

Teil II

Grundlagen

Kapitel 2

Elektronendichte

2.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Röntgenbeugung basiert auf der Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Röntgenstrahlung und der Ladungsverteilung der untersuchten Probe. Schon 1912 schlug von Laue vor, Röntgenstrahlung zum Studium von Einkristallen zu verwenden, und schon im gleichen Jahr wurde das erste erfolgreiche Beugungsexperiment von Friedrich und Knipping durchgeführt. In den folgenden Jahrzehnten hat sich die Röntgenstrukturanalyse zu einer Standardstrukturaufklärungsmethode entwickelt und ist in einer Reihe von Lehrbüchern beschrieben [20, 21].

Der Zusammenhang zwischen der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und den Struktur Faktoren $F(\mathbf{H})$ ergibt sich über die folgende Fouriertransformation.

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Ein reziproker Gittervektor $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ setzt sich aus den Miller-Indices h, k, l und den reziproken Gitterkonstanten $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ zusammen und repräsentiert den Streubeitrag einer Gitterebene (hkl) des realen Gitters. Die Intensitäten aus einem Röntgenbeugungsexperiment sind proportional zum Betragsquadrat der Struktur Faktoren.

$$I(\mathbf{H}) \sim F(\mathbf{H}) \cdot F^*(\mathbf{H}) \quad (2.2)$$

Die Tatsache, daß im Beugungsexperiment nur Intensitäten, also die Amplituden der gebeugten Wellen, zugänglich sind und nicht deren Beziehung untereinander, also deren Phasen, führt zum Phasenproblem der Kristallographie. Im Bereich kleiner Moleküle mit weniger als 200 Atomen kann das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methoden oder der Patterson-Methode gelöst werden [21]. Es ist daher nicht möglich, ein

direktes Bild der Elektronendichte zu erhalten. Stattdessen verfeinert man, ausgehend von einem Startsatz an Phasen diese und das Strukturmodell schrittweise mit Hilfe eines Kleinste-Quadrate (*least-squares*)-Verfahrens.

2.2 Sphärisches Atommodell

Ein konventionelles Röntgenbeugungsexperiment zur Strukturbestimmung kann heute schon in wenigen Stunden durchgeführt werden. Bei der Strukturverfeinerung nutzt man die Tatsache, daß sich die maximale Elektronendichte in der direkten Umgebung der Kerne befindet. Das sphärische Atommodell oder *Independent Atom Model* (IAM) dient hierbei zur Berechnung der Strukturfaktoren.

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j f_j(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

Der atomare Streufaktor f_j ergibt sich aus der Fouriertransformation der atomaren Elektronendichte ρ_j an \mathbf{H} . Im IAM handelt es sich hierbei um sphärische atomzentrierte Dichten mit der radialen Verteilung des isolierten Grundzustandsatoms, die durch quantenchemische Rechnungen bestimmt wurden [22]. Außerdem enthält der atomare Streufaktor f_j den sog. Debye-Waller-Faktor zur Beschreibung der thermischen Bewegung des Atoms im Kristall.

2.3 Multipolmodell

Eine Erweiterung des Strukturfaktors hin zu einer asphärischen Beschreibung der Elektronendichte bietet das Multipolmodell [6]:

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \rho_d(\kappa'_l \mathbf{r}) \quad (2.4)$$

In diesem auf Hansen und Coppens zurückgehenden Formalismus setzt sich die atomare Ladungsdichte aus einem sphärischen Kernanteil ρ_c , einem sphärischen ρ_v und einem asphärischen Valenzanteil ρ_d zusammen. Der letzte Term drückt die Deformation der Elektronendichte bei der chemischen Bindung aus und besteht aus einem Radialanteil R_l und den Kugelflächenfunktionen (*spherical harmonics*) y_{lm} .

$$\rho_d(\kappa'_l \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa'_l{}^3 R_l(\kappa'_l r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (2.5)$$

Für den Radialanteil R_l werden energieoptimierte Slaterfunktionen [23, 24] benutzt.

