

**Teil I**

**Grundlagen**



# Kapitel 1

## Experimentelle Elektronendichtebestimmung

Die konventionelle Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen an Einkristallen ist sehr gut und ausführlich in einigen Standardlehrbüchern beschrieben [2, 3] und soll hier nicht detailliert erklärt werden. Diese Einführung beschränkt sich nur auf die Erklärung einiger wesentlicher Aspekte.

### 1.1 Beugung an Einkristallen

Strahlt man mit Röntgenstrahlen auf Atome, so versetzen die Strahlen die Elektronenhüllen in Schwingungen. Diesen Vorgang nennt man elastische Streuung, wenn die Elektronenhüllen dann ihrerseits Röntgenstrahlung in derselben Wellenlänge wie in der des einfallenden Strahls aussenden. Durch Interferenz dieser im Kristall periodisch angeordneten Strahler entsteht ein diskretes Beugungsbild. Dabei muss die Wellenlänge des Röntgenlichts in der Größenordnung der Abstände der Atome sein. Da die Elektronendichte um ein Atom exponentiell abfällt, fällt auch die individuelle Streukraft für ein Atom, der Atomformfaktor, exponentiell mit steigender Auflösung  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  ab. Dies führt dazu, dass das Beugungsbild bei hohen Beugungswinkeln nur Informationen über die Kernelektronen enthält. Man kann sich dies so veranschaulichen: Bei hohen Beugungsordnungen liegen die Netzebenen des Kristalls so dicht beieinander, dass nur noch die Spitzen mit den Kernelektronen aus den zusammengefloßenen Elektronendichten periodisch herausragen und zur Beugung beitragen können. Alles, was nicht periodisch ist, sieht man im Beugungs-

bild nicht. Atomkerne, die als Streuer in der Neutronenbeugung fungieren, sind punktförmige Gebilde und ihre Atomformfaktoren, die Streulängen, zeigen keinen funktionalen Zusammenhang mit der Auflösung. Die Periodizität wird auch durch die thermische Bewegung der Atome im Kristall teilweise zerstört. Dabei wird die Elektronendichte ebenfalls so verschmiert, dass sie durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Im Beugungsbild sind somit thermische und elektronische Verschmierung überlagert. Um diese Effekte wieder voneinander zu trennen, bedarf es eines Modells, das mittels Atomformfaktoren in die Strukturlösung und Verfeinerung hineingesteckt wird. Versucht man, auf ein Modell zu verzichten, wie dies beispielsweise beim Maximum-Entropie-Verfahren geschieht, so muss man auch auf eine Entfaltung thermischer und chemischer Effekte verzichten.

## 1.2 Modelle zur Strukturlösung

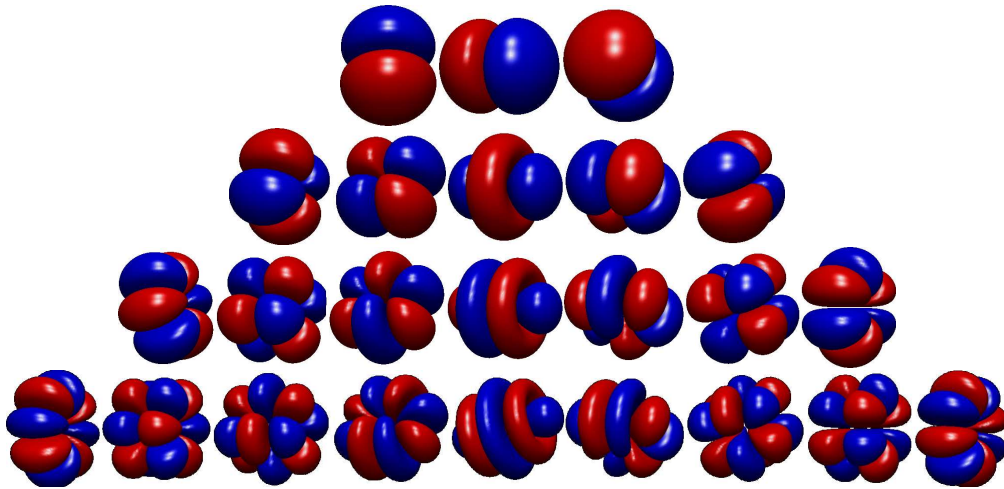
**Modell unabhängiger Atome** Das einfachste Modell, das zur Strukturbestimmung heute allgemein Verwendung findet, ist das Modell der unabhängigen Atome (*engl. independent atom model (IAM)*). Bei diesem Modell wird jeder Atomsorte ein spezifischer radialer exponentieller Verlauf der Elektronendichte zugeordnet. Die Fouriertransformierte dieser Elektronendichte ist der Atomformfaktor  $f(\vec{h})$ . Summiert man die Atomformfaktoren aller Atome  $N$  in der Elementarzelle auf, erhält man den Strukturfaktor  $F(\vec{h})$ .

