



BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL



**Fortgeschrittene Methoden der
Quantenkristallographie zur
Ladungsdichteuntersuchung von organischen und
metallorganischen Verbindungen**

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

Vorgelegt von
Michael Peter Patzer

August 2023

Michael Peter Patzer

**Fortgeschrittene Methoden der Quantenkristallographie zur
Ladungsdichteuntersuchung von organischen und metallorganischen
Verbindungen**

Dissertation vorgelegt im Fachbereich Chemie der Universität Wuppertal zur Erlangung des akademischen Grades Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.). Anfertigt wurde diese Arbeit unter der Aufsicht von Prof. Dr. W. C. Lehmann (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) und Dr. Oliver Seeck (Deutsches Elektronen-Synchrotron) über einen Zeitraum vom November 2019 bis August 2023.

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian W. Lehmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hilke Bahmann
Drittgutachter: PD Dr. Simon Grabowsky
Tag der Disputation: 08.12.2023

Für alle, denen Ich etwas bedeute!

Für Monika und meine Familie!

„In der Wissenschaft sind die Meinungen von tausend Menschen nicht so viel wert wie ein winziger Funke Vernunft in einem einzelnen Menschen.“

Galileo Galilei (1564-1642), Universalgelehrter und Astronom

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
Abstrakt	VII
I. Einleitung	1
II. Theoretische Grundlagen	7
1. Kristallographie	8
1.1 Definition eines Kristalls	8
1.2 Das Konzept der Symmetrie	9
1.2.1 Symmetrioperationen.....	10
1.2.2 Kristallklassen	13
1.2.3 Die 230 Raumgruppentypen.....	13
1.3 Kristallsysteme.....	14
1.4 Die Bravais-Gitter	15
1.5 Das reziproke Gitter	16
1.5.1 Ewald-Konstruktion	16
1.5.2 Laue-Klassen.....	18
2. Röntgenstrahlung	19
2.1 Die Röntgenröhre	19
2.2 Synchrotronstrahlung	21
3. Die kinematische Streutheorie	23
3.1 Die Thomson-Streuung	23
3.2 Streuung an Materie mit endlichen Volumen	24
3.2.1 Der Phasenfaktor	24
3.3 Röntgenbeugung an kristallinen Materialien.....	27
3.3.1 Der Gitterfaktor	28
3.3.2 Der Strukturfaktor	29
3.3.3 Der Atomformfaktor	29
3.4 Bragg-Gleichung.....	31

4. Quantenchemie	32
4.1 Operatoren.....	33
4.2 Die Wellenfunktion	34
4.3 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	35
4.4 Hartree-Fock Ansatz	36
4.4.1 Roothaan-Hall-Gleichungen (LCAO – MO).....	37
4.4.2 Basissatz	39
4.5 Elektronenkorrelation.....	42
4.6 Møller-Plesset Störungstheorie.....	43
4.7 Multikonfigurationsverfahren	44
4.7.1 Konfigurations-Wechselwirkung (CI-Verfahren).....	45
4.7.2 Coupled-Cluster	46
4.8 Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie.....	47
4.9 Periodische Randbedingungen in HF/KS-DFT.....	50
4.9.1 Grundlagen der Festkörperrechnung.....	50
4.9.2 Das Bloch-Theorem.....	52
4.9.3 Roothaan-Hall-Gleichungen mit PBC	53
4.10 Quantum Theory of Atoms in Molecules.....	56
4.11 Dynamische Elektronendichte	59
5. Einkristallstrukturanalyse	62
5.1 Methode kleinster Fehlerquadrate	63
5.2 Qualität des Datensatzes	65
5.3 Kristallographischen Gütefaktoren	66
5.4 Fraktale Analyse der Restelektronendichte	67
6. Elektronendichtemodelle in der Einkristallstrukturanalyse	69
6.1 Übersicht über Ladungsdichtemodelle	71
6.2 Independent Atom Model (IAM)	72
6.3 Multipolmodell.....	73
6.4 Übertragbare Atomformfaktoren.....	75
6.5 Hirshfeld-Atom-Verfeinerung	76

III. Ergebnisse & Diskussion	79
7. Festkörperberechnungen in der quantenkristallographischen Verfeinerung	80
7.1 Motivation: Asphärischer Atomformfaktoren in der kristallographischen Verfeinerung.....	80
7.2 Multipolbasierte iterative Verfeinerung (Mbit - V)	83
7.3 ReCrystal: Multipol basierte iterative Verfeinerung mit CRYSTAL17 Festkörperrechnungen	85
7.3.1 Verfeinerungsstufen in ReCrystal.....	86
7.3.1.1 Eingabe der Startinformationen.....	87
7.3.1.2 Berechnung der periodischen Wellenfunktion	88
7.3.1.3 Berechnung der statischen Strukturformfaktoren aus der periodischen Wellenfunktion	88
7.3.1.4 Ableitung von theoretischen Multipolparametern	89
7.3.1.5 Verfeinerung mit theoretischen Multipolparametern.....	90
7.3.1.6 Überprüfung auf Konvergenz	91
7.4 Theoretische Beurteilung der Mbit-Verfeinerung	93
7.4.1 Theoretischer Beitrag von intermolekularen Wasserstoffbrücken zur Gesamtelektronendichte.....	93
7.4.2 ReCrystal-Verfeinerung an einem <i>ab initio</i> Beugungsdatensatz vom Molekülkristall der β -Oxalsäure	94
7.5 Verfeinerung organischer Molekülkristalle.....	102
7.5.1 Molekulare Kristalle mit geringer intermolekularer Wechselwirkung.....	102
7.5.1.1 2-Furonitril.....	103
7.5.1.2 5-Methyl-2-Furonitril.....	109
7.5.1.3 3-Furancarboxaldehyd	115
7.5.1.4 2,3-Dihydrofuran.....	120
7.5.2. Verfeinerung von Kristallstrukturen mit ausgeprägten intermolekularen Wasserstoffbrücken mit ReCrystal.....	124
7.5.2.1 Harnstoff	125
7.5.2.2 α -Oxalsäure-Dihydrat	130
7.5.2.3 Xylitol	134
7.5.2.4 L-Alanin.....	141
7.5.2.5 Diaqua-Lithiumhydrogenmaleat	146
7.5.3 Verfeinerung von Silizium-Nitrid β -Si ₃ N ₄	151

8. Einfluss des Basissatz und Austauschkorrelationsfunktional in HAR	154
8.1 2-Furonitril	154
8.2 Rhodium(II)-Acetat.....	161
8.3 Übergangsmetallorganischen Molekülkristalle in der Quantenkristallographie .	164
8.3.1 Einfluss der Spin-Multiplizität in HAR	165
9. Ladungsdichteuntersuchung an Übergangsmetallkatalysatoren: Einfluss des Liganden in Rhodium-Paddlewheel-Komplexen auf die Ladungsdichte	171
9.1 Einfluss des äquatorialen Liganden	173
9.2 Vergleich der Rh-N und Rh-O Bindung	174
10. Zusammenfassung und Ausblick	177
IV. Einkristallstrukturdaten	183
2-Furonitril	184
Kristalldaten	184
Strukturverfeinerung.....	187
5-Methyl-2-Furonitril	190
Kristalldaten	190
Strukturverfeinerung.....	193
2,3-Dihydrofuran	196
Kristalldaten	196
Strukturverfeinerung.....	199
3-Furancarboxaldehyd	202
Kristalldaten	202
Strukturverfeinerung.....	205
Alpha-Oxalsäure-Dihydrat	208
Kristalldaten	208
Strukturverfeinerung.....	211
Xylitol - CCDC 1432562	213
L-Alanin - CCDC 1203202	214
Harnstoff - CCDC 1047783	215
Diaqua-Lithiumhydrogenmaleat - CCDC 1989516	216
Silizium-Nitrid β-Si₃N₄ - CCDC 1685699	217
Di-Rhodium(II)-Acetat - CCDC 2248287	218
Kristalldaten	218
Strukturverfeinerung.....	221

Di-Rhodium(II)-Acetamidat - CCDC 2248292	222
Kristalldaten	222
Strukturverfeinerung.....	225
V. Tieftemperatur DSC	226
VI. Quantenmechanische Berechnungen	228
VII. Box-Whisker-Plot	229
Eidesstattliche Erklärung	230
Lebenslauf	231
Danksagung	234
Literaturverzeichnis	236

Abkürzungsverzeichnis

A

ADP Anisotropic Displacement
Parameter
AO Atomorbital

B

BCP Bond Critical Point
BO Born-Oppenheimer

C

CCDC Cambridge Crystallographic Data
Centre
CIF Crystallographic Information File
CPU Central Processing Unit
CSD Cambridge Structural Database

D

DFT Density Functional Theory
DKH Douglas Kroll Hess
DSC Differential Scanning
Calorimetry

E

ECP Effective Core Potential
ED Elektronendichte
EM elektromagnetisch
EZ Elementarzelle

G

Gl. Gleichung
GGA Generalized Gradient
Approximation
GCP Geometrical Counterpoise

H

HAR Hirshfeld Atom Refinement
HF Hartree-Fock
HPC High Performance Computer

I

IAM Independent atom model

L

LCAO Linear Combination of AO
LDA Local Density Approximation

M

Mbit-V MM basierte iterative
Verfeinerung
MM Multipolmodell
MMP MM-Parameter
tMMP theoretische MMP
MSDA mean-square displacement
amplitude

N

NBO Natural Bond Orbital
NoSpherA2 Non-spherical atoms in
olex2

P

PBC Periodic Boundary Condition
PWF Periodische Wellenfunktion

Q

QCr Quantenkristallographie
QTAIM Quantum Theory of Atoms
in Molecules

R

RMSD Root mean square displacement

S

SCF Self Consistent Field
SD Slater Determinante

W

WF Wellenfunktion

X

XCW X-ray Constrained Wavefunction
XWR X-ray WF Refinement

Abstrakt

Bei der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen wird ein Ladungsdichtemodell benötigt, um die genaue Position und Schwingung der Kerne zu bestimmen. Dieses Ladungsdichtemodell beschreibt die elektronische Umgebung jedes Atomkerns. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere für die genaue Bestimmung der Wasserstoffpositionen sogenannte *quantenmechanisch erzeugte asphärische atomare Formfaktoren* verwendet werden können. Dadurch können teure Neutronenbeugungsexperimente vermieden werden. Die heute etablierte Methode hierfür ist die Hirshfeld-Atomverfeinerung (HAR). Der Fokus dieser Arbeit widmet sich der Weiterentwicklung und Anwendung fortgeschrittener Verfeinerungsmethoden in der Einkristallstrukturanalyse, vor allem im Bereich der organischen und metallorganischen Molekülkristalle.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird eine erweiterte Methode zur Einbindung des Multipolmodells in eine iterative Verfeinerung vorgestellt (kurz: Mbit-V, **M**ultipolmodell **b**asierte **i**terative **V**erfeinerung). Die Mbit-Verfeinerung verwendet wie HAR *ab initio* quantentheoretisch ermittelte asphärische Atomformfaktoren. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt insbesondere auf der Verwendung von Berechnungen mit periodischen Randbedingungen. Die Informationen der asphärischen Elektronendichte werden in Form von Multipolparametern gespeichert und während der Verfeinerung nicht verändert. Das Ziel der Mbit-V Methode ist es, genaue Koordinaten und Schwingungsparameter sowie ein flexibles Ladungsdichtemodell zu liefern. Kristalldefekte, die in einer Ladungsdichtestudie mit dem Hansen-Coppens-Multipolmodell nicht gefunden werden können, können dadurch systematisch analysiert werden. Für die Umsetzung der Mbit-Verfeinerung wurde das python3-Programm "ReCrystal" entwickelt, welches die Verfeinerung vollautomatisch durchführt. Als Ausgangspunkt der Verfeinerung kann die Geometrie des IAM oder aus HAR verwendet werden. Fehlordnungen werden im Programm ReCrystal bisher nicht berücksichtigt. Für die quantenmechanische Berechnung der Atomformfaktoren wird im Gegensatz zu bisherigen Modellen, welche sich einer Berechnung in der Gasphase bedienen, eine vollperiodische Festkörperrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 verwendet.^{1, 2} Durch die Berücksichtigung der Periodizität sind intermolekulare Wechselwirkungen Bestandteil der asphärischen Atomformfaktoren. Gleichzeitig entfällt die Notwendigkeit der Definition eines Molekül-Fragmentes, welches für die Gasphasen-Berechnungen definiert werden muss. Für die Verfeinerung mit dem Multipolmodell wird das Programm XD2006 (auch XD2016 möglich) genutzt.³ ReCrystal wird an unterschiedlichen organischen Molekülkristallen mit verschiedenen intermolekularen Bindungsmotiven getestet. Insbesondere der Einfluss von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wird eingehend untersucht. Die in dieser Arbeit erzeugten Ergebnisse zeigen, dass über die *ab initio* erzeugten Multipolmodellparameter akkurate Wasserstoffpositionen gefunden werden können. Die erhaltene Ladungsdichte und die Strukturparameter aus dem ReCrystal-Programm werden bezüglich ihrer Eignung in der kristallographischen Verfeinerung tiefgreifend analysiert. Eine anschließende Verfeinerung der Pseudoatome des Multipolmodells ist ebenfalls möglich und wird an ausgewählten Beispielen präsentiert. Die Erzeugung der asphärischen Atomformfaktoren ist im Vergleich zur Hirshfeld-Partitionierung schwieriger. Es wird keine exakte mathematische Vorschrift zur Erzeugung der Multipolparameter aus der periodischen Wellenfunktion verwendet. Über eine Verfeinerung an einem aus der PWF erzeugten synthetischen Datensatz bis zu einer Auflösung von 0,4 Å werden die Multipolparameter indirekt zugänglich.

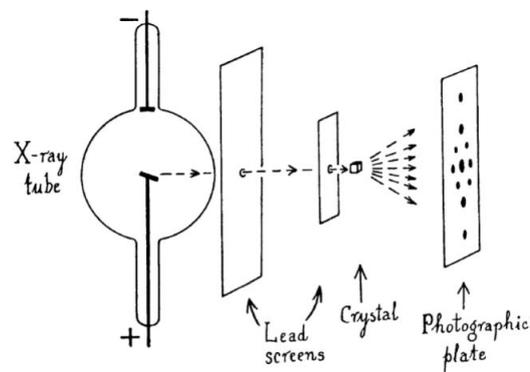
Grundsätzlich kann der Nutzer des Programms ReCrystal frei wählen, welche Multipolparameter theoretisch bestimmt werden sollen.

Im zweiten Abschnitt der Dissertation wird die Verfeinerung mit HAR tiefgreifend analysiert. Mit der Einführung von NoSpherA2 im Verfeinerungsprogramm olex2 1.5⁴ ist HAR umfassend verfügbar.⁵ Es wird, insbesondere mit dem Fokus auf die Berechnung der Wellenfunktion mit dem Programm ORCA⁶, die Wahl des Basissatzes und des DFT-Funktionales in HAR analysiert. Anhand der Verfeinerung mit HAR des Molekülkristalls eines organischen Furan-Derivates und eines metallorganischen Rhodium-Paddlewheel-Komplexes wird festgestellt, dass HAR sehr empfindlich gegenüber der Wahl des Basissatzes ist. Bereits der Basissatz def2-SVP reicht aus, um ein qualitativ hochwertiges Ladungsdichtemodell zu erhalten. Die Verwendung eines Austausch-Korrelations-Funktionales im Rahmen von KS-DFT in HAR kann die Gütefaktoren im Vergleich zur Verwendung von Hartree-Fock um etwa 0,1 % leicht verbessern. Die Wahl des DFT-Funktionales hat dagegen in beiden Beispielen keinen signifikanten Einfluss auf die Gütefaktoren. Zudem wird der Einfluss von asphärischen Atomformfaktoren in Abhängigkeit von der Auflösung des Datensatzes überprüft. Daraus folgt unter anderem, dass die Verwendung der Minimalbasis STO-3G für den organischen Molekülkristall nur bis zu einer Auflösung von 0,8 Å bei der Verfeinerung mit HAR geeignet ist. Die Verwendung der Minimalbasis STO-3G liefert in der Verfeinerung mit HAR des metallorganischen Molekülkristalls bei keiner Auflösung eine Verbesserung gegenüber dem IAM. Bereits eine geringfügige Erweiterung der Basis STO-3G durch die Verwendung des Basissatzes 3-21G liefert signifikant verbesserte Ergebnisse in der Verfeinerung mit HAR. Zuletzt wird der Einfluss der Spin-Multiplizität in der Verfeinerung des metallorganischen Rhodium-Paddlewheel-Komplexes mit HAR überprüft. Die Wahl der Spin-Multiplizität hat eine direkte Auswirkung auf die Besetzung der Orbitale in der WF und dadurch auf die Ladungsdichte. Dies zeigt sich insbesondere in den Gütefaktoren und der Restelektronendichte.

Im dritten Abschnitt wird die Ladungsdichte von zwei ausgewählten Rhodium-Paddlewheel-Komplexen vorgestellt. Beide Rhodium-Komplexe unterscheiden sich nur durch den äquatorialen Liganden, wodurch sich die Ladungsdichte der Komplexe unterscheidet. Der erste Komplex enthält Acetat-Liganden, der zweite Acetamidat-Liganden. Der Stickstoff des Acetamidats weist im Vergleich zum Sauerstoff eine erhöhte Donor-Kapazität auf. Dies zeigt sich insbesondere in den Bindungsabständen und der QTAIM-Analyse. Darüber hinaus kann ein *trans-Effekt* durch den Vergleich der Ladungsdichten beider Komplexe nachgewiesen werden. Demnach führt die erhöhte Donor-Kapazität des Stickstoff-Atoms zu einer geschwächten Donor-Kapazität des in trans-Position befindlichen Sauerstoffs.

I. Einleitung

Die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Zinksulfidkristall durch Max von Laue im Jahr 1912 kann als die Geburtsstunde der modernen Einkristallstrukturanalyse betrachtet werden.⁷ Durch Bestrahlung des Einkristalls wird das Beugungsbild erhalten, welches geometrisch systematisch angeordnete Punkte mit einer zugehörigen Intensität enthält (Abbildung 1). Schnell erkannten Wissenschaftler, wie William Henry Bragg oder Peter Debye, dass aus diesem Bild fundamentale Informationen über die Beschaffenheit kristalliner Materie gefunden werden können.^{8, 9} Durch die Annahme der periodischen Anordnung der Atome im Kristall auf Ebenen konnten schon sehr früh Strukturen verschiedener kristalliner Materialien über Röntgenbeugung bestimmt werden.¹⁰ William Henry Bragg und William Lawrence Bragg entdeckten über die Röntgenbeugung die Kristallstruktur des Diamanten und anorganischer Salze wie Natriumchlorid oder Kaliumbromid.^{11, 12}



Laue's experiment.

Abbildung 1: Beugungsexperiment nach Max von Laue im Jahr 1912 an einem Kristall, der prinzipielle Aufbau des Experiments ist bis heute derselbe.⁹

Die Interpretation des Beugungsbildes gilt bis heute als größte Herausforderung der Einkristallstrukturanalyse.¹³ William Henry Bragg definierte Gleichungen, die zur Interpretation der geometrischen Anordnung der Beugungspunkte Verwendung finden. Die Gleichungen sind als Bragg-Gleichungen in die Literatur eingegangen. Er interpretierte die Punkte im Beugungsbild als Reflexe an Ebenen-Scharen im Kristall.¹⁰ Dadurch hat sich für den Namen eines Beugungspunktes der Name „Reflex“ manifestiert. Max von Laue entwickelte über einen abgewandelten mathematischen Ansatz die sogenannten Laue-Gleichungen, welche ebenfalls zur Vorhersage der geometrischen Lage eines Reflexes im Beugungsbild verwendet werden können. Ab den 1920er Jahren wurde allgemein anerkannt, dass die *Intensitäten* der Reflexe mit den zugehörigen Phasen für eine Fourier-Synthese verwendet werden können, um die Streuungsdichten im Kristall darzustellen.¹³ Aufgrund des *Verlusts der Phaseninformation* im Beugungsexperiment ist es jedoch nicht möglich diese Streudichte direkt über eine Fourier-Summentation zu gewinnen. Dies wird allgemein als das *Phasenproblem* der Einkristallstrukturanalyse bezeichnet. Um die Phasen rekonstruieren zu können, bedient sich die Einkristallstrukturanalyse eines Modells, welches an die Verteilung der Elektronen im Festkörper angepasst wird. Der initiale Schritt zur Lösung der Kristallstruktur ist die Bestimmung der Ausgangsphasen. Im Laufe der Zeit haben sich unterschiedliche Methoden entwickelt zur Erzeugung von Startphasen. In den 1930er Jahren entwickelte Arthur Lindo Patterson die nach ihm benannte Patterson-Methode, um das Phasenproblem mit schweren Atomen im Kristall zu lösen. Mit Hilfe von interatomaren Abstandsvektoren kann die Position der schweren Atome in der Elementarzelle bestimmt und ein großer Teil der Elektronendichte beschrieben werden. Weitere zehn Jahre später, in den späten 1940er Jahren, wurden die direkten Methoden von David Harker und John

Kasper entwickelt, die auch zur Lösung des Phasenproblems bei leichten Atomstrukturen verwendet werden können.¹⁴ In diesem Verfahren wird die Phasenbeziehung zwischen unterschiedlichen Reflexen durch Ungleichungen beschrieben, wodurch das Phasenproblem gelöst werden kann. Im Anschluss an die initiale Strukturlösung über die Patterson- oder die direkte Methode wird die Fourier-Differentialsynthese zur Gesamtstrukturlösung eingesetzt. Danach wird das Modell zur Verteilung der Elektronen in der Elementarzelle zur akkuraten Rekonstruktion der Phasen weiterverwendet. Das Ziel des Modells besteht darin, eine atomare Näherung des Aufbaus einer Kristallstruktur liefern zu können. Compton entwickelte dafür bereits 1915 ein Modell zur Beschreibung der Elektronen im Atom.¹⁵ Dieses Modell ist bis heute als das Modell der unabhängigen Atome bekannt (eng. Independent Atom Model, IAM). Im Rahmen der Entwicklung quantenmechanischer Methoden konnte für das IAM umfassende Tabellenwerke für die atomaren Streukurven erzeugt werden. Diese Tabellenwerke sind über die IUCr zugänglich (Vol. C. Kap. 6.1, pp. 554-595).¹⁶ Dadurch wird es möglich, die Atompositionen und -schwingungen in der Elementarzelle zu verfeinern. In den 1970er Jahren wurde ein erweitertes Modell zur akkuraten Beschreibung der Elektronenverteilung im Kristall entwickelt, das Hansen-Coppens-Multipolmodell.¹⁷ Im Gegensatz zum IAM kann dieses Modell auch die Deformation der Elektronenverteilung um ein Atom aufgrund von chemischen Bindungen berücksichtigen. Dadurch wurden experimentelle Einblicke in die Elektronenverteilung von organischen und metallorganischen Verbindungen erhalten.¹⁸ Ein weiterer Schritt in der Evolution der Modelle zur Elektronenverteilung im Kristall wurde in den 90er-Jahren durch Dylan Jayatilaka gelegt.^{20, 21} In seinem Verfahren wird versucht, aus den experimentellen Intensitäten und einem gegebenen Strukturmodell eine optimierte Wellenfunktion, bestehend aus einer Determinanten, zu erhalten. Über das Jayatilaka-Funktional werden die experimentellen Intensitäten in die Berechnung der Wellenfunktion mit eingebunden. Die experimentellen Intensitäten dienen als experimentelle Referenz. Der Ansatz die Quantenchemie mit der Kristallographie zu vereinen, wird als Quantenkristallographie bezeichnet.²² Die Quantenkristallographie hat sich als Teilgebiet der Einkristallstrukturanalyse etabliert und befasst sich mit der auf quantenmechanischen Wellenfunktionen basierenden Elektronenverteilung. Diese Modelle werden in die Kristallstrukturanalyse eingebunden. Mit der Entstehung der Quantenkristallographie hat sich zudem eine Vielzahl von Verfeinerungsmethoden etabliert. Diese Methoden verbindet die Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren innerhalb der Verfeinerung, wodurch genauere Ergebnisse im Vergleich zu Verfeinerungen mit dem üblichem IAM erzielt werden. Bei der Verfeinerung werden die atomaren Formfaktoren nicht verändert, ähnlich wie bei der Verfeinerung mit dem IAM. Im Grunde genommen gehen alle Modelle in der Kristallographie auf theoretische Berechnungen zurück. Damit verschwimmt die Grenze zwischen früheren Modellen und Modellen der Quantenkristallographie. Durch die Verwendung quantenkristallographischer Modelle kann die asphärische Verteilung der Elektronen im Molekül akkurat beschrieben werden (siehe Abbildung 2). Die Hirshfeld-Atom-Verfeinerung ist eine der etablierten Methoden, die quantenmechanisch berechnete Elektronendichteverteilung zur Berechnung der Streukurven zu verwenden.^{23, 24} Des Weiteren wurden auch Modelle entwickelt, die theoretische abgeleitete Multipolparameter, verwenden. Die Multipolparameter werden während der Verfeinerung nicht verfeinert. Die Invariom-Methode von Birger Dittrich verwendet über eine DFT Berechnung erzeugte transferierbare Multipolparameter.^{25, 26} Die Multipolparameter sind Bestandteil einer Datenbank und können zur Verfeinerung der Elektronenverteilung um ein Atom verwendet werden. Dabei wird angenommen, dass die Elektronenverteilung eines Atoms mit gleicher chemischer Umgebung in jedem Molekül invariant ist.

Die Entwicklung eines genauen Modells zur Beschreibung der Elektronenverteilung im Kristall ist von außerordentlichem Interesse. Es wird zur genauen Charakterisierung des

Beugungsbildes benötigt, um Atompositionen und -schwingungen abzuleiten. Die Methode der Röntgenbeugung am Einkristall bietet zudem die Möglichkeit, die Anordnung der Elektronen im Atom im Grundzustand experimentell zu bestimmen. Diese Arbeit ist der Erforschung und Weiterentwicklung bestehender Modelle in der Einkristallstrukturanalyse gewidmet.

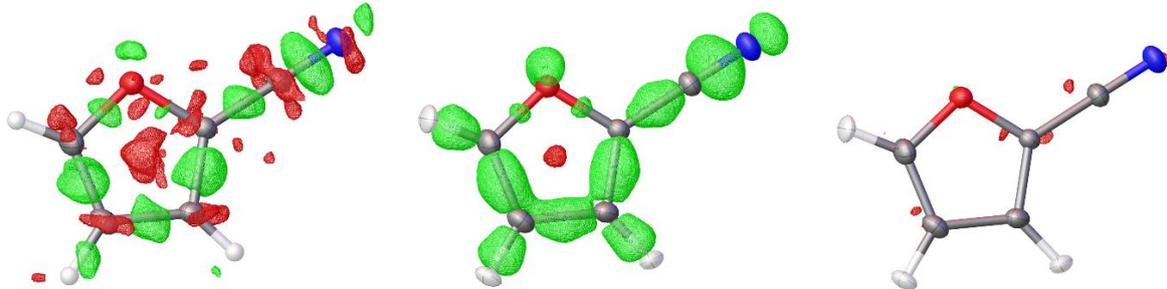


Abbildung 2: 2-Furonitril (rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, Weiß: Wasserstoff), links: IAM-Verfeinerung, olex2.refine, Restelektronendichte nach der Verfeinerung eines experimentellen Datensatzes; Mitte: theoretische Deformationsdichte ORCA 4.2.1, def2-TZVPP/B3LYP; rechts: NoSpherA2, ORCA 4.2.1, def2-TZVPP/B3LYP, Restelektronendichte nach der Verfeinerung eines experimentellen Datensatzes; Darstellung bei $\pm 0,18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Periodische Dichtefunktionaltheorie in der Einkristallstrukturanalyse

In fortgeschrittenen Verfeinerungstechniken werden bis heute primär theoretische Elektronenverteilung aus der Berechnung in der Gasphase genutzt.^{22, 27} Umgebungseffekte können durch die Erzeugung eines Molekül-Clusters oder mit Lösungsmittelmodellen angenähert werden. Die vollperiodische Elektronenverteilung findet demnach keine exakte Berücksichtigung in der Verfeinerung. Periodische Eigenschaften des Kristalltals können über erweiterte Techniken ebenfalls angenähert werden. Es wurden bis heute vielseitige Programme entwickelt, die eine DFT-Berechnung unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingung durchführen (z.B.: CRYSTAL¹, Wien2K²⁸, QUANTUM ESPRESSO²⁹, GPAW³⁰, cp2K³¹, ABINIT³²). Die Anwendung dieser Programme bei der Verfeinerung zur Berücksichtigung periodischer Eigenschaften der Elektronenverteilung ist von großem Interesse, da aus der Sicht der Molekülkristalle die intermolekularen Wechselwirkungen die Ursache für die Bildung des kristallinen Festkörpers sind. Aus heutiger Sicht wird periodische DFT im Rahmen der Einkristallstrukturanalyse intensiv für das Verständnis von kristallinen Eigenschaften eingesetzt (siehe Abbildung 3).³³ Sie dient dazu, die Struktur im festen Zustand zu optimieren und Erkenntnisse über die elektronische Struktur zu gewinnen. Für die Verfeinerung eines Beugungsbildes wurde periodische DFT bisher nur an wenigen Beispielen in der Literatur beschrieben. Im Jahr 2016 führte Michael E. Wall erstmals die Verfeinerung von Harnstoff mit HAR unter Verwendung von vollperiodischer DFT durch.³⁴ Die Gruppe von D. Stalke konnte im Jahr 2022 weiterhin die Vorteile der Verwendung von periodischer DFT anhand weiterer Beispiele in HAR zeigen und veröffentlichte zudem das Programm XHARPy zur Durchführung der Verfeinerung.³⁵ Beide bisher genannten Ansätze verwenden augmentierte ebenen Welle zur Berechnung der Wellenfunktion.³⁶ Darüber hinaus können Gauß-Basissätze auch als Grundlage für die Berechnung einer periodischen Wellenfunktion mit DFT verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine iterative Methode entwickelt, die ebenfalls periodische DFT in die Verfeinerung einbindet. Anstelle von Hirshfeld-Atomen werden stattdessen

Pseudoatome des Hansen-Coppens-Multipolmodells verwendet. Die Festkörperrechnung wird mit dem Programm CRYSTAL17² durchgeführt. In der Berechnung werden anstelle von ebenen Wellen Gauß-Orbitale verwendet, die auch in Gasphasen-Berechnungen Verwendung finden. Es soll überprüft werden, ob auch Multipolatome zur akkuraten Bestimmung von Wasserstoffpositionen in einer iterativen Verfeinerung genutzt werden können. Es wurde bereits gezeigt, dass Wasserstoffpositionen mit transferierbaren Multipolatomen akkurat bestimmt werden können.^{37, 38} Des Weiteren wird überprüft inwiefern sich die Elektronenverteilung der CRYSTAL17-Berechnung sich auf die Ergebnisse auswirkt im Vergleich zum IAM und HAR mit Gasphasen-Berechnungen.

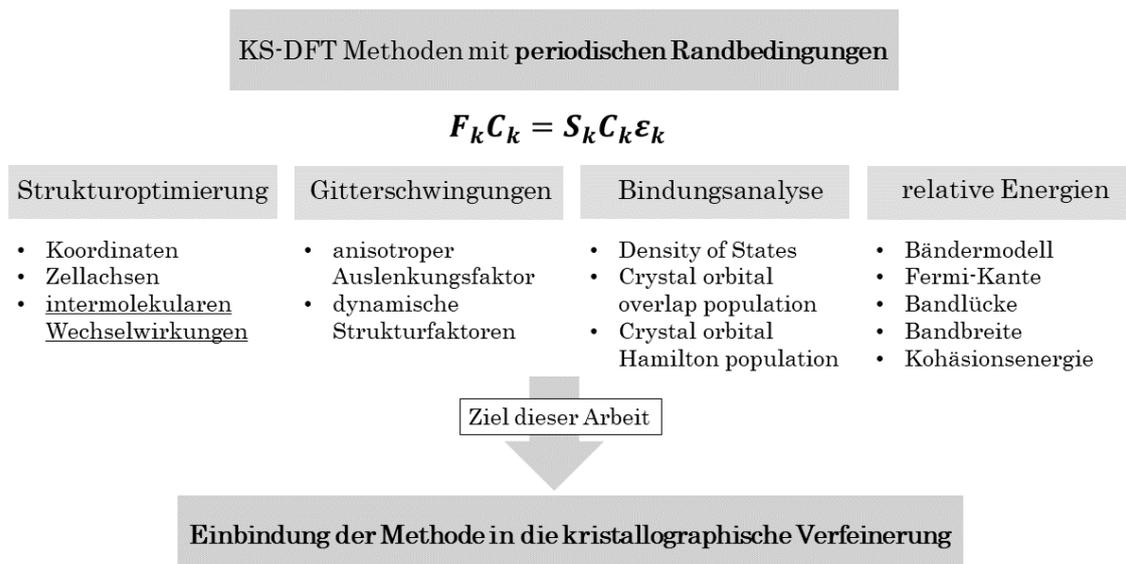


Abbildung 3: Nutzen der Festkörperrechnungen in Bezug auf die Einkristallstrukturanalyse.³³

Fortgeschrittene Aspekte der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung

Die Hirshfeld-Atom-Verfeinerung hat sich als erfolgreiche Methode zur Verfeinerung einer Kristallstruktur mit asphärischen Atomformfaktoren etabliert. HAR liefert den Zugang zu akkuraten Atomkoordinaten, welche mit den Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten vergleichbar sind.^{23, 39-42} Insbesondere die Wasserstoffpositionen können im Vergleich zum IAM systematisch korrigiert werden. Mit dem Programm Tonto konnte erstmals HAR routinemäßig durchgeführt werden.⁴³ In Programmen, wie OLEX2 1.5, wurde HAR implementiert.^{4, 44} Das Programm NoSpherA2⁵ ("Non spherical atom form factor in olex2") geschrieben von Florian Kleemiss ermöglicht HAR auch mit anderen quantenmechanischen Programmen wie ORCA⁶, pySCF⁴⁵ oder Gaussian^{46, 47} durchzuführen. Fehlernungen in der Kristallstruktur können ebenfalls in der Verfeinerung Berücksichtigung finden. Weitere frei zugängliche Programme, mit denen HAR durchgeführt werden kann, sind unter anderem lamaGOET⁴⁸ und DisCamb⁴⁹. HAR wurde in der Literatur bereits ausführlich diskutiert und die Einflüsse von verschiedenen Faktoren bezüglich der quantenchemischen Berechnung überprüft. Darunter zählt z. B. die Beschreibung von Umgebungseffekten mit Lösungsmittelmodellen in HAR.⁵⁰ Die Verwendung von Post-HF-Methoden, wie MP2 und CCSD, wurden mit DFT in HAR verglichen.⁵¹ Alternative Partitionierungsschema der Elektronenverteilung wurden im Rahmen der Untersuchung von HAR analysiert.⁵² Auch der Einfluss des HF-Austauschs in HAR auf das Verfeinerungsergebnis wurde diskutiert.⁵³ Ein weiteres Ziel ist die Beschleunigung der Methode, indem die Berechnung der Wellenfunktion verkürzt wird. Dies ist insbesondere im Bereich der Makromoleküle

wichtig, für die eine Hartree-Fock-Rechnung mit einem hochpolarisierten Basissatz mit aktueller Rechnerleistung quasi unmöglich wird. Alessandro Genoni entwickelte dazu den Ansatz über ELMO die Wellenfunktion eines Makromoleküls zu approximieren.⁵⁴ In dieser Arbeit wird HAR unter Verwendung des Programmpakets ORCA ausführlicher analysiert. Der Einfluss des Basissatzes und des Austausch-Korrelationsfunktionals der DFT-Berechnung auf das Verfeinerungsergebnis ist Gegenstand der Untersuchung. Unter anderem wird untersucht, wie sich die HAR in Abhängigkeit von der Auflösung und dem Basissatz von der IAM unterscheidet. Zuletzt wird der Einfluss der Spin-Multiplizität auf die Verfeinerung vertieft untersucht. Die Spin-Multiplizität ist neben der Ladung ein weiterer Parameter, der die Elektronenkonfiguration und folglich das Ladungsdichtemodell beeinflusst. Zum Einfluss der Spin-Multiplizität in HAR liegen nach dem aktuellen Kenntnisstand keine ausführlichen Studien vor.

Ladungsdichtestudien an Rhodium-Paddlewheel Katalysatoren

Die Röntgenbeugung liefert den experimentellen Zugang zur periodischen Ladungsdichte in Kristallen. Ladungsdichtestudien dienen zur Charakterisierung chemischer Bindungen in organischen, metallischen und metallorganischen Verbindungen.¹⁹ Sie tragen signifikant zum Verständnis des Aufbaus der Materie bei. Insbesondere die Quantentheorie von Atomen im Molekül (QTAIM) trug signifikant zur Analyse einer Ladungsdichte bei.^{55, 56} In dieser Arbeit wird die Ladungsdichte der zwei Di-Rhodium(II,II)-Paddlewheel-Komplexe, $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **I** und $\text{Rh}_2(\text{NOAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **II** verglichen (siehe Abbildung 4). Di-Rhodium-Paddlewheel-Komplexe werden intensiv als metallorganischer homogene Katalysatoren in der organischen Chemie eingesetzt.^{57, 58, 59} Das Rhodium-Atom des Katalysators fungiert in der Katalyse als Lewis-Säure, wodurch Edukte durch eine Koordination chemisch aktiviert werden können.⁶⁰ Ein Beispiel ist die chemische Aktivierung von Diazoverbindungen zur asymmetrischen Cyclopropanierungsreaktionen mit einer α -Stannyl- α -Diazoacetat-Verbindung mit einem heteroleptischen Di-Rhodium(II,II)-Paddlewheel Katalysator.⁶¹ Hintergrund der Ladungsdichtestudie ist, dass sich aus theoretischer Sicht das Donor-Akzeptor-Verhalten der Rh-N-Bindung deutlich von Rh-O-Bindung unterscheiden sollte. In einer experimentellen Ladungsdichtestudie kann diese These überprüft werden. Darüber hinaus soll experimentell überprüft werden, wie sich im Komplex II die Stickstoffkoordination auf das Bindungsverhältnis der Rh-O-Bindung in trans-Position auswirkt.

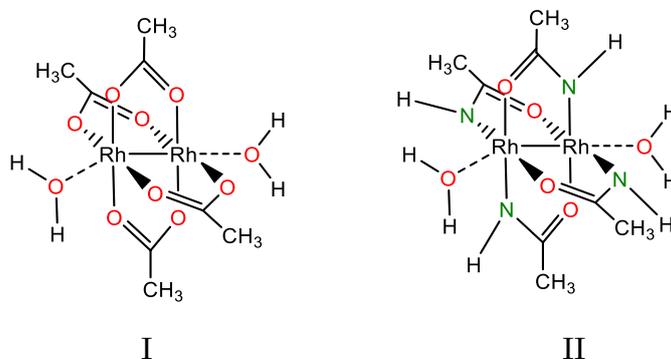


Abbildung 4: Lewis-Strukturen der Komplexe I und II von denen ein Datensatz zur Ladungsdichtestudie vorliegt.

II. Theoretische Grundlagen

1. Kristallographie

Die Lehre über kristalline Materie bildet das Fundament der heutigen Einkristallstrukturanalyse und den modernsten Verfeinerungsroutinen der Quantenkristallographie.^{62, 63} Ihren Ursprung hat die Kristallographie weit vor dem ersten Beugungsexperiment, das 1912 von Max von Laue durchgeführt wurde. Entscheidende Erkenntnisse über die Struktur von Kristallen wurden auf der Grundlage mathematischer Konzepte abgeleitet, ohne dass es einen experimentellen Nachweis auf atomarer Ebene gab.^{64, 65} Anhand der Morphologie konnten die Kristalle schon im 19-Jahrhundert durch theoretische Strukturüberlegungen in Kristallklassen und Symmetriegruppen eingeteilt werden. Der Kristallograph Auguste Bravais (1811*-1863†), entwickelte das Konzept der Einheitszelle und des Bravais-Gitters.⁶⁶ Durch die Anwendung der Gruppentheorie auf die Symmetrie in kristalliner Materie konnten bis Ende des 19-Jahrhunderts die 230 Raumgruppen für dreidimensionale periodische Kristalle abgeleitet werden. Die Einführung der Millerschen Indizes zur Definition von Ebenenscharen in der Elementarzelle ist ein weiteres grundlegendes Konzept der Kristallographie. Die *International Union for Crystallography*, gegründet im Jahre 1948, stellt Schriftwerke und Tabellenwerke zur Verfügung, welche die Grundlage des modernen Verständnisses eines Kristalls legen. Im nachfolgenden Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigsten Aspekte, enthalten in den Werken der IUCr, über die Kristallehre vorgestellt.⁶⁷

1.1 Definition eines Kristalls

Gegenwärtig bestehen zwei theoretisch gleichwertige Definitionen für Kristalle. Die erste definiert den Kristall aus Sicht des realen Raums, die zweite aus Sicht des reziproken Raums. Insbesondere durch die Entdeckung von aperiodischen Kristallen musste eine weiträumige Definition gefunden werden.⁶⁸ Der reale Raum verwendet als Basis die Gittervektoren des *realen Gitters* (der Kristallstruktur). Der reziproke Raum hängt mit dem *Fourier-Raum* des Kristallgitters zusammen (siehe Kapitel 1.5).

1. Definition aus Sicht des realen Raums: Atome, Ionen und/oder Moleküle bilden im Durchschnitt eine weiträumig geordnete Anordnung im Festkörper. Die Ordnung folgt eindeutigen mathematischen Regeln.
2. Definition aus Sicht des reziproken Raums: Materialien welche bei Bestrahlung mit Röntgenphotonen, Neutronen oder Elektronen ein scharfes Beugungsmuster liefern.

Im mathematisch günstigsten Fall handelt es sich bei einem Kristall um ein aus Atomen, Ionen und/oder Molekülen dreidimensional periodisch aufgebautes Objekt. Die kleinste, sich in drei Dimensionen periodisch wiederholende, Volumen-Einheit eines Kristalls wird als Elementarzelle bezeichnet. Zur mathematischen Definition werden drei Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} definiert, die die Elementarzelle des Gitters aufspannen. Punktlagen der Objekte innerhalb der Einheitszelle werden mit den fraktionellen Koordinaten x , y und z angegeben. Diese beschreiben relativ zur Länge und Richtung von \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} die Punktlage eines Objektes in der Kristallstruktur. Für die allgemeine Definition einer Kristallstruktur benötigt es zur Beschreibung der periodischen Translation der EZ zusätzlich ganze Zahlen n_1 , n_2 und n_3 . Diese können auf die Punktlagen der Objekte beliebig addiert werden (Gleichung 1, Abbildung 5).

Definition einer Kristallstruktur

$$\text{Kristallstruktur} = \text{Gitter} + \text{Basis} = (n_1 + x) \cdot \vec{a} + (n_2 + y) \cdot \vec{b} + (n_3 + z) \cdot \vec{c} \quad (1)$$

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}; 0 \leq x, y, z \leq 1$$

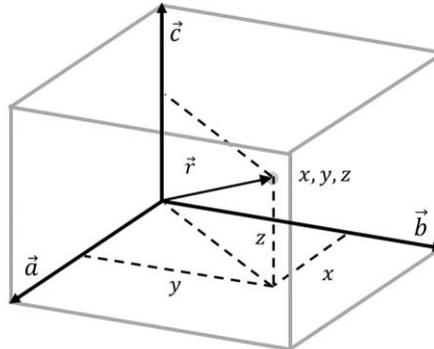


Abbildung 5: Zur Definition der Einheitszelle eines Kristalls mit den Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , Punktlage eines Objektes (als Kreis dargestellt) mit den fraktionellen Koordinaten x , y und z ; \vec{r} ist der Richtungsvektor vom Ursprung zum Punkt x, y, z .⁶³

Quasikristalle und aperiodische Kristalle folgen einer erweiterten mathematischen Definition, welche an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden soll. Aus mathematischer Sicht können aperiodische Strukturen als Ausschnitt höherdimensionaler periodischer Strukturen angesehen werden können.⁶⁹

1.2 Das Konzept der Symmetrie

Ein komplexes mathematisches Problem kann durch die Anwendung von Symmetrie erheblich vereinfacht werden. Wenn eine mathematische Funktion einer Symmetrie unterliegt, wird nur ein kleiner irreduzibler Teil des gesamten Definitionsbereichs benötigt, um die gesamte Funktion zu beschreiben (irreduzible Darstellung). Durch Anwendung der Symmetrie auf den irreduziblen Teil kann die gesamte Funktion erzeugt werden. Die Ausnutzung der Symmetrie reduziert, von einer Ausnahme abgesehen (Raumgruppe $P1$), die Anzahl der zu behandelnden Parameter in der kristallographischen Verfeinerung. Grundlage für die Symmetriellehre ist die Gruppentheorie.⁷⁰ Die Gruppentheorie ist ein Instrument, das dazu dient, Gruppen von Symmetrieeoperationen (siehe Kapitel 1.2.1) zu kategorisieren und einen systematischen Rahmen für die Anwendung der Symmetrie zu schaffen. Ein Satz von Symmetrieeoperationen des dreidimensionalen Festkörpers, bilden eine Gruppe, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Abgeschlossenheit einer Gruppe: Werden zwei Operationen verknüpft ergibt dies eine weitere Operation, welche selbst Bestandteil der Gruppe ist.
2. Einheit : Jede Gruppe enthält die sogenannte Einheitsoperation \hat{E} . Anwendung der Einheitsoperation auf eine beliebige Operation in der Gruppe, ergibt die Operation.
3. Inverses Element: Zu jeder Operation existiert eine inverse Operation, welche bei der Verknüpfung die Einheitsoperation ergibt.
4. Assoziativgesetz: Bei Vertauschung der Symmetrieeoperationen wird dasselbe Ergebnis erhalten.

Symmetrie ist ein universell anwendbares Konzept für eine mathematische Funktion. In der Chemie ist die Anwendung der Symmetrie in allen Bereichen zu finden. Insbesondere

in der *Quantenchemie*, der *Spektroskopie* und der *Kristallographie* ist die Symmetrie wichtig für die Beschreibung umfangreicher Probleme.⁷¹ In der Kristallographie dient das Symmetrieprinzip zum Verständnis und systematischen Behandlung einer Kristallstruktur und dient gleichzeitig als Hilfsmittel in der Strukturlösung und Verfeinerung in der Einkristallstrukturanalyse. Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie das Konzept der Symmetrie in dreidimensionalen Kristallstrukturen Anwendung findet. Unter Berücksichtigung aller möglichen Symmetrieeoperationen im dreidimensionalen Festkörper lassen sich unter Verwendung der Gruppentheorie 230 Raumgruppen ableiten. Eine Raumgruppe besteht aus einer definierten Menge von Symmetrieeoperationen, die die oben genannten vier Bedingungen erfüllen.

1.2.1 Symmetrieeoperationen

Im nachfolgenden Kapitel wird definiert, wie eine Symmetrieeoperation fungiert. Zu diesem Zweck wird eine Funktion f definiert, die die Koordinaten der Kristallstruktur darstellt. Anwendung eines Symmetrieeoperators \hat{O} auf die Funktion f erzeugt eine Funktion γ . Die Funktion f unterscheidet sich von der Funktion γ . Entsteht bei der Anwendung des Operators \hat{O} auf f wiederum die Funktion f , ist die Funktion gegenüber dem Operator invariant. Die Funktion f ändert sich durch einwirken von \hat{O} nicht. Für endliche Moleküle und periodische Festkörper im dreidimensionalen Raum können mathematisch eindeutige Symmetrieeoperatoren \hat{O}_{Sym} definiert werden. Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt, bilden diese Symmetrieeoperatoren verschiedene Gruppen, wodurch sich 32 Punktgruppen und 230 Raumgruppen ableiten lassen.⁶³ Moleküle und Kristallstrukturen können zu einer Symmetriegruppe zugeordnet werden, wenn bei Anwendung aller in der Gruppe enthaltenen Operationen keine Änderung an den Koordinaten oder Punktlagen auftreten.⁷¹ Für abgeschlossene finite Systeme wie Moleküle, können vier unterschiedliche Punkt-Symmetrieeoperationen in Form einer 3x3 Matrix definiert werden. Zu den Symmetrieeoperationen gehört die Inversion \hat{O}_I , die Drehachsen \hat{O}_D , Drehinversionsachsen \hat{O}_S , Spiegelung \hat{O}_m und die Einheitsoperation \hat{E} . Wenn die Inversionsoperation \hat{O}_I auf die Koordinaten (x, y, z) eines Atoms im kartesischen Koordinatensystem wirkt, werden die Koordinaten am Ursprung gespiegelt (Punktspiegelung), das Vorzeichen jeder Koordinate wird invertiert (Gleichung 2). Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Schwerpunkt des Moleküls.

Inversionsoperation \hat{O}_I

$$\hat{O}_I \equiv \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \hat{O}_I \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad (2)$$

Die Spiegelung an einer Ebene kehrt lediglich das Vorzeichen einer Koordinate um. Die Richtung des Normalenvektors der Ebene liegt in der Richtung $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ oder $(0,0,1)$. Wenn die Richtung des Normalenvektors $(0,0,1)$ ist, wird die z-Koordinate invertiert.

Spiegeloperation $\hat{O}_{m,c-Achse}$ an der a,b-Ebene

$$\hat{O}_{m,c-Achse} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \hat{O}_m \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \quad (3)$$

In periodischen infiniten Kristallen können neben den Punkt-Symmetrieeoperatoren, zusätzlich translationsbehaftete Symmetrieeoperationen definiert werden. Darunter zählt die Gleitspiegeloperation und die Schraubenoperation. Das Konzept einer

schraubenförmigen Achse oder einer gleitenden Spiegelebene besteht darin, dass die Periodizität in Kristallen durch die Kombination einer Drehung oder Spiegelung mit einer Verschiebung um Einheiten der Basisvektoren erklärt wird. Neben der gewöhnlichen Matrizendarstellung der Punkt-Symmetrieoperation benötigt es drei weitere Korrekturvektoren, den Gleitvektor \vec{G} , den Schraubenvektor \vec{S} und den Lagenvektor \vec{L} . Der Lagenvektor wird über die Position des betrachteten Symmetrieelementes bezogen auf das Koordinatensystem definiert. Der Schrauben- und Gleitvektor berücksichtigt die Translation bei einer Dreh- oder Spiegeloperation in Einheiten der Basisvektoren. Eine c-Gleitspiegelebene in der a,c-Ebene invertiert das Vorzeichen der fraktionellen y-Koordinate des Atoms und führt eine Translation entlang des Gleitvektors \vec{G} in Richtung des \vec{c} -Basisvektors durch. Die Länge der Translation beträgt die Hälfte der Länge des Basisvektors \vec{c} (siehe Gleichung 4, Abbildung 6).

c-Gleitspiegelebene in der a,c-Ebene:

$$\hat{O} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \vec{G} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z + 1/2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Im zweidimensionalen Fall können 17 Ebenengruppen abgeleitet werden. Diese berücksichtigen zusätzlich zu den bisher erwähnten Punkt-Symmetrieoperationen, eine Gleitspiegelebene. Die 5-zählige Symmetrieoperation findet in Gruppen mit translationsbehafteten Symmetrieelementen im Gegensatz zu molekularen Punktgruppen keine Berücksichtigung.⁷² Diese Operation ist nicht mit einem drei dimensional periodischen Aufbau vereinbar. Im dreidimensionalen Fall können insgesamt 230 Raumgruppen abgeleitet werden. Die Darstellung der zugehörigen Symmetrieelemente einer Raumgruppe unterliegt der Definition der IUCr (siehe Abbildung 7).

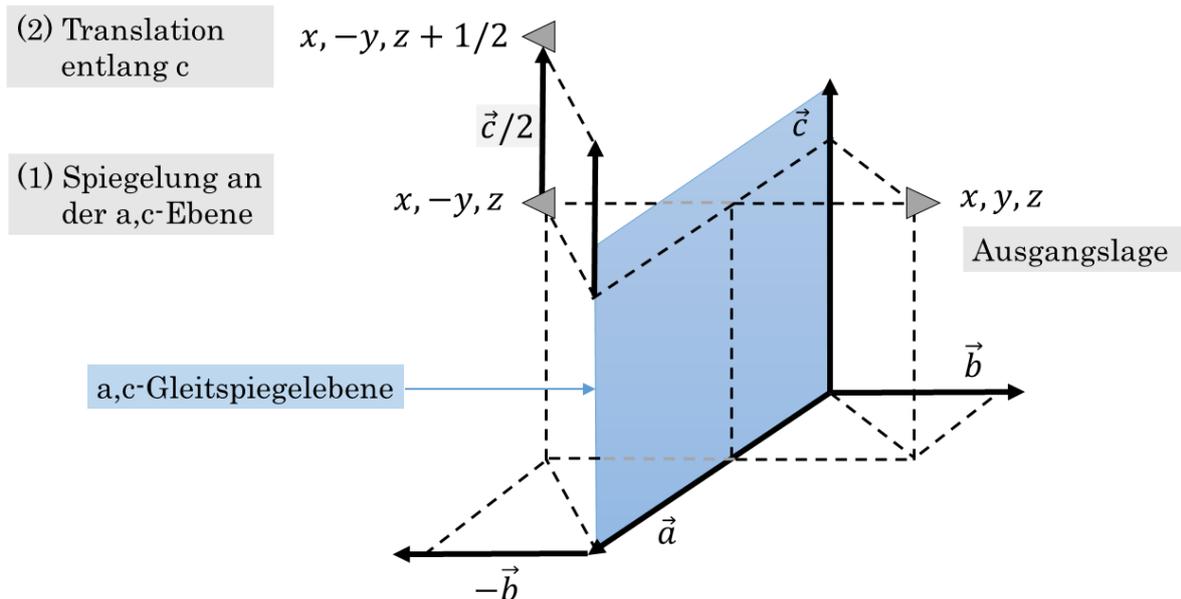


Abbildung 6: Darstellung einer c-Gleitspiegeloperation am grauen Dreieck an der Position x,y,z ; gestrichelte Linien sind Hilfslinien (1) Anwendung der Spiegeloperation an einer a,c-Ebene erzeugt gespiegeltes Dreieck an der Position $x,-y,z$; (2) Translation um den Gleitvektor (kürzerer schwarzer Pfeil) in Richtung der c-Achse um $c/2$ erzeugt den Punkt $x,-y,z+1/2$.

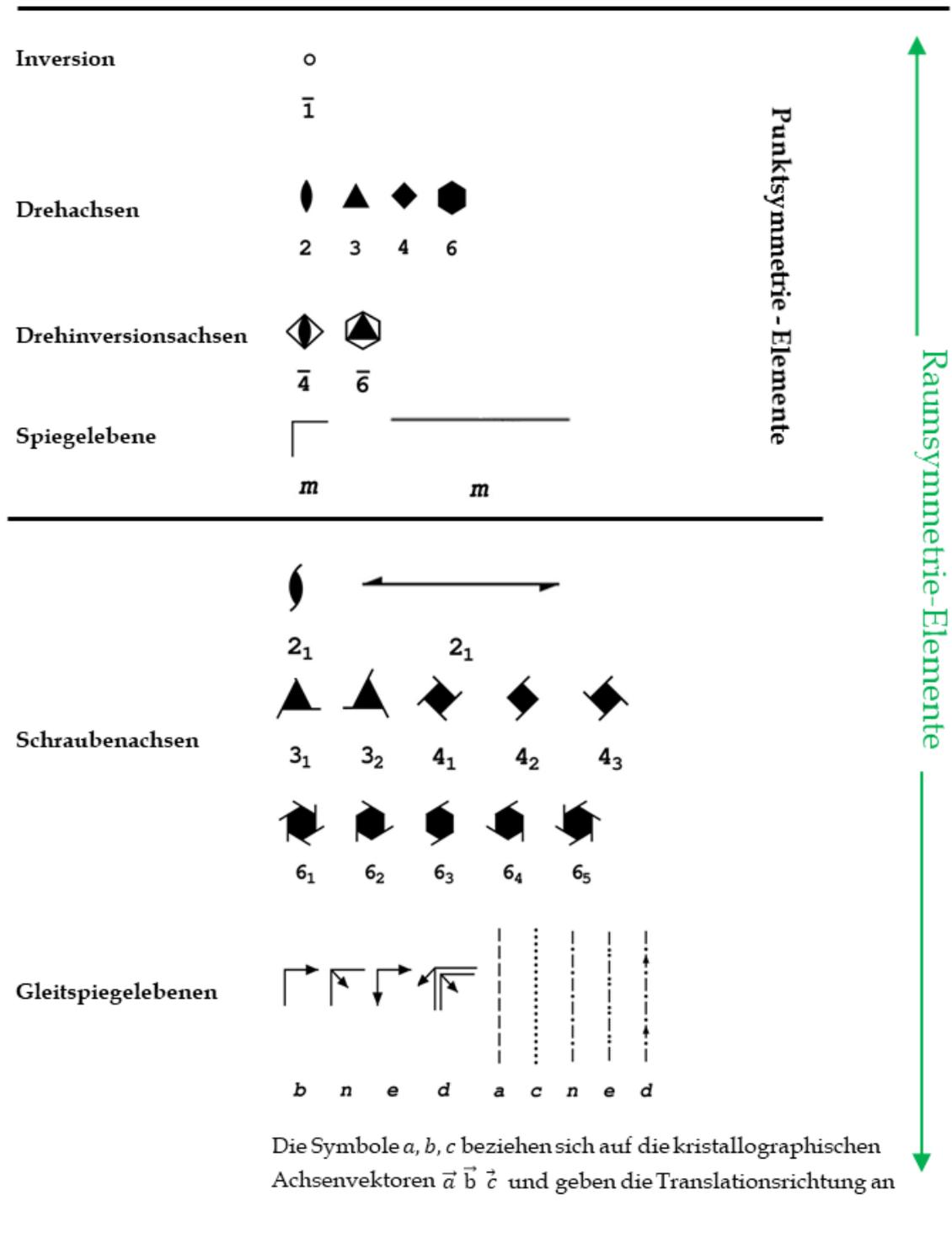


Abbildung 7: Zusammenstellung aller wichtigen kristallographischen Symmetrieeoperatoren und deren Darstellung in den Tabellenwerken der IUCr.⁷³

1.2.2 Kristallklassen

Es können insgesamt 32 verschiedene kristallographische Punktgruppen definiert werden, welche mit dem dreidimensionalen Aufbau eines Kristalls in Deckung zu bringen sind. Jede besteht aus einer definierten Menge von Punkt-Symmetrieelementen und genügt den Voraussetzungen einer Gruppe. Alle Punkt-Symmetrieelemente schneiden sich in einer Punktgruppe in einem ausgezeichneten Punkt. Aus diesem Grund wird auch die Vorsilbe "Punkt" der Symmetriegruppe verwendet. Dieser Punkt ist in der Betrachtung eines Moleküls immer der Massenschwerpunkt. Zur Notation von Punktgruppen werden Schönflies-Symbole, welche vorwiegend im Bereich der Molekülsymmetrien Anwendung finden, und die Herman-Mauguin-Symbole, welche besonders in der Kristallographie entscheidende systematische Vorteile aufzeigen, verwendet. Zur Bestimmung der Punktgruppe nach der Herman-Mauguin-Notation wird ein Achsenkreuz, welches abhängig vom zu betrachtenden Kristallsystem (siehe Kapitel 1.3) ist, benötigt. Die Symmetrieelemente der Gruppe sind in der Reihenfolge der Blickrichtungen auf das Kristallsystem angegeben (Tabelle 1).⁶²

Tabelle 1: Zusammenfassung Blickrichtung der Kristallklassen in Abhängigkeit von den Kristallsystemen in Einheiten oder Summe der Basisvektoren [1,0,0], [0,1,0] und [0,0,1].

Kristallsystem	Blickrichtung - Vektor 1, 2, 3	Kristallographische Punktgruppen
Triklin	-	$\bar{1}$
Monoklin	[010] (\vec{b})	2/m, m, 2
Orthorhombisch	[100] (\vec{a}), [010] (\vec{b}), [001] (\vec{c})	mmm, mm2, 222
Trigonal	[001] (\vec{c}), [100] (\vec{a}), [210]	$\bar{3}m$, 3m, 32, 3, 3
Hexagonal	[001] (\vec{c}), [100] (\vec{a}), [210]	6/mmm, 6m2, 6mm, 622, 6/m, 6, 6
Tetragonal	[001] (\vec{c}), [100] (\vec{a}), [110]	4/mmm, 42m, 4mm, 422, 4/m, 4, 4
Kubisch	[100] (\vec{c}), [111], [110]	m3m, 43m, 432, 2/m 3, 23

1.2.3 Die 230 Raumgruppentypen

Die 230 Raumgruppentypen können durch Anwendung der Gruppentheorie auf die Punktsymmetrieelemente und die zusätzlichen translatorischen Symmetrieelemente zusammengefasst in Abbildung 7 abgeleitet werden. In diesen Symmetriegruppen werden die Symmetrieeigenschaften von dreidimensional periodischen Kristallstrukturen beschrieben. Im engeren Sinne wird von einer *Raumgruppe* erst gesprochen, wenn neben der Symmetrie auch die Basisvektoren der EZ bekannt sind. Andernfalls werden diese als *Raumgruppentypen* bezeichnet. In den Tabellen der IUCr (International Tables Volume A: Space Groups der IUCr) können alle Symmetriebeziehungen einer beliebigen Raumgruppe betrachtet werden. Die Herman-Mauguin-Notation dient zur systematischen Benennung einer Raumgruppe. Die Benennung der Raumgruppen nach Schönflies hat keine Verwendung in der Kristallographie, da diese Notation keine konkrete Systematik aufweist, sondern vielmehr die Raumgruppen durchnummeriert. Die in der CSD häufigste Raumgruppe ist, mit 34,5 % Anteil in der Datenbank, $P2_1/c$ (Stand 2017). Die Notation einer Raumgruppe beginnt mit der Abkürzung für einen der 14 Bravais-Gittertypen (P, I, F, A, B, C; Kapitel 1.4). Diese werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt. Anschließend folgt die Bezeichnung der Symmetrieelemente entlang der Blickrichtung aus Tabelle 1. Ein sehr

wichtiges Konzept, das an dieser Stelle kurz erwähnt werden sollte, ist das der *asymmetrischen Einheit*. Die Kristallstruktur kann mit dem Wissen über die Elementarzelle und der gesamten Symmetrieeinformation einer Raumgruppe allein mit dieser Volumeneinheit konstruiert werden. Durch Anwendung der Symmetrie auf diese Volumeneinheit kann die EZ konstruiert werden.

1.3 Kristallsysteme

Die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} der Elementarzelle definieren das grundlegende Achsensystem einer Kristallstruktur (siehe Abbildung 8, Tabelle 2). Im Prinzip lassen sich unendlich viele Möglichkeiten von Basisvektoren für die Beschreibung derselben Kristallstruktur finden. Die Anwendung von Symmetrie im Festkörper benötigt die Festlegung eines zu den Symmetrieelementen passenden Achsensystems. Es können insgesamt sieben unterschiedliche Kristallsysteme mit verschiedenen metrischen Relationen der Basisvektoren definiert werden. Jede Kristallstruktur kann zu einem der sieben Achsensysteme zugeordnet werden.⁶²

Tabelle 2: Die Kristallsysteme mit zugehöriger metrischen Relation.

Kristallsystem	Metrik	
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Um die Koordinaten eines Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem darzustellen, müssen aus den Werten a , b , c , α , β und γ die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} berechnet werden. Insbesondere zur Visualisierung eines Moleküls wird dieser Zusammenhang benötigt. Auch zur quantenmechanischen Optimierung einer experimentellen Molekülstruktur werden i. d. R. kartesische Koordinaten verwendet.⁶ Aus den fraktionellen Koordinaten x , y und z können mit der Matrix \mathbf{M} die kartesischen Koordinaten X , Y und Z berechnet werden (Gleichung 5 und 6). Die Determinante der Matrix \mathbf{M} ergibt zudem das Zellvolumen. Die Konvention zur Definition von \mathbf{M} ist, dass die a -Achse mit dem ersten Basisvektor des kartesischen Koordinatensystems übereinstimmt.

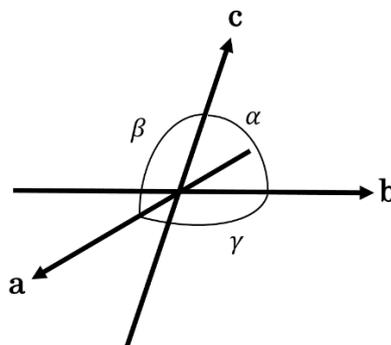


Abbildung 8: Definition der Winkel α, β, γ im Achsenkreuz der Basis a, b und c .^{62, 63}

M-Matrix zur Berechnung kartesischer Koordinaten aus fraktionellen Koordinaten

$$M = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cdot \cos(\gamma) & b \cdot \sin(\gamma) & 0 \\ c \cdot \cos(\beta) & c \cdot g & c \cdot \sqrt{\sin^2(\beta) - g^2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

mit

$$g = \frac{\cos(\alpha) - \cos(\gamma) \cos(\beta)}{\sin(\gamma)} \quad (6)$$

Anwendung der Matrix M auf die fraktionellen Koordinaten (x,y,z) liefert die kartesischen Koordinaten (X,Y,Z). Im Fall das die a-, b- und c-Achse orthogonal aufeinander stehen, wird M zur Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen $M_{11} = a$, $M_{22} = b$ und $M_{33} = c$. Zur Berechnung der kartesischen Koordinaten muss in diesem Fall jede fraktionelle Koordinate mit der Länge der zugehörigen Achse multipliziert werden (z. B.: $X = x \cdot a$; Gl. 7).

Anwendung von M zur Berechnung der kartesischen Koordinate X

$$X = a \cdot x + b \cdot \cos(\gamma) \cdot y + c \cdot \cos(\beta) \cdot z \quad (7)$$

1.4 Die Bravais-Gitter

Auguste Bravais (1811*-1863†) definierte die Anzahl der Möglichkeiten, ein dreidimensionales translatorisches Gitter zu konstruieren, das aus punktförmigen Objekten besteht.^{64, 66} Ein Gitter ist ein fiktives Konstrukt zum Verständnis des Aufbaus eines Kristalls. Für jedes Kristallsystem kann ein primitives Bravais-Gitter definiert werden, welches die kleinste Einheit des Gitters der Kristallstruktur darstellt (Abkürzung P). Die zugehörige kleinste Volumeneinheit des Bravais-Gitters wird als Bravais-Zelle bezeichnet. Im primitiven Gitter liegt an jeder Ecke der Bravais-Zelle ein Gitterpunkt vor. Symmetrieelemente des Kristalls müssen mit der Bravais-Zelle im Einklang sein, wodurch es in bestimmten Fällen notwendig wird längere Achsen zu wählen. Das Volumen dieser neuen Zellen vergrößert sich um einen ganzzahligen Faktor im Vergleich zur vorherigen Zelle. Überdies handelt es sich nicht mehr um ein primitives Gitter, da einige Gitterpunkte auf den Kantenmitten und Flächenmitten liegen. Dadurch lassen sich insgesamt 14 Translationsgitter ableiten, die 14 Bravais-Gitter. Man unterscheidet zwischen A, B und C zentrierten Zellen, welche ein um den Faktor zwei größeres Volumen zur primitiven Zelle aufweisen (2-fach primitiv). A, B oder C bezieht sich dabei auf die Gitterbasisvektoren der Bravais-Zelle. Eine A-Zentrierung bedeutet, dass ein zusätzlicher Gitterpunkt in der b,c-Ebene auftritt. Darüber hinaus können auch innenzentrierte I-Zellen mit einem zusätzlichen Gitterpunkt in der Mitte der Bravais-Zelle und flächenzentrierte F-Zellen definiert werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Die 14 Bravais-Zellen zur Konstruktion der Bravais-Gitter.

Kristallsystem	Bravais-Zellen				
Triklin	aP				P -> primitive Zelle
Monoklin	mP		mC		C -> flächenzentrierte Zelle (c-Achse senkrecht zur Ebene)
Orthorhombisch	oP	oI	oC	oF	I -> innenzentrierte Zelle
Tetragonal	tP	tI			F -> allseits flächenzentrierte Zelle
Trigonal	hP	hI	(rP)		
Hexagonal					
Kubisch	cP	cI	cF		

1.5 Das reziproke Gitter

Das reziproke Gitter ist ein geometrisches Konstrukt und dient im Wesentlichen zur Beschreibung von Ebenen-Scharen im realen Kristall.⁶³ Im Kapitel 3 zur kinematischen Streutheorie wird dem *reziproken Raum* eine physikalische Bedeutung zuteil, über die Fourier-Transformation der periodischen Elektronendichte der Kristallstruktur. Es kann gezeigt werden, dass die Beugung eines Röntgen-Photons vereinfacht als eine Reflexion an einer Ebenen-Schar betrachtet werden kann. Aus diesem Grund ist der reziproke Raum ein Hilfsmittel für das *geometrische Verständnis eines Beugungsexperiments*. Der Strukturfaktor ist eine Funktion des Streuvektors \vec{q} , welcher Teil des reziproken Raums ist (Kapitel 3, kinematische Streutheorie). Aus der Streutheorie resultiert, dass der Streuvektor \vec{q} die konstruktive Interferenzbedingung in kristalliner Materie ausschließlich für diskrete Werte erfüllt. Es kann ein Gitter konstruiert werden, welches von \vec{q} abhängt. Dieses Gitter wird als reziprokes Gitter bezeichnet und kann ebenfalls durch geometrische Überlegungen direkt aus dem realen Gitter des Kristalls konstruiert werden. Mithilfe der *Millerschen Indizes* (h,k,l) können die Punkte des reziproken Gitters benannt werden. Das reziproke Gitter wird durch drei Gittervektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* definiert. Diese können direkt aus den realen Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} berechnet werden (Gleichung 8, Abbildung 9). Das Produkt im Nenner $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ entspricht dem Volumen der EZ, die durch \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} aufgespannt wird.^{62, 74}

Zusammenhang der reziproken und der realen Basisvektoren

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (8)$$

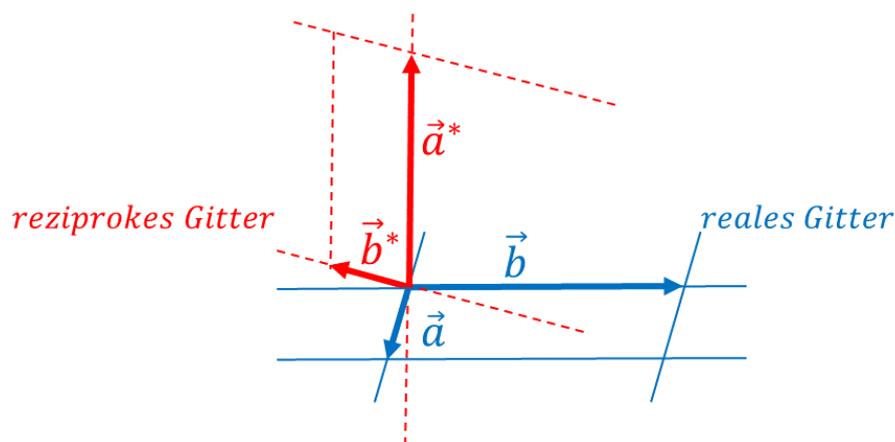


Abbildung 9: Zwei dimensionale Darstellung des realen Gitters und des reziproken Gitters, während im realen Gitter die Länge $|\vec{b}|$ größer als $|\vec{a}|$ ist, ist im reziproken Raum dieser Zusammenhang genau umgekehrt und $|\vec{b}^*|$ ist kleiner als $|\vec{a}^*|$.

1.5.1 Ewald-Konstruktion

Die Ewald-Konstruktion verwendet das reziproke Gitter für ein konkretes geometrisches Verständnis des Beugungsexperiments an Einkristallen.^{75, 76} In der Konstruktion wird das reziproke Gitter und die Wellenlänge berücksichtigt. Ziel der Konstruktion ist es zu erklären, unter welchen geometrischen Bedingungen eine Reflexionsbedingung erfüllt

wird. Zum prinzipiellen Verständnis genügt eine zwei dimensionale Darstellung, der *Ewald-Kreis*. Der Kreis schneidet den Ursprung des reziproken Gitters. Bei Rotation des Kristalls dreht sich das reziproke Gitter ebenfalls um den Ursprung. Der Radius des Ewald-Kreises ist der Kehrwert der Wellenlänge. Befindet sich ein Gitterpunkt (h,k,l) auf der Ewald-Kugel ist die Bedingung der konstruktiven Interferenz erfüllt und ein Reflex kann theoretisch detektiert werden. Die Länge des Streuvektors \vec{q}_{hkl} ist gleich dem reziproken Netzebenenabstand $1/d_{hkl}$. Die Reflexionsbedingung ist nach Bragg erfüllt wenn Gleichung 9 erfüllt ist.¹⁰

Bragg-Gleichung

$$\sin(\Theta) = \frac{|\vec{q}_{hkl}|}{2} \cdot \lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (9)$$

In Abbildung 10 und 11 kann die Reflexionsbedingung nach Gleichung 9 qualitativ nachvollzogen werden. Dargestellt sind die Impulsvektoren \vec{k}_s und \vec{k}_i mit der Länge $1/\lambda$ und der Streuvektor \vec{q}_{hkl} . Der eingeschlossene Winkel zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_s beträgt 2θ . Anwendung der Winkelgesetze auf den Winkel θ liefert Gleichung 9.

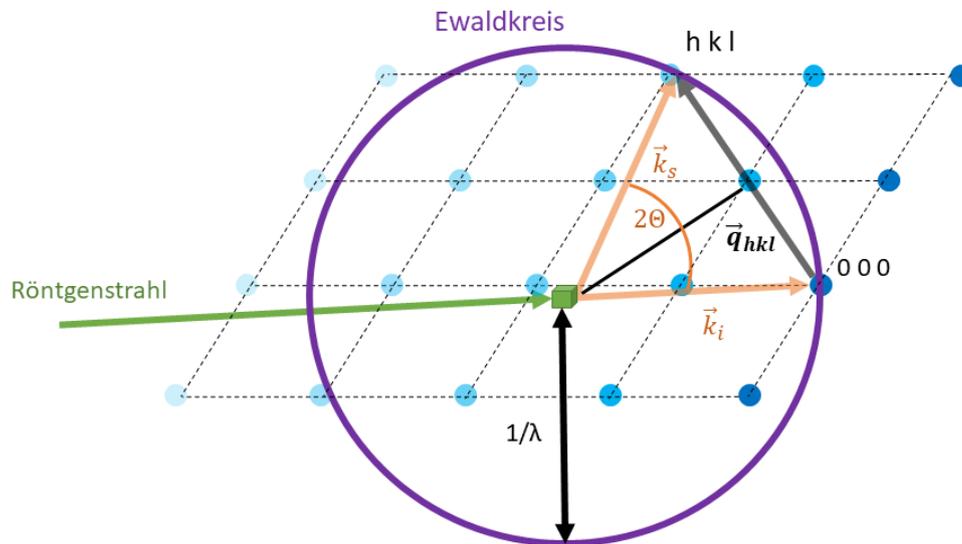


Abbildung 10: Darstellung zum Ewald-Kreis, zwei dimensionale Darstellung eines Beugungsexperimentes, Schneidet der Punkt h,k,l des reziproken Gitters den Ewald-Kreis wird die Reflexionsbedingung nach Bragg erfüllt.

Die Ewald Konstruktion hat direkte Verwendung zur Berechnung einer Messstrategie zur experimentellen Datensammlung von Reflexen.⁷⁷ Bei bekannter Orientierungsmatrix des Kristalls können gezielt Punkte des reziproken Gitters anhand der Ewald-Konstruktion in Reflexionsstellung gebracht werden. Mehrere Punkte des reziproken Gitters können gleichzeitig die Ewald-Kugel schneiden, wodurch die Detektion mit einem Flächendetektor in Beugungsexperimenten einen gravierenden Zeitgewinn mit sich bringt im Vergleich zu Punktzählern.

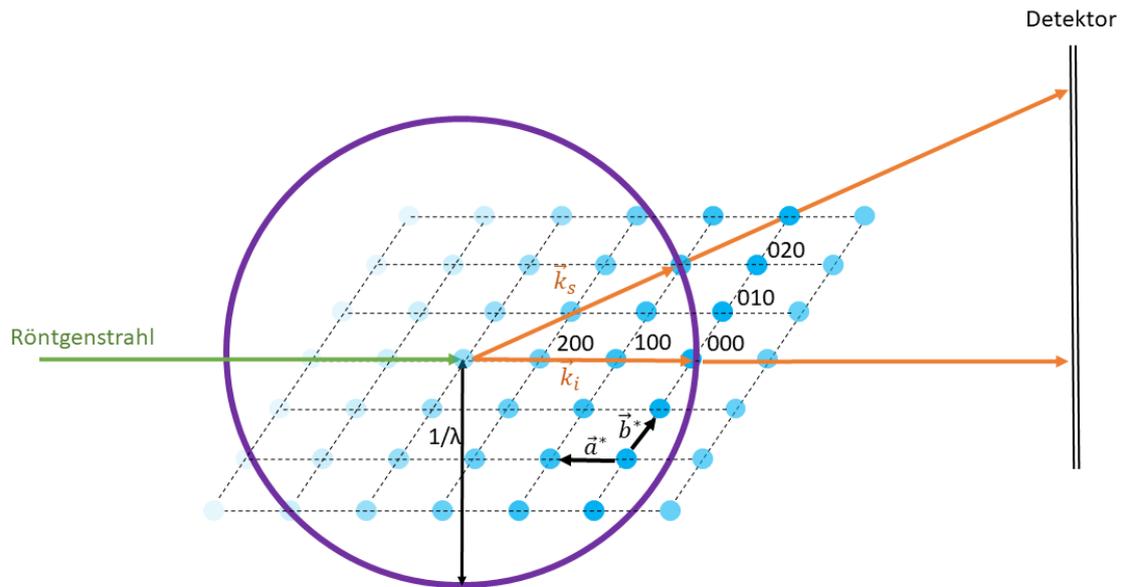


Abbildung 11: Darstellung zum Ewald-Kreis, zwei dimensionale Darstellung eines Beugungs-experimentes; das reziproke Gitter wird vereinfacht nur Ausschnittsweise dargestellt.

1.5.2 Laue-Klassen

Die Laue-Klassen dienen zur Auswertung der Symmetrie im intensitätsgewichteten reziproken Gitter, d.h. dem Beugungsbild (Tabelle 4). Die Symmetrie des Beugungsmusters enthält in zentrosymmetrischen Raumgruppen ein Inversionszentrum. Das Friedelsche Gesetz besagt, dass die Intensitäten von hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ identisch sind.⁶² Dadurch reduzieren sich die Möglichkeiten von Symmetriegruppen im reziproken Raum von 32 kristallographischen Punktgruppen auf 11 Laue Gruppen. Die Laue Gruppe wird unter anderem bei der Skalierung von Beugungsdaten in Programmen wie *sadabs* verwendet.⁷⁸

Tabelle 4: Die Laue-Klassen.

Kristallsystem	Laue-Klassen
Triklin	$\bar{1}$
Monoklin	2/m
Orthorhombisch	mmm
Trigonal	-3m, -3
Hexagonal	6/mmm, 6/m
Tetragonal	4/mmm, 4/m
Kubisch	m-3m, m-3

Das Friedelsche Gesetz ist in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen wegen der anomalen Streuung gebrochen.⁶² Im Beugungsbild ist die strenge Inversionssymmetrie gebrochen. Für enantiomerenreine Verbindungen, die ausschließlich in nicht-zentrosymmetrischen Sohncke-Raumgruppen kristallisieren, kann auf diese Weise die absolute Konfiguration bestimmt werden.⁷⁹⁻⁸² Da dieses Thema, der anomalen Dispersion, im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft behandelt werden soll, wird auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.^{83, 84}

2. Röntgenstrahlung

Mit der Entdeckung "neuer Art von Strahlen" im November 1895 in Würzburg leitete Wilhelm Conrad Röntgen ein technologisches Zeitalter ein.⁸⁵ Seine Entdeckung wurde 1901 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die zu diesem Zeitpunkt unbekannte Strahlung X wies erstaunliche Merkmale auf, die sich von bisher bekannter Strahlung signifikant unterscheiden. Sie durchleuchtet leicht das Gewebe eines Menschen, aber weniger die Knochen. Dies wird bis heute als Bildgebungsverfahren in der Medizin eingesetzt.⁸⁶ Die Röntgentechnologie hat sich in allen Bereichen der Medizin, Chemie, Physik und Biologie etabliert. Neben der (tomographischen) Bildgebung wird die Röntgenstrahlung auch in spektroskopischen Untersuchungen intensiv verwendet.⁸⁷ Darunter zählt zum Beispiel die Röntgenabsorptions- oder Photoelektronen-Spektroskopie.^{88, 89} Die Energie der Röntgenstrahlung reicht aus, um Atome durch die Entfernung eines Elektrons der inneren Schale zu ionisieren. Da die Orbitalenergie der Schale atomspezifisch ist, kann Röntgenstrahlung für qualitative und quantitative analytische Methoden verwendet werden.