$$R_l(\kappa'_l r) = \kappa'_l{}^3 \frac{(\zeta_l^{n_l+3})}{(n_l + 2)!} (\kappa'_l r)^{n_l} \exp(-\kappa'_l \zeta_l r) \quad (2.6)$$

Im *least-squares* Verfahren zur Verfeinerung der Multipoldichte gegen die gemessenen Intensitäten stehen hierbei zusätzliche Parameter, die Populationen P_v und P_{lm} und die radialen Expansions-, Kontraktionsparameter κ und κ'_l zur Verfügung. Dadurch kann sich die Zahl der Parameter für ein Atom von 9 im IAM (3 Orts- und 6 Schwingungsparameter) auf bis zu maximal 42 bei der Verfeinerung bis $l = 4$ (Hexadekapol) erhöhen. Normalerweise werden jedoch die Parameter P_{00} und κ'_0 aufgrund der großen Ähnlichkeit zum sphärischen Valenzanteil (ρ_v) nicht verfeinert und die 4 weiteren κ'_l aufgrund sehr großer Korrelation zu anderen Parametern gar nicht, bzw. auf einen gemeinsamen Wert verfeinert. Um die Zahl der Parameter weiter einzuschränken, kann man sogenannte *chemical constraints* einführen. Dabei werden die Multipolparameter von Atomen in ähnlicher chemischer Umgebung gemeinsam verfeinert. Eine weitere Möglichkeit bietet das Ausnutzen von lokaler Symmetrie. Dabei werden nur solche Multipolparameter eines Atoms erlaubt, die auch dessen lokaler Symmetrie gehorchen [25]. So kann im Fall eines planaren sp^2 -hybridisierten C-Atoms eine Spiegelebene angenommen werden. Nur Kugelflächenfunktionen, die dieser Symmetrie gehorchen, sind dann erlaubt, so daß die resultierende atomare Ladungsdichte ebenfalls dieses Symmetrieelement besitzt.

2.4 Datenreduktion

Moderne Diffraktometer mit Flächendetektoren verfügen inzwischen über ausgezeichnete Programmsysteme, die es ermöglichen, mit Standardeinstellungen die komplette Datenreduktion durchzuführen. Für die Standardstrukturanalyse sind solche *black-box*-Systeme ausreichend. Kernpositionen und Schwingungsparameter werden durch nicht optimale Parametereinstellungen zwar beeinflusst, der zeitliche Mehraufwand, um diese Parameter zu optimieren, steht jedoch in keiner Relation zur Verbesserung im Modell, wenn das Ziel der Strukturanalyse nur die Verifikation der Geometrie einer Struktur ist. Ganz anders verhält es sich für experimentelle Ladungsdichtestudien. Hierbei ist die Datenreduktion einer der entscheidenden Schritte. Insbesondere die Integration der Reflexe nach CCD-Detektion und die anschließende Mittelung der Daten müssen dabei sehr sorgfältig durchgeführt werden.

Die in dieser Arbeit mit einer CCD-Kamera der Firma Bruker AXS gemessenen Datensätze wurden mit dem Programm SAINT [26] integriert. Dabei wurden für jeden einzelnen Durchlauf (*run*, ω - oder ϕ -Oszillationen) optimierte Orientierungsmatrizen erstellt, die während der Integrationen jedoch durch einen *least-squares* Algorithmus optimiert wurden. Die Gitterkonstanten wurden mit mehreren hundert Reflexen hoher Auflösung berechnet. Die Größe der Integrationsbox wurde iterativ bestimmt, da

die von der Software optimierten Boxgrößen insbesondere im Bereich der Reflexe hoher Beugungsordnung (*high-order*) zu klein waren. Neben der Integration der Daten führt SAINT mehrere Korrekturen, die sich aus der Aufnahmetechnik mit dem CCD-Detektor ergeben und die sog. LP-Korrektur durch.