$$F(\vec{h}) = \sum_{i=1}^N f_i(\vec{h}) \cdot e^{2\pi i \vec{h} \vec{r}_i} \quad (1.1)$$

Die Fouriertransformierte des Strukturfaktors  $F(\vec{h})$  ist die Elektronendichte. Den Maxima dieser Elektronendichteverteilung ordnet man die Atomorte der betreffenden Atome zu.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(\vec{h}) e^{-2\pi i \vec{h} \vec{r}} \quad (1.2)$$

Dieses Modell beschreibt die Struktur, was die Atompositionen angeht schon sehr gut, wenn man von den systematisch zu kurzen X-H-Abständen absieht. Aussagen über Bindungen können aber nur aufgrund von Bindungsabständen und Winkeln getroffen werden. Welche Elektronendichten auf den Bindungen vorliegen oder wie sich Ladungen auf die einzelnen Atome verteilen, kann mit diesem Modell nicht ermittelt werden.



**Abbildung 1.1:** Kugelflächenfunktionen  $l = 1$  bis  $l = 4$ , wie sie im Multipolmodell verwendet werden

**Multipolmodell** Um chemische Effekte besser zu beschreiben, wurde von Stewart [4] ein Modell aus starren asphärischen Pseudoatomen eingeführt, bei dem die sphärische Dichte durch Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  asphärisch modelliert wird.

Hansen und Coppens [5] haben zu diesem Modell noch Kontraktions-Parameter  $\kappa$  hinzugefügt, um die Ausdehnung der Atome variabler zu gestalten. Man spricht daher bei diesem Modell auch vom Hansen-und-Coppens-Formalismus. Die Formel für die Elektronen ergibt sich aus einem sphärischen Kernanteil, einem sphärischen Valenzanteil und der Summe der mit Radialfunktionen multiplizierten Kugelflächenfunktionen.  $P$  steht in folgenden Formeln für einen zu verfeinernden Populationsparameter.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_{Kern}(\vec{r}) + P_{Valenz} \kappa^3 \rho_{Valenz}(\kappa \vec{r}) + \sum_{l=0}^4 \kappa_l^3 R_l(\kappa_l' \vec{r}) \sum_{m=-l}^l P_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (1.3)$$

$R_l(\kappa_l' \vec{r})$  stellt eine Single-Zeta-Slaterfunktion [6, 7] dar.

$$R_l(\kappa_l' \vec{r}) = \kappa_l'^3 \frac{(\zeta_l^{n_l+3})}{(n_l + 2)!} (\kappa_l' \vec{r})^{n_l} \cdot e^{-\kappa_l' \zeta_l \vec{r}} \quad (1.4)$$

Dies ergibt dann für den Strukturfaktor  $F(\vec{h})$ :

$$F(\vec{h}) = \sum_{i=0}^N \left[ P_{i,Kern} f_{i,Kern}(\vec{h}) + P_{i,Valenz} f_{i,Valenz}(\vec{h}, \kappa) + 4\pi \sum_{l=0}^4 i^l \int_0^\infty R_l(\vec{r}) j_l(2\pi \vec{h} \vec{r}) r^2 dr \sum_{m=-l}^l P_{lm} P_{ilm} Y_{lm}^i(\vec{h}) \right] e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_i}. \quad (1.5)$$

Hierbei ist  $j_l$  eine Besselfunktion  $l$ -ter Ordnung.

Die Zahl der maximal zu verfeinernden Parameter pro Atom liegt beim Modell unabhängiger Atome bei neun (drei Ortskoordinaten und sechs anisotrope Verschiebungsparameter). Diese Zahl steigt beim Multipolformalismus auf bis zu 41 Parameter an<sup>1</sup>, dabei werden jedoch  $P_{00}$  und  $\kappa'_0$  nie zusammen mit  $P_v$  verfeinert, da die Funktionen, die sie beschreiben, einander so ähnlich sind, dass dies zu starken Korrelationen und damit zu einer instabilen Kleinste-Quadrate-Lösung führen würde. Zudem werden die  $\kappa'_l$ -Parameter meist nicht oder nur zusammen auf denselben Wert verfeinert. Um die Zahl der Parameter weiter zu verringern und damit die Kleinste-Quadrate-Lösung zu stabilisieren führt man weitere Randbedingungen (*constraints*) ein. Zum einen kann man die lokale Symmetrie [8] um ein Atom herum dazu nutzen, die Verfeinerung von einigen dann symmetrieverbotenen Multipolparametern zu vermeiden, zum anderen kann man Multipolparameter chemisch sehr ähnlicher Atome gemeinsam verfeinern. Das Reflex-zu-Parameter-Verhältnis sollte dabei den Wert von 10 deutlich überschreiten.