Beugung und Streuung von Röntgenstrahlung an Materie ist ein weiterer Anwendungsbereich zur Strukturaufklärung.⁶² Der Hintergrund für diese Anwendung ist, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der Größenordnung der interatomaren Abstände liegt. Die Röntgenquelle muss in diesem Fall spezifische Anforderungen erfüllen, um für ein Beugungsexperiment am Einkristall verwendet werden zu können. Der Röntgenstrahl benötigt eine optische Fokussierung mit einem definierten Strahldurchmesser am Fokuspunkt. Dieser liegt je nach Strahlungsquelle im Bereich von mehreren hundert Mikrometern. Die Photonenflussdichte der Röntgenquelle bestimmt neben der Kristallqualität und den im Kristall enthaltenen Atomen die Intensität der Reflexe. Grundsätzlich sollte der Photonenfluss maximiert werden, um ein hohes Intensitäts-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Aufgrund von Strahlungsschäden am Kristall bei hohen Photonenflussdichten, z.B. am Synchrotron, ist diese Aussage jedoch nicht allgemein gültig.^{90, 91} Darüber hinaus wird in der Einkristallstrukturanalyse monochromatische Röntgenstrahlung verwendet, um scharfe Reflexe beobachten zu können (siehe Kugeldurchmesser Ewald-Kugel Kapitel 1.5.1; Ausnahme sogenannte "Pink-Beam"-Experimente⁹²). Mit der Zeit entwickelten sich verschiedene Methoden zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. In diesem Kapitel werden zwei grundlegend unterschiedliche physikalische Wege beschrieben Röntgenstrahlung zu erzeugen. Ziel der Entwicklung der Methoden ist es, die genannten Anforderungen zu optimieren.

2.1 Die Röntgenröhre

Die ursprüngliche Variante zur Erzeugung von Röntgenstrahlung ist der Beschuss eines Metalls im Vakuum mit Elektronen. In der klassischen Röntgenröhre, entwickelt im Jahr 1912 von Coolidge, wird dieses Verfahren umgesetzt (Abbildung 12).^{62, 93} Eine aus Wolfram bestehende Glühkathode wird über eine Wechselspannung auf mehrere tausend Grad Celsius erhitzt, wodurch eine Elektronenwolke auf der Oberfläche entsteht (Wolfram circa 2000 °C). Die Heizspannung reduziert die charakteristische Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Material der Kathode. Eine Beschleunigungsspannung liegt zwischen der geheizten Kathode und der Anode an und beträgt in der Regel zwischen 1 kV bis 150 kV. Die Elektronen treffen mit einer kinetischen Energie von 1 keV bis 150 keV auf die Oberfläche der Anode. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe von elektrischen Bauteilen (wie dem Wehnelt-Zylinder) auf eine kleine Fläche von 0,5 bis 1,0 x 10 mm auf die Anode

2. Röntgenstrahlung

aufgebracht. Durch den Aufprall wechselwirken die Elektronen mit dem Atom des Anodenmaterials auf verschiedene Art. Zum einem werden die Elektronen im Coulomb-Feld der Kerne abgebremst. Hierdurch wird die kinetische Energie der Elektronen reduziert, wodurch energieerhaltend Röntgenstrahlung emittiert wird. Diese Art der Röntgenstrahlung, welche im Wesentlichen von der Beschleunigungsspannung und Stromstärke abhängt, wird als *Bremsstrahlung* bezeichnet. Die kleinste Wellenlänge, die in der Röntgenröhre durch Bremsstrahlung emittiert wird, λ_{min} berechnet sich über die Beschleunigungsspannung U (Gleichung 10).⁹⁴

λ_{min} Wellenlänge aus einer Röntgenröhre

$$\lambda_{min} = \frac{c \cdot h}{e \cdot U} \quad (10)$$

Wird dagegen ein Elektron des Metallatoms der Anode aus einer energetisch tiefliegenden K- oder L-Schale herausgeschlagen, entsteht die für die Kristallographie wichtige *charakteristische* Röntgenstrahlung. Ein Elektron wandert von der energetisch höheren L-Schale in die K-Schale. Bei diesem Prozess wird Energie in Form einer bestimmten Wellenlänge frei. Die emittierte Strahlung wird als K_{α} -Strahlung bezeichnet.⁹⁴

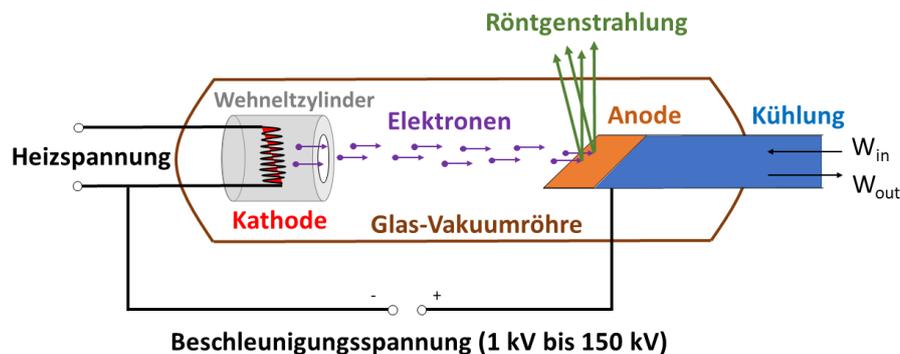


Abbildung 12: Aufbau einer Röntgenröhre, von der Kathode emittierte Elektronen werden über eine definierte Spannung beschleunigt und kollidieren mit der Anode, wodurch Röntgenstrahlung entsteht.

Wenn ein Elektron von der energetisch höher liegenden M-Schale in die K-Schale wandert, wird die Strahlung als K_{β} -Strahlung bezeichnet (Abbildung 13). Die Energieniveaus zur einer gegebenen Hauptquantenzahl (siehe Kapitel 4 Quantentheorie) weisen diskrete Werte auf und sind für jedes Atom individuell. Aus diesem Grund ist die charakteristische Strahlung atomspezifisch. Die charakteristische Strahlung ist im Hinblick auf das Emissionsspektrum signifikant intensiver als die Bremsstrahlung und eignet sich für die Einkristallstrukturanalyse. Häufige Anodenmaterialien sind Kupfer ($\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1,54184 \text{ \AA}$), Molybdän ($\lambda_{MoK_{\alpha}} = 0,71073 \text{ \AA}$) und Silber ($\lambda_{AgK_{\alpha}} = 0,56160 \text{ \AA}$).⁹⁵ Im Röntgenemissionsspektrum fällt zusätzlich auf, dass die K_{α} -Linie weiter aufgespalten ist. Der Hintergrund dieser Aufspaltung ist die Spin-Bahn-Kopplung, bei der die Entartung der Niveaus einer Hauptquantenzahl aufgehoben wird. Über die *Russell-Saunders-Kopplung* können die charakteristischen Niveaus erklärt werden.⁹⁶ Das charakteristische Röntgenspektrum weist daher eine feine Struktur auf.⁹⁴

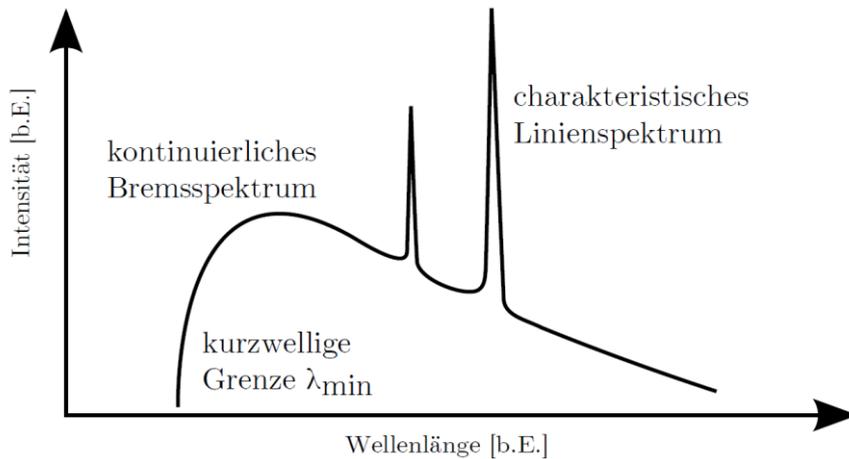


Abbildung 13: Qualitatives Röntgenspektrum einer Röntgenröhre; charakteristisches Linienspektrum und kontinuierliches Bremsspektrum.⁹⁴

Die Feinstruktur der charakteristischen K_{α} -Strahlung hat auf die Messung in der Röntgenbeugung keinen signifikanten Einfluss, da sich die Wellenlängen nur geringfügig unterscheiden (Bsp.: Kupfer: $K_{\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$ und $K_{\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$). Erst bei hohen Messwinkeln 2θ macht sich die Feinstruktur der K_{α} -Strahlung bemerkbar, indem eine Aufspaltung der Reflexe beobachtet werden kann. Dies muss insbesondere in Ladungsdichtestudien berücksichtigt werden. Das Hauptproblem der Standard-Röntgenröhre besteht darin, dass 95 % der kinetischen Energie der eintreffenden Photonen durch inelastische Kollisionen in Wärme umgewandelt werden. Der auf die Anode fokussierte Strahl erzeugt auf einem Bereich von 1 mm^2 hohe Temperaturen, sodass die Leistung reduziert werden muss, um Schäden am Anodenmaterial zu reduzieren. Die Wärme muss über ein Kühlsystem abgeführt werden, welches jedoch nur einen begrenzten Wirkungsgrad aufweist. Um die Wärmebelastung an einem bestimmten Punkt zu reduzieren, wurde in den 1960er Jahren erstmals die Drehanode eingesetzt.⁹⁴ Durch Rotation des Anodenmaterials wandert der fokussierte Strahl über die Oberfläche, so dass er nicht an einem einzigen Punkt die erhebliche Wärmebelastung erzeugt. Hierdurch wird die Wärmeabfuhr erleichtert und es können deutlich höhere Photonenflussdichten erzielt werden. Eine neuartige Methode ist die Verwendung von flüssigem Anodenmaterial. Dies wurde in Form eines MetalJet getestet und erfolgreich in Diffraktometer eingebaut.^{97, 98}

2.2 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung wird durch die Beschleunigung geladener Teilchen in einem Magnetfeld erzeugt.⁹⁴ In einer Synchrotron-Röntgenquelle bewegen sich zeitlich getaktet Bündel aus Elektronen oder Positronen auf einem kreisförmigen Orbit mit annähernder Lichtgeschwindigkeit. Um die kreisförmige Bewegung der Elektronen zu ermöglichen benötigt es einen Speicherring, welcher in der Regel einen Umfang von einigen hundert Metern bis wenigen Kilometern aufweist. Die Elektronen bewegen sich im Vakuum durch diesen Ring, der selbst aus verschiedenen gepolten Magnetsystemen aufgebaut ist. Durch gezielte Magnetfelder werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen und die Form des Bündels der Elektronen kann zusätzlich beeinflusst werden. Gemäß den Maxwell-Gleichungen strahlt ein geladenes Teilchen bei Richtungsänderung des Impulses elektromagnetische Wellen aus (*Synchrotronstrahlung*). Das bedeutet, dass die

Elektronen auf der Kreisbahn eines Synchrotrons permanent elektromagnetische Strahlung senden. Diese Strahlung wird jedoch in modernen Synchrotrons der 3. und 4. Generation nicht primär für Experimente verwendet. Sehr intensive Röntgenstrahlung wird erzeugt, indem die geladenen Teilchen zusätzlich auf der Kreisbahn weiteren Oszillationen in Wiggler und Undulatoren ausgesetzt werden. Diese Objekte bestehen prinzipiell aus alternierend aufgestellten Permanentmagneten wodurch die geladenen Teilchenbündel zur Schwingung angeregt werden. Daraus resultiert sehr intensive Röntgenstrahlung. Die Synchrotronstrahlung unterscheidet sich von Laborquellen in einigen Aspekten aus Sicht der chemischen Kristallographie signifikant. Der Röntgenstrahl, welcher im Undulator eines Synchrotrons erzeugt wird, ist polychromatisch und gleichzeitig sehr intensiv, sowie brillant. Über einen Monochromator kann eine beliebige Wellenlänge selektiv ausgewählt werden. Die Röntgenstrahlung ist, aufgrund einer definierten Ebene in der die Elektronenbündel im Undulator oszillieren, linear polarisiert.⁹⁴ Insbesondere in der Datenreduktion muss die Polarisation berücksichtigt werden. Die Qualität der Röntgenstrahlung eines Synchrotrons zeichnet sich besonders über die *Brillanz* aus (Gleichung 11).⁹⁹ Besonders Synchrotronquellen der vierten Generation weisen eine ausgezeichnete Brillanz auf. Die Brillanz ist eine Größe, die die wesentlichen Strahlparameter, zur Beurteilung der Strahlqualität berücksichtigt:

1. Die Anzahl von erzeugten Photonen pro Sekunde
2. Die horizontale und vertikale Divergenz des Röntgenstrahls (Milliradian; mrad)
3. Querschnittsfläche des Röntgenstrahls (Quadratmillimeter, mm²)
4. Spektrale Reinheit: Anzahl der Photonen in einer Bandbreite (BW) von 0,1 % der zentralen Wellenlänge oder Frequenz, die zur Intensität des Strahls beitragen

$$\text{Brilliance} = \frac{\text{Photonen/Sekunde}}{(\text{mrad})^2 \cdot (\text{mm})^2 \cdot (0,1\% \text{BW})} \quad (11)$$

Je größer die Brillanz einer Röntgenquelle ist, desto höher ist die Konzentration von Photonen einer gewünschten Wellenlänge in einem Punkt. Besonders für Anwendungen in der Mikroskopie ist eine brillante Röntgenquelle für genaue Abbildung von ausschlaggebender Bedeutung. Synchrotrons der dritten Generation weisen im Vergleich zu einer Drehanode bei der K_α Wellenlänge eine um die zehnfache höhere Größenordnung in der Brillanz auf.¹⁰⁰

3. Die kinematische Streutheorie

Die Theorie der kinematischen Streuung bildet die physikalische Grundlage für die nicht-resonante Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie.¹⁰¹ Sie wird benötigt, um die gemessenen Intensitäten der Reflexe im Beugungsbild zu interpretieren und zu beschreiben. Die Theorie der kinematischen Streuung bildet die Grundlage für die Bestimmung der Kristallstruktur in Röntgenbeugungsexperimenten. Aus historischer Sicht haben sich zwei grundlegend unterschiedliche Ansätze zur Behandlung elastischer Kollisionen von Photonen mit Materie entwickelt. Neben der kinematischen Streutheorie etablierte sich die *dynamische Streutheorie*, die die Streuung von Photonen an einem Streuobjekt über die exakte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung bzw. der Maxwell'schen Gleichung anstrebt.¹⁰² Sie konnte für die Interpretation der Intensitäten im Röntgenbeugungsexperiment für kleine Kristalle (100 μm) nicht standhalten.¹⁰³ Der Grund dafür ist, dass ein Kristall nicht monokristallin, sondern mosaikartig aufgebaut ist. Die kinematische Streutheorie, die den klassischen schwingenden Dipol als Grundlage der Streuung verwendet, kann dagegen die Beugungsintensitäten richtig beschreiben. Diese einfachere Theorie erwies sich als Leitfaden für die Lösung der Kristallstrukturen. Die Theorie der kinematischen Streuung vernachlässigt allerdings die Beugungseffekte, die bei einem perfekten Einkristall auftreten.

1. Vernachlässigung der Abschwächung der Röntgenstrahlung durch *Absorption*
2. Vernachlässigung der Abschwächung der Röntgenstrahlung durch *Extinktion*
3. Vernachlässigung der Mehrfach-Streuung von Bragg-reflektierten Wellen: Mehrfach-Reflexionen einer Welle, da sie die Bragg-Bedingung erfüllt. Die reflektierten Wellen interferieren mit den einfallenden Wellen, wodurch die Intensitäten beeinflusst werden.
4. Brechung des Röntgenstrahls an der Grenzfläche des Kristalls

3.1 Die Thomson-Streuung

In der kinematischen Streutheorie, die auch als geometrische Streutheorie bezeichnet wird, wird die Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie auf der Grundlage der klassischen Wellenmechanik erklärt.^{18, 104} Ausgangspunkt ist die Wechselwirkung einer monochromatischen elektromagnetischen Welle mit einem geladenen Punktobjekt, welches sich nicht in einem gebundenen Zustand befindet (siehe Abbildung 14). Das harmonisch oszillierende elektrische Feld der eintreffenden Welle regt dieses Objekt zur Oszillation mit der gleichen Frequenz an. Das harmonisch oszillierende geladene Objekt (Hertzscher Dipol) emittiert wiederum ein oszillierendes elektromagnetisches Feld. Das emittierte elektrische Feld einer oszillierenden Ladung wird über die *Thomson-Streuformel* berechnet (Gleichung 12).⁹⁴

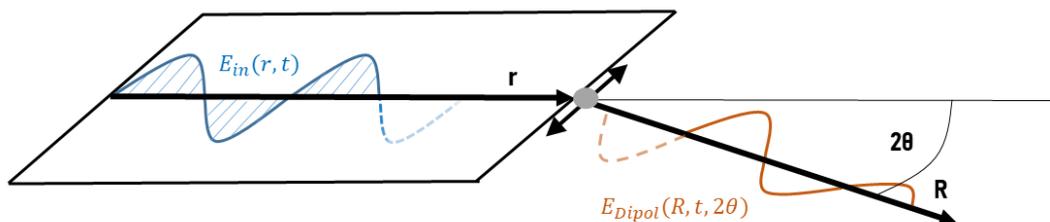


Abbildung 14: Schematische Darstellung zur Wechselwirkung von elektromagnetischer (EM) Strahlung mit Materie, (1) EM-Welle trifft auf eine Ladung, welche zur Oszillation angeregt wird; (2) Die oszillierende Ladung emittiert ein oszillierendes EM-Feld.

Die Thomson-Streuformel (für ein oszillierendes Elektron, einfach negativ)

$$\frac{E_{Dipol}(R, t, 2\theta)}{E_{0,in}} = -\frac{e^2}{m c^2} \cdot \frac{e^{i(\omega t - k \cdot R)}}{R} \cdot \cos(2\theta) \quad (12)$$

e : Elementarladung [C] m : Masse [g] c : Lichtgeschwindigkeit
 ω : Kreisfrequenz [1/s] t : Zeit [s] k : Wellenvektor [1/m]
 R : Abstand zum Streuobjekt [m] 2θ : Theta [°]
 $E_{0,in}$: Elektrisches Feld der einfallenden Welle, maximale Amplitude
 E_{Dipol} : Elektrisches Feld der ausfallenden Welle als Funktion von R, t und 2θ

Die *Thomson-Streuungsformel* erklärt, dass bei gleichen $E_{0,in}$, R , t und 2θ ein Elektron eine verhältnismäßig größere Streuungsamplitude hat als ein Proton oder ein Atomkern. Der Grund dafür ist, dass die Amplitude der Dipolstrahlung umgekehrt proportional zur Masse des streuenden Objekts ist. Die Masse des Elektrons ist etwa um das 1836-fache kleiner als die des Protons. Aus diesem Grund tragen Elektronen hauptsächlich zur Intensität in einem Röntgenbeugungsexperiment bei.

3.2 Streuung an Materie mit endlichen Volumen

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation kann die Position eines Elektrons (allgemein für jedes Teilchen) nicht genau angegeben werden, wie dies bei der Herleitung der *Thomson-Streuungsformel* angenommen wird.¹⁰⁵ Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons wird über eine Dichtefunktion $|\Psi|^2$ bzw. $\rho(\vec{r})$ wiedergegeben (siehe Kapitel 4 Quantenchemie). Jeder Punkt im realen Gitter, an dem das Elektron eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer Null besitzt, muss prinzipiell als Streuzentrum gewertet werden. Später wird bewiesen, dass die Fourier-Transformation der Elektronendichte benötigt wird, um das elektrische Feld der resultierenden Streuwelle zu erhalten.¹⁰¹ Die Fourier-Transformation berücksichtigt die Interferenz der kohärent gestreuten Wellen für einen fest definierten Beobachtungswinkel 2θ . Dies soll im Folgenden genauer erläutert werden.

3.2.1 Der Phasenfaktor $F(\vec{q})$

Um die Streuung in Materie mit endlichem Volumen zu beschreiben, bietet es sich zunächst an, die Phasenbeziehung zweier Streuwellen ausgehend von zwei räumlich getrennten, infinitesimal kleinen Streuzentren zu betrachten (siehe Abbildung 15). Anschließend kann das Ergebnis dieses Fallbeispiels auf die Streuung an einer Dichte mit endlichen Streuvolumen übertragen werden. Das Fallbeispiel dient zur Beschreibung der Interferenz, welche die Streuamplitude richtungsabhängig signifikant beeinflusst. Es befinden sich zwei Streuzentren im Raum, mit dem Verbindungsvektor \vec{r} .

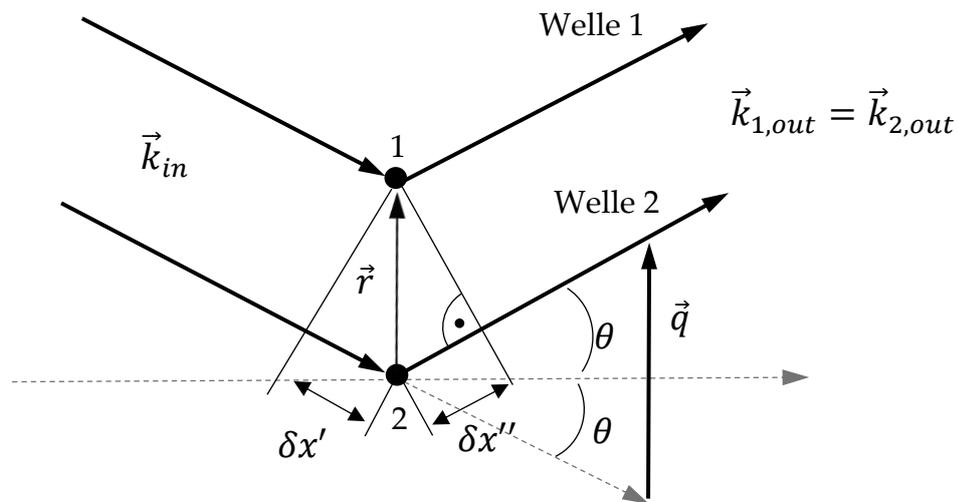


Abbildung 15: Zur Streuung an zwei punktförmigen Objekten, Bei der Streuung an zwei punktförmigen Objekten haben die abgestrahlten Wellen aufgrund des räumlichen Abstands der beiden Punkte einen vom Streuwinkel abhängigen Phasenunterschied.

Die beiden räumlich getrennten punktförmigen Streuzentren werden von einem kohärent einfallenden Strahl getroffen. Beide Zentren streuen die einfallende Welle unter einem Ausfallswinkel von 2θ . Aufgrund der räumlichen Trennung der Streuzentren, weisen die auslaufenden Wellen eine Phasenverschiebung $\delta\varphi$ auf (Gleichung 13).

Phasendifferenz der gestreuten Welle 1 und 2 in Abbildung 15

$$\delta\varphi = \frac{2\pi \cdot (\delta x' + \delta x'')}{\lambda_0} = \frac{2\pi \cdot (\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}) \circ \vec{r}}{\lambda_0} \quad (13)$$

Unter der Verwendung der Definition des Streuvektors \vec{q} kann die Gleichung 13 weiter vereinfacht werden.

Der Streuvektor \vec{q}

$$\vec{q} = \frac{2\pi \cdot (\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in})}{\lambda_0} \quad (14)$$

Die Phasenverschiebung kann allgemein über das Skalarprodukt des Streuvektors \vec{q} und des Verbindungsvektors \vec{r} der beiden Streuzentren definiert werden (Gleichung 15).

Phasendifferenz als Skalarprodukt von \vec{r} und \vec{q}

$$\delta\varphi = \vec{q} \circ \vec{r} \quad (15)$$

Der Betrag des Streuvektors (Gleichung 16) kann zudem durch geometrische Überlegung aus Abbildung 15 abgeleitet werden.

Betrag des Streuvektors \vec{q}

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda_0} \quad (16)$$

Die Phasenverschiebung $\delta\varphi$ der ausgehenden Wellen wird für die Berechnung der resultierenden gestreuten Welle benötigt, die sich aus der phasengerechten Summe der beiden Einzelwellen ergibt. Die Interferenz wird durch die Summe der beiden gestreuten Wellen berücksichtigt (Gleichung 17).

Summe der ausfallenden Wellen 1 und 2 (Abbildung 15)

$$E_{Dipol}(R, t, 2\theta) = -E_{0,in} \cdot \frac{e^2}{m c^2} \cdot \frac{e^{i(\omega t - k \cdot R)}}{R} \cdot \cos(2\theta) \cdot (A_1 + A_2 \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}) \quad (17)$$

Der Term in der Klammer von Gl. 17 beschreibt die Phasenverhältnisse zwischen zwei auslaufenden Streuwellen. Die Beziehung kann auf ein System mit mehreren Streuzentren übertragen werden. Bei N Streuzentren ($N \in \mathbb{Z}^+$) kann dieser Phasenfaktor im Allgemeinen durch eine Summe berechnet werden (siehe Gl. 18).

Der Phasenfaktor (auch Strukturfaktor) $F(\vec{q})$ - Summenformel

$$F(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (18)$$

Wie bereits erwähnt, ist die Position eines Elektrons durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho(\vec{r})$ definiert. An jedem Punkt kann sich das Streuzentrum mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aufhalten. Für eine gegebene Dichteverteilung der Streuzentren $\rho(\vec{r})$, ergibt sich der Phasenfaktor über eine Fourier-Transformation (Gleichung 19).

Der Phasenfaktor (auch Strukturfaktor) $F(\vec{q})$ - integrale Formel

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (19)$$

Über die Fourier-Transformation der Elektronendichte werden die Phasenverhältnisse zwischen den Streuwellen jedes Punktes berücksichtigt, welche zur Berechnung der Gesamtstreuwellen benötigt werden. Allgemein wird $F(\vec{q})$ als *Strukturfaktor* bezeichnet. Die Phaseninformation enthält Informationen über die dreidimensionale Struktur eines Streuobjektes. Der Phasenfaktor legt die Grundlage zur Berechnung des kristallographischen Strukturfaktors, der in Röntgenbeugung von zentraler Bedeutung ist. Im nachfolgenden wird der Phasenfaktor insbesondere in kristallinen Materialien mit dreidimensional periodischen Aufbau genauer betrachtet werden. In diesem Fall muss für den Verbindungsvektor \vec{r} die periodische Randbedingung berücksichtigt werden.

3.3 Röntgenbeugung an kristallinen Materialien

Nachdem der Phasenfaktor $F(\vec{q})$ im vorherigen Kapitel definiert wurde, soll er in diesem Kapitel auf ein kristallines System mit einer dreidimensionalen periodischen Elektronendichteverteilung angewendet werden. Im Fall der periodischen Randbedingung, kann der Ortsvektor \vec{r} in Gl. 19 über die Definition einer Kristallstruktur in Gl. 1 ausgedrückt werden. Durch die Translation der Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle um die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} kann die periodische Elektronendichte des Kristalls $\rho(\vec{r})$ konstruiert werden. Mit Einführung der periodischen Randbedingung kann die periodische Elektronendichte am Ort x, y, z in der Elementarzelle durch Gl. 20 ausgedrückt werden. Der Vektor \vec{r} wird als Funktion der Elementarzellenparameter \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , sowie der fraktionellen Koordinaten x, y und z ausgedrückt.

Die Elektronendichte als Funktion von \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , x, y und z

$$\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z) = \rho\left(n_1 \cdot \vec{a} + n_2 \cdot \vec{b} + n_3 \cdot \vec{c} + \frac{x}{|\vec{a}|} \cdot \vec{a} + \frac{y}{|\vec{b}|} \cdot \vec{b} + \frac{z}{|\vec{c}|} \cdot \vec{c} = \vec{r}\right) \quad (20)$$

Im nächsten Schritt wird der Ortsvektor \vec{r} über eine Koordinatenseparation weiter vereinfacht. Der Ortsvektor \vec{r} kann durch die Lage der Atomkerne in der Elementarzelle definiert werden. Der Ansatz der atomzentrierten Definition der Elektronenkoordinaten wird im Rahmen der Behandlung der Schwingungen der Atomkerne benötigt (siehe Kapitel 4.11, Dynamische Elektronendichte). Viele kristallographische Verfeinerungsmethoden verwenden ebenfalls atomzentrierte Ansätze zur Beschreibung der Streuzentren (siehe Kapitel 6). Aus der Sicht des J -ten Atoms an der Position (x_J, y_J, z_J) in der Elementarzelle wird der Ortsvektor \vec{r} definiert (Gl. 21).

Koordinatenseparation von \vec{r}

$$\vec{r} = n_1 \cdot \vec{a} + n_2 \cdot \vec{b} + n_3 \cdot \vec{c} + \frac{x_J}{|\vec{a}|} \cdot \vec{a} + \frac{y_J}{|\vec{b}|} \cdot \vec{b} + \frac{z_J}{|\vec{c}|} \cdot \vec{c} + \vec{\varepsilon} \equiv \vec{b} + \vec{r}_J + \vec{\varepsilon} \quad (21)$$

Der Vektor \vec{b} enthält die Basis der Kristallstruktur (Gleichung 1). Der Vektor \vec{r}_J gibt die Position des J -ten Atoms im Raum der Elementarzelle an. Über den neu definierten Vektor $\vec{\varepsilon}$ kann jeder Punkt in der Elementarzelle ausgehend von der Position des Atoms J ausgedrückt werden (Abbildung 16).

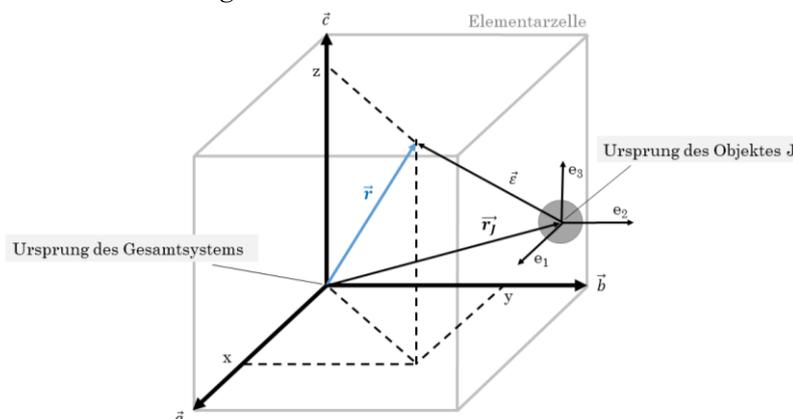


Abbildung 16: Darstellung der Koordinatenseparation zur Konstruktion des Vektors \vec{r} über \vec{b} , \vec{r}_J und $\vec{\varepsilon}$; \vec{b} ist der Basisvektor, \vec{r}_J Ortsvektor vom Ursprung des Objektes J und $\vec{\varepsilon}$ der Differenzvektor aus \vec{r} und \vec{r}_J .

Dieser Ausdruck kann in Gl. 19 verwendet werden, um den atomaren Beitrag zum Phasenfaktor des periodischen Kristalls zu erhalten (Gleichung 22).

Der Phasenfaktor für ein isoliertes Atom J in der Elementarzelle

$$F_J(\vec{q}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{b}} \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_J} \cdot \int \rho_J(\vec{\varepsilon}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{\varepsilon}} d\vec{\varepsilon} \quad (22)$$

Der Integralausdruck in Gl. 22 wird als **Atomformfaktor** $f_J(\vec{q})$ bezeichnet. Diese Größe ist von grundlegender Bedeutung für die Strukturlösung und -verfeinerung in der Einkristallstrukturanalyse. Der Atomformfaktor enthält die Elektronendichte eines Atoms in der Elementarzelle oder asymmetrischen Einheit $\rho_J(\vec{\varepsilon})$. Um die Amplitude der Gesamtstreuung zu berechnen, muss über den Streubeitrag jedes Streuzentrums in der Elementarzelle summiert werden. Der Phasenfaktor $F(\vec{q})$ ergibt sich über die Summe der atomaren Phasenfaktoren $F_J(\vec{q})$ aus Gl. 19. Dadurch wird der Streubeitrag jedes einzelnen Atoms in der Elementarzelle berücksichtigt. Zusätzlich muss der Streubeitrag der Elektronendichte jeder Elementarzelle berücksichtigt werden. Der Kristall bestehe aus $n_1 \times n_2 \times n_3$ Elementarzellen (Gleichung 1). Dann muss zur Berechnung des Phasenfaktors über alle im Kristall enthaltenen Elementarzellen summiert werden.

Der Phasenfaktor für kristalline Materie

$$F(\vec{q}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{q}\cdot(n_1\vec{a}+n_2\vec{b}+n_3\vec{c})} \cdot \sum_J f_J(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_J} = G(\vec{q}) \cdot \mathcal{F}(\vec{q}) \quad (23)$$

In Gl. 23 ergibt sich der Phasenfaktor durch das Produkt aus zwei Summen $G(\vec{q})$ und $\mathcal{F}(\vec{q})$. Im ersten Ausdruck $G(\vec{q})$ wird über alle Elementarzellen summiert. Im zweiten Ausdruck $\mathcal{F}(\vec{q})$ werden die Atomformfaktoren der Atome in der Elementarzelle phasengerecht summiert. Der Phasenfaktor in Gl. 19 für kristalline Verbindungen kann durch das Produkt des **Gitterfaktors** $G(\vec{q})$ und des **Strukturfaktors** $\mathcal{F}(\vec{q})$ definiert werden. Der Gitterfaktor enthält Informationen über die Größe des Kristalls. Der Strukturfaktor umfasst die Fourier-Transformation der Elektronendichte in der Einheitszelle als Summe der atomaren Formfaktoren der einzelnen Atome.

3.3.1 Der Gitterfaktor

Der Gitterfaktor $G(\vec{q})$ in Gl. 23 berücksichtigt zur Berechnung des Phasenfaktors alle Elementarzellen des Kristalls. Über den Gitterfaktor ergeben sich Rückschlüsse auf die Breite eines Bragg-Reflexes. Im Grenzfall eines Kristalls mit unendlicher Ausdehnung wird ein Bragg-Reflex unendlich scharf. Kleine Kristalle, wie kristalline Nanopartikel, welche aus wenigen Elementarzellen bestehen, würden dagegen breite Reflexe ergeben (*Finit-Size-Effekt*).¹⁰⁶ Aus dem Gitterfaktor ergeben sich zudem die *Laue-Bedingungen* für konstruktive Interferenz in einem kristallinen Material. Der Phasenausdruck des Gitterfaktors muss eine ganze Zahl für eine ideale konstruktive Interferenz ergeben (siehe Gl. 24).

Bedingung für konstruktive Interferenz

$$\vec{q} \cdot (n_1 \cdot \vec{a} + n_2 \cdot \vec{b} + n_3 \cdot \vec{c}) = N \cdot 2\pi \quad (24)$$

Daraus ergeben sich die *Laue-Bedingungen* (Gleichung 25 a und b):

Die drei Laue-Bedingungen im dreidimensionalen Fall

$$(1) \quad \vec{q} \cdot \vec{a} = h \cdot 2\pi \quad (2) \quad \vec{q} \cdot \vec{b} = k \cdot 2\pi \quad (3) \quad \vec{q} \cdot \vec{c} = l \cdot 2\pi \quad (25a)$$

$$(1) \quad \vec{q} = h \cdot 2\pi \cdot \vec{a}^* \quad (2) \quad \vec{q} = k \cdot 2\pi \cdot \vec{b}^* \quad (3) \quad \vec{q} = l \cdot 2\pi \cdot \vec{c}^* \quad (25b)$$

Der Streuvektor \vec{q} darf ausschließlich diskrete Werte im Grenzfall eines unendlich periodischen Kristalls annehmen. Gleichzeitig kann gezeigt werden, dass der experimentell zugängliche Streuvektor direkt im Zusammenhang mit den reziproken Gittervektoren steht. Der Gitterfaktor liefert den geometrischen Zusammenhang zwischen dem Elementarzellenparameter und dem Streuvektor. Dies wird bei der experimentellen Auswertung zur Bestimmung der Zellachsen genutzt.

3.3.2 Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor wird zur Berechnung des Streubeitrags einer Elementarzelle im Kristall benötigt. Er berücksichtigt phasengerecht den Streubeitrag jedes Atoms in der EZ. Aus der Definition des Strukturfaktors wird ersichtlich, dass zur Berechnung der Phasen $\vec{q} \cdot \vec{r}_j$ die Wahl eines Ursprungs der Elementarzelle im Kristall benötigt wird. Nur mit Kenntnis über den Ursprung kann der Vektor \vec{r}_j für das Atom J eindeutig definiert werden. Bei der theoretischen Lösung des *Phasenproblems* des Beugungsexperimentes mithilfe eines Strukturmodells muss ein Koordinatenursprung gefunden werden, damit die initiale Phaseninformation bestimmt werden kann.¹⁰⁷ Durch die Rücktransformation des Strukturfaktors kann die Elektronendichte in der Elementarzelle berechnet werden. Unter Berücksichtigung der *Laue-Bedingungen* ist der Strukturfaktor gegeben als:

Der Strukturfaktor

$$\mathcal{F}(\vec{q}) = \mathcal{F}(h, k, l) = \sum_j f_j(h, k, l) \cdot e^{i \cdot 2\pi \cdot (x_j \cdot h + y_j \cdot k + z_j \cdot l)} \quad (26)$$

Über die Rücktransformation des Strukturfaktors kann theoretisch die experimentelle Ladungsdichte ρ berechnet werden (Gleichung 27). Da die Phasen experimentell in einem herkömmlichen Röntgen-Beugungsexperiment nicht zugänglich sind, benötigt es ein Modell zur Rekonstruktion Phaseninformation zur Ermittlung der Elektronendichte.

Fourier-Rücktransformation des Strukturfaktors

$$\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z) = \sum_{h, k, l \rightarrow -\infty}^{\infty} \mathcal{F}(h, k, l) \cdot e^{-i \cdot 2\pi \cdot (x \cdot h + y \cdot k + z \cdot l)} \quad (27)$$

3.3.3 Der Atomformfaktor

Der Atomformfaktor f_j wird zur Berechnung der atomaren Streubeiträge innerhalb der Elementarzelle benötigt. Die Elektronendichte eines Atoms ρ_j kann in zwei fundamentale Anteile zerlegt werden. Der erste Anteil ist die Elektronendichte in der Nähe der Kerne mit niedriger potenzieller Energie. Diese trägt signifikant zur Streuung bei und hat eine sphärische Verteilung um den Kern.¹⁹ Diese kernnahe Elektronendichte nimmt anteilmäßig mit zunehmender Ordnungszahl zu. Der zweite Anteil ist die Elektronen-

dichte im Valenzbereich eines Atoms, die bei der Wechselwirkung mit anderen Atomen deformiert wird. Die Berücksichtigung der Deformation ist Bestandteil fortgeschrittener Ladungsdichtemodelle (Kapitel 6). Die Gesamtelektronendichte in der EZ in atomare Anteile zu partitionieren zur Berechnung von f_j unterliegt verschiedenen mathematischen Definitionen. Hierzu haben sich verschiedene Methoden etabliert, wie z.B. die Hirshfeld-Stockholder-Partitionierung¹⁰⁸, die QTAIM-Ladungen^{56, 109} oder NBO-Ladungen¹¹⁰⁻¹¹².

Der Atomformfaktor

$$f_j(\vec{q}) = \int \rho_j(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (28)$$

Das klassische Modell, das zur Berechnung des Beugungsmusters eines Kristalls verwendet wird, geht von einer kugelförmigen Elektronendichte ohne Deformation der Valenzelektronendichte aus (IAM).^{15, 18} Die Elektronendichte der Elementarzelle wird durch die sogenannte Promoleküldichte beschrieben.¹¹³ Die Gesamtelektronendichte $\rho(\vec{r})$ eines Moleküls setzt sich aus Summe von sphärischen Atomdichten $\rho_j^0(\vec{r}_j)$ und der Deformationsdichte $\Delta\rho(\vec{r})$ zusammen (Gleichung 29).¹¹³

Zur Definition der Promoleküldichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j^0(\vec{r}_j) + \Delta\rho(\vec{r}) \quad (29)$$

Diese recht einfache Näherung ist ungeachtet der systematischen Fehler sehr effizient für die Berechnung des Phasenfaktors und wird als Standardmodell bei der Kristallstrukturanalyse in konventionellen Programmen (shelxL^{114, 115}, olex2.refine⁴) verwendet (Gleichung 30).¹¹⁶

Der Atomformfaktor für eine sphärische Elektronendichteverteilung (IAM)

$$f_j(|\vec{q}|) = f_j(q) = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(4\pi \int_0^R \rho_j^0(R) \cdot R^2 \cdot \frac{\sin(q \cdot R)}{q \cdot R} dR \right) \quad (30)$$

In der sphärischen Näherung ist der Atomformfaktor f_j eine reelle Zahl. Moderne Modelle zur Partitionierung der Elektronendichte in Molekülen zur Zuordnung der Atome wurden bereits in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelt. Darunter zählt u. a. die Partitionierung nach Hirshfeld-Stockholder oder Mulliken¹¹⁷. In der Quanten-Theorie der Atome in Molekülen (QTAIM), wird beispielsweise die Grenze eines Atoms über die *zero-flux-Oberfläche* der Elektronendichte definiert (Gleichung 30, mehr im Kapitel 4.10).¹⁰⁹ Die Hirshfeld-Stockholder-Partitionierung¹⁰⁸ bedient sich dagegen der Promoleküldichte eines Atoms ρ_j^0 zur Definition der Elektronendichte eines Atoms innerhalb eines Moleküls (Gleichung 31). Dadurch kann für jedes Atom A die zugehörige Elektronendichte $\rho_A(\vec{r})$ berechnet werden.

Hirshfeld-Partitionierung

$$\rho_A(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \cdot \frac{\rho_A^0(\vec{r})}{\sum_j \rho_j^0(\vec{r})} \quad (31)$$

Sobald der Atomformfaktor asphärische Anteile in der atomaren Elektronendichte des Atoms berücksichtigt, wird der Atomformfaktor (Gleichung 28) eine komplexe Zahl. Dadurch wird die Orientierung des asphärischen Atoms in der Elementarzelle berücksichtigt.

3.4 Bragg-Gleichung

William Henry Bragg ermittelte, unter welchen geometrischen Bedingungen der gebeugte Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ am Einkristall gebeugt wird.¹¹⁸ Im Vergleich zu Laue stellt sein Ansatz eine alternative Betrachtung der Röntgenbeugung an Kristallen dar. Die Laue-Bedingungen wurden in Kapitel 3.3.1 aus dem Gitterfaktor abgeleitet (Gleichung 25a,b). Bragg betrachtet die Beugung von Röntgenstrahlung als eine Reflexion an Netzebenen-Scharen (Abbildung 17). Wie bei der Reflexion von Photonen an einem Spiegel muss der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein. Zusätzlich wird die Interferenz von reflektierten Röntgen-Wellen an benachbarten Netzebenen-Scharen berücksichtigt. Der Gangunterschied zwischen den interferierenden Röntgen-Photonen muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein, sodass die Interferenz konstruktiv ist und keine destruktive Interferenz zur Auslöschung des Strahls führt. Zur Berechnung des Gangunterschiedes von zwei an benachbarten Ebenen reflektierten Wellen Λ wird der Einfallswinkel θ der Photonen, sowie der orthogonale Abstand d_{hkl} der Netzebenen benötigt (Gleichung 32).

Die Bragg'sche Reflexionsgleichung

$$\Lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (32)$$

Die Position und der Abstand d_{hkl} von Netzebenen-Scharen in der dreidimensionalen EZ wird über die Millerschen-Indizes (h,k,l) beschrieben. Abhängig vom Kristallsystem kann eine Bragg-Gleichung formuliert werden, die sich in der Berechnung von d_{hkl} unterscheidet. Im Fall eines orthogonalen Kristallsystems mit drei Achsen der Länge a, b und c ergibt sich der Abstand über Gleichung 33. Die Bragg Gleichung kann nicht zur Interpretation der Intensitäten verwendet werden.

d_{hkl} im orthogonalen Achsensystem mit EZ-Parametern a, b und c

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (33)$$

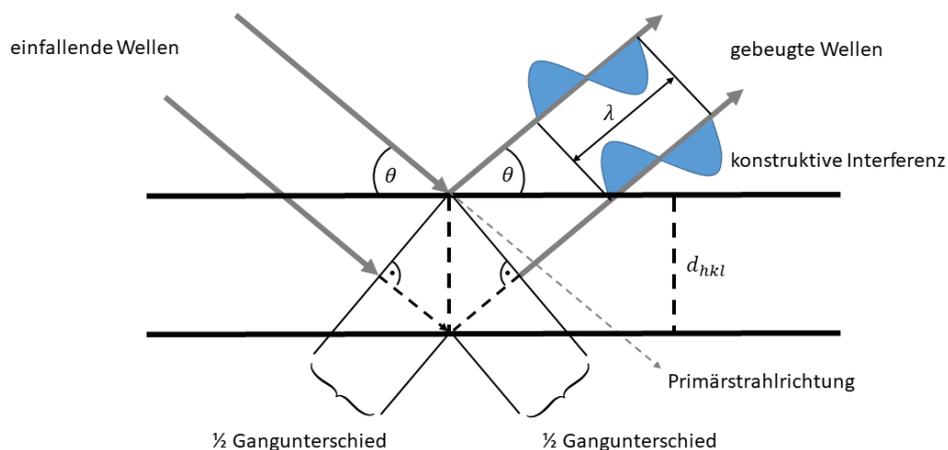


Abbildung 17: Zur Herleitung der Bragg-Gleichung, zwei parallel verlaufende Röntgenstrahlen werden von zwei parallelen Ebenen reflektiert; der Gangunterschied beider Röntgenstrahlen ist graphisch gekennzeichnet, sodass im Fall einer Reflexion nach Bragg zwei konstruktiv interferierende Röntgenstrahlen zurückgeworfen werden, welche detektiert werden können.

4. Quantenchemie

Beim Röntgenbeugungsexperiment wechselwirken Photonen mit negativ geladenen Elektronen des periodischen Kristalls über das elektromagnetische Feld. Während die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen klassisch behandelt wird, indem das Photon die Form einer ebenen, unendlich ausgedehnten elektromagnetischen Welle hat, die das Elektron als Punktteilchen zum Schwingen anregt, kann die physikalische Natur der jeweiligen Teilchen aus der Sicht der klassischen Mechanik nicht korrekt beschrieben werden. Insbesondere die Kenntnis über die Verteilung der Elektronen im Kristall ist besonders entscheidend für die Einkristallstrukturanalyse, um die Positionen und Auslenkungen von Atomen beschreiben zu können.¹⁸ Wichtige Experimente zu Beginn des 20. Jahrhunderts, darunter das Frank-Hertz-Experiment zum photoelektrischen Effekt oder die Beugung von Elektronen an einer Goldscheibe, führten zu dem Schluss, dass Photonen und Elektronen sowohl klassische harte Teilchen- als auch Welleneigenschaften besitzen (Welle-Teilchen-Dualismus).¹¹⁹⁻¹²¹ Diese Eigenschaft ist quantitativ in der *De-Broglie*-Gleichung zusammengefasst, die eine Beziehung zwischen dem Impuls p des Teilchens und der Wellenlänge λ herstellt.

De Broglie-Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (34)$$

Dieser Bruch mit dem klassischen Verständnis von Materie und elektromagnetischer Strahlung kann nur mit einer erweiterten Theorie erklärt werden, in der die Eigenschaften einer Welle und eines Teilchens vereinigt werden, die *Quantentheorie* (auch Quantenmechanik).¹⁰⁵ Diese Theorie ermöglicht es, die Verteilung der Elektronen um den Atomkern zu berechnen. Ein entscheidendes Ergebnis der Quantentheorie ist, dass Elektronen im gebundenen Zustand ausschließlich diskrete Energiewerte annehmen dürfen, welche über sogenannten Quantenzahlen definiert werden. Hintergrund ist die Notwendigkeit konstruktiver Inferenzen der Materiewellen in einem stabilen System. Des Weiteren resultiert aus der Quantentheorie die *Heisenbergsche Unschärferelation*, welche besagt, dass komplementäre physikalische Größen nicht gleichzeitig exakt bestimmbar sind.¹²² Darunter gehört die Unschärfe von Ort und Impuls. Für ein Elektron, das sich um den Atomkern bewegt, hat dies zur Folge, dass sein Aufenthaltsort nicht exakt angegeben werden kann. Grundlegende Gleichung der Quantenchemie ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung (SG). Sie ist eine partielle Differentialgleichung (Gleichung 35).

Die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (35)$$

Die Beschreibung eines Systems (z. B.: Wasserstoffatom, Molekül, periodisches Netzwerk) erfolgt über eine Wellenfunktion Ψ . Die Wellenfunktion, die das System korrekt beschreibt, ist eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators \hat{H} . Bei der Anwendung des Hamilton-Operators \hat{H} auf die Wellenfunktion Ψ resultiert der Energieeigenwert E . In der Quantenchemie liegt der Schwerpunkt auf der Lösung der Schrödingergleichung für chemische Verbindungen, wie Moleküle, Ionen oder Polymere. Da die mathematische Form der Wellenfunktion nicht bekannt ist, entwickelten sich unterschiedliche Theorien um eine Lösung der Schrödingergleichung zu erhalten. Des Weiteren nutzt die

Quantentheorie die Definition von Operatoren für die Berechnung physikalischer Observablen.

4.1 Operatoren

Für jede klassische physikalische Observable (Energie, Impuls, Drehmoment, Dipolmoment, etc.) kann ein *hermitescher Operator* definiert werden.¹⁰⁵ Als *hermitesch* wird ein Operator bezeichnet, wenn dieser ausschließlich reelle Eigenwerte bei Anwendung auf Ψ ergibt. Operatoren können verschiedene mathematische Formen annehmen (siehe Tabelle 5.). Sie wirken auf die Zustandsfunktion Ψ wodurch der Eigenwert mit der Zustandsfunktion zurückerhalten wird. Die Anwendung des Energie Operators, dem *Hamilton Operator* \hat{H} , auf die Wellenfunktion Ψ ergibt den Energieeigenwert multipliziert mit derselben Wellenfunktion Ψ (Eigenwertgleichung). Die erhaltene Energie-Gleichung wird als zeitunabhängige Schrödingergleichung bezeichnet.

Tabelle 5: Zusammenstellung wichtiger Operatoren der Quantenchemie.

Name	Observable		Operator	
	Symbol	Symbol	Symbol	Operation
Ort	\vec{r}		\hat{R}	Multiplizieren mit \vec{r}
Impuls	\vec{p}		\hat{P}	$-i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$
Kinetische Energie	T		\hat{T}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
Potentielle Energie	V (x, y, z)		$\hat{V}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$	Multiplizieren mit V(x, y, z)
Gesamtenergie	E		\hat{H}	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ $+V(x, y, z)$
Drehmoment	$l_x = yp_z - zp_y$		\hat{l}_x	$-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$
	$l_y = zp_x - xp_z$		\hat{l}_y	$-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$
	$l_z = xp_y - yp_x$		\hat{l}_z	$-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$

4.2 Die Wellenfunktion

Ein quantenmechanisches System (z. B. Atom, Molekül, Teilchen im Potential-Kasten) wird über eine Zustandsfunktion $\Psi(\vec{x})$ definiert.¹⁰⁵ Die Elektronenkoordinate wird als \vec{x} bezeichnet (Raum \vec{r} + Spin \vec{s}). Die Wellenfunktion weist folgende Eigenschaften auf:

- Eindeutigkeit: Jeder Koordinate \vec{x} wird nur ein Wert zugeordnet
- quadratintegrabel
- Stetigkeit
- im unendlichen konvergiert $\Psi(\vec{x})$ auf den Wert Null
- $\Psi(\vec{x})$ wird im Definitionsbereich niemals unendlich

Die Zustandsfunktion hängt von den Raum- (\vec{r}) und Spin-Koordinaten (\vec{s}) der im System vorhandenen Objekte ab und kann zusätzlich, im Fall dynamischer Prozesse, von der Zeit abhängen. Die Spin- und die Zeitabhängigkeit werden im Rahmen dieses Kapitels vernachlässigt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{r})$ eines Objektes, dies im Raum am Ort \vec{r} anzutreffen, wird aus dem Integral über das Produkt der Zustandsfunktion mit ihrer komplex-konjugierten Form über alle Raum-Koordinaten außer einer berechnet. Die Ein-Elektronendichte berechnet sich über Gleichung 36 aus der Wellenfunktion und gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron am Ort \vec{r}_1 zu finden. Das Integral des Betragsquadrates der Wellenfunktion über alle Koordinaten wird in der Quantenchemie auf den Wert N normiert ($N \in \mathbb{Z}^+$; Gleichung 37). N ist die Anzahl der Elektronen, die durch die Wellenfunktion beschrieben werden. Der Normierungsfaktor der Wellenfunktion wird über das Integral über das Betragsquadrat der Wellenfunktion zugänglich.¹⁰⁵

Die Ein-Elektronendichte $p(\vec{r})$

$$p(\vec{r}) \equiv p(\vec{r}_1) = N \cdot \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N \quad (36)$$

Die vom Spin und der Zeit unabhängige Ein-Elektronendichte $p(\vec{r})$ ist über die Beugungsuntersuchungen experimentell zugänglich. Die Zahl der im System vorhandenen Objekte N wird über das Volumenintegral über die Wahrscheinlichkeitsdichte berechnet.

Integraler Zusammenhang von Objektanzahl N und $p(\vec{r})$ bzw. $\Psi(\vec{r})$

$$N = \int p(\vec{r}) d\vec{r} = \int (\Psi^*(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r})) d\vec{r} \quad (37)$$

Zusätzlich muss die Wellenfunktion Eigenschaften der Elektronen berücksichtigen. Das Elektron verfügt über einen Spin von $\frac{1}{2}$ und gehört zu der Gruppe der Fermionen. Gemäß des *Pauli-Prinzips* muss die Wellenfunktion Ψ antisymmetrisch bezüglich der Koordinatenvertauschung der Elektronen sein.¹²³ Es muss gelten:

Anti-Symmetrie von Ψ gegenüber Koordinatenvertauschung

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\Psi(x_2, x_1, \dots, x_n) \quad (38)$$

Das *Pauli-Prinzip* liefert als Konsequenz eine strenge mathematische Vorgabe für die Form der Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme, wie Moleküle (siehe Kapitel 4.4, Hartree-Fock). Es besagt zusätzlich, dass zu keinem Elektron im System ein weiteres Elektron gefunden werden kann mit denselben Quantenzahlen.¹²³

4.3 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (Gleichung 35) stellt die mathematische „Hürde“ in der Quantenchemie dar. Die analytische Lösung ist *nur* im Fall der Wechselwirkung von zwei Partikeln möglich (Wasserstoffatom, Heliumkation He^+). In diesem Fall kann eine exakte Lösung für die elektronische Struktur gefunden werden und eindeutige Quantenzahlen abgeleitet werden, die den Zustand charakterisieren. Die Chemie sieht sich jedoch i. d. R. mit deutlich größeren Systemen, wie Schweratomen, Molekülen oder Kristallen, konfrontiert. Für Mehrelektronensysteme kann die Schrödingergleichung analytisch exakt formuliert werden. Die Lösung ist auf der anderen Seite nicht analytisch möglich. Bereits die Wechselwirkung dreier geladener Teilchen kann nur numerisch approximiert werden.¹⁰⁵

Der Mehrteilchen-Hamilton-Operator für M Kerne und N Elektronen

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_K} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}}}_{\hat{V}_{eK}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{A,B}}}_{\hat{V}_{KK}} \quad (39)$$

Um die Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme zu lösen, werden Annahmen über die mathematische Form der Wellenfunktion und den Hamilton-Operator getroffen. Die *Born-Oppenheimer-Approximation* ist eine erfolgreiche Methode zur Lösung der Schrödingergleichung von Mehrelektronensystemen.^{105, 124} Innerhalb dieser Näherung werden die Raum-Koordinaten der Atomkerne und der Elektronen separiert. Die Näherung beruht auf dem Massenverhältnis eines Elektrons zum Atomkern. Schon ein Elektron hat eine Masse, die um den Faktor 1836 kleiner ist als die eines Protons. Der Atomkern weist demnach eine signifikant größere Masse als ein Elektron auf, sodass die Bewegung der Elektronen aufgrund ihrer geringeren Trägheit unabhängig von der Bewegung der Atomkerne wird. Die Elektronendichte passt sich an die gegebenen Kernpositionen ohne zeitlich signifikante Verzögerung an. Aus dieser Annahme resultiert ein elektronischer Hamilton-Operator, in dem die kinetische Energie der Kerne und die Kern-Kern-Wechselwirkung fehlt. Gleichzeitig wird eine elektronische Wellenfunktion Ψ_e definiert, welche nur noch eine Funktion der Elektronenkoordinaten ist und die Kernkoordinaten als feste Parameter mit eingehen. Die Energie des elektronischen Zustands eines Systems wird eine Funktion von den festen Kernkoordinaten \vec{R} ($E = E(\vec{R})$). Die resultierende Energiefunktion $E(\vec{R})$ wird als *Potentialhyperfläche* bezeichnet. In der Quantenchemie steht die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung im Zentrum und in den nächsten Kapiteln sollen einige Verfahren dazu vorgestellt werden.

Der elektronische Hamilton Operator

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}} \quad (40)$$

Elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_e |\Psi_e\rangle = E_e |\Psi_e\rangle ; E_e = E_e(\{R_A\}) ; \Psi_e = \Psi_e(\{R_A\}) \quad (41)$$

Die Näherung versagt jedoch, wenn die Bewegung der Kerne und die der Elektronen koppeln, d. h. nicht unabhängig voneinander sind, wie z. B. im Falle einer elektronischen Anregung des Systems. Im Fall der elektronischen Anregung werden Kerne zum Schwingen angeregt (vertikale Anregung - Frank-Condon-Prinzip). Dies ist mit der Born-Oppenheimer-Näherung nachvollziehbar. Die anschließende Relaxation des Systems über die Kernschwingungen ist hingegen mit einem Bruch der BO-Näherung verbunden. Über die Bewegung der Kerne kann Energie des Systems abgegeben werden. Im strahlungslosen Übergang vom S_1 zum S_0 über *interne Konversion* wird der elektronische Zustand gewechselt, indem das Molekül in einen angeregten Schwingungszustand des S_0 übergeht. Die kinetische Energie der Kerne koppelt mit der elektronischen Energie. Um die Übergangswahrscheinlichkeit über interne Konversion zu berechnen, benötigt es Korrekturen der BO-Näherung.¹²⁵

Die elektronische Schrödingergleichung hängt ausschließlich von den Raumkoordinaten der Elektronen ab. Der Spin wird im nichtrelativistischen elektronischen Hamilton-Operator nicht direkt berücksichtigt. Erweiterungen, wie die Dirac-Gleichung, die mit der speziellen Relativitätstheorie vereinbar ist, enthalten die Möglichkeit, den Spin als Variable einzubeziehen.¹²⁶

4.4 Hartree-Fock Ansatz

Der *Hartree-Fock Ansatz* ist ein Lösungsweg der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung für Systeme mit mehr als einem Elektron.^{105, 127} Der Ansatz bedient sich eines grundlegenden Hilfsmittels der Quantenchemie, des (Spin-) *Orbitals* ψ . Ein Orbital ist eine Wellenfunktion, die ein Elektron im Vielteilchensystem beschreibt. Alle Orbitale zusammen werden für den Aufbau der Gesamtwellenfunktion Ψ_e benötigt und sind zueinander orthonormal. Im Fall eines Moleküls wird von einem *Molekülorbital* gesprochen. Die Anzahl der Elektronen N im System entspricht der Anzahl der Orbitale. Die Gesamtwellenfunktion Ψ_e nimmt die mathematische Form einer *Slater-Determinante* an. Wird die Wellenfunktion Ψ_e als Determinante definiert, wird das Pauli-Prinzip erfüllt.

Slater Determinante

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_m(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_m(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_m(x_N) \end{vmatrix} ; \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (42)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0; & i \neq j \\ 1; & i = j \end{cases}$$

Diese Gesamtwellenfunktion wird bei der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung verwendet und in Gleichung 41 eingesetzt. Gemäß des *Variationsprinzips* kann für die Schrödinger-Gleichung ein Satz von Orbitalen ψ gefunden werden, sodass Ψ_e die im Hartree-Fock-Ansatz maximal niedrigste mögliche Energie erreicht.^{105, 127}

Variationsprinzip

$$E_0 \geq \frac{\langle \Psi_e | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (43)$$

Unter der Nebenbedingung, dass die Orbitale durch die Minimierung von E_0 weiterhin zueinander orthonormal bleiben, kann die Hartree-Fock-Gleichung abgeleitet werden und der *Ein-Elektron-Fock-Operator* definiert werden. Man unterscheidet zwischen \hat{f}_{UHF} und \hat{f}_{RHF} . Bei der RHF-Methode (*restricted HF*) wird zu jedem Alpha-Orbital (Spin +1/2) ein Beta-Orbital (Spin -1/2) mit der derselben Energie definiert. Die Orbitale mit gleicher Energie unterscheiden sich ausschließlich in der Spin-Quantenzahl. Die anderen Quantenzahlen sind identisch. Bei der UHF-Methode (*unrestricted HF*) wird jedes Orbital unabhängig behandelt. Der Fock-Operator setzt sich aus dem Coulomb- und dem Austausch-Operator \hat{J}_b und \hat{K}_b zusammen. Der Coulomb-Operator beschreibt die Repulsion der Elektronen. Der Austausch-Operator ergibt sich aus der Form der Wellenfunktion als Slater-Determinante. Für die stabilisierende Austauschwechselwirkung kann kein Analogon zur klassischen Physik gefunden werden.

Fock-Operator UHF

$$\hat{f}_{UHF}(1)\psi_k(1) = \left[\hat{h}(1) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b \right] \psi_k(1) = \varepsilon_k \psi_k(1) \quad (44)$$

Fock-Operator RHF

$$\hat{f}_{RHF}(1)\psi_k(1) = \left[\hat{h}(1) + \sum_j^{N/2} (2\hat{J}_{1j} - \hat{K}_{1j}) \right] \psi_k(1) = \varepsilon_k \psi_k(1) \quad (45)$$

4.4.1 Roothaan-Hall-Gleichungen (LCAO – MO)

Die Roothaan-Hall-Gleichungen können aus den Hartree-Fock-Gleichungen abgeleitet werden, wenn atomzentrierte Funktionen als Basis für die Molekülorbitale ψ verwendet werden. Der Hintergrund ist, dass die Hartree-Fock-Gleichungen nicht für jedes System numerisch gelöst werden können. Ausschließlich für Atome und lineare Moleküle können Lösungen numerisch erhalten werden.¹²⁷ Die exakte mathematische Formulierung der Orbitale für nichtlineare Moleküle im Hartree-Fock-Verfahren ist demnach unbekannt. Um die mathematische Form der Molekülorbitale eines Vielteilchensystems anzunähern, muss eine grundlegende Näherung gefunden werden. Die LCAO-Methode (linear combination of atomic orbitals) ist eine grundlegende Näherung ein Molekülorbital aus atomzentrierten Basisfunktionen zu konstruieren (Gleichung 46). Ein Molekülorbital wird als Linearkombination von atomzentrierten (Atom-)Orbitalen ϕ konstruiert. Die

mathematische Form der Atomorbitale orientiert sich an der analytischen Lösung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms. Die Basis besteht aus den zugehörigen Kugelflächenfunktionen und radialen Verteilungsfunktionen (siehe Kapitel 4.4.2 Basissatz).

Der LCAO-Ansatz

$$\psi_k(1) = \sum_{\mu=1}^K c_{k\mu} \cdot \phi_{\mu} \quad (46)$$

Durch das Einsetzen von Gl. 46 in Gl. 45 können die Roothaan-Hall-Gleichungen abgeleitet werden. Da die Atomorbitale keine Orthonormalbasis darstellen, bleibt in der Gleichung die Überlappungsmatrix \mathbf{S} stehen (Gleichung 47). Es handelt sich demnach um keine Eigenwertgleichung des Typs $\mathbf{FC}=\mathbf{CE}$.

Die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\sum_{\mu=1}^K F_{\sigma k} c_{k\mu} = \varepsilon_{\mu} \cdot \sum_{\mu=1}^K S_{\sigma k} c_{k\mu} \quad ; \quad \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (47)$$

Hierbei ist \mathbf{F} bzw. $F_{\sigma k}$ die Fock-Matrix, \mathbf{C} bzw. $c_{k\mu}$ die Koeffizienten-Matrix, \mathbf{S} bzw. $S_{\sigma k}$ die Überlappungsmatrix und $\boldsymbol{\varepsilon}$ bzw. ε_{μ} der Energieeigenwert-Diagonalmatrix der Molekülorbitalenergien. Das Eigenwertproblem ist nicht linear, da die Fock-Matrix selbst von den Koeffizienten \mathbf{C} abhängt. Die Fockmatrix enthält die Dichtematrix \mathbf{P} .

Fock-Matrix-Element $F_{\sigma k}$ für RHF

$$F_{\sigma k} = h_{\sigma k} + \sum_{\tau\omega} [2(\sigma k|\tau\omega) - (\sigma\tau|k\omega)] P_{\tau\omega} \quad (48)$$

Dichtematrix-Element $P_{\tau\omega}$ für RHF

$$P_{\tau\omega} = \sum_{i=1}^{N/2} c_{\tau i} c_{\omega i} \quad (49)$$

Die Überlappungsmatrix kann durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden, wodurch eine Eigenwertgleichung der Form $\mathbf{F}'\mathbf{C}'=\mathbf{C}'\mathbf{E}$ entsteht. Diese Eigenwertgleichung kann numerisch gelöst werden und durch Rücktransformation die Koeffizienten-Matrix erhalten werden.

Unitäre Transformation der Überlappungsmatrix \mathbf{S}

$$\mathbf{X}^T \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (50)$$

Die Roothaan-Hall-Gleichungen werden in einem iterativen Verfahren gelöst (siehe Abbildung 18). Nachdem die Eigenwertgleichung gelöst wird und ein neuer Satz von Koeffizienten erhalten wird, wird die Energieänderung analysiert. Liegt die Änderung der Energie oberhalb der definierten Schwelle, muss die Fock-Matrix neu definiert werden und die Eigenwertgleichung gelöst werden. Im Programm ORCA 5.0.3 beträgt die maximale Energieänderung für eine Standard SCF-Rechnung 10^{-6} Hartree. Aus der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen mit Hilfe des Roothaan-Hall-Formalismus werden

Basissatz-spezifisch optimierte Koeffizienten erhalten. Diese bestimmen die Form der Molekülorbitale ψ .

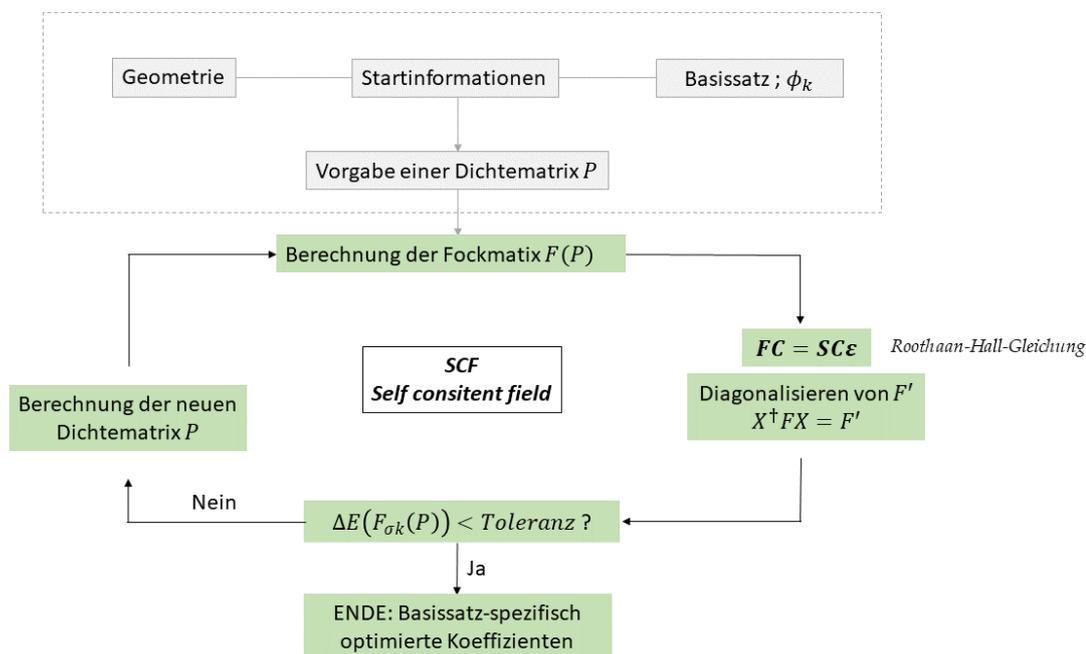


Abbildung 18: Das Hartree-Fock-Verfahren; Algorithmus zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung, iterativer Prozess.

4.4.2 Basissatz

Für die Genauigkeit einer quantenmechanischen Berechnung ist die Wahl des Basissatzes entscheidend.¹²⁸ Der Basissatz definiert die mathematische Form des Molekülorbitals ψ im LCAO-Ansatz. Diese besteht im LCAO-Ansatz aus einer atomzentrierten Basis ϕ_μ . Das Basisorbital ϕ_μ besteht wiederum aus einer Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}(\theta, \vartheta)$ und einer radialen Funktion $R_l(r)$ (Gleichung 51).

Die Basisfunktion im LCAO-Ansatz

$$\phi_\mu(\vec{r}) = R_l(|\vec{r}|) \cdot Y_{l,m}(\theta, \vartheta) \quad (51)$$

Die Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}(\theta, \vartheta)$ ist eine Funktion der Drehimpulsquantenzahl l ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$) und der magnetischen Quantenzahl m ($m = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, 0, \dots, l - 2, l - 1, l$) (Gleichung 52).

Kugelflächenfunktion

$$Y_{l,m}(\theta, \vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_{l,m}(\cos(\theta)) \cdot e^{im\vartheta} \quad (52)$$

Die Polarwinkel der Kugelkoordinaten werden mit θ und ϑ gekennzeichnet. $P_{l,m}(\cos(\theta))$ sind die *Legendre* Polynome (Gleichung 53).

Legendre-Polynome als Funktion von x

$$P_{l,m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l \cdot l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (53)$$

Für die radiale Funktion $R_l(r)$ kann eine *Slater*- oder eine *Gauss*-Funktion verwendet werden. Die Slater-Funktion kommt der wahren Verteilung der Elektronendichte um den Kern näher, da die Funktion am Kern einen "Cusp" aufweist und der Verlauf qualitativ in großer Entfernung mit der Erwartung übereinstimmt. Aufgrund von Integrationsschwierigkeiten, wodurch Programme weniger effizient werden, haben sich Gauss-Funktionen zur Beschreibung der radialen Verteilung durchgesetzt. Eine Gauss-Funktion hat keinen "Cusp" am Kern und fällt im Vergleich zur Slater-Funktion bei großen Entfernungen schneller ab auf null.

Slater-Typ-Funktion

$$R_{Slater,l}(r) = N_{Slater}(\zeta, l) \cdot r^{l-1} \cdot e^{-\zeta r} ; N = (2\zeta)^l \cdot \sqrt{\frac{2\zeta}{(2l)!}} \quad (54)$$

Gauss-Typ-Funktion

$$R_{Gauss,l}(r) = N_{Gauss}(\zeta, n) \cdot r^l \cdot e^{-\zeta r^2} \quad (55)$$

Um den Verlauf einer Slater-Funktion anzunähern, werden mehrere Gauss-Funktionen mit unterschiedlicher Ausdehnung addiert. Die dadurch erhaltene kontrahierte Gauss-Funktion, liefert eine größere Übereinstimmung zur Slater-Funktion.

kontrahierte Gauss-Typ-Funktion

$$R_l(r) = r^l \cdot \sum_{q=1,Q} N_{Gauss}(\zeta_q, l) \cdot c_q \cdot e^{-\zeta_q r^2} \quad (56)$$

Für quantenmechanische Berechnungen wurde eine Vielzahl von Möglichkeiten erforscht und entwickelt, um einen allgemein anwendbaren Basissatz zu finden (siehe Tabelle 6).¹²⁹ Im Folgenden werden einige Basissätze vorgestellt und der methodische Unterschied erläutert. Der Basissatz STO-3G (Slater type orbital – 3 Gaussian type orbitals) verwendet für die Beschreibung der radialen Verteilung eine kontrahierte Gauss-Funktion, die aus drei Gauss-Funktionen besteht. Die Zahl der Gauss-Funktionen kann beliebig erweitert werden (STO-NG, N = 1, 2, 3, 4, 5, ...). Um die Valenzelektronendichte akkurat zu beschreiben, werden zur Konstruktion die Valenzatomorbitale der Basis aufgespalten in mehrere Gauss-Funktionen ("*split-valence*"). Diese Art von Basissätzen wird nach der Arbeitsgruppe von *John Pople* als Pople-Basissatz bezeichnet.¹³⁰ Die Notation der Pople-Basen folgt dem Schema N-V₁V₂V₃(++)G(xp, yd, zf). N bezeichnet in diesem Fall die Zahl der Gauss-Funktionen, die für die inneren Orbitale verwendet werden. V₁, V₂ und V₃ beziehen sich auf die Zahl der Gauss-Funktionen die für die Valenzorbitale verwendet werden. Der Basissatz 3-21G verwendet beispielsweise drei Gauss-Funktionen, um die radiale Verteilung der inneren Orbitale zu beschreiben. Im Valenzbereich werden ebenfalls drei Gauss-Funktionen verwendet, wobei nur zwei Gauss-Funktionen kontrahiert werden. Im Fall des Kohlenstoffatoms werden sechs s-Orbitale und drei p-Orbitale zu zwei s-Orbitalen und zwei p-Orbitalen kontrahiert. Im Basissatz 6-31G werden sechs Gauss-Orbitale kontrahiert für die inneren Atomorbitale und die Valenzorbitale mit einer kontrahierten Gauss-Funktion bestehend aus drei Gauss-Funktionen und einer unabhängigen Gauss-Funktion beschrieben. Im Fall des Kohlenstoffatoms werden zehn s-Orbitale und vier p-Orbitale zu drei s-Orbitalen und zwei

p-Orbitalen kontrahiert. Der Pople-Basissatz kann durch Polarisations- und diffuse Funktionen erweitert werden. Erstere verwenden zusätzlich Atomorbitale einer höheren Drehimpulsquantenzahl. Durch das Zumischen des zusätzlichen Orbitals kann die Valenzelektronendichte flexibler beschrieben werden. Diffuse Funktionen sind radiale Funktionen, welche bei größeren Entfernungen zum Kern langsamer abfallen. Insbesondere Anionen mit einem zusätzlichen Elektron benötigen zur korrekten Beschreibung der Valenzelektronendichte diffuse Funktionen. Langreichweitige Wechselwirkungen können ebenfalls nur mit diffusen Funktionen akkurat ermittelt werden. Polarisationsfunktionen werden mit einem Stern oder dem beigemischten Orbital gekennzeichnet (*, Bsp.: 6-31G* bzw. 6-31G(d,p)). Diffuse Funktionen werden mit einem Plus gekennzeichnet (+, Bsp.:6-31+G*).

Eine weitere Gruppe von Basissätzen sind die Korrelationskonsistenten Basissätze cc-pVNZ (correlation consistent polarized valence only Zeta; N = D, T, Q, 5, 6). Die Basissätze wurden von der Gruppe von *Thom H. Dunning Jr.* entwickelt.¹³¹ Sie berücksichtigen den "Split-Valence"-Ansatz, der bereits im Pople-Basissatz Verwendung findet, und Polarisationsfunktionen. Im Fall des Basissatzes cc-pVDZ für Kohlenstoff werden neun s- und vier p-Orbitale zu drei s- und zwei p-Orbitalen kontrahiert. Zusätzlich wird zur Polarisation ein d-Orbital berücksichtigt. Die cc-pVNZ Basissätze können zum Beispiel mit diffusen Funktionen (aug-cc-pVNZ) oder relativistischer Korrektur (cc-pVNZ-DK) erweitert werden. Des Weiteren wurden die def2-Basissätze von der Gruppe *Ahlrichs et. al* entwickelt.¹³² Die Basissätze finden Ihre Anwendung für alle Elemente des Periodensystems mit akkuraten Resultaten. Für schwere Elemente ab einer Ordnungszahl von mehr als 36 (Krypton, *Kr*) verwenden die def2-Basissätze *effektive Kernpotentiale* (*effective core potential*, ECP). Die Elektronendichte der inneren Schalen wird durch ein effektives Potential genähert, welches mit den Valenzelektronen wechselwirkt. Die von Weigend und Pollak entwickelten x2c-Basissätze verwenden im Gegenzug auch für schwere Elemente kein ECP.¹³³ Für schwere Elemente müssen relativistische Korrekturen bei Anwendung der x2c-Basissätze verwendet werden. Basissätze, die alle Orbitale berücksichtigen, werden als „all-electron“-Basissätze bezeichnet. Eine weitere Gruppe von Basissätzen sind die von *Jorge et. al.* Diese sind bis zu einer Ordnungszahl von 103 als all-electron-Basis verfügbar.¹³⁴

Zuletzt soll die *POB-Basissatz-Familie* erwähnt werden, die insbesondere für Festkörperrechnungen entwickelt wurde.¹³⁵ Neben den hier nicht vertieften plane-wave-Basissätzen, können in Festkörperrechnungen auch Gauss-Funktionen als Basis verwendet werden. Im Jahr 2012 wurden die POB-Basissätze von der Gruppe *Bredow et. al* entwickelt. Diese konsistenten Gauss-Basissätze liefern bis zu einer Dreifach-Zeta-Valenz mit Polarisationsqualität für Festkörperberechnungen.¹³⁵ Im Programm CRYSTAL17 können die Basissätze von *Bredow* direkt aufgerufen werden. Die Entwicklung des Basissatzes beruht auf den von der Gruppe *Ahlrich* entwickelten def2-Basissätzen. Der Unterschied zu den *Ahlrichs*-Basen besteht darin, dass die diffusen Funktionen entfernt wurden. Damit werden lineare Abhängigkeiten im SCF-Prozess ausgeschlossen, die eine Konvergenz erschweren würden. Die Konvergenz der SCF-Rechnung wird demnach stabiler. Die Basissätze sind insbesondere für molekulare Kristalle allgemein anwendbar. Die POB-Basissätze verwenden ab der Ordnungszahl 36 ebenfalls effektive Kernpotentiale.

Tabelle 6: Übersicht zu häufig genutzten Basissätzen in dieser Arbeit, die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, Erklärung im Text des Kapitels 4.4.2.