Der Absorptionskoeffizient μ war in allen Verbindungen sehr klein, da bei den meisten Messungen sehr kurze Wellenlängen verwendet wurden und es sich bei den untersuchten Verbindungen um Leichtatomstrukturen handelte. Da analytische Absorptionskorrekturen zu keiner Verbesserung der Daten führten, wurden sie schließlich verworfen. Extinktionseffekte wurden in keiner der untersuchten Verbindungen beobachtet und entsprechend keine Korrekturen durchgeführt.

Für die Messungen an Synchrotronquellen wie dem HASYLAB am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg ist eine Korrektur des zeitlichen Abfalls des Ringstroms im Speicherring nötig. Der Meßplatz D3 verfügt über einen Referenzmonitor, der die Informationen direkt in die Meßdateien einträgt. Beim Meßplatz F1 war zum Zeitpunkt der Messungen noch kein Referenzdetektor verfügbar, so daß der Abfall innerhalb eines Synchrotronruns über die gemittelten Gesamtintensitäten auf den einzelnen Meßbildern durch Exponentialfunktionen angepaßt wurde. Anschließend wurden die Referenzdaten mit Hilfe des Programms SAPRO [27] in die Meßdateien geschrieben. Bei der Integration mit SAINT wurden diese berücksichtigt und damit die Korrektur durchgeführt.

Nach der eigentlichen Datenreduktion schließt sich die Mittelung der Daten an. Im Multipolprogramm XD [28] sollen möglichst gemittelte Datensätze benutzt werden [29]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Programme zu diesem Zweck benutzt. Zum einen das auf G. Sheldrick zurückgehende Programm SADABS [26], zum anderen SORTAV von R. Blessing [30, 31, 32]. Ersteres wird von der Firma Bruker AXS mit den CCD-Kameras vertrieben und ist ein typisches *black-box* Programm. Es ist nur in sehr geringem Umfang möglich, Einfluß auf die Mittelung zu nehmen und wichtige Informationen über den Fortgang der Mittelung sind dem Benutzer nicht zugänglich. Im Gegensatz dazu ist das Programm SORTAV im Quellcode verfügbar und bietet eine Vielzahl von Parametern, über die die Mittelung beeinflußt werden kann, z.B. über Gewichtungsschemata für sog. Ausreißer. Es ist abschließend nicht zu beurteilen, welches Programm besser geeignet ist. Beide Ansätze bieten Vorteile, wobei durch die umfangreichere Ausgabe von SORTAV der Benutzer mehr Informationen über den Datensatz erhält.

2.5 Modellbeurteilung

Aufgrund des Phasenproblems ist es nicht möglich, die Elektronendichte direkt zu messen. In den gängigen Methoden werden Modelle, die auf einer Reihe von Parametern und *constraints* gründen, gegen die gemessenen Daten mittels *least-squares* Verfahren verfeinert. Um das gefundene Struktur- oder besser Elektronendichtemodell zu verifizieren, gibt es mehrere Möglichkeiten, diese zu beurteilen.

Eine wichtige Rolle in der experimentellen Ladungsdichtebestimmung spielen die auch in der Kristallographie weit verbreiteten Gütekriterien, wie der R-Faktor (*reliability factor*) und der Gütefaktor (*goodness of fit*) S bzw. GoF.

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (2.7)$$

Dieser konventionelle R-Faktor bestimmt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten (F_o) und aus dem Modell berechneten Struktur Faktoren (F_c). Veränderungen im R-Wert zeigen an, ob sich das Modell verbessert (R-Faktor wird kleiner) oder verschlechtert. Es gibt eine ganze Reihe von Modifikationen dieses R-Faktors, z.B. die Betrachtung von F^2 -Werten oder die Berücksichtigung von Gewichtungsschemata [33]. Obwohl der R-Faktor gerade bei geringen Änderungen im Modell nicht sehr aussagekräftig ist, so ist er dennoch eines der wichtigsten Gütekriterien in der Kristallographie.