**Beschreibungen thermischer Bewegung** Wie schon erwähnt, bedarf es zur Entfaltung von chemischer und thermischer Verschmierung der Dichte eines Modells. Dies gilt auch für die thermische Bewegung. Im einfachsten Modell wird der gesamten Struktur ein isotroper Temperaturfaktor, Debye-Waller-Faktor  $B$  genannt, zugeordnet.

$$f' = f e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (1.6)$$

Das nächst bessere Modell ordnet jedem Atom einen eigenen isotropen Debye-Waller-Faktor zu, der über

$$8\pi^2 U = 8\pi \bar{u}^2 \quad (1.7)$$

mit der geometrisch gemittelten Amplitude der atomaren Schwingung  $\bar{u}$  zusammenhängt. Beschreibt man  $U$  durch einen symmetrischen Tensor  $U_{ij}$ , so

<sup>1</sup> $x, y, z, u_{11}, u_{12}, u_{13}, u_{22}, u_{23}, u_{33}, P_v, P_{00}, P_{10}, P_{1\bar{1}}, P_{11}, P_{20}, P_{2\bar{1}}, P_{21}, P_{2\bar{2}}, P_{22}, P_{30}, P_{3\bar{1}}, P_{31}, P_{3\bar{2}}, P_{32}, P_{3\bar{3}}, P_{33}, P_{40}, P_{4\bar{1}}, P_{41}, P_{4\bar{2}}, P_{42}, P_{4\bar{3}}, P_{43}, P_{4\bar{4}}, P_{44}, \kappa, \kappa'_0, \kappa'_1, \kappa'_2, \kappa'_3, \kappa'_4$

wird der Anisotropie der atomaren Schwingungen im Kristall Rechnung getragen, wie sie bei harmonischen Schwingungen vorkommt. Dieser symmetrische Tensor beschreibt einen Ellipsoid, in dem das Atom mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit angetroffen werden kann. Seine Eigenvektoren beschreiben die Richtung der Hauptachsen, die dazugehörigen Eigenwerte die Länge derselben. Da mit den Temperaturparametern auch geringe Fehlernungen im Kristall modelliert werden, werden sie vor allem im angelsächsischen Raum auch als Verschiebungs-Parameter bezeichnet (*engl. anisotropic displacement parameter (ADP)*). Durch die Einführung von Gram-Charlier-Expansionsparametern lassen sich auch anharmonische Schwingungen beschreiben, was aber in dieser Arbeit keine Anwendung finden soll.

### 1.3 Experimenteller Aufbau und Datenreduktion

Aufgrund der hohen Anzahl der zu verfeinernden Parameter beim Multipolmodell werden auch an das Experiment hohe Anforderungen gestellt. Einerseits muss sehr genau gemessen werden, was sich durch eine hohe Redundanz erreichen lässt. Andererseits werden eine große Anzahl an unabhängigen Reflexen benötigt, um ein geeignetes Reflex-zu-Parameter-Verhältnis zu gewährleisten. Dies kann man nur durch eine hohe Auflösung erreichen. Es muss also mit einer hohen Redundanz bis zu hohen Beugungswinkeln gemessen werden, was dank der Verfügbarkeit von Flächendetektoren heute in immer kürzeren Zeiten möglich ist. Zur Entfaltung von chemischer und thermischer Information ist es von Vorteil, die Messtemperatur so gering wie möglich zu halten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an drei unterschiedlichen Diffraktometern durchgeführt. Das Diffraktometer (AED5) der Arbeitsgruppe Luger in Berlin besteht aus einem Huber 4-Kreis-Diffraktometer mit einem Bruker APEX-CCD Flächendetektor, einem geschlossenen Helium-Kryostat (Displex) und einer konventionellen Mo-Röntgenröhre. Um störende Streustrahlung zu reduzieren, wurde von Marc Messerschmidt [9] der die Vakuumkammer umhüllende Berylliumzylinder durch einen aus einer 0.1 mm dicken Kapton-Folie bestehenden durchsichtigen Zylinder ersetzt. Der geschlossene Helium-Kryostat ermöglicht es, bei Temperaturen unter 25 K zu messen.