<i>Basissatz-Familie</i>	<i>Notation</i>	<i>Beispiel</i>
<i>Pople et. al</i>	N-V ₁ V ₂ V ₃ (++)G(xp, yd, zf)	6-311+G(2d,p)
<i>Dunning et. al</i>	(aug-)cc-pVNZ-(DK)	aug-cc-pVQZ-DK
<i>Ahlrich et. al</i>	def2-NZVp	def2-TZVPP
<i>Wigend / Pollak et. al</i>	x2c-NZVp	x2c-TZVPPall
<i>Bredow et. al</i>	pob-NZVp	pob-TZVP

4.5 Elektronenkorrelation

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird über die Hartree-Fock-Methode nicht vollständig berücksichtigt. Hintergrund ist die Einführung der Orbitalnäherung zur Beschreibung der Wellenfunktion im Vielteilchensystem.¹⁰⁵ Jedem Elektron wird ein Spin-Orbital zugeordnet. Die Wechselwirkung des Elektrons mit den anderen Elektronen wird über das Coulomb-Integral berücksichtigt. Dieses Integral liefert eine gemittelte Wechselwirkung des Elektrons mit den übrigen Elektronen (*mean-field-approximation*). Die Bewegung der Elektronen im Orbital in der HF-Methode korreliert ausschließlich mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons korreliert direkt mit der eines anderen Elektrons über die Coulomb-Repulsion. Die Paarkorrelation $P(r_1, r_2)$ wird demnach in der Hartree-Fock-Methode nicht ausreichend erfasst. Elektronen mit demselben Spin dürfen gemäß des Pauli-Verbots sich nicht am gleichen Ort und zur selben Zeit aufhalten („Pauli Repulsion“). Die Paarkorrelation $P_{\alpha\alpha}(r_1 = r_2)$ beträgt Null (*Fermi Loch*). Diese Art der Paarkorrelation wird im HF-Verfahren berücksichtigt. Elektronen mit verschiedenen Spin ($P_{\alpha\beta}$) korrelieren in dieser Theorie jedoch nicht ausreichend. Die Elektronen sind, wie bereits erwähnt, lediglich dem gemittelten Feld (*Mean field*) der anderen Elektronen ausgesetzt. Die Elektronen korrelieren jedoch im Rahmen der Coulomb-Repulsion untereinander. Im nicht korrelierten Fall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(r_1, r_2)$ das Elektron 1 und 2 am selben Ort zu finden gleich dem Produkt aus den individuellen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $P(r_1)$ und $P(r_2)$ (Gleichung 57). Diese Annahme ist nicht korrekt und bedarf einer Korrektur.

Paarkorrelation im Fall zweier unabhängiger Objekte

$$P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \sim P(r_1) \cdot P(r_2) dr_1 dr_2 \quad (57)$$

Wenn die Basis in einer Hartree-Fock-Berechnung unendlich groß wäre, würde eine Energiegrenze, das *Hartree-Fock-Limit* E_{HF}^{∞} , erreicht. Die Energiedifferenz zwischen der Energie der exakten Lösung der nicht-relativistischen Schrödingergleichung E_{exakt} und dem Hartree-Fock-Limit E_{HF}^{∞} wird als Elektronenkorrelation E_{corr} bezeichnet. Die Elektronenkorrelation macht i.d.R lediglich 1 % der Gesamtenergie aus, spielt dennoch eine signifikante Rolle bei der Beschreibung der chemischen Bindung in Molekülen. Es wurden zahlreiche Methoden entwickelt um diese Energiekorrektur zu beschreiben.

Definition der Elektronenkorrelation

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF}^{\infty} \quad (58)$$

Ein Beispiel, das in der Elektronenkorrelation eine sehr wichtige Rolle spielt, ist die Bindungsdissoziation. Im Falle des H_2 -Moleküls lässt sich dies erklären (Abbildung 19). Im Rahmen der RHF wird die Dissoziationsenergie deutlich zu groß geschätzt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die homolytische Bindungsdissoziation mit RHF nicht korrekt beschrieben werden kann, da ionische Anteile in der Slater-Determinante beim Bindungsbruch mitberücksichtigt werden. Diese Art der Korrelation, wird als *statisch* bezeichnet und kann mit *Multikonfigurationsverfahren* (CI, CC, CASSCF) korrigiert werden. Durch Berücksichtigung angeregter SD können so ionische Terme in der RHF-SD eliminiert werden. Zusätzlich werden die Elektronen in unmittelbarer Nähe durch Coulomb-Kräfte auseinandergezogen, was als dynamische Korrelation bezeichnet wird. Moderne Verfahren berücksichtigen beide Effekte Korrelationseffekte (z. B. CASSCF-NEVPT2, Dichtefunktionaltheorie).

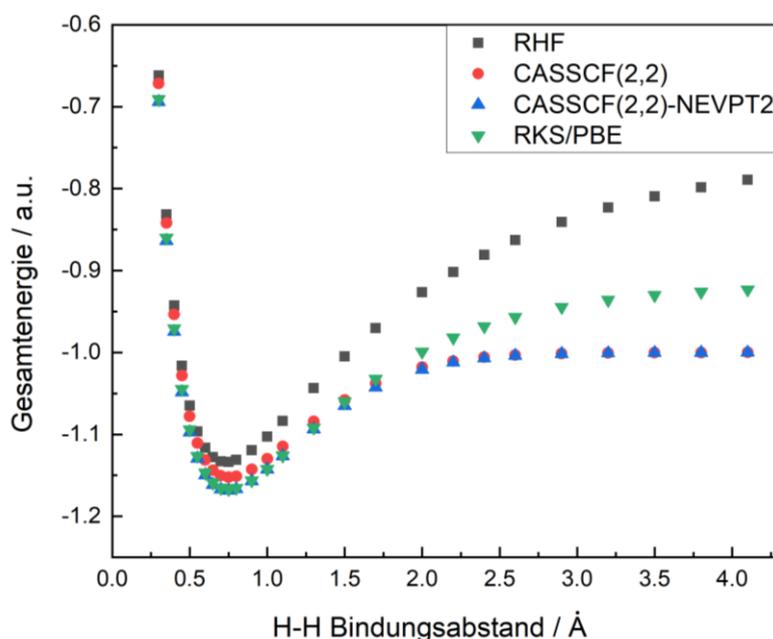


Abbildung 19: Potentielle Energie als Funktion des Abstands der Wasserstoff-Kerne im H_2 -Molekül; die Elektronenkorrelation wird mit Hartree-Fock (RHF), dem Multikonfigurationsverfahren CASSCF mit und ohne Störungstheoretischer Korrektur (NEVPT2), sowie mit KS-DFT (RKS/PBE) behandelt.

Die Elektronenkorrelation kann zudem auch über Dichtefunktionaltheorie erfasst werden. Im Fall der Berechnung der Dissoziation mit RKS/PBE wird die dynamische Elektronenkorrelation erfasst, die statische Elektronenkorrelation beim Bindungsbruch jedoch nicht. Dies zeigt sich an einem energetisch zu hohen Energielimit bei großen Bindungsabständen.

4.6 Møller-Plesset Störungstheorie

Die Møller-Plesset Störungstheorie ist eine Anwendung der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie im Hinblick auf die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation.¹⁰⁵ In der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie wird auf den ungestörten Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ ein Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ addiert. Dieser wird mit λ ($\in \mathbb{R}$) multipliziert, wobei λ Werte von null bis eins annehmen darf. Das bedeutet, dass die Störung in beliebiger Stärke berücksichtigt werden kann ($\lambda = 0$ bedeutet keine Störung, siehe Hartree-Fock). Bei der

"Störung" kann es sich zum Beispiel um ein externes elektromagnetisches Feld zur Behandlung einer elektronischen Anregung oder (wie in diesem Fall) um die exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung handeln. Ziel der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie ist die Lösung der Schrödingergleichung unter Berücksichtigung von $\lambda \cdot \hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ (Gleichung 59).

Der Störoperator $\hat{\mathcal{H}}_{PT}$

$$\hat{\mathcal{H}}_{PT} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \lambda \cdot \hat{\mathcal{H}}^{(1)}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{PT}|\Psi_{PT}\rangle = E_{PT}|\Psi_{PT}\rangle \quad (59)$$

Zur Lösung der Schrödingergleichung wird die Wellenfunktion $|\Psi_{PT}\rangle$ und die Energieeigenwerte E_{PT} in einer Taylorreihe entwickelt. Der Index n in Gleichung 60 und 61 kennzeichnet die *Ordnung* der Störung (n=1 erste Ordnung, n=2 zweite Ordnung) (Gleichung 60, 61).

Taylor-Reihenentwicklung von Ψ_{PT} und E_{PT}

$$\Psi_{PT} = \Psi_{PT}^{[0]} + \lambda \cdot \Psi_{PT}^{[1]} + \lambda^2 \cdot \Psi_{PT}^{[2]} + \dots + \lambda^n \cdot \Psi_{PT}^{[n]} \quad (60)$$

$$E_{PT} = E_{PT}^{[0]} + \lambda \cdot E_{PT}^{[1]} + \lambda^2 \cdot E_{PT}^{[2]} + \dots + \lambda^n \cdot E_{PT}^{[n]} \quad (61)$$

Einsetzen in Gl. 59 führt zu den Gleichungen zur Berechnung des Energieerwartungswertes für die jeweilige Ordnung (Gleichung 62 bis 64).

Energiewerte bis zur zweiten Ordnung

$$E_{PT}^{[0]} = \langle \Psi_{PT}^{[0]} | \hat{\mathcal{H}}^{(0)} | \Psi_{PT}^{[0]} \rangle \quad (62)$$

$$E_{PT}^{[1]} = \langle \Psi_{PT}^{[0]} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi_{PT}^{[0]} \rangle \quad (63)$$

$$E_{PT}^{[2]} = \langle \Psi_{PT}^{[0]} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi_{PT}^{[1]} \rangle \quad (64)$$

Die Wellenfunktion $\Psi_{PT}^{[0]}$ wird in der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie nun aus einer Linearkombination von Basisfunktionen aufgebaut. Im konkreten-Fall der Elektronen-Korrelation als Störoperator wird von der Møller-Plesset Störungstheorie gesprochen.¹³⁶ Die Møller-Plesset Störungstheorie wird i. d. R. bis zur zweiten Ordnung berechnet (z.B.: MP2). Da die Taylor-Entwicklung in diesem Fall abgebrochen wird, kann die Korrektur der Energie auch zu einem niedrigeren Energiewert führen als die exakte Lösung der zeitunabhängigen nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Die Kombination von Störungstheorie mit Post-HF-Methoden, die auf einer Multi-konfigurationswellenfunktion basieren, wird in der Praxis vielfach eingesetzt (z. B. CASPT2).¹³⁷ Die Møller-Plesset Störungstheorie wird in diesem Fall zur Korrektur der dynamischen Elektronenkorrelation verwendet.

4.7 Multikonfigurationsverfahren

In der Hartree-Fock-Theorie wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung über das Coulomb-Integral näherungsweise beschrieben. Jedes Elektron wechselwirkt mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen. Die im Abschnitt zur Hartree-Fock-Theorie behandelte Elektronenkorrelation, der energetische Unterschied von der exakten Lösung der nicht-relativistischen Schrödingergleichung und der exakten-Lösung der Hartree-Fock-Gleichung, ist nun Zentrum dieses Kapitels. Die Ursache der Elektronenkorrelation

ist die Orbitalnäherung, die zur Vereinfachung des Mehrelektronensystems verwendet wird. Die exakte Korrelation der Elektronen untereinander, soll in Multikonfigurations-Post-HF-Methoden über eine Erweiterung der Slater-Determinante erfolgen.^{105, 138} Dafür muss zuerst das Fundament jeder Multikonfigurations-Post-HF-Methode betrachtet werden, den *Anregungsoperator* \hat{T} (Gleichung 65). Die Grundidee besteht darin, ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital, unter Erhalt der Multiplizität, in ein angeregtes Molekülorbital zu positionieren. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron an einer anderen Stelle des Moleküls vorhanden ist, so dass dieses den Elektronen ausweichen kann. Der Anregungsoperator beschreibt diesen Prozess mathematisch und ist selbst eine Summe aus einfacher, doppelter, dreifacher und mehrfacher Anregung. Anwendung des Anregungsoperators \hat{T} auf die HF-Slaterdeterminante $\Psi_{0,HF}$ erzeugt eine Linearkombination von angeregten Determinanten (Gleichung 66).

Der Anregungsoperator \hat{T}

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (65)$$

Anwendung von \hat{T}_1 und \hat{T}_2 auf $\Psi_{0,HF}$

$$\hat{T}_1 \Psi_{0,HF} = \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} c_i^a \cdot \Psi_i^a \quad \hat{T}_2 \Psi_{0,HF} = \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{virt} c_{ij}^{ab} \cdot \Psi_{ij}^{ab} \quad (66)$$

4.7.1 Konfigurations-Wechselwirkung (CI-Verfahren)

In der CI-Entwicklung kann die CI-Wellenfunktion Φ_{CI} über den Anregungsoperator formuliert werden (Gleichung 67).^{105, 138} Die CI-Wellenfunktion berücksichtigt dabei alle Konfigurationen für den betrachteten elektronischen Zustand. Elektronen werden von besetzten (*occupied*) Orbitalen in unbesetzte (*virtuelle*) Orbitale angeregt. Jede dadurch erzeugte Determinante wird mit einem Koeffizienten gewichtet. Für die Praxis ist es lohnenswert die Anregungen in verschiedene Klassen zu unterteilen. Determinanten, welche durch den Einfach-Anregungsoperator erzeugt werden, werden als S-Typen (S – *Single*) bezeichnet. Für jede weitere Anregung erfolgt entsprechend der Anzahl angeregter Elektronen ein Kürzel (D-Typ *Doubles*, T-Typ *Tripels*, Q-Typ *Quadrupels* etc.).

Die CI-Wellenfunktion

$$\Phi_{CI} = (1 + \hat{T}) \Psi_0 = \Psi_0 + \sum_i^{occ} \sum_a^{virt} c_i^a \cdot \Psi_i^a + \sum_{i<j}^{occ} \sum_{a<b}^{virt} c_{ij}^{ab} \cdot \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (67)$$

Bei der Anregung muss berücksichtigt werden, dass die erhaltenen Linearkombinationen bzw. angeregten Determinanten selbst Eigenfunktion des Spin-Operators \hat{S}^2 sein müssen. Die Multiplizität der CI-Wellenfunktion muss der Multiplizität der Hartree-Fock-Referenz-Wellenfunktion entsprechen. Das bedeutet, nicht jede Konfiguration, welche durch eine Anregung aus der Referenz-Wellenfunktion erzeugt wird, kann mit in die CI-Entwicklung einfließen. Determinanten, die in die CI-Entwicklung eingehen und Eigenfunktionen des Spinoperators sind, stellen gültige Zustandsfunktionen dar (engl. *Configuration state function* - CSF). Die Anzahl der CSFs einer CI-Funktion hängt von der Anzahl der Elektronen und dem verwendeten Basissatz ab. Durch umfangreiche Basissätze werden virtuelle Orbitale erzeugt. Der vollständige CI (Full-CI) Ansatz besteht

aus allen möglichen Kombinationen solcher CSFs. Um die exakte Lösung der Schrödingergleichung zu erhalten, müssen alle möglichen CSFs in der CI-Entwicklung und zusätzlich ein unendlich großer Basissatz berücksichtigt werden (theoretisches Limit für den Basissatz). Besonders für größere Systeme ist dieser Ansatz demnach nicht praktikabel. Aus diesem Grund ist der Anwender des CI-Ansatzes gezwungen nach einer gewählten Anregungsstufe die CI-Entwicklung abzubrechen (CIS, CISD, CISDT etc.).

Die CI-Matrix

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_{0,HF} | \widehat{\mathcal{H}} | \Psi_{0,HF} \rangle & 0 & \langle \Psi_{0,HF} | \widehat{\mathcal{H}} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \widehat{\mathcal{H}} | S \rangle & \langle S | \widehat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle S | \widehat{\mathcal{H}} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \widehat{\mathcal{H}} | \Psi_{0,HF} \rangle & \langle D | \widehat{\mathcal{H}} | S \rangle & \langle D | \widehat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle D | \widehat{\mathcal{H}} | T \rangle & \langle D | \widehat{\mathcal{H}} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | \widehat{\mathcal{H}} | S \rangle & \langle T | \widehat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle T | \widehat{\mathcal{H}} | T \rangle & \langle T | \widehat{\mathcal{H}} | Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle Q | \widehat{\mathcal{H}} | D \rangle & \langle Q | \widehat{\mathcal{H}} | T \rangle & \langle Q | \widehat{\mathcal{H}} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (68)$$

Das Brillouin-Theorem besagt, dass die Grundzustandsdeterminante $\Psi_{0,HF}$ mit der ersten angeregten S-Determinante nicht direkt wechselwirkt ($\langle \Psi_{0,HF} | \widehat{\mathcal{H}} | S \rangle = \langle S | \widehat{\mathcal{H}} | \Psi_{0,HF} \rangle = 0$). Daraus resultiert, dass die CIS-Energie E_{CIS} gleich der Hartree-Fock E_{HF} Energie ist.

Ein grundlegendes Problem, das sich aus der Nichtfortführung der CI-Entwicklung ergibt, ist die fehlende *Größenkonsistenz*. Für die Energie von zwei unendlich weit entfernten Molekülen muss gelten, dass die Gesamtenergie gleich der Summe der Energie nicht wechselwirkender Moleküle ist. Bei einem abgeschlossenen CI macht es jedoch einen Unterschied, ob die beiden Moleküle in einer gemeinsamen CI-Wellenfunktion oder in zwei getrennten CI-Wellenfunktionen behandelt werden, da in der gemeinsamen CI-Wellenfunktion mehr Anregungen möglich sind, um die Elektronenkorrelation zu behandeln, als in den getrennten CI-Wellenfunktionen. Die Energie der abgebrochenen CI-Entwicklung ist nicht proportional zur Anzahl der Elektronen im System.

4.7.2 Coupled-Cluster

Im *größenkonsistenten* Coupled-Cluster-Ansatz wird ein Exponentialoperator zur Anregung der Elektronen in unbesetzte Orbitale verwendet. Er stellt den "Goldstandard" auf dem Gebiet der Post-HF-Methoden dar.¹³⁹ Im Gegensatz zur CI kann die Energie in CC nicht variationel in einem SCF-Verfahren bestimmt werden, sondern iterativ über den *Projektionsansatz*.¹⁴⁰ Die CC-Wellenfunktion ergibt sich über die Anwendung des Exponentialoperators auf die (Hartree-Fock-)Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 (Gleichung 69).

Die CC-Wellenfunktion

$$\Phi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \cdot \hat{T}^k \right) \Psi_0 \quad (69)$$

Der Exponentialoperator führt dazu, dass die CC-Berechnungen noch rechenintensiver sind als die CI-Berechnungen, bietet aber die sehr wichtige Größenkonsistenz. Die Größenkonsistenz bleibt erhalten, wenn die CC-Entwicklung abgebrochen wird. Selbst

wenn der Anregungsoperator \hat{T} nach der Doppelanregung abgebrochen wird, werden aufgrund des exponentiellen Ansatzes in der CC-Entwicklung höhere Anregungen erzeugt (siehe Gleichung 70).

Der Exponential-Anregungsoperator der CC-Methode

$$e^{\hat{T}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N} \quad (70)$$

1

$+ \hat{T}_1$	S	Singles
$+ \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2$	D	Doubles
$+ \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3$	T	Triples
$+ \hat{T}_4 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4$	Q	Quadruples
$+ \dots$		

Auch abgebrochene Coupled-Cluster Rechnungen sind im Vergleich zur CI-Entwicklung rechenintensiv. Eine CCSD Berechnung berücksichtigt im Gegenzug im Vergleich zur CISD einen größeren Anteil der Elektronenkorrelation aufgrund der Verwendung des Exponentialoperators. Im Vergleich zu einer CISD, benötigt eine CCSD-Berechnung bei gleicher Basissatzgröße ungefähr doppelt so viel Zeit. Der Zeitaufwand in der CC-Methode korreliert stark mit der Zahl der Atome N im System. Die Verwendung von CCSDT skaliert bereits mit N^8 .¹⁴⁰ In der Praxis ist CCSDT für größere Moleküle demnach nicht anwendbar. Aufgrund der Limitierung des CC-Verfahrens in der praktischen Anwendung haben sich modifizierte Methoden entwickelt, sodass CC auch für größere Systeme zugänglich wird. Wenn die dreifach-Anregung der CCSDT-Rechnung störungstheoretisch korrigiert wird, skaliert die Rechengeschwindigkeit mit N^7 . Dieses Verfahren wird als CCSD(T) bezeichnet. Im Jahr 2013 wurde von *Frank Neese et. al* die DLPNO-CC-Methode entwickelt ("domain based local pair natural orbital").¹⁴¹ Die Besonderheit dieses Verfahrens ist, dass der Rechenaufwand näherungsweise linear mit der Größe des Systems skaliert. Die berechneten Energien der DLPNO-CC-Methode sind vergleichbar mit den „normalen“ CC-Berechnungen und liegen im Bereich der chemischen Genauigkeit. DLPNO-CCSD(T) konnte 2013 auf ein Protein mit 644 Atomen angewendet werden.¹⁴² Für die Berechnung des Proteins *Crambin* wurden 6400 Basisfunktionen berücksichtigt. Die Berechnung dauert bei Verwendung des Basissatzes def2-TZVP und 4 CPU (Octo-Core Intel XEON 2,67 GHz CPUs E7- 8837 mit 24 MB Level-2-Cache) 2.615.402 Sekunden. Dies entspricht ungefähr zwei Wochen. Methoden wie DLPNO-CCSD(T) sind allgemein anwendbar und liefern hohe chemische Genauigkeiten.

4.8 Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie

Die theoretischen Wurzeln der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind in den beiden nach *Pierre Hohenberg* (1934* - 2017†) und *Walter Kohn* (1923* - 2016†) benannten Theoremen aus dem Jahr 1964 festgehalten.¹⁴³ Das erste *Hohenberg-Kohn-Theorem* besagt, dass ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang zwischen der Ein-Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und

der Grundzustandsenergie $E_{\text{exakt},0}$ besteht. Dieser Zusammenhang kann über ein universell gültiges Funktional $F[\rho(\vec{r})]$ formuliert werden. Die mathematische Form des Funktionals wird im Theorem hingegen nicht definiert. Das zweite Theorem bestätigt die Gültigkeit des Variationsprinzips für die Dichtefunktionaltheorie. Durch Variation der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ kann keine Gesamtenergie unterhalb der exakten Lösung der zeitunabhängigen nichtrelativistischen Schrödingergleichung gefunden werden. Es existiert eine exakte Lösung für die Ein-Elektronendichte mit exakter Grundzustandsenergie (Gleichung 71).

2. Hohenberg Kohn Theorem - Variationsprinzip

$$F[\rho(\vec{r})] \geq E_{\text{exakt},0} \quad (71)$$

Der entscheidende Vorteil der DFT ist, dass zur Lösung der Schrödingergleichung keine aus Orbitalen aufgebaute Wellenfunktion Ψ benötigt wird. Die Ein-Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ genügt zur Beschreibung der Elektronenverteilung im Vielteilchensystem. Dadurch wird das 3N-dimensionale Vielteilchenproblem aus der HF-Theorie zu einem dreidimensionalen Problem drastisch vereinfacht. Für homogene Elektronengase, wie in Metallen annähernd vorhanden, kann ein spezifischer Ansatz für das Funktional $F[\rho(\vec{r})]$ (e.g. *Thomas-Fermi-Dirac Ansatz*) gefunden werden.¹⁴⁴ Für molekulare Systeme ist die Form des Funktionals nicht bekannt, wodurch die nach Hohenberg und Kohn definierte DFT an ihre Grenzen stößt. Erst mit der Erweiterung der Dichtefunktionaltheorie im Jahr 1965 nach *Walter Kohn* und *Lu Jeu Sham* (1938*) wurde ein allgemein anwendbarer Formalismus abgeleitet, der zur exakten Berechnung der Grundzustandsenergie für Moleküle angewendet werden kann.¹⁴⁵ Die nach den Entwicklern benannte *Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie* (KS-DFT) bedient sich, ähnlich wie HF, einem orbitalbasierten Ansatz zur Berechnung der Elektronendichte. Die KS-Wellenfunktion ist wie im HF-Verfahren aus Orbitalen aufgebaut und hat die Form einer Determinante. Das Ziel der KS-DFT ist es, mit Hilfe der KS-Wellenfunktion die wahre Elektronendichte $\rho_{\text{exakt}}(\vec{r})$ zu beschreiben. Der Unterschied zur HF-Methode beruht darauf, dass die Elektronenkorrelation in einem unbekanntem Funktional exakt behandelt wird. Dieses Funktional korrigiert die Orbitalkoeffizienten, sodass die Elektronenkorrelation exakt behandelt werden kann. Die Orbitale ψ sind in der KS-DFT der Weg zur Berechnung der exakten Elektronendichte des Vielteilchensystems (Gleichung 72).

Berechnung der Elektronendichte aus den Molekülorbitalen

$$\rho_{\text{exakt}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (72)$$

Die Form dieses Funktionales wurde mit der Zeit intensiv erforscht und verschiedene Versionen entwickelt. Die Energie in der KS-DFT wird aus der Summe der kinetischen Energie "nicht-wechselwirkender" Elektronen $T^{\text{SD}}[\rho]$ (entspricht der Energie des HF-Ansatzes), der Elektronen-Kern-Wechselwirkung $E_{\text{eK}}[\rho]$, der *Mean-Field*-Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$ und dem Austausch-Korrelationsfunktional $E_{\text{XC}}[\rho]$ berechnet. Das Austausch-Korrelationsfunktional enthält notwendige Korrektur-Terme, darunter die wahre kinetische Energie der Elektronen $T[\rho]$, sowie die Austauschwechselwirkung und die Elektronenkorrelation $E_{\text{ee}}[\rho]$. KS-DFT liefert unter Verwendung einer unendlich großen Basis im Gegensatz zu HF die exakte Lösung der Schrödingergleichung, wenn das wahre Austauschkorrelationsfunktional $E_{\text{XC}}[\rho]$ bekannt ist.

Energiefunktional in der KS-DFT

$$E_{DFT}[\rho] = T^{SD}[\rho] + E_{eK}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (73)$$

Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho]$

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T^{SD}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (74)$$

Ein allgemeingültiges Funktional $E_{XC}[\rho]$ zu finden, stellt die größte Schwierigkeit in der KS-DFT dar. Da die Berechnung der im $E_{XC}[\rho]$ -Funktion enthaltenen Terme $T[\rho]$ und $E_{ee}[\rho]$ nicht exakt möglich ist, wurden verschiedene Funktionale formuliert, welche die Berechnung approximativ ermöglichen. Die Gruppen von unterschiedlichen Funktionalen werden in der *Jakobsleiter* zusammengefasst (siehe Tabelle 7.).¹⁴⁶ In dieser Tabelle sind die Funktionale kategorisch in der Reihenfolge ihrer zunehmenden chemischen Genauigkeit aufgelistet. Die Funktionale unterscheiden sich dadurch, dass sie unterschiedliche Eigenschaften der Elektronendichte zur Behandlung der Elektronenkorrelation verwenden. LDA Funktionale (*Local Density Approximations*) berücksichtigen ausschließlich den absoluten Wert der Elektronendichte zur Berechnung von $E_{XC}[\rho]$. Sie befinden sich am Boden der Jakobsleiter, da dieser Ansatz für molekulare Systeme keine systematisch vernünftigen Ergebnisse liefern kann. GGA-Funktionale berücksichtigen neben der absoluten Dichte den Gradienten $\nabla\rho$ (*General Gradient Approximation*). Häufige Funktionale sind PBE und BLYP. In den meta-GGA Verfahren wird zusätzlich die Krümmung (auch als Laplacian bezeichnet) $\nabla^2\rho$ der Elektronendichte verwendet. An höherer Stelle auf der Jakobsleiter befinden sich die *Hybrid-Funktionale*, wie zum Beispiel das häufig verwendete B3LYP-Funktional.¹⁴⁷ Hybrid-Funktionale berücksichtigen im Austausch-Korrelationsfunktional zusätzlich die Hartree-Fock-Austauschenergie. Der HF-Austausch kann beliebig zugefügt werden. Weiterhin wurden im Jahr 2006 von Grimme die *Doppel-Hybrid-Funktionale* entwickelt, in denen zusätzlich eine störungstheoretische Korrektur vorgenommen wird. Hierdurch können sehr präzise Vorhersagen für die Eigenschaften von molekularen Systemen getroffen werden mit geringem Rechenaufwand im Vergleich zu Methoden wie CC oder CI. Mit diesen Funktionalen können (aktuell) die akkuratesten Ergebnisse mit KS-DFT erzielt werden und sie befinden sich an der Spitze der Jakobsleiter.

Aufgrund der unüberschaubaren Vielfalt der bisher entwickelten Funktionale in der KS-DFT, wird in der Literatur auch vom "Zoo der Funktionale" gesprochen.¹⁴⁸ Dem Anwender der KS-DFT-Theorie muss bewusst sein, dass die Entwicklung eines Funktionalen anhand von Datenbanken *semi-empirisch* erfolgt. Darunter zählt unter anderem die Datenbank von Grimme GMTKN55 (General Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent interactions database) oder die Datenbank MGCDB84 (Main Group Chemistry DataBase, 84 Subsets) von Mardirossian und Head-Gordon.^{149, 150}

Die KS-DFT sieht sich in der Literatur mit einigen Kritikpunkten konfrontiert.¹⁵¹ Das Ergebnis einer Berechnung hängt signifikant von der Wahl des $E_{XC}[\rho]$ -Funktionalen ab. Aufgrund der bereits erwähnten Vielfalt der Funktionale erscheint demnach der Eindruck, dass für ein gegebenes Problem so lange ein Funktional gesucht werden muss, bis eine theoretische Antwort mit KS-DFT möglich wird. Aus diesem Grund müssen bei einer theoretischen Fragestellung immer mehrere Ergebnisse mit verschiedenen Funktionalen verglichen werden. Darüber hinaus ist KS-DFT wiederum von einer Slater-Determinante abhängig, wodurch Effekte der statischen Elektronenkorrelation weniger Berücksichtigung finden als in Multikonfigurationsverfahren. Der entscheidende Vorteil von KS-DFT und Grund für die breite Anwendung der Theorie in heutigen Forschungsprojekten ist, dass im Vergleich zu Post-HF-Methoden wie Coupled Cluster oder Configuration Interaction der Rechenaufwand mit steigender Elektronenzahl

deutlich geringer ausfällt und gleichzeitig in den meisten Fällen sehr genaue Ergebnisse erzielt werden können.

Tabelle 7: Jakobsleiter der Austausch-Korrelationsfunktionale in KS-DFT.

XC-Klasse	Terme zur Behandlung von XC	Beispiele
Doppel Hydride (mit SR/LR-Korrektur möglich)	HF-Austausch, $\nabla^2\rho$, $\nabla\rho$, ρ , PT2	B2PLYP, mPW2PLYP, DSD-BLYP (wB2PLYP)
"Range-separated" Hybride	HF-Austausch, $\nabla^2\rho$, $\nabla\rho$, ρ Aufteilung von XC in kurz(SR)- und langreichweite (LR) Regionen	wB97X, CAM-B3LYP, LC-PBE
Hybride	HF-Austausch, $\nabla^2\rho$, $\nabla\rho$, ρ	B3LYP, PBE0, B97-1, M062X
Meta-GGA	$\nabla^2\rho$, $\nabla\rho$, ρ	TPSS, M06L
GGA	$\nabla\rho$, ρ	PBE, BLYP
LDA	ρ	LDA, VWN

4.9 Periodische Randbedingungen in HF/KS-DFT

Die Einführung von periodischen Randbedingungen (PBC) stellt einen theoretischen Pfad zur Berechnung kristalliner Materie dar.^{152, 153} Die anisotropen und isotropen Wechselwirkungen der Bausteine im Kristall tragen grundlegend zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften bei. Die Berechnung eines realen Kristalls stellt allerdings eine nahezu unmögliche Aufgabe für die theoretische Chemie dar. Zwar verfügt ein realer Kristall über ein definiertes Translationsgitter, welches mit den im Nachfolgenden Abschnitt beschriebenen PBC behandelt werden können. Im theoretischen Grenzfall weist dieses Gitter jedoch eine unendliche Ausdehnung auf, ist demnach invariant gegenüber einer Translation. Dies steht natürlich im Kontrast zur Realität. Reale Kristalle weisen Grenzflächen auf. Mosaikstrukturen und Kristall-Defekte bestimmen weiter die Natur kristalliner Materie. Besonders für die heterogene Katalyse spielen Defekte eine fundamentale Rolle und können aktive Zentren bilden.¹⁵⁴ Diese realen Eigenschaften werden im Nachfolgenden jedoch zunächst vernachlässigt. Man betrachte ein unendliches Translationsgitter, aufgebaut aus Elementarzellen (Gl. 1). Diese Näherung eignet sich demnach zur Beschreibung der Wechselwirkungen im Inneren eines Kristalls.

4.9.1 Grundlagen der Festkörperrechnung

Man betrachte eine unendliche eindimensionale Kette aus s-Orbitalen χ . Jedes Orbital weist zum benachbarten Orbital den Abstand a auf und unterliegt einer festen Translationslinie. N Atomorbitale erzeugen N Molekülorbitale ($N \in \mathbb{Z}^+$). Die Atomorbitale können in gleicher Phase addiert werden oder in umgekehrter Phase. Im unendlichen Grenzfall für N können unendlich viele Kombinationen von Atomorbitalen mit unterschiedlichen oder gleichen Phasen erzeugt werden, d. h. unendlich viele Molekülorbitale ψ . Die Energie des konstruierten Orbitals ist eine Funktion der

Knotenpunkte. Das niedrigste Orbital weist keine Knoten auf. Alle Orbitale sind in gleicher Phase. Das Orbital mit maximaler Energie weist eine maximale Zahl von Knoten auf. Im Fall der s-Orbitale bedeutet dies, dass die Phase des benachbarten Orbitals immer umgekehrt ist (siehe Abbildung 20).

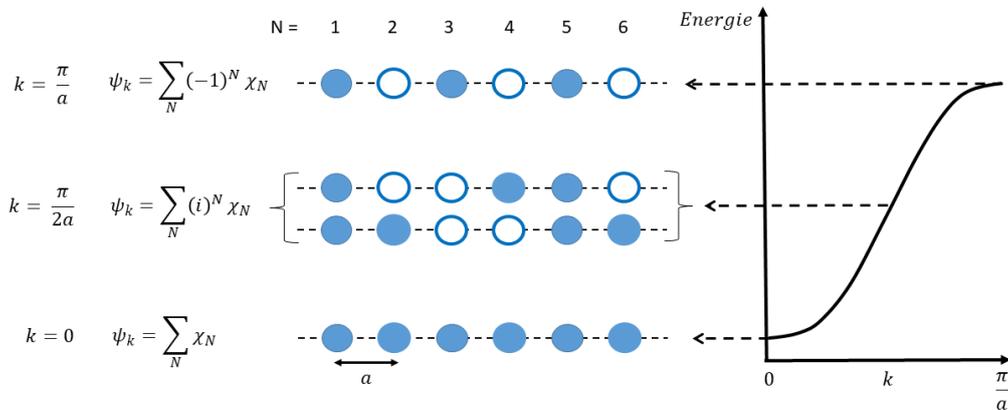


Abbildung 20: Zusammenhang des LCAO Ansatzes und des Bändermodells; durch die lineare Kombination von in einer Kette aneinandergereihten s-Orbitalen, werden je nach Interferenzmuster unterschiedliche Energiewerte erhalten, welche in der Darstellung in einer Kurve münden, dem *Band*.

Für die Quantifizierung der linearen Kombinationen in Abbildung 20 kann eine systematische Beziehung definiert werden, um das konstruierte Molekülorbital als Funktion der Phasen auszudrücken (siehe Gleichung 75). Der Phasenfaktor $e^{i \cdot k \cdot N \cdot a}$ definiert die Phasenbeziehung zwischen den s-Orbitalen. Durch den Wert von k wird die Phasenbeziehung quantifiziert. Die konstruierte *Bloch-Wellenfunktion* ψ_k berücksichtigt den Phasenfaktor und stellt einen Ansatz zur Beschreibung eines Systems mit periodischem Potential dar.

Molekülorbital aus N s-Orbitalen – Bloch-Welle

$$\psi_k = \sum_N e^{i \cdot k \cdot N \cdot a} \cdot \chi_N \quad (75)$$

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Exponentialterm die Phasenbeziehung berücksichtigt, in der die Orbitale kombiniert sind. Für eine bindende Linearkombination der s-Orbitale beträgt k Null, wodurch alle in gleicher Phase zueinander addiert werden. Unabhängig von der Anzahl der s-Orbitale ist die Kombination mit der niedrigsten Energie bei k gleich Null. Die Korrelation zwischen der Energie und dem Wert von k hängt naturgemäß von der Wahl der Orbitale (s, p, d, usw.) ab. Die Energie kann in Abhängigkeit vom Phasenfaktor k aufgetragen werden. Die erhaltene Kurve bezeichnet man als *Band*. Der Wert von k spannt die *Brillouin-Zone* im Impulsraum auf. Die sogenannte *erste Brillouin-Zone* liegt für alle einzigartigen Werte von $|k| \leq \pi/2$ vor. In mehrdimensionalen Fall ändert sich die Dimension von k vom Skalar zu einem dreidimensionalen Vektor \vec{k} . In diesem Fall wird die erste *Brillouin-Zone* zu einer dreidimensionalen Größe. Die Darstellung der Energie als Funktion des dreidimensionalen Vektors \vec{k} ist unübersichtlich. Im zweidimensionalen Fall wird eine Energie-Fläche erhalten. Aus diesem Grund wird die Darstellung der Bänder i. d. R. entlang ausgewählter *Trajektorien* in der *Brillouin-Zone* durchgeführt. Ausgewählte Punkte zur Darstellung des Bandschemas sind im eindimensionalen Fall $k = 0$ und $k = \pi/2$.

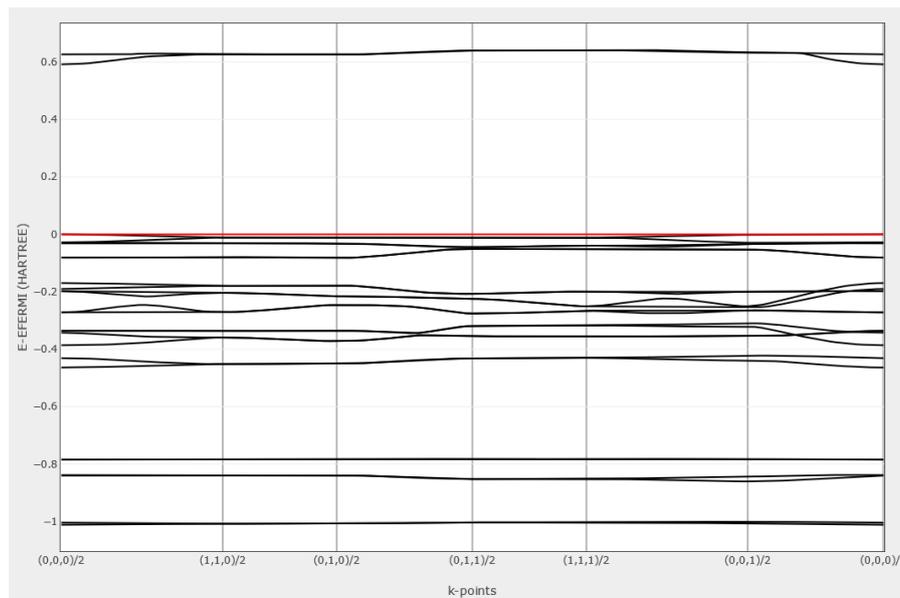


Abbildung 21: Bandschema zum Harnstoff-Molekülkristall, Fermi-Kante mit roter Geraden markiert; die Energie der Bänder ist eine Funktion des Vektors \vec{k} , die deutet auf intermolekulare Wechselwirkungen hin; CRYSTAL17; HF/6-21+Polarisation.

Aus dem *Bandschema* können wichtige Merkmale über die intermolekularen Wechselwirkungen von Molekülen und Atomen im Festkörper erhalten werden.¹⁵² Im Fall der bereits hinreichend untersuchten molekularen Kristallstruktur von Harnstoff können Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindung beobachtet werden (siehe Abbildung 21). Dies zeigt sich ebenfalls in der Darstellung der Bänder. Die Energie einiger Bänder ist abhängig vom Wert des Vektors \vec{k} . Der Energieunterschied eines Bandes in der *Brillouin-Zone* wird als *Band-Breite* bezeichnet und ist ein Maß für die richtungsabhängige Orbitalwechselwirkung im Kristall.¹⁵² Im Fall des molekularen Kristalls ist die Breite der Bänder im Vergleich zu metallischen Systemen vergleichsweise gering. Die Berechnung eines kristallinen Festkörpers wird erst aus chemischer Sicht notwendig, wenn die Bänder eine signifikante Breite aufweisen.

4.9.2 Das Bloch-Theorem

Die mathematische Grundlage für die Berechnungen eines kristallinen Festkörpers stellt das *Bloch-Theorem* dar: Für ein periodisches Potential $V(\vec{r})$ kann eine Wellenfunktion in Form der Bloch-Funktion als Lösung der stationären Schrödingergleichung gefunden werden.¹⁵³ Das Potential ist gegenüber Translationen im Kristall um einen Gittervektor \mathbf{R} invariant (\mathbf{R} und \vec{R} sind gleichbedeutend).

Periodisches Potential

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (76)$$

Eine sehr wichtige Voraussetzung für ein periodisches Gitter ist die Periodizität der Elektronendichte. Für die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ bedeutet dies, dass das Betragsquadrat gegenüber Translation um den Vektor \mathbf{R} invariant ist.

Periodische Randbedingung der Wellenfunktion im periodischen Potential

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \equiv |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 \quad (77)$$

Der zentrale Unterschied zu Berechnungen in der Gasphase besteht darin, dass bei Festkörperberechnungen *Bloch-Wellenfunktionen* anstelle von Atomorbitalen die Basis bilden. Es muss demnach kein Molekülorbital über den gesamten Kristall konstruiert werden, sondern es werden kristalline Orbitale mit periodischen Eigenschaften konstruiert. Die Bloch-Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion des *Translationsoperators* \hat{T}_R . Der Phasenfaktor $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ wird eingeführt und beschreibt die Phasenbeziehung der Wellenfunktion in Abhängigkeit vom Gittervektor \mathbf{R} .

Die Bloch-Wellenfunktion

$$\hat{T}_R\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \quad , \quad k_{1,2,3} \in \mathbb{R} \quad (78)$$

Einsetzen der Bloch-Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ in die elektronische Schrödingergleichung führt zu einer von \mathbf{k} abhängigen Eigenwertgleichung. In Festkörper-Rechnungen muss für jeden Vektor \mathbf{k} die elektronische Schrödingergleichung gelöst werden. Dies stellt theoretisch ein unendlich großes mathematisches Problem dar, da die Energie eine stetige Funktion in Abhängigkeit von \mathbf{k} ist. Durch Interpolation der Energie von benachbarten \mathbf{k} -Punkten kann die stetige Energiefunktion, das Band, berechnet werden.

Schrödingergleichung am \mathbf{k} -Punkt in der Brillouin-Zone

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (79)$$

Die homogene Differentialgleichung liefert als Lösung zur un-modulierten Eigenfunktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ den Energie-Eigenwert $E_{\mathbf{k}}$. Für jeden Wert von \mathbf{k} (der ersten *Brillouin-Zone*) wird ein Energieeigenwert erhalten. Durch Auftragung von \mathbf{k} gegen $E_{\mathbf{k}}$ wird das *Energieband* erhalten. Zusätzlich muss an dieser Stelle der *Bandindex* B eingeführt werden. Da \mathbf{k} selbst Bestandteil des Energie-Differential-Operators ist, wird ein von \mathbf{k} abhängiges Energiespektrum erhalten. B nimmt ganzzahlige Werte an. Es gilt:

$$E_{\mathbf{k}}(B) \leq E_{\mathbf{k}}(B + 1) \quad (80)$$

4.9.3 Roothaan-Hall-Gleichungen mit PBC

Ähnlich zum Formalismus der Molekülorbitale, welche über eine Linearkombination von Atomorbitalen konstruiert verwendet, werden in Berechnungen des Festkörpers *kristalline Orbitale* Υ als Summe von Bloch-Funktionen definiert.^{155, 156} Die Basis der Gesamtwellenfunktion sind die Orbitale Υ . Dies führt zu einem sehr ähnlichen Formalismus wie bei der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in der Gasphase (siehe Kapitel 4.4.1 Roothaan-Hall-Gleichungen). Im Folgenden wird der Hintergrund der Festkörperberechnungen mit CRYSTAL erläutert.¹ Zur mathematischen Beschreibung der Basis von Bloch-Wellen können zwei Ansätze verwendet werden. Im ersten Fall werden ebene Wellen (eng. *plane waves*) zur Beschreibung der Wellenfunktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ verwendet.¹⁵³ Kernnahe Elektronen werden mit effektiven Kernpotentialen erfasst. Im zweiten Fall werden Gauß'sche Basisfunktionen χ , wie in den Berechnungen in der Gasphase, genutzt. Auf den Ansatz der Gauß'schen Basis wird im Folgenden Bezug genommen, da dieser Bestandteil im Programm CRYSTAL17 ist.¹ Die Bloch-Welle kann in der Basis von Atomorbitalen konstruiert werden. Der *Wigner-Projektions-Operator* $\hat{P}^{\mathbf{k}}$ erzeugt aus dem Atomorbital $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ die Bloch-Funktion $\psi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, als Summe der phasenkorrigierten translatierten Atomorbitale $\chi_{\mu,\mathbf{r}}(\mathbf{r})$.

Bloch-Wellenfunktion in der Basis von Atomorbitalen

$$\hat{P}^k \chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{kT}} \hat{T}_R \chi_\mu(\mathbf{r}) = \psi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (81)$$

Atomorbitale können phasengerecht linearkombiniert werden, um Molekülorbitale zu konstruieren. Im periodischen Fall werden kristalline Orbitale $\gamma_{B,\mathbf{k}}$ durch die Linearkombination von Bloch-Wellenfunktionen erzeugt.

Definition des kristallinen Orbitals $\gamma_{B,\mathbf{k}}$

$$\gamma_{B,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu,B}(\mathbf{k}) \cdot \psi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{T}} c_{\mu,B}(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{kT}} \cdot \chi_{\mu,\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \quad (82)$$

Im nächsten Schritt werden die kristallinen Orbitale $\gamma_{B,\mathbf{k}}$ in die elektronische Schrödingergleichung eingesetzt. Dadurch wird eine homogene partielle Differentialgleichung erhalten. Aus der Gleichung folgt, dass es für jeden Punkt \mathbf{k} in der Brillouin-Zone \vec{k} ein Energieeigenwert erhalten wird $E_B(\vec{k})$.

Zeitunabhängige Schrödingergleichung mit periodischem Potential

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \gamma_{B,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_B(\mathbf{k}) \cdot \gamma_{B,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (83)$$

Der Index B kennzeichnet den Bandindex. Für jeden Wert von \mathbf{k} können abhängig von der Zahl der Atomorbitale B Banden mit einer diskreten Energie gefunden werden. Die Zahl der Banden ist abhängig von der Größe des Basissatzes χ und entspricht der Zahl der verwendeten Atomorbitale M . Die Schrödingergleichung kann wie in der Hartree-Fock-Gleichung wie folgt vereinfacht in der Matrix-Darstellung formuliert werden (Gl. 84).

Die Roothaan-Hall-Gleichung am Punkt \vec{k}

$$\mathbf{F}_k \mathbf{C}_k = \mathbf{S}_k \mathbf{C}_k \boldsymbol{\epsilon}_k \quad (84)$$

\mathbf{F}_k ist die Fock-Matrix, \mathbf{C}_k die Koeffizienten-Matrix, \mathbf{S}_k ist die Überlappungsmatrix und $\boldsymbol{\epsilon}_k$ der Energieeigenwert-Diagonalmatrix am Punkt \mathbf{k} . Der Formalismus ist der gleiche, wie im iterativen Roothaan-Hall-Verfahren in der Basis von Molekülorbitalen. Für jeden Wert von \mathbf{k} muss eine Eigenwertgleichung gelöst werden.¹⁵⁶ Anschließend wird ein neuer Satz von Koeffizienten für jeden Punkt \mathbf{k} erhalten. Entscheidender Vorteil der Bloch-Funktionsbasis ist, dass Außerdiagonalelemente in der Fock-Matrix Null werden. Die Fock-Matrix nimmt die Form einer (unendlich großen) Block-Diagonalmatrix an (Abbildung 22). Für jeden Wert von \mathbf{k} kann eine Matrix definiert werden. Die Dimension der Matrix auf der Diagonalen entspricht der Zahl von Atomorbitalen, welche zur Bildung der Bloch-Funktion benötigt werden. Im Prinzip müssen alle \mathbf{k} -Werte in der ersten Brillouin-Zone zur Berechnung der Zustandsenergie des Kristalls berechnet werden.

Matrizelemente der Fock-Matrix in Bloch-Wellenfunktions-Basis

$$F_{\mu\sigma}(k_1, k_2) = \langle \psi_\mu(r, k_1) | \hat{F} | \psi_\mu(r, k_2) \rangle = F_{\mu\sigma}(k_1) \cdot \delta_{k_1 k_2} \quad (85)$$

Aufgrund der Stetigkeit der Energie im \mathbf{k} -Raum muss jedoch nur für einen definierten Satz von \mathbf{k} -Werten die Fock-Matrix gelöst werden. Übrige Energiewerte können durch lineare Interpolation annähernd bestimmt werden. Dafür wurden verschiedene

Gitternetze entwickelt, welche den reziproken Raum der Brillouin-Zone ideal abdecken (*k*-point sampling). Im Programm CRYSTAL17 wird das Monkhorst-Pack-Gitter verwendet, das gleichmäßig ein Gitter in der ersten Brillouin-Zone der Größe $S_1 \times S_2 \times S_3$ verwendet. Im Prinzip sollte die Genauigkeit des Ergebnisses mit dem feinstmöglichen Gitter zunehmen. Die genaue Anzahl der zu berechnenden *k*-Punkte hängt im Wesentlichen von der Größe der Einheitszelle ab. Die Größe der ersten Brillouin-Zone und der Einheitszelle verhalten sich reziprok. Auf die spezifischen Eigenschaften der Brillouin-Zone wird nicht weiter eingegangen und auf die Fachliteratur verwiesen.^{153, 157} Das unendlich große Problem in der Atomorbitalbasis wurde durch die Verwendung der Bloch-Funktions-Basis drastisch reduziert, wodurch Berechnungen für periodische Kristalle möglich werden. Die *Band-Struktur* ist eine Folge der Bloch-Funktions-Basis.

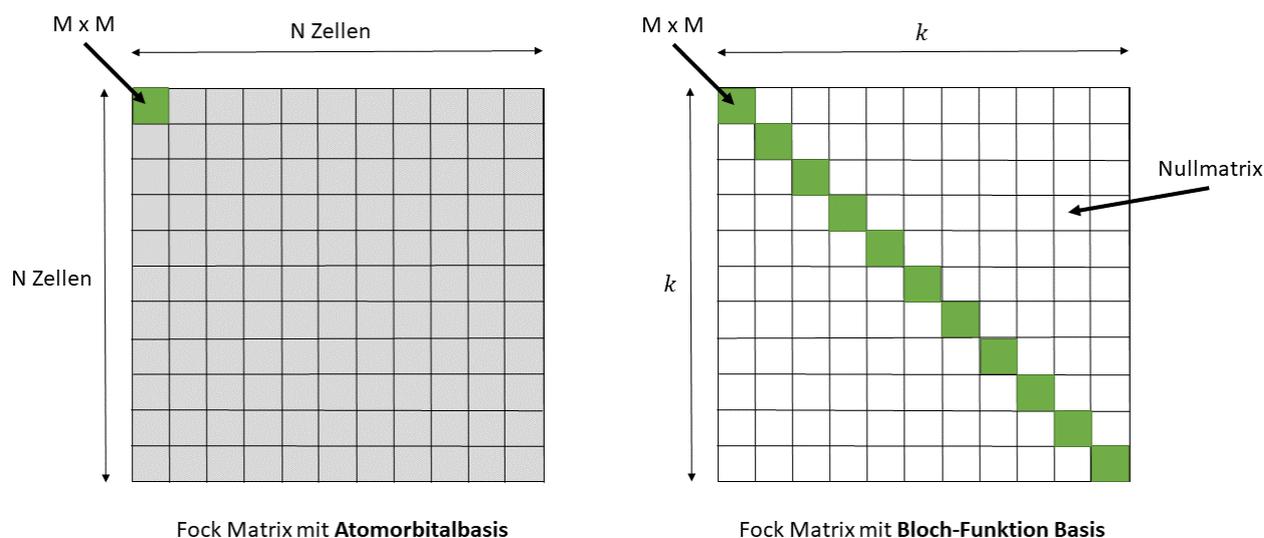


Abbildung 22: Die Fockmatrix in der Atomorbital- und Bloch-Wellenfunktions-Basis, im ersteren Fall besteht die Fock-Matrix aus $N \times N$ Blockmatrizen und wird im Fall der periodischen Randbedingung unendlich groß, im zweiten Fall ist die Fock-Matrix eine unendlich große Blockdiagonal-Matrix, jede Blockmatrix kann individuell gelöst werden und kann einem bestimmten Punkt im *k*-Raum zugeordnet werden.

Der Ansatz zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen auf der Basis von Bloch-Wellen ist ähnlich dem Verfahren für molekulare Systeme in der Gasphase (siehe Kapitel 4.4.1, Abbildung 23). Aus diesem Grund kann die unzureichend behandelte Elektronenkorrelation mit der mathematisch ähnlichen Methode KS-DFT vereinigt werden. Insbesondere die DFT ist ein effizientes semi-empirisches Werkzeug für die Behandlung der Elektronenkorrelation (siehe Kapitel 4.8).

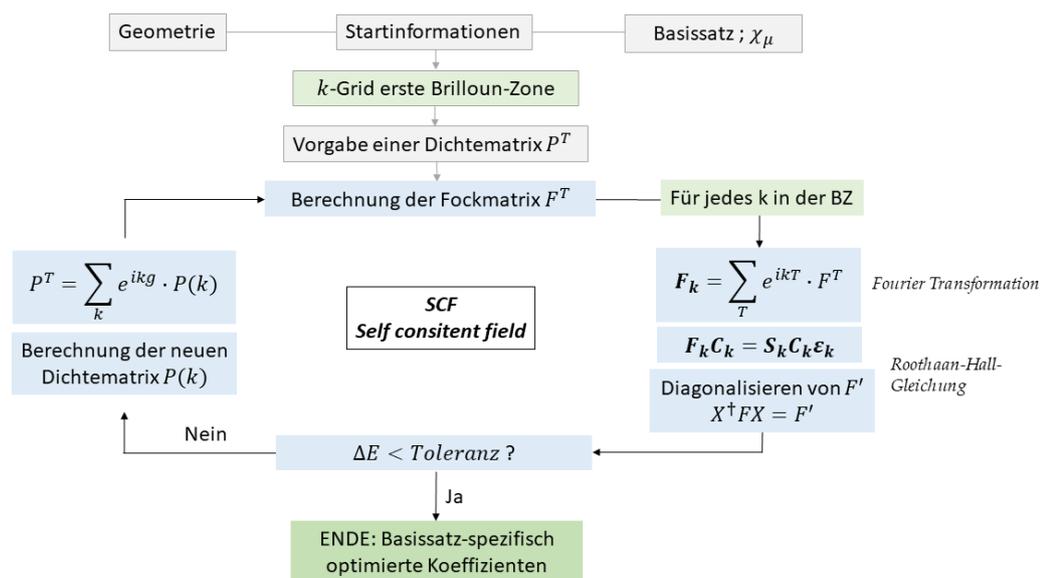


Abbildung 23: Der iterative Hartree-Fock-SCF Prozess unter Verwendung periodischer Randbedingungen in einer Bloch-Wellenfunktionsbasis, als Basissatz können weiterhin atomzentrierte Gauß'sche Basisfunktionen verwendet werden oder plane-waves.

4.10 Quantum Theory of Atoms in Molecules

Die vom theoretischen Chemiker Richard F. W. Bader (1931*-2012†) entwickelte Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM, auch Bader-Theorie) betrachtet ein Molekül als interagierende Atome, die über die Grenzflächen $S(\Omega)$ wechselwirken.⁵⁶ Atome behalten gemäß QTAIM auch im gebundenen Zustand weiterhin ihre Natur als eigenständige Objekte. Die Gesamtelektronendichte eines Moleküls ergibt sich aus den jeweiligen atomaren Elektronendichten. Dieses Theorem steht im Widerspruch zum LCAO-MO-Ansatz in der Quantenmechanik, in der die Wellenfunktion keine Grenzen zwischen Atomen definiert.¹⁵⁸ Dennoch stellt dieser Ansatz ein hilfreiches Modell zur Analyse der Elektronendichte eines Moleküls oder Atomverbandes dar und hat sich als grundlegendes Werkzeug in Ladungsdichtestudien etabliert. Die Atome wechselwirken in Baders Theorie über die *zero-flux* Grenzfläche $S(\Omega)$, die über den Gradienten der ED definiert ist (Gleichung 86).¹⁰⁹ Das Skalarprodukt des Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho(\vec{r})$ und des Normalenvektors $\vec{n}(\vec{r})$ am Punkt \vec{r} der Grenzfläche $S(\Omega)$ muss Null betragen.

Definition der *zero-flux* Grenzfläche $S(\Omega)$

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0, \quad \vec{r} \text{ liegt in der Grenzfläche } S(\Omega) \quad (86)$$

Die Grenzfläche unterteilt die ED eines Moleküls in "Atombecken" (eng. *Basins*), wodurch dem Atom ein Volumen und auch eine Ladung (sog. Bader- oder QTAIM-Ladung) zugeordnet werden kann. QTAIM ist ein effektives Hilfsmittel die Ladungsdichte eines Moleküls chemisch zu interpretieren, um Bindungsmotive wie kovalente Bindung oder Wasserstoffbrücken zu charakterisieren. Über die topologische Analyse der Elektronendichte eines Moleküls können Strukturen in Form von Bindungspfaden ermittelt werden, die Ähnlichkeiten zu den etablierten Lewis-Strukturen aufweisen.

Besonders in der Chemie sind diese Darstellungen von Molekülen bis heute für das qualitative Verständnis von Reaktionen von fundamentaler Bedeutung.

Im Wesentlichen steht in QTAIM die Analyse des Gradienten und der Krümmung der Elektronendichte im Vordergrund. Der Gradient der Elektronendichte $\nabla\rho(\vec{r})$ ist ein dreidimensionaler Vektor (Gleichung 87), und die Krümmung wird über eine dreidimensionale Matrix beschrieben $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Im Gradienten-Feld $\nabla\rho(\vec{r})$ können spezifische Punkte und Trajektorien definiert werden. Sind alle drei Komponenten am Punkt \vec{r}_{CP} des Gradienten Null, handelt es sich um einen *kritischen Punkt* (CP). Durch zusätzliche Analyse der dreidimensionalen Krümmungsmatrix kann der CP weiter charakterisiert werden.

Gradient der ED

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \mathbf{i} \frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j} \frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k} \frac{d\rho}{dz} \quad \begin{cases} = \vec{0} & \text{wenn CP oder } |\vec{r}| \rightarrow \infty \\ \neq \vec{0} & \text{sonst} \end{cases} \quad (87)$$

Die Krümmungsmatrix $\nabla^2\rho(\vec{r})$, auch *Hesse-Matrix*, leitet wiederum den Gradienten in alle drei Raumrichtungen ab. Die Interpretation der neun Matrixelemente ist nicht notwendig. Über die Diagonalisierung der *Hesse-Matrix* am Punkt \vec{r}_{CP} werden die drei Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 erhalten (Einheit: eÅ⁻⁵). Die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte λ der *Hesse-Matrix* wird mit ω gekennzeichnet und beträgt am CP zumeist drei. Das Vorzeichen der Eigenwerte bestimmt den Charakter der CP in der QTAIM, so dass sich vier Möglichkeiten ergeben, wenn ω den Wert drei annimmt. Die Summe der Vorzeichen γ (Vorzeichen: +1 oder -1) der Hesse-Matrix-Eigenwerte kann dagegen unterschiedliche Werte annehmen. Der kritische Punkt wird mit ω und γ als (ω, γ) charakterisiert. Es wird zwischen *nuklearen Attraktor* (NA), *bindungskritischen-CP* (BCP), *ringkritischen-CP* (RCP) und *käfigkritischen-CP* (CCP) unterschieden.

- NA (3,-3) lokales Maximum der ED, in alle drei Raumrichtungen negative Krümmung, i. d. R. ist ein Atom an der Position des NA; *Sonderfall*: "nicht-NA" (auch NNA): Maximum ohne Anwesenheit eines Atoms, in Metallen und Halbleitern möglich.
- BCP (3,-1) Sattelpunkt der ED, zwei negative und eine positive Krümmung, liegt zwischen zwei NA und deutet (jedoch nicht hinreichendes Kriterium) auf eine chemische Bindung hin.
- RCP (3, +1) Sattelpunkt der ED, zwei positive und eine negative Krümmung, umgeben in der Ebene eingeschlossen von drei oder mehr benachbarten BCP oder NA, Maximum der Elektronendichte entlang einer orthogonalen Achse auf dieser Ebene.
- CCP (3, +3) lokales Minimum der ED, in alle drei Raumrichtungen positive Krümmung, i. d. R. im Zentrum einer Käfigstruktur.

Die absolute Anzahl der kritischen Punkte für terminierte und periodische Elektronendichten sind nicht unabhängig voneinander. Die Poincaré-Hopf Beziehung gibt den Zusammenhang von der Zahl der CP in abgeschlossenen Systemen, wie Molekülen, und die Morse-Gleichung den Zusammenhang in infiniten Systemen, also polymeren Strukturen, an (Gleichung 88).¹⁵⁹ Dadurch kann die QTAIM-Analyse einer Ladungsdichtestudie auf Vollständigkeit überprüft werden.

Poincaré-Hopf- und Morse-Gleichung

$$n_{NA} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{finite Systeme}) \\ 0 & (\text{infinite Systeme}) \end{cases} \quad (88)$$

Zur Erklärung des *Bindungspfades* muss eine weitere Größe, die Elektronendichte-*Trajektorie*, eingeführt werden. Trajektorien sind Wege entlang des Gradienten mit der maximal negativen Länge. Vergleichbar mit dem Wurf eines Balls von der Spitze eines Gipfels, folgt er einer Flugbahn entlang der steilsten Senke. Verbindungspfade sind spezielle Trajektorien, die zwei NAs verbinden und gleichzeitig den BCP schneiden. Sie stellen also die Verbindung zwischen Gipfeln dar. Alle bisher genannten Größen, die CPs, Bindungspfade, Basins und *Trajektorien*, können gemeinsam in einem Bild zusammengefasst werden (siehe Abbildung 24). Auch die Krümmung wird zur Analyse der Elektronendichte verwendet. Die Laplace-Zahl der Elektronendichte am Punkt \vec{r} ist die Spur der Hess-Matrix. Die Spur bezeichnet die Summe der Diagonalelemente der zweiten Ableitungsmatrix der Dichte. Der Wert der Laplace-Kurve liefert wichtige Eigenschaften einer chemischen Bindung. In Bereichen, in denen die Laplace-Kurve negativ ist, überwiegt die potentielle Energie und die negative Ladung ist konzentriert. In Bereichen, in denen die Laplace-Kurve positiv ist, überwiegt die kinetische Energiedichte und die negative Ladung ist verarmt. Die Laplace-Kurve zeigt die Schalenstruktur eines Atoms als eine Reihe von abwechselnden Schalen mit Ladungskonzentration und Ladungsverarmung. Eine chemische Reaktion entspricht der Kombination einer Ladungskonzentration in der Valenzschalen-Ladungskonzentration der Base mit einer Ladungsverarmung in der Valenzladungskonzentration der Säure. Auch dies kann über die Laplace-Darstellung interpretiert werden.

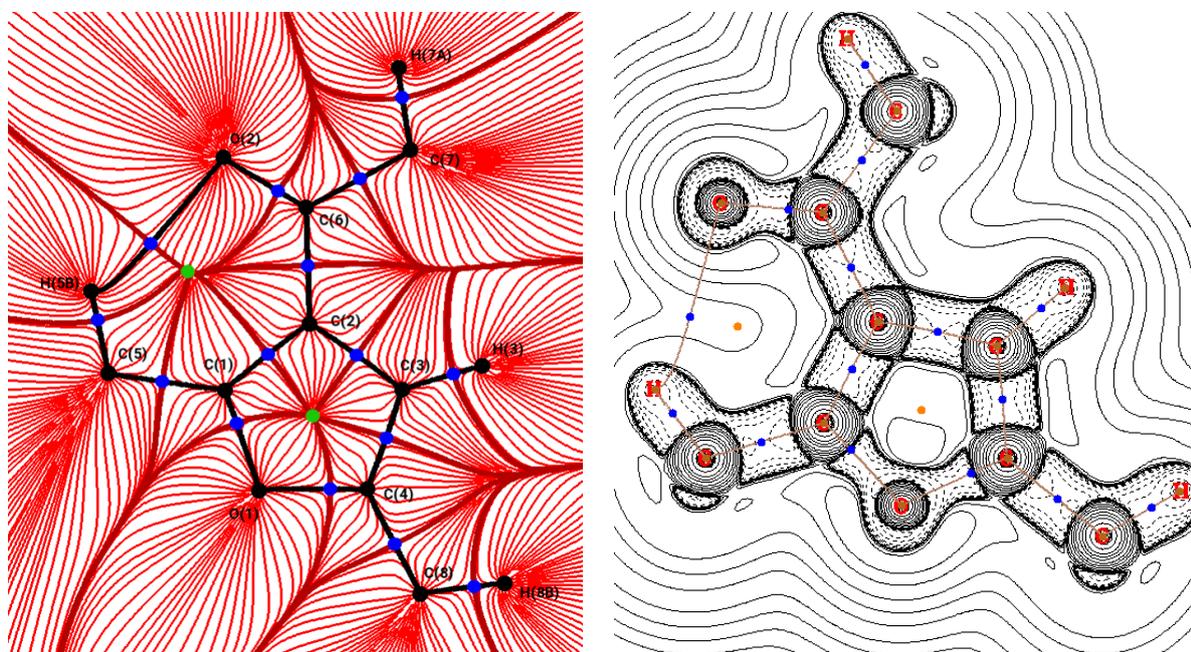


Abbildung 24: QTAIM-Analyse der theoretischen Elektronendichte (def2-TZVPP, B3LYP/G) einer substituierten Furan-Verbindung (3-Acetyl-2,5-dimethylfuran); **links**: Darstellung der Trajektorien: rot, Bindungspfade: schwarz, NA: schwarze Punkte, BCP: blau, RCP: grün, Basin: braun.; **rechts**: Darstellung der Laplace-Zahl (logarithmische Skala): schwarz-durchgezogen positiv; schwarz-gestrichelt negativ; BCP: blau; RCP: orange; Bindungspfade: braun; Darstellung mit Multiwfn¹⁶⁰.

4.11 Dynamische Elektronendichte

In der bisher behandelten kinematischen Streutheorie (siehe Kapitel 3) wurde die Bewegung der Kerne und die daraus resultierende Auswirkung auf das Beugungsbild vernachlässigt. Die Beziehung von Kernposition und Elektronendichte ist aus der Sicht der Quantenchemie über die Born-Oppenheimer-Näherung eindeutig festgelegt (siehe Kapitel 4.3 molekulare Schrödingergleichung). Demzufolge folgt die Elektronendichte der Kernbewegung unmittelbar. Durch die Schwingung der Kerne wird die kristalline Elektronendichte verschmiert. Auf dieser Grundlage kann die temperaturabhängige *dynamische Elektronendichte* (dED) berechnet werden. Die Beugungsintensitäten ergeben sich durch eine Fourier-Transformation über diese dED. Die dED kann aus der statischen Elektronendichte konstruiert werden, wenn das Schwingungsverhalten der Kerne bekannt ist. Die Schwingungen eines Moleküls werden aus Sicht der Quantenchemie über die Normalmodenanalyse berechnet. Im Kapitel 6, in dem die Ladungsdichtemodelle der Einkristallstrukturanalyse vorgestellt werden, wird die modellhafte Behandlung von Kernschwingungen beschrieben. Zur Berechnung der dED wird das temperaturabhängige Ensemblemittel über alle Schwingungszustände benötigt. Zur Berechnung der dED wird die *Boltzmann-Verteilung* benötigt, die die Besetzung der Schwingungszustände vorhersagt.¹⁶¹

Die dynamische Elektronendichte

$$\langle \rho \rangle_T = \sum_n w_n \rho_n \quad (89)$$

w_n ist der Boltzmann-Faktor und ρ_n die statische Elektronendichte in Abhängigkeit vom n -ten Schwingungszustand. Die dED kann alternativ analytisch über eine mathematische Faltung approximiert werden. Dabei wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion (PDF: probability density function) der Kerne und Elektronen über den Faltungsoperator verknüpft. Dies ist eine Annäherung an die Verschmierung der statischen Elektronendichte durch die Kernbewegung. Fortgeschrittene Ladungsdichtemodelle beschäftigen sich intensiv mit der *Entfaltung* der dED zur Rekonstruktion der statischen Elektronendichte.^{162, 163} Die Schwingungen der Kerne werden in der Faltungsnäherung unabhängig voneinander behandelt. Ein Kern wird von seiner Ruheposition \vec{R}_a ausgelenkt. Diese Auslenkung \vec{u} kann über den Differenz des Vektors \vec{R}_a und einem Vektor im Raum \vec{R} beschrieben werden. Die Elektronendichte um den Kern ($\rho(\vec{r}_a) = \rho(\vec{r} - \vec{R}_a)$) wird durch die Auslenkung des Kerns um den Vektor \vec{u} verschmiert (Gleichung 90).

Faltungsnäherung der dynamischen Elektronendichte

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle_T = \sum_a \int_{-\infty}^{\infty} \rho_a(\vec{r}_a - \vec{u}) \cdot P_a(\vec{u}) d\vec{u} \quad (90)$$

Für $P_a(\vec{u})$ wird im einfachsten Fall eine *trivariate Normalverteilung* um das Kernzentrum angenommen. Diese Beschreibung ist im Fall der harmonischen Schwingung des Kerns um seine Ruhelage gültig (harmonische Näherung, Gleichung 91).

PDF der Kerne in der harmonischen Näherung – Gauß-Verteilung

$$P_a(\vec{u}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \cdot (\det(\mathbf{U}))^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\vec{u}^T \mathbf{U}^{-1} \vec{u}}{2}} \quad (91)$$

U wird als mittlere quadratische Verschiebungsamplitude bezeichnet (mean-square displacement amplitude MSDA). Die Fourier-Transformation von $P_a(\vec{u})$ ergibt den Beitrag der anisotropen Schwingung zum Atomformfaktor (atomarer anisotroper Temperaturfaktor; Debye-Waller-Formalismus; Gl 104, Kapitel 6). Komplexere Modelle, die eine weitere Deformation der Kerndichte annehmen, und damit anharmonische Schwingung berücksichtigen, finden in fortgeschrittenen Ladungsdichtemodellen ebenfalls Anwendung. Hier ist die Gram-Charlier Expansion zu erwähnen, welche in kristallographischen Verfeinerungs-Programmen wie XD oder Olex2 Verwendung findet.¹⁶⁴ Über das Produkt von dreidimensionalen Hermit-Polynomen H_{jkl} mit der Gauß'schen Normalverteilung $P_a(\vec{u})$ wird das Schwingungsmodell erweitert. Bei der experimentellen Verfeinerung der dED kann der Gram-Charlier-Formalismus Bindungsdichteeffekte aufgrund der erweiterten anharmonischen Beschreibung der Kernbewegung bei gleichzeitiger Unzulänglichkeit des statischen Elektronendichtemodells selbst beschreiben.¹⁶⁵ Dadurch wird die Unterscheidung von anharmonischer Bewegung und Bindungseffekten der statischen Elektronendichte im XRD Experiment erschwert.¹⁶⁶ Um die anharmonische Kernbewegung auflösen zu können, wird eine Mindestauflösung benötigt. Die Mindestauflösung kann durch die Regel nach Kuhs berechnet werden.¹⁶⁷ Das Programm XDPDF wendet die Regel nach Kuhs auf die untersuchte Struktur an und berechnet für jedes Atom die Mindestauflösung, die zur Untersuchung der anharmonischen Bewegung notwendig ist.³

Der Gram-Charlier-Formalismus

$$P_{a,GC}(\vec{u}) = \left(1 + \frac{1}{3!} C_{jkl} H_{jkl} + \frac{1}{4!} D_{jklm} H_{jklm} + \dots \right) P_a(\vec{u}) \quad (92)$$

Die Koeffizienten C_{jkl} und D_{jklm} in der Gram-Charlier Expansion haben keine weitere physikalische Bedeutung, wodurch ein Überprüfung des Verfeinerungsergebnisses erschwert wird. Die Koeffizienten können negativ oder positiv sein. Die Berücksichtigung der PDF eines Atoms ist daher entscheidend für die Bewertung der anharmonischen Schwingung und sollte im Zentrum nicht negativ sein. In herkömmlichen XRD Experimenten mit Einkristallen, wird als Ergebnis eine ORTEP Darstellung (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) gewählt.¹⁶⁸ Diese ist ein Ausschnitt aus der verfeinerten Kern-PDF. In der ORTEP Darstellung wird ein Ellipsoid verwendet, der 50% der Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit umfasst (Abbildung 25).

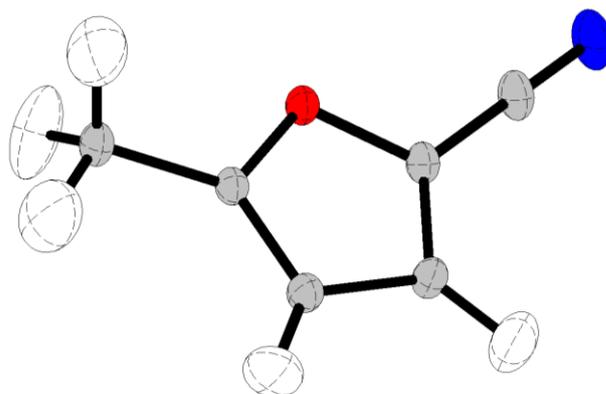


Abbildung 25: ORTEP Darstellung von 5-Methyl-2-Furonitril, Ellipsoid umfasst 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms, NoSpherA2/ORCA 5.0 Ladungsdichtemodell (def2-TZVPP/M062X); H: weiß, C: grau, N: blau, O: rot.

Die Schwingung eines Wasserstoffatoms ist in der Einkristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung besonders schwer zu erfassen, da Wasserstoff nur über ein Elektron verfügt. Aus diesem Grund werden unter Verwendung des Modells unabhängiger Atome (IAM, siehe Kapitel 6) die Wasserstoffschwingungen isotrop behandelt. Erst unter Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren kann die Schwingung von Wasserstoffatomen in der Röntgenbeugung harmonisch anisotrop verfeinert werden.^{37, 39, 42, 44, 54} ¹⁶⁹ Darüber hinaus können Wasserstoffschwingungen auf dem Web-Server SHADE (Simple Hydrogen Anisotropic Displacement Estimator) berechnet werden.¹⁷⁰

5. Einkristallstrukturanalyse

Über die Röntgenbeugung an Einkristallen (allg. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, XRD) wird die strukturelle Charakterisierung von kristallinen Festkörpern möglich. Die XRD wird primär zur Bestimmung der Atompositionen in der Elementarzelle verwendet. Sie dient als analytisches Werkzeug in der Chemie zur Überprüfung der geometrischen Struktur eines Produktes nach der Synthese. Zusätzlich zur räumlichen Anordnung der Atome relativ zueinander (Morphologie des Moleküls) können die Abstände zwischen verschiedenen Atomen und die Winkel zueinander auf der Längenskala von einem Pikometer bestimmt werden. Zusätzlich kann die *absolute Konfiguration* eines Moleküls durch die Berücksichtigung *anomaler Dispersion* im kinematischen Streumodell aufgeklärt werden. Darüber hinaus bietet die Methode Zugang zu periodischen Ladungsdichten und Kernschwingungen. Aus Sicht der XRD können zwei Hauptziele genannt werden, die bei der Untersuchung eines kristallinen Festkörpers von Bedeutung sind.

1. **Bestimmung von Atom(kern)positionen und (Kern-)Schwingungen:** Die Kristallstrukturanalyse dient zur Aufklärung der Nah- und Fernordnung der dynamischen Elektronendichte im kristallinen Festkörper. Aufgrund des *Phasenproblems* wird ein theoretisches Ladungsdichtemodell benötigt, um die Positionen der einzelnen Atome zu bestimmen. Ist der Zusammenhang zwischen der Position des Kerns und der Elektronendichte durch das Ladungsdichtemodell bekannt, können indirekt Kernpositionen und -schwingungen ermittelt werden.

2. **Ladungsdichtestudie:** In der Kristallstrukturanalyse wird ein chemisch sinnvolles Modell gesucht, welches die dynamische Elektronendichte akkurat beschreibt. Diese Modelle sind im allgemeinen Fall "Atomzentriert". Als Ergebnis der Verfeinerung wird statische Elektronendichte und für jedes Atom ein Schwingungstensor erhalten. Die experimentell erhaltene statische Elektronendichte kann zum Verständnis der Verteilung der Elektronen im Festkörper dienen und über Methoden, wie QTAIM, analysiert werden.

Im Vorliegen eines Kristalls ist die XRD eine effiziente Methode zur geometrischen Aufklärung eines Moleküls, Proteins, MOFs/COFs, ionischen Systems oder dergleichen. Die Voraussetzung als Startmaterial einen Kristall der zu untersuchenden Verbindung zu benötigen, ist eine bedeutende Limitierung der Methode. Für die XRD werden Kristalle im Größenbereich von mehreren Mikrometern benötigt ($V \sim 1000 \mu\text{m}^3$).

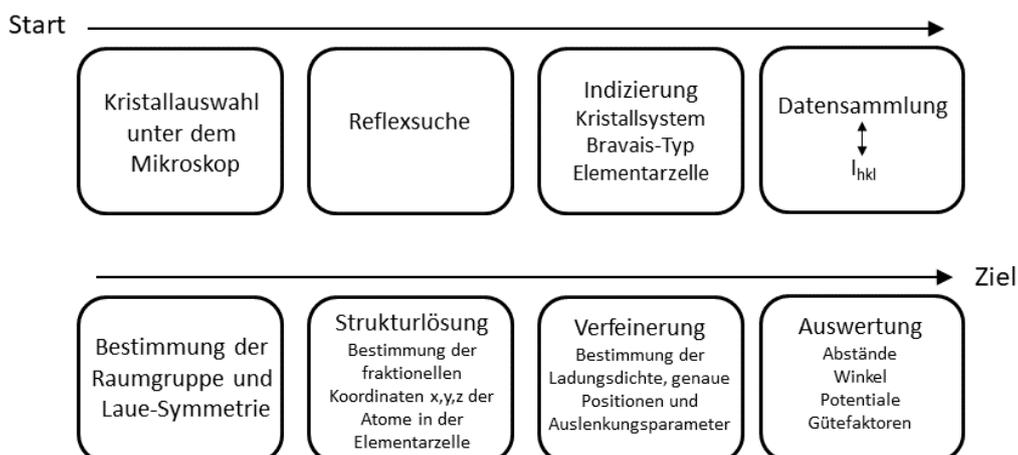


Abbildung 26: Ablaufschema einer Einkristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung.

Der Ablauf eines XRD-Experiments folgt einem konkreten Plan (Abbildung 26). Nachdem der Kristall gezüchtet wurde in einem gegebenen Lösungsmittel, kann dieser unter dem Mikroskop detailliert untersucht werden. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops kann unter Umständen ein qualitativ hochwertiger Kristall gefunden werden. Dafür muss der Kristall *optisch anisotrop* sein. In diesem Fall kann über die Auslöschung des Lichtes hinter dem Analysator kristallines Material identifiziert werden. Nach der Zentrierung des Kristalls im Diffraktometer wird die Reflexsuche nach einer vorgegebenen Strategie durchgeführt (z. B.: Phi-Scan, Abbildung 27). Dies dient zur Bestimmung einer ausreichenden Anzahl von Reflexen für die Indizierung. Mit Hilfe der erhaltenen Orientierungsmatrix und der Elementarzelle kann eine Strategie berechnet werden, um effizient einen vollständigen Datensatz zu erhalten. Anschließend folgt der Schritt der Datensammlung der Reflexe. Es folgen weitere komplexe Schritte der Datenverarbeitung, darunter die Bestimmung der Raumgruppe, die Integration, die Skalierung und Absorptionskorrektur. Anschließend kann die Struktur gelöst werden und ein Ladungsdichtemodell zur Verfeinerung der Struktur verwendet werden. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Methoden nach der Strukturlösung vorgestellt, die in der Anwendung fortgeschrittener Ladungsdichtemodelle benötigt werden.