Der *goodness of fit*

$$GoF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w ||F_o| - F_c||^2}{m - n}} \quad (2.8)$$

ist ein anderes Qualitätsmerkmal. Hierbei werden zusätzlich das Gewichtungsschema w , die Anzahl der Reflexe m und die Zahl der Parameter n berücksichtigt. Der GoF sollte bei einem richtigen Elektronendichtemodell und korrektem Gewichtungsschema Werte um 1 einnehmen. Bei realen Messungen sind jedoch die Standardabweichungen der einzelnen Meßwerte nicht vollständig voneinander unabhängig. Dies liegt hauptsächlich an systematischen Fehlern in der Ausrichtung des Diffraktometers, elektronischem Rauschen, Fluktuationen in der Primärstrahlintensität einer Synchrotronquelle, Schwankungen der Temperatur, Fehler bei der Skalierung der Daten oder schlechter Absorptionskorrektur, um nur einige mögliche Fehlerquellen zu nennen. Da sich solche Korrelationen der Standardabweichungen nicht quantitativ beschreiben lassen, ist es bei der Mittelung von symmetrieäquivalenten Daten unmöglich, richtige Standardabweichungen zu berechnen. Wird nun als Gewichtungsschema $w = 1/\sigma(I)$ benutzt, wie dies bei Multipolverfeinerungen üblich ist, so sind auch Werte kleiner 1 möglich und durchaus sinnvoll [32].

Geringe Änderungen im Multipolmodell äußern sich im R-Faktor oder GoF nur unzureichend oder gar nicht, so daß es weiterer Gütekriterien bedarf, um ein solches Modell zu verifizieren. Die Analyse der in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschriebenen Rest- und Deformationselektronendichten bieten die Möglichkeit, das erhaltene Modell auf Genauigkeit und Plausibilität zu überprüfen.

Ein Test auf die erfolgreiche Entfaltung (Dekonvolution) von thermischen und elektronischen Effekten geht auf Hirshfeld [34] zurück. Dabei geht man davon aus, daß die auf die Bindung projizierten Anteile der anisotropen thermischen Schwingungsparameter entlang einer chemischen Bindung für die beiden an der entsprechenden Bindung beteiligten Atome sich nicht um mehr als 0.001 \AA^2 unterscheiden sollen. Signifikante Abweichungen von diesem Postulat der starren Bindung (*rigid bond postulate*) können bedeuten, daß die Schwingungsparameter durch nicht modellierte Deformationen der Valenzelektronendichte, durch schlechte Datenqualität oder durch nicht modellierte Fehlorderungen verfälscht sind.

2.6 Experimentelle Voraussetzungen

Für ein erfolgreiches Experiment zur Ladungsdichtebestimmung müssen einige, teilweise sehr restriktive Voraussetzungen erfüllt sein. So eignet sich nicht jeder Kristall, für den eine Standardstrukturbestimmung im Rahmen des IAM-Modells durchgeführt werden kann, für eine experimentelle Ladungsdichtestudie. Die Hauptanforderung ist ein möglichst genauer, vollständiger Datensatz bis zu sehr hoher Auflösung ($\sin \theta / \lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$). Dies gewährleistet einerseits sehr genaue Positionsparameter. Andererseits ist für stabile Multipolverfeinerungen ein Reflex zu Parameterverhältnis von über 10 erforderlich. Im Gegensatz zu IAM-Verfeinerungen, mit neun Parametern (drei Positions-, sechs thermische Parameter) bei einer anisotropen Beschreibung eines Atoms, werden bei Multipolverfeinerungen pro Atom zusätzlich bis zu 26 weitere Multipolpopulationen und fünf κ -Parameter verfeinert. Im folgenden sind die wichtigsten Anforderungen zusammengefaßt.

- **Kristallqualität**

Die Auswahl eines geeigneten Kristalls stellt den ersten wichtigen Schritt dar. Einerseits nehmen negative Effekte wie die Absorption mit der Kristallgröße zu, andererseits ist die Streukraft vom Volumen der Probe abhängig und steigt mit zunehmender Größe. Deshalb muß ein Kompromiß gefunden werden. Ideal sind Kristallgrößen im Bereich von $0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$. Die Reflexprofile sollten möglichst symmetrisch und scharf sein, wobei der Kristall nicht zu „ideal“ sein sollte,

um Extinktionseffekte zu minimieren.