Das Diffraktometer am Messplatz X10SA an der Swiss Light Source (SLS) des Paul-Scherer-Instituts in Villigen in der Schweiz besitzt nur einen drehbaren Kreis ( $\omega$ ) und ist eigentlich für Protein-Strukturanalyse gebaut. Der aktive

Messbereich des CCD-Flächendetektor der Firma Mar misst 225 mal 225 mm<sup>2</sup> und ist dank der Kühlung der neun CCD-Chips auf -78°C sehr rauscharm. Zudem lässt er sich um bis zu 40° verkippen, um höhere Beugungsordnungen messbar zu machen. Zur Kühlung steht eine offene Stickstoffkaltgasstromanlage zur Verfügung. Die Synchrotronstrahlung wird durch kontinuierliche „Top-Off-Injection“ konstant gehalten.

Der Messplatz F1 im Haburger HASYLAB ist mit einem MarCCD-165-Flächendetektor und einer offenen Stickstoffkaltgasstromkühlung ausgestattet. Das Diffraktometer ist ein Gerät der Firma Huber mit  $\kappa$ -Geometrie. Dies ermöglicht das Erreichen zahlreicher  $\chi$ -Stellungen, ohne dass die Kühlung im Weg ist. Durch etliche Computerskripte von Carsten Paulmann ist jedoch die Eingabe und Bedienung in Euler-Geometrie möglich und daher kein Umdenken in  $\kappa$ -Geometrie seitens der Nutzer nötig.

Die Messungen am Synchrotron haben den Vorteil einer vielfach höheren Primärstrahlung und der anpassbaren Wellenlänge. Zudem ist die Brillanz des Röntgenstrahls deutlich höher als an einer Röntgenröhre. Dies macht die Messungen an kleineren und relativ streuschwachen Kristallen erst möglich. Durch den Strahlabfall, der am Hasylab zwischen den Injektionen auftritt, ist die Datenreduktion zuweilen etwas erschwert. Die wesentlichen Merkmale der drei Messplätze sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

**Tabelle 1.1:** Die wesentlichen Merkmale der verwendeten Messplätze

	AED5@AG-LUGER	X10SA@SLS	F1@HASYLAB
Strahlung	MoK $\alpha$	Sync. bis 20 keV <sup>†</sup>	Sync. 22 keV
Geometrie	Euler-Wiege	1-Kreis	$\kappa$ -Geometrie
Detektor	Bruker APEXCCD	MarCCD 225	MarCCD 165
Kühlung	He-Displex	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>

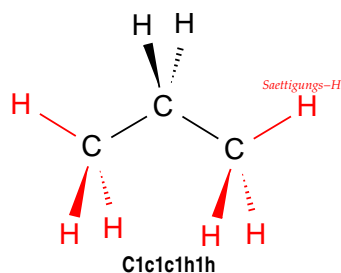
<sup>†</sup> Top-Off-Injection

## 1.4 Was sind Invariome?

Invariome sind transferierbare Pseudo-Atome, deren Multipolparameter sich nicht ändern, wenn man sie von einem Molekül zum andern überträgt. Invariome besitzen einen eindeutig nachvollziehbaren Namen. Über Details zur Nomenklatur siehe Abschnitt 4.1.3 auf Seite 38. Die Multipolparameter eines Invarioms sind in einer Datenbank gespeichert. Sie wurden aus theoretischen Gaussian-Optimierungen [10] kleiner Modellverbindungen mit identi-



scher nächster beziehungsweise übernächster Nachbarschaftssphäre um das betreffende Atom erhalten. Dabei werden ungesättigte Valenzen durch Wasserstoffatome gesättigt. Beispielsweise das Invariom einer Methylengruppe C1c1c1h1h wird aus der Modellverbindung Propan gewonnen.



Um die Multipolparameter zu erhalten, werden mit Hilfe des Programms TONTO [11] aus den Ergebnissen der theoretischen Optimierung Strukturparameter berechnet. Diese werden in eine XD-Verfeinerung eingegeben, bei der keine Orts- und Temperaturparameter verfeinert werden. Nur die Multipolparameter werden, entsprechend lokaler Symmetrie und chemischer Randbedingungen, verfeinert. Die beiden anderen verfügbaren Datenbankzugänge aus den Arbeitsgruppen um Lecomte [12] und Coppens [13, 14] unterscheiden sich vom Invariomzugang dadurch, dass beim ersteren Ergebnisse aus experimentellen Ladungsdichten gemittelt werden, um transferierbare Pseudo-Atome zu erhalten, beim letzteren werden experimentelle Röntgenstrukturen aus der Crystal-Structural-Database für theoretische Single-point-Rechnungen herangezogen, aus denen dann über theoretische Strukturparameter die Multipolparameter bestimmt werden.