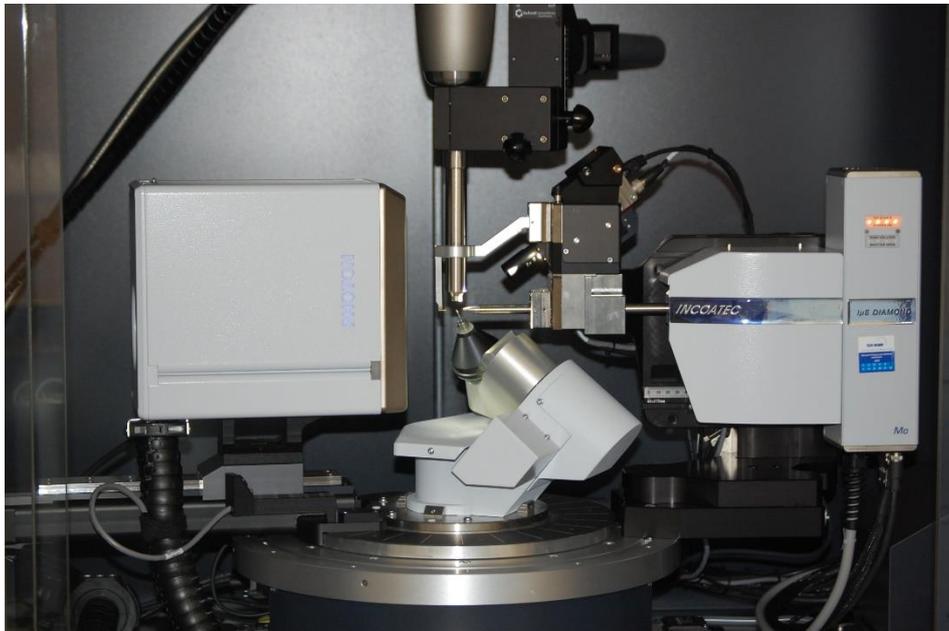


Abbildung 27: Diffraktometer zur Röntgenbeugung an Einkristallen; Die INCOATEC I μ S-Diamond Röntgenquelle befindet sich rechts; links der Photon-II-Detektor; im Zentrum befindet sich das Goniometer; von oben N₂-Gasstrom zur Kühlung des Kristalls.

5.1 Methode kleinster Fehlerquadrate

Die Einkristallstrukturanalyse verwendet zur Interpretation der Intensitäten der Reflexe im Beugungsbild ein Modell der Ladungsdichteverteilung in der Elementarzelle. Dieses Modell steht über eine Fourier-Transformation im Zusammenhang mit den Intensitäten (siehe Kap. 3 Kinematische Streutheorie). Das Ziel in der Verfeinerung besteht darin, ein Modell zu finden, welches die Intensitäten der Reflexe am günstigsten beschreibt. Jedes Modell verfügt dabei über *Parameter*, welche die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle gezielt beeinflussen. Dazu gehören unter anderem die *fraktionellen*

Koordinaten der Streuzentren (x, y, z), sowie deren *Auslenkungsparameter* (MSDA-Matrixelemente, siehe Kapitel 4.11 dynamische Elektronendichte). In der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sollen die Differenzen zwischen gemessenen I_{hkl}^{obs} und vorhergesagten Intensitäten I_{hkl}^{calc} minimiert werden.⁶² Für ein allgemeines Modell der Ladungsdichte kann eine Funktion g formuliert werden, für die ein Minimum gefunden werden muss (siehe Gleichung 93).

Funktion in der Minimierung kleinster Fehlerquadrate

$$g(\text{Parameter}) = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left(I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{calc}(\text{Parameter}) \right)^2 \quad (93)$$

In der Funktion g findet zusätzlich ein Gewichtungsschema ω_{hkl} Verwendung. Dieses berücksichtigt, dass Intensitäten mit einer größeren Ungenauigkeit σ einen kleineren Beitrag zur Funktion g haben. Im Extremfall beträgt ω_{hkl} bei unendlicher Ungenauigkeit Null und der Reflex wird nicht berücksichtigt. In ShelxL werden neben der Ungenauigkeit σ auch die theoretischen Intensitäten I_{hkl}^{calc} mit in das Gewichtungsschema genommen. Es hängt von insgesamt sechs Werten ab (a, b, c, d, e, f). In der Regel sind alle Werte außer a und f Null. Der Wert von q ist Eins, wenn der Wert von c gleich Null ist. Das verwendete Gewichtungsschema hat einen Einfluss auf das Verfeinerungsergebnis.

Klassisches Gewichtungsschema in der kristallographischen Verfeinerung

$$\omega_{hkl} \sim \frac{1}{\sigma(I_{hkl}^{obs})^2} \quad (94)$$

Gewichtungsschema im Programm ShelxL

$$\omega_{hkl} = \frac{q}{\sigma(I_{hkl}^{obs})^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P + d + e \cdot \sin(\theta/\lambda)} \quad (95)$$

mit P als

$$P = [f \cdot I_{hkl}^{obs} + (1 - f) \cdot I_{hkl}^{calc}] \quad (96)$$

Da das Eigenwertproblem zur Minimierung von g nicht linear ist, ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein *iteratives Verfahren*. Nach Lösung einer Eigenwertgleichung in der Verfeinerung werden *Differenz-Werte* für jeden Parameter erhalten. Die Korrektur der Parameter um den entsprechenden Differenz-Wert minimiert theoretisch g . Der Zyklus wird wiederholt bis die Differenz-Werte unterhalb einer vom Nutzer definierten Schwelle liegen. Die Verschiebung um den Differenz-Wert kann gedämpft werden, um das Minimum erst nach mehreren Schritten zu erreichen. Dies erleichtert in manchen Fällen die Konvergenz der Routine, falls die Korrektur um den Differenz-Wert zu groß ausfällt.

Zu beachten ist, dass die Methode der kleinsten Fehler instabil werden kann, sodass die Differenz-Werte nicht auf einen Grenzwert konvergieren. Hierfür kommen verschiedene Gründe in Frage. *Korrelationen* von Parametern können dazu führen, dass die Differenz-Werte oszillieren oder divergieren. Werden Parameter in mathematisch ähnlichen Ausdrücken genutzt ist die Korrelation wahrscheinlicher. Im *Kappa-Formalismus* des Multipolmodells wird beispielsweise die Elektronendichte über Exponentialfunktionen genähert. Diese ähnelt der Beschreibung der Schwingungen über den Debye-Waller Formalismus. Dadurch korrelieren die Kappa-Parameter in der Regel mit den Auslenkungsparametern in der Multipolverfeinerung. Über die *Korrelationsmatrix* kann dieses Konvergenzproblem eindeutig identifiziert werden. Des Weiteren darf die Zahl der

variablen Parameter des Ladungsdichtemodells einen Grenzwert nicht überschreiten. Hierfür ist das Verhältnis von der Zahl der beobachteten Reflexe und der Parameter im Modell maßgebend. Steigt die Zahl der Parameter im Modell, müssen mehr Reflexe bei *hohen Auflösungen* gemessen werden. Ansonsten wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate instabil und führt zu hohen Standardabweichungen für den jeweiligen Parameter.

5.2 Qualität des Datensatzes

Zur Beurteilung der Qualität des Datensatzes können verschiedene Methoden verwendet werden. Im ersten Schritt kann der Diederich-Plot verwendet werden.¹⁷¹ Dieser analysiert das Verhältnis der Intensität und der zugehörigen Standardabweichung $I/\sigma(I)$. In der Darstellung vom $I/\sigma(I)$ -Verhältnis gegenüber dem dekadischen Logarithmus der Intensität kann die Qualität des Datensatzes qualitativ beurteilt werden. Im Falle der in dieser Arbeit behandelten Moleküle 2-Furonitril und 5-Methyl-2-Furonitril wird dies dargestellt (siehe Abbildung 28). Die Diederich Darstellung liefert keine Informationen über die Auflösung des Datensatzes. Die Auftragung von $I/\sigma(I)$ in Abhängigkeit der Auflösung ist eine alternative Darstellungsmöglichkeit. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob der Datensatz in sich konsistent ist. Bereits schwache Ausreißer können empfindliche Statistiken, wie zum Beispiel den Flack-Parameter in der Bestimmung der absoluten Konfiguration beeinflussen.¹⁷² Der R_{int} ist ein Güte-Wert, der die Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe untereinander analysiert. Der R_{int} beträgt 0% für eine perfekte interne Übereinstimmung. Die Auftragung von R_{int} gegenüber der Auflösung ist ein hilfreiches Werkzeug die Qualität des Datensatzes zu überprüfen und gegebenenfalls Ausreißer zu identifizieren.¹⁷³

R_{merge} zur Datenbewertung

$$R_{\text{merge}} = \frac{\sum_{hkl} \sum_i^n |I_{hkl}^i - \bar{I}_{hkl}^i|}{\sum_{hkl} \sum_i^n I_{hkl}^i} \quad (97)$$

Ein weiteres Mittel zur Überprüfung der internen Konsistenz des Datensatzes ist die $CC_{1/2}$ -Statistik (*CC correlation coefficient*).^{174, 175} Im idealen Fall ist der Wert des $CC_{1/2}$ gleich Eins. In diesem Fall ist der Datensatz in sich konsistent. Die Darstellung des $CC_{1/2}$ gegenüber der Auflösung ist ein hilfreiches Mittel zur Beurteilung der Qualität des Datensatzes. Der Vorteil der $CC_{1/2}$ -Statistik ist, dass diese auch für Datensätze verwendet werden kann, die bereits gemittelt wurden (*merged data set*). Ein erfolgreiches XRD-Experiment hängt maßgeblich von der Qualität des Datensatzes ab. Voraussetzung dafür ist eine hohe Kristallqualität.

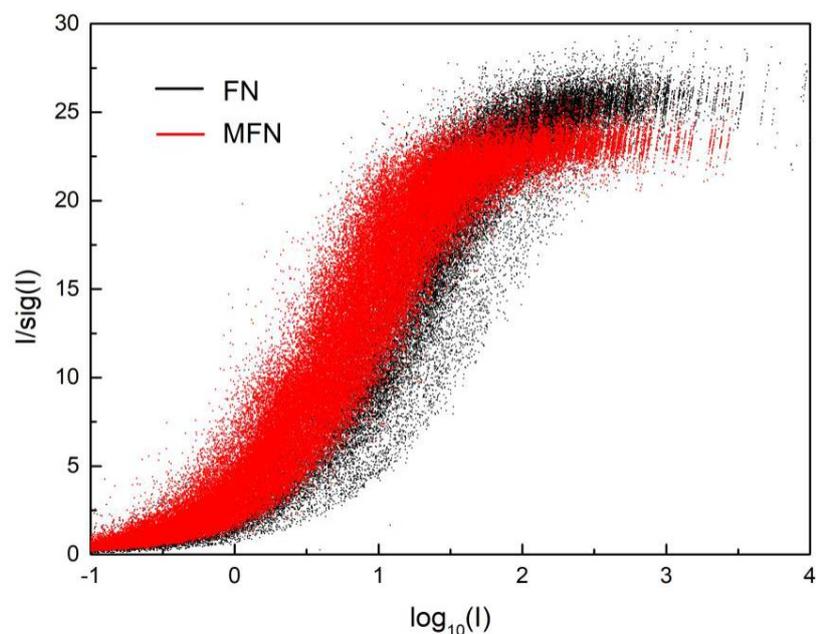


Abbildung 28: Diederich Darstellung für den Datensatz von 2-Furonitril FN (Auflösung 0,45 Å) und 5-Methyl-2-Furonitril MFN (0,66 Å), der $I/\sigma(I)$ -Grenzwert für starke Reflexe weist auf die Qualität des Datensatzes hin.

Im Anschluss einer Verfeinerung steht die Beurteilung des Ladungsdichtemodells an. Hierfür wurden verschiedene Gütefaktoren und Analyseverfahren der Restelektronendichte eingeführt. Für die Bewertung eines Modells ist es entscheidend, alle Qualitätskriterien zusammen zu verwenden.

5.3 Kristallographischen Gütefaktoren

Konventionell werden nach der Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate Qualitätsfaktoren berücksichtigt, die dem Kristallographen einen Eindruck von der quantitativen Übereinstimmung zwischen dem Modell und den gemessenen Daten vermitteln.⁶² Im konventionellen R_1 -Wert wird beispielsweise die Übereinstimmung der Beträge vom Model-Strukturfaktor und dem tatsächlichen Strukturfaktor überprüft. Auch das w -Gewichtungsschema kann in den Gütefaktor mit einbezogen werden (wR_2).

R_1 und wR_2 Gütefaktor

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega_{hkl} ||F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2|}{\sum_{hkl} \omega_{hkl} |F_{obs}|}} \quad (98)$$

Der *Goodness of Fit* (GOF) ist ein weiterer Gütefaktor das Ladungsdichtemodell zu beurteilen. Für eine ideale Übereinstimmung vom Ladungsdichtemodell zum Experiment beträgt der GOF Eins. Der GOF berücksichtigt die Zahl der Parameter (NOP) und die Zahl der Reflexe (NOR). Wenn das Ladungsdichtemodell nicht ausreicht, um die experimentellen Intensitäten zu beschreiben, liegt die GOF über eins. In einigen Fällen kann der GOF auch kleiner als eins sein.

Der Goodness of Fit - GOF (auch als GooF bezeichnet)

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega_{hkl} (|F_{obs}|^2 - |F_{calc}|^2)^2}{NOR - NOP}} \quad (99)$$

Die Interpretation und Bewertung des Verfeinerungsergebnisses allein auf der Grundlage der hier genannten Qualitätsfaktoren ist in vielen Fällen sehr schwierig. Die R-Werte können relativ zwischen verschiedenen Modellen verglichen werden, um festzustellen, ob das aktuelle Modell systematische Fehler enthält (z. B. falsches Atom, fehlendes Wasserstoffatom). Ob das beste gefundene Modell die Strukturfaktoren auch am besten beschreibt, muss im letzten Schritt über die Differenz-Fourier-Karte beurteilt werden. Diese sollte bei einem qualitativ guten Ladungsdichtemodell nur Rauschen enthalten. Dieses Rauschen muss quantitativ analysiert werden. Aus diesem Grund wird im nachfolgenden Kapitel die fraktale Analyse der Restelektronendichte vorgestellt.

5.4 Fraktale Analyse der Restelektronendichte

Das von Kathrin Meindl und Julian Henn entwickelte Programm *jnk2RDA* zur Beurteilung des Ladungsdichtemodells ermöglicht quantitativ und graphisch anschaulich die unbeschriebene Restelektronendichte in der Differenz-Fourier-Karte zu beurteilen.¹⁷⁶ Die Methode der fraktalen Analyse untersucht das Rauschen in der Differenz-Fourier-Karte. Dafür wird die dreidimensionale Differenz-Fourier-Karte aus Sicht der fraktalen Dimension d_f (auch *Hausdorff-Dimension*) betrachtet. Jedem Wert einer Restelektronendichte ($\pm \text{e}\text{\AA}^{-3}$) wird ein fraktaler Dimensionswert d_f zugeordnet. Dieser kann einen Wert von Null bis Drei annehmen (maximal drei Dimensionen). Aus mathematischer Sicht wird die dreidimensionale Restelektronendichte der asymmetrischen Einheit als *Gitternetz* mit definierten Volumenelementen/Boxen betrachtet. Jeder Box mit der Kantenlänge ε kann ein Durchschnittswert für die Restelektronendichte zugeordnet werden (Abbildung 29). Die Zahl der Boxen, die einem bestimmten Restelektronendichtewert zugeordnet werden können, wird mit $N(\varepsilon)$ bezeichnet. Die fraktale Dimension berechnet sich über:

Die Hausdorff-Dimension

$$d_f = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log(N(\varepsilon))}{\log\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \quad (100)$$

Im Idealfall ist an jedem Punkt der dreidimensionalen Differenz-Fourier-Karte der Wert gleich Null. Das Modell beschreibt die gesamte Restelektronendichte. In diesem Fall wird dem Wert $0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ die fraktale Dimension drei zugeordnet. Die anderen Werte der Restelektronendichte erhalten den Wert Null. Anschaulich kann dies an Gleichung 100 erklärt werden. Wird beispielsweise eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Karte in Würfel mit der Kantenlänge ε 1/10 in ein Grid unterteilt, können 1000 ($10 \cdot 10 \cdot 10$) Boxen mit dem Wert $0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ gefunden werden. Einsetzen in Gleichung 100 ergibt den Wert drei.

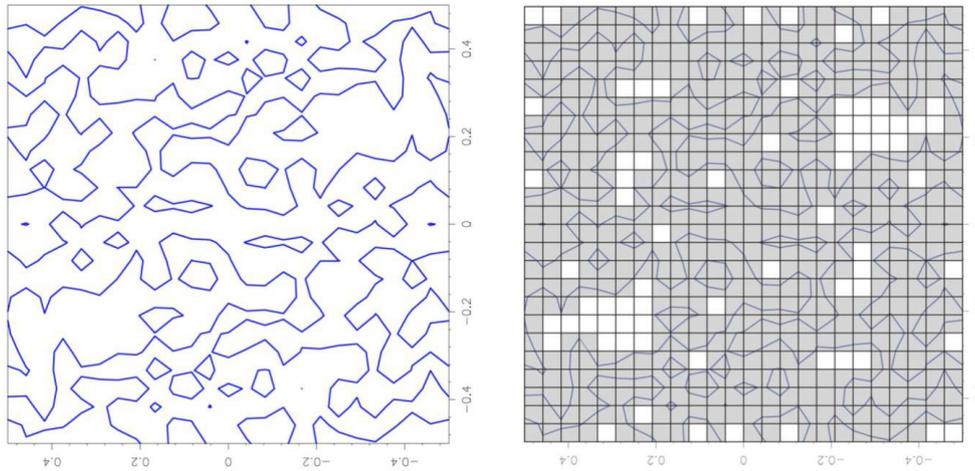


Abbildung 29: Zum Vorgehen des Programms jnk2RDA: links: 2D-Differenz-Fourier-Karte, blaue Konturlinie zeigt $0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ rechts: Gitternetz (24×24) mit grau markierten Boxen, die die Konturlinie enthalten.¹⁷⁷

Im Fall einer Gauß-Verteilung der Restelektronendichte in der Differenz-Fourier-Karte (aufgrund statistischer Messfehler) wird bei der fraktalen Darstellung eine inverse Parabel beobachtet. Die Breite dieser Parabel ist abhängig von der statistischen Genauigkeit der gemessenen Intensitäten der Reflexe. Taucht nun zusätzliche vom Ladungsdichtemodell systematisch unbeschriebene Restelektronendichte in der Differenz-Fourier-Karte auf, verbreitert sich die Kurve in der fraktalen Darstellung i. d. R. asymmetrisch. Dies deutet auf einen systematischen Fehler im Modell hin. Diese Fehler können zum Beispiel durch die Verwendung von sphärischen Elektronendichteverteilungen um ein Atom oder durch Fehlordnungen, also morphologische Effekte, begründet werden.

Ursprünglich wurde das Programm jnk2RDA für die fraktale Analyse entwickelt und ist heutzutage in anderen Programmen, wie WinXD2016 und ShelxL implementiert. Auch in der Version 1.5 von Olex2 kann die fraktale Analyse durchgeführt werden. Zusätzlich wurde der Wert ρ_{Gross} eingeführt (gross Restelektronendichte). Sie dient der Quantifizierung der Gesamtmenge der (integrierten) Restdichte ρ_R . Kleine Werte für ρ_{Gross} deuten auf ein systematisch akkurates Ladungsdichtemodell und ein geringes Rauschen in der Differenz-Fourier-Karte, aufgrund statistischer Messfehler, hin.

Integrierte Restelektronendichte nach Meindl und Henn

$$\rho_{Gross} = \frac{1}{2V} \iiint |\rho_R(\vec{r})| d^3\vec{r} \quad (101)$$

In Abbildung 30 wird die Analyse der Restelektronendichte nach der Multipolverfeinerung an $\text{S}(\text{NtBu})_3$ dargestellt. Die Fraktale Analyse ist eine alternative Darstellung zur Auftragung der Restelektronendichte im Histogramm. Das Histogramm weist in diesem Beispiel keine besonderen Merkmale auf. Die fraktale Analyse hingegen zeigt eine Abweichung von der parabolischen Form, die für eine Gauß-Verteilung im Falle von statistischem Rauschen der Restelektronendichte erwartet wird.

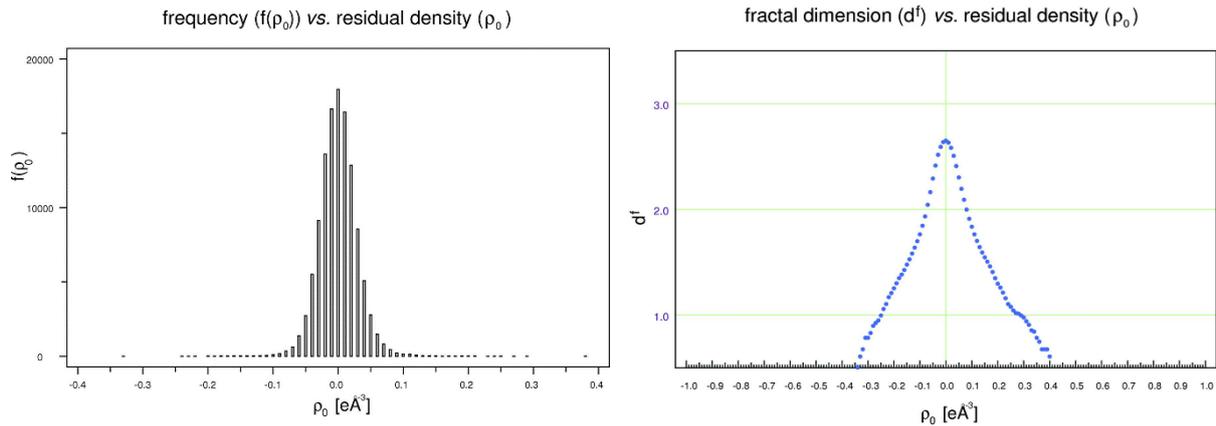


Abbildung 30: Verfeinerung von $S(\text{NtBu})_3$ mit dem Multipolmodell rechts: Darstellung der Restelektronendichte im Histogramm; links: Fraktale Analyse nach Henn und Meindl im Programm jnk2RDA; die Kurve weist keinen idealen parabelförmigen Verlauf auf und deutet auf einen systematischen Fehler im Ladungsdichtemodell oder Datensatz hin.¹⁷⁶

6. Elektronendichtemodelle in der Einkristallstrukturanalyse

Bei der Strukturanalyse des Einkristalls mit Röntgenstrahlung wird ein Modell der Ladungsdichteverteilung in der Einheitszelle zur Interpretation der Intensitäten im Beugungsmuster verwendet. Dieses Modell wird über eine Fourier-Transformation mit den Intensitäten in Beziehung gesetzt. Der Zweck der Verfeinerung besteht darin, ein Modell zu finden, das die Intensitäten der Reflexe bestmöglich beschreibt. Aus der kinematischen Streutheorie folgt die Definition des *Atomformfaktors*, welcher zur Beschreibung der Intensitäten eines gebeugten Röntgenstrahls benötigt wird (siehe Gleichung 102). Der Atomformfaktor ist eine Funktion des Streuvektors Q . Die mathematische Auslegung der Elektronendichte eines Atoms ρ_{Atom} ist indessen nicht eindeutig. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Modelle beschreiben die Elektronendichte eines Atoms auf unterschiedliche Weise.

Der Atomformfaktor (Z : Ordnungszahl des Atoms)

$$f(\mathbf{Q}) = \int \rho_{Atom}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \begin{cases} Z & : Q \rightarrow 0 \\ 0 & : Q \rightarrow \infty \end{cases} \quad (102)$$

Modelle in der Einkristallstrukturanalyse können prinzipiell in zwei grundlegend verschiedene Gruppen kategorisiert werden. Erste bedient sich an Streukurven aus theoretischen Berechnungen, so wie das Independent Atom Model (IAM) oder Hirshfeld-Atom-Refinement (HAR). Parameter in der Verfeinerung sind fraktionelle Koordinaten, Auslenkungsparameter und der Skalierungsfaktor k . Die Modelle der zweiten Gruppe versuchen zusätzlich die Streukurve eines Atoms oder allgemeiner, die Intensität eines Reflexes, durch flexible Anpassung der Elektronendichte mit zusätzlichen Parametern und Funktionen zu rekonstruieren. Dazu gehört das Hansen-Coppens-Multipolmodell, die Maximum-Entropie Methode und 'X-Ray-constrained wavefunction fitting'. Modelle beider Gruppen bedienen sich *genereller Parameter*, welche nachfolgend kurz vorgestellt werden sollen. Der *Skalierungsfaktor* k berücksichtigt, dass ein Modell

keine absoluten sondern nur relative Intensitäten liefert. Der Skalierungsfaktor passt die vorhergesagten Intensitäten an die gemessenen Intensitäten an.

Der Skalierungsfaktor

$$k = \frac{\sum I_{hkl}^{obs}}{\sum I_{hkl}^{calc}} \quad (103)$$

Weiterhin findet die *Auslenkung der Atome* in der Elementarzelle im Modell Berücksichtigung. Isotrope thermische Auslenkung kann über den Debye-Waller Faktor B berücksichtigt werden (siehe Gl. 104). Dies ist jedoch nur eine grobe Näherung für die thermische Bewegung, da sich die Atome i. d. R. im gebundenen Zustand mit einer definierten Bindungsachse befinden. Dadurch ist die Amplitude der Schwingung entlang einer Bindung aufgrund einer größeren Kraftkonstante geringer als senkrecht zu dieser.

Korrektur des Atomformfaktors nach Debye-Waller

$$f'(h, k, l) = f(h, k, l) \cdot \exp\left(-B \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right) \quad (104)$$

Die *anisotrope* harmonische Bewegung eines Atoms wird in Form eines dreidimensionalen Tensors beschrieben (siehe Kapitel 4.11). Dieser enthält sechs voneinander unabhängige Auslenkungsparameter U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23} (Einheit: \AA^2). Die Darstellung der Auslenkung ist in Form eines Ellipsoids möglich. Die Größe des dargestellten Ellipsoids richtet sich nach der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, in der die Elektronendichte des Atoms gefunden werden kann. Da die ADP neben der thermischen Bewegung auch weitere Effekte mitberücksichtigen können, werden diese allgemein als *Auslenkungsparameter* berücksichtigt.

Atomformfaktor mit anisotroper Auslenkungskorrektur

$$f'(h, k, l) = f(h, k, l) \cdot \exp\left[-2\pi^2 \left(\begin{aligned} &U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + \\ &2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^* \end{aligned} \right)\right] \quad (105)$$

Am Beispiel des Harnstoff-Molekülkristalls kann die Asymmetrie der Schwingung der Atome erkannt werden (Abbildung 31). Das Sauerstoffatom schwingt entlang der C-O-Doppelbindung deutlich geringer als senkrecht zu dieser. Weitere Korrekturen der Kernschwingung werden im Kapitel 4.11 vertieft.

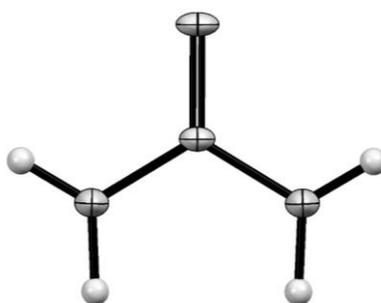


Abbildung 31: ORTEP von Harnstoff (ADP 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit), IAM Verfeinerung des experimentellen Datensatz (CSD-Refcode: UREA25X), Atome schwingen im Molekül anisotrop.

6.1 Übersicht über Ladungsdichtemodelle

Abhängig von der Qualität des experimentellen Beugungsdatensatzes und dem Forschungsschwerpunkt können unterschiedliche Ladungsdichtemodelle in der Verfeinerung verwendet werden (Abbildung 32).¹⁹ Das Standard-Modell der Einkristallstrukturanalyse ist das Independent Atom Model (IAM). Es dient zur Aufklärung der Morphologie, der Strukturlösung. Aufgrund der Verwendung einer Promolekül-Elektronendichte werden im IAM keine Deformationseffekte berücksichtigt. Aus diesem Grund entwickelten sich Modelle zur Beschreibung der asphärischen Elektronendichte um ein Atom. Aufbauend auf der Strukturlösung mit dem IAM werden anschließend *asphärische Atomformfaktoren* in der Verfeinerung verwendet. Durch die Verbesserung der Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten werden präzise Koordinaten und Schwingungen erhalten. Dabei wird zwischen Modellen unterschieden, welche die elektronische Umgebung eines Atoms über vorherige theoretische Rechnungen vorhersagt und solche, die diese mit in die Verfeinerung einbeziehen. Erstere sind Modelle wie die Hirshfeld-Atom-Verfeinerung (HAR²³) und die der übertragbaren Elektronendichte in Form von Multipolparametern (TAAM³⁷, IDEAL¹⁷⁸). Letztere verfeinert die atomare Elektronendichte, wodurch zusätzlich experimentelle Parameter erhalten werden, welche ein experimentelles Bild zur Verteilung der Ladungsdichte im Kristall liefern. Anwendung komplexer analytischer Modelle, wie dem Hansen-Coppens-Multipolmodell, erfordern ausgezeichnete Datensätze. Diese zeichnen sich durch Reflexe selbst bei hoher Auflösung bis zur Auflösungsgrenze bei einer bestimmten Wellenlänge aus. In der Regel sollte eine Auflösung von weniger als 0,5 Å erreicht werden. Das $I/\sigma(I)$ -Verhältnis muss mehr als drei betragen für Hochwinkelreflexe. Eine hohe Redundanz von mehr als zehn erhöht zusätzlich die Qualität des Datensatzes. Des Weiteren hat sich im Rahmen der Quantenkristallographie die Methode etabliert nach einer HAR, die Wellenfunktion im XCW-Verfahren (x-ray constrained wavefunction) zu optimieren.²² Dadurch werden unter festgehaltenen Koordinaten und Schwingungen die Orbitalkoeffizienten mit Berücksichtigung der experimentellen Intensitäten der Reflexe optimiert. Dazu entwickelte Dylan Jayatilaka das nach ihm benannte Jayatilaka-Funktional.^{21, 179} Da Molekülorbitale in Vielteilchensystemen aus Quantentheoretischer Sicht keine Observable darstellen, wird dieses Verfahren bis heute kontrovers behandelt.²²

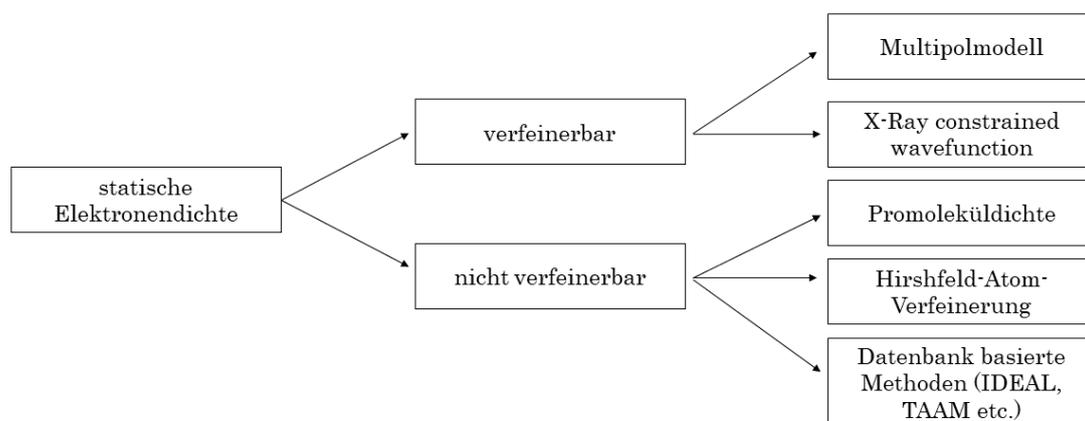


Abbildung 32: Übersicht über häufig verwendete Ladungsdichtemodelle in der XRD, neben dem IAM/Promoleküldichte existieren weitere Methoden zur Behandlung der asphärischen atomaren Elektronendichte, wie HAR, dem Multipolmodell, übertragbare Atomformfaktoren oder XCW.

6.2 Independent Atom Model (IAM)

Das IAM basiert auf der Streukurve eines Atoms im Falle einer kugelförmigen Elektronendichteverteilung um den Kern (vgl. s-Orbital). Die Grundlage des IAM wurde durch *Arthur H. Compton* bereits im Jahr 1915 gelegt.¹⁵ Mit der Entwicklung fortgeschrittener quantenmechanischer Methoden wurden die Streukurven für alle chemisch relevanten Elemente des PSE berechnet.¹⁸⁰⁻¹⁸⁵ Die Auswirkungen der Deformation durch die Bildung von chemischen Bindungen werden nicht berücksichtigt. Da die atomaren Streukurven im IAM allgemein auf jede Kristallstruktur anwendbar sind, zählt das IAM zum Standardmodell in der Einkristallstrukturanalyse und wird in den gängigen Verfeinerungsroutinen verwendet (z. B.: ShelxL, olex2.refine, XD, MoPro etc.). Es bildet die Ausgangsbasis für nachfolgende Verfeinerungen mit komplexen Routinen, wie z. B. dem Multipolmodell oder HAR. Die Ableitung des Atomformfaktors im IAM wird exemplarisch am Beispiel des Wasserstoffatoms präsentiert. Im Fall des Wasserstoffatoms im Grundzustand befindet sich ein Elektron im 1s-Orbital. Die Elektronendichte wird über das Betragsquadrat der 1s-Wellenfunktion berechnet (Gleichung 106). Die Elektronendichteverteilung hängt in diesem Fall vom Betrag des Vektors \vec{r} ab.

sphärische Elektronendichteverteilung (1s-Orbital)

$$\rho_{1s}(r) = \frac{1}{\pi a^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \quad a = \frac{a_0}{Z - z_s} \quad (106)$$

Der Bohrsche Atomradius wird mit a_0 bezeichnet. Die effektive Ordnungszahl ($Z - z_s$) im Fall des Wasserstoffatoms beträgt -1. Durch Einsetzen der Ein-Elektronen-Dichte in den atomaren Formfaktor ergibt sich ein Integral, das nur von dem Betrag des Vektors \vec{r} abhängt und keine komplexe Einheit mehr enthält. Der Atomformfaktor ist unabhängig von der Einfallrichtung des Röntgenphotons und demnach eine reelle Zahl.

Der Atomformfaktor des IAM

$$f(\mathbf{Q}) = \int \frac{1}{\pi a^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a}} \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty 2\pi r^2 e^{-\frac{2r}{a}} \frac{2 \sin(Qr)}{Qr} dr \quad (107)$$

Für Atome mit größerer Ordnungszahl Z wird die Streukurve durch eine analytische Summen-Funktion beschrieben (Gleichung 108). Die Koeffizienten werden in Tabellen zusammengefasst. Die numerische Streukurve aus der Hartree-Fock-Berechnung wird über die analytische Funktion gefittet.

Darstellung der atomaren Streukurve im IAM Modell

$$f(\sin(\theta)/\lambda) = \sum_{j=1}^4 a_j \cdot e^{-b_j \cdot \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)^2} \quad (108)$$

Grundsätzlich nimmt die Streukurve im IAM eines Atoms mit steigenden Werten von $\sin(\theta)/\lambda$ ab. Schwere Atome streuen aufgrund ihrer höheren Ordnungszahl und damit höheren Kernelektronendichte in größeren Winkelbereichen als leichte Atome. In den International Tables of Crystallography Vol. C. ch. 6.1, pp. 554-595 sind Koeffizienten zur Summenfunktion in Gleichung 108 für die Konstruktion der analytischen Streukurve für

alle freien Atome des PSE und für viele Ionen hinterlegt. Die Streukurven wurden mit Hartree-Fock-Berechnungen bestimmt.

6.3 Multipolmodell

Ein fortgeschrittenes Modell für die Beschreibung der Ladungsdichte des Kristalls ist das Hansen-Coppens-Multipolmodell.¹⁷ Seinen Ursprung hat das Modell bereits in den 70er Jahren. Die grundlegende Idee besteht darin das Modell der unabhängigen Atome (IAM) mit analytischen Funktionen zu erweitern, sodass *Deformationseffekte* der Elektronendichte um ein Atom berücksichtigt werden können. Anfänglich wurden zur Beschreibung der atomaren Elektronendichte lediglich zwei zusätzliche Parameter (κ und P_v) pro Atom eingeführt zur Behandlung der sphärischen Deformation der Valenzdichte um ein Atom (ersten beiden Terme in Gl.109). In diesem *Kappa-Formalismus* wird die Valenzelektronendichte über *Slater-Funktionen* approximiert, wobei der Kappa-Parameter κ bestimmt, ob die Valenzschale kontrahiert oder expandiert. Werte von Kappa größer als Eins bedeuten eine Kontraktion und Werte kleiner Eins eine Expansion der Valenzschale. Für die Funktionen ρ_{core} und $\rho_{valence}$ werden die auf ein Elektron normierten Hartree-Fock-(HF)-Dichten der freien Atome gewählt. Die Anzahl der Elektronen in der Valenzschale wird über den Besetzungsparameter P_v definiert. Darüber hinaus treten in Molekülen asphärische Deformationen auf, aufgrund gerichteter Bindungen. In einer Erweiterung des Kappa-Formalismus, dem Hansen-Coppens Multipolmodell, wird diese Art der Deformation über die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm\pm}(\theta, \phi)$ (eng. *spherical harmonics*) behandelt (siehe Abbildung 33.). Die Form der Kugelflächenfunktion, und damit der Deformation, wird über die Zahlen l und m bestimmt, wobei l ausschließlich natürliche Zahlen annehmen darf. m dagegen nimmt ganze Zahlenwerte im Wertebereich $-l$ bis $+l$ an. Jede Kugelflächenfunktion $Y_{lm\pm}(\theta, \phi)$ erhält zusätzlich einen Besetzungsparameter $P_{lm\pm}$. Die Summe aller Besetzungsparameter eines Atoms ($P_c + P_v + P_{lm\pm}$) entspricht der Zahl der Elektronen des Atoms. Für jeden Wert von l wird *zusätzlich* eine radiale Deformationsfunktion $R_l(\kappa'r)$ definiert, wobei wie im Kappa-Formalismus weitere Parameter κ' ins Modell mit einbezogen werden.

Das Hansen-Coppens-Multipolmodell

$$\rho_{at}(r, \theta, \phi) = P_c \rho_{core}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \left[\kappa'^3 R_l(\kappa' r) \cdot \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \phi) \right] \quad (109)$$

Für die Dichten von ρ_{core} , $\rho_{valence}$ und die Slater-Funktionen der Valenzdichte können im Programm XD2006/2016 verschiedene *Datenbanken* verwendet werden, die auf nicht-relativistischen oder relativistischen Hartree-Fock-Berechnungen der neutralen oder geladenen Atome beruhen. Die radiale Verteilung der Elektronen wird in allen Datenbanken durch Slater-Funktionen beschrieben, die aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion abgeleitet sind. Die CR-Datenbank basiert zum Beispiel auf Roothaan-Hall-Wellenfunktionen berechnet von Clementi und Roetti für Atome mit kleinerer Ordnungszahl als 37 und den Slater-Funktionen mit elektronischen Abschirmkonstanten für die 1s-, 2s-, 3s-, 4s-, 2p-, 3p-, 4p- und 3d-Orbitale von Clementi und Raimondi.^{186, 187} Die CR-Datenbank kann demnach für alle Atome bis Krypton ($Z \leq 36$) verwendet werden. Für schwerere Elemente bis Xenon ($Z \leq 54$) kann die BBB-Datenbank verwendet werden,

die auf nicht-relativistisch korrigierten Wellenfunktionen der neutralen Atome basiert.¹⁸⁸ Für schwerere Elemente bis Xenon kann alternativ auch die SCM-Datenbank verwendet werden, die Wellenfunktionen mit relativistischer Korrektur verwendet.^{189, 190} In dieser Datenbank sind auch schwere Ionen, wie Iodid ($Z = 53$), enthalten. Die VM-Datenbank liefert den Zugang zu neutralen Elementen bis zu einer Ordnungszahl von 98. Sie beruht auf relativistischen ZORA-Berechnungen mit PBE/QZ4P, die jedoch nicht veröffentlicht wurden.³

Bei der Anwendung des Multipolmodells auf experimentelle Datensätze stößt dieses oft an seine Grenzen. Von anfänglich neun Parametern pro Atom im IAM (drei Koordinaten und sechs Auslenkungsparametern) werden nun bis zu 41 Parameter pro Atom eingesetzt. Durch die Verfeinerung mit den Kugelflächenfunktionen bis zum Hexadecapol ($l = 4$) werden allein 26 weitere Besetzungsparameter benötigt, sowie 5 weitere Kappa-Parameter. Aus diesem Grund werden Datensätze mit hohen Auflösungen weniger als 0,5 Ångström benötigt. Die Zahl der Parameter kann jedoch durch Konzepte wie Anwendung lokaler Symmetrie oder Constrains/Restrains verringert werden. Die Größe der Least-Square Matrix wird in der Multipolverfeinerung bedeutend größer als in der IAM Verfeinerung, wodurch Probleme bei der *Matrixinversion* auftreten können. Des Weiteren korrelieren häufig Parameter in der Verfeinerung, wodurch die Verfeinerung nicht konvergiert. Insbesondere die Kappa-Parameter und die anisotropen Auslenkungsparameter korrelieren aufgrund der mathematisch ähnlichen Form der radialen Deformationsfunktionen $R_l(\kappa'r)$ und der Beschreibung der anisotropen Schwingung über Exponentialfunktionen.

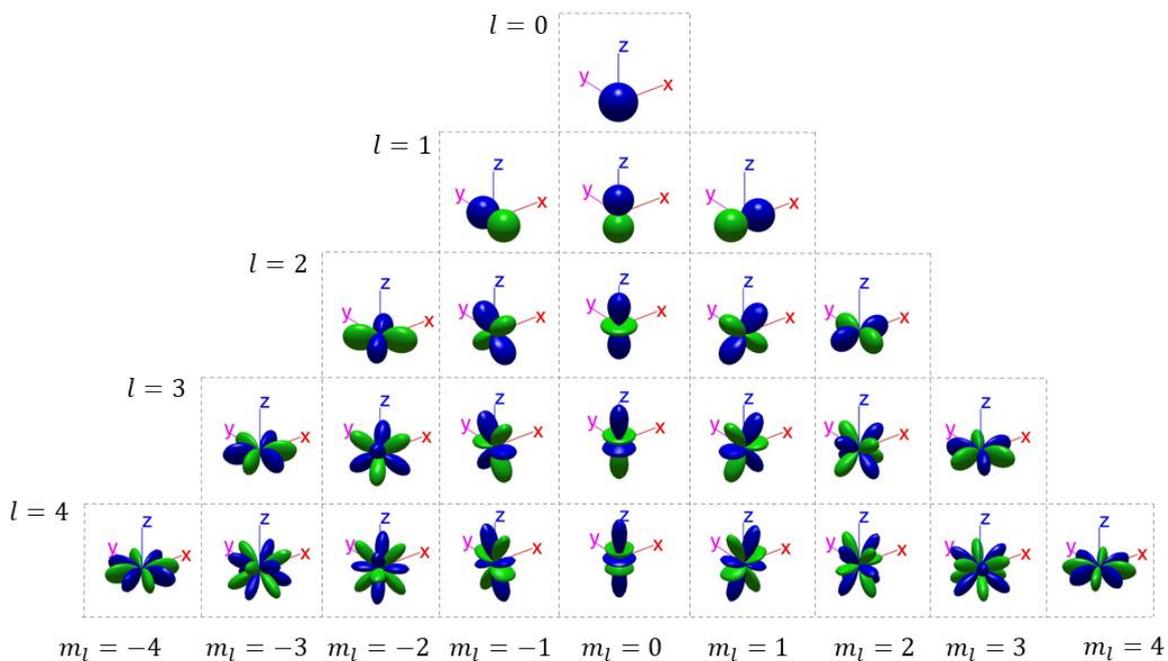


Abbildung 33: Darstellung der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ im kartesischen Koordinatensystem in Abhängigkeit von der Quantenzahl l und m_l bis zum Hexadecapol ($l=4$), Gegensätzliches Vorzeichen durch Farbgebung in grün und blau.¹⁹¹

6.4 Übertragbare Atomformfaktoren

Der Grundgedanke der übertragbaren Atomformfaktoren besteht darin, dass theoretisch berechnete Atomformfaktoren unmittelbar zur Verfeinerung zur Verfügung stehen, indem sie in Tabellenform dokumentiert werden. Durch die Verwendung eines tabellierten Atomformfaktors verringert sich der Rechenaufwand im Vergleich zu Methoden, bei denen zuvor eine Berechnung der atomaren Streukurven durchgeführt werden muss (z. B.: HAR). Das IAM ist das bekannteste und zugleich einfachste Modell für übertragbare atomare Formfaktoren (siehe Abschnitt 6.2). Die Verwendung tabellarischer asphärischer Atomformfaktoren zur genauen Beschreibung der Deformationsdichte wäre eine Erweiterung der Grundidee des IAM. Bei der Verwendung der asphärischen Atomformfaktoren muss die chemische Umgebung des betrachteten Zentralatoms berücksichtigt werden. In der Regel wird das Hansen-Coppens-Multipolmodell zur Beschreibung der asphärischen Elektronendichte verwendet. Theoretische Multipolparameter eines Atoms mit einer bestimmten chemischen Umgebung können aus einem berechneten Datensatz von Strukturparametern für eine Modellverbindung mit derselben chemischen Umgebung abgeleitet werden. Auf diese Weise können Datenbanken von Modellverbindungen erstellt werden mit vorgefertigten Multipolparametern, die für jedes Atom mit derselben chemischen Umgebung verwendbar sind. Aufgrund der Vielfalt der Bindungsmotive in chemischen Verbindungen ist eine Datenbank für asphärische Atomformfaktoren stets begrenzt und findet in der Regel nur Anwendung für Atome bis zur zweiten Periode im PSE.²⁵ Der Hauptvorteil einer datenbankbasierten Verfeinerung besteht darin, dass die experimentelle Verfeinerung der Deformationsdichte, wie bei einer Multipolverfeinerung, entfällt. Die Deformationsdichte ist bereits Bestandteil des Modells. Die Geschwindigkeit eines Verfeinerungszyklus ist vergleichbar mit der Verfeinerung mit dem IAM, wodurch solche Verfahren auch auf große Systeme wie Proteine oder DNA angewendet werden können.¹⁹²⁻¹⁹⁴ Die Auflösung des Datensatzes muss nicht bestimmte Kriterien erfüllen. Ein Datensatz mit Kupfer-Röntgenquellen genügt zur Verfeinerung mit asphärischen Atomformfaktoren. Darüber hinaus können datenbankbasierte Methoden mit asphärischen Atomformfaktoren auch zur genauen Bestimmung von Wasserstoffpositionen und zur Bestimmung von Bindungslängen verwendet werden, die alternativ aus Experimenten mit Neutronenbestrahlung ermittelt werden können.^{37, 195, 196} Auch eine verbesserte Bestimmung der absoluten Konfiguration mit tabellierten asphärischen Atomformfaktoren wird in der Literatur präsentiert.¹⁹⁷ Multipolparameter-Datenbanken können aus rein theoretisch berechneten Strukturparametern erhalten werden, wie in der Invariom²⁶ oder UBDB-Datenbank¹⁹⁸⁻²⁰⁰ (University of Buffalo Databank) oder auf Grundlage von Beugungsexperimenten, wie in der ELMAM²⁰¹ und ELMAM2²⁰² Datenbank. Ein weiterer theoretischer Ansatz wurde in ShelXL implementiert, indem die Deformation der Elektronendichte entlang einer Bindung über eine Gauß-Funktion beschrieben wird (BEDE Instruktion).¹⁷⁸ Freie Elektronenpaare werden ebenfalls modular als Elektronenwolke in dem Ansatz modelliert (LONE Instruktion). Dies entspricht einer Beschreibung der Elektronendichte mit dem Multipolmodell bis zum *Dipol*. In Abbildung 34 wird schematisch präsentiert, welche Modellverbindung für das Molekül Loperamid aus der Datenbank verwendet werden, um dieses mit asphärischen Atomformfaktoren zu verfeinern.

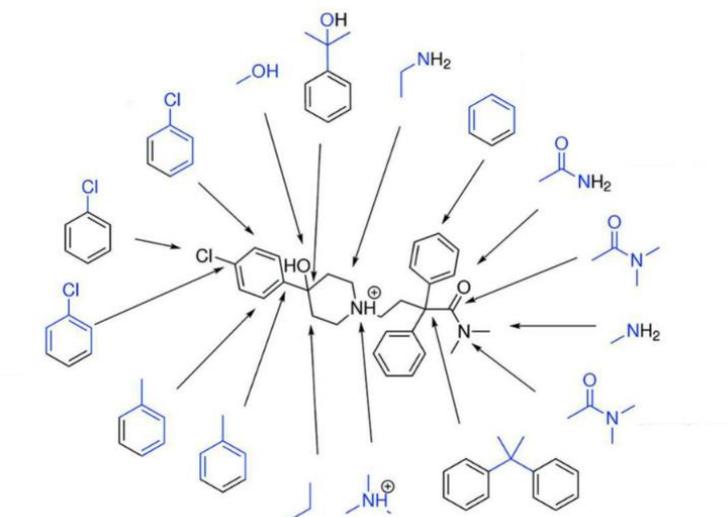


Abbildung 34: Holstein-Plot für Loperamid: Für jedes Atom des Zentralmoleküls kann ein Modellmolekül mit einer gleichwertigen chemischen Umgebung definiert werden, das eine ähnliche Elektronenverteilung aufweist.²⁵

6.5 Hirshfeld-Atom-Verfeinerung

Die Hirshfeld-Atom-Verfeinerung (Hirshfeld-atom-refinement; HAR) ist eine quantenchemische iterative Verfeinerungsmethode in der Kristallographie, die asphärische Atomformfaktoren verwendet, die aus der Hirshfeld-Partitionierung einer Wellenfunktion gewonnen werden.^{23, 24} Für jeden Verfeinerungszyklus werden neue asphärische atomare Formfaktoren aus einer quantenmechanischen Berechnung abgeleitet. HAR ist eine Methode der Quantenkristallographie und bildet mit dem Verfahren der 'X-Ray constrained wave function' (XCW) das grundlegende theoretische Fundament neuartiger Verfeinerungsroutinen. Die Methode zielt darauf ab, die in der IAM nicht beschriebene Deformationsdichte in die Verfeinerung mit einzubeziehen. Insbesondere die Bindungsabstände und Kernschwingungen der Wasserstoffatome lassen sich auf diese Weise präzise bestimmen.^{39, 42, 169} Die Lage des Wasserstoffs kann ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Neutronenbeugungsexperimenten für an schwere Elemente gebundene Wasserstoffe bestimmt werden.²⁰³ Basierend auf einer beliebigen quantenmechanischen Berechnung (HF, DFT, CC, CI, CAS-SCF, MP2) der Elektronendichte werden asphärische Atomformfaktoren für die Verfeinerung mit Hilfe des Hirshfeld-Partitionierungsschemas²⁰⁴ berechnet (siehe Gleichung 110, Abbildung 35). Im ersten Schritt von HAR wird die Wellenfunktion eines Fragments der Einheitszelle, das die asymmetrische Einheit mindestens einmal bedeckt, berechnet. Bei diesem Fragment handelt es sich um ein Molekül oder ein Teil einer polymeren Struktur (z. B. MOF).³⁸ Bevor mit der Verfeinerung begonnen werden kann, müssen die verwendete Theorie und bestimmte Ausgangsinformationen wie Spin-Multiplizität und Ladung des Fragmentes festgelegt werden. Anschließend wird die Elektronendichte des Fragmentes $\rho(\vec{r})$ über das Hirshfeld-Stockholder Partitionierungsschema (siehe Gl. 110) unterteilt, wodurch die atomaren Dichten ρ_A zugänglich sind. Die in der asymmetrischen Einheit enthaltenen atomaren Dichten ρ_A werden anschließend Fourier-Transformiert und zur Berechnung der atomaren Streukurven verwendet. Die berechneten Streukurven werden anstelle von tabellierten Werten, wie im IAM oder Invariom-Modell, verwendet.

Hirshfeld-Stockholder Partitionierungsschema

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \cdot \frac{\rho_A^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)}{\sum_X \rho_X^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_X)} \quad (110)$$

HAR kann mit verschiedenen Programmen durchgeführt werden. Ursprünglich wurde HAR mit dem Programm TONTO zugänglich.⁴³ In Verfeinerungsoberflächen wie Olex2 konnte TONTO bis zur Version 1.3 im Modul *HARt* verwendet werden.^{4, 44, 205} Eine graphische Oberfläche für TONTO ist das Programm lamaGOET.⁴⁸ Eine erweiterte Lösung für HAR liefert die Routine NoSpherA2 in Olex2 (**Non spherical atomform factors in OLEX2**).⁵ In dieser Routine konnten erstmals Fehlordnungen mit asphärischen Atomformfaktoren beschrieben werden. Darüber hinaus wurde eine breite Menge von etablierten quantenmechanischen Programmen, wie Gaussian^{46, 47}, ORCA⁶ oder pySCF⁴⁵ für die Verfeinerung mit HAR zugänglich. Ein weiteres Programm, mit dem HAR durchgeführt werden kann, ist DiSCaMB.⁴⁹ Diese Liste der hier genannten Programme erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. HAR ist bei Verwendung komplexer Basissätze ausschließlich für kleinere Systeme zugänglich. Der Grund hierfür liegt in der hohen Berechnungsdauer der Wellenfunktion für Makromoleküle. Die Berechnung von Proteinen in HAR über HF oder KS-DFT ist nicht praktikabel. Aus diesem Grund wurden Methoden zur Berechnung einer Wellenfunktion für HAR auch für sehr große Systeme entwickelt, wie der Ansatz über ELMO (extremely localized molecular orbitals) oder Fragment-basierte Ansätze. Die Idee solcher Methoden ist, eine Wellenfunktion puzzleartig aufzubauen, ohne das ganze Makromolekül berechnen zu müssen. Ein weiterer Aspekt ist, dass die Berechnung der Wellenfunktion in den bisher genannten Routinen ausschließlich in der Gasphase durchgeführt wird. Die Erweiterung von HAR auf voll periodische Rechnungen wurden erstmals von Michael E. Wall entwickelt.³⁴ Gleichzeitig bietet die HAR-Methode auch die Möglichkeit anhand experimenteller Beugungsdaten die Qualität der Rechenmethode zu untersuchen. Alessandro Genoni et al. haben sich intensiv mit dem Anwendungsbereich von Post-HF-Methoden in HAR auseinandergesetzt.⁵¹ Simon Grabowsky et al. klärten aus theoretischer Sicht, dass Effekte wie Elektronenkorrelation, Spin-Orbit-Kopplung und relativistische Effekte die Elektronendichte in Diphenylquecksilber- (HgPh₂) und Triphenylbismut- (BiPh₃) Komplexen beeinflussen und mit HAR indirekt nachgewiesen werden könnten.²⁰⁶ Des Weiteren wurde intensiv untersucht, welchen Effekt ein alternatives Partitionierungsschema zur Hirshfeld-Partitionierung auf das HAR-Ergebnis hat.⁵²

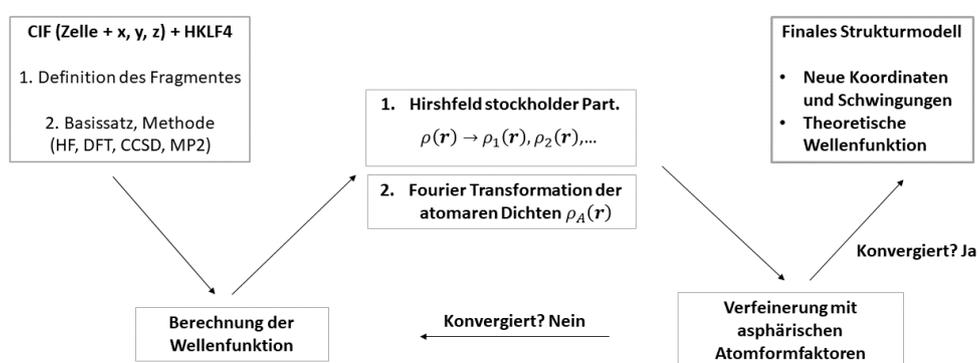


Abbildung 35: Darstellung des iterativen Algorithmus zur Verfeinerung mit Hirshfeld-Atomen aus einer quantenchemisch berechneten Wellenfunktion, auf diese Weise soll die asphärische Elektronendichte in der Umgebung des Atomkerns berücksichtigt werden.

III. Ergebnisse & Diskussion

7. Festkörperberechnungen in der quantenkristallographischen Verfeinerung

7.1 Motivation: Asphärischer Atomformfaktoren in der kristallographischen Verfeinerung

Nach der Lösung des Phasenproblems steht die Kristallographie vor der Herausforderung ein Ladungsdichtemodell zu finden, welches chemisch sinnvoll die experimentellen Beugungsintensitäten akkurat beschreibt. Dieses *dynamische Ladungsdichtemodell* verfügt über zwei Anteile, eine statische Elektronendichteverteilung und eine Kerndichte (engl. PDF), welche die Verschmierung der Elektronendichte durch die Kernschwingung berücksichtigt (siehe Kapitel 4.11 – dynamische Elektronendichte). Für die Kernbewegung ist es hinreichend die im Kapitel 4.11 und 6.1 geschilderte anisotrope harmonische Näherung zu verwenden. Für die Beschreibung der statischen Elektronendichteverteilung um ein Atomkern können hingegen systematisch unterschiedliche Modelle eingesetzt werden (siehe Kapitel 6). In etablierten kristallographischen Verfeinerungsprogrammen, wie *shelXL*^{115, 207, 208}, wird eine sphärische Elektronendichteverteilung um den Atomkern angenommen (Kapitel 6.2, Modell der unabhängigen Atome, IAM). Diesem Modell genügt die kernnahe statische Elektronendichte ausreichend zu beschreiben, um die Morphologie eines Moleküls zu erhalten. Aufgrund von Deformationseffekten der statischen Elektronendichte durch eine chemische Bindung können *asphärische Atomformfaktoren* (*aA*) eingesetzt werden, um systematische Fehler im IAM-Streumodell zu korrigieren.¹⁸ Die zugehörigen atomaren Streukurven berücksichtigen die Deformation der atomaren Valenzelektronendichte innerhalb eines Moleküls und sind aus theoretischer Sicht in der Lage die experimentellen Beugungsintensitäten genauer zu beschreiben.^{17, 19} In dieser Arbeit ist die Anwendung und Weiterentwicklung von Modellen, die *aA* verwenden, ein wichtiger Forschungsschwerpunkt. Insbesondere die Auswirkung auf das Verfeinerungsergebnis durch die zusätzliche Berücksichtigung der Deformation durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen im Molekülkristall ist Bestandteil der Forschung.

Die Verwendung von *aA* bei der kristallographischen Verfeinerung dient zwei wesentlichen Zielen. Erstes Ziel, ist die Bestimmung akkurater Kernkoordinaten und Kernschwingungen durch die Anpassung eines Modells an die Beugungsintensitäten. Das Interesse besteht darin, die Morphologie des Moleküls bzw. der Festkörperstruktur zu erhalten. Ein bedenklicher Widerspruch in dieser Formulierung des Zieles ist, dass nicht die Kerne, sondern die umgebende dynamische Elektronendichte die Röntgenstrahlen streut. Um das Ziel erreichen zu können, muss demnach das theoretische Ladungsdichtemodell bereits eine akkurate Vorstellung von der Beziehung zwischen der Kernposition und der statischen Elektronendichteverteilung haben. In der QCr hat sich die Methode, theoretisch berechnete Hirshfeld-Atome in die Verfeinerung einzubeziehen, bewährt (HAR –siehe Kapitel 6.5).^{23, 24, 35, 39, 42, 48, 51, 203} Auch die Verwendung von tabellierten theoretischen Multipolparametern zur Beschreibung der asphärischen Elektronendichte um den Atomkern hat sich etabliert.^{25, 26, 178, 196} Ein wichtiger Kritikpunkt dieser Verfahren ist, dass ein akkurates Ergebnis ohne systematische Fehler dann erzielt werden kann, wenn die theoretische Berechnung systematisch richtig die Elektronendichteverteilung vorhersagt. Zweites Ziel in der Verwendung von *aA* ist die experimentelle Bestimmung der dynamischen Ladungsdichte. Insbesondere das in den

1970er Jahren entwickelte Hansen-Coppens-Multipolmodell, in dem zusätzliche Parameter in die Verfeinerung mit einfließen, welche die statische Elektronendichte beschreiben, genügt diesem. In der QCr hat sich die Kombination von HAR und dem Verfahren XCW ("X-ray constrained wavefunction") zur Ladungsdichtebestimmung etabliert. Die Kernkoordinaten und -schwingungen werden über HAR bestimmt und die statische Elektronendichte im XCW Verfahren eingehend berücksichtigt. Die Verfeinerung von asphärischen Atomformfaktoren dient allgemein zur akkuraten Rekonstruktion der experimentellen dynamischen Ladungsdichte im Kristall. Dadurch besteht die Möglichkeit Einblicke in die Ladungsdichte eines ausgewählten Systems zu gewährleisten und fundamentale chemische Eigenschaften zu beschreiben. Sie liefern entscheidende Beiträge zum Verständnis über die chemische Bindung und den Aufbau der Materie.¹⁹ Die Bestimmung einer experimentellen Ladungsdichte liefert wichtige Informationen über die atomaren Ladungen, das Dipolmoment oder das elektrostatische Potential. Die experimentelle Verfeinerung mit asphärischen Atomformfaktoren wurde in umfangreichen Studien für Ladungsdichteuntersuchungen mit dem Multipolmodell nach Hansen und Coppens durchgeführt.^{18, 19, 209, 210} Die Informationen über die Elektronendichte stecken in den experimentell verfeinerten Multipolparametern des Modells. Wie bereits im theoretischen Kapitel zum Multipolmodell erwähnt, können die Multipolparameter auch *theoretisch* aus einem synthetischen Datensatz erhalten werden. Diese theoretischen Parameter können als Start- und Vergleichswerte zu einer herkömmlichen Multipolverfeinerung dienen.

Im folgenden Abschnitt wird im Detail diskutiert, inwiefern *theoretische Multipolparameter* in einer experimentellen Ladungsdichtestudie als Startwerte hilfreich sein können. Der limitierende Faktor in einer experimentellen Ladungsdichtestudie ist die Qualität des experimentellen Datensatzes. Während die statistische Qualität eines Datensatzes quantitativ gut zu beurteilen ist (Kapitel 5.2, χ^2 -Statistik, R-Werte, Wilson-Plot etc.), sind systematische Fehler im Datensatz der Beugungsintensitäten schwer zu identifizieren. Bereits ein Ausreißer im Datensatz kann die Aussagekraft in der Bestimmung der absoluten Konfiguration nach Flack und Parson stören.¹⁷² Die Gründe für einen systematischen Fehler sind vielfältig. Wenn Effekte in der Ladungsdichte auftreten, die das Modell irrtümlich berücksichtigt, obwohl die Ursache eine andere ist, kann die Aussagekraft des Experiments darunter leiden. Kristalle sind keine idealen Objekte, so wie diese in der Theorie behandelt werden. Vielmehr handelt es sich bei Kristallen um unvollkommene Systeme mit Fehlstellen, Leerstellen und Zwischengitteratomen, die das Beugungsmuster beeinflussen. Die größte Herausforderung ist die Überinterpretation dieser Kristallkonstruktionsfehler in den beobachteten Intensitäten zu vermeiden. Verfeinerte Multipolparameter können Effekte berücksichtigen, die nicht mit der Bindungs-Elektronendichte zusammenhängen (z. B. Fehlorderungen oder anharmonische Schwingungen).^{165, 166} Nicht berücksichtigte Kristalldefekte im Modell könnten zu unerwünschten systematischen Fehlern im Modell führen. Insbesondere die Deformation der Elektronendichte durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen hat nachweislich wenig Anteil an der Intensität der Reflexe.²¹¹ Durch statistisches Rauschen oder oben genannter systematischer Fehler im Datensatz kann die Qualität einer Ladungsdichtestudie zur Untersuchung schwacher Bindungsmotive entscheidend beeinflusst werden. An dieser Stelle kann ein theoretisches Ladungsdichtemodell als Referenz helfen, um solche Fehler zu interpretieren. Häufig treten darüber hinaus Konvergenzprobleme durch Korrelationen von Parametern innerhalb des Modells auf, welche durch eine nicht ausreichende Verfeinerungsstrategie verursacht werden können. Diese Konvergenz kann mit der Verwendung theoretischer Multipolparameter erleichtert werden. Aus der Perspektive der experimentellen

Ladungsdichteuntersuchung soll idealerweise die Elektronendichte aus dem Beugungsmuster bestimmt werden, um die wahre Bindungssituation zu untersuchen. An diesem Punkt kann die Theorie einen entscheidenden Beitrag zur Erforschung von Systemen von Interesse leisten. Mit bereits optimierten theoretischen Multipolparametern wird die Gefahr vermieden Defekte zu beschreiben, die durch nicht-ideale Eigenschaften eines Kristalls verursacht werden oder Fehler im Datensatz, beispielsweise wegen Integrations- oder Skalierungsproblemen. In dieser Arbeit wird eine neuartige Verfeinerungsmethode vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des Modells der transferierbaren asphärischen Atomformfaktoren (Abbildung 36).

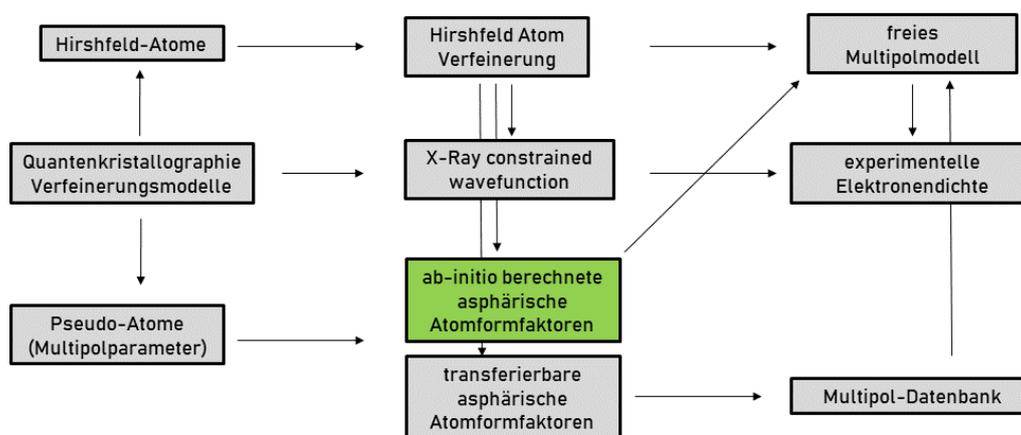


Abbildung 36: Übersicht von Verfeinerungsansätzen in der Quantenkristallographie mit asphärischen Atomformfaktoren zur Verfeinerung der experimentellen Ladungsdichte; in grün hervorgehoben der neue Ansatz über *ab initio* erzeugte Multipolparameter; in grau alle bisher etablierten Methoden.

Bei bereits etablierten Ansätzen der Methode, theoretische Multipolatome zu verwenden, wurden Datenbanken von Multipolparametern erstellt. Die Multipolparameter-Datenbanken werden entweder über synthetische Strukturformfaktoren erhalten, wie in der Invariom- oder UBDB-Datenbank,^{25, 37, 199} Alternativ können experimentelle Elektronendichten zum Aufbau einer Datenbank dienen, wie in ELMAM-Datenbank.²⁰² Bei Bedarf können Multipolparameter für ein Atom aus der gewählten Datenbank entnommen werden. Die Zuordnung erfolgt über die chemische Umgebung des jeweiligen Atoms. Gibt es in der Datenbank ein Pseudoatom, das die gleiche chemische Umgebung hat wie das Atom des untersuchten Systems, wird die Zuordnung vorgenommen. Die Vollständigkeit der Datenbank ist nicht für jedes Molekül gewährleistet und auf organische Systeme begrenzt. Im Vergleich hierzu werden in HAR asphärische Atomformfaktoren in jedem Verfeinerungszyklus neu berechnet, wodurch diese Begrenzungen entfallen. Durch diese *ab-initio* quantenchemische Berechnung kann demnach im Prinzip für jedes System ein Satz von asphärischen Atomformfaktoren erzeugt werden. Der Nachteil von Hirshfeld-Atomen ist jedoch, dass diese im Gegensatz zu Multipolmodell-Pseudoatomen nicht weiter deformierbar sind. Dadurch ist die experimentelle Ladungsdichte nur eingeschränkt zugänglich, da die Information über die statische Elektronendichte nur in Form einer Wellenfunktion vorhanden ist. Aus diesem Grund ist es von fundamentalem Interesse die *ab initio* Informationen der Wellenfunktion in Form von Pseudoatomen zu erhalten. Die quantenkristallographische Verfeinerung

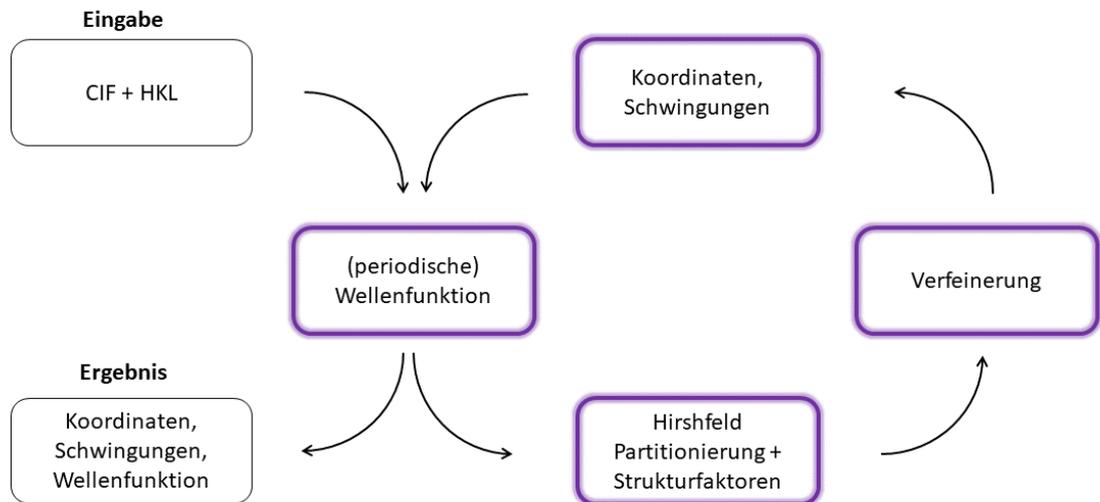
wäre ein Zwischenschritt in der experimentellen Untersuchung der Ladungsdichte. Eine zentrale Aufgabe, die in dieser Dissertation erarbeitet wurde, ist die Verwendung von *ab initio* ermittelten Pseudoatomen in Form des Multipolmodells bei der Verfeinerung anstelle von Hirshfeld-Atomen. Als Grundlage dient eine vollperiodische Festkörperrechnung mit dem Programm CRYSTAL17. Ob periodische Randbedingungen tatsächlich zu einem besseren Ergebnis bei einer QCr-Verfeinerung führen, soll in dieser Arbeit geklärt werden. Im Jahr 2016 demonstrierte bereits Wall zum ersten Mal auf elegante Weise die Verwendung einer periodischen Wellenfunktion bei der Verfeinerung mit HAR.³⁴ Darüber hinaus stellte die Gruppe von Dietmar Stalke 2022 eine auf ebenen Wellen basierende Methode für die Verfeinerung von Hirshfeld-Atomen (PAW-HAR) vor und konnte den Nutzen des periodischen Ladungsdichtemodells zeigen.³⁵ Beide Methoden verwenden ebene Wellen als Basisfunktion unter Verwendung effektiver Kernpotentiale. In dieser Arbeit sollen stattdessen "all-electron"-Gaußsche Basisfunktionen verwendet werden. Die erhaltenen Pseudoatome können in einer experimentellen Ladungsdichte mit dem Multipolmodell weiterverwendet werden. Ferner wurde bisher in der Quantenkristallographie-Forschung die automatische *ab-initio*-Berechnung von Multipolparametern nicht praktiziert. Dadurch würde die Notwendigkeit einer Datenbank wegfallen. Im folgenden Kapitel wird eine Lösung für die hier beschriebenen Probleme im Rahmen der iterativen quantenkristallographischen Verfeinerung auf der Grundlage theoretischer Multipolatome vorgestellt, die aus Festkörperberechnungen unter Verwendung eines Gaußschen Basissatzes abgeleitet wurden.

7.2 Multipolbasierte iterative Verfeinerung (Mbit - V)

In diesem Kapitel wird ein Verfahren zur iterativen quantenkristallographischen Verfeinerung einer Kristallstruktur mit dem Multipolmodell beschrieben (Mbit-V = Multipolmodell basierte iterative Verfeinerung). Das Mbit-V-Verfahren ist vergleichbar mit HAR (siehe Abbildung 37). Die Pseudoatome des Multipolmodells dienen innerhalb der Mbit-Verfeinerung demselben Zweck wie die Hirshfeld-Atome in der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung. Eine Besonderheit dieses Verfahrens ist, dass die Multipolparameter der Pseudoatome *ab initio* aus einer theoretischen Berechnung stammen. Eine Datenbank mit tabellierten Multipolparametern wird nicht mehr benötigt. Ausgehend von einem CIF mit zugehörigen Beugungsdaten, wird im ersten Schritt eine Wellenfunktion berechnet. Diese Wellenfunktion kann periodischer Natur sein oder aus einer Berechnung in der Gasphase stammen. Aus dieser Wellenfunktion werden für jedes in der asymmetrischen Einheit enthaltene Atom Multipolparameter generiert. Diese theoretischen Multipolparameter (tMMP) beschreiben die zuvor theoretisch berechnete statische Elektronendichte für die gegebenen Koordinaten aus dem CIF. Die tMMP können durch die Verfeinerung an einem synthetischen Datensatz indirekt abgeleitet werden. Der synthetische Datensatz wird durch eine Fourier-Transformation des Betragsquadrates der Wellenfunktion erhalten. Anschließend werden im nächsten Schritt der Mbit-V die tMMP festgehalten und die Koordinaten und Schwingungsellipsoide gegen die experimentellen Intensitäten verfeinert. Es werden wiederum neue Koordinaten erhalten, mit denen eine neue Wellenfunktion berechnet werden kann und neue tMMP erzeugt werden können. Dieser Vorgang wird fortgesetzt, solange bis die Abweichung der Koordinaten vom vorherigen Schritt einen definierten Schwellenwert nicht überschreitet. Nach der Mbit-V könnte eine experimentelle Ladungsdichtestudie mit dem Multipolmodell ausgehend von den tMMP und den neu erhaltenen Koordinaten durchgeführt werden. Dieses erweiterte theoretische

Verfeinerungsmodell wurde im python3 Programm "ReCrystal.py" erstmals erprobt (siehe nächstes Kapitel 7.3).

Die Idee der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung



Die Idee von Mbit-V

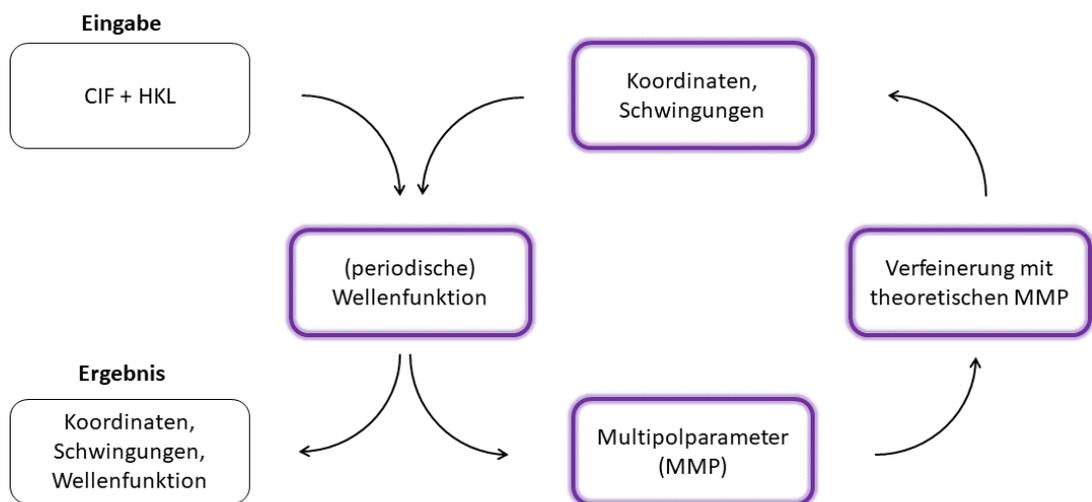


Abbildung 37: Vergleich von HAR und Mbit-V, Vorstellung der grundlegenden Idee beider Methoden, die Methoden unterscheiden sich im Wesentlichen in der Behandlung der asphärischen atomaren ED, erstere Methode verwendet Hirshfeld-Atome, zweite Multipolparameter aus dem Hansen-Coppens-Multipolmodell; (1) Erzeugung einer (periodischen) Wellenfunktion (2) Erzeugung von asphärischen Atomformfaktoren (3) Verfeinerung von x, y, z und ADP mit festgehaltenen theoretischen asphärischen Atomformfaktoren (4) Konvergenztest: Negativ, dann neue (P)WF mit verfeinerten x, y, z; Positiv: Ende der Verfeinerung.

7.3 ReCrystal: Multipolbasierte iterative Verfeinerung mit CRYSTAL17 Festkörperrechnungen

ReCrystal (**R**efinement with **CRYSTAL17**) bezeichnet eine Mbit-Verfeinerung, in der mit Hilfe von periodischen Wellenfunktionen aus dem Programm CRYSTAL17 optimierte Koordinaten, harmonische Schwingungen *und* Multipolparameter erzeugt werden sollen. Das Linux-Skript kann über <https://github.com/MichaelPatzer/ReCrystal> heruntergeladen werden. Ähnlich wie im HAR-Verfahren werden aus einer Wellenfunktion theoretische asphärische Atomformfaktoren erzeugt. In ReCrystal werden asphärische Atomformfaktoren in Form von Pseudoatomen des Multipolmodells erhalten, dessen zugehörige Multipolparameter aus einem zuvor berechneten synthetischen Datensatz erzeugt werden. Zur Behandlung des Multipolmodells wird das Programm XD2006 verwendet. ReCrystal verwendet eine periodische Wellenfunktion, welche mit dem Programm CRYSTAL17 auf Grundlage Gaußscher Basisfunktionen (siehe Kapitel 4.4.2) berechnet werden.¹ Daher sind schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, Teil der iterativ optimierten Multipolparameter. Dies wird in dem nachfolgenden Kapitel an verschiedenen Beispielen illustriert, wie z. B. an der ReCrystal-Verfeinerung des Datensatzes des Harnstoff- und Oxalsäure-Dihydrat-Molekülkristalls. Die aus dem Programm ReCrystal erhaltenen tMMP beschreiben die statische Elektronendichte bereits ausreichend und eignen sich für eine anschließende Multipolverfeinerung zur experimentellen Ladungsdichteuntersuchung. Im Kapitel 7.3 wird der detaillierte Ablauf einer Verfeinerung mit dem Programm ReCrystal präsentiert (siehe Abbildung 38 & 39). Die Software ReCrystal, die den gesamten Prozess der Verfeinerung koordiniert, wurde in der Sprache python3 geschrieben. Die Software ist beschränkt auf Kristallstrukturen, die Atome mit einer kleineren Ordnungszahl von 37 enthalten. Für schwerere Atome als Krypton stehen in Festkörperrechnungen mit LCAO Ansatz keine "all-electron" Gauß-Basissätze mit Polarisationsqualität allgemein zur Verfügung (Ausnahme: STO-3G bis 53 möglich, aber keine Polarisation).