- **Auflösung**
Die Auflösung des Beugungsexperiments sollte größer als $\sin \theta / \lambda \geq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $d \leq 0.50 \text{ \AA}$ sein. Durch die hohe Auflösung ist es möglich, sehr gute Kernpositionen zu ermitteln. Zusätzlich umfaßt der Datensatz eine ausreichende Anzahl von Reflexen, um alle Parameter im Multipolmodell zu verfeinern. Zusätzlich werden Abbruchmaxima in der Fouriersumimation (Gleichung 2.1) verringert.
- **Vollständigkeit**
Da die Elektronendichte über eine Fouriersumimation berechnet wird, muß darauf geachtet werden, daß die gemessenen Daten gleichmäßig über den reziproken Raum verteilt sind, also ein möglichst vollständiger Datensatz gemessen wird. Fehlende Reflexgruppen können zu Artefakten in der Elektronendichte führen, die über typische Abbruchmaxima hinausgehen.
- **Redundanz**
Insbesondere bei der Detektion der Daten mittels Flächendetektoren ist es nötig, eine möglichst hohe Redundanz der Daten zu erhalten. Diese ist eine Grundvoraussetzung für die Algorithmen, die zur Mittelung der Daten eingesetzt werden.
- **Meßtemperatur**
Eine Grundvoraussetzung für experimentelle Ladungsdichtestudien ist eine gute Trennung von thermischen und elektronischen Effekten. Durch Verringerung der Meßtemperatur ist es möglich, thermische Effekte drastisch einzuschränken. Daraus resultiert, daß sich die Streukraft eines Kristalls bei der Abkühlung erhöht. Deshalb ist eine Messung bei möglichst tiefer Temperatur essentiell. Typische Meßtemperaturen liegen bei 100 K mit Stickstoffkaltgasstromkühlungen und 15 K mit Heliumkryostaten.
- **Datenreduktion**
Wie in Abschnitt 2.4 schon diskutiert, ist die Datenreduktion besonders im Fall von Messungen mit CCD-Flächendetektoren nicht trivial. Deshalb stellt deren sorgfältige Durchführung eine wichtige Voraussetzung für alle weiteren Schritte dar.

2.7 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit teilweise sehr unterschiedlichen Diffraktometern durchgeführt. Neben den beiden Diffraktometern

(Bruker Smart 1000 und AED 5) im Institut für Chemie der Freien Universität Berlin wurden die beiden Meßplätze F1 und D3 am HASYLAB/DESY in Hamburg benutzt. Für experimentelle Ladungsdichtestudien bieten Synchrotronquellen zwei wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Röntgenröhren. Einerseits ist es wegen der Durchstimmbarkeit der Wellenlänge möglich, relativ kurze Wellenlängen ($\approx 0.5 \text{ \AA}$) zu benutzen. Andererseits ist die Primärstrahlintensität um Größenordnungen intensiver. Dies ermöglicht es auch, Kristalle mit eingeschränkter Streukraft bis zu sehr hohen Beugungsordnungen in kurzer Zeit zu messen [7]. Ein großer Nachteil von Synchrotronquellen wie dem HASYLAB ist der zeitliche Abfall der Primärstrahlintensität und die damit verbundene zusätzliche Korrektur.