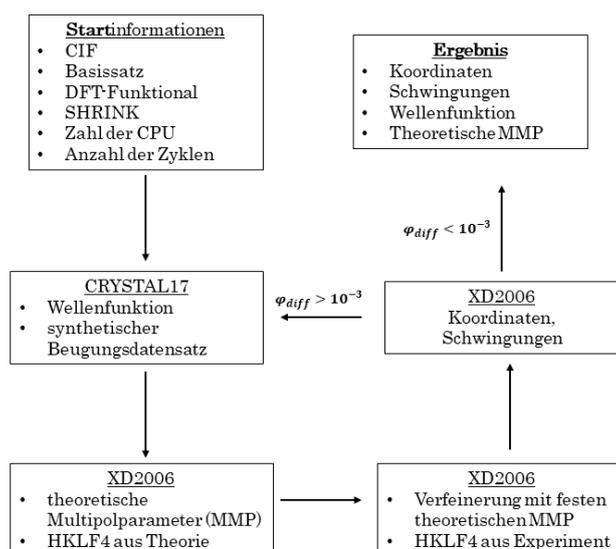


Abbildung 38: Vereinfachter Ablauf einer ReCrystal-Verfeinerung; Startinformationen müssen einmalig definiert werden, (1) Erzeugung einer periodischen Wellenfunktion (2) Erzeugung von statischen Strukturparametern und theoretischen Multipolparametern [tMMP] (3) Verfeinerung von x, y, z und ADP mit festgehaltenen theoretischen MMP (4) Konvergenztest: Negativ, dann neue PWF mit verfeinerten x, y, z; Positiv: Ende der ReCrystal-Verfeinerung.

7.3.1 Verfeinerungsstufen in ReCrystal

Im nachfolgenden Kapitel werden alle Schritte der Mbit-Verfeinerung mit ReCrystal im Detail vorgestellt (siehe Abbildung 39). Nachdem die Startinformationen eingegeben werden, führt die Routine "ReCrystal.py" die Verfeinerung automatisch durch. Die Verfeinerung ist beendet, sobald sich Koordinaten nicht mehr signifikant ändern oder die maximale Anzahl von Zyklen erreicht wurde.

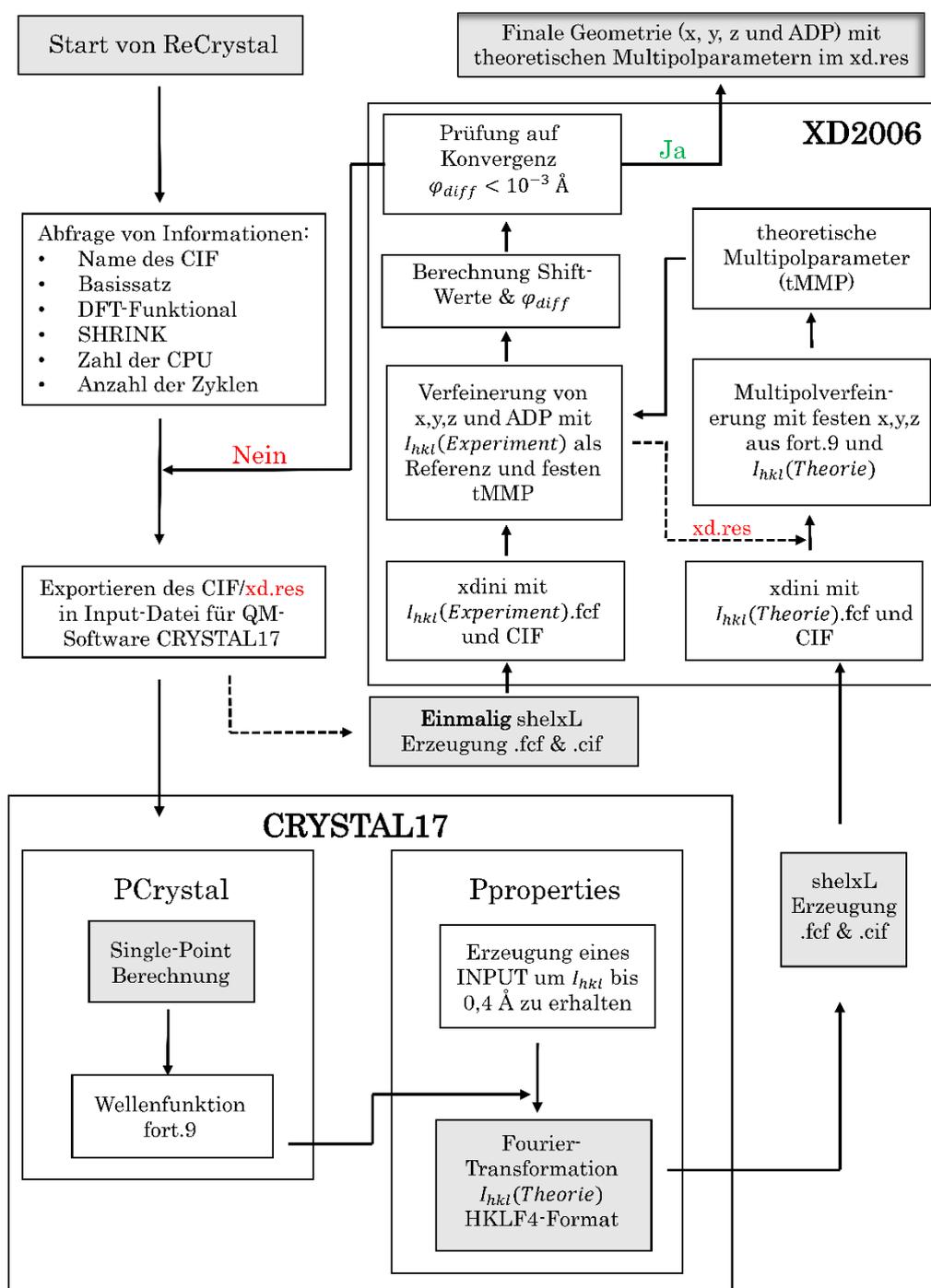


Abbildung 39: Detaillierter Ablauf einer ReCrystal-Verfeinerung, ReCrystal fungiert als Koordinator zwischen den Programmen ShelxL, XD2006 und CRYSTAL17.

Eingabeinformationen zur Verfeinerung mit ReCrystal im Überblick:

- Name des CIF (enthält experimentelles HKLF4 mit Beugungsdaten)
- Basissatz (z. B. STO-3G, STO-6G, POB-DZVP, POB-TZVP, POB-DZVPP, def2-SVP)
- DFT-Funktional (z. B. PBE0, BLYP, M062X, CAM-B3LYP, B3LYP-D3)
- Pack-Monkhorst- und das Gilat-Netz in der ersten Brillouin-Zone (SHRINK)
- Anzahl der Prozessoren für die Berechnung der PWF und HKL
- Maximale Anzahl der Iterationen der Verfeinerung

7.3.1.2 Berechnung der periodischen Wellenfunktion

Im ersten Schritt schreibt die Software ReCrystal die Eingabedatei "INPUT" für das Programm CRYSTAL17 mit den im CIF enthaltenen Informationen über die fraktionellen Koordinaten, die Zelle und die Raumgruppe sowie den Namen des Basissatzes und des DFT-Funktionales (siehe Abbildung 41 für das Beispiel des Harnstoffmolekülkristalls). Mit dieser Eingabedatei berechnet das Programm CRYSTAL17 eine periodische Wellenfunktion für die fraktionellen Koordinaten aus dem CIF. Dafür wird das MPI-Programm (MPI: Massively Parallel Processing) *PCrystal* verwendet. Die berechnete Wellenfunktion wird anschließend in der Datei „fort.9“ gespeichert. Diese Datei wird im nächsten Schritt zur Berechnung der statischen Struktur Faktoren benötigt.

```

RECRYST
CRYSTAL
1 0 0
P -4 21 m
5.5780 4.6860
5
8 1.000000 0.500000 0.596260
7 0.855120 0.355120 0.178290
6 1.000000 0.500000 0.328240
1 0.857360 0.357360 -0.030510
1 0.746940 0.246940 0.290890
BASISSET
POB-TZVP
DFT
B3LYP
END
SHRINK
8 8
END

```

Abbildung 41: Eingabedatei "INPUT" für die Berechnung einer periodischen Wellenfunktion mit PCrystal am Beispiel des Harnstoffmolekülkristalls (tetragonal, $P-4_21m$), Basissatz: POB-TZVP; DFT-Funktional: B3LYP; SHRINK: 8 8.

7.3.1.3 Berechnung der statischen Struktur Faktoren aus der periodischen Wellenfunktion

Zur Berechnung der Struktur Faktoren wird das im Programm CRYSTAL17 enthaltene Softwarepaket XFAC verwendet. Hiermit können sowohl statische als auch dynamische Struktur Faktoren berechnet werden.²¹⁵ Da die theoretisch erzeugten Multipolparameter nur Informationen über die statische Elektronendichte enthalten sollen, werden hier mit dem Modul XFAC ausschließlich statische Struktur Faktoren berechnet. Die statischen Struktur Faktoren \mathcal{F}_{hkl} werden bis zu einer Auflösung d von 0,4 Å berechnet. Unter

Verwendung von Gl. 111 werden die Millerschen Indizes h, k, l innerhalb der vorgegebenen Auflösung ausgewählt. Dafür werden die Gitterparameter a, b, c, α, β und γ und das Volumen V der EZ aus dem CIF verwendet. Die Miller Indizes, die die Bedingung erfüllen, im festgelegten Auflösungsbereich zu liegen, werden in eine neue "INPUT"-Datei geschrieben.

Zur Berechnung des synthetischen Datensatzes bis $d = 0,4 \text{ \AA}$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \cdot (h^2 b^2 c^2 \sin^2(\alpha) + k^2 a^2 c^2 \sin^2(\beta) + l^2 a^2 b^2 \sin^2(\gamma) + 2hkabc^2(\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma)) + 2kla^2bc(\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)) + 2hlab^2c(\cos(\alpha) \cos(\gamma) - \cos(\beta))) \leq 6,25 \text{ \AA}^{-2} \quad (111)$$

Die statischen Strukturaktoren werden anschließend mit dem CRYSTAL17-Programm *Pproperties* berechnet. Das Modul XFAC berechnet direkt den Wert von \mathcal{F}_{hkl} , sowie den realen und imaginären Anteil des Strukturaktors \mathcal{F}_{hkl} . Aus dem Wert von \mathcal{F}_{hkl} wird die zugehörige Beugungsintensität I_{hkl} gemäß der kinematischen Streutheorie über das Betragsquadrat berechnet. Die theoretischen Intensitäten werden in einer HKL-Datei im HKLF4-Format zusammengefasst. Mit diesem synthetischen Datensatz theoretischer Beugungsintensitäten werden im nächsten Schritt theoretische Multipolparameter erzeugt. Das HKLF4-Format wurde in dieser Arbeit gewählt, weil es in etablierten Verfeinerungsroutinen wie shelxL oder olex2.refine als Referenzformat verwendet wird. Da sowohl die numerische Genauigkeit in diesem Format als auch die Angabe von Intensitäten und Standardabweichungen auf maximal acht Stellen (inklusive Komma) begrenzt sind, sollte in neueren ReCrystal-Versionen ein erweitertes Format verwendet werden (z. B.: xd.hkl oder freies Format). Dadurch werden Rundungsfehler vermieden. Gleichzeitig können starke und schwache Reflexe in einer Datei numerisch akkurat gespeichert werden.

7.3.1.4 Ableitung von theoretischen Multipolparametern

Im nächsten Schritt werden aus den synthetischen Intensitäten theoretische Multipolparameter erzeugt. Die Multipolverfeinerung wird mit dem Programm XD2006 durchgeführt.³ Das Ziel dieses Teilschrittes ist, theoretische Multipolparameter für jedes Atom der asymmetrischen Einheit zu erhalten, wodurch die theoretische statische Elektronendichte präzise beschrieben wird. Zunächst werden die Eingabedateien xd.mas und xd.inp aus dem experimentellen CIF erzeugt. Die Datei xd.hkl mit den Beugungsintensitäten wird aus dem mit shelxL gemittelten theoretischen Datensatz erzeugt (fcf Datei). Da in der theoretischen Berechnung der statischen Strukturaktoren keine anomale Dispersionskorrektur enthalten ist, wird diese im xd.mas ausgeschaltet, indem alle Wert von f' und f'' auf den Wert Null gesetzt werden (XD2006 Manual³, Kap. 4.6.1.1). Die anschließende Verfeinerung des Multipolmodells gegen die theoretischen Beugungsintensitäten ergibt die statische Elektronendichteinformation in Form von tMMP. Zu diesem Zweck wird eine dreistufige Verfeinerungsstrategie angewendet, um eine optimale Beschreibung der statischen Elektronendichte mit den Multipol-Pseudoatomen zu gewährleisten. Im ersten Teil werden die Multipole-Besetzungen $P_{lm\pm}$ aller Atome bis zum Oktupol ($l = 3$) verfeinert. Im zweiten Schritt werden für jedes Atom individuell die Kappa-Parameter verfeinert. Zuletzt werden die Kappa-Parameter und alle Multipol-Parameter gemeinsam verfeinert. Die Multipole der Wasserstoff-Atome werden im dritten Schritt festgehalten um Korrelationseffekte zu reduzieren. Die

Koordinaten der Atome werden bei jedem Schritt festgehalten. Dies ist notwendig, um sicherzustellen, dass die Ladungsdichte der theoretischen Berechnung auf akkurate Weise beschrieben wird und die Koordinaten mit denen in der CIF-Datei übereinstimmen. Bei freier Verfeinerung der Koordinaten würden die Koordinaten der Kerne ebenfalls einer Änderung unterliegen und der theoretische Zusammenhang zwischen der statischen Elektronendichte und den Kernkoordinaten könnte nicht sicher gewährleistet werden. Dieser Schritt, der Erzeugung von tMMP, ist aufgrund von Korrelationseffekten bei der Verfeinerung besonders sensibel. Die Strategie zur Generierung der tMMP musste in der Praxis immer wieder optimiert werden, bis die allgemeine Anwendbarkeit gewährleistet werden konnte. Im Gegensatz zu HAR existiert für diesen Schritt der Erzeugung sphärischer Atomformfaktoren aus einem theoretischen Datensatz jedoch keine eindeutige Strategie. Alle tMMP werden in der Datei *xd_theory.res* zwischengespeichert. Die darin enthaltenen tMMPs werden im nächsten Schritt verwendet, um die Dichte der sphärischen Valenzelektronen genau zu beschreiben.

7.3.1.5 Verfeinerung mit theoretischen Multipolparametern

In diesem Teilschritt ist das Ziel, die drei Orts-Koordinaten x , y und z und die sechs harmonischen Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit zu verfeinern. Die theoretischen Multipolparameter gehen in die Verfeinerung mit ein und sollen die statische Elektronendichte im Kristall beschreiben. Während der Verfeinerung werden diese festgehalten. Die experimentellen Beugungsintensitäten werden als Referenz in der Verfeinerung verwendet. Die Dispersionskorrektur wird in diesem Teilschritt wieder eingeschaltet und die tabellierten elementspezifischen Werte implementiert in XD2006 für f' und f'' verwendet (Default Mo-K α -Strahlung). Die gesamte Verfeinerung wird wieder in drei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt werden die Koordinaten und harmonisch anisotropen Schwingungen aller Atome schwerer als Wasserstoff verfeinert. Die Koordinaten und Schwingungen der Wasserstoffe werden in diesem Schritt nicht verfeinert. Im zweiten Schritt werden zusätzlich die Koordinaten der Wasserstoffe verfeinert und die Schwingung isotrop behandelt. Zuletzt werden alle Koordinaten frei verfeinert und die Schwingungen aller Atome anisotrop behandelt. Dieses dreistufige Verfahren soll Konvergenzproblemen entgegenwirken. Als Ergebnis werden neue fraktionellen Koordinaten und harmonisch anisotrope Schwingungsellipsoide erhalten. Die verfeinerten Koordinaten werden im nächsten Schritt auf Konvergenz überprüft. Zu beachten ist, dass in XD2006 die Ausreißerkriterien aktiviert sind (SKIP *sigobs 3. 1.D06). Das heißt, alle Reflexe die die Bedingung 112 erfüllen, werden in die Verfeinerung mit einbezogen.²¹⁶ Andere Reflexe werden ausgeschlossen. Dies ist ein grundlegender Unterschied zur Verfeinerung mit olex2.refine⁴ oder shelxL^{114, 115, 207}, in denen keine Selektierung der Reflexe vor der Verfeinerung getroffen wird. Dadurch ändert sich auch das Verhältnis von Reflexe zu Parametern in der Verfeinerung. Für die Auswertung der Restelektronendichte mit dem Modul xdfit gilt ein ähnliches Ausreißerkriterium. Der Vergleich der Ergebnisse mit anderen Verfeinerungsroutinen (z. B.: NoSpherA2 in olex2) muss sorgfältig geprüft werden, da diese nicht das gleiche Kriterium wie xd2006 verwenden.

Selektierung der Reflexe in XD2006/ReCrystal

$$\text{sigmax} \cdot I(\text{obs}) > I(\text{obs}) > \text{sigmin} \cdot I(\text{obs}) \quad (112)$$

7.3.1.6 Überprüfung auf Konvergenz

In diesem Kapitel der Routine wird die Veränderung der fraktionellen Koordinaten und der Auslenkungsparameter nach der Verfeinerung im Schritt 7.3.1.5 überprüft. Der Schritt dient darüber zu entscheiden, ob mit den neuen Koordinaten wieder eine neue Wellenfunktion berechnet werden muss. Dies ist dann der Fall, wenn sich die Koordinaten durch die Verfeinerung signifikant verändert haben. Zur Kontrolle der Konvergenz kann der Nutzer insgesamt vier verschiedene Dateien verwenden, die das Programm ReCrystal.py erzeugt. In der Datei "ReCryst.out" wird eine Übersicht über die kristallographischen R-Werte für jeden Verfeinerungsschritt zusammengefasst. Der R-Wert ist jedoch in der Regel nicht aussagekräftig genug die Konvergenz der Verfeinerung festzustellen. Aus diesem Grund werden die atomspezifischen Shift-Werte für die Koordinaten und Schwingungen berechnet (x, y, z, **Mean-squared-displacement-amplitude**). Der Shift-Wert berücksichtigt die Änderung einer Koordinate oder eines Ablenkungsparameters nach einem Verfeinerungsschritt im Verhältnis zur Standardabweichung σ . Zum Beispiel ändert sich bei einem Atom die fraktionelle x-Koordinate während der Verfeinerung. Ob diese Abweichung signifikant ist, kann der Shift-Wert der x-Koordinate zeigen (Gl. 113). Die Ergebnisse der Veränderungen werden nach jedem Zyklus in der Datei "ReCryst_shift_adp.dat" und "ReCryst_shift_xyz.dat" für jedes Atom der asymmetrischen Einheit dokumentiert.

Shift der fraktionellen x-Koordinate zur Überprüfung der Konvergenz

$$\text{shift}_{x_{\text{Atom}}} = \frac{|x_{\text{frac,nachher}} - x_{\text{frac,vorher}}|}{\sigma(x_{\text{frac,nachher}})} \quad (113)$$

Für die Überprüfung der Konvergenz wird in der aktuellen Version von ReCrystal der Parameter φ_{diff} verwendet (Gl. 114). Dieser Wert überprüft die geometrisch gemittelte Änderung der Koordinaten in der gesamten asymmetrischen Einheit nach einem Verfeinerungsschritt. Wenn der Wert von φ_{diff} kleiner als 10^{-3} Å ist, wird die Verfeinerung beendet. Das bedeutet, dass sich die Koordinaten innerhalb des Verfeinerungszyklus im Durchschnitt um weniger als 0,1 Picometer verändert haben. Die Konvergenz wird im Programm ReCrystal ab dem zweiten Zyklus durch den Wert von φ_{diff} kontrolliert. Die im CIF enthaltene Ausgangsgeometrie wird nicht zur Kontrolle der Konvergenz verwendet. Nach jedem Verfeinerungszyklus wird der Wert von φ_{diff} in der Datei "ReCrystal_convergence.log" dokumentiert. Es ist jedoch möglich, die Veränderungen der Koordinaten und Schwingungstensoren ausgehend von der Startstruktur über die Dateien "ReCryst_shift_adp.dat" und "ReCryst_shift_xyz.dat" zu überprüfen (siehe oben).

Konvergenzparameter φ_{diff} in ReCrystal

$$\varphi_{\text{diff}} = \frac{1}{N_{\text{asym}}} \cdot \sqrt{\sum_{n=1}^{N_{\text{asym}}} \left(\sqrt{x_{n,\text{diff}}^2 + y_{n,\text{diff}}^2 + z_{n,\text{diff}}^2} \right)^2} \quad (114)$$

Wenn das Konvergenzkriterium nicht erfüllt ist, wird mit den neu verfeinerten Koordinaten wieder eine periodische Wellenfunktion berechnet. Der Verfeinerungsprozess wird ab Schritt Zwei (7.3.1.2) automatisch fortgesetzt. Wenn das

Konvergenzkriterium erfüllt ist, wird das Programm beendet. Das Programm ReCrystal schreibt ein abschließendes CIF „ReCrystal.cif“, das die nach dem letzten Zyklus verfeinerten Koordinaten, Auslenkungsparameter und Informationen über das Ladungsdichtemodell enthält. Mit Programmen wie mercury²¹⁷, Diamond²¹⁸ oder olex2⁴ kann die verfeinerte Struktur analysiert werden. Dem Benutzer stehen asphärische Atomformfaktoren zur Verfügung, die u. a. in der Datei „xd.res“ als tMMP enthalten sind. Die statische Elektronendichte kann mit dem XD2006/XD2016-Programm XDPROP oder TOPXD²¹⁹ untersucht und überprüft werden. Die Analyse der Restelektronendichte wird über das Modul XDFFT und dem Programm WinXD zugänglich. Die tMMP können im nächsten Schritt als Ausgangswerte für eine weitere Verfeinerung der Ladungsdichteanalyse verwendet werden. Die Motivation von Mbit-V mit ReCrystal besteht insbesondere darin, nachfolgende Ladungsdichteuntersuchungen, bei denen schwache intermolekulare Wechselwirkungen von Bedeutung sind, zu erleichtern, indem bereits theoretisch optimierte Multipolparameter als Startparameter zur Verfügung gestellt werden. Effekte wie z. B. anharmonische Schwingungen können auch nachträglich mit den festen tMMPs im Programm XD über den Gram-Charlier-Formalismus verfeinert werden.¹⁶⁵ Die Mbit-V stellt eine Alternative zur Kombination von HAR und XCW dar. Bei diesem Verfahren wird versucht, eine Wellenfunktion zu beobachten und damit indirekt eine experimentelle Ladungsdichte zu bestimmen. Die Bestimmung der Wellenfunktion ist jedoch nicht möglich, da ihre wahre mathematische Form für Mehrelektronensysteme nicht bekannt ist (N-Darstellungsproblem der Fermionen-Dichtematrix²²⁰). Die Beobachtungsgröße in der Röntgenkristallographie ist die dynamische Elektronendichte. Diese wird näherungsweise durch das Multipolmodell beschrieben. Das Multipolmodell ist der direkte Weg zur Beschreibung der experimentellen Beugungsintensitäten, ohne eine Wellenfunktion als Ausgangspunkt zu benötigen.

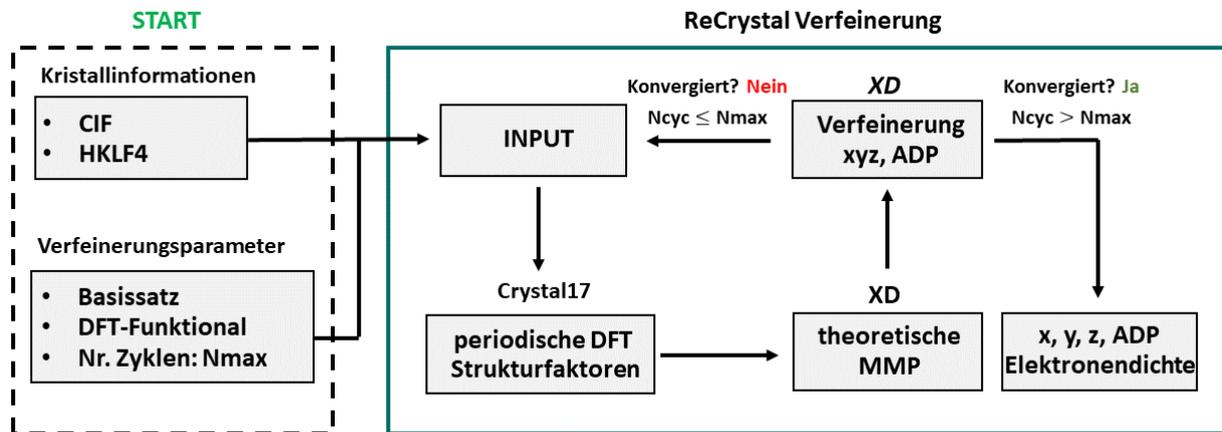


Abbildung 42: Zweite Darstellung zum Ablauf einer ReCrystal-Verfeinerung; Startinformationen müssen einmalig definiert werden, (1) Erzeugung einer periodischen Wellenfunktion (2) Erzeugung von statischen Strukturfaktoren und theoretischen Multipolparametern [tMMP] (3) Verfeinerung von x, y, z und ADP mit festgehaltenen theoretischen MMP (4) Konvergenztest: Negativ, dann neue PWF mit verfeinerten x, y, z; Positiv: Ende der ReCrystal-Verfeinerung.

7.4 Theoretische Beurteilung der Mbit-Verfeinerung

Bevor die Mbit-ReCrystal-Verfeinerung auf experimentelle Daten angewendet wird, wird in diesem Kapitel theoretisch diskutiert, inwieweit das Multipolmodell eine quantenmechanisch berechnete statische Elektronendichte repräsentieren kann. Die Genauigkeit des Multipolmodells ist entscheidend für die Ergebnisse der Mbit-Verfeinerung und für eine experimentelle Ladungsdichteuntersuchung. Kann das Multipolmodell die ab initio berechnete statische Elektronendichte ohne systematische Fehler wiedergeben? Im Gegensatz zur HAR, bei der der asphärische Atomformfaktor direkt aus der Wellenfunktion abgeleitet wird, wird bei der ReCrystal-Verfeinerung zunächst ein synthetischer Datensatz berechnet, aus dem die asphärischen Atomformfaktoren abgeleitet werden. Die asphärischen Atomformfaktoren werden indirekt aus der Wellenfunktion konstruiert. Ist die Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen in der Verfeinerung durch theoretische Multipolparameter präzise möglich?

7.4.1 Theoretischer Beitrag von intermolekularen Wasserstoffbrücken zur Gesamtelektronendichte

Das Programm ReCrystal berücksichtigt die intermolekulare Wechselwirkung in der Verfeinerung über die periodische Randbedingung in der Wellenfunktion. Die statische ED wird in tMMP gespeichert. In den bisherigen datenbankgestützten Beispielen stammen die tMMP aus einer Gasphasenberechnung oder einem experimentellen Ladungsdichteexperiment. Intermolekulare Wechselwirkungen konnten demnach keine Berücksichtigung in der Verfeinerung mit tMMP finden. Die gezielte Berücksichtigung besonders schwacher Wechselwirkungen bei der Verfeinerung einer Kristallstruktur steht im Mittelpunkt des folgenden Kapitels. Insbesondere Wasserstoffbrücken, welche einen kovalenten Bindungsanteil aufweisen und daher eine stark gerichtete Wechselwirkung darstellen, sollen primär untersucht werden. Dafür soll zuerst aus theoretischer Perspektive geklärt werden, wie stark intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, eine Auswirkung auf das Verfeinerungsergebnis haben.

An dieser Stelle sind Veröffentlichungen von *M. Spackmann et al.* zu erwähnen, in der der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen auf die Elektronendichte aus theoretischer und experimenteller Perspektive bereits in den 90er Jahren beschrieben wurde.^{211, 221-223} Demnach tragen intermolekulare Wechselwirkungen weniger als 1 % zum Datensatz der Beugungsintensitäten bei. Die Einflüsse intermolekularer Wechselwirkungen auf die Deformationsdichte wurden in *M. Spackmanns* Veröffentlichung in Abhängigkeit von der Art der Wechselwirkung aufgeklärt.²¹¹ Insbesondere Wasserstoffbrücken haben einen signifikanten Einfluss auf die Beugungsdaten und können demnach experimentell in einer Ladungsdichteuntersuchung beobachtet werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Verfeinerung mit ReCrystal ist, dass die Merkmale der quantenmechanisch berechneten statischen Elektronendichte akkurat über das Multipolmodell beschrieben werden können. In der Veröffentlichung von *Bytheway et al.* aus dem Jahr 2002 wird eine weitere Grundlage für die ReCrystal-Verfeinerung gelegt.²²⁴ In dieser wird thematisiert, inwiefern die Multipolverfeinerung die Eigenschaften der ursprünglichen Dichte aus einer quantenmechanischen Rechnung wiedergeben kann. Dies wurde anhand theoretischer Beugungsdaten vom Molekülkristall des Ammoniaks überprüft. Der Datensatz wurde ab initio aus der Wellenfunktion unter Verwendung

periodischer Randbedingungen mit dem quantenmechanischen Rechenprogramm CRYSTAL98 gewonnen. Das Ergebnis der Studie ist, dass das Multipolmodell die Merkmale der statischen Elektronendichte der Berechnung in den meisten Fällen zufriedenstellend wiedergeben kann. Lediglich der Laplacian $\nabla^2\rho$ am Bindungskritischen Punkt der N-H-Bindung kann nicht akkurat durch das Multipolmodell wiedergegeben werden.

Die Ergebnisse des nachfolgenden Kapitels legen die theoretische Grundlage für die anschließende Verfeinerung experimenteller Beugungsdatensätze unter Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen. Dafür wird, wie in der Veröffentlichung von Bytheway et al., ein theoretischer Datensatz für den Testmolekülkristall von β -Oxalsäure berechnet und dieser anschließend mit ReCrystal verfeinert. In Kapitel 7.5 werden anschließend experimentelle Datensätze verschiedener Molekülkristalle mit ReCrystal und mit der Hirshfeld Atomverfeinerung verfeinert. Die diskutierten Kristallstrukturen weisen u. a. ausgeprägte intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf, wie z. B. im Molekülkristall von Harnstoff^{225, 226}, α -Oxalsäuredihydrat²²⁷, Xylitol^{228, 229} und L-Alanin^{54, 230}.

7.4.2 ReCrystal-Verfeinerung an einem *ab initio* Beugungsdatensatz vom Molekülkristall der β -Oxalsäure

Um die Funktionalität des entwickelten Programms ReCrystal zu überprüfen, wird ein synthetischer Röntgenbeugungsdatensatz des Molekülkristalls der Verbindung β -Oxalsäure verfeinert (Abbildung 43). Zu diesem Zweck wird die in der CSD hinterlegte Kristallstruktur von *J. L. Derissen and P. H. Smith*²³¹ entnommen (OXALAC04, CCDC-1226345) und anschließend eine Geometrieoptimierung im Festkörper mit CRYSTAL17 durchgeführt. Für die Optimierung wird der Basissatz POB-TZVP¹³⁵ und das DFT-Funktional B3LYP¹⁴⁶ mit D3-Dispersionskorrektur²¹⁴ verwendet. Zur Korrektur des Basissatz Überlagerungsfehlers (BSSE: **b**asis **s**et **s**uperposition **e**rror) wurde die empirische gCP-Korrektur (geometrical counterpoise) angewendet.²³² Bei der Optimierung werden sowohl die fraktionellen Koordinaten als auch die Zellparameter optimiert. Anschließend wird auf demselben theoretischen Niveau eine Frequenzanalyse durchgeführt (Ergebnisse im Anhang). Die erhaltene optimierte Geometrie enthält ausschließlich positive Normalschwingungsmoden. Darüber hinaus werden aus der Frequenzanalyse für jedes Atom die zur Berechnung der dynamischen Strukturformfaktoren bei null Kelvin erforderlichen Auslenkungsparameter berechnet. Mithilfe der harmonischen Kernschwingung und der statischen Elektronendichte aus der Wellenfunktion wird im finalen Schritt der synthetische Datensatz von dynamischen Strukturformfaktoren berechnet.²¹⁵ Die geringste Auflösung des Datensatzes beträgt 0,45 Å. Für den Datensatz der Beugungsintensitäten wurde ein $I/\sigma(I)$ -Verhältnis von 100 definiert. Ziel ist es, diesen Datensatz mit ReCrystal zu verfeinern. Die Ergebnisse der Verfeinerung werden mit den ursprünglichen quantentheoretischen Werten verglichen. Dazu wird die QTAIM-Analyse der statischen Elektronendichte durchgeführt und die aus ReCrystal erhaltenen Kernkoordinaten und Ablenkungsparameter verglichen. Zum weiteren Vergleich wird der Datensatz ebenfalls mit dem Modell der unabhängigen Atome und HAR verfeinert. Es soll herausgefunden werden, wie akkurat Koordinaten und Schwingungen theoretisch erhalten werden können, um mögliche Überinterpretationen dieser Werte im nachfolgenden Kapitel zu vermeiden und einen Eindruck über die systematische Genauigkeit zu erhalten. Da die Genauigkeit des Verfeinerungsergebnisses eine Funktion der Auflösung im d-Raum des Datensatzes sein könnte, wird die

Verfeinerung des Datensatzes bei einer Auflösung von 0,45 Å und bei einer Auflösung von 0,80 Å betrachtet.

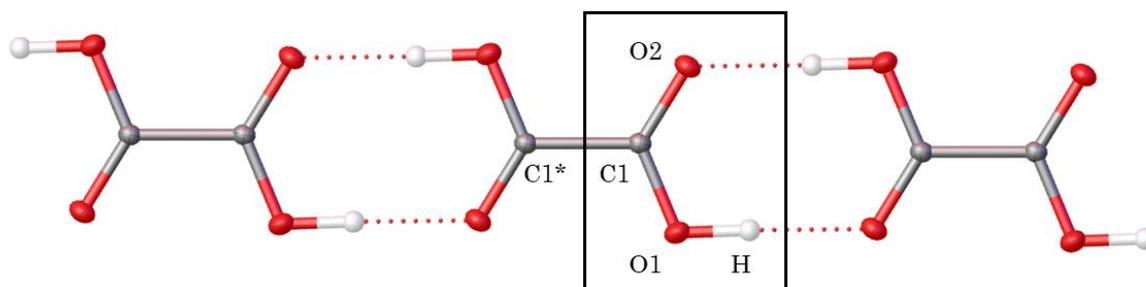


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -Oxalsäure, Ein schwarzer Kasten umfasst symbolisch die Atome, die in der asymmetrischen Einheit enthalten sind., von jeder Acetat-Gruppe des Moleküls gehen zwei Wasserstoffbrücken zu einem benachbarten Molekül.

7.4.2.1 Verfeinerung der Beugungsdaten bis 0,45 Å

Die Analyse der Verfeinerungen auf der Grundlage der Henn- und Meindl-Kriterien (siehe Kapitel 5.3) ermöglicht eine detaillierte Bewertung von IAM, HAR und ReCrystal (siehe Abbildung 44). Nach der Verfeinerung mit dem IAM beträgt ρ_{gross} 2,7229 Elektronen. Der Kurvenverlauf der fraktalen Dimension als Funktion von der Restelektronendichte weicht stark von einer inversen Parabel ab (reines statistischen Rauschen entspricht Gaußsches Profil). Stattdessen hat die Kurve eine breite Schulter im positiven und negativen Bereich. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,53 \text{ eÅ}^{-3}$ und $-0,24 \text{ eÅ}^{-3}$. Die Verfeinerung mit HAR (def2-TZVPP/B3LYP; NoSpherA2, ORCA 5.0.3), unter Berücksichtigung eines isolierten β -Oxalsäure-Moleküls, liefert gegenüber dem IAM ein verbessertes Ladungsdichtemodell. Der Wert von ρ_{gross} fällt auf 0,9409 Elektronen. Die Kurve in der Henn-Meindl-Darstellung liefert ausschließlich im negativen Bereich der Restelektronendichte eine schwach ausgeprägte Schulter. Im positiven Bereich der Restelektronendichte ist ebenfalls eine weniger signifikante Schulter zu erkennen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,0980 \text{ eÅ}^{-3}$ und $-0,1125 \text{ eÅ}^{-3}$. Die Verfeinerung mit ReCrystal (POB-TZVP/B3LYP-D3; CRYSTAL17; XD2006) unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen liefert einen ρ_{gross} von 0,8715 Elektronen. Die Kurve in der Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte weist keine signifikanten Schultern auf. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,0928 \text{ eÅ}^{-3}$ und $-0,0444 \text{ eÅ}^{-3}$. Dies zeigt, dass die Berücksichtigung periodischer Randbedingungen in der Verfeinerung einen theoretisch nachweisbaren Einfluss auf das Verfeinerungsergebnis hat. Die Restelektronendichte nach der ReCrystal-Veredelung beträgt jedoch nicht $0,0 \text{ eÅ}^{-3}$.

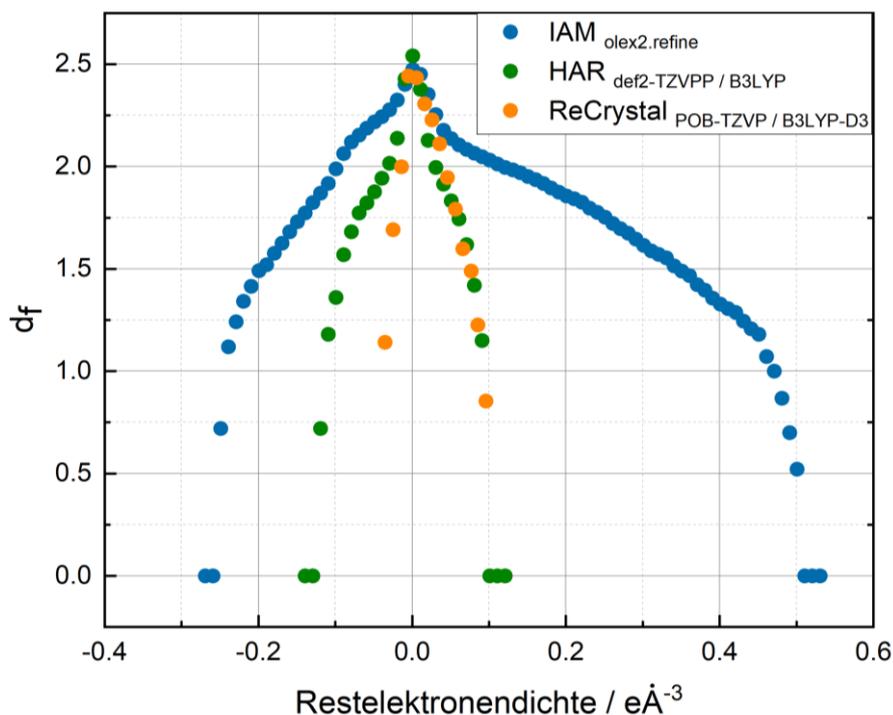


Abbildung 44: Meindl-Henn-Analyse der Restelektronendichte dargestellt für drei unterschiedliche Modelle: IAM (olex2.refine), HAR (ORCA 5.0.3, def2-TZVPPD/B3LYP, NoSpherA2, OLEX 1.5) ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006); Auflösung 0,45 Å.

Die in der HAR-Verfeinerung zusätzlich zum IAM berücksichtigte Deformationsdichte weist Ähnlichkeiten mit ReCrystal auf (siehe Abbildung 45).

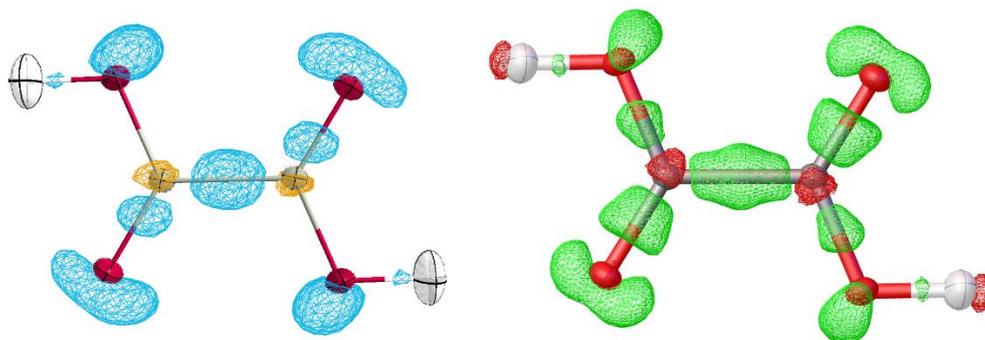


Abbildung 45: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells ($\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$); links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2 (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: grau; Wasserstoff: weiß; positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Bei der Berechnung der dynamischen Strukturfaktoren zur Erzeugung des synthetischen Datensatzes werden die Koordinaten der Atome in der asymmetrischen Einheit mit einer Genauigkeit von 10^{-5} \AA angegeben. Da der synthetische Datensatz im HKLF4-Format gespeichert ist, können numerische Ungenauigkeiten der Strukturfaktoren nicht ausgeschlossen werden. Die Geometrie des β -Oxalsäuremoleküls in der Kristallstruktur kann mit der ReCrystal-Verfeinerung systematisch unter Berücksichtigung des

statistischen Fehlers auf eine Genauigkeit von 10^{-2} Å (Wasserstoffatom) bis 10^{-3} Å (Kohlenstoff- und Sauerstoffatom) reproduziert werden (siehe Tabelle 8). Die Verfeinerung mit ReCrystal liefert im Vergleich zum IAM und HAR die geringsten statistischen Standardabweichungen in der Größenordnung von 10^{-3} Å bis 10^{-5} Å. Der größere systematische Fehler, der sich aus der Differenz zwischen der theoretischen und der mit ReCrystal erhaltenen Geometrie ergibt, liegt für Atome, die schwerer als Wasserstoff sind, bei etwa 10^{-3} Å. Eine systematische Koordinatengenauigkeit von 10^{-5} Å ist mit der IAM-, HAR- und ReCrystal-Verfeinerung Fall nicht erreichbar. Die Bindungslänge der Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung wird in der ReCrystal-Verfeinerung um 0,01 Å bis 0,015 Å überschätzt. Der systematische Fehler für die Bestimmung der Koordinaten liegt demnach bei mehr als 10^{-2} Å. Als Referenz wurde der theoretische Datensatz ebenfalls mit HAR verfeinert. In der Verfeinerung mit HAR wird derselbe O-H-Bindungsabstand wie mit ReCrystal gefunden. In beiden Fällen beträgt der Bindungsabstand ungefähr 1,02 Å. Vermutlich sind in die Berechnung des idealen theoretischen Datensatzes Fehler eingeflossen, die insbesondere das HKLF4-Format betreffen, wodurch die numerische Genauigkeit der theoretischen Daten erheblich eingeschränkt werden kann.

Die Betrachtung der Winkel ergibt ein ähnliches Ergebnis. Der statistische Fehler ist sowohl bei der Verfeinerung mit IAM als auch mit ReCrystal kleiner als der systematische Fehler. Die Winkel zwischen Atomen, die schwerer als Wasserstoff sind, können mit der Verfeinerung ReCrystal mit einer systematischen Genauigkeit von 10^{-1} Grad bestimmt werden. Der statistische Fehler beträgt 10^{-3} Grad. Mit der IAM-Verfeinerung liegt der systematische Fehler über 10^{-1} Grad und der statistische Fehler bei 10^{-2} Grad. Wenn in diesem Beispiel Wasserstoff an der Winkelbestimmung beteiligt ist, bleibt die systematische Genauigkeit mit der ReCrystal-Verfeinerung bei 10^{-1} Grad, aber der statistische Fehler wird mit mehr als 10^{-1} Grad deutlich größer. Die IAM-Verfeinerung liefert eine systematische Genauigkeit von etwa 1° . Diese Aussagen gelten nur für den hier vorgestellten idealen Datensatz.

Tabelle 8: Vergleich der Bindungsabstände und Winkel der theoretischen Startgeometrie und der über das IAM (olex2.refine⁴), ReCrystal und HAR erhaltenen Koordinaten aus dem zugehörigen theoretischen Datensatz d bis 0,45 Å; ReCrystal: POB-TZVP / B3LYP-D3; HAR: def2-TZVPP / B3LYP (NoSpherA2⁵).

Distanz / Å	O1-C1	O2=C1	O1-H	C1-C1*
Theorie	1,30828	1,22276	1,00624	1,53730
IAM	1,3092(4)	1,2246(3)	0,976(11)	1,5378(5)
HAR	1,3086(4)	1,2234(2)	1,021(3)	1,5370(3)
ReCrystal	1,30774(5)	1,22279(5)	1,020(3)	1,53695(8)
Winkel / °	O1-C1-O2	O1-C1-C1*	O2-C1-C1*	H-O1-C1
Theorie	125,677	112,606	121,712	111,895
IAM	125,86(2)	112,48(3)	121,66(3)	110,5(6)
HAR	125,683(6)	112,615(6)	121,696(7)	111,81(19)
ReCrystal	125,671(4)	112,619(4)	121,704(4)	111,72(13)

Auch die verfeinerten Ablenkungsparameter werden genauer betrachtet. Der systematische Fehler in der ReCrystal-Verfeinerung liegt im Bereich von 10^{-3} Å² bis 10^{-2} Å². Der statistische Fehler dagegen liegt im Bereich von 10^{-6} Å² bis 10^{-3} Å². Die statistischen und die systematischen Abweichungen sind durchschnittlich für Sauerstoff und Kohlenstoff geringer als beim Wasserstoffatom. Der statistische Fehler durch die Verfeinerung mit dem IAM ist im Vergleich dazu um eine Größenordnung höher und liegt bei 10^{-5} Å², während auch hier der systematische Fehler bei 10^{-3} Å² bis 10^{-2} Å² liegt.

Tabelle 9: Vergleich der theoretischen Diagonalelemente des Schwingungstensors und der über das IAM, HAR und ReCrystal erhaltenen Werte aus dem zugehörigen theoretischen Datensatz d bis 0,45 Å; ReCrystal: POB-TZVP / B3LYP-D3; HAR: def2-TZVPP / B3LYP (NoSpherA2); *iso: U11=U22=U33 isotrope Verfeinerung der Vibration.

	ADP / Å ²	U11	U22	U33
O1	Theorie	0.013150	0.023832	0.021344
	IAM	0.01376(7)	0.02417(9)	0.02167(9)
	HAR	0.01424(2)	0.02386(3)	0.02137(3)
	ReCrystal	0.013987(16)	0.02386(2)	0.021375(19)
O2	Theorie	0.012950	0.018954	0.020025
	IAM	0.01630(7)	0.01893(8)	0.02000(8)
	HAR	0.01563(2)	0.01922(2)	0.02027(2)
	ReCrystal	0.015662(16)	0.019002(17)	0.020057(17)
C1	Theorie	0.010111	0.010332	0.010117
	IAM	0.01074(6)	0.01039(6)	0.01020(6)
	HAR	0.010424(19)	0.010308(19)	0.010096(19)
	ReCrystal	0.010383(14)	0.010270(14)	0.010023(15)
H	Theorie	0.033278	0.069876	0.068953
	IAM*iso	0.056(3)	0.056(3)	0.056(3)
	HAR	0.0398(18)	0.073(3)	0.052(2)
	ReCrystal	0.0237(12)	0.0543(17)	0.0588(18)

Als Ursache für die systematischen Abweichungen sind mehrere Aspekte zu erwähnen. Die Beugungsintensitäten werden ausschließlich im Format HKLF4 gespeichert. Dieses Format beschränkt jede Beugungsintensität und Standardabweichungen auf insgesamt acht Stellen. Die gleichzeitige Speicherung von starken und schwachen Reflexen in einer Datei mit gleicher Genauigkeit wird durch das HKLF4-Format erschwert, insbesondere bei hohen Auflösungen mit einer großen Anzahl von Reflexen. Ein weiterer Aspekt ist, dass das Multipolmodell möglicherweise die statische Elektronendichte nicht vollständig beschreiben kann. Der R_1 -Wert fällt bei der Multipolverfeinerung mit XD2006 im Programm ReCrystal nicht auf 0 %. Er liegt meist deutlich unter 1%. Dies ist zum einen auf systematische Unterschiede zwischen dem Multipolmodell und der Referenzdichte zurückzuführen. Dazu zählt auch die in der Multipolverfeinerung verwendete Datenbank für die radialen Funktionen. In dieser Arbeit wird ausschließlich die VM-Datenbank des XD-Programms verwendet. Des Weiteren kann eine nicht ausreichende Verfeinerungsstrategie Ursache für Abweichungen der statischen Dichte des Multipolmodells und der Referenz sein. Die Qualität des Multipolmodells kann durch die topologische QTAIM-Analyse der statischen Elektronendichte überprüft werden. Hierfür wird die statische Elektronendichte, beschrieben durch die theoretisch berechneten Multipolparameter aus der ReCrystal-Verfeinerung, topologisch analysiert. Als Referenz dient die topologische Analyse der ab-initio berechneten Elektronendichte aus der periodischen Wellenfunktion (Tabelle 10).

Die topologische Analyse zeigt, dass im Falle der β -Oxalsäure die Absolutwerte der Elektronendichte an den kritischen Punkten ρ_{CP} durch die aus ReCrystal erhaltenen Multipolparameter wiedergegeben werden können. Der Laplacian der Elektronendichte $\nabla^2\rho_{CP}$ aus der ReCrystal-Verfeinerung weist an den kritischen Punkten in manchen Fällen größere Abweichungen auf. Dies ist der Fall am kritischen Punkt der C1-O2- und der O1-H-Bindung. Im Fall der C1-O2-Bindung hat dies jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die erhaltenen Bindungsabstände in der ReCrystal-Verfeinerung. Die

Elliptizität e der Bindungen unterscheidet sich in allen Fällen außer der C1-O2-Bindung. Dieses Ergebnis lässt sich nicht allgemein auf jedes andere Beispiel übertragen und hängt von verschiedenen Faktoren (siehe oben HKLF4-Format, Verfeinerungsstrategie, Multipolmodell-Datenbank) ab. Der Laplacian könnte durch die in der ReCrystal-Verfeinerung verwendeten Datenbank aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs der Radialfunktionen weiter beeinflusst werden.

Tabelle 10: Topologische Analyse der theoretisch berechneten statischen Elektronendichte aus der CRYSTAL17-Berechnung (Analyse mit TOPOND²³⁴⁻²³⁶) und der statischen Elektronendichte des Multipolmodells aus der ReCrystal-Verfeinerung (TOPXD²¹⁹), ρ_{CP} / $e\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho_{CP}$ / $e\text{\AA}^{-5}$, $\lambda_{1,2,3}$ / $e\text{\AA}^{-5}$.

Achse	ρ_{CP}	$\nabla^2\rho_{CP}$	λ_1	λ_2	λ_3	e
C1-O1	0.336	-0.803	-0.788	-0.747	0.732	0.054
ReCrystal	0.340	-0.899	-0.816	-0.717	0.634	0.137
C1-O2	0.409	-0.530	-1.070	-0.971	1.511	0.102
ReCrystal	0.410	-1.119	-1.016	-0.919	0.816	0.105
O1-H	0.308	-2.059	-1.513	-1.494	0.948	0.012
ReCrystal	0.299	-1.595	-1.379	-1.303	1.087	0.058
C1-C1*	0.259	-0.729	-0.573	-0.524	0.369	0.092
ReCrystal	0.255	-0.585	-0.561	-0.480	0.456	0.170
O2---H	0.050	0.133	-0.091	-0.090	0.314	0.009
ReCrystal	0.051	0.077	-0.111	-0.097	0.284	0.148

7.4.2.2 Verfeinerung der Beugungsdaten bis 0,80 Å

Die ReCrystal-Verfeinerung kann auch für Beugungsdatensätze mit niedriger Auflösung ($d > 0,5$ Å) verwendet werden. Für solche Datensätze trägt die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren aus theoretischer Sicht zur Verringerung systematischer Abweichungen im Verfeinerungsergebnis bei. Dies lässt sich qualitativ durch die Eigenschaft erklären, dass die Bindungsdichte niedrigere absolute Elektronendichtewerte aufweist als die kernnahe Dichte, was z. B. am IAM bereits gut nachgewiesen ist. Die Bindungsdichte hat daher nur einen Einfluss auf Kleinwinkelreflexe, wodurch die Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren an Bedeutung gewinnt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn im Röntgenbeugungsexperiment langwellige Röntgenstrahlung verwendet wird, wie z.B. mit Cu- oder Ga-K α -Strahlung. In diesem Beispiel wird eine maximale Auflösung von 0,8 Å angenommen, um den Effekt der asphärischen Atomformfaktoren zu bewerten.

Zur Beurteilung des Ladungsdichtemodells wird die fraktale Analyse der Restelektronendichte verwendet (Abbildung 46). Nach der IAM Verfeinerung beträgt ρ_{gross} 2,2534 Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 0,34 $e\text{\AA}^{-3}$ und -0,17 $e\text{\AA}^{-3}$. Im positiven und negativen Bereich ist eine ausgeprägte Schulter im Kurvenverlauf zu erkennen. Die Verfeinerung mit HAR (def2-TZVPP/B3LYP; NoSpherA2, ORCA 5.0.3), unter Berücksichtigung eines isolierten β -Oxalsäure-Moleküls, liefert gegenüber dem IAM ein verbessertes Ladungsdichtemodell. Der Wert von ρ_{gross} fällt auf 0,6124 Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 0,04 $e\text{\AA}^{-3}$ und -0,05 $e\text{\AA}^{-3}$. ReCrystal reduziert den Wert von ρ_{gross} auf 0,4830 Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 0,03 $e\text{\AA}^{-3}$ und -0,02 $e\text{\AA}^{-3}$.

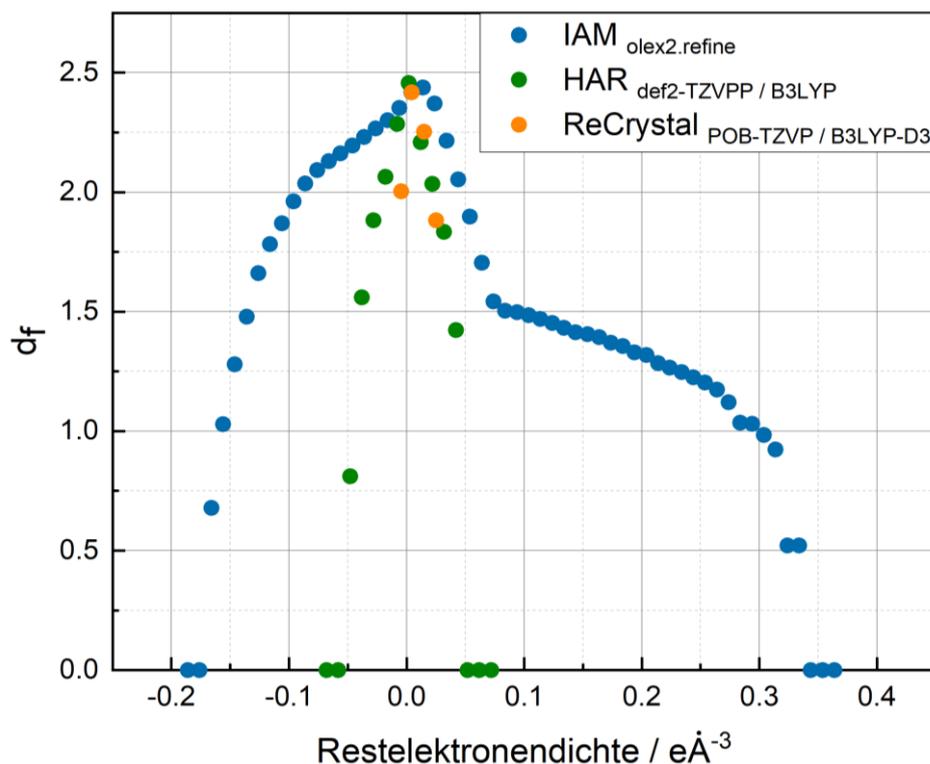


Abbildung 46: Meindl-Henn-Analyse der Restelektronendichte dargestellt für drei unterschiedliche Modelle: IAM (olex2.refine), HAR (ORCA 5.0.3, def2-TZVPPD/B3LYP, NoSpherA2, OLEX 1.5) ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006); Auflösung 0,8 Å.

Mit Hilfe der ReCrystal-Verfeinerung können die Distanzen der Schweratome akkurat aus dem theoretischen Beugungsdatensatz rekonstruiert werden (siehe Tabelle 11). Ausschließlich die O1-H-Bindungslänge wird um zwei Pikometer überschätzt. Die Bindungswinkel können ebenfalls sehr akkurat erhalten werden, mit einer systematischen Genauigkeit im Bereich von einem hundertstel Grad.

Tabelle 11: Vergleich der Bindungsabstände und Winkel der theoretischen Startgeometrie und der über das IAM und ReCrystal erhaltenen Koordinaten aus dem zugehörigen theoretischen Datensatz d bis 0,8 Å, ReCrystal: POB-TZVP / B3LYP-D3; HAR: def2-TZVPP / B3LYP (NoSpherA2).

Distanz / Å	O1-C1	O2-C1	O1-H	C1-C1*
Theorie	1,30828	1,22276	1,00624	1,53730
IAM	1,3127(11)	1,2244(11)	0,953(18)	1,5398(16)
HAR	1,3094(4)	1,2263(3)	1,033(6)	1,5364(5)
ReCrystal	1,30791(12)	1,22266(13)	1,030(3)	1,53687(15)
Winkel / °	O1-C1-O2	O1-C1-C1*	O2-C1-C1*	H-O1-C1
Theorie	125,677	112,606	121,712	111,895
IAM	126,09(7)	112,06(9)	121,85(9)	109,9(10)
HAR	125,72(2)	112,66(2)	121,61(2)	111,5(3)
ReCrystal	125,665(7)	112,593(11)	121,737(10)	111,64(12)

Die Schwingungstensor-Matrixelemente U11, U22 und U33 können ebenfalls durch die ReCrystal-Verfeinerung systematisch rekonstruiert werden (Tabelle 12). Die

systematische Genauigkeit liegt wie beim Hochauflösungsdatensatz mit einer Auflösung von $0,45 \text{ \AA}$ bei 10^{-3} \AA^2 bis 10^{-2} \AA^2 . Der statistische Fehler ist im Vergleich zum Hochauflösungsdatensatz um eine Größenordnung gestiegen auf 10^{-5} \AA^2 bis 10^{-3} \AA^2 . Der statistische Fehler des IAM steigt auf 10^{-4} \AA^2 und der systematische Fehler beträgt mehr als 10^{-3} \AA^2 . Dies zeigt, dass die Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren in der Kristallographie im Wesentlichen zwei Vorteile zum IAM schafft. Der systematische Fehler wird (1) reduziert und (2) ist von der Auflösung des Datensatzes näherungsweise unabhängig. Der statistische Fehler sollte dabei immer kleiner sein, als die erwartete systematische Abweichung vom „wahren“ Wert. Dieser ist in jedem Fall von der Auflösung des Datensatzes abhängig. Hohe Auflösungen, sorgen für ein geringes statistisches Rauschen. Neutronenbeugung liefert einen Zugang zu den „wahren“ Kernpositionen. Wenn der Zusammenhang von der Elektronendichte zum Kern bekannt ist, kann auch über die Röntgenbeugung die Kernposition akkurat bestimmt werden.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die ReCrystal-Verfeinerung ebenfalls akkurate Verfeinerungsergebnisse liefert, wie HAR. Die Unterschiede zwischen HAR und ReCrystal sind nicht auf die Elektronenkorrelation zurückzuführen, da alle Verfahren mit dem gleichen B3LYP-Funktional diese wie bei der ab initio-Berechnung der Strukturfaktoren behandeln. Es konnten geringfügige Unterschiede zwischen dem HAR- und dem ReCrystal-Verfahren festgestellt werden. Durch die Berücksichtigung der Periodizität der ED in der ReCrystal-Verfeinerung werden insbesondere die Restelektronendichtemaxima reduziert. Das mit HAR und ReCrystal erhaltene Strukturmodell unterscheidet sich nur geringfügig. Die statistischen Fehler sind durch die Berücksichtigung der Periodizität in der ReCrystal-Verfeinerung am geringsten. Sowohl HAR als auch ReCrystal stellen eine signifikante Verbesserung gegenüber IAM dar, da die Wasserstoffpositionen und -schwingungen akkurater beschrieben werden und die Restelektronendichte geringere Maxima aufweist.

Tabelle 12: Vergleich der theoretischen Diagonalelemente des Schwingungstensors und der über das IAM, HAR und ReCrystal erhaltenen Werte aus dem zugehörigen theoretischen Datensatz d bis $0,80 \text{ \AA}$; ReCrystal: POB-TZVP / B3LYP-D3; HAR: def2-TZVPP / B3LYP (NoSpherA2⁵); *iso: U11=U22=U33 isotrope Verfeinerung der Vibration.

	ADP / \AA^2	U11	U22	U33
O1	Theorie	0.013150	0.023832	0.021344
	IAM	0.0145(3)	0.0261(4)	0.0238(4)
	HAR	0.01427(12)	0.02377(13)	0.02121(13)
	ReCrystal	0.01425(7)	0.02405(8)	0.02167(10)
O2	Theorie	0.012950	0.018954	0.020025
	IAM	0.0186(3)	0.0201(4)	0.0212(4)
	HAR	0.01560(12)	0.01923(13)	0.02015(13)
	ReCrystal	0.01589(7)	0.01910(7)	0.02036(10)
C1	Theorie	0.010111	0.010332	0.010117
	IAM	0.0138(5)	0.0109(4)	0.0107(4)
	HAR	0.01073(15)	0.01019(13)	0.00996(13)
	ReCrystal	0.01044(9)	0.01046(7)	0.01013(10)
H	Theorie	0.033278	0.069876	0.068953
	IAM*iso	0.066(5)	0.066(5)	0.066(5)
	HAR	0.037(3)	0.074(5)	0.067(5)
	ReCrystal	0.0219(13)	0.0606(19)	0.0612(19)

7.5 Verfeinerung organischer Molekülkristalle

Im folgenden Kapitel wird die Leistungsfähigkeit des Python3-Programms "ReCrystal.py" für verschiedene Molekülkristalle untersucht. Festkörperkristallberechnungen sind prinzipiell auf jede Kristallstruktur anwendbar, so dass ReCrystal universell einsetzbar ist. Fehlernennungen können in der aktuellen Version von ReCrystal noch nicht berücksichtigt werden. Die in ReCrystal theoretisch aus einer Festkörperrechnung generierten Multipolparameter können sowohl zur Verfeinerung von Kristallstrukturen mit geringer Ausprägung gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen als auch für Systeme mit starken intermolekularen Wechselwirkungen verwendet werden. Alle Verfeinerungsergebnisse werden mit IAM und HAR (NoSpherA2/ORCA) verglichen. In dieser Arbeit werden die intermolekularen Wechselwirkungen in HAR nicht berücksichtigt. Das bedeutet, dass die kleinste chemisch sinnvolle Einheit für die Berechnung einer Wellenfunktion in der Gasphase in HAR verwendet wird. Für den Fall schwacher intermolekularer Wechselwirkungen wird dann erwartet, dass ReCrystal ähnliche Ergebnisse wie HAR liefert. Dies wäre der Fall, wenn die statischen Elektronendichten aus der Berechnung in der Gasphase und im Festkörper keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Dies wird im Folgenden Kapitel 7.5.1 untersucht.

7.5.1 Molekulare Kristalle mit geringer intermolekularer Wechselwirkung

Für die Untersuchung der ReCrystal-Verfeinerung wurden experimentelle Beugungsdatensätze von organischen Furan-Derivaten verwendet. Dabei handelt es sich um kleine organische Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht ($M < 110$ g/mol, Abbildung 47). Da die Verbindungen bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden Kristalle *in situ* auf dem Diffraktometer in einer 0,3 mm Kapillare im Stickstoff-Kaltgasstrom gezüchtet. Diese Methode wurde bereits in der Gruppe von *C. W. Lehmann* zur Bestimmung verschiedener Kristallstrukturen von bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen verwendet.²³⁷⁻²⁴⁰ Die *in situ* Kristallisation ermöglichte des Weiteren die Bestimmung der absoluten Konfiguration des flüssigen Naturstoffes (+)- γ -Decalacton.²⁴¹ Ziel dieses Kapitels ist es, ReCrystal an Beugungsdatensätzen organischer Moleküle zu testen. Die Ergebnisse sollten auf vergleichbare organische Systeme übertragbar sein. Die Ergebnisse dieses Kapitels bilden die Grundlage für die anschließende Verfeinerung von Molekülkristallen mit ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen. Jeder Beugungsdatensatz wird mit ReCrystal verfeinert und anschließend werden die erhaltenen Bindungsabstände mit denen von HAR und der IAM-Verfeinerung verglichen. Da für diese Beispiele keine Geometrien und Schwingungen aus Neutronenbeugung als Referenz gemessen wurden, werden die erhaltenen Geometrien mit DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ¹⁴¹ optimierten Geometrien verglichen. Die Qualität des Verfeinerungsergebnisses wird zudem intensiv anhand der Restelektronendichte in der Fourierkarte und der Henn-Meindl-Analyse^{176, 177} beurteilt.

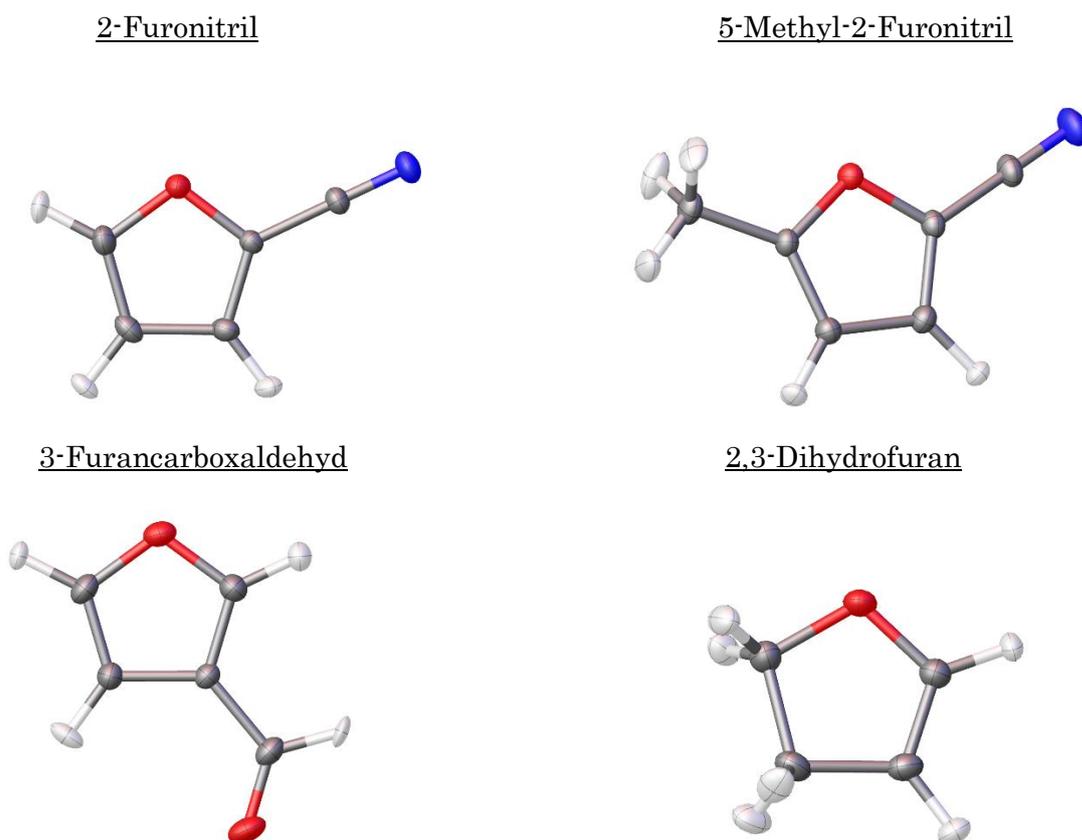


Abbildung 47: Übersicht über die in Kapitel 7.5.1 untersuchten Furan-Derivate; ORTEP 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide, Verfeinerung mit ReCrystal (siehe nachfolgendes Kapitel).

7.5.1.1 2-Furonitril

2-Furonitril kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 5,2729(3) \text{ \AA}$; $b = 12,0608(6) \text{ \AA}$; $c = 7,2232(3) \text{ \AA}$; $\beta = 98,794(1)^\circ$). Die Kristallstruktur wurde im Jahr 2019 von Seidel et al. veröffentlicht (CCDC-1905058).²³⁸ Die Verbindung ist bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig. Daher ist es erforderlich, die Kristalle durch in situ-Kristallisation in einer Kapillare zu züchten. Für die Zwecke dieser Arbeit wurde ein neuer hochaufgelöster Röntgenbeugungsdatensatz mit Mo-K α -Strahlung bestimmt. Ausführliche Informationen zum Beugungsdatensatz, dem Phasenverhalten bei Abkühlung und der Kristallisationsmethode befinden sich im Anhang (IV. Kristalldaten). Die erreichte experimentelle Auflösung des Datensatzes unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung beträgt $0,45 \text{ \AA}$. Die Messtemperatur beträgt $100(2) \text{ K}$. Der R_{int} beträgt $3,29 \%$. Das gemittelte $I/\sigma(I)$ -Verhältnis über den gesamten Auflösungsbereich ist $42,57$. Die Redundanz beträgt $18,26$. Die Analyse der Hirshfeld-Oberfläche^{242, 243} zeigt eine geringe Ausprägung von gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 48). Der kürzeste intermolekulare N1-H3-Bindungsabstand beträgt ungefähr $2,52 \text{ \AA}$. Es könnte sich um eine schwache intermolekulare Wasserstoffbrücke handeln. Der Fingerprint-Plot enthält $30,6 \%$ der Hirshfeld-Oberfläche, die auf N-H-Kontakte zurückzuführen ist.

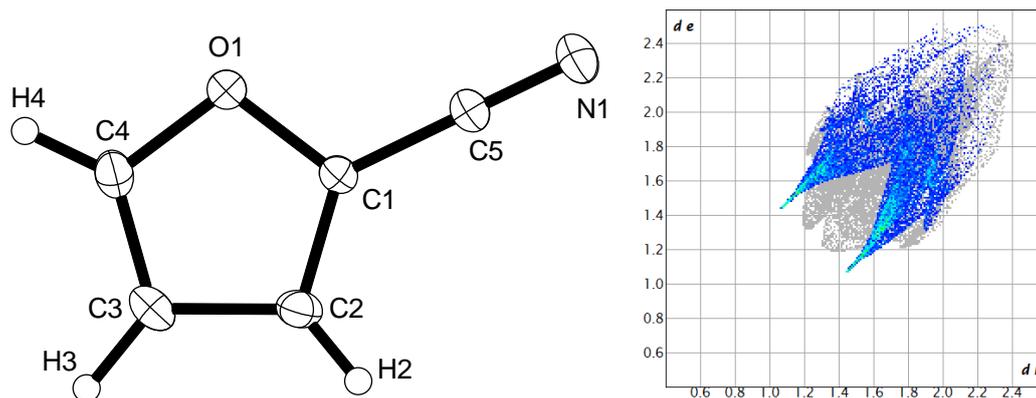


Abbildung 48: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von 2-Furonitril erhalten aus der IAM Verfeinerung (olex2.refine⁴); Wasserstoffe isotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbige dargestellt sind die N-H-Kontakte (30,6 %); Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde mit vier Verfahren durchgeführt, dem IAM⁴, HAR/NoSpherA2⁵, ReCrystal und dem Hansen-Coppens-Multipolmodell^{17, 216}. Die Qualität der Modelle wird über die Analyse der Restelektronendichte nach Meindl und Henn beurteilt (siehe Abbildung 49 und 50).¹⁷⁶ Das Gewichtungsschema wurde im IAM und HAR nach jeder Iteration erneuert, während in der ReCrystal-Verfeinerung und Multipolverfeinerung keine Aktualisierung durchgeführt wird.

Bei Verwendung des IAM wird die Deformationsdichte nicht beschrieben, was zu einem asymmetrischen Verlauf der Kurve im Henn- Meindl-Plot führt. In qualitativer Hinsicht sind sowohl HAR als auch ReCrystal in der Lage, ein deutlich verbessertes Modell der Ladungsdichte zu liefern. Während ρ_{Gross} beim IAM noch 9,5946 Elektronen beträgt, reduziert sich der Wert mit HAR unter Verwendung von DFT mit dem Basissatz def2-TZVPPD und dem Funktional B3LYP auf 6,5644 Elektronen. ReCrystal liefert unter Verwendung des Basissatzes POB-TZVP und dem DFT-Funktional B3LYP-D3 einen Wert für ρ_{Gross} von 6,0899 Elektronen. Sowohl ReCrystal als auch HAR, liefern demnach ein deutlich verbessertes Ladungsdichtemodell gegenüber dem IAM. ReCrystal und HAR unterscheiden sich jedoch nicht signifikant. Auffällig ist, dass die Kurve der ReCrystal-Verfeinerung ab $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bis $0,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ eine leichte Schulter zeigt. Die maximale Restelektronendichte beträgt in der HAR Verfeinerung mit NoSpherA2/olex2.refine $+0,159 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $-0,213 \text{ e}/\text{\AA}^3$. In der ReCrystal-Verfeinerung wird eine maximale Restelektronendichte von $+0,228 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $-0,170 \text{ e}/\text{\AA}^3$ beobachtet. Verglichen mit dem IAM sind die Unterschiede jedoch weniger deutlich ausgeprägt. Dort beträgt die maximale Restelektronendichte $+0,722 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $-0,294 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Das Multipolmodell kann aufgrund der hohen Zahl von zusätzlichen Parametern an die experimentellen Intensitäten akkurat angepasst werden. Als Ausgangspunkt der Multipolverfeinerung wird das Ergebnis der ReCrystal-Verfeinerung verwendet. Alle Atome, die schwerer als Wasserstoff sind, werden bis zum Oktopol verfeinert, und Wasserstoff wird bis zum Dipol verfeinert. Aus der Verfeinerung von ReCrystal erhält jedes Atom einen Satz von Kappa-Parametern. Dadurch können die Restelektronendichtemaxima weiter reduziert werden auf $+0,127 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $-0,148 \text{ e}/\text{\AA}^3$. ρ_{Gross} beträgt nach der Verfeinerung der Multipolparameter 5,0015 Elektronen. Das Verhältnis von Reflexen zu frei variablen Parametern beträgt in der ReCrystal-Verfeinerung ungefähr 47 (91 Parameter, 10 Atome je x, y, z + ADP -> 90 Parameter; Skalierungsfaktor) und in der Multipolverfeinerung ungefähr 19 (223 Parameter, 91 + 132 Ladungsdichteparameter ohne lokale Symmetrie).

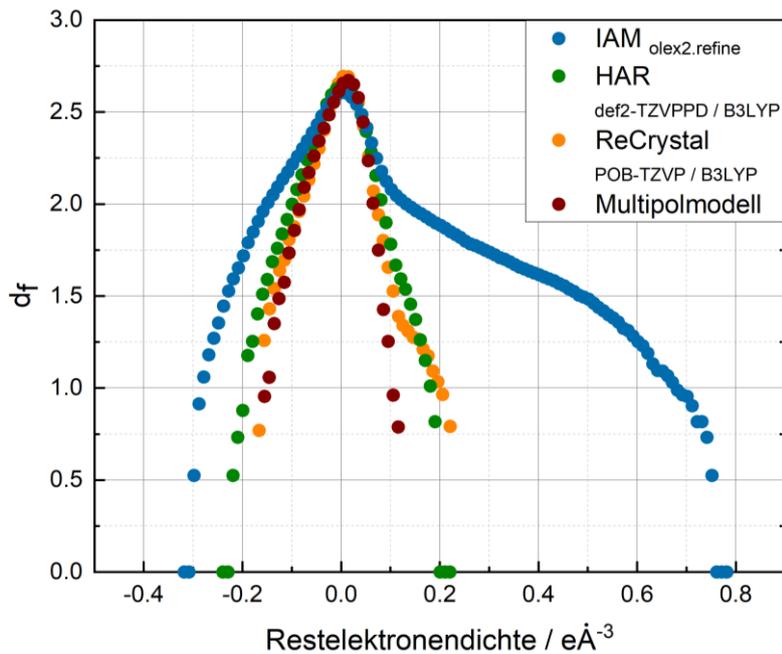


Abbildung 49: Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte dargestellt für drei unterschiedliche Modelle: IAM, HAR (ORCA 4.2.1, def2-TZVPPD/B3LYP, NoSpherA2, OLEX 1.5) ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006) und das Multipolmodell (XD2006).

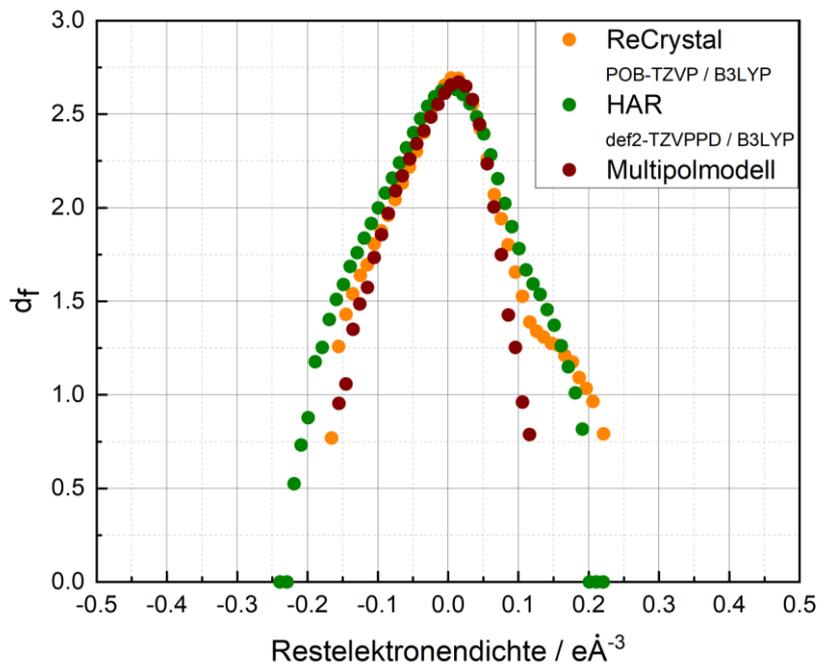


Abbildung 50: Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte dargestellt für HAR (ORCA 4.2.1, def2-TZVPPD/B3LYP, NoSpherA2, OLEX 1.5) ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006) und das Multipolmodell (XD2006).

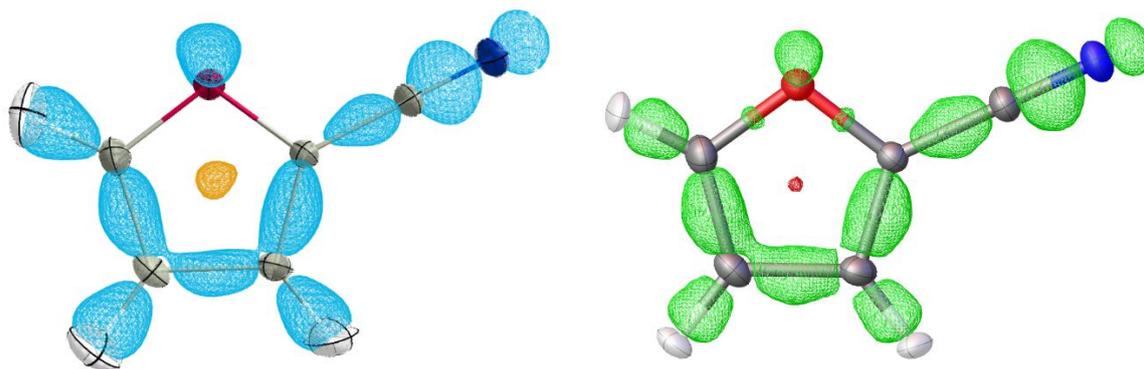


Abbildung 51: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPPD/B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Qualitativ sind sich die zusätzlich zum IAM in der Verfeinerung berücksichtigten Deformationsdichten in ReCrystal und HAR sehr ähnlich (siehe Abbildung 51). Für die Kristallographie ist die Qualität des erhaltenen Strukturmodells von entscheidendem Interesse (Abbildung 52 bis 54, Tabelle 13). ReCrystal und HAR liefern im Rahmen der Standardabweichung annähernd identische Geometrien. Dies zeigt sich in der Analyse der Bindungsabstände (siehe Abbildung 55). Die Abstandsunterschiede zwischen den beiden Modellen liegen im (Sub-)Pikometerbereich. ReCrystal kann ebenfalls wie HAR die Wasserstoffposition systematisch akkurater beschreiben als das IAM und gleichzeitig die Schwingungen harmonisch anisotrop behandeln. Die C-H-Bindungsabstände aus der Verfeinerung mit ReCrystal und HAR liegen innerhalb der Standardabweichung im Bereich des theoretischen Erwartungswertes. Bei der Hirshfeld-Atomverfeinerung wird für jede C-H-Bindung durchgängig ein Mittelwert für den Bindungsabstand im Bereich von 1,071 bis 1,072 Å ermittelt. Bei der ReCrystal-Verfeinerung variieren die Mittelwerte in einem Bereich von 1,063 Å bis 1,079 Å. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sowohl ReCrystal als auch HAR akkurate C-H-Bindungsabstände im Vergleich zum IAM liefern. In der IAM Verfeinerung sind die C-H Bindungsabstände um mehr als ein bis zehn pm kleiner als aus den gemittelten Neutronenbindungsabständen²⁴⁵ und der theoretischen Berechnung zu erwarten wäre. Für ein aromatisches Kohlenstoffatom ist aus Neutronenbeugungsexperimenten ein durchschnittlicher Bindungsabstand von 1,083 Å zu erwarten.²⁴⁵ Da es sich um ein Furan-Derivat mit eingeschränkter Aromatizität handelt, sind geringfügige Abweichungen vom Idealwert möglich. Der Einfluss des Heteroatoms könnte einen weiteren Einfluss auf diesen Erwartungswert für den Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsabstand haben. Die numerische Optimierung der Geometrie von 2-Furonitril in der Gasphase mit DLPNO-CCSD(T) und dem Basissatz cc-pVQZ ergibt einen durchschnittlichen C-H-Bindungsabstand von 1,076 Å (ORCA 5.0). Insbesondere ist der C2-H2 und der C4-H4 Bindungsabstand in der IAM Verfeinerung kleiner als ein Ångström. Begründet werden kann dies mit dem systematischen Fehler der sphärischen Approximation der statischen Elektronendichte um jedes Atom. Insbesondere die Elektronendichte des gebundenen Wasserstoffatoms, welches nur über ein Elektron verfügt, kann durch eine sphärische Approximation nicht akkurat beschrieben werden.