Neben der Strahlungsquelle stellt der Detektor ein wesentlicher Bestandteil des Aufbaus dar. Flächendetektoren bieten die Möglichkeit, eine ganze Reihe von Reflexen gleichzeitig zu messen, wohingegen mit den bis vor wenigen Jahren noch üblichen Punktzählern jeder Reflex einzeln gemessen werden muß. Durch Flächendetektoren reduziert sich deshalb eine Messung zur Ladungsdichtebestimmung an einem kleineren organischen Molekül von mehreren Wochen auf wenige Tage. Der in dieser Arbeit verwendete Bruker Smart 1000 CCD-Detektor ermöglicht es in Kombination mit einer Mo-Röntgenröhre bei einem Kristall-Detektor-Abstand von 4 cm einen 2θ -Bereich von 64° , bei 3 cm sogar von 80° abzudecken. Bei kleineren Wellenlängen vergrößert sich dieser Bereich noch zusätzlich. Größere Strukturen niedriger Symmetrie, wie das in dieser Arbeit untersuchte Fullerenderivat, waren deswegen bis vor kurzem einer Ladungsdichtebestimmung nicht zugänglich. Neben dem Vorteil der stark verkürzten Meßzeiten ist der nur eingeschränkte dynamische Bereich der CCD-Detektoren nachteilig. Gerade bei der Kombination Synchrotronstrahlung-CCD-Flächendetektion können dadurch die für die Ladungsdichte wichtigen sehr starken Reflexe niedriger Beugungsordnung mitunter gar nicht oder nur vergleichsweise ungenau bestimmt werden.

Da die Trennung von elektronischen und thermischen Effekten ein wesentlicher Aspekt für eine erfolgreiche Ladungsdichteuntersuchung darstellt, ist es erforderlich, bei möglichst geringer Temperatur zu messen. Standard zur Kühlung des Kristalls ist hierbei die Stickstoffkaltgasstromkühlung. Zur Realisierung noch tieferer Temperaturen werden Anlagen unter Benutzung von flüssigem Helium benutzt. Man unterscheidet hierbei zwischen den in der Bauweise den Stickstoffkühlungen sehr ähnlichen Heliumkaltgasstromkühlungen und den Displex-Kühlungen. Letztere bieten den Vorteil, daß das teure und als Ressource endliche Helium in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Nachteilig wirkt sich jedoch der zusätzliche anisotrope Untergrund durch den benutzten Berylliumzylinder aus, der es unmöglich macht, eine solche Kühlung mit einem Flächendetektor zu kombinieren. Zylinder aus Kaptonfolie können dieses Pro-

blem lösen [35]. Mit der in dieser Arbeit durchgeführten Thioprolinmessung (Kapitel 4) konnte gezeigt werden, daß der Kaptonzylinder über einen Zeitraum von mehreren Wochen vakuumstabil bleibt und sich mit stabiler Temperatur über diesen langen Zeitraum betreiben läßt. Die Messungen mußten jedoch mit einem Punktzähler erfolgen, eine Kombination mit einem Flächendetektor stand für diese Messung noch nicht zur Verfügung.

Tabelle 2.1 faßt die wesentlichen Merkmale der benutzten Diffraktometer zusammen.

	Bruker Smart 1000	AED 5	HASYLAB F1	HASYLAB D3
Strahlung	MoK _α	MoK _α	Synchrotron	Synchrotron
Geometrie	3-Kreis- Eulerwiege	4-Kreis- Eulerwiege	κ-Geometrie	4-Kreis- Eulerwiege
Detektor	CCD	Punktzähler	CCD	CCD
Kühlung	N ₂	He-Displex	N ₂	N ₂

Tabelle 2.1: Übersicht über die benutzten Diffraktometer

2.8 Quantenchemische Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Diese dienen einerseits als Vergleich zu den experimentellen statischen Ladungsdichten aus dem Multipolmodell, aber auch zur Berechnung theoretischer Strukturfaktoren, um bessere Radialfunktionen zur Beschreibung der Deformation der Valenzelektronendichte von Schwefel zu erhalten. Für alle Rechnungen wurden die von den Programmsystemen empfohlenen Standardeinstellungen benutzt. Im Folgenden sollen kurz die für die Elektronendichte wesentlichen Gleichungen eingeführt werden.