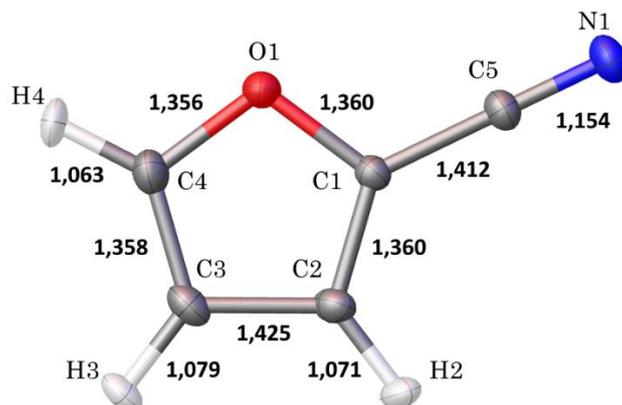


Abbildung 52: ORTEP der Molekülstruktur von 2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Verfeinerung mit ReCrystal; Basissatz: POB-TZVP Funktional: B3LYP; Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%.

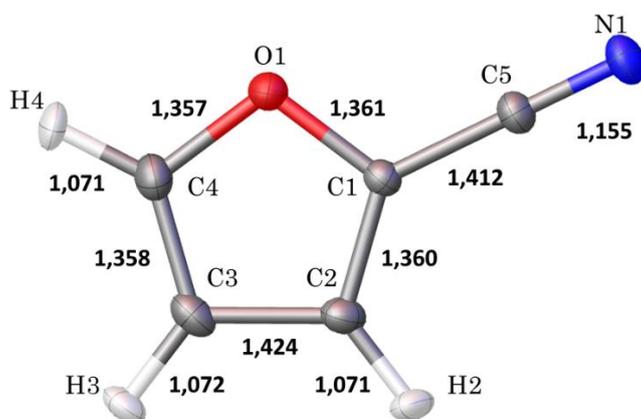


Abbildung 53: ORTEP der Molekülstruktur von 2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%, Verfeinerung mit NoSpherA2 / olex2.refine / OLEX2 1.5; ORCA 4.2.1 / def2-TZVPPD / B3LYP (Ausgangsgeometrie: IAM).

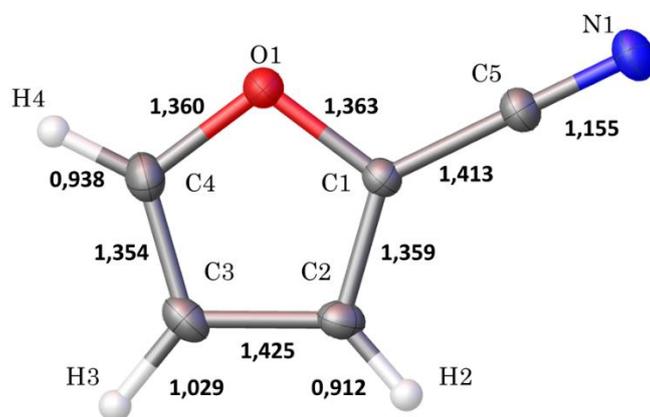


Abbildung 54: ORTEP der Molekülstruktur von 2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%, Verfeinerung mit IAM / olex2.refine / OLEX2 1.5.

Dieser systematische Fehler des IAM-Ladungsdichtemodells kann durch die Verwendung von HAR oder der ReCrystal-Mbit-Verfeinerung korrigiert werden, indem asphärische Atomformfaktoren verwendet werden. Es eignen sich sowohl Hirshfeld Atome, als auch Pseudo-Atome des Multipolmodells, um einen akkuraten C-H-Bindungsabstand und geringe Restelektronendichtemaxima zu erhalten. ReCrystal ist im Gegensatz zu bisherigen Multipol-basierten Ansätzen zur Quantenkristallographischen Verfeinerung (TAAM-Ansatz³⁷) in der Lage die Positionen der Atome in der asymmetrischen Einheit ausgehend von einer IAM Struktur iterativ zu verfeinern und systematisch zu korrigieren. Es sind keine Vorabinformationen über den theoretisch zu erwartenden Bindungsabstand erforderlich. Da das H-Atom nur ein Elektron besitzt und die Elektronendichte um das Wasserstoffatom entlang der Bindung stark deformiert ist, sind wie im HAR-Modell insbesondere die Wasserstoffpositionen betroffen. ReCrystal stellt somit eine Weiterentwicklung der datenbankgestützten Multipol-Verfahren dar. Im Vergleich dazu ist das Verfahren jedoch rechenintensiver, da vor jeder Verfeinerung asphärische Atomformfaktoren in Form von theoretischen Multipolparametern aus einer Festkörperrechnung generiert werden. Ein direkter Vergleich der Verfeinerungsgeschwindigkeiten mit HAR, ReCrystal und IAM ist im Rahmen dieser Arbeit schwierig, da die Verfeinerungen auf unterschiedlichen Rechnern durchgeführt wurden. Die NoSpherA2/ORCA-Verfeinerung mit dem Basissatz def2-TZVP und dem Funktional B3LYP benötigt auf drei Prozessoren (je 3 GHz) etwa 3:40 Minuten pro Verfeinerungszyklus. Die ReCrystal-Verfeinerung benötigt mit dem Basissatz POB-TZVP und B3LYP (SHRINK 8 8) auf 32 CPUs (2,3 GHz) durchschnittlich 9:05 Minuten pro Zyklus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in jedem Fall die Berechnung der Wellenfunktion. Die Verfahren ReCrystal und HAR konvergieren unter den oben genannten Startbedingungen nach vier bzw. drei Zyklen.

Tabelle 13: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 4.2.1, def2-TZVPPD/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP, XD2006). Als Referenz werden Bindungsabstände aus einer theoretisch optimierten Geometrie mit DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ / ORCA 5.0 gezeigt (Max Gradient < 3×10^{-4} Å).

Distanz / Å	O1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4
IAM	1.3632(4)	1.3590(5)	1.4248(5)	1.3544(6)
HAR	1.3611(2)	1.3600(3)	1.4245(3)	1.3581(4)
ReCrystal	1.3604(2)	1.3598(3)	1.4245(3)	1.3579(3)
Theorie	1,3623(3)	1,3638(3)	1,4298(3)	1,3604(3)
Distanz / Å	C4-O1	C1-C5	C5-N1	C2-H2
IAM	1.3597(5)	1.4131(4)	1.1552(5)	0.912(10)
HAR	1.3573(3)	1.4122(3)	1.1550(3)	1.071(5)
ReCrystal	1.3563(2)	1.4118(2)	1.1535(2)	1.079(5)
Theorie	1,3569(3)	1,4219(3)	1,1608(3)	1,075
Distanz / Å	C3-H3	C4-H4		
IAM	1.029(13)	0.938(11)		
HAR	1.072(6)	1.071(6)		
ReCrystal	1.063(5)	1.071(4)		
Theorie	1,076	1,076		

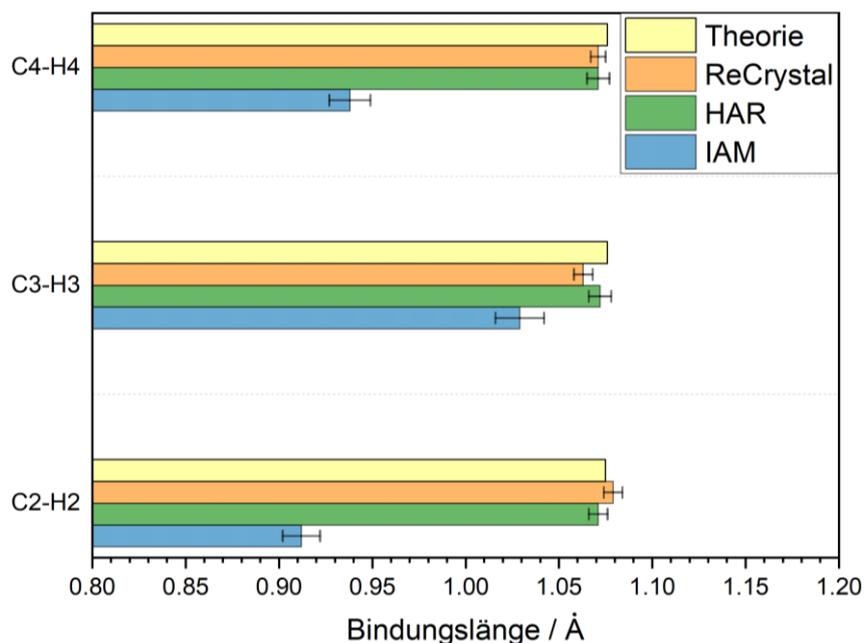


Abbildung 55: Balkendiagramm der C-H-Bindungslängen im Molekulkristall des 2-Furonitrils nach der Verfeinerung mit dem IAM, HAR und ReCrystal; IAM: olex2.refine, HAR: ORCA 4.2.1, def2-TZVPPD/B3LYP, NoSpherA2; ReCrystal: CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006; Theorie als Referenz: ORCA 5.0.3, DLPNO-CCSD(T)/ cc-pVQZ.

7.5.1.2 5-Methyl-2-Furonitril

5-Methyl-2-Furonitril kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 9,3837(5)$ Å, $b = 3,9168(2)$ Å, $c = 15,3724(7)$ Å, $\beta = 102,739(1)^\circ$). Bei Raumtemperatur und Normaldruck ist die Verbindung flüssig. Ausführliche Informationen zum Beugungsdatensatz, dem Phasenverhalten bei Abkühlung und der Kristallisationsmethode befinden sich im Anhang (IV. Kristalldaten). Es wurde ein Datensatz bei 100(2) K mit Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Vollständigkeit des Datensatzes ist auf eine Auflösung von 0,66 Å beschränkt, wodurch eine Verfeinerung mit dem Multipolmodell nicht möglich ist. Das Auflösungslimit für eine Multipolverfeinerung liegt bei ungefähr 0,5 Å.²⁴⁶ Die Redundanz beträgt 24,30 und das $I/\sigma(I)$ -Verhältnis 10,08. Der R_{int} beträgt 3,43 %.

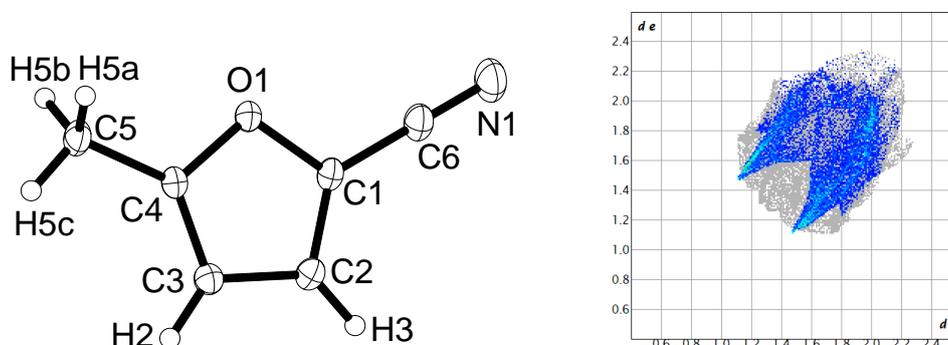


Abbildung 56: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von 5-Methyl-2-Furonitril erhalten aus der IAM Verfeinerung (olex2.refine⁴); Wasserstoffe isotrop verfeinert; rechts: Fingerplot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig N-H (27,7 % der Oberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

In der Kristallstruktur werden keine signifikanten kurzen intermolekularen Wasserstoffbrücken beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die intramolekulare Ladungsdichte im Kristall nicht signifikant vom isolierten Zustand unterscheidet (Abbildung 56). Nach der Verfeinerung mit dem IAM wird eine signifikante Restelektronendichte zwischen den Bindungszentren beobachtet (Abbildung 57).

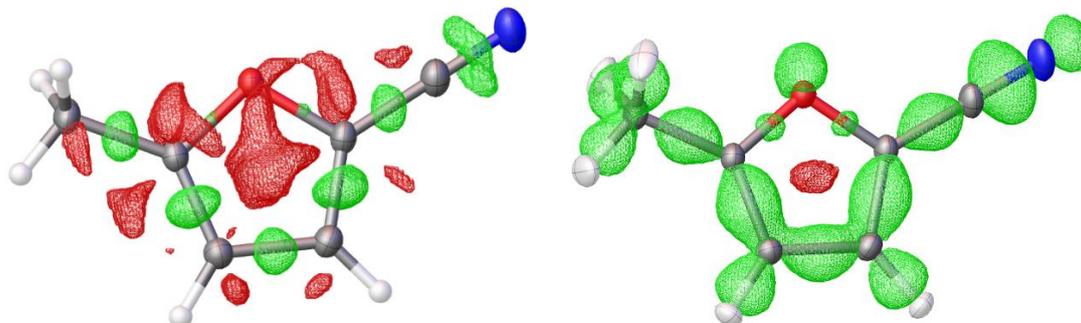


Abbildung 57: links: Differenz-Fourier-Karte nach der IAM-Verfeinerung am Beugungsdatensatz von 5-Methyl-2-Furonitril; $\pm 0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Auflösung: $0,05 \text{ \AA}$; rechts: theoretische Deformationsdichte ORCA 4.2.1, def2-TZVPP/B3LYP; $\pm 0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Auflösung: $0,05 \text{ \AA}$, positiv: grün; negativ: rot.

Der Datensatz der Beugungsintensitäten von 5-Methyl-2-Furonitril wurde mit dem ReCrystal-, HAR- und dem IAM-Ladungsdichtemodell beschrieben. Für die ReCrystal-Verfeinerung wird der Basissatz POB-TZVP und das Funktional B3LYP verwendet (siehe Kapitel 7.3 und VI). In der Verfeinerung mit HAR wird der Basissatz def2-TZVPP und das Funktional B3LYP genutzt. Für die IAM- und HAR-Verfeinerung wird die im Programm OLEX2 1.5 integrierte Software olex2.refine genutzt, während ReCrystal sich der Verfeinerungsroutine XD2006 bedient. Die Ergebnisse der Verfeinerung werden mit Hilfe der Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte beurteilt (Abbildung 59 und 60). Die Verfeinerung mit dem IAM liefert einen Wert für ρ_{Gross} von $12,4906$ Elektronen und Restelektronendichtemaxima von $+0,4038 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,2814 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die anschließende Verfeinerung mit HAR kann die unbeschriebene Deformationsdichte mit in die Verfeinerung einbeziehen. Anschließend beträgt der Wert von ρ_{Gross} in der HAR-Verfeinerung $9,0333$ Elektronen und die Restelektronendichtemaxima betragen $+0,104 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,138 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

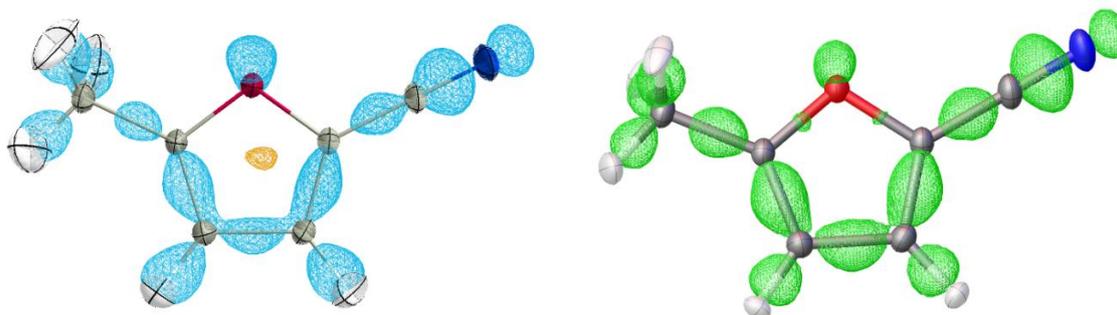


Abbildung 58: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

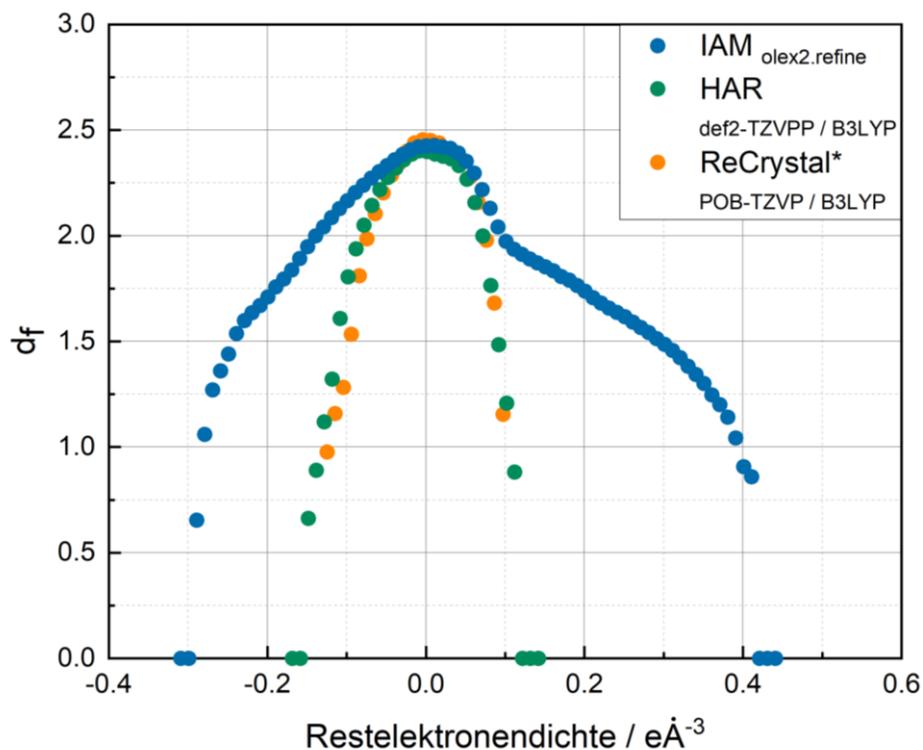


Abbildung 59: Henn-Meindl-Plot der Restelektronendichte für die Ladungsdichtemodelle IAM, HAR und ReCrystal*; ReCrystal* bezeichnet die Kombination HAR + ReCrystal, in der die optimierten fraktionellen Koordinaten aus der HAR als Startpunkt für die ReCrystal-Verfeinerung verwendet werden.

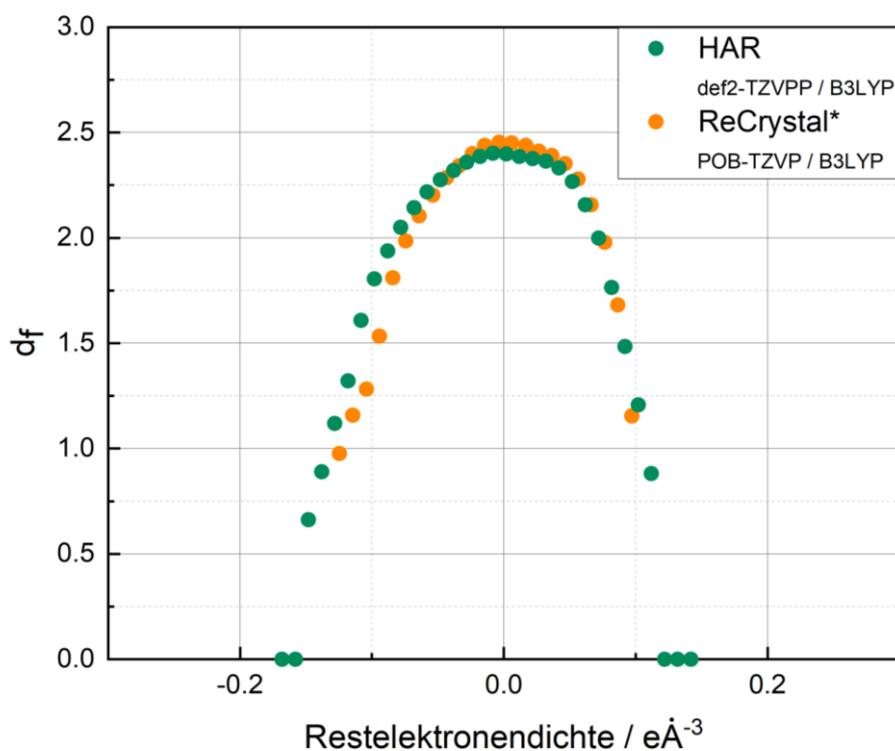


Abbildung 60: Henn-Meindl-Plot der Restelektronendichte für die Ladungsdichtemodelle HAR und ReCrystal*; ReCrystal* bezeichnet die Kombination HAR + ReCrystal, in der die optimierten fraktionellen Koordinaten aus der HAR als Startpunkt für die ReCrystal-Verfeinerung verwendet werden.

Ausgehend von der finalen Geometrie aus der Verfeinerung mit HAR des isolierten Moleküls wird in diesem Beispiel eine ReCrystal-Verfeinerung durchgeführt. Dass dieser Weg zu einer effizienten Konvergenz führt, kann mit Hilfe des Konvergenzparameters φ_{diff} gezeigt werden (siehe Abbildung 61). Die Konvergenz der ReCrystal-Verfeinerung wird ausgehend von der Geometrie aus der HAR-Verfeinerung bereits nach vier Zyklen erreicht. Wird die IAM-Geometrie als Ausgangspunkt für die ReCrystal-Verfeinerung verwendet, sind fünf Zyklen erforderlich. Ausgehend vom CIF der HAR-Verfeinerung, wird in der ReCrystal-Verfeinerung demnach eine schnellere Konvergenz beobachtet, als in der ReCrystal-Verfeinerung ausgehend vom IAM. Da bereits ein optimiertes Strukturmodell aus der HAR-Verfeinerung verwendet wurde, wird diese ReCrystal-Verfeinerung mit einem Sternsymbol (" * ") gekennzeichnet. Der ρ_{Gross} beträgt nach der ReCrystal*-Verfeinerung 8,2810 Elektronen und die Restelektronendichtemaxima betragen +0,096 e/Å³ und -0,1385 e/Å³. Die Analyse der Restelektronendichte in der Fourier-Differenz-Karte von HAR und ReCrystal* unterscheiden sich nicht signifikant. Beide Kurven weisen einen negativ gekrümmten parabolischen Verlauf auf. Der Kurvenverlauf der Henn-Meindl-Analyse zur Auswertung der Restelektronendichte ist qualitativ sehr ähnlich. Die Ähnlichkeit beider fraktalen Kurven deutet darauf hin, dass keine signifikanten Änderungen der Ladungsdichte durch intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper verursacht werden. Dies stimmt auch mit der Auswertung der intermolekularen Abstände in der Hirshfeld-Analyse überein, in der keine signifikanten kurzen intermolekularen Wechselwirkungen gefunden werden können. Die in den Ladungsdichtemodellen HAR und ReCrystal zusätzlich berücksichtigten Deformationsdichten weisen ebenfalls qualitative signifikante Ähnlichkeiten auf (siehe Abbildung 58).

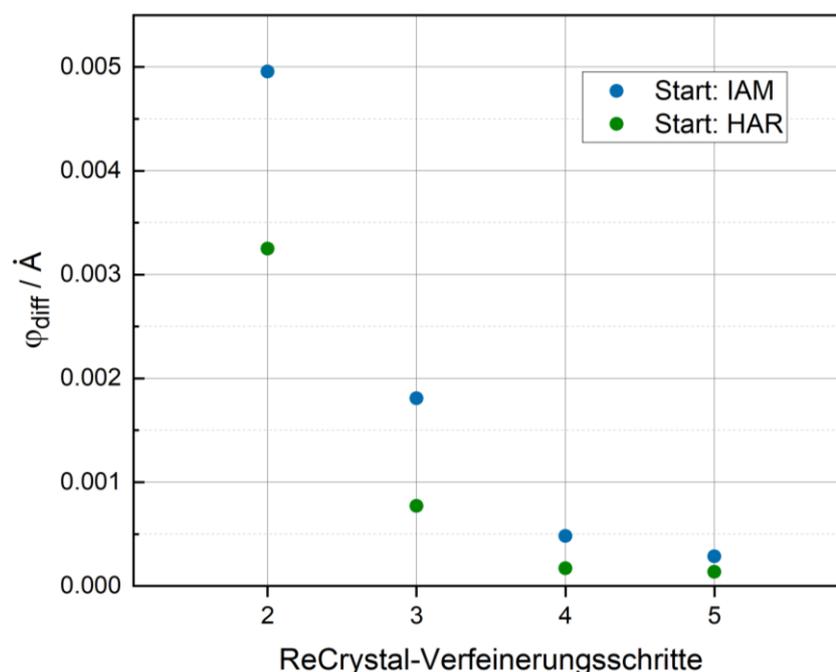


Abbildung 61: Darstellung des Konvergenzparameters φ_{diff} gegen die Verfeinerungsschritte mit ReCrystal ausgehend von der IAM- und der HAR-Startgeometrie; HAR: ORCA 5.0.3, def2-TZVPP, B3LYP, NoSpherA2; IAM: olex2.refine.

Die Verwendung fortgeschrittener Ladungsdichtemodelle wirkt sich auf die erhaltene Molekülgeometrie von 5-Methyl-2-furonitril und die Schwingungstensoren der Atome aus (siehe Abbildung 62 bis 64). Wie im vorherigen Beispiel 2-Furonitril werden die

Koordinaten der Wasserstoffatome bei der Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren im Durchschnitt mehr als 10 pm verschoben. Die Koordinaten der schwereren Atome mit einer Ordnungszahl größer als Wasserstoff werden durch die Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren um weniger als 1 pm nicht signifikant beeinflusst.

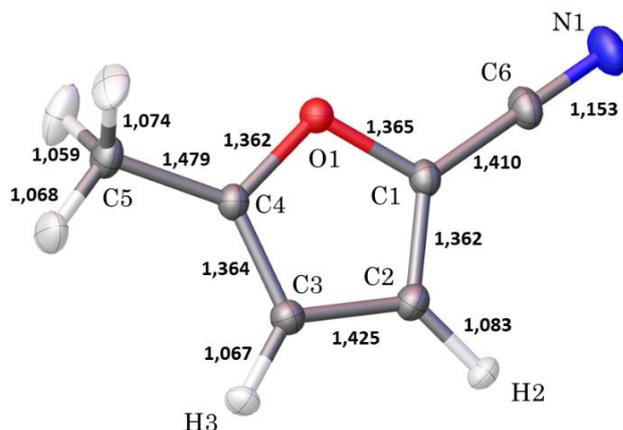


Abbildung 62: ORTEP der Molekülstruktur von 5-Methyl-2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Verfeinerung mit ReCrystal* (1. NoSpherA2 / ORCA 5.0.3 / def2-TZVPP / B3LYP + 2. ReCrystal / POB-TZVPP / B3LYP); Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%.

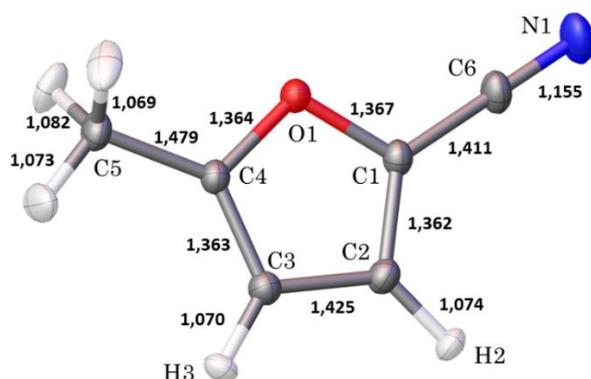


Abbildung 63: ORTEP der Molekülstruktur von 5-Methyl-2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%, Verfeinerung mit NoSpherA2 / olex2.refine / OLEX2 1.5; ORCA 5.0.3 / def2-TZVPP / B3LYP (Ausgangsgeometrie: IAM).

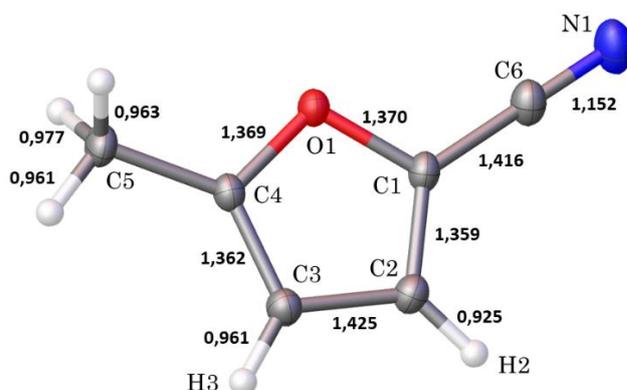


Abbildung 64: ORTEP der Molekülstruktur von 5-Methyl-2-Furonitril und der Median der Bindungsabstände, Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%, Verfeinerung mit IAM / olex2.refine / OLEX2 1.5.

In der IAM Verfeinerung werden die Wasserstoffatome isotrop verfeinert, während in der Verfeinerung mit asphärischen Atomformfaktoren Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Im Folgenden werden die verfeinerten Wasserstoffpositionen diskutiert, die sich durch die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren signifikant ändern (Abbildung 65, Tabelle 14). In der IAM-Verfeinerung sind die C5-Ha,b,c-Bindungsabstände um mehr als 0,1 Å kürzer als der Erwartungswert aus gemittelten Neutronenbeugungsdaten von 1,077 Å (für C-C(sp³)-H₃).²⁴⁵ HAR ergibt einen durchschnittlichen C5-Ha, b, c-Bindungsabstand von 1,075 Å. In der ReCrystal*-Verfeinerung mit einer bereits optimierten Geometrie aus einer HAR-Verfeinerung wird ein durchschnittlicher C5-Ha, b, c Bindungsabstand von 1,056 Å erhalten. Der Erwartungswert aus gemittelten Neutronenbeugungsdaten vom C3-H3 und dem C2-H2-Bindungsabstand beträgt 1,083 Å. Gemäß der numerisch optimierten Geometrie mit DLPNO-CCSD(T) und dem Basissatz cc-pVQZ beträgt der C2-H2 und C3-H3-Bindungsabstand 1,077 Å. Der mittlere C2/3-H-Bindungsabstand beträgt in der IAM-Verfeinerung 0,942 Å und liegt damit unter den Erwartungswerten. Aus der ReCrystal*-Verfeinerung resultiert ein gemittelter C2/3-H-Bindungsabstand von 1,067 Å. HAR liefert einen gemittelten C2/3-H-Bindungsabstand von 1,072 Å. In diesem Kapitel konnte gezeigt, dass in der Verfeinerung mit ReCrystal Wasserstoffpositionen ebenfalls frei verfeinert werden können, wodurch im Vergleich zum IAM systematisch akkuratere C-H Bindungsabstände erhalten werden können. Bei der ReCrystal Verfeinerung muss der experimentelle Beugungsdatensatz keine zusätzlichen Kriterien erfüllen, wie z. B. eine hohe Auflösung, die bei der Multipolverfeinerung mit XD erforderlich ist. Die Konvergenz kann durch eine Kombination von HAR und ReCrystal signifikant beschleunigt werden.

Tabelle 14: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes von 5-Methyl-2-Furonitril mit dem IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP). Als Referenz werden Bindungsabstände aus der theoretisch optimierten Geometrie mit DLPNO-CCSD(T) verwendet (ORCA 5.0.3; cc-pVQZ cc-PVQZ/C; Max Gradient < 3x10⁻⁴ Å).

Distanz / Å	O1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4
IAM	1.3696(7)	1.3587(9)	1.4254(9)	1.3616(9)
HAR	1.3669(2)	1.3621(3)	1.4246(3)	1.3635(3)
ReCrystal*	1.3658(3)	1.3615(4)	1.4249(4)	1.3632(4)
Theorie	1,3655(3)	1,3623(3)	1,4301(3)	1,3636(3)
Distanz / Å	C4-O1	C1-C6	C6-N1	C4-C5
IAM	1.3686(7)	1.4157(9)	1.1521(9)	1.4794(9)
HAR	1.3637(2)	1.4106(3)	1.1555(3)	1.4794(3)
ReCrystal*	1.3629(3)	1.4108(4)	1.1530(4)	1.4794(4)
Theorie	1,3614(3)	1,4215(3)	1,1611(3)	1,4848(3)
Distanz / Å	C2-H2	C3-H3	C5-H5a	C5-H5b
IAM	0.925(12)	0.961(12)	0.963(16)	0.977(14)
HAR	1.073(3)	1.069(3)	1.069(4)	1.082(4)
ReCrystal*	1.065(5)	1.069(5)	1.062(7)	1.050(6)
Theorie	1,0765(3)	1,0766(3)	1,0905(3)	1,0907(3)
Distanz / Å	C5-H5c			
IAM	0.961(14)			
HAR	1.074(4)			
ReCrystal*	1.056(6)			
Theorie	1,0881(3)			

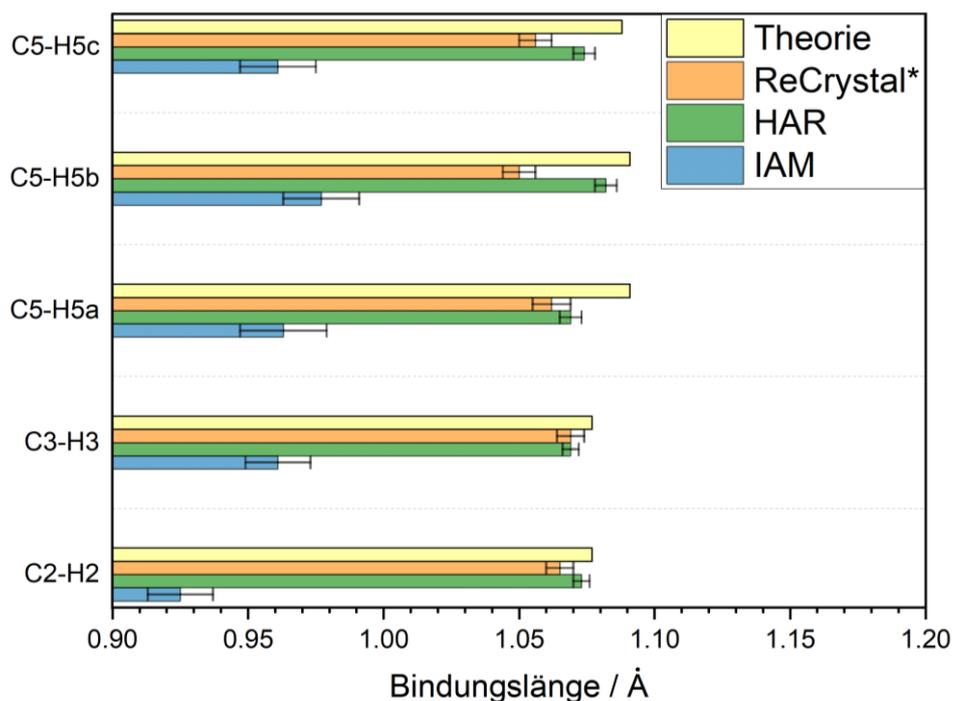


Abbildung 65: C-H-Bindungslängen in 5-Methyl-2-Furonitril; IAM: olex2.refine, HAR: ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP, NoSpherA2; ReCrystal: CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006; Theorie: ORCA 5.0.3, DLPNO-CCSD(T)/ cc-pVQZ.

7.5.1.3 3-Furancarboxaldehyd

3-Furancarboxaldehyd kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ ($a = 10,2647(7)$ Å, $b = 5,9902(4)$ Å, $c = 7,5039(5)$ Å). Bei Raumtemperatur und Normaldruck ist die Verbindung flüssig. Ausführliche Informationen zum Beugungsdatensatz, dem Phasenverhalten bei Abkühlung und der Kristallisationsmethode befinden sich im Anhang (IV. Kristalldaten). Über die *in situ* Kristallisation in einer 0,5 mm Kapillare konnte ein Kristall gezogen werden. Die Beugungsintensitäten wurden mit Mo-K α -Strahlung bei 100(2) K gemessen. Für die nachfolgenden Verfeinerungen wurden alle Reflexe des Beugungsdatensatzes bis zu einer Auflösung von 0,57 Å verwendet. Der R_{int} beträgt bis zu dieser Auflösung 4,81 %. Die Redundanz beträgt 33,99 und das $I/\sigma(I)$ -Verhältnis 41,88. In der Kristallstruktur können zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken O2---C1-H1 und O2---C4-H4 gefunden werden. In der Fingerprintdarstellung der Hirshfeld-Oberfläche kann dies durch die beiden Spitzen zu kleinen Werten von d_i und d_e beobachtet werden (Abbildung 66). Die O-H-Kontakte im Fingerprint-Plot nehmen 40,3 % der Gesamtfläche ein.

Die Analyse der Restelektronendichte in der Henn-Meindl-Darstellung zeigt, dass die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren eine verbesserte Beschreibung der Gesamtelektronendichte im Kristall liefert (Abbildung 67). Die Verfeinerung mit dem IAM liefert einen Wert für ρ_{Gross} von 7,3681 Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte betragen 0,57 eÅ⁻³ und -0,25 eÅ⁻³. Der Verlauf der Restelektronendichte in der Henn-Meindl-Darstellung ist asymmetrisch und deutet auf unbeschriebene positive Restelektronendichte hin. Anwendung der Verfeinerung mit HAR reduziert ρ_{Gross} auf 4,4395 Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima betragen

0,21 eÅ⁻³ und -0,11 eÅ⁻³. Die ReCrystal*-Verfeinerung kann das HAR-Verfeinerungsergebnis nicht verbessern.

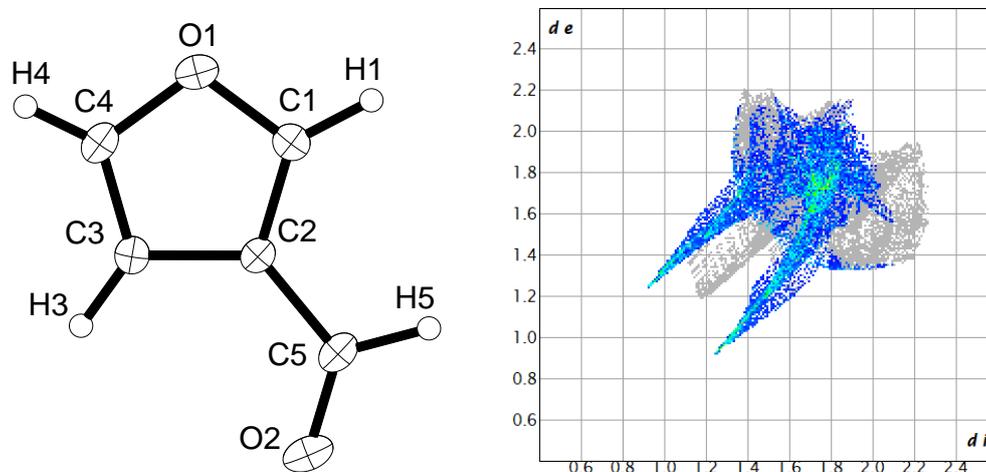


Abbildung 66: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von 3-Furancarboxaldehyd erhalten aus der IAM Verfeinerung (olex2.refine⁴); Wasserstoffe isotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig O-H-Kontakte (40,3 %) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

ρ_{Gross} beträgt nach der ReCrystal*-Verfeinerung 5,1674 Elektronen und die Restelektronendichtemaxima sind 0,28 eÅ⁻³ und -0,15 eÅ⁻³. Dieses Verfeinerungsergebnis zeigt sich auch im finalen Wert von $R_{1,all}$ über alle Daten. Der $R_{1,all}$ beträgt in der Verfeinerung mit dem IAM 3,99 %, mit HAR 2,15 % und mit ReCrystal* 3,12 %. ReCrystal liefert in diesem Beispiel ein besseres Verfeinerungsergebnis als IAM. In der Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte ist auffällig, dass sowohl die Kurve nach der Verfeinerung mit HAR, als auch mit ReCrystal*, asymmetrisch bleibt. Beide Kurven weisen eine positive Schulter auf. Anwendung des Multipolmodells kann diese Asymmetrie beheben. Durch die Verwendung des Multipolmodells kann ρ_{Gross} auf 3,6655 Elektronen reduziert werden. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 0,11 eÅ⁻³ und -0,09 eÅ⁻³. Dieser signifikante Unterschied kann unter anderem damit begründet werden, dass das Multipolmodell die mit HAR und ReCrystal unbeschriebene Restelektronendichte am Sauerstoffatom O2 verfeinert. In einem Abstand von 0,491 Å vom Sauerstoff O2 liegt bei Verwendung von HAR ein Maximum der Restelektronendichte von 0,21 eÅ⁻³ vor. Dies ist das globale Maximum der Restelektronendichte in der gesamten Fourierkarte. Die anschließende Verfeinerung mit dem Multipolmodell kann diese Restelektronendichte berücksichtigen. Die Auswertung der Elektronendichte des Multipolmodells zeigt jedoch, dass die Berücksichtigung dieses Elektronendichtemaximums chemisch nicht sinnvoll ist (Abbildung 68 und 69). Die experimentelle Deformationsdichte aus der Multipolverfeinerung am Sauerstoff zeigt, dass die zu erwartenden freien Elektronenpaare am Atom O2 nicht vorhanden sind. Stattdessen zeigt die Deformationsdichte ein Maximum an der Stelle, an der zuvor das Maximum der Restelektronendichte lag. Der Nutzen von ReCrystal ist es, solche Effekte zu identifizieren, um Ladungsdichtestudien zu optimieren. Moderne Quantenkristallographische Routinen ermöglichen systematische Fehler im Datensatz zu identifizieren und zu überprüfen. Die in den Ladungsdichtemodellen HAR und ReCrystal zusätzlich berücksichtigten Deformationsdichten sind qualitativ sehr ähnlich (Abbildung 70).

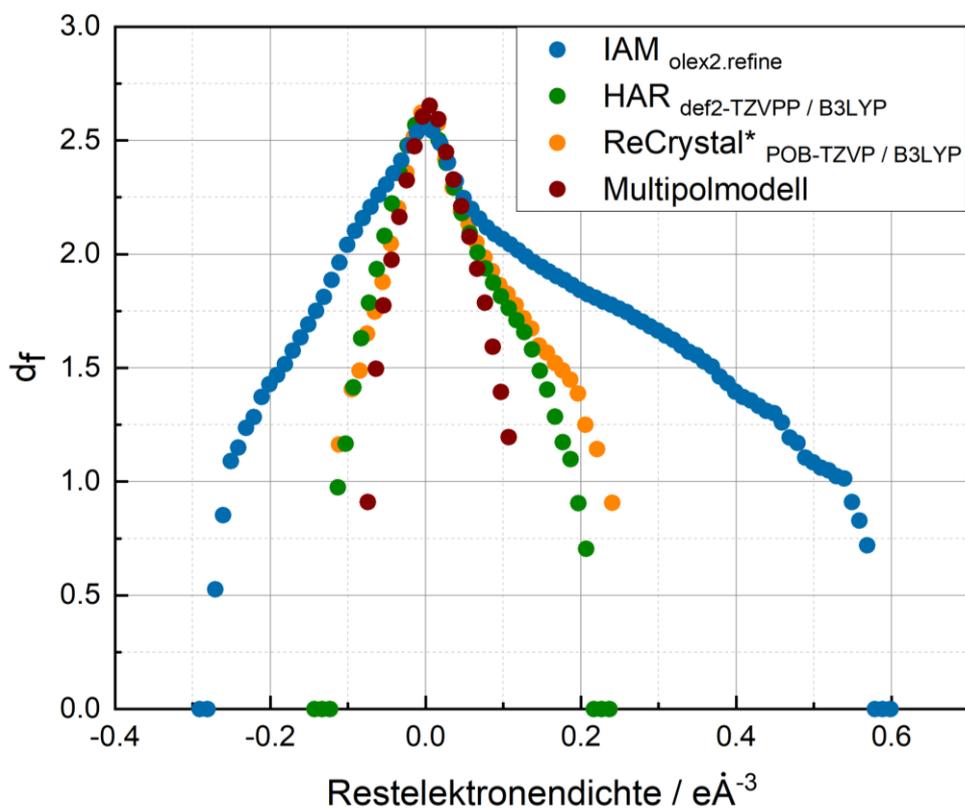


Abbildung 67: Henn-Meindl-Plot der Restelektronendichte für das Ladungsdichtemodell IAM, HAR (NoSpherA2, OLEX 1.5, ORCA 5.0.3), ReCrystal* (CRYSTAL17, XD) und dem Multipolmodell (XD); ReCrystal* bezeichnet die Kombination HAR + ReCrystal, in der die optimierten fraktionellen Koordinaten aus der HAR für die ReCrystal-Verfeinerung verwendet werden.

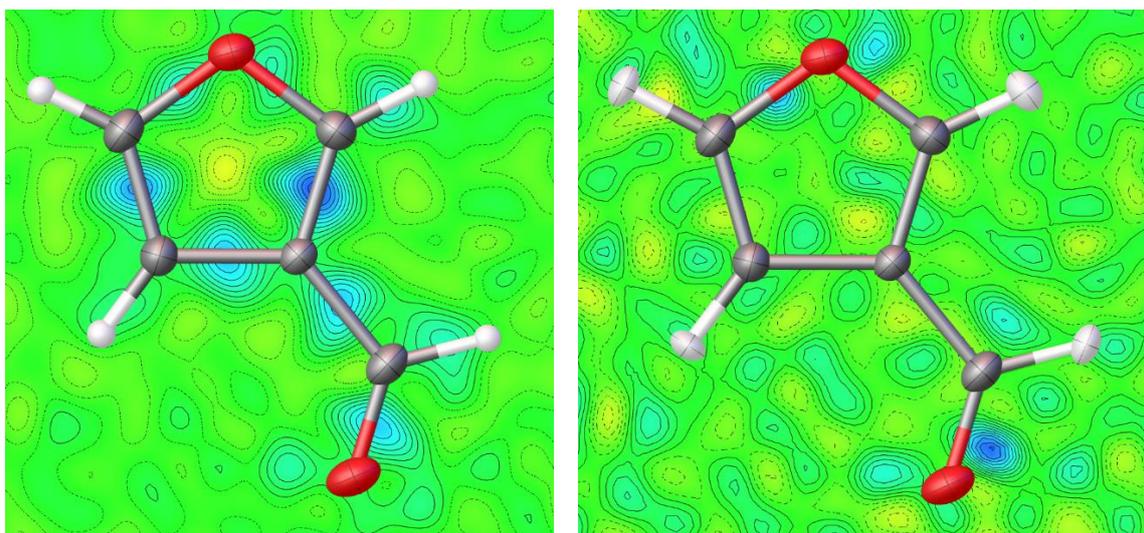


Abbildung 68: Restelektronendichte links: nach der IAM Verfeinerung von $-0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bis $0,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; Konturschritte $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; rechts: nach der HAR Verfeinerung von $-0,12 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bis $0,22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; Konturschritte $0,02 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; am Sauerstoff O2 befindet sich ein Q-Peak von $0,21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ im Abstand von $0,49 \text{ \AA}$; blau: positiv, gelb: negativ; Darstellung mit olex2 1.5.

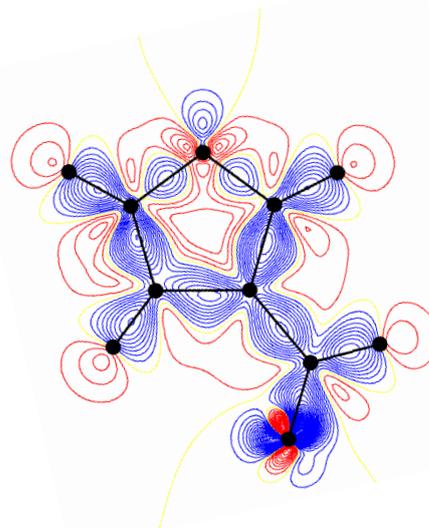
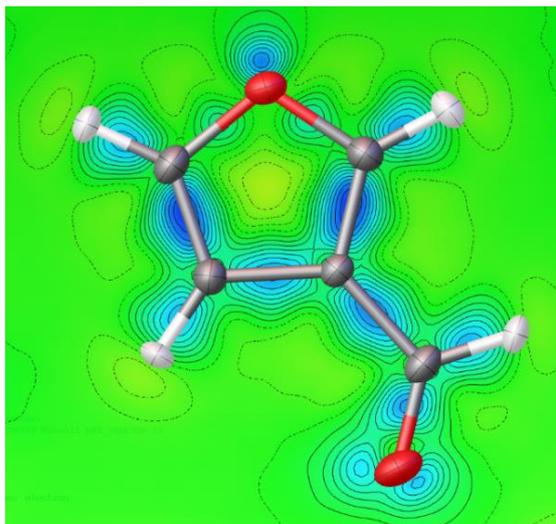


Abbildung 69: links: theoretische Deformationsdichte ORCA 5.0.3 / OLEX2 1.5 zur graphischen Darstellung (min: $-0,21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; max: $0,55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), Konturschritte $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; blau: positiv, gelb: negativ; rechts: experimentelle Deformationsdichte nach der Multipolverfeinerung mit MoPro²⁰¹ des Beugungsdatensatzes von 3-Furancarboxaldehyd bis zu einer Auflösung von $0,44 \text{ \AA}$; Kontouren $0,03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, blau: positiv, rot: negativ.

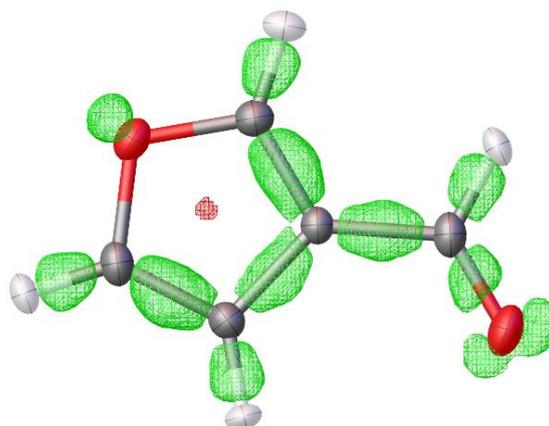
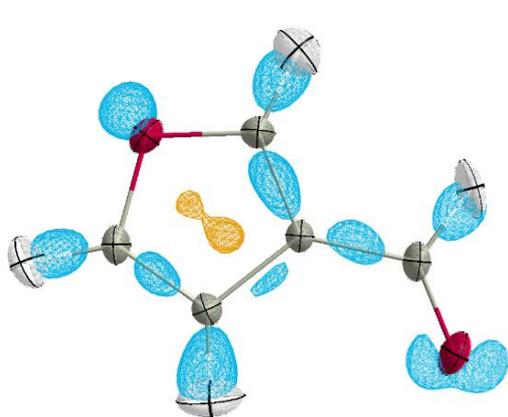


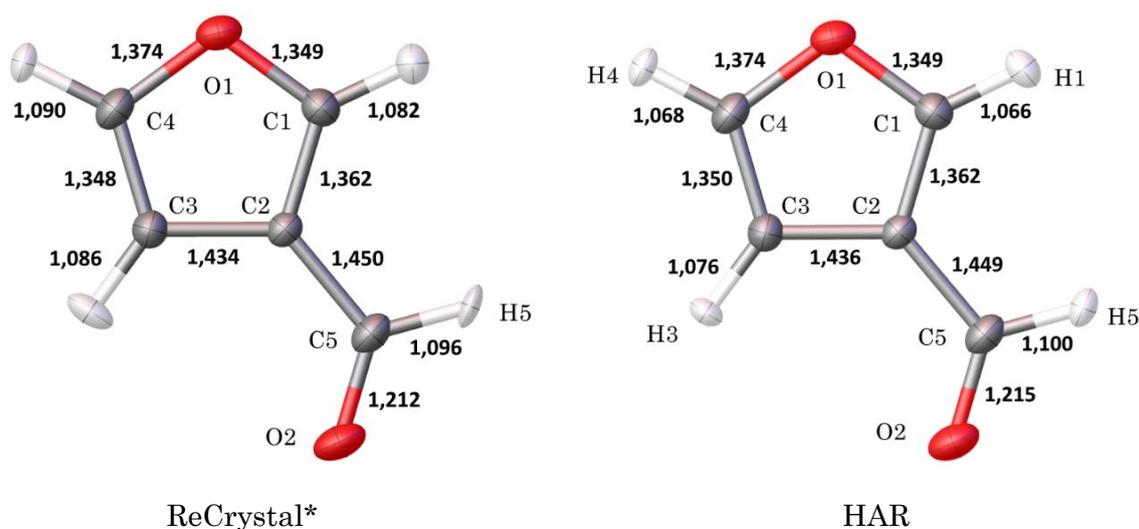
Abbildung 70: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit OLEX2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Im nächsten Schritt werden die Koordinaten von HAR, ReCrystal und dem IAM verglichen (siehe Abbildung 71, 72 und Tabelle 15). Die Schwingungen der Wasserstoffe werden in HAR und ReCrystal harmonisch anisotrop behandelt und im IAM isotrop. Es zeigt sich wie in den vorherigen Beispielen, dass insbesondere die Wasserstoffpositionen durch die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren beeinflusst werden. In beiden Modellen, ReCrystal und HAR, unterscheiden sich die Wasserstoffpositionen signifikant von denen im IAM. Die C-H-Bindungslängen werden unter Berücksichtigung der Deformation der statischen Elektronendichte um mehrere Pikometer länger. Die Bindungslängen liegen im Rahmen der Standardabweichung für HAR und ReCrystal im selben Bereich. Die Standardabweichungen für die Wasserstoffpositionen sind in

ReCrystal größer als in HAR. Die C-H-Bindungsabstände aus der numerischen Optimierung mit DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ stimmen innerhalb der Standardabweichung mit den Verfeinerungsergebnissen von HAR und ReCrystal überein. Der theoretische mittlere C1/3/4-H-Bindungsabstand beträgt 1,076 Å. Der C5-H5-Bindungsabstand des Aldehyds beträgt 1,105 Å. Auch dieses Beispiel zeigt die Vorteile der Verwendung theoretisch berechneter asphärischer Atomformfaktoren. Das Ergebnis der HAR-Verfeinerung ist mit dem Ergebnis der ReCrystal-Verfeinerung vergleichbar. In diesem Beispiel kann HAR die experimentellen Beugungsintensitäten genauer beschreiben. So ist der kristallographische R_1 -Wert mit HAR niedriger und die Restelektronendichte geringer als nach der ReCrystal Verfeinerung. Im Ergebnis der ReCrystal-Verfeinerung ergibt sich jedoch ein sehr ähnliches Strukturmodell.

Tabelle 15: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (shelxL), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP). Als Referenz werden Bindungsabstände aus einer theoretisch optimierten Geometrie mit DLPNO-CCSD(T) verwendet (ORCA 5.0.3; cc-pVQZ cc-PVQZ/C; Max Gradient $< 3 \times 10^{-4}$ Å).

Distanz / Å	O1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4
IAM	1.3498(7)	1.3621(7)	1.4368(7)	1.3481(8)
HAR	1.3488(4)	1.3616(4)	1.4368(4)	1.3494(4)
ReCrystal	1.3488(6)	1.3623(6)	1.4336(6)	1.3480(6)
Theorie	1,3501(3)	1,3649(3)	1,4399(3)	1,3537(3)
Distanz / Å	C4-O1	C2-C5	C5-O2	C1-H1
IAM	1.3779(8)	1.4490(6)	1.2173(8)	1.030(14)
HAR	1.3740(4)	1.4492(4)	1.2152(4)	1.066(7)
ReCrystal	1.3742(7)	1.4495(6)	1.2124(6)	1.082(11)
Theorie	1,3704(3)	1,4635(3)	1,2129(3)	1,0766(3)
Distanz / Å	C3-H3	C4-H4	C5-H5	
IAM	1.004(17)	0.946(13)	1.074(18)	
HAR	1.073(7)	1.064(7)	1.099(8)	
ReCrystal	1.086(11)	1.090(10)	1.096(12)	
Theorie	1,0759(3)	1,0751(3)	1,1048(3)	



ReCrystal*

HAR

Abbildung 71: ORTEP der Molekül-Geometrien aus der ReCrystal-Verfeinerung (1. IAM/shelxL + 2. ReCrystal / CRYSTAL17 / POB-TZVP / B3LYP / XD2006) und HAR (def2-TZVPP / B3LYP / NoSpherA2), zusätzlich werden die Mittelwerte der Bindungslängen gezeigt.

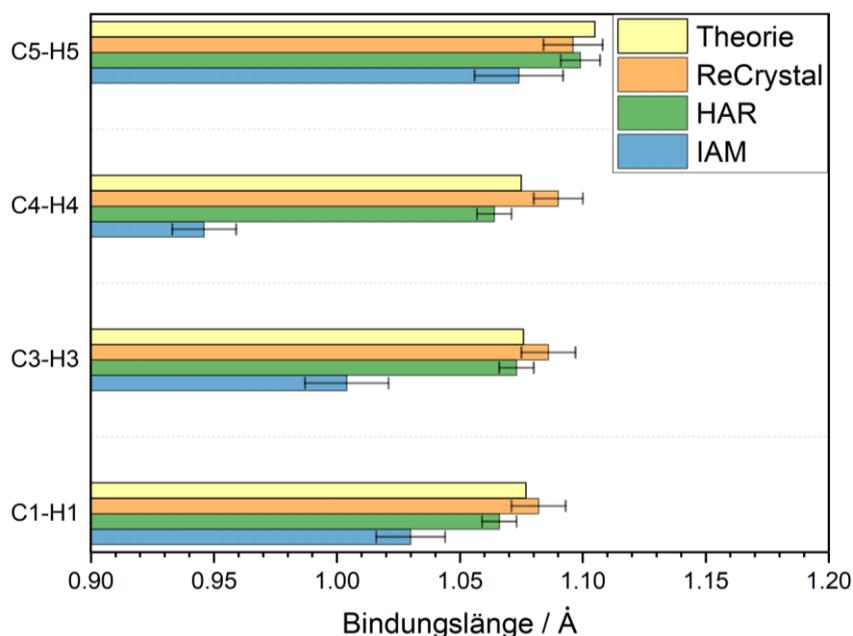


Abbildung 72: C-H-Bindungslängen mit Standardabweichung in 3-Furancarboxaldehyd; IAM: olex2.refine, HAR: ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP, NoSpherA2; ReCrystal: CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006; Theorie: ORCA 5.0.3, DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ.

7.5.1.4 2,3-Dihydrofuran

2,3-Dihydrofuran kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 5,5648(4) \text{ \AA}$; $b = 10,5073(7) \text{ \AA}$; $c = 6,8413(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102,686(2)^\circ$). Auch 2,3-Dihydrofuran ist, wie die vorgenannten Beispiele, bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig. Kristalle wurden in einer Kapillare *in situ* auf dem Diffraktometer gezüchtet (DSC im Anhang V). Die Messung wurde bei $100(2) \text{ K}$ mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Für die nachfolgende Verfeinerung des Datensatzes mit dem IAM, HAR, ReCrystal und dem Hansen-Coppens-Multipolmodell werden alle Reflexe bis zu einer Auflösung von $0,47 \text{ \AA}$ verwendet. Der R_{int} beträgt für diese Auflösung $4,35 \%$. Das gemittelte $I/\sigma(I)$ -Verhältnis beträgt $23,49$. Die Redundanz über den gesamten Diffraktionsdatensatz beträgt $10,89$. In der experimentellen Kristallstruktur können intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen O1---C1-H1, O1---C2-H2 und O1---C3-H3a gefunden werden. $19,4 \%$ der Hirshfeld-Fläche sind auf die O-H-Wechselwirkung zurückzuführen (Abbildung 73). Aufgrund der kurzen Kontakte ist zu erwarten, dass die zusätzliche Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen bei der Verfeinerung einen Einfluss auf das Ergebnis haben kann.

Die Qualität der Verfeinerung wird auf Grundlage der Restelektronendichte und der kristallographischen R-Werte beurteilt (Abbildung 75). In der Verfeinerung mit dem IAM wird ein $R_{1\text{all}}$ von $6,05 \%$ und ein $wR2$ von $13,46 \%$ erhalten. ρ_{Gross} beträgt $9,1370$ Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,64 \text{ e\AA}^{-3}$ und $-0,26 \text{ e\AA}^{-3}$. In der anschließenden Verfeinerung mit HAR wird ausschließlich das Molekül in der asymmetrischen Einheit berücksichtigt. Der Basissatz für die Verfeinerung ist def2-TZVPP kombiniert mit DFT/B3LYP. Dadurch reduziert sich der $R_{1\text{all}}$ auf $4,54 \%$ und $wR2$ auf $5,75 \%$. Der Wert von ρ_{Gross} sinkt auf $7,4185$ Elektronen. Die maximale Restelektronendichte wird reduziert auf $0,29 \text{ e\AA}^{-3}$, während die minimale Restelektronendichte weniger beeinflusst wird und bei $-0,27 \text{ e\AA}^{-3}$ liegt.

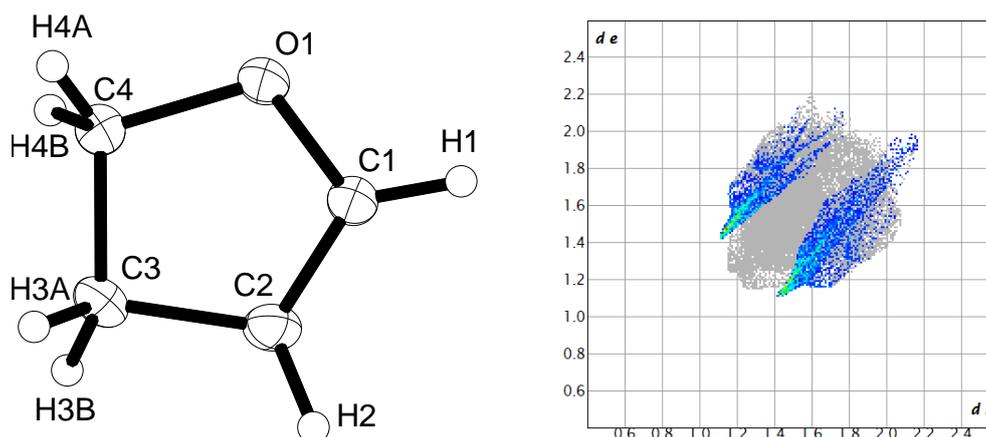


Abbildung 73: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von 2,3-Dihydrofuran erhalten aus der IAM Verfeinerung (olex2.refine⁴); Wasserstoffe isotrop verfeinert; rechts: Fingerplot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farblich markiert sind die O-H/H-O-Abstände zur Hirshfeld-Oberfläche (19,4 %); Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

Die ReCrystal-Verfeinerung wird mit dem Basissatz POB-TZVP und dem Funktional B3LYP durchgeführt. Die ReCrystal-Verfeinerung liefert einen $R1_{all}$ von 5,57 %. Auf die Angabe von $wR2$ wird verzichtet, da XD2006 andere Ausreißerkriterien und ein anderes Gewichtungsschema verwendet als olex2.refine (Werte in Kapitel V). ρ_{Gross} beträgt nach der ReCrystal-Verfeinerung 7,0564 Elektronen. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,32 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Dies stellt gegenüber HAR keine Verbesserung dar (Differenz $\Delta\rho_{HAR-ReCrystal}$ ungefähr $0,03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Die maximale negative Restelektronendichte beträgt $-0,23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In diesem Beispiel ist zu erwähnen, dass ein signifikanter Unterschied in der Verfeinerung von ReCrystal im Vergleich zu HAR/olex2 erzeugt wird, da XD2006 von insgesamt 3760 Reflexen aufgrund des Ausreißerkriteriums nur 2604 Reflexen in die Verfeinerung einbezieht (siehe Gleichung 112). Dies wurde korrigiert, indem das Ausreißerkriterium grundsätzlich ausgeschaltet wurde. Auch bei der Berechnung der Henn-Meindl-Grafik wird ein Ausreißerkriterium angewendet, das sich in diesem Beispiel auf das Ergebnis auswirken würde. Dadurch werden nur 2605 Reflexen zur Auswertung des ReCrystal-Ergebnisses berücksichtigt, so dass eine Vergleichbarkeit der Modelle nicht möglich ist. Aus diesem Grund ist es ratsam, alle Hochwinkelreflexen mit statistisch hoher Ungenauigkeit zu entfernen, um einen Vergleich zwischen HAR und ReCrystal anzustreben oder die Ausreißerkriterien auszuschalten. Bei Betrachtung vom $cc1/2$ und R_{merge} (Abbildung V7, Kapitel V) wird deutlich, dass Reflexe bis $0,57 \text{ \AA}$ in die Verfeinerung einbezogen werden sollten. Höhere Auflösungen genügen den definierten Qualitätskriterien nicht. Wird eine SHEL-Karte bis $0,57 \text{ \AA}$ (SHEL 999 0.57) eingefügt, so beträgt die minimale Restelektronendichte nach der NoSpherA2-Verfeinerung $-0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (2200 Reflexen in der hkl-Datei). Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis von ReCrystal überein, wenn das Ausreißerkriterium eingeschaltet ist. Der Wert von ρ_{Gross} beträgt in diesem Fall nur 3,6686 Elektronen und ist aufgrund der Vernachlässigung einiger statistisch nicht signifikanter Hochwinkelreflexe kleiner. XD2006 bewertet die Qualität des Datensatzes bereits vor der Verfeinerung. Dies ist beim Vergleich der Ergebnisse zu berücksichtigen. Die Ladungsdichtemodelle aus HAR und ReCrystal sind qualitativ sehr ähnlich (Abbildung 74). Beide Modelle berücksichtigen die Deformationsdichte in der Verfeinerung. Am Sauerstoff ist das einsame Elektronenpaar zu erkennen, sowie in den Bindungszentren eine Anreicherung von Elektronendichte.

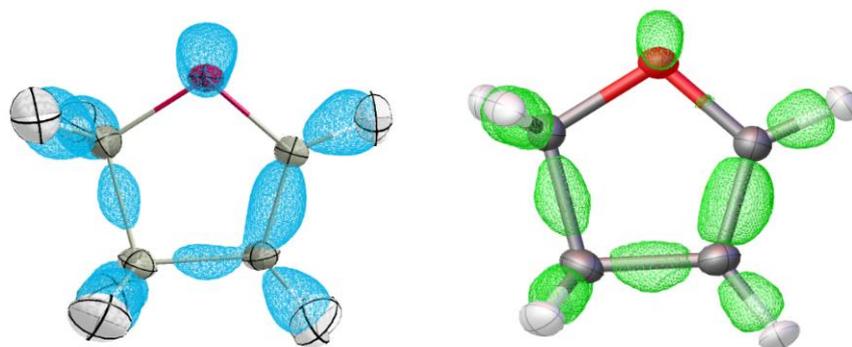


Abbildung 74: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit OLEX2 1.5; Niveau +/- 0,2 eÅ⁻³, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Auf der Grundlage der ReCrystal-Verfeinerung kann eine anschließende Multipolverfeinerung durchgeführt werden. Dazu werden die tMMP, die verfeinerten fraktionellen Koordinaten und die verfeinerten Schwingungen der ReCrystal-Verfeinerung als Startparameter verwendet. Dadurch kann eine weitere Reduktion der Restelektronendichte im Vergleich zur ReCrystal-Verfeinerung erzielt werden. ρ_{Gross} beträgt nun 6,5636 Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt 0,18 eÅ⁻³ und -0,17 eÅ⁻³. Der R1_{all} beträgt nach der Multipolverfeinerung 5,01 %. In den Verfahren HAR und ReCrystal werden für dieses Beispiel insgesamt 100 Parameter verfeinert. Für die Multipolverfeinerung wurden insgesamt 216 Parameter in die Verfeinerung mit einbezogen. In der Verfeinerung mit HAR und ReCrystal werden die Wasserstoffatome harmonisch anisotrop verfeinert und in der Verfeinerung mit dem IAM isotrop. Die ORTEP-Darstellung von 2,3-Dihydrofuran mit HAR und ReCrystal zeigt, dass mit beiden Verfeinerungen eine chemisch nachvollziehbare Geometrie und Schwingungsellipsen erhalten werden (Abbildung 76).

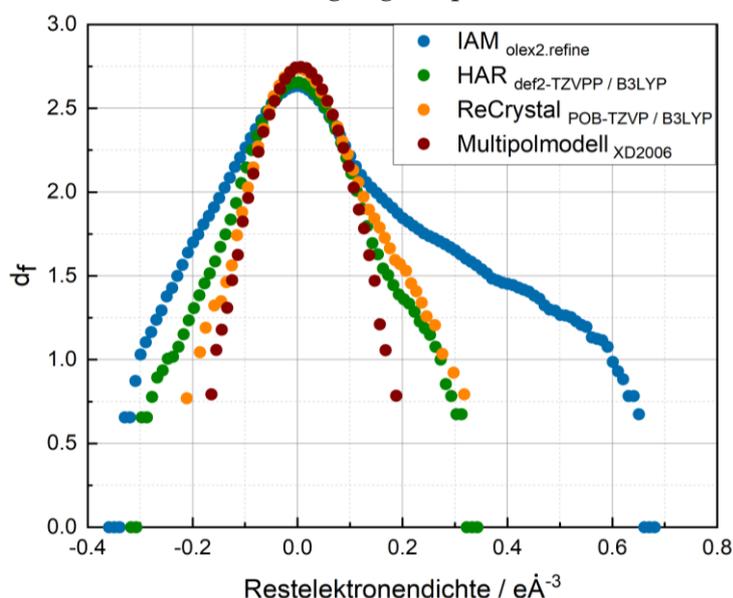


Abbildung 75: Henn-Meindl-Plot der Restelektronendichte für die Ladungsdichtemodelle IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, OLEX 1.5, ORCA 5.0.3), ReCrystal (CRYSTAL17, XD2006) und dem Multipolmodell (XD2006); HAR und ReCrystal Ausgangsgeometrie IAM; Multipolmodell Ausgangsgeometrie und -parameter aus ReCrystal, Auflösung 0,47 Å.

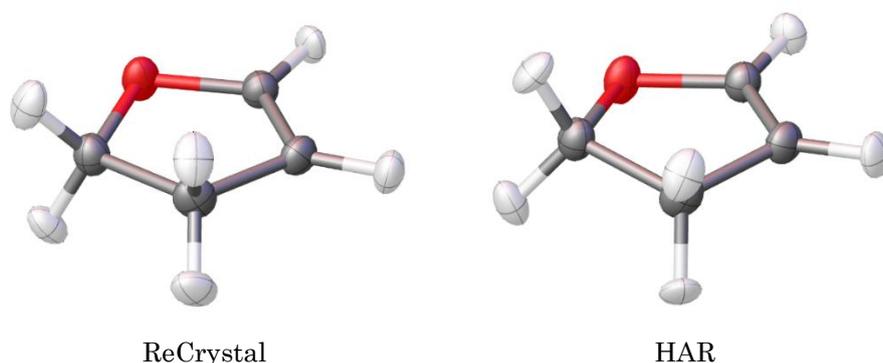


Abbildung 76: ORTEP von 2,3-Dihydrofuran aus der Verfeinerung mit HAR (ORCA 5.0.3, OLEX2 1.5, NoSpherA2, def2-TZVPP, B3LYP) und mit ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP), Darstellung der Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitslevel.

Die erhaltenen Bindungsabstände der Geometrien werden anschließend mit den mittels DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ (ORCA 5.0.3) optimierten verglichen (Abbildung 77, Tabelle 16). Das Verfeinerungsergebnis von HAR und ReCrystal unterscheidet sich nicht signifikant. Beide Verfeinerungsergebnisse unterscheiden sich zum IAM insbesondere bezüglich der Wasserstoffpositionen signifikant. Während die C-C- und C-O-Bindungsabstände sich nur um wenige tausendstel Angström unterscheiden, können für die Wasserstoffpositionen Unterschiede von mehreren Pikometern beobachtet werden. Die C-H-Bindungslängen aus HAR und ReCrystal liegen im Rahmen der Standardabweichung im selben Bereich. Lediglich der C3-H3a-Bindungsabstand wird in der ReCrystal-Verfeinerung systematisch im Vergleich zur theoretisch optimierten Geometrie um 0,03 Å und der HAR-Geometrie unterschätzt. Am Beispiel von 2,3-Dihydrofuran kann gezeigt werden, dass mit dem ReCrystal-Multipolmodell-Ansatz Wasserstoffpositionen akkurat bestimmt werden können, vergleichbar mit dem Ergebnis der Verfeinerung mit HAR.

Tabelle 16: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 4.2.1, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP). Als Referenz werden Bindungsabstände aus einer theoretisch optimierten Geometrie mit DLPNO-CCSD(T) verwendet (ORCA 5.0.3; cc-pVQZ/cc-pVQZ/C; Max Gradient < 3×10^{-4} Å).

Distanz / Å	O1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4
IAM	1.3714(5)	1.3251(5)	1.5056(6)	1.5296(6)
HAR	1.3680(3)	1.3274(3)	1.5062(3)	1.5308(3)
ReCrystal	1.3671(3)	1.3273(3)	1.5060(4)	1.5309(4)
Theorie	1,3676(3)	1,3339(3)	1,5132(3)	1,5391(3)
Distanz / Å	C4-O1	C1-H1	C2-H2	C3-H3a
IAM	1.4530(5)	0.937(9)	1.006(10)	0.989(10)
HAR	1.4502(3)	1.081(4)	1.074(4)	1.101(4)
ReCrystal	1.4498(3)	1.073(5)	1.067(5)	1.057(6)
Theorie	1,4473(3)	1,0790(3)	1,0773(3)	1,0900(3)
Distanz / Å	C3-H3b	C4-H4a	C4-H4b	
IAM	0.984(10)	0.896(9)	1.028(11)	
HAR	1.078(5)	1.091(5)	1.088(5)	
ReCrystal	1.099(5)	1.076(6)	1.082(5)	
Theorie	1,0936(3)	1,0925(3)	1,0874(3)	

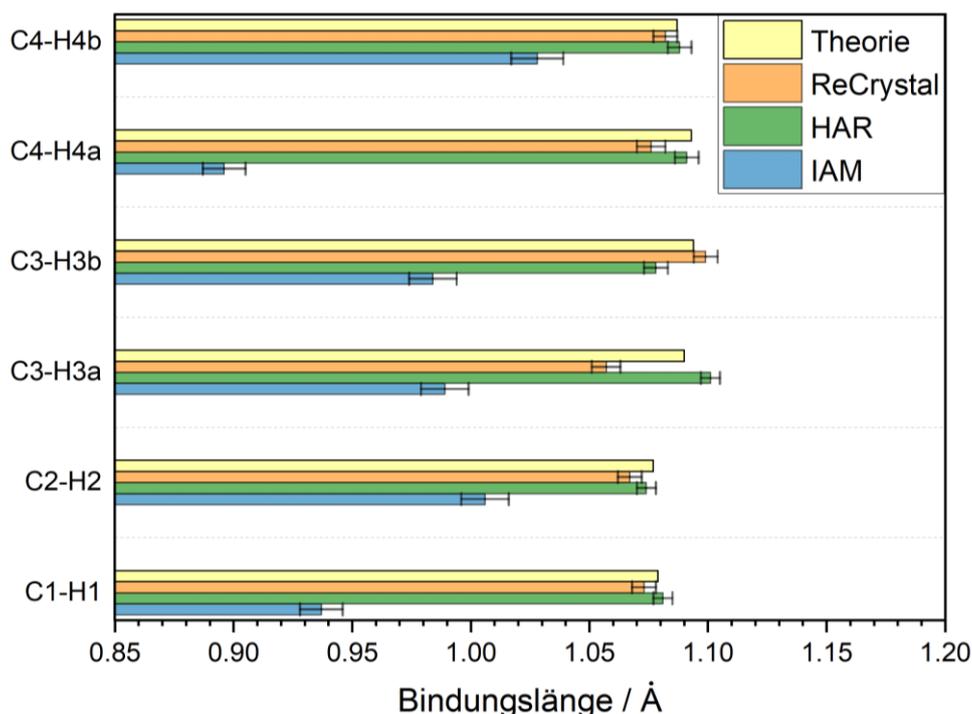


Abbildung 77: C-H-Bindungslängen in 2,3-Dihydrofuran; IAM: olex2.refine, HAR: ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP, NoSpherA2; ReCrystal: CRYSTAL17, POB-TZVP/B3LYP, XD2006; Theorie: ORCA 5.0.3, DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ.

7.5.2. Verfeinerung von Kristallstrukturen mit ausgeprägten intermolekularen Wasserstoffbrücken mit ReCrystal

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Mbit-Verfeinerung die Deformation der statischen Elektronendichte verursacht durch intramolekulare chemische Bindungen akkurat beschreiben kann. Das erhaltene Ladungsdichtemodell beschreibt die dynamische Elektronendichte präzise und es wird ein systematisch besseres Strukturmodell erhalten. Die erhaltenen Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus der Verfeinerung mit Hirshfeld-Atomen. Die Bedeutung vollperiodischer DFT konnte mit Hilfe dieser Beispiele jedoch nicht eindeutig quantifiziert werden. Im Nachfolgenden Kapitel wird die Bedeutung intermolekularer Wechselwirkungen, insbesondere die der Wasserstoffbrückenbindungen, in der kristallographischen Verfeinerung untersucht. ReCrystal ist ein Code, der primär für diesen Zweck konstruiert wurde. Dazu werden Moleküle ausgewählt, die aufgrund ihrer Wasserstoffbrücken-Donor- und -Akzeptor-Eigenschaften eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen im kristallinen Zustand aufweisen (Abbildung 78).

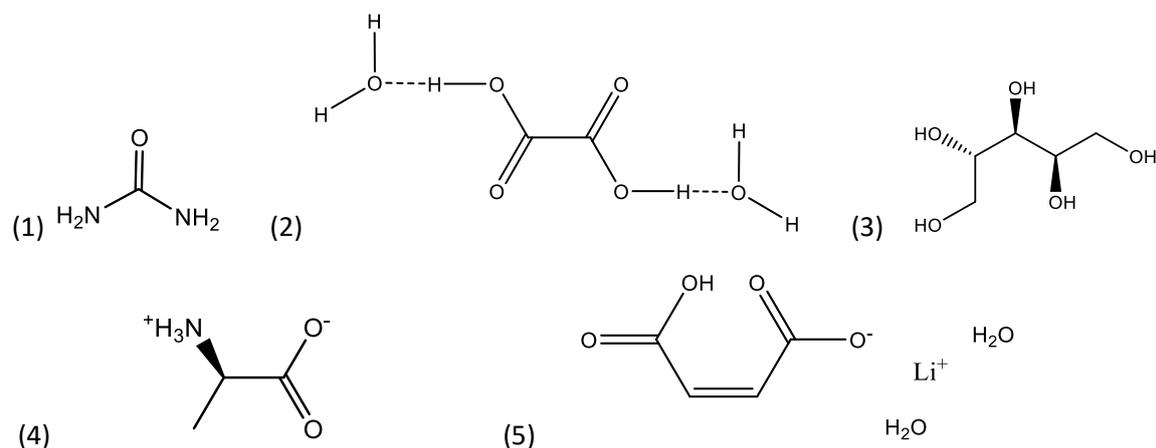


Abbildung 78: Lewis Strukturen der in Kapitel 7.5.2 verfeinerten Kristallstrukturen; (1) Harnstoff; (2) α -Oxalsäure-Dihydrat, (3) Xylitol, (4) L-Alanin, (5) Li-Wasserstoffmaleat (LiHM).

7.5.2.1 Harnstoff

Harnstoff kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P-4_21m$ ($a = b = 5,578 \text{ \AA}$, $c = 4,686 \text{ \AA}$). Die folgende Analyse basiert auf zwei bereits publizierten Datensätzen aus einem Neutronen- und Röntgenbeugungsexperiment (Neutronenbeugung (Swaminathan et al., 1984)²²⁶: CCDC-1278498; Röntgenbeugung (Birkedal et al., 2004)²²⁵: CCDC-1047783). Die Wasserstoffbrücken im Harnstoff-Molekülkristall haben einen signifikanten Einfluss auf die Molekülsymmetrie. Im isolierten Zustand weist das Molekül eine nicht planare C_2 -Symmetrie auf, während im Molekülkristall eine C_{2v} -Symmetrie gefunden wird.²⁴⁷ Die planare Geometrie im Festkörper ist aufgrund der Wasserstoffbrücken stabiler. Dies konnte durch den Vergleich von theoretischen Berechnungen im Festkörper und in der Gasphase erklärt werden.^{248, 249} Im isolierten Molekül ist das Stickstoffatom sp^3 -hybridisiert, weshalb die Wasserstoffe aus der Ebene kippen. Intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren dagegen die in der Gasphase instabile planare Geometrie. Harnstoff kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P-4_21m$ (Nr. 113 in den Tabellen der IUCr, Vol. A). Jedes Atom des Moleküls befindet sich auf einer speziellen Lage, sodass sich nur $\frac{1}{4}$ des Moleküls in der asymmetrischen Einheit befindet. Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene und entlang der $C=O$ Bindung verläuft eine zweizählige Drehachse. In der Kristallstruktur des Harnstoff-Molekülkristalls liegt ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk vor (Abbildung 79). Alle Wasserstoffbrücken liegen in den Ebene (110) und (1-10). In der ersten Sphäre gehen vom Sauerstoff vier Wasserstoffbrücken zu drei benachbarten Molekülen. Von jedem NH-Wasserstoff geht jeweils eine Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten Sauerstoffatom. Erwartungsgemäß kann die Elektronendichte im Harnstoffkristall nicht durch die Berechnung eines isolierten Moleküls vollständig dargestellt werden. Zwei Ansätze, der theoretischen Rekonstruktion der Ladungsdichte in der asymmetrischen Einheit, werden hier vorgestellt. ReCrystal, dessen Beschreibung bereits im vorherigen Kapitel intensiv behandelt wurde, und die Berechnung eines Kristallfragments im Rahmen der HAR. Im Prinzip sollten die beiden Ansätze ununterscheidbar werden, wenn das Fragment im HAR ausreichend groß gewählt wird.

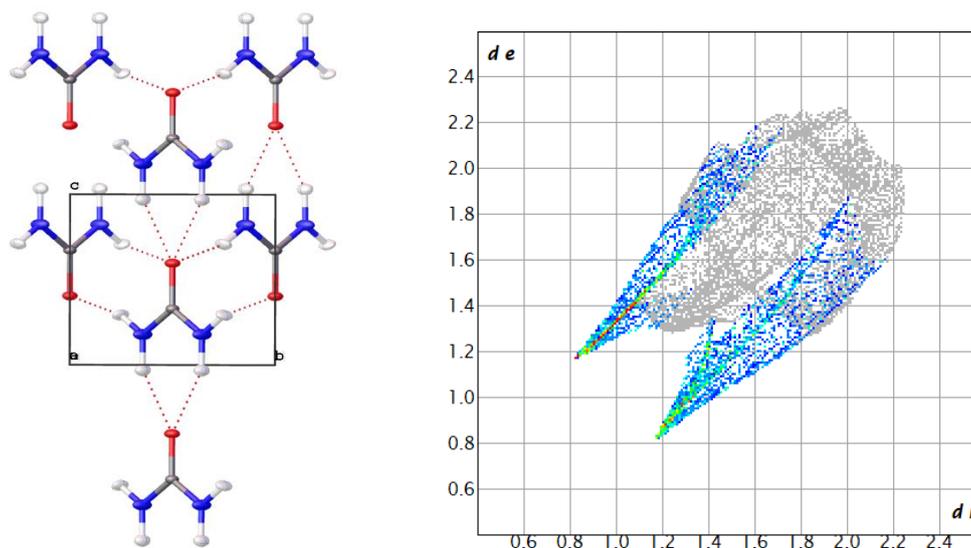


Abbildung 79: links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der a-Achse von Harnstoff; Wasserstoffbrückenbindungen werden durch gepunktete Linien gekennzeichnet; Sauerstoff: rot; Stickstoff: blau, Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß; Darstellung mit OLEX2⁴; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig O-H/H-O-Abstand (36,4 % der Gesamtoberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

Die Berücksichtigung der intermolekularen Wasserstoffbrücken im Harnstoffkristall, hat einen signifikanten Einfluss auf die Bindungslänge der N1-Ha/b-Bindung. Dies kann über die Verfeinerung mit HAR illustriert werden. HAR bedient sich einer Berechnung in der Gasphase. Dadurch ist der Kristallograph frei in seiner Entscheidung wie groß das berechnete Fragment ist. Die Verwendung der Wellenfunktion eines isolierten Harnstoff-Moleküls in HAR ergibt einen N-Hb-Bindungsabstand von 0,984(7) Å. Der gemessene Neutronenbindungsabstand beträgt 1,005(1) Å. Durch die Verwendung der Wellenfunktion, in der alle primären intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen Berücksichtigung finden, wird ein N-Hb-Bindungsabstand von 1.008(7) Å erhalten. Eine weitere detaillierte Beschreibung der HAR mit periodischen Wellenfunktionen wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben und der Einfluss der Wasserstoffbrücken diskutiert.^{34, 35} Durch die iterative multipolbasierte Verfeinerung des Harnstoff-Molekülkristalls mit ReCrystal werden zu kurze Wasserstoff-Bindungsabstände erhalten. So beträgt der Abstand N-Hb 0,960(5) Å und der Abstand N-Ha 0,977(4) Å. Die automatisierte Anwendung der tMMP in XD2006 zur Bestimmung der Wasserstoffkoordinaten stößt aufgrund der speziellen Lagen der Atome in diesem Beispiel wahrscheinlich an ihre Grenzen. Aus diesem Grund wurden die Koordinaten aus der HAR-Verfeinerung übernommen, welche den Neutronen-Bindungsabständen im Rahmen der Standardabweichungen entsprechen. Die Anwendung von ReCrystal* mit festen Koordinaten kann sich in der Analyse der Restelektronendichte in der Henn-Meindl-Darstellung behaupten (Abbildung 80). So beträgt ρ_{Gross} in der IAM Verfeinerung 3,2845 Elektronen. Dieser Wert kann durch die Verwendung der Wellenfunktion des isolierten Moleküls in HAR (def2-TZVPP/B3LYP) reduziert werden auf 2,2636 Elektronen. Bei Verwendung dieser Koordinaten und der Anwendung der Multipolparameter aus ReCrystal wird ein ρ_{Gross} von 1,9521 Elektronen (1,4937 Elektronen wenn sigobs auf XD default, siehe Kapitel 7.3.1.5) erhalten. Werden die Multipolparameter aus der ReCrystal Berechnung frei verfeinert wird ein ρ_{Gross} von 1,6873 Elektronen (1,2183 Elektronen wenn

sigobs auf XD-default) erhalten. Die Deformationsdichte der beiden Ladungsdichtemodelle HAR und ReCrystal sind qualitativ betrachtet ähnlich (Abbildung 81).

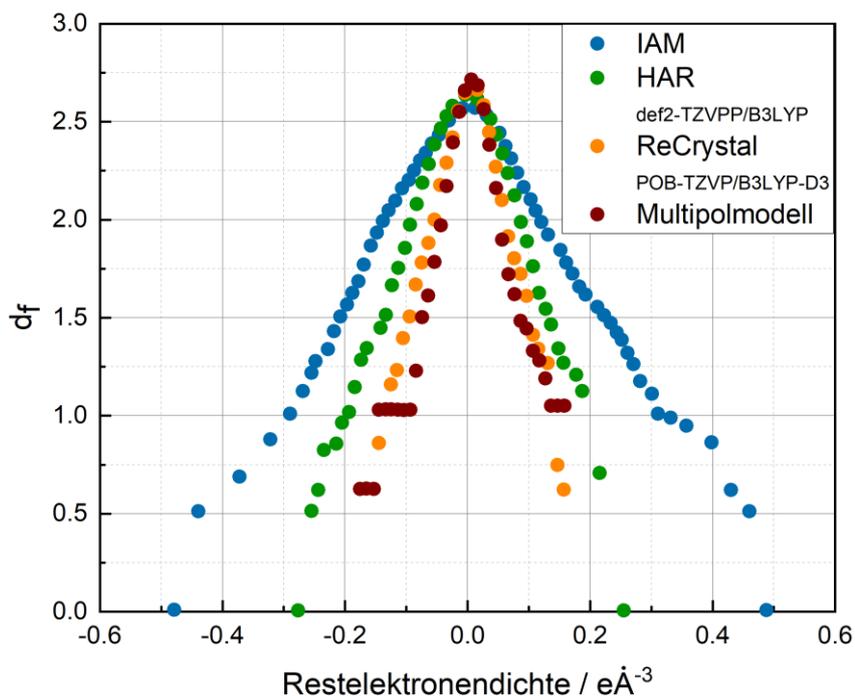


Abbildung 80: Henn-Meindl-Darstellung der Restelextronendichte nach Verfeinerung mit dem IAM, HAR (ORCA 5.0.3; def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal* (Crystal17; POB-TZVP, B3LYP-D3) und dem Multipolmodell; Berücksichtigung der Deformationsdichte verbessert das Verfeinerungsergebnis.

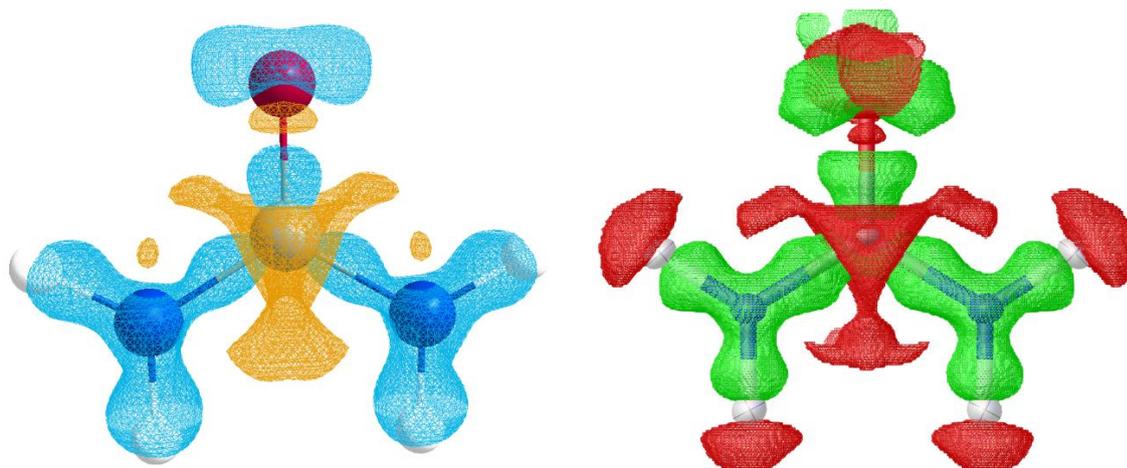
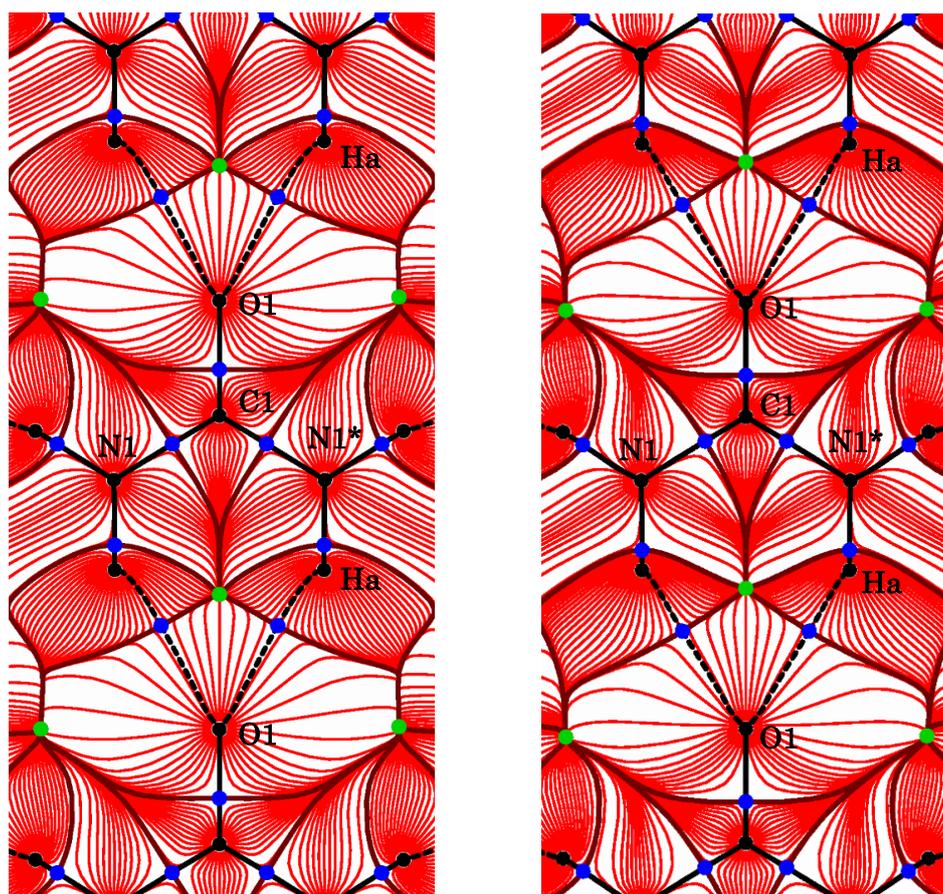


Abbildung 81: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit OLEX2 1.5; Niveau +/- 0,1 eÅ³, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Die verwendeten Ladungsdichtemodelle HAR, ReCrystal und das Multipolmodell unterscheiden sich in der Beschreibung der statischen Elektronendichte. Dies zeigt sich insbesondere, wenn die Elektronendichte mit QTAIM genauer betrachtet wird (Abbildung 82). In Abbildung 82 werden Bindungspfade, kritischen Punkte, sowie die Trajektorien der Elektronendichte in der Molekül-Ebene dargestellt. Aus dieser Analyse geht hervor, dass die statischen Elektronendichten, die aus der experimentellen Untersuchung der Ladungsdichte mit dem Multipolmodell und aus der Verfeinerung mit ReCrystal gewonnen wurden, eine signifikante Ähnlichkeit aufweisen. Der Verlauf der intramolekularen Bindungspfade ist in beiden Darstellungen identisch. Auch die Position der kritischen Punkte ist in beiden Analysen qualitativ betrachtet sehr ähnlich. Es können insgesamt nur leichte Unterschiede beobachtet werden. Die Bindungspfade zur intermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen O1 und Ha unterscheiden sich sichtbar im Verlauf. So ist der Pfad aus der ReCrystal-Verfeinerung leicht gekrümmt im Vergleich zur freien Multipolverfeinerung. Diese qualitativen Beobachtungen sind in der Analyse der kritischen Punkte quantifizierbar (siehe Tabelle 17.). Dort wird ersichtlich, dass beide Modelle, die experimentelle Ladungsdichte und ReCrystal, sehr ähnliche Ladungsdichtemodelle liefern. Die intermolekularen Wasserstoffbrücken, werden in beiden Modellen durch Bindungskritische Punkte beobachtet.



ReCrystal

freies Multipolmodell

Abbildung 82: QTAIM-Analyse der Elektronendichte einer Crystal17 Rechnung mit XDPROP; Darstellung der Trajektorien (rot), Basin-Pfade (braun), Bindungspfad (schwarz, getrichelt für intermolekulare Ww.), BCP (blau), RCP (grün); Intermolekulare Wasserstoffbrücken werden durch Bindungspfad und kritischen Punkt zwischen Molekülen (O1-Ha) sichtbar.

Für die quantitative Analyse der beiden Ladungsdichtemodelle werden die Bindungskritischen Punkte der statischen Elektronendichte aus der ReCrystal-Verfeinerung und der Multipolverfeinerung miteinander verglichen. Die Schwingung der Atome wurde harmonisch anisotrop behandelt. Die Werte der statischen Elektronendichte am BCP ρ_{CP} der intramolekularen chemischen Bindungen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Für die C-N und C-O-Bindungsachse unterscheiden sich die Werte von ρ_{CP} weniger als $0,01 \text{ e}\text{\AA}^3$. In beiden Fällen sind die Unterschiede der Dichtewerte weniger als 1 % vom absoluten Wert. Die Bindungsdichte am kritischen Punkt entlang der beiden N-H-Bindungsachsen unterscheiden sich in beiden Fällen um circa $0,2 \text{ e}\text{\AA}^3$. Die Länge der Bindungspfade ist in allen Fällen identisch. Der Wert der Elektronendichte am BCP, welche einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zugeordnet werden kann, kann mit ReCrystal bereits akkurat wiedergegeben werden. Die Werte der Elektronendichte unterscheiden sich im Fall der O-Ha-Wasserstoffbrücke um $0,03 \text{ e}\text{\AA}^3$ und im Fall der O-Hb-Wasserstoffbrücke um $0,004 \text{ e}\text{\AA}^3$. Wie bereits aus Abbildung 82 ersichtlich ist der O-Ha-Bindungspfad in der ReCrystal Verfeinerung um ungefähr einen Pikometer länger als der aus der Multipolverfeinerung bestimmte. Die Krümmung und Ellipsität ϵ an dem BCP befindet sich ebenfalls in einer ähnlichen Größenordnung.

Tabelle 17: Bindungskritische Punkte in der Kristallstruktur von Harnstoff; $\rho_{cp} / \text{e}\text{\AA}^3$; $\nabla^2\rho_{CP} / \text{e}\text{\AA}^{-5}$; $\lambda_{1/2/3} / \text{e}\text{\AA}^{-5}$; erste Zeile: freie Multipolverfeinerung (MM, XD2006, VM Datenbank), zweite Zeile: ReCrystal* (POB-TZVP, B3LYP-D3).

Achse	D / \AA	D ₁ / \AA	D ₂ / \AA	cp	ρ_{CP}	$\nabla^2\rho_{CP}$	λ_1	λ_2	λ_3	ϵ
C1-O1 MM	1,257	0,456	0,801	(3,-1)	2,603	-23,718	-22,045	-21,505	19,833	0,025
ReCrystal	1,257	0,504	0,753	(3,-1)	2,606	-27,003	-22,167	-20,777	15,942	0,067
C1-N1 MM	1,341	0,520	0,821	(3,-1)	2,261	-22,802	-18,638	-15,827	11,663	0,178
ReCrystal	1,342	0,596	0,746	(3,-1)	2,267	-18,692	-19,105	-16,092	16,505	0,187
N1-Ha MM	0,985	0,764	0,221	(3,-1)	2,141	-34,536	-32,038	-31,827	29,329	0,007
ReCrystal	0,985	0,713	0,271	(3,-1)	2,317	-29,958	-30,284	-29,733	30,059	0,019
N1-Hb MM	1,004	0,748	0,256	(3,-1)	2,360	-36,901	-33,244	-31,060	27,403	0,070
ReCrystal	1,005	0,729	0,276	(3,-1)	2,241	-28,793	-29,775	-28,001	28,983	0,063
O1-Ha MM	2,079	1,278	0,801	(3,-1)	0,148	1,412	-0,732	-0,581	2,725	0,260
ReCrystal	2,087	1,297	0,790	(3,-1)	0,116	1,636	-0,577	-0,429	2,641	0,345
O1-Hb MM	2,020	1,299	0,721	(3,-1)	0,132	1,567	-0,679	-0,626	2,872	0,085
ReCrystal	2,020	1,288	0,732	(3,-1)	0,136	1,542	-0,702	-0,657	2,901	0,070

7.5.2.2 α -Oxalsäure-Dihydrat

α -Oxalsäure-Dihydrat kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 6,0872(5)$ Å, $b = 3,4937(3)$ Å, $c = 11,8192(10)$ Å; $\beta = 103,861(3)$ °). Die Ladungsdichte der Kristallstruktur wurde bereits im Jahr 1980 von *E. D. Stevens* und *P. Coppens* veröffentlicht.²⁵⁰ Der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Ladungsdichte im Kristall wurde in der Veröffentlichung von *M.P.C.M. Krijn et al.* 1988 theoretisch analysiert.²⁵¹ Im Zusammenhang mit Verfeinerungsmethoden wie XCW und HAR wird die Kristallstruktur in der Literatur intensiv diskutiert.^{53, 252-254} Für die Verbindung wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Beugungsdaten bei 100(2) K mit einer Auflösung von 0,42 Å und einer durchschnittlichen Redundanz von 14,35 gesammelt, was einen durchschnittlichen $I/\sigma(I)$ von 26,52 ergibt. Der Datensatz wurde mit Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Positionen der Wasserstoffatome sind aus Neutronenbeugungsexperimenten bekannt.²⁵⁴ Über die Hirshfeld-Analyse des Moleküls α -Oxalsäure-Dihydrat ($x, y, z + -x, -y, -z$) wird ersichtlich, dass intermolekulare Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Es können kurze intermolekulare Kontakte zwischen Sauerstoff und Wasserstoffkernen im Bereich von zwei Ångström gefunden werden. Diese Kontakte machen ungefähr 71 % der gesamten Hirshfeld-Oberfläche aus (Abbildung 83). Die Carboxyl-Gruppe und die Wassermoleküle können als Wasserstoffbrücken-Donor und -Akzeptor wirken. Es können zudem intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen zwei Wassermolekülen gefunden werden.²⁵⁵ Auf Grundlage der bisherigen Forschung wurde der Molekülkristall ausgesucht, um mit periodischer DFT im ReCrystal-Programm verfeinert zu werden.

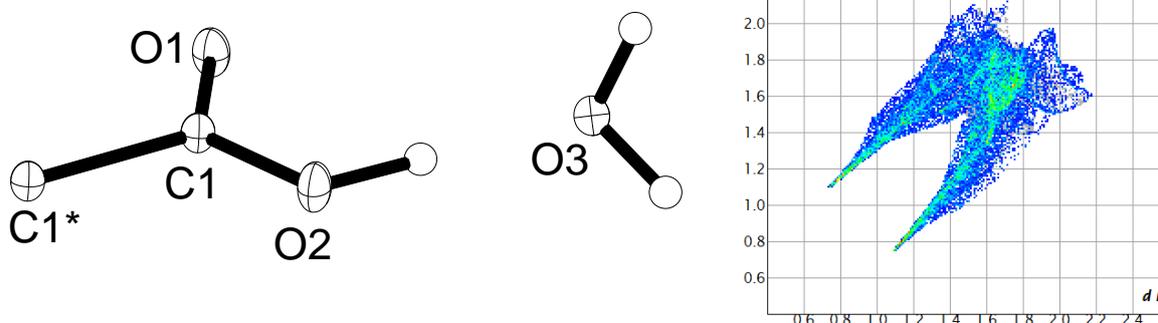


Abbildung 83: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von α -Oxalsäure-Dihydrat erhalten aus der IAM Verfeinerung (olex2.refine⁴); Wasserstoffe isotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴² ($x,y,z + -x,-y,-z$), farbig O-H/H-O (71,9 % der Oberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

Auch in diesem Beispiel kann gezeigt werden, dass die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren ein akkurates Ladungsdichtemodell liefert. Gegenüber der Promoleküldichte des IAM liefern alle drei untersuchten Modelle, HAR, ReCrystal und das Multipolmodell eine schmalere Kurve in der Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte (Abbildung 84). Das IAM ergibt eine ρ_{Gross} von 6,6891 Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima betragen $-0,3258 \text{ eÅ}^{-3}$ und $0,6009 \text{ eÅ}^{-3}$. Diese Werte können durch die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren aus einer Gasphasen-Berechnung signifikant reduziert werden. Für die HAR Verfeinerung wird DFT verwendet. Die Orbitalbasis ist def2-TZVPP mit dem Funktional B3LYP. Der Wert von

ρ_{Gross} beträgt nach der Verfeinerung mit HAR 5,2250 Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima betragen $-0,2497 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $0,2788 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Insbesondere die positive Restelektronendichte konnte signifikant um ungefähr $0,3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ reduziert werden. Die Anwendung von ReCrystal zur Verfeinerung des Datensatzes liefert zu den Ergebnissen aus HAR vergleichbare Werte. ReCrystal bedient sich einer Festkörperrechnung mit CRYSTAL17. Als Orbitalbasis wird POB-TZVP genutzt und das DFT-Funktional B3LYP mit D3 Dispersionskorrektur. Der Wert von ρ_{Gross} beträgt nach der ReCrystal-Verfeinerung 4,7717 Elektronen (3,7589 Elektronen, wenn sigobs auf XD-default; Kapitel 7.3.1.5). Die minimale und maximale Restelektronendichte beträgt $0,2765 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,2287 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Durch die anschließende Anwendung des Multipolmodells kann die Restelektronendichte reduziert werden. Der ρ_{Gross} beträgt 4,2941 Elektronen (3,1978 Elektronen, wenn sigobs auf XD-default). Die Restelektronendichtemaxima betragen $-0,1501 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $0,1901 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

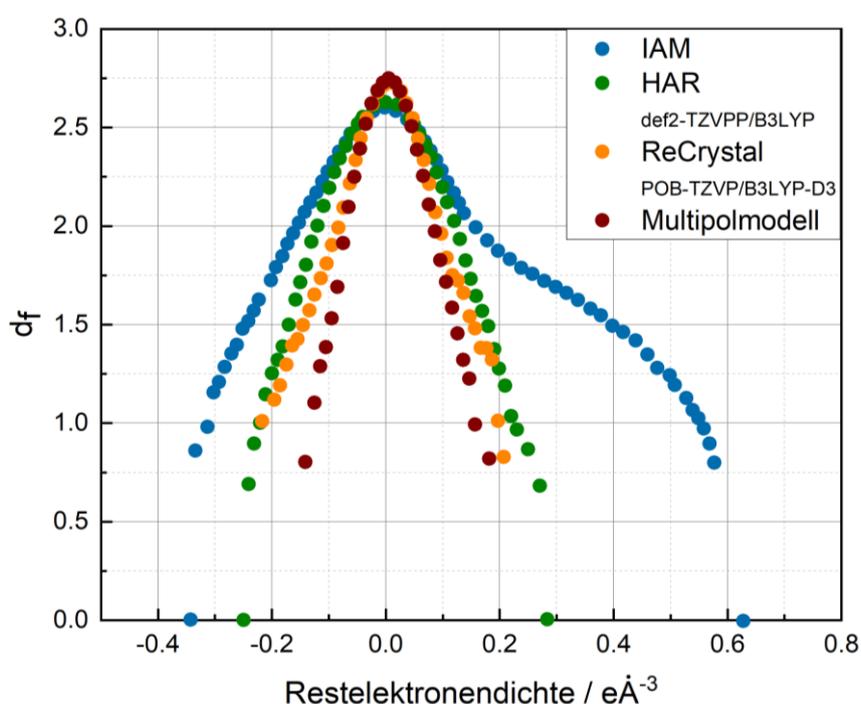


Abbildung 84: Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte für vier verschiedene Ladungsdichtemodelle: IAM (olex2.refine), Hirshfeld-Atom-Verfeinerung (NoSpherA2, ORCA5.0.3, OLEX2 1.5), ReCrystal, Hansen-Coppens-Multipolmodell).

Die Bindungsabstände und die zugehörigen Standardabweichungen werden durch die Verwendung der unterschiedlichen Ladungsdichtemodelle ebenfalls signifikant beeinflusst (Tabelle 18, Abbildung 87). Zur Beurteilung der Röntgenbeugungsergebnisse wird eine Geometrie aus der Literatur, erhalten mit Neutronenbeugung, als Referenz genommen (CCDC: 930687). Die Positionen der Wasserstoffatome wird durch die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren signifikant um mehrere Pikometer verändert. Dadurch wird der systematische Unterschied zu den Bindungsabständen aus der Neutronenbeugung reduziert. ReCrystal liefert im Vergleich zur HAR ähnliche Bindungsabstände. Ausschließlich der Abstand zwischen O2-H2 weicht in der ReCrystal-Verfeinerung vom Ergebnis aus HAR und mit Neutronenbeugung signifikant ab. Der erhaltene Bindungsabstand liegt ungefähr vier Pikometer unterhalb des Erwartungswertes aus dem Neutronenbeugungsexperiment.

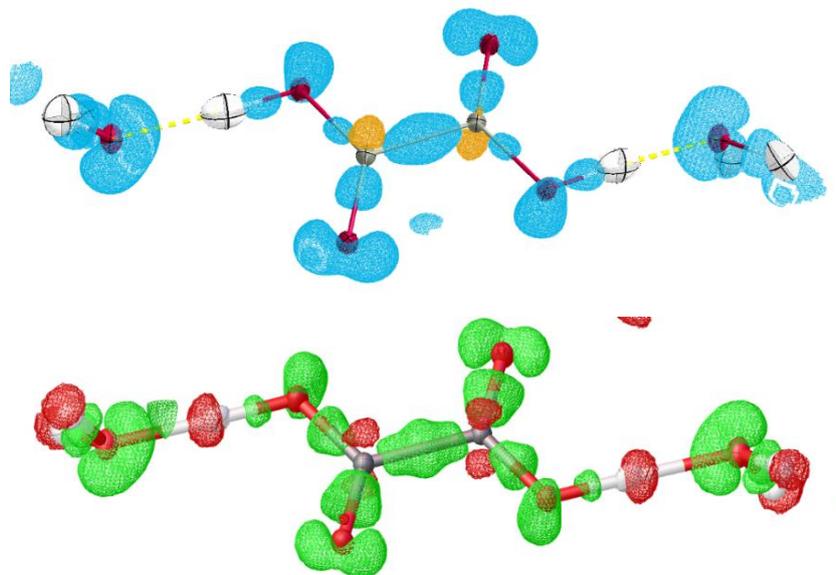


Abbildung 85: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; oben: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; unten: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau +/- 0,2 eÅ⁻³, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

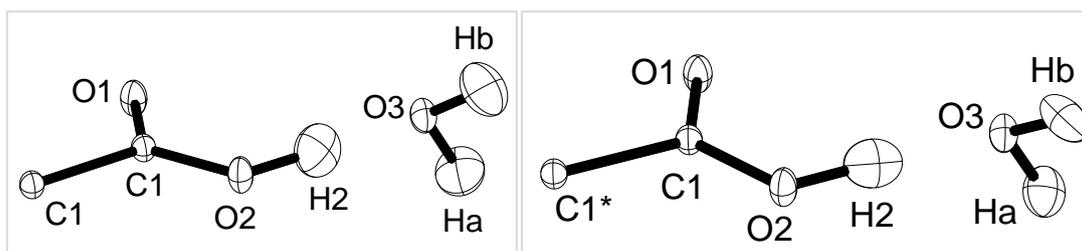


Abbildung 86: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von α -Oxalsäure-Dihydrat nach der Verfeinerung; links: HAR mit ORCA 5.0.3, def2-TZVPP, B3LYP, NoSpherA2; rechts: ReCrystal mit CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3, XD2006.

Die Deformationsdichte der beiden Ladungsdichtemodelle HAR und ReCrystal sind qualitativ betrachtet ähnlich (Abbildung 85). Aus dem ORTEP ist ersichtlich, dass sich der Ellepsoid vom Wasserstoffatom H2 nach der ReCrystal-Verfeinerung von dem Ellepsoid nach der HAR-Verfeinerung unterscheidet. Die Schwindung ist im HAR-Modell stärker entlang der O2-H2-Bindung orientiert (Abbildung 86). Die Auswertung der statischen Elektronendichte aus der Multipolpolverfeinerung und der ReCrystal-Verfeinerung zeigt, dass qualitativ keine signifikanten systematischen Unterschiede gefunden werden können. Die theoretische statische Elektronendichte aus der ReCrystal-Verfeinerung und die experimentelle Dichte aus dem Multipolmodell werden mit QTAIM qualitativ analysiert (Abbildung 88). Die Lage der Trajektorien, Bindungspfade und kritischen Punkte weichen nicht signifikant voneinander ab. Insbesondere stimmt der Verlauf der Trajektorien mit größeren Abstand vom Molekül überein. Die theoretische periodische Elektronendichte aus der Festkörperrechnung berücksichtigt in der Verfeinerung ebenfalls die Elektronendichte benachbarter Moleküle.

7. Festkörperberechnungen in der quantenkristallographischen Verfeinerung

Tabelle 18: Bindungsabstände zu benachbarten Wasserstoffatomen nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3). Als Referenz wird die Geometrie aus der Neutronenbeugung verwendet (CCDC: 930687).

Distanz / Å	C1-O1	C1-O2	C1-C1*	O2-H2
IAM	1,2212(3)	1,2871(3)	1,5427(4)	0,964(10)
HAR	1,22045(18)	1,28572(19)	1,5425(3)	1,065(6)
ReCrystal	1,2195(2)	1,2844(2)	1,5423(2)	1,026(7)
Neutronen	1,224(2)	1,295(2)	1,5457(19)	1,072(3)

Distanz / Å	O3-H3a	O3-H3b		
IAM	0,855(9)	0,887(9)		
HAR	0,953(5)	0,957(5)		
ReCrystal	0,941(4)	0,951(5)		
Neutronen	0,970(3)	0,972(3)		

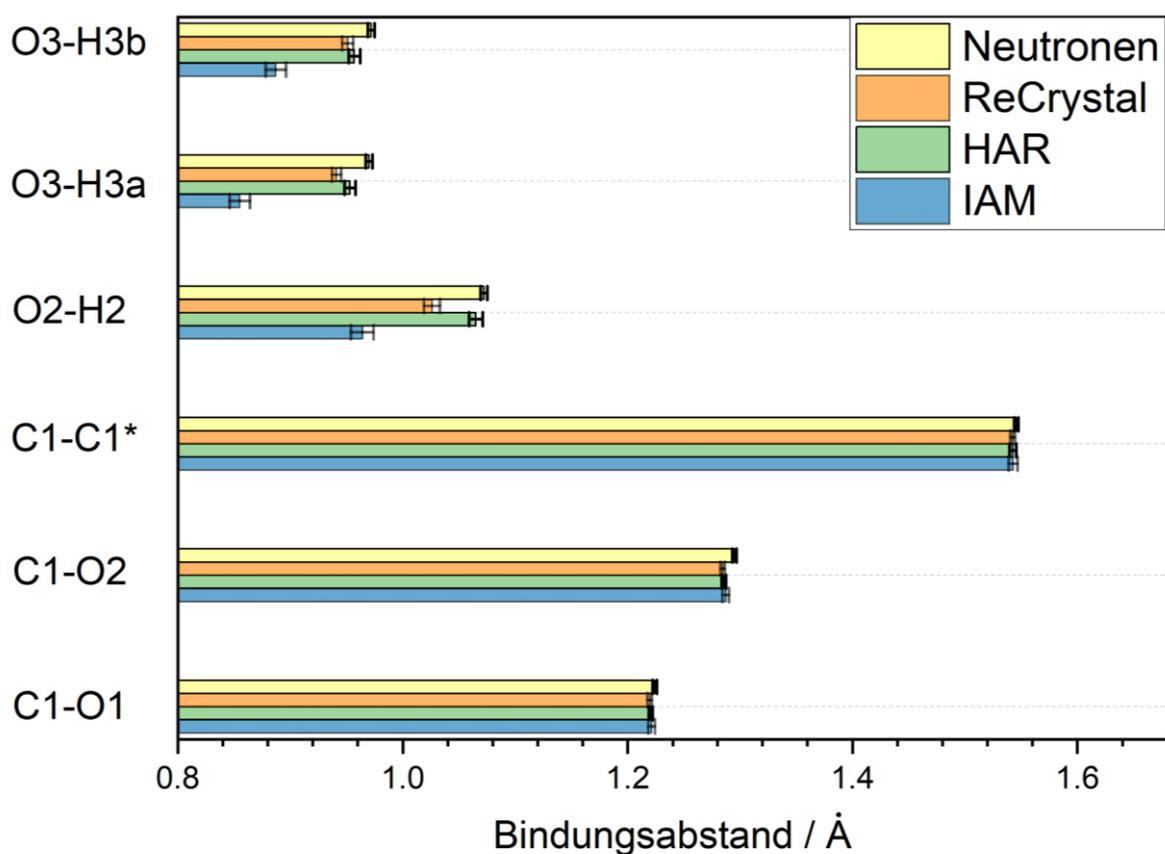
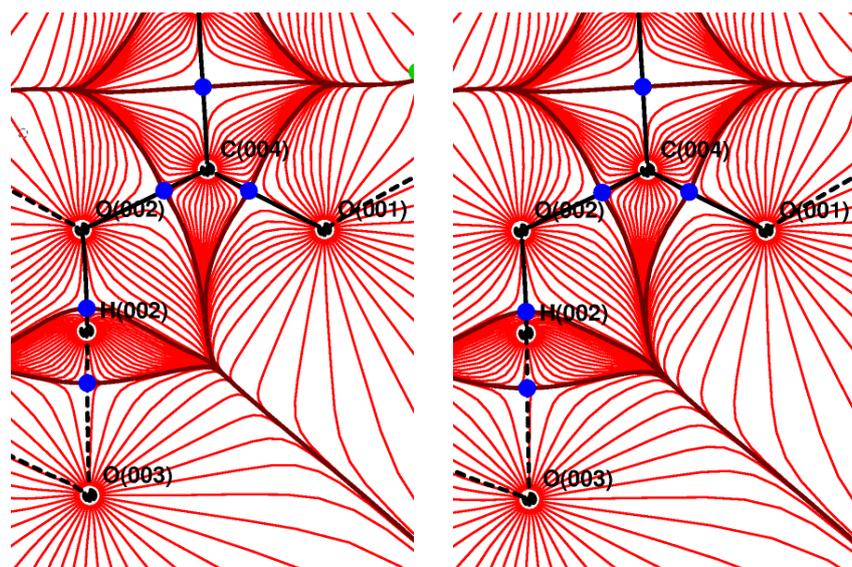


Abbildung 87: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP) und einem Neutronenbeugungsexperiment.



ReCrystal

Multipolmodell

Abbildung 88: QTAIM-Analyse der statischen Elektronendichte aus der ReCrystal-Verfeinerung (nur Schwingungen, Skalierungsfaktor, Koordinaten aus Neutronenbeugung) und der Multipolverfeinerung (Schwingungen, Skalierungsfaktor und Multipolparameter); ReCrystal: POB-TZVP, B3LYP, XD2006; Multipolmodell: XD2006.

7.5.2.3 Xylitol

Der Molekülkristall der achiralen organischen Verbindung Xylitol kristallisiert in der Sohncke-Raumgruppe^{256, 257} $P2_12_12_1$. Die Kristallstruktur wurde erstmals 1969 von *H. S. Kim* und *G. A. Jeffrey* veröffentlicht, die einen Röntgenbeugungsdatensatz mit Cu-K α -Strahlung bestimmen konnten.²⁵⁸ Grundlage dieser Arbeit ist ein hochaufgelöster Datensatz ($d_{\min} = 0,41 \text{ \AA}$), der bereits im Jahr 2004 von *Madsen et al.* publizierte Datensatz zur Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung (CCDC-1432562).²²⁸ Als Referenz wird zudem die von *Madsen et al.* im Jahr 2003 publizierte Struktur aus Neutronenbeugung verwendet (CCDC-223330).²²⁹ In der Kristallstruktur der Verbindung ist ein ausgeprägtes Netzwerk intermolekularer Wasserstoffbrücken erkennbar (Abbildung 89/90). Die fünf Alkoholgruppen des Moleküls fungieren als Wasserstoffbrücken-Donatoren und als Akzeptoren. Die Fingerprint-Darstellung zur Hirshfeld-Oberfläche zeigt deutlich, dass kurze Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur zu beobachten sind. 45,6 % der Oberfläche können kurzen O-H/H-O-Abständen zugeordnet werden. Auch in diesem Beispiel sollen die Auswirkungen der Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen im Ladungsdichtemodell auf die Verfeinerung untersucht werden.

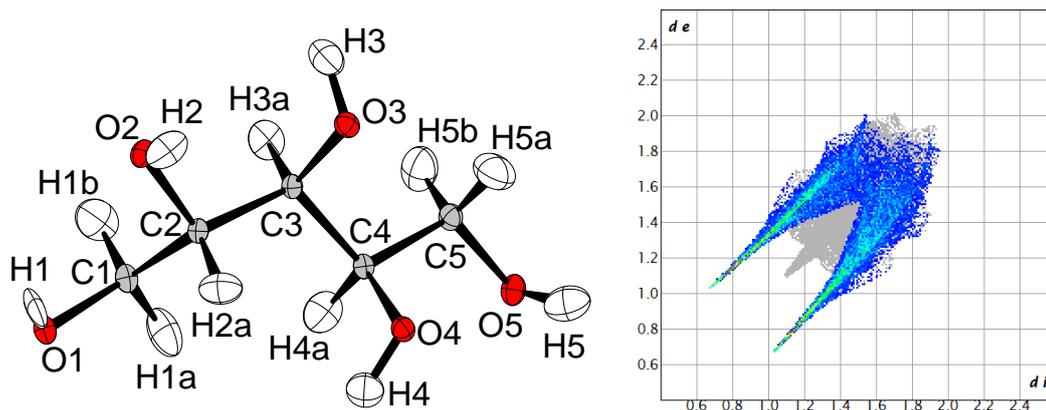


Abbildung 89: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von Xylitol erhalten aus der Verfeinerung mit ReCrystal (POB-TZVP / B3LYP-D3); Wasserstoffe anisotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig O-H/H-O (45,6 % der Oberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

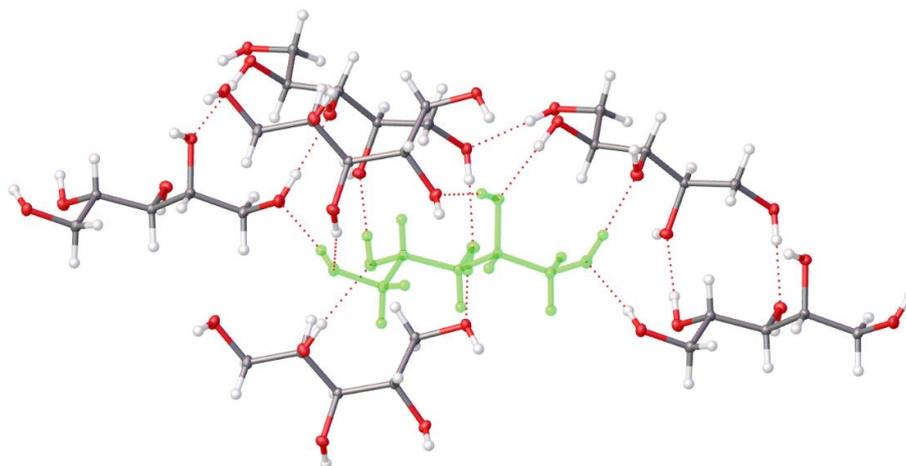


Abbildung 90: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Xylitol (IAM), die intermolekularen Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt, das zentrale Molekül (asymmetrische Einheit) ist grün dargestellt und alle kurzen Kontakte zu den Nachbarmolekülen sind berücksichtigt; Darstellung mit olex2 1.5.

Die Qualität der Ladungsdichtemodelle wird durch die Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte nach der Verfeinerung beurteilt (siehe Abbildung 91). Die Verfeinerung mit dem IAM ergibt eine maximale Restelektronendichte von $+0,31 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} beträgt 15,384 Elektronen. In der Kurve zur fraktalen Analyse ist eine positive Schulter zu erkennen. Durch die Verfeinerung mit asphärischen Atomformfaktoren in HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP, B3LYP) kann die Restelektronendichte nach der Verfeinerung gegenüber dem IAM signifikant reduziert werden. In der Verfeinerung mit HAR wurde ausschließlich das isolierte Molekül innerhalb der asymmetrischen Einheit berechnet. Die Auswirkung der intermolekularen Wasserstoffbrücken auf die statische Elektronendichte wird vernachlässigt. Die maximale Restelektronendichte beträgt nach der Verfeinerung $+0,23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} reduziert sich auf 11,016 Elektronen. Die Kurve der fraktalen Analyse der

Restelektronendichte für die Verfeinerung mit HAR zeigt eine Schulter im positiven Bereich. Dies deutet auf systematisch nicht beschriebene Restelektronendichten hin. Ob dies auf die fehlende Berücksichtigung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist, bleibt offen. Durch die Verfeinerung mit ReCrystal (XD2006, CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3) unter Verwendung periodischer Randbedingungen kann keine Schulter im positiven Bereich der Restelektronendichte in der Henn-Meindl-Analyse gefunden werden. Die Darstellung der Restelektronendichte in der Henn-Meindl-Darstellung ist nach der Verfeinerung mit ReCrystal näherungsweise symmetrisch. Die maximale Restelektronendichte beträgt nach der ReCrystal-Verfeinerung $+0,18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} reduziert sich im Vergleich zum IAM auf 12,585 Elektronen. Die ReCrystal-Verfeinerung führt zu einer signifikanten Verbesserung gegenüber der IAM im Bereich der positiven Restelektronendichte in der asymmetrischen Einheit. Eine Verbesserung gegenüber HAR aufgrund eines deutlich besseren Verfeinerungsergebnisses lässt sich nicht genau durch einen signifikanten Unterschied bestimmen. Beide Methoden beschreiben die Deformationsdichte auf unterschiedliche Weise. Die Berücksichtigung der Ausreißer-Kriterien (Kapitel 7.3.1.5) hat einen signifikanten Einfluss auf die negative Restelektronendichte, sodass ρ_{Gross} 10,390 Elektronen beträgt. Die Verfeinerung des Datensatzes mit dem Multipolmodell, basierend auf den tMMP aus ReCrystal, kann die Restelektronendichtemaxima weiter reduzieren. In der HAR- und ReCrystal-Verfeinerung werden insgesamt 199 Parameter benötigt (pro Atom 9 Parameter, 22 Atome pro Molekül). Bei der Multipolverfeinerung ist die Anzahl der Parameter pro Atom sehr hoch, so dass ohne Berücksichtigung lokaler Symmetrien insgesamt bis zu 467 Parameter verwendet werden. Dadurch kann die maximale und minimale Restelektronendichte weiter reduziert werden auf $0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} beträgt nach der Verfeinerung 9,818 Elektronen.

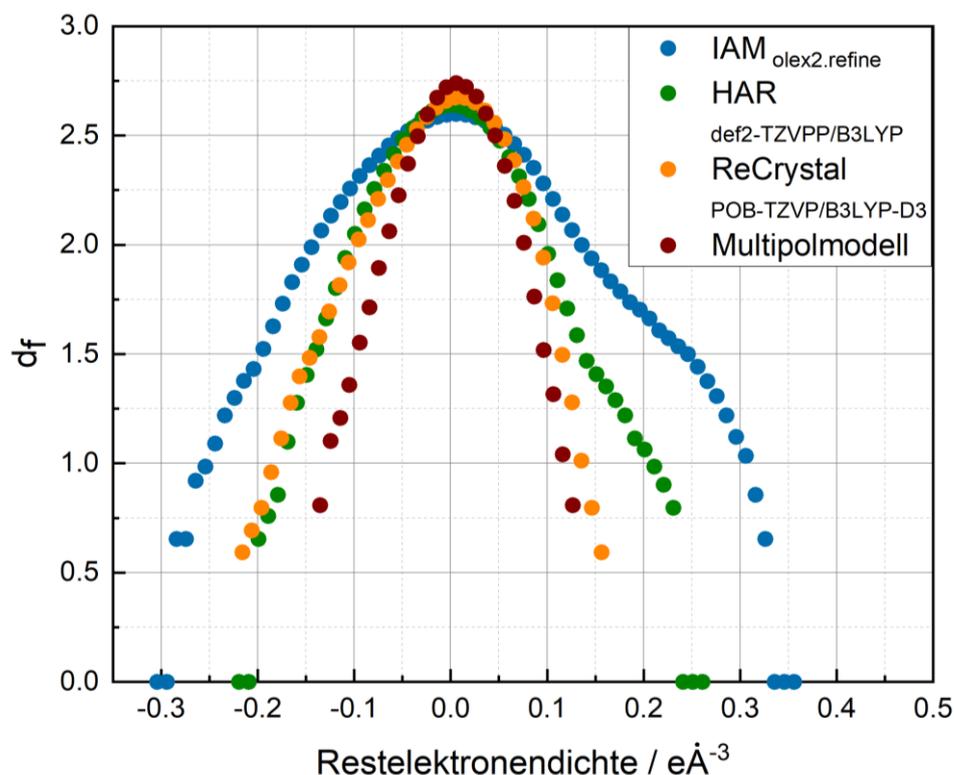


Abbildung 91: Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte für die Verfeinerung mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, OLEX2 1.5), ReCrystal (CRYSTAL17, XD2006) und dem Multipolmodell (XD2006).

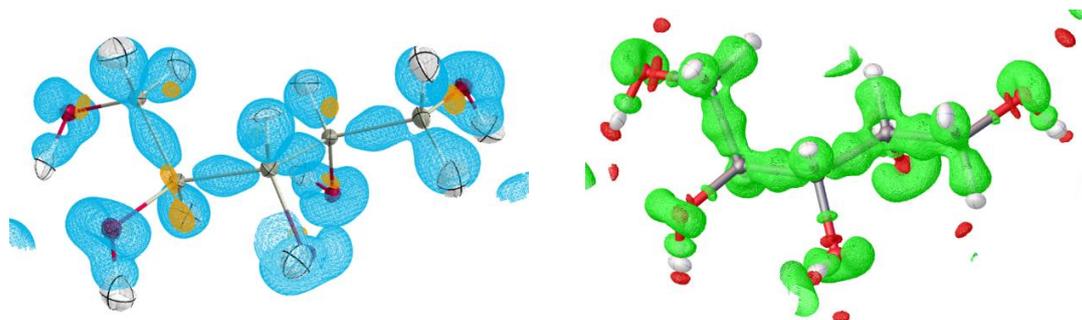


Abbildung 92: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen Modells; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; unten: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Die Deformationsdichte der beiden Ladungsdichtemodelle HAR und ReCrystal sind qualitativ betrachtet ähnlich (Abbildung 92). Die drei Ladungsdichtemodelle IAM, HAR und ReCrystal liefern unterschiedliche Strukturmodelle in Bezug auf atomare Positionen und Schwingungen. Insbesondere die Positionen der Wasserstoffatome werden durch die Verfeinerung mit tMMP oder Hirshfeldatomen signifikant beeinflusst (Abbildung 93/94, Tabelle 19). Im IAM werden die Schwingungen der Wasserstoffatome harmonisch isotrop behandelt, während sie in den Modellen HAR und ReCrystal harmonisch anisotrop behandelt werden. Die C-H-Bindungsabstände sind nach der IAM-Verfeinerung im Mittel um mehr als 10 Pikometer kürzer als die aus dem Neutronenbeugungsexperiment erhaltenen Werte.²²⁹ Der gemittelte Bindungsabstand einer aliphatischen C-H-Bindung beträgt $1,099 \text{ \AA}$.²⁴⁵ Die C-H-Bindungsabstände aus dem IAM liegen zwischen $0,938 \text{ \AA}$ und $0,996 \text{ \AA}$. Durch Verfeinerung mit HAR können C-H-Bindungsabstände bestimmt werden, die deutlich näher am erwarteten Durchschnittswert liegen. Die C-H-Bindungsabstände liegen zwischen $1,077 \text{ \AA}$ und $1,115 \text{ \AA}$. Nach der Verfeinerung mit ReCrystal liegen die C-H-Bindungsabstände in einem Bereich zwischen $1,076 \text{ \AA}$ und $1,103 \text{ \AA}$. Auch die O-H-Bindungsabstände der Alkoholgruppen werden durch die Verfeinerung mit asphärischen Atomformfaktoren signifikant beeinflusst. Der Erwartungswert für eine $C_{sp^3}\text{-O-H}$ -Bindung liegt bei $0,970 \text{ \AA}$.²⁴⁵ Die O-H-Bindungsabstände erhalten aus dem IAM liegen im Bereich zwischen $0,840 \text{ \AA}$ bis $0,885 \text{ \AA}$. Mit der Verfeinerung durch HAR verschiebt sich dieser Bereich zu längeren Bindungsabständen auf $0,941 \text{ \AA}$ bis $0,967 \text{ \AA}$. Die ReCrystal Verfeinerung liefert O-H-Bindungsabstände im Bereich von $0,942 \text{ \AA}$ bis $0,956 \text{ \AA}$. Anhand der Box-Whisker-Auswertung des Neutronenbeugungsexperiments für Xylitol kann gezeigt werden, dass HAR insgesamt die Wasserstoffpositionen am genauesten wiedergeben kann (siehe Abbildung 99). Der maximale Fehler liegt bei $0,04$ bis $0,05 \text{ \AA}$. Die ReCrystal-Verfeinerung liefert einen maximalen Fehler von $0,06 \text{ \AA}$. Die IAM-Verfeinerung liefert einen Fehlerbereich von $0,095 \text{ \AA}$ bis $0,165 \text{ \AA}$. Daraus folgt, dass sowohl HAR und ReCrystal zur Bestimmung von Wasserstoffpositionen geeignet sind. Die Balkendiagramme der Wasserstoffbindungsabstände zeigen, dass sich HAR und ReCrystal in den Fällen O5-H5 (Abbildung 97), C2-H2a und C1-H1b (beide in Abbildung 96) um maximal $0,01 \text{ \AA}$ unterscheiden (alle Diagramme in Abbildung 95 bis 98). Zwischen ReCrystal-Multipolverfeinerung und HAR kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Das Box-Whisker-Diagramm zeigt, dass HAR etwas näher an den Wasserstoffpositionen liegt, die sich aus der Neutronenbeugung ergeben (Abbildung 99). Die maximale Abweichung der ReCrystal-Verfeinerung beträgt $0,06 \text{ \AA}$ und für HAR $0,05 \text{ \AA}$.

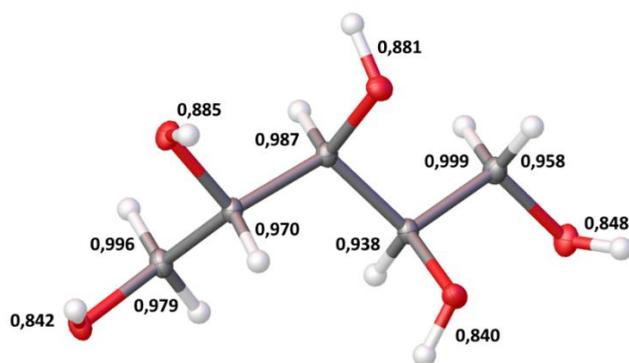


Abbildung 93: ORTEP der Molekülstruktur von Xylitol und der Median der Bindungsabstände, Verfeinerung mit IAM (olex2.refine); Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%.

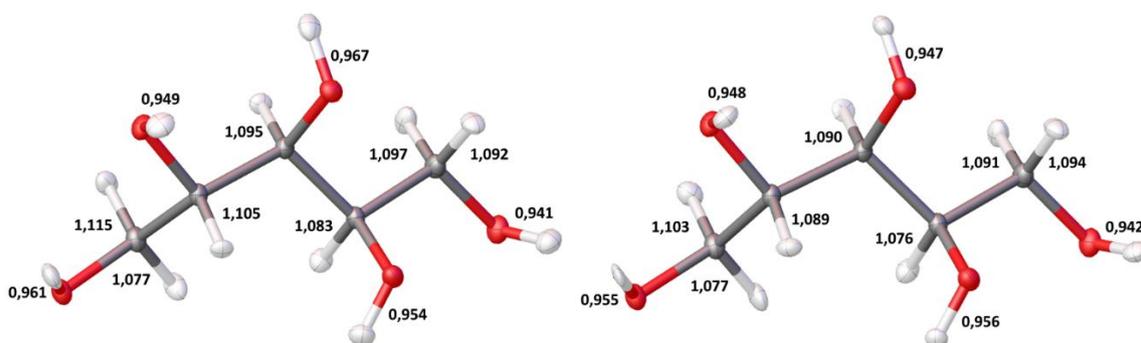


Abbildung 94: ORTEP der Molekülstruktur von Xylitol und der Median der C-H & O-H-Bindungsabstände, links: Verfeinerung HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP / B3LYP, OLEX2 1.5); rechts: Verfeinerung ReCrystal (XD2006, CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3); Ellipsoiden umfassen eine Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 19: Bindungsabstände zu benachbarten Wasserstoffatomen nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 4.2.1, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP). Als Referenz wird die Geometrie aus der Neutronenbeugung verwendet (CCDC: 223330).

Distanz / Å	C1-H1a	C1-H1b	C2-H2a	C3-H3a
IAM	0.979(7)	0.996(6)	0.970(6)	0.987(6)
HAR	1.077(4)	1.115(4)	1.105(3)	1.095(3)
ReCrystal	1.077(5)	1.103(5)	1.089(4)	1.090(4)
Neutronen	1.098(2)	1.109(2)	1.1031(19)	1.1082(18)
Distanz / Å	C4-H4a	C5-H5a	C5-H5b	O1-H1
IAM	0.938(6)	0.958(6)	0.999(7)	0.842(8)
HAR	1.083(4)	1.092(4)	1.097(4)	0.961(5)
ReCrystal	1.076(4)	1.094(5)	1.091(5)	0.955(5)
Neutronen	1.1028(18)	1.106(2)	1.097(2)	0.9960(19)
Distanz / Å	O2-H2	O3-H3	O4-H4	O5-H5
IAM	0.885(7)	0.881(9)	0.840(8)	0.848(8)
HAR	0.949(4)	0.967(5)	0.954(4)	0.941(5)
ReCrystal	0.947(5)	0.948(5)	0.955(5)	0.924(5)
Neutronen	0.978(2)	0.9863(19)	0.970(2)	0.986(2)

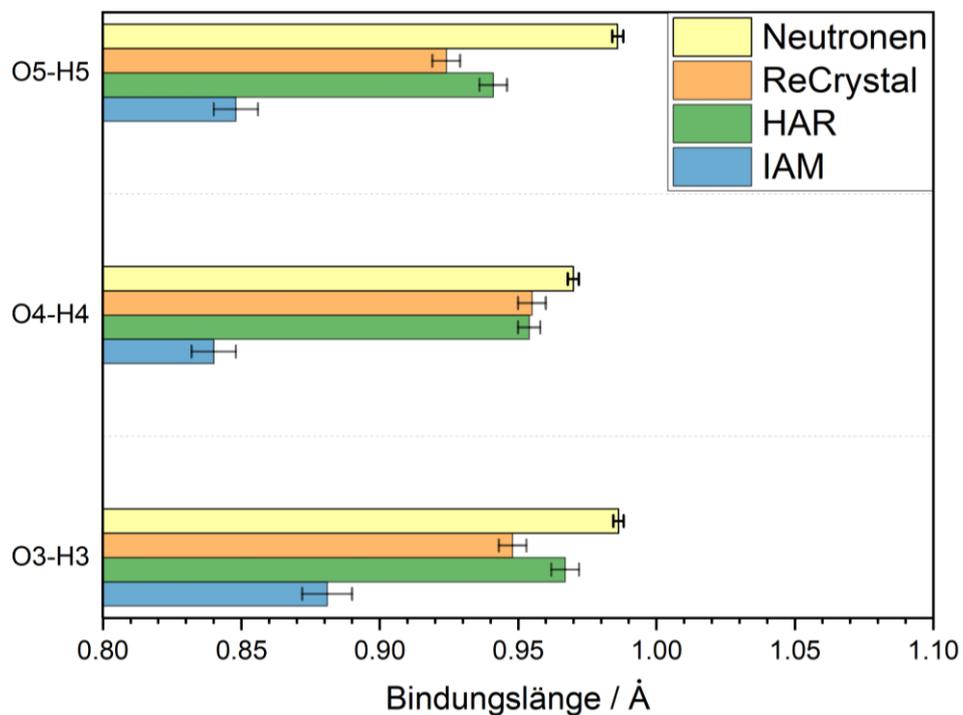


Abbildung 95: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP/D3) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

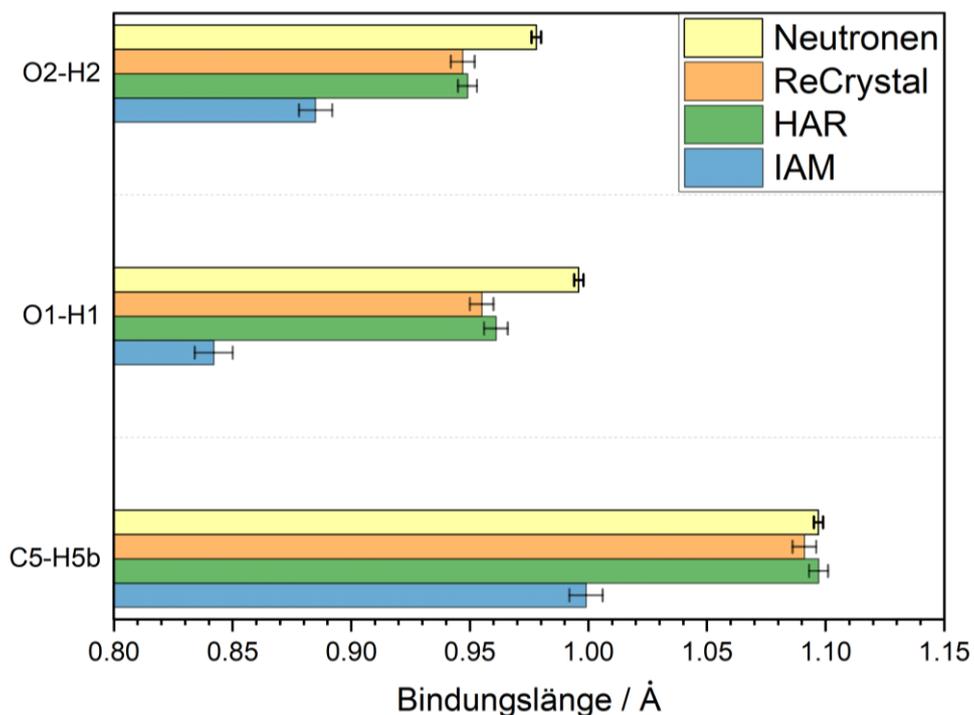


Abbildung 96: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP/D3) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

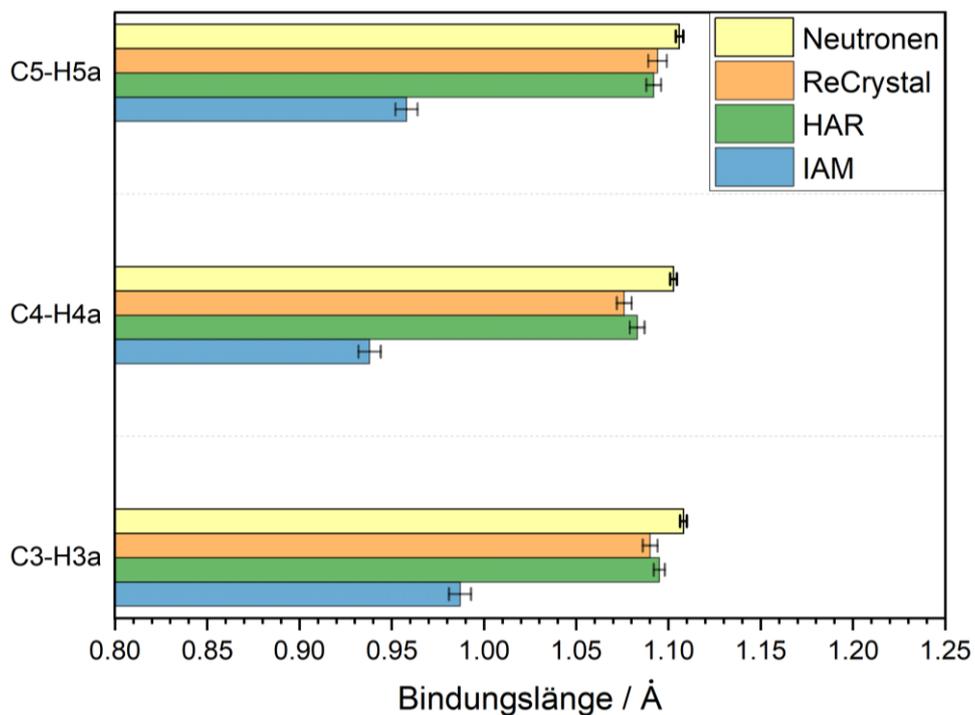


Abbildung 97: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP/D3) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

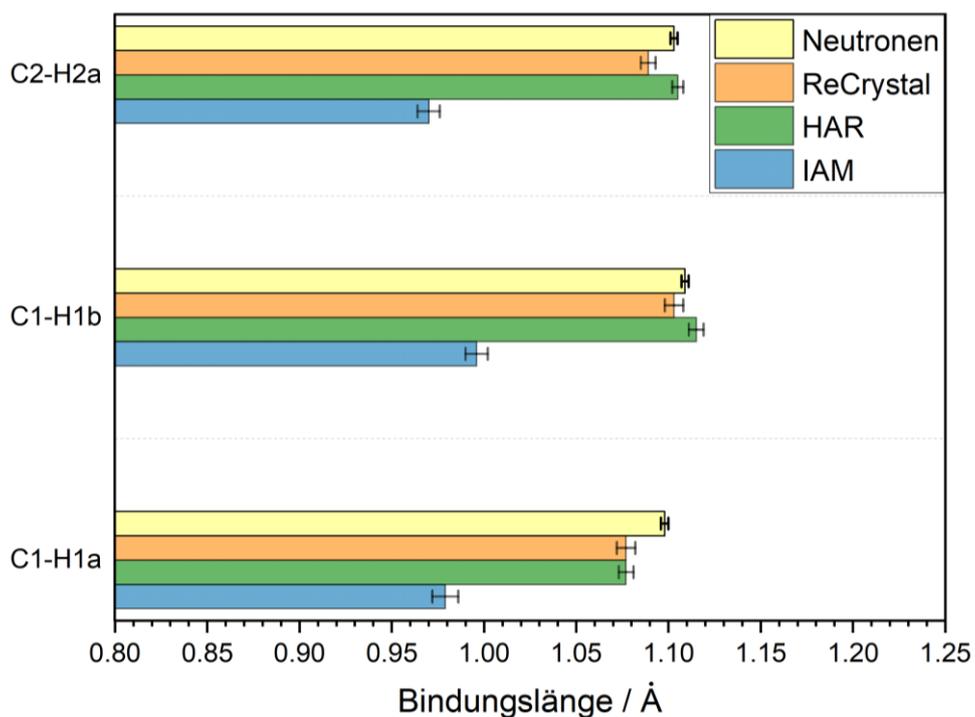


Abbildung 98: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP/D3) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

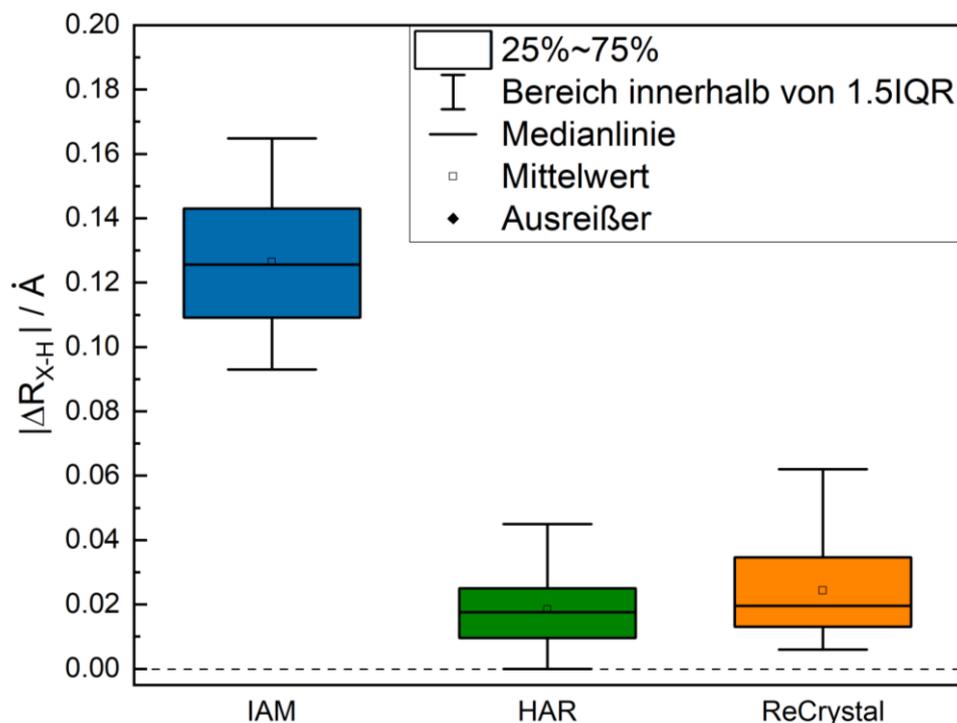


Abbildung 99: Box-Whisker-Plot (Kapitel VII); Differenz der X-H-Bindungsabstände (X: C, O) zu den Ergebnissen der Neutronenbeugung (CCDC-223330), IAM (olex2.refine, OLEX 1.5), HAR (ORCA 5.0.3; def2-TZVPP; B3LYP; NoSpherA2), ReCrystal (CRYSTAL17; XD2006).

7.5.2.4 L-Alanin

Die chirale Aminosäure L-Alanin kristallisiert in der orthorhombischen Sohncke-Raumgruppe²⁵⁶ $P2_12_12_1$. Die Kristallstruktur wurde von *H. J. Simpson Jnr* und *R. E. Marsh* im Jahr 1966 erstmals publiziert.²⁵⁹ Im Molekülkristall bildet sich ein ausgeprägtes intermolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk aus (Abbildung 100 und 101). L-Alanin liegt im Kristall in einer zwitterionischen Form vor. Am Stickstoff sind drei Wasserstoffe gebunden. Die positiv geladene Ammonium-Gruppe fungiert im Kristall als Wasserstoffbrücken-Akzeptor. Die einfach negativ geladene Acetatgruppe dient als Wasserstoffbrücken-Donator. Von jedem Wasserstoffatom der Ammoniumgruppe geht eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten Molekül. In dieser Arbeit wird ein hochaufgelöster Röntgenbeugungsdatensatz von *Destro et al.* aus dem Jahr 1988 zur Verfeinerung mit dem IAM, ReCrystal, HAR und dem freien Multipolmodell verwendet (CCDC-1203202, $d_{\min} = 0,46 \text{ \AA}$).²³⁰ Zur Interpretation der Ergebnisse wird zusätzlich die Kristallstruktur aus der Neutronenbeugung verwendet, welche 2005 von *Chick C. Wilson et al.* bestimmt wurde (CCDC-278466).²⁶⁰ Über die Fingerprint-Darstellung der Hirshfeld-Oberfläche können die intermolekularen Wasserstoffbrücken quantitativ dargestellt werden. 56,6 % der Hirshfeld-Oberfläche gehen auf kurze Abstände von Sauerstoff der Acetatgruppe und Wasserstoffen zurück.

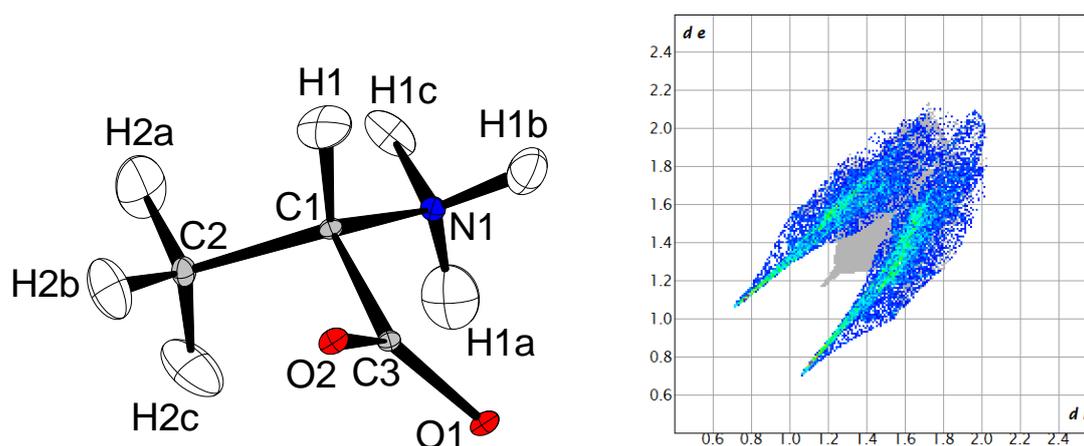


Abbildung 100: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von L-Alanin erhalten aus der Verfeinerung mit ReCrystal (POB-TZVP / B3LYP-D3); Wasserstoffe anisotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig O-H/H-O (56,6 % der Oberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

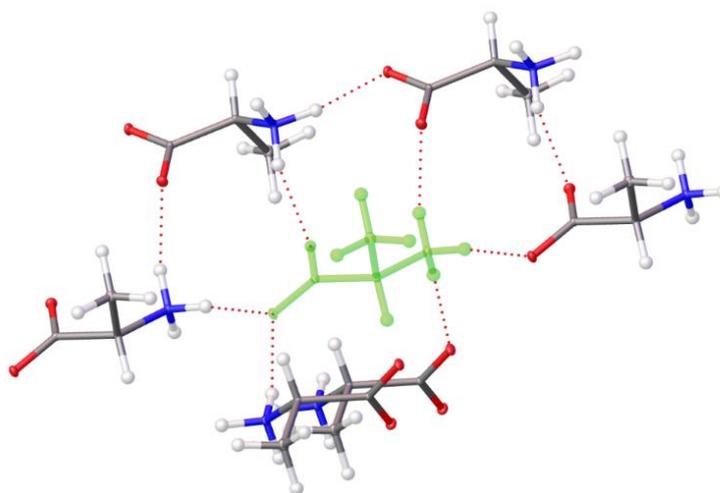


Abbildung 101: Wasserstoffbrückenbindungen im L-Alanin Molekülkristall ausgehend vom Molekül in der asymmetrischen Einheit (grün transparent dargestellt); Darstellung mit olex2 1.5.

Die Ergebnisse der Verfeinerung werden auf der Grundlage der Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte diskutiert. Die Qualität der Ladungsdichtemodelle spiegelt sich im Kurvenverlauf der Fraktalanalyse der Restelektronendichte wider (Abbildung 103). Die IAM-Verfeinerung im Henn-Meindl-Diagramm zeigt, dass positive Restelektronendichten systematisch unbeschrieben bleiben. Im positiven Bereich der Restelektronendichte ist eine ausgeprägte Schulter im Kurvenverlauf zu erkennen. Die Verfeinerung mit dem IAM liefert für ρ_{Gross} einen Wert von 9,8589 Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima sind $-0,23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $+0,46 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Durch die Verwendung asphärischer Atomformfaktoren mit HAR, ReCrystal und dem Multipolmodell kann ein wesentlicher Teil dieser positiven Restelektronendichte beschrieben werden. Für die Verfeinerung mit HAR wird der Basissatz def2-TZVPP und das DFT-Funktional B3LYP im Programm olex2 1.5/NoSpherA2⁵ verwendet. Für die Berechnung der asphärischen Atomformfaktoren in HAR wird das isolierte Molekül in der asymmetrischen Einheit berechnet. Die Schwingung der Wasserstoffatome werden isotrop verfeinert. ρ_{Gross} kann dadurch auf 7,1733 Elektronen reduziert werden. Die maximale und minimale Restelektronendichte

beträgt $0,1814 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,2018 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Der Verlauf der Kurve in der Henn-Meindl-Darstellung ist parabelförmig. Dies deutet darauf hin, dass HAR ein genaues Ladungsdichtemodell liefert, so dass nur statistisches Rauschen in der Restelektronendichte verbleibt. Auch die Verfeinerung mit ReCrystal kann gegenüber dem IAM ein verbessertes Ladungsdichtemodell liefern. Für die ReCrystal-Verfeinerung wird eine Festkörperrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 mit dem Basissatz POB-TZVP und dem DFT-Funktional B3LYP mit D3-Dispersionskorrektur durchgeführt. Die Schwingung der Wasserstoffatome wird anisotrop verfeinert. Nach der Verfeinerung beträgt ρ_{Gross} $7,2750$ Elektronen. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,2375 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,1928 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Der Kurvenverlauf in der Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte zeigt ebenfalls einen parabelförmigen Verlauf. Die Kurve deutet darauf hin, dass ReCrystal gegenüber HAR einen geringen Teil der positiven Restelektronendichte nicht beschreibt, die in HAR beschrieben wird. Die Ladungsdichtemodelle HAR und ReCrystal liefern eine qualitativ ähnliche Verteilung der Valenzelektronendichte (Abbildung 102). Die freie Multipolverfeinerung auf der Basis von tMMP, erhalten mit ReCrystal, liefert die schmalste parabolische Kurve in der Henn-Meindl-Darstellung. In HAR und ReCrystal werden zur Beschreibung der Ladungsdichte in der asymmetrischen Einheit 118 Parameter benötigt (9 pro Atom, 13 Atome pro Molekül). Durch die Verwendung des MM ohne die Anwendung lokaler Symmetrie werden bis zu 277 Parameter verwendet. ρ_{Gross} reduziert sich auf $6,2991$ Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima betragen $0,1525 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $0,1463 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

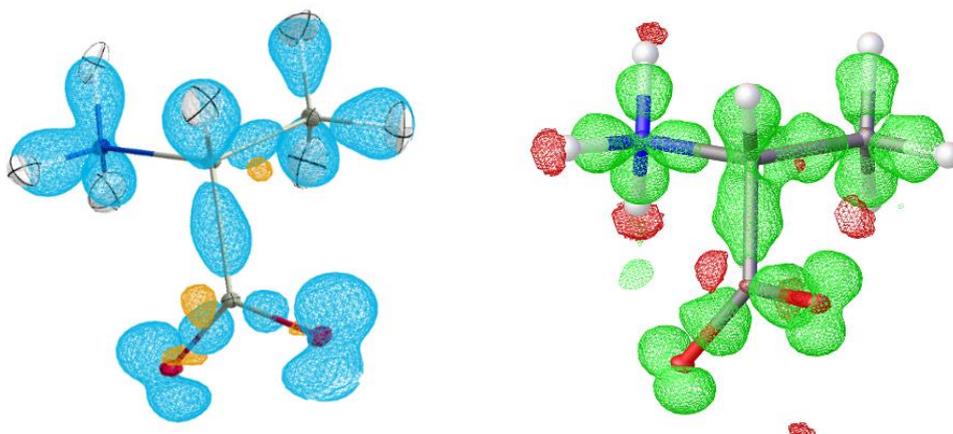


Abbildung 102: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen IAM; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP, B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Im nächsten Abschnitt wird die Qualität der Atompositionen und Kernschwingungen diskutiert, die mit den Ladungsdichtemodellen IAM, HAR und ReCrystal erhalten werden (Abbildung 104 bis 106, Tabelle 20). Als Referenz für die Bewertung der Strukturen werden die Atompositionen aus einem vergleichbaren Neutronenbeugungsexperiment verwendet (CCDC-278466).²⁶⁰ Die Auswertung erfolgt über die Box-Whisker-Darstellung²⁶¹, die die Abweichung der X-H-Bindungsabstände (X = O, C, N) im Vergleich zum Ergebnis aus der Neutronenbeugung darstellen, und über Balkendiagramme. Aus der Darstellung 103 geht hervor, dass sowohl HAR als auch ReCrystal gegenüber dem IAM systematisch verbesserte X-H-Bindungsabstände liefern. Die mittlere Abweichung der X-H-Bindungsabstände beträgt im IAM ungefähr $120 \text{ m}\text{\AA}$. Die Abweichung der erhaltenen Bindungsabstände bezüglich der Neutronenbeugung liegt im Bereich von

80 mÅ bis 170 mÅ. Durch HAR reduziert sich die mittlere Abweichung signifikant auf 10 mÅ. Die maximale Abweichung beträgt ungefähr 35 mÅ. ReCrystal liefert eine mittlere Abweichung zum Neutronen-Experiment von ungefähr 25 mÅ. Die maximale Abweichung beträgt 70 mÅ. Aus den Balkendiagrammen wird ersichtlich, dass HAR gegenüber ReCrystal insbesondere im Fall des N1-H1a- und C2-H2b-Bindungsabstandes näher am Erwartungswert aus Neutronenbeugung liegt.