Grundlage für die theoretische Berechnung von Moleküleigenschaften ist die zeitunabhängige stationäre Schrödinger-Gleichung.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Hierin ist \hat{H} der für das System gültige Hamilton-Operator. Als Lösung dieser Eigenwertgleichung erhält man Eigenfunktionen Ψ und dazugehörige Energieeigenwerte E . Die Wellenfunktion Ψ bestimmt zwar alle Eigenschaften eines Quantensystems, ist jedoch keine Observable, kann also nicht gemessen werden. Bei der Interpretation der Wellenfunktion treten zwei massive Probleme auf. Zum einen handelt es sich um eine komplexe Größe, zum anderen ist Ψ keine Funktion des realen dreidimensionalen

Raumes, sondern eine multidimensionale Funktion. Das reelle Betragsquadrat der Wellenfunktion erhält man durch Multiplikation der Wellenfunktion mit ihrer konjugiert Komplexen. Auf Born geht die Interpretation zurück, wonach das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ einer Wahrscheinlichkeit P entspricht.

$$P = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (2.10)$$

Ein Elektron wird durch insgesamt vier Koordinaten beschrieben. Neben den drei Ortskoordinaten $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ ist aufgrund des Spins eine zusätzliche Spinkoordinate $\sigma_k = (\alpha \text{ oder } \beta)$ nötig. Für ein Gesamtsystem mit N Elektronen ergeben sich somit $4N$ Koordinaten $\mathbf{q}_k = (x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$. Integriert man das Quadrat der resultierenden multidimensionalen Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{Q})$ (mit $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$) nun über alle Ortskoordinaten der Elektronen, mit Ausnahme eines Elektrons, und summiert anschließend über die Spinkoordinaten, so erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte oder Eielektronendichte $P(\mathbf{r})$.

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Spins}} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int \Psi^*(\mathbf{Q}) \Psi(\mathbf{Q}) d\tau_N \right] d\tau_1 \quad \text{mit} \quad d\tau_k = dx_k dy_k dz_k \quad (2.11)$$

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der Elektron 1 im Volumenelement $d\tau_1$ unabhängig von den aktuellen Positionen und Spins der anderen Elektronen zu finden ist. Eine Integration von $P(\mathbf{r})$ über den gesamten Raum ergibt daher 1, da sich das Elektron irgendwo im Raum befinden muß. Die Wahrscheinlichkeit eines der N Elektronen zu finden, ergibt sich somit zu

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\text{Spins}} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int \Psi^*(\mathbf{Q}) \Psi(\mathbf{Q}) d\tau_N \right] \quad (2.12)$$

Durch Vereinfachung von Gleichung (2.12) resultiert die Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{Q}) \Psi(\mathbf{Q}) d\tau' \quad (2.13)$$

Dabei bedeutet $\int d\tau'$ die Integration über die Spinkoordinaten aller Elektronen und über die Ortskoordinaten aller Elektronen, mit Ausnahme von einem.

Die Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen des zugehörigen Hamiltonoperators von Mehrelektronensystemen ist in geschlossener Form nicht möglich. Daher sind für die praktische Durchführung von *ab initio*-Rechnungen verschiedene Näherungsverfahren entwickelt worden, die detailliert in der Literatur beschrieben sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen mit dem GAUSSIAN-Programmpaket [36]

nach dem Hartree-Fock- (HF) [37] und dem Dichtefunktional- (DFT) [38, 39, 40] Verfahren durchgeführt. Zur topologischen Analyse der Elektronendichte aus den so erhaltenen Wellenfunktionen wurden die Programmpakete AIMPACK [41, 42] und MORPHY98 [43] benutzt.

Zusätzlich zu den *ab initio*-Rechnungen an isolierten Molekülen wurde eine periodische Hartree-Fock-Rechnung mit dem Programm CRYSTAL98 [44] durchgeführt. Dabei werden für eine *single-point* Rechnung nicht nur die Molekülgeometrie, der Spinzustand und der Basissatz vorgegeben, sondern zusätzlich die Elementarzelle und die Raumgruppe. Hierbei geht man ebenfalls von einem LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) Ansatz aus. Die resultierenden Kristallorbitale erhält man aus einer Linearkombination von Blochfunktionen, die ihrerseits aus Atomorbitalen zusammengesetzt sind [45, 46]. Die topologische Analyse der PHF-Rechnungen erfolgte mit dem Programm TOPOND [47].