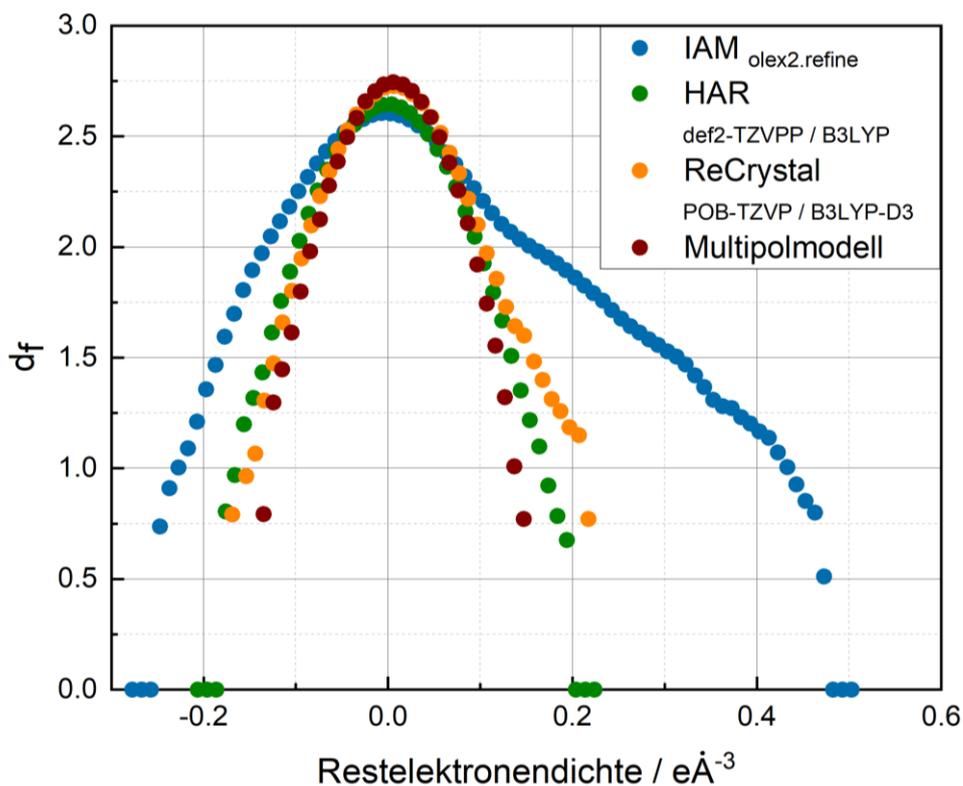


Abbildung 103: Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte für die Verfeinerung mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3), ReCrystal (CRYSTAL17, XD2006) und dem Multipolmodell (XD2006).

Tabelle 20: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP / B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP). Als Referenz wird die Geometrie aus der Neutronenbeugung verwendet (CCDC-278466).

Distanz / Å	C1-H1	C1-C2	C1-C3	C1-N1
IAM	0.974(12)	1.5260(6)	1.5338(6)	1.4902(6)
HAR	1.092(6)	1.5267(4)	1.5347(5)	1.4906(4)
ReCrystal	1.094(6)	1.5264(5)	1.5346(5)	1.4897(5)
Neutronen	1.0993(15)	1.5266(8)	1.5360(7)	1.4891(7)
Distanz / Å	C2-H2a	C2-H2b	C2-H2c	C3-O1
IAM	0.977(13)	0.979(12)	1.004(13)	1.2494(5)
HAR	1.093(8)	1.105(7)	1.091(7)	1.2478(4)
ReCrystal	1.091(8)	1.067(8)	1.077(6)	1.2463(4)
Neutronen	1.0919(19)	1.0945(18)	1.095(2)	1.2479(9)
Distanz / Å	C3-O2	N1-H1a	N1-H1b	N1-H1c
IAM	1.2679(5)	0.900(14)	0.878(13)	0.972(14)
HAR	1.2664(4)	1.014(7)	1.011(7)	1.044(8)
ReCrystal	1.2651(4)	0.966(8)	1.009(7)	1.047(9)
Neutronen	1.2661(8)	1.0351(16)	1.0439(16)	1.0534(15)

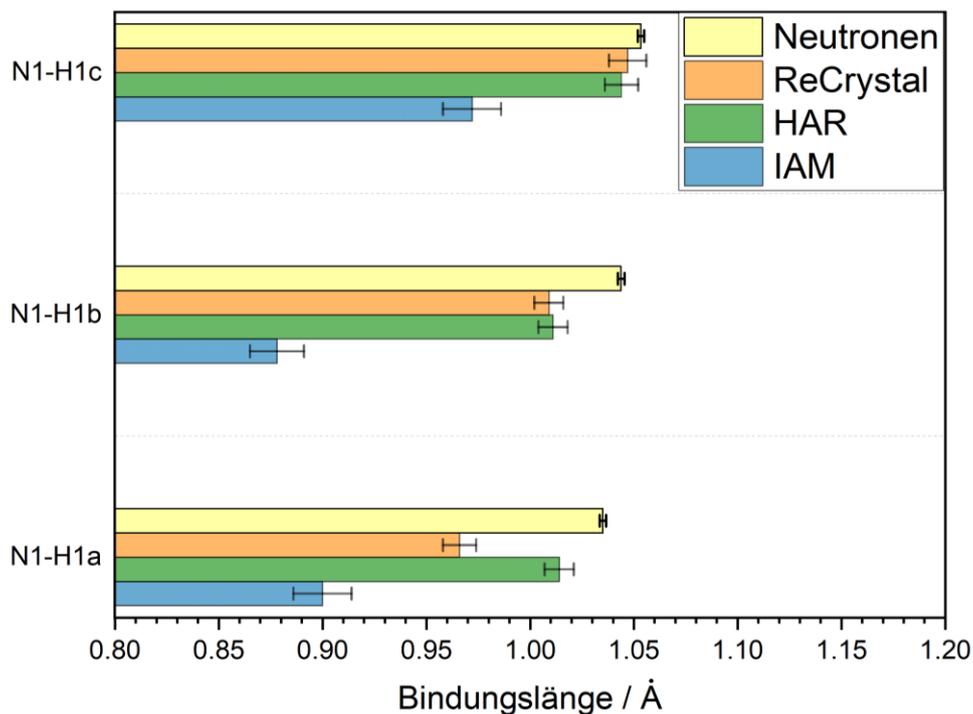


Abbildung 104: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

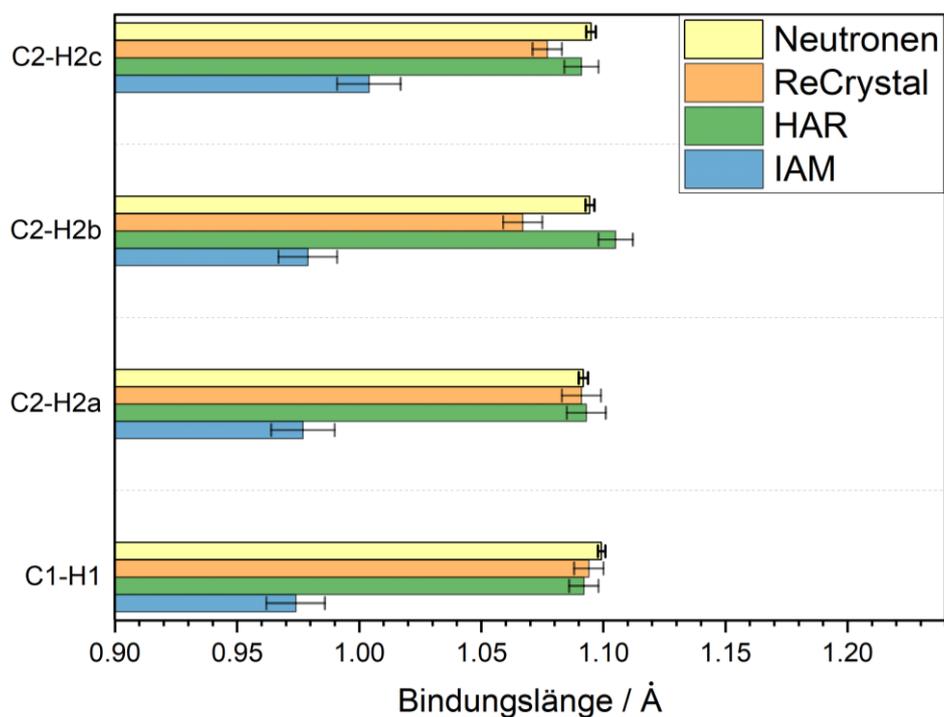


Abbildung 105: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

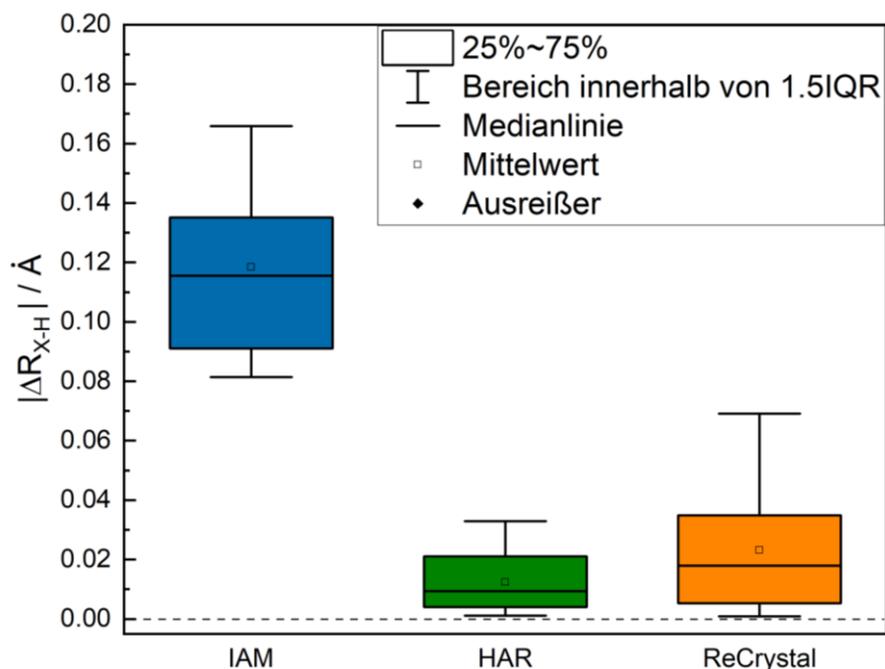


Abbildung 106: Box-Whisker-Plot (Kapitel VII); Differenzbetrag der X-H-Bindungsabstände (X: C, N) zu den Ergebnissen der Neutronenbeugung, IAM (olex2.refine, OLEX 1.5), HAR (ORCA 5.0.3; def2-TZVPP; B3LYP; NoSpherA2), ReCrystal (CRYSTAL17; XD2006).

In diesem Kapitel kann gezeigt werden, dass über die Behandlung der asphärischen statischen Elektronendichte über das Multipolmodell ebenfalls wie mit HAR gegenüber dem IAM systematisch verbesserte X-H-Bindungsabstände gefunden werden können. HAR liefert das genaueste Strukturmodell bezüglich des Neutronenbeugungsexperiments. Vermutlich muss die Behandlung der Wasserstoffatome über Multipole im ReCrystal-Programm weiter optimiert werden, um die Genauigkeit zu erhöhen.

7.5.2.5 Diaqua-Lithiumhydrogenmaleat

Die Kristallstruktur von catena-[(μ -aqua)-aqua-(hydrogen maleate)-lithium] (HMa-Li) weist ein ausgedehntes Wasserstoffbrücken-Netzwerk auf. In der Veröffentlichung von *Malaspina et al.* aus dem Jahr 2020 wurde ein hochaufgelöster Datensatz dieser Salzverbindungen bestimmt (CCDC-1989516, $d_{\min} = 0,45 \text{ \AA}$).⁴⁰ Die Veröffentlichung befasst sich intensiv mit Wasserstoffatomen in Brückenstellungen. Im Hinblick auf die Verfeinerung mit Hirshfeld-Atomen wurde untersucht, wie die Position des verbrückenden Wasserstoffatoms aus der Röntgenbeugung genau bestimmt werden kann. Dazu wurden weitere vergleichbare Strukturen von Hydrogenmaleinat-Anionen bestimmt. Vergleichend dazu wurden auch Neutronenbeugungsexperimente an den Salzverbindungen durchgeführt, darunter auch HMa-Li (CCDC-1538845, Abbildung 107).²⁶² Die Analyse der Hirshfeld-Oberfläche für die Atome enthalten in der asymmetrischen Einheit ergibt, dass kurze Bindungsabstände zu benachbarten Atomen außerhalb der asymmetrischen Einheit gefunden werden können. 45,3 % der Hirshfeld-Oberfläche sind auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffdonoren und Wasserstoffatomen zurückzuführen. 8,2 % der Hirshfeld-Oberfläche können auf kurze Kontakte zwischen Lithium und Sauerstoff zurückgeführt werden. Die Wasserstoffbrücken zwischen Li1 und O5 bilden ein 1D-Polymer (Abbildung 108).

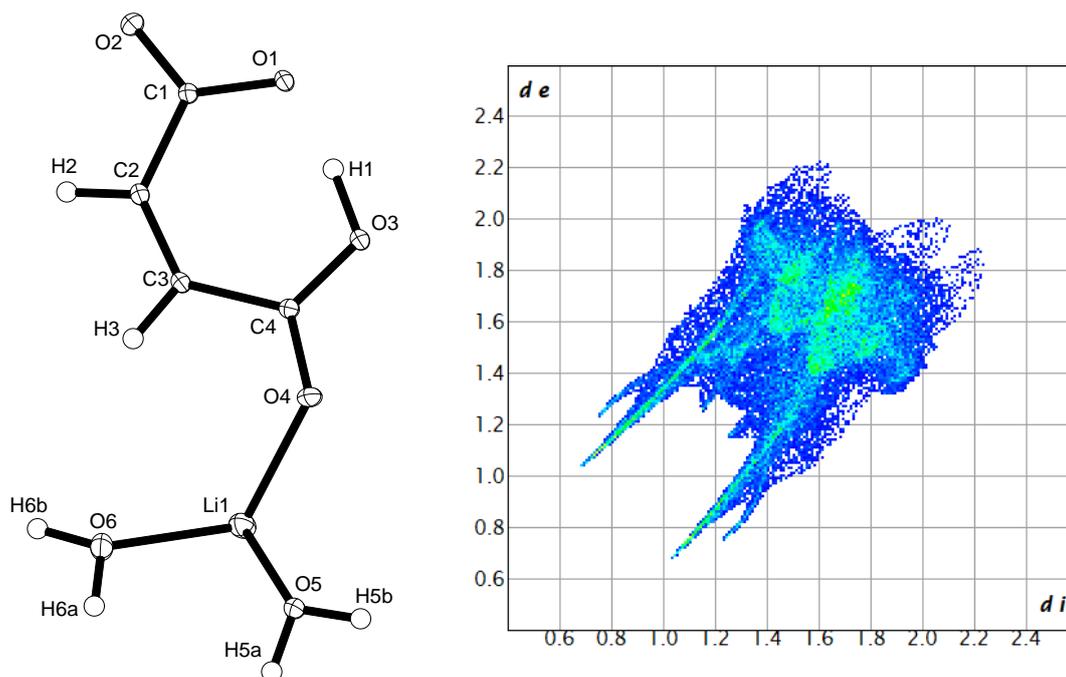


Abbildung 107: links: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von HMa-Li (CCDC-1989516), Verfeinerung mit dem IAM; Wasserstoffe anisotrop verfeinert; rechts: Fingerprint-Plot der Hirshfeld-Oberfläche²⁴², farbig O-H/H-O (45,6 % der Oberfläche) Darstellung mit CrystalExplorer²⁴⁴.

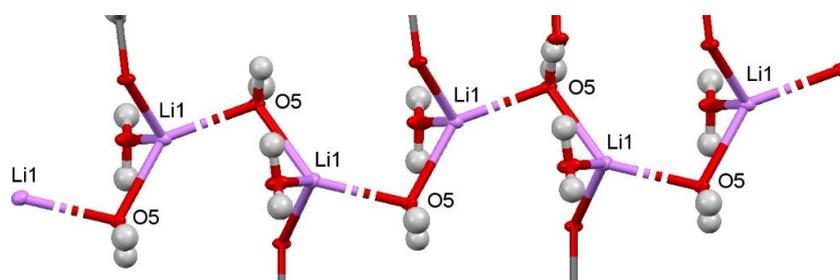


Abbildung 108: Ausschnitt der Kristallstruktur zur Verdeutlichung der polymeren Struktur, die Wasserstoffbrücken von Li1 und O5 bilden eine 1D-Polymer.

Die Verfeinerung mit dem IAM liefert eine $R1_{all}$ von 3,19 %. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,6740 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,3995 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} beträgt 15,966 Elektronen. Durch die Verfeinerung mit HAR kann der $R1_{all}$ im Vergleich zur Verfeinerung mit dem IAM auf 2,37 % reduziert werden. In HAR werden ausschließlich die Koordinaten in der asymmetrischen Einheit zur Berechnung der Wellenfunktion berücksichtigt (Funktional: B3LYP, Basissatz: def2-TZVPP). Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt nun $0,1960 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,3708 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} wird auf 12,869 Elektronen reduziert. Die Verfeinerung mit der vollperiodischen Wellenfunktion mit ReCrystal und dem Basissatz POB-TZVP mit dem Funktional BLYP liefert einen $R1_{all}$ 2,72 %. Die maximale und minimale Restelektronendichte beträgt $0,271 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,377 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. ρ_{Gross} beträgt nach der ReCrystal-Verfeinerung 10,966 Elektronen. Die Kurve zur Analyse der Restelektronendichte nach Henn und Meindl zeigt, dass sowohl HAR und ReCrystal gegenüber dem IAM ein verbessertes Ladungsdichtemodell liefern (Abbildung 109). Während bei IAM eine positive Schulter im Kurvenverlauf zu erkennen ist, ist diese bei HAR und ReCrystal nicht mehr vorhanden. Ein signifikanter Unterschied zwischen

HAR und ReCrystal kann qualitativ über den Kurvenverlauf nicht festgestellt werden. Bei Betrachtung der theoretischen Deformationsdichte kann ebenfalls gezeigt werden, dass sich die Ladungsdichtemodelle aus HAR und ReCrystal ähnlich sind (Abbildung 110). Es ist zu beachten, dass sich die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen, die an das verbrückende Wasserstoffatom gebunden sind, in HAR und ReCrystal unterscheiden. Während in HAR die Elektronendichteverteilung symmetrisch erscheint, d. h. die Verteilungen an den Atomen O1 und O3 sind vergleichbar, erscheint in der Elektronendichteverteilung aus ReCrystal die Verteilung leicht asymmetrisch. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Schwingung des Wasserstoffatoms H1 in ReCrystal durch einen flachen, entlang der O3-H1-Bindung verzerrten Ellipsoiden beschrieben wird. Dieser Ellipsoid unterscheidet sich signifikant vom Schwingungsellipsoid in HAR, der symmetrisch und nicht verzerrt erscheint.

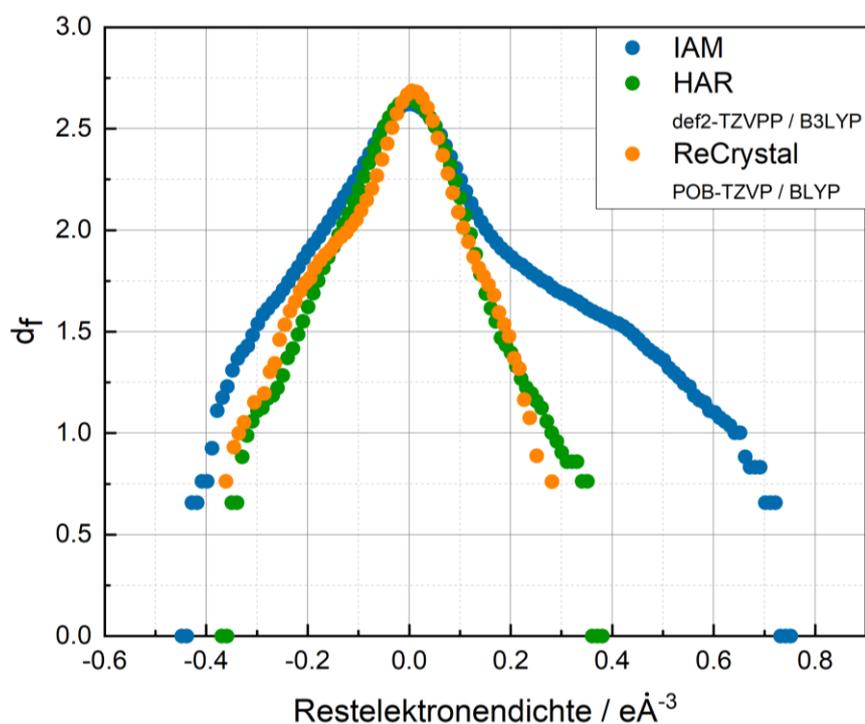


Abbildung 109: Henn-Meindl-Analyse der Restelextronendichte für die Verfeinerung mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3) und ReCrystal (CRYSTAL17, XD2006).

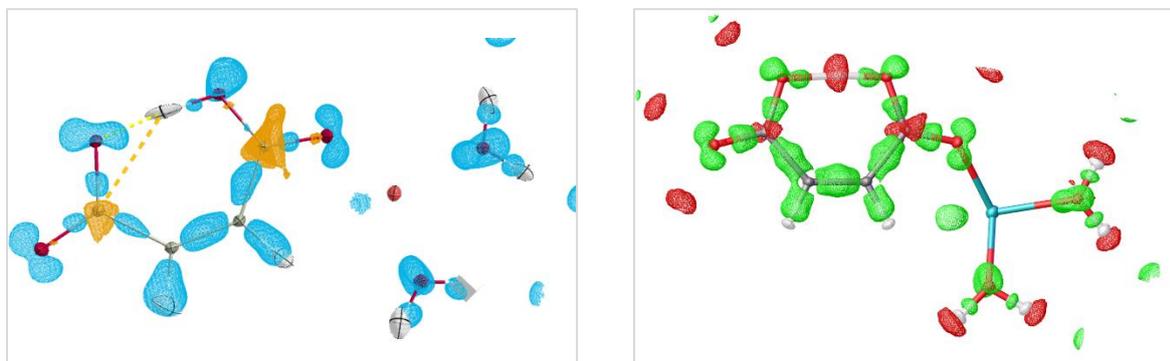


Abbildung 110: Elektronendichte aus der Differenz der Strukturfaktoren des asphärischen Modells und des sphärischen IAM; links: ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP-D3), Darstellung mit MoleCoolQT²³³; rechts: NoSpherA2⁵ (ORCA 5.0.3, def2-TZVPP, B3LYP), Darstellung mit olex2 1.5; Niveau $\pm 0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, positiv: blau oder grün; negativ: orange oder rot.

Tabelle 21: Bindungsabstände nach der Verfeinerung des Beugungsdatensatzes mit IAM (olex2.refine), HAR (olex2.refine, NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP) und ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, BLYP). Als Referenz wird die Geometrie aus der Neutronenbeugung verwendet (CCDC: 1538845).

Distanz / Å	C2-H2	C3-H3	O3-H1	O1-H1
IAM	0.967(8)	0.971(10)	1.039(15)	1.397(15)
HAR	1.081(4)	1.082(4)	1.098(6)	1.334(6)
ReCrystal	1.071(5)	1.081(5)	1.084(7)	1.351(7)
Neutronen	1.084(3)	1.083(3)	1.109(3)	1.319(3)
Distanz / Å	O5-H5a	O5-H5b	O6-H6a	O6-H6b
IAM	0.888(9)	0.881(10)	0.830(10)	0.907(10)
HAR	0.962(5)	0.975(5)	0.960(5)	0.947(4)
ReCrystal	0.982(5)	0.978(6)	0.924(5)	0.894(6)
Neutronen	0.981(3)	0.977(3)	0.968(3)	0.967(3)

Die Analyse der Bindungsabstände zu benachbarten Wasserstoffatomen zeigt, dass die ReCrystal-Verfeinerung die Wasserstoffpositionen in den meisten Fällen mit einer Genauigkeit von wenigen Pikometern im Vergleich zum Neutronenbeugungsexperiment wiedergibt (Abbildung 111 bis 113, Tabelle 21). Es gibt jedoch Ausnahmen, wie z. B. den Bindungsabstand O6-H6a/b, bei dem eine erhebliche Abweichung von den Bindungsabständen des Neutronenbeugungsexperiments um 70 mÅ festgestellt werden kann. Im Gegensatz dazu liefert HAR durchweg Wasserstoffpositionen, die bis auf wenige Pikometer mit dem Neutronenbeugungsexperiment übereinstimmen. Der Grund für die Abweichung der ReCrystal-Verfeinerungsergebnisse vom HAR-Ergebnis sind wahrscheinlich Konvergenzschwierigkeiten und unzureichend präzise bestimmte Multipolparameter. Darüber hinaus unterscheidet sich die "Partitionierung" in HAR und ReCrystal systematisch. Während im HAR jedem Atom über Gl. 110 eine eindeutig definierte atomare Elektronendichte zugeordnet ist und die Atome durch eine eindeutige Grenze voneinander getrennt sind, ist dies beim Multipolmodell nicht der Fall. Im Multipolmodell wird die umgebende Elektronendichte durch die MMP angepasst. Wenn die tMMP die experimentelle oder theoretische Elektronendichte ausreichend wiedergeben konvergiert die Multipolverfeinerung. HAR weicht vom Neutronenbeugungsexperiment maximal um 20 mÅ ab. Die maximale Abweichung für ReCrystal beträgt 70 mÅ. Der Median der Abweichung aus der ReCrystal-Struktur beträgt 20 mÅ und ist damit nur 10 mÅ höher als aus HAR.

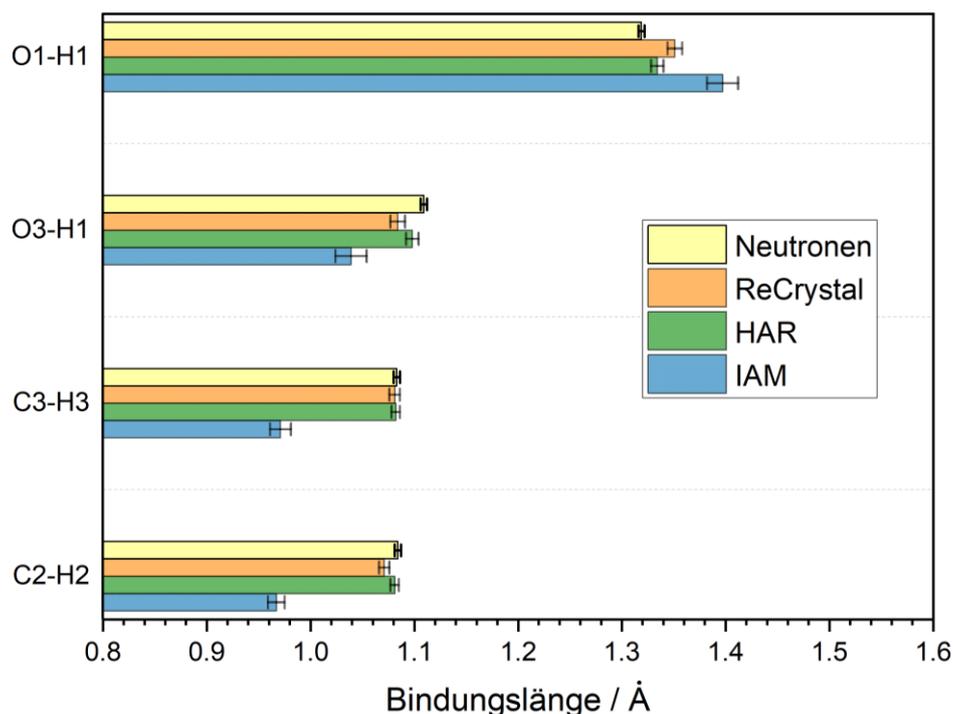


Abbildung 111: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

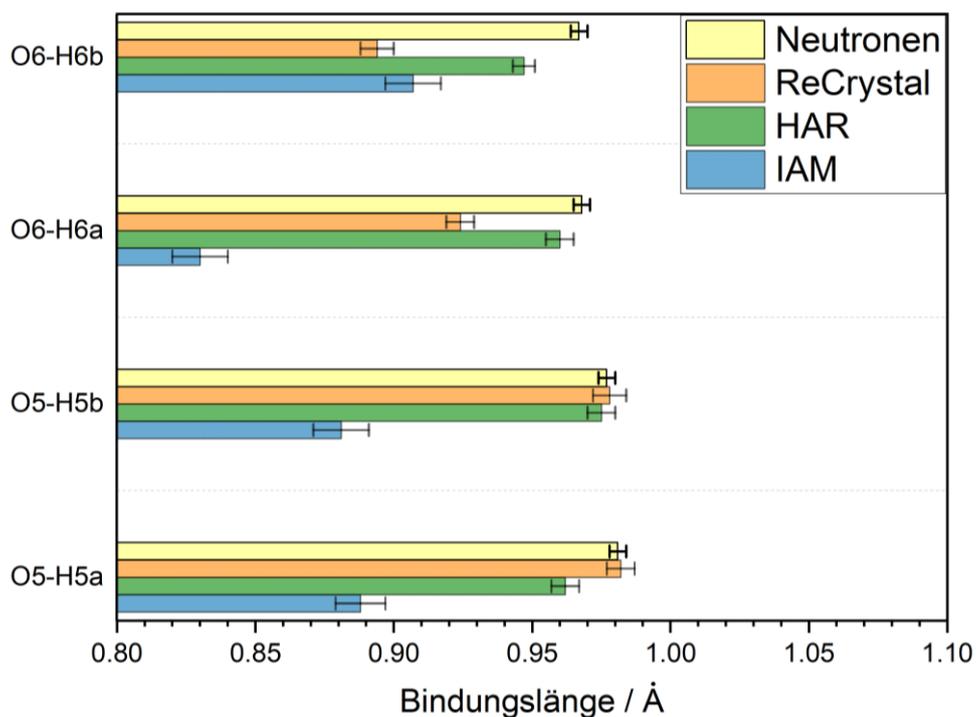


Abbildung 112: Graphische Zusammenfassung der Bindungsabstände aus der Verfeinerung des Röntgenbeugungsdatensatzes mit dem IAM (olex2.refine), HAR (NoSpherA2, ORCA 5.0.3, def2-TZVPP/B3LYP), ReCrystal (CRYSTAL17, POB-TZVP, B3LYP) und einem Neutronenbeugungsexperiment.

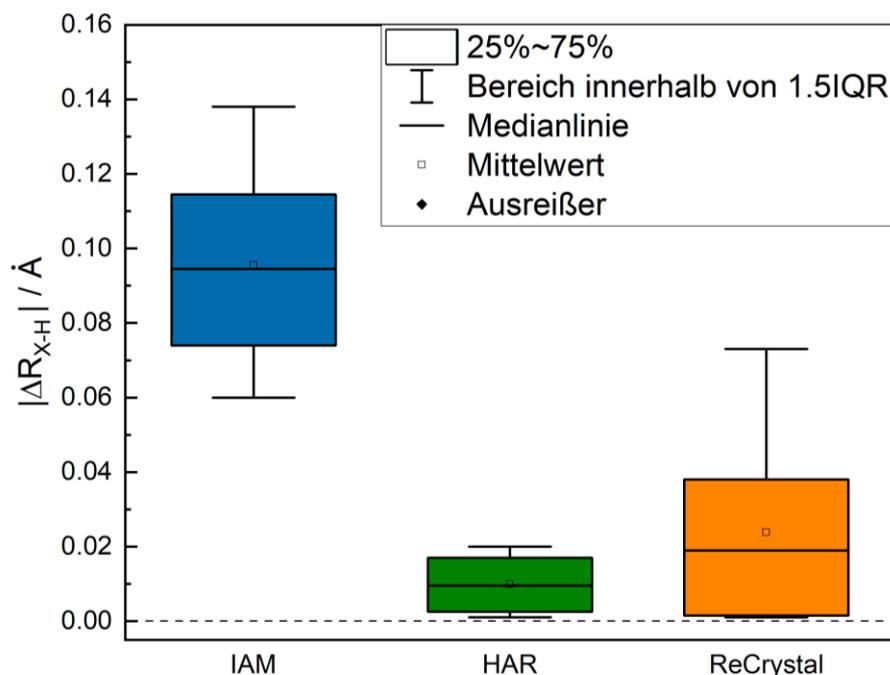


Abbildung 113: Box-Whisker-Plot (Kapitel VII); Differenzbetrag der X-H-Bindungsabstände (X: C, O) zu den Ergebnissen der Neutronenbeugung, IAM (olex2.refine, OLEX 1.5), HAR (ORCA 5.0.3; def2-TZVPP; B3LYP; NoSpherA2), ReCrystal (CRYSTAL17; XD2006).

7.5.3 Verfeinerung von Silizium-Nitrid β -Si₃N₄

Der Werkstoff β -Si₃N₄ ist ein kristallines dreidimensionales kovalentes Polymer. Die Struktur wurde erstmals im Jahr 1957 von *D. Hardie und K. H. Jack* publiziert (Abbildung 114).²⁶³ Die Raumgruppe der Struktur ist P6₃/m. Aufgrund der dreidimensionalen periodischen kovalent gebundenen Atome ist eine Verfeinerung mit HAR über eine Gasphasen-berechnung schwierig. Die zu berechnende Fragmentgröße in der Gasphase kann beliebig gewählt werden. Eine Molekülstruktur im Kristall kann nicht definiert werden. Zu beachten ist, dass das gewählte Fragment für HAR keine gerade Anzahl von Elektronen besitzen muss. Dies muss über die Wahl der Ladung ausgeglichen werden. Die Verbindung β -Si₃N₄ ist daher geeignet, um ReCrystal an einem kovalenten Netzwerk zu testen. Die nachfolgende Verfeinerung basiert auf einem hochaufgelösten Synchrotron-Datensatz, der von *D. du Boulay et al.* im Jahr 2004 veröffentlicht wurde (data_150K-C, P6₃/m, ICSD-170004, CCDC-1685699).²⁶⁴

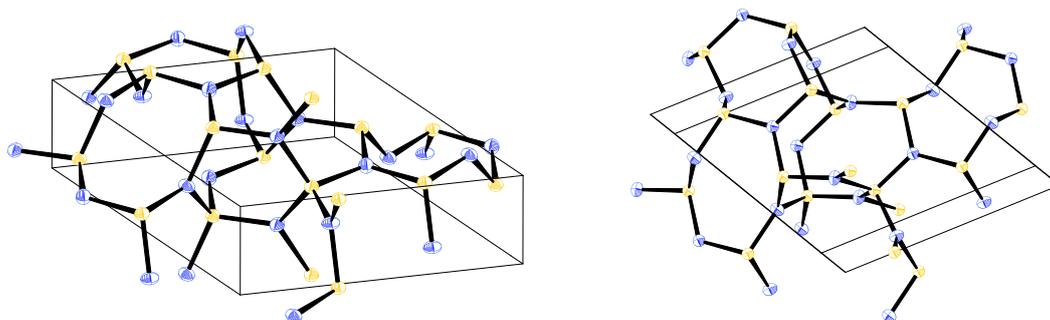


Abbildung 114: ORTEP-Darstellung (Ellipsoide auf 99,9 % Wahrscheinlichkeitsniveau) von β -Si₃N₄ (ICSD: 170004).

Der entscheidende Vorteil der Festkörperberechnung mit CRYSTAL17 besteht darin, dass keine Fragmentauswahl erforderlich ist. Unter Berücksichtigung der Symmetrie der Kristallstruktur ist die kleinste chemisch sinnvolle Einheit aus Sicht der periodischen Randbedingung die asymmetrische Einheit. Der Röntgenbeugungsdatensatz wurde in dieser Analyse auf eine Auflösung von 0,6 Å beschränkt, um die Auswirkungen auf die Bindungsdichte deutlich sichtbar zu machen. Die Ergebnisse der Verfeinerung werden über die Henn-Meindl-Analyse ausgewertet.

Die unbeschriebene Bindungsdichte wird in der Differenz-Fourierkarte nach der Verfeinerung der Kristallstruktur mit dem IAM sichtbar (Abbildung 115). Die Analyse der Restelektronendichte nach Henn und Meindl zeigt eine ausgeprägte positive Schulter (Abbildung 116). Nach der Verfeinerung mit dem IAM mit XD2006 (VM – Datenbank) ergibt sich für ρ_{Gross} ein Wert von 4,7648 Elektronen erhalten. Die maximale Restelektronendichte beträgt $0,28 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und die minimale $-0,29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Der R1-Wert nach der IAM-Verfeinerung beträgt 1,47 %. Der in der Literatur beschriebene R1-Wert beträgt 1,43 %. Das Programm ReCrystal stößt bei der Verfeinerung an seine Grenzen, da sich die Atome der asymmetrischen Einheit an speziellen Positionen befinden. Die Behandlung von Atomen in speziellen Positionen in XD2006 ist mit Schwierigkeiten verbunden, da die daraus resultierenden Einschränkungen bei der Verfeinerung in XDLSM nicht automatisch berücksichtigt werden. Aus diesem Grund werden die Schritte nach der Berechnung der Strukturfaktoren (Abbildung 39, Kapitel) manuell durchgeführt. Da davon ausgegangen wird, dass sich die Koordinaten durch die Verwendung von tMMP nicht wesentlich ändern, wird insgesamt eine Iteration durchgeführt. Es werden demnach für die IAM Koordinaten tMMP erzeugt, die die theoretische periodische Elektronendichte repräsentieren. Im Schritt der Verfeinerung mit XD2006 am experimentellen Datensatz werden nur die Schwingungen verfeinert und die Koordinaten der Atome fixiert. Dadurch reduziert sich der R1 auf 1,21 %. Der Wert von ρ_{Gross} sinkt auf 3,8655 Elektronen. Die Restelektronendichtemaxima betragen $0,18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und $-0,33 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die Fraktalanalyse zeigt, dass die positive Restelektronendichte durch die tMMP gut beschrieben werden kann. Im negativen Bereich verbleibt eine Schulter, so dass die Kurve bezüglich der y-Achse leicht asymmetrisch ist.

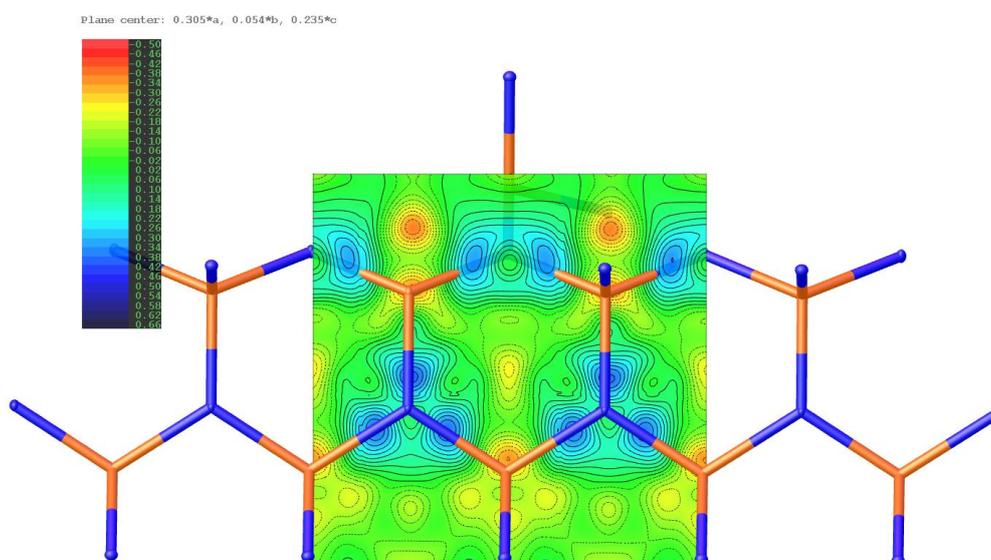


Abbildung 115: Darstellung der Restelektronendichte auf einer Ebene die nach der Verfeinerung mit dem IAM/olex2.refine⁴ von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si: orange, Stickstoff: blau.

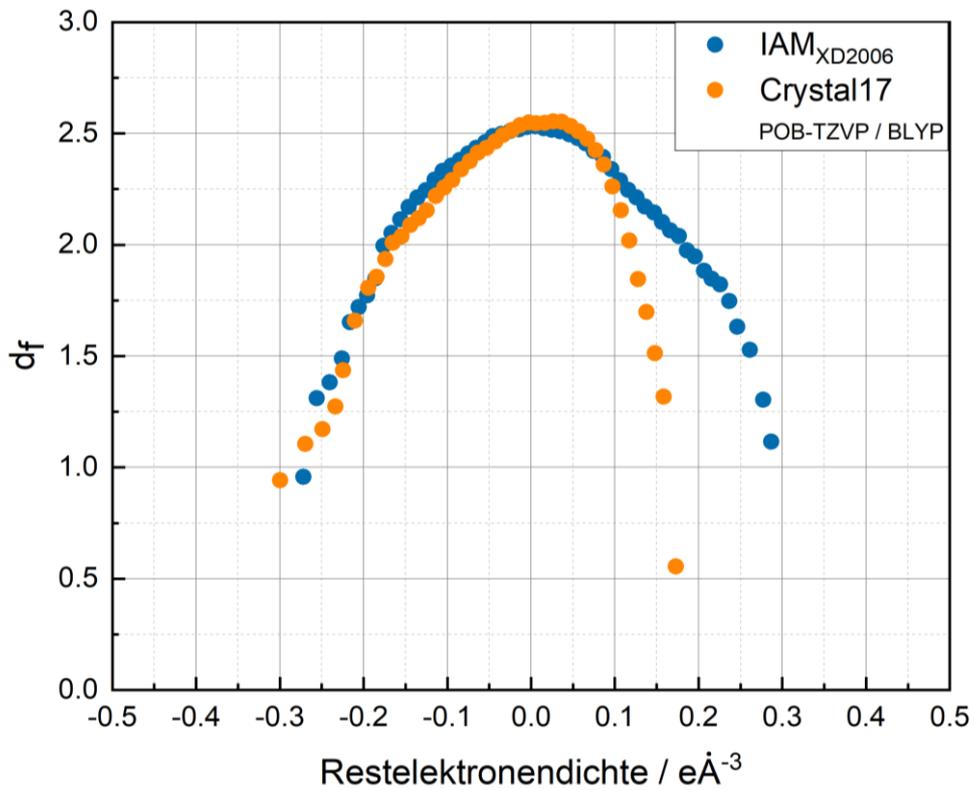


Abbildung 116: Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte für die Verfeinerung mit dem IAM (XD2006, VM-Datenbank) und tMMP/XD2006 aus einer CRYSTAL17 Berechnung (Verfeinerung der Schwingungen am experimentellen Datensatz in XD2006).

8. Einfluss des Basissatz und Austauschkorrelationsfunktional in HAR

In der Quantenkristallographie gibt es eine Vielzahl von Modellen für die Ladungsdichte, was es in letzter Konsequenz schwierig macht, einen geeigneten Weg für die kristallographische Verfeinerung zu wählen.²⁶⁵ In Kapitel 7 wurde ein weiterer Weg zur experimentellen Untersuchung der Elektronendichte mit Unterstützung von Festkörperberechnungen mit dem Programm CRYSTAL17² vorgestellt. Zur Berechnung der statischen Strukturaktoren aus einer Wellenfunktion wird sowohl in HAR und ReCrystal die Dichtefunktionaltheorie verwendet. Bei der Dichtefunktionaltheorie handelt es sich um eine semi-empirische Methode, bei der die Wahl des Funktionals im Hamiltonoperator entscheidend für die Qualität des Ergebnisses ist. Die Wahl des Funktionals und des Basissatzes im Hinblick auf die Berechnung verschiedener Eigenschaften war bereits Gegenstand intensiver Diskussionen in der Literatur.¹⁴⁶ Für die Berechnung verschiedener Eigenschaften wie Molekülgeometrien, Normalmodenfrequenzen, Reaktionsenergien und -barrieren sowie nicht-kovalenter Wechselwirkungen stehen verschiedene DFT-Funktionale, Dispersionskorrekturen und Basissätze zur Verfügung. Dies gibt der Methode den Anschein, als müsse man nur so lange nach einem Funktional suchen, bis man das gesuchte Ergebnis erhält. Ob dies auch für das Ergebnis der kristallographischen Verfeinerung gilt, ist die Hauptfrage dieses Kapitels. Können signifikante Unterschiede in HAR gefunden werden, wenn ein anderes Funktional oder ein anderer Basissatz gewählt wird? Die Anwendung der DFT in der quantenkristallographischen Verfeinerung mit HAR, die zunehmend zum Standard in der Kristallographie wird, wurde bereits in vielen Bereichen erprobt.^{5, 22, 44, 52, 53} Es ist von großem Interesse für die chemisch-kristallographische Gemeinschaft, weiter zu klären, welche Methoden verwendet werden müssen, um systematisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Die entscheidende Frage in diesem Zusammenhang ist, ob die statische Elektronendichte und damit die statischen Strukturaktoren signifikant von der Wahl des Basissatzes abhängen. Für die Analyse wird das Programm NoSpherA2⁵ verwendet, das die direkte Verwendung der aus der Wellenfunktion berechneten statischen Elektronendichte in der kristallographischen Verfeinerung erlaubt.

8.1 2-Furonitril

2-Furonitril ist ein organisches Furan-Derivat mit einer Nitril-Substitution an der 2-Position und wurde bereits im Kapitel 7.5.1.1 vorgestellt. Da es sich um ein kleines organisches Molekül handelt, wird es stellvertretend für die Moleküle dieser Kategorie verwendet. Eine weitere Analyse wurde ebenfalls für das Molekül 5-Methyl-2-Furonitril auf der IUCr2021 präsentiert.²⁶⁵ Das Molekül weist in der Kristallstruktur eine planare Geometrie auf mit Cs-Punktsymmetrie. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül und kein Atom befindet sich auf einer speziellen Lage. In der Kristallstruktur werden keine signifikanten kurzen Wasserstoffbrückennetzwerke beobachtet, so dass die elektronische Struktur nicht signifikant davon beeinflusst wird. Es konnte bereits in Kapitel 7.5.1.1 gezeigt werden, dass HAR unter Verwendung des Basissatzes def2-TZVPP und dem Funktional B3LYP ein akkurates Ladungsdichtemodell im Vergleich zum Multipolmodell liefert. In diesem Kapitel wird der Einfluss verschiedener Basissätze (STO-3G, 3-21G, def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP, def2-TZVPPD und 6-311++G(2d,2p),

Kapitel 4.4.2) und verschiedener theoretischer Methoden bei der Verfeinerung mit HAR untersucht, um einen umfassenden Überblick zu erhalten. Als theoretische Methode wird zunächst die DFT mit verschiedenen Funktionalen und HF betrachtet. Für die Berechnung der DFT-Wellenfunktion werden fünf Funktionale untersucht. Das GGA-Funktional PBE und BLYP, das Hybrid-Funktional B3LYP, wB97 und M062X. Doppelhybridfunktionale (wie B2PLYP) werden hier nicht verwendet, da sie eine Mischung aus Störungstheorie (MP2) und KS-DFT darstellen. Der Unterschied der DFT-Funktionale wird ausführlich in der Theorie diskutiert (siehe Kapitel 4.8). Für die Berechnung einer Wellenfunktion werden Basissätze von minimal (STO-3G, 3-21G) bis sehr komplex (def2-TZVPPD) gewählt. Die Mindestbasis besteht aus der STO-3G, gefolgt von der Split-Valence-Basis 3-21G. Die etablierten def2-Basissätze aus der Gruppe *Ahlrich et al.* (def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP) werden ebenfalls in die Analyse mit einbezogen. Im ersten Schritt werden die kristallographischen R-Werte, der R1 und der wR2, nach der HAR-Verfeinerung mit den oben genannten Kombinationen von Basissatz und Funktion verglichen. Die Verfeinerungen wurden mit *olex2.refine* der OLEX2 Version 1.3 durchgeführt. Für die Berechnung der Wellenfunktion wurde ORCA 4.2.1 verwendet. Für die Hirshfeld-Partitionierung und die Strukturfaktorberechnung wird das Programm NoSpherA2 verwendet.⁵ Die Verfeinerungen wurden bis zur Konvergenzgrenze der Verschiebungswerte der Koordinaten und der Schwingungstensoren durchgeführt, die standardmäßig in OLEX2 implementiert ist. Die Gewichtungsschemata werden in OLEX2 1.3 nach jedem HAR-Zyklus aktualisiert.

Die Berechnungen und Verfeinerungen zeigen, dass das Ergebnis von HAR signifikant von der Wahl des Basissatzes abhängt (Tabelle 22, Abbildung 117). Das Austausch-Korrelationsfunktional hat dagegen einen geringeren Einfluss auf die resultierenden R1- und wR2-Werte. Die Verfeinerungen mit dem Basissatz STO-3G (H: (3s) -> [1s]; C: (6s,3p) -> [2s,1p]; N: (6s,3p) -> [2s,1p]) bringen hinsichtlich des R1- und wR2-Wertes nur eine geringe Verbesserung gegenüber dem IAM ($R_{1,IAM} = 3,88\%$; $wR_{2,IAM} = 13,59\%$). So liegt der R1 im Fall der Verfeinerung mit B3LYP um 0,1 % und der wR2 um 1,37 % niedriger. Durch die Erweiterung des Basissatzes wird bereits bei Verwendung von 3-21G (H: (3s) -> [2s]; C: (6s,3p) -> [3s,2p], N: (6s,3p) -> [3s,2p]) eine deutliche Verbesserung des Resultats beobachtet. Der R1-Wert sinkt im Durchschnitt für jede hier verwendete Methode auf 2,80 % und der wR2-Wert auf 8,4 %. Die Beschreibung der Valenzelektronendichte wird durch die Erweiterung des Basissatzes ermöglicht. Bei weiterer Polarisierung des Basissatzes ist eine schrittweise Verbesserung des Verfeinerungsergebnisses zu beobachten. Bei der Verwendung von def2-SVP (H: (4s,1p) -> [2s,1p]; C und N: (7s,4p,1d) -> [3s,2p,1d]) sinkt der R1-Wert gegenüber 3-21G um ungefähr 0,5 %. Der gewichtete wR2 sinkt um ungefähr 1,1 %. Eine weitere Polarisierung des Basissatzes erzeugt anschließend geringere Unterschiede der R1- und wR2-Werte. Verwendung von def2-TZVP (H: (5s,1p) -> [3s,1p]; C: (11s,6p,2d,1f) -> [5s,3p,2d,1f]; N: (11s,6p,2d,1f) -> [5s,3p,2d,1f]) reduziert im Fall des B3LYP Funktionales den R1 gegenüber der selben Methode mit dem Basissatz def2-SVP um 0,04 % und den gewichteten wR2 um 0,41 %. Die zusätzliche Berücksichtigung der Polarisierung durch def2-TZVPP (H: (5s,2p,1d) -> [3s,2p,1d]; C & N siehe def2-TZVP) reduziert die R1- und wR2-Werte nicht signifikant. Die R-Werte konvergieren mit zunehmend polarisierten Basissätzen (Abbildung 117). Auch die Verfeinerung mit dem Basissatz def2-QZVPPD/B3LYP (H: (7s,4p,2d,1f) -> [4s,4p,2d,1f], C und N: (16s,8p,4d,2f,1g) -> [8s,4p,4d,2f,1g]; O: (16s,9p,4d,2f,1g) -> [8s,5p,4d,2f,1g]) kann in den kristallographischen R-Werten keine eindeutige Verbesserung des Resultats liefern ($R_1 = 2,24\%$; $wR_2 = 6,77\%$). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass bereits eine leicht polarisierte Basis wie def2-SVP mit vergleichbar geringem Rechenaufwand eine für das Röntgenbeugungsexperiment geeignete Ladungsdichte liefert.

8. Einfluss des Basissatz und Austauschkorrelations-funktional in HAR

Tabelle 22: Abhängigkeit vom R1 und wR2 in der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung von der Wahl des Basissatzes und des DFT-Funktionales, HF: Hartree-Fock, ORCA 4.2.1.

	wB97		M062X		B3LYP		BLYP		PBE		HF	
	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2
STO-3G	3.80	11.80	3.79	11.78	3.79	12.22	3.78	11.76	3.78	11.78	3.83	12.13
3-21G	2.80	8.49	2.79	8.47	2.79	8.43	2.80	8.44	2.81	8.52	2.79	8.47
def2-SVP	2.28	7.35	2.28	7.32	2.28	7.32	2.31	7.37	2.32	7.46	2.32	7.37
def2-TZVP	2.24	7.10	2.24	7.10	2.24	6.91	2.28	6.84	2.28	7.09	2.32	7.54
def2-TZVPP	2.24	7.08	2.23	7.09	2.23	6.89	2.27	6.81	2.28	7.08	2.32	7.54
def2-TZVPPD	2.24	7.08	2.23	7.08	2.23	6.89	2.27	6.80	2.27	7.07	2.32	7.54
6-311++G(2d,2p)	2.28	7.05	2.27	7.00	2.27	6.79	2.32	6.75	2.34	7.05	2.30	7.36

Es konnte gezeigt werden, dass der Basissatz einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Verfeinerung hat. Die verschiedenen Funktionale unterscheiden sich ebenfalls, wenn auch weniger signifikant. Die Funktionale wB67, M062X und B3LYP liefern unter Verwendung des Basissatzes def2-TZVP den gleichen R1-Wert von 2,24 %. Dagegen ist der R1-Wert bei Verwendung der GGA-Funktionale PBE und BLYP mit 2,28 % leicht höher. Die Ladungsdichte aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion ergibt für diesen Basissatz einen R1-Wert von 2,32 %. Der leicht erhöhte Wert ist vermutlich auf die fehlende Korrektur der Elektronenkorrelation zurückzuführen. Insgesamt unterscheiden sich die R-Werte jedoch nicht um mehr als 0,1 % bei einem gegebenen Basissatz.

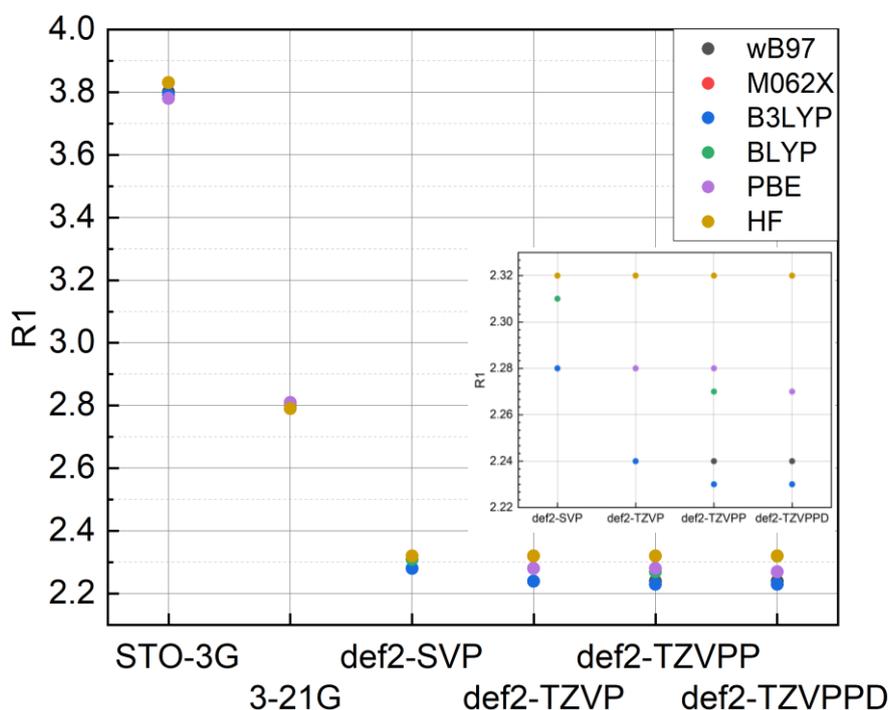


Abbildung 117: Abhängigkeit vom R1 in der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung vom Basissatz und dem DFT-Funktional, HF: Hartree-Fock, ORCA 4.2.1.

Die Betrachtung des R1-Wertes in Abhängigkeit von der Auflösung ist ebenfalls sehr aufschlussreich um das theoretische Ladungsdichtemodell zu beurteilen (Abbildung 118). Die HAR-Modelle der statischen Elektronendichte unterscheiden sich signifikant im R1-

Wert bis zu einer Auflösung von ungefähr $0,7 \text{ \AA}$. In diesem Bereich kann der Einsatz von asphärischen Atomformfaktoren den R1 deutlich reduzieren. Außerdem ist zu erkennen, dass HAR im genannten Auflösungsbereich mit dem Basissatz STO-3G im Mittel niedrigere R1-Werte erzielt als das IAM. HAR mit dem "split-valence" Basissatz 3-21G liefert eine bessere Beschreibung der Strukturfaktoren. Weitere Polarisierung reduziert den R1 in diesem Auflösungsbereich weiter. Graphisch ist nur ein geringer Unterschied zwischen der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung mit dem Basissatz def2-SVP und def2-TZVPPD zu erkennen. Bei niedrigeren Auflösungen von weniger als $0,7 \text{ \AA}$ weisen die Modelle ein sehr ähnlicher Verlauf vom R1 gegen die Auflösung auf. Dies ist jedoch durch die Darstellung des R1-Wertes gegen die Auflösung nicht leicht einsehbar. Ein detaillierter Einblick in die Leistungsfähigkeit der Hirshfeld-Verfeinerung in Abhängigkeit vom Basissatz kann durch eine Analyse der R1-Wert-Differenzen gewonnen werden (siehe Abbildung 119).

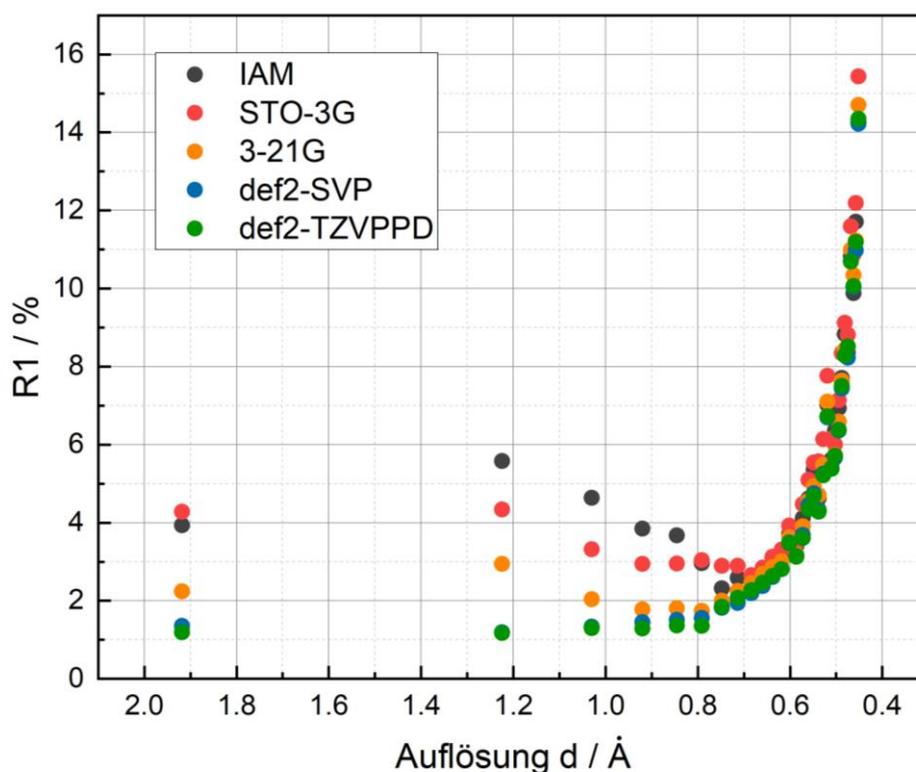


Abbildung 118: R1-Wert in Abhängigkeit von der Auflösung für das IAM und HAR mit verschiedenen Basissätzen (ORCA 4.2.1, Funktional: B3LYP).

Der Unterschied zwischen HAR und IAM wird ferner durch den Unterschied des R1-Wertes in Abhängigkeit von der Auflösung bewertet (Abbildung 119). Für HAR werden die drei Basissätze STO-3G, 3-21G und def2-TZVPP mit dem Funktional B3LYP verwendet. Unter Verwendung des Basissatzes STO-3G werden die Beugungsintensitäten bei Auflösungen von weniger als $0,8 \text{ \AA}$ schlechter beschrieben als mit dem IAM. Dagegen werden die Beugungsintensitäten im Auflösungsbereich oberhalb von $0,8 \text{ \AA}$ mit HAR/STO-3G im Mittel besser beschrieben. Unter Verwendung des Basissatzes 3-21G werden die Beugungsintensitäten auch bei Auflösungen von weniger als $0,8 \text{ \AA}$ besser als mit dem IAM beschrieben. Im Auflösungsbereich von mehr als $0,8 \text{ \AA}$ liefert HAR mit 3-21G bessere R1-Werte als das IAM und HAR mit STO-3G. Ursache dafür, dass STO-3G im Bereich der geringen Auflösungen von weniger als $0,8 \text{ \AA}$ schlechtere R1-Werte als das IAM liefert, ist vermutlich, dass der Basissatz STO-3G die Dichte in der Nähe des Kerns nicht

akkurat beschreibt. Die Atomformfaktoren des IAM bedienen sich ebenfalls theoretischen Rechnungen aus numerischen Hartree-Fock-Berechnungen, welche die Hochwinkelreflexe vermutlich akkurater beschreiben können (siehe Kapitel 6.2, IAM).

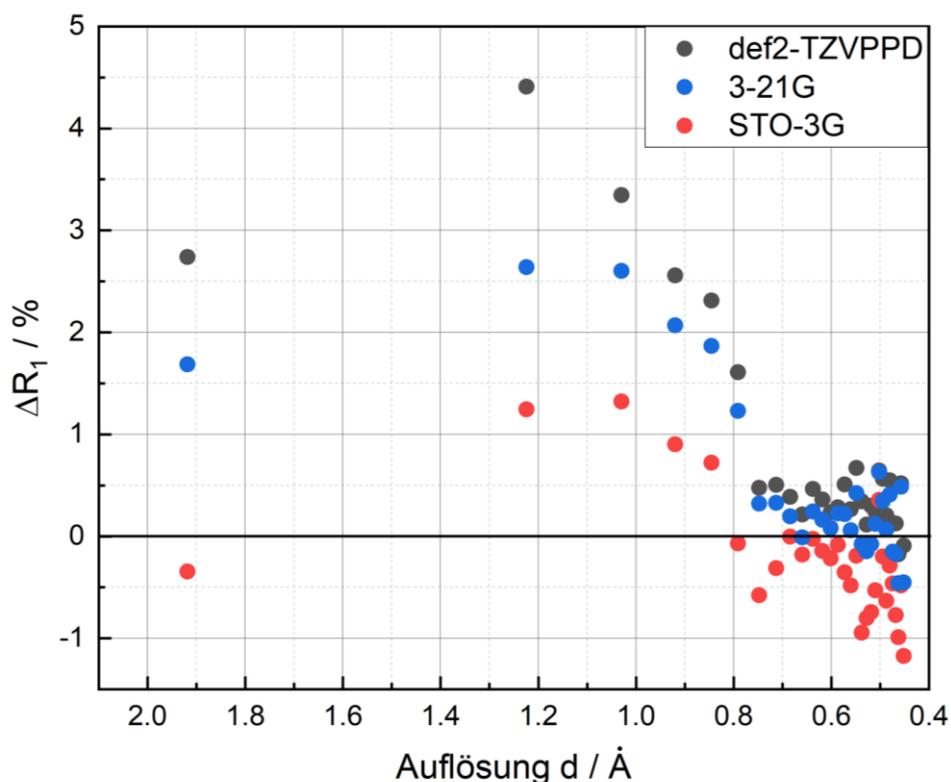


Abbildung 119: Differenz des R1-Wertes der Verfeinerung mit HAR (ORCA 4.2.1, NoSpherA2, olex2.refine) und dem IAM gegen die Auflösung d , $\Delta R_1 = R_1(\text{IAM}) - R_1(\text{HAR})$.

Die Analyse der Restelektronendichte in der Differenz-Fourier-Karte ergibt, dass bereits bei der Verwendung des Basissatzes def2-SVP eine ausreichende Beschreibung der Ladungsdichte stattfindet (Abbildung 120). So beträgt ρ_{gross} in der Verfeinerung mit dem IAM 9,5945. In der Verfeinerung mit dem Basissatz STO-3G erscheint die Kurve der fraktalen Analyse asymmetrisch und ρ_{gross} beträgt 10,1980. Das bedeutet eine Verfeinerung mit diesem Basissatz ist keine verbesserte Beschreibung der Ladungsdichte gegenüber dem IAM. Die Verfeinerung mit 3-21G ergibt eine schmalere Kurve. ρ_{gross} wurde deutlich verringert und beträgt 7,4097. Durch Verwendung des def2-SVP Basissatzes wird die Dichte ρ_{gross} weiter reduziert auf 6,8009. Weitere Polarisierung des Basissatzes verursacht eine geringfügige Verbesserung der Restelektronendichte. Die Basissätze def2-TZVP ($\rho_{\text{gross}} = 6,5709$), def2-TZVPP ($\rho_{\text{gross}} = 6,5655$) und def2-TZVPPD ($\rho_{\text{gross}} = 6,5644$) unterscheiden sich im Hundertstel nicht signifikant.

In der Henn-Meindl-Analyse der Restelektronendichte kann unter Verwendung des gleichen Basissatzes def2-TZVPPD ein Unterschied zwischen HAR mit Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie gefunden werden (Abbildung 121). Durch die zusätzliche Behandlung der Elektronenkorrelation in der DFT Rechnung ist ρ_{gross} um 0,2912 Elektronen geringer als in der HF Rechnung. So beträgt ρ_{gross} mit der DFT Rechnung 6,5644 Elektronen und mit der HF Rechnung 6,8556 Elektronen. Die Verfeinerungsergebnisse korrelieren stark mit der Wahl des Basissatzes. Die Behandlung der Elektronenkorrelation mit DFT hat ebenfalls Auswirkungen auf das Elektronendichtemodell. Der Unterschied zwischen HF und DFT ist vergleichsweise zur Basissatzwahl gering.

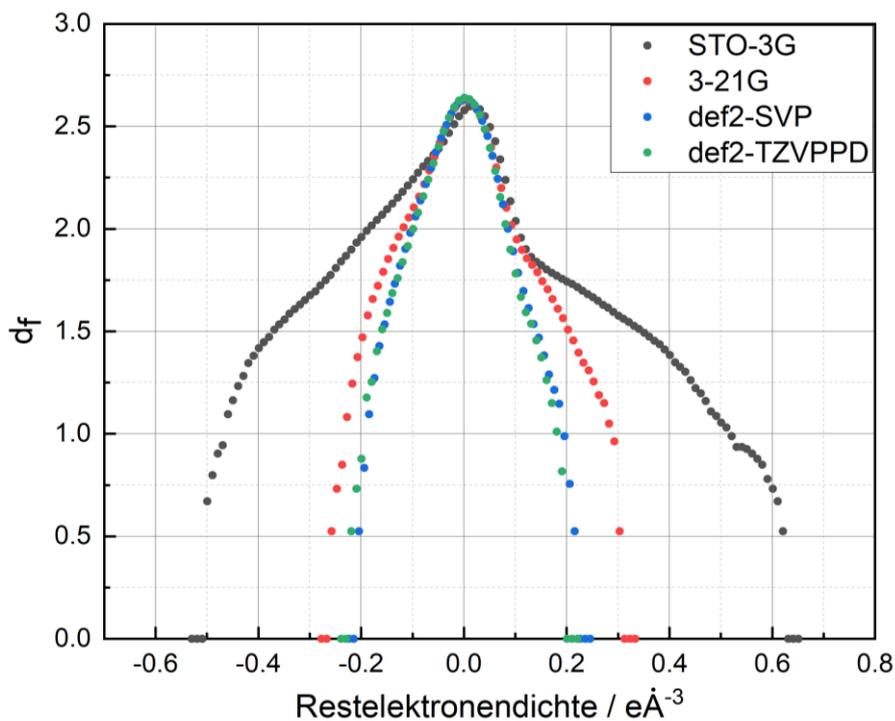


Abbildung 120: Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte nach HAR mit den Basissätzen STO-3G, 3-21G, def2-SVP und def2-TZVPPD; Theorie DFT, B3LYP (ORCA 4.2.1; olex2.refine, NoSpherA2).

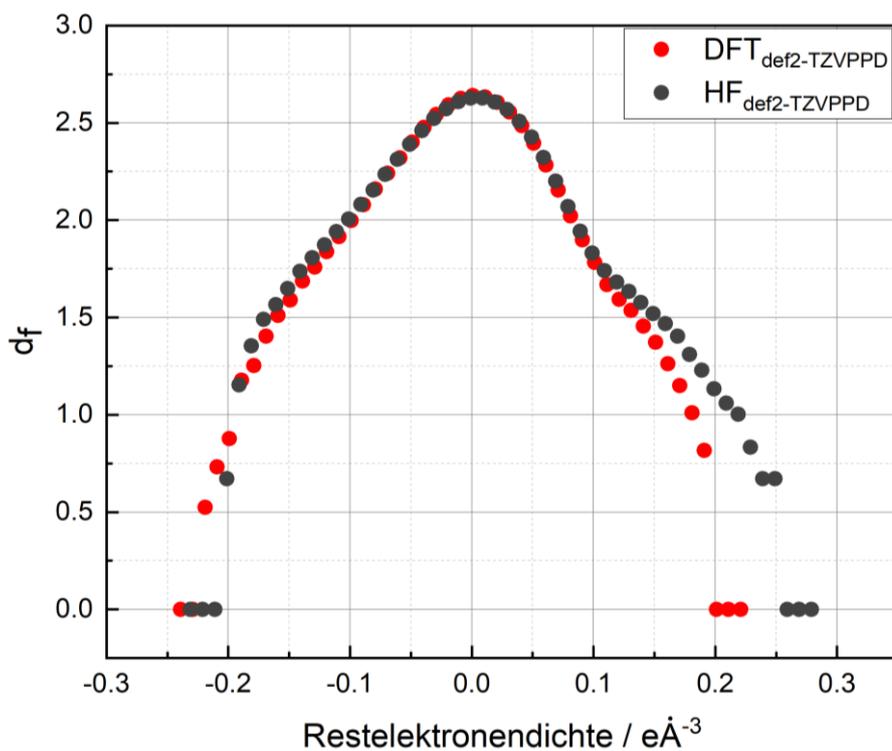


Abbildung 121: Vergleich der Restelektronendichte nach HAR für Hartree-Fock (HF) und Dichtefunktionaltheorie (DFT, B3LYP) mit dem def2-TZVPPD; ORCA 4.2.1; olex2.refine, NoSpherA2.

Die Korrelation zwischen der resultierenden SCF-Energie und dem Basissatz ist ähnlich wie die Korrelation zwischen dem R1-Wert und dem Basissatz (Abbildung 122). Die Wahl des Basissatzes hat einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Energieeigenwerte. So liegt der Energieeigenwert bei Verwendung der minimalen Basis STO-3G/B3LYP bei -317.939 Hartree. Durch Erweiterung des Basissatzes kann der Energieeigenwert beim gleichen theoretischen Niveau (DFT, B3LYP) auf -322.214 Hartree reduziert werden. Die Wahl des DFT-Funktionales hat dagegen einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die resultierenden Energieeigenwerte. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion weist bei jedem der untersuchten Basissätze einen um ungefähr 1,5 bis 1,9 Hartree höheren Energieeigenwert auf als die DFT-Wellenfunktionen. Dieser signifikante Unterschied zeigt sich in den kristallographischen R-Werten nicht durch einen signifikant größeren Wert. Bereits ab dem Basissatz def2-TZVP ist eine weitere Reduzierung der Energie durch eine weitere Polarisierung des Basissatzes im Rahmen der chemischen Genauigkeit von 1 kcal/mol nicht möglich. Zusammenfassend wird eine Korrelation zwischen dem Energieverlauf in Abhängigkeit vom Basissatz und der Abhängigkeit der kristallographischen R-Werte vom Basissatz beobachtet.

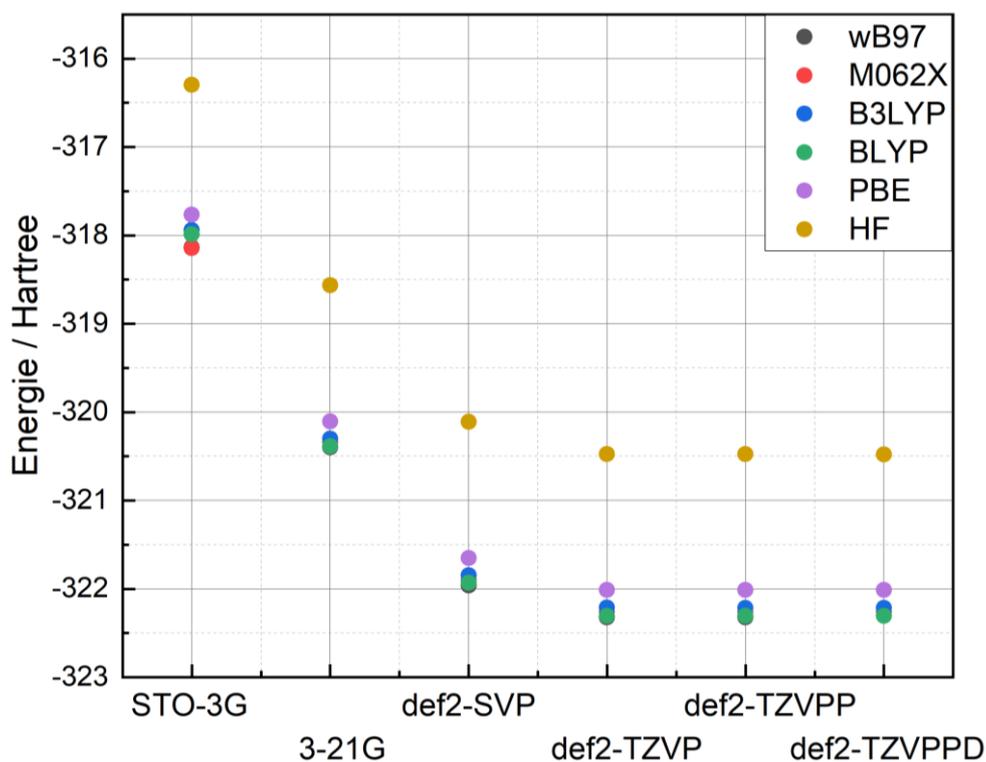


Abbildung 122: Auftragung der Energie gegen den Basissatz; HF: Hartree-Fock.

8.2 Rhodium(II)-Acetat

Die Kristallstruktur des Übergangsmetallkomplexes Di-aqua-Rhodium(II)-Acetat (Tetrakis[μ -(acetato-O:O')]dirhodium(II); kurz $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$) ist seit 1970 bekannt (CSD ACAQRH10). Das Molekül gehört zur Klasse der „Paddlewheel“-Komplexe (eng. Paddlewheel, deut. Schaufelrad). Die äquatorialen Liganden ordnen sich wie Schaufelräder um die Rhodium-Zentren an. Zusätzlich werden beide Rh(II)-Atom von jeweils einem axialen Liganden koordiniert. Die Rhodium-Atome weisen eine d^7 -Elektronenkonfiguration auf. Auch heute sind Rhodium-Paddlewheel-Komplexe Bestandteil der Übergangsmetallkatalyse-Forschung.⁵⁷ Die Liganden in modernen Katalysatoren verfügen zumeist über ein weitaus größeres Molekulargewicht als Acetat.⁵⁸ Rhodium(II)-Acetat kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$.

Die HAR-Verfeinerung wurde iterativ durchgeführt, bis zur Konvergenz der Koordinaten und des Schwindungstensors. Die Spin-Multiplizität von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ beträgt Eins und der Komplex ist ungeladen. Die Wasserstoffe wurden neben allen schwereren Elementen anisotrop verfeinert und es wurden in der gesamten Verfeinerung keine AFIX-Karten eingesetzt. Es wurde ein neuer Datensatz mit einer Auflösung bis $0,41 \text{ \AA}$ gemessen (weitere Informationen im Anhang). Bei dieser Auflösung werden in der Differenz-Fouier-Karte Restelektronendichten beobachtet, welche nicht der Bindungsdichte zugeordnet werden können. Diese liegen unter Verwendung des IAM bei $1,7$ und $-1,9 \text{ e\AA}^{-3}$. Die Restelektronendichte zeichnet sich durch systematisch sich wiederholende positive und negative Bereiche in der Differenz-Fourier-Karte aus. Dabei könnte es sich um Abbrucheffekte in der Fourier-Synthese handeln. Wird der Datensatz auf eine Auflösung von $0,6 \text{ \AA}$ beschränkt, treten diese Effekte nicht auf (Abbildung 123).

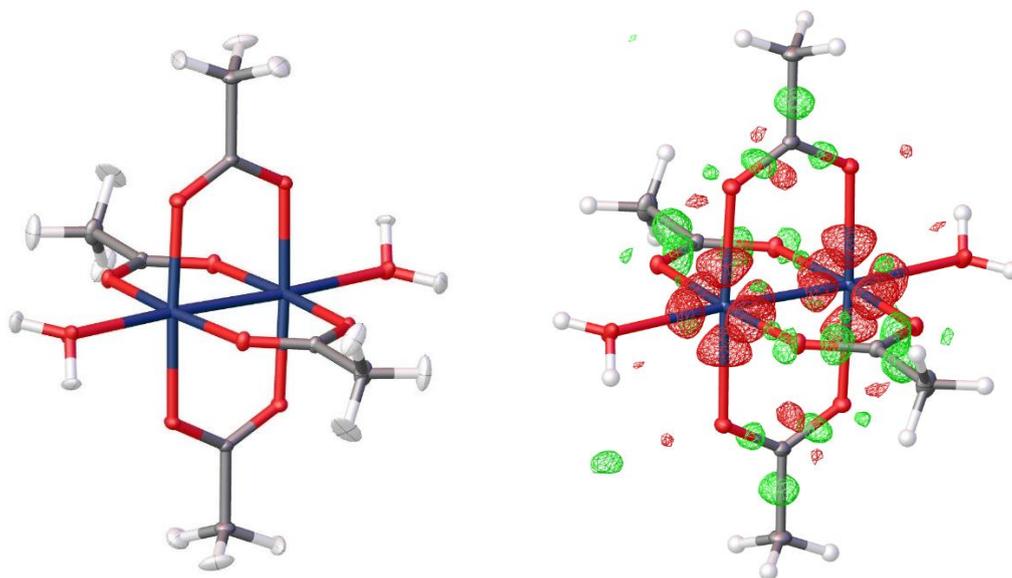


Abbildung 123: links: ORTEP-Darstellung des Moleküls $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; Verfeinerung mit def2-TZVPP, B3LYP, ORCA 4.2.1, OLEX2 1.5, NoSpherA2; rechts: Differenz-Fourier-Karte nach der Verfeinerung mit dem IAM (Level: $\pm 0,24 \text{ e\AA}^{-3}$; olex2.refine, OLEX2 1.5); Ellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeitsniveau.

In diesem Kapitel werden die Verfeinerungsergebnisse für den Beugungsdatensatz bis zu einer Auflösung von $0,6 \text{ \AA}$ diskutiert. Wie in dem vorherigen Beispiel zu 2-Furonitril ist das kristallographische Verfeinerungsergebnis im Wesentlichen von der Wahl des Basissatzes abhängig. Mit Hilfe diffuser Radialfunktionen und der Berücksichtigung von

Polarisierung im Basissatz können die kristallographischen R-Werte signifikant reduziert werden. Die Verfeinerung mit HAR in der Minimalbasis STO-3G (Rh: (15s,12p,6d) -> [5s,4p,2d]) liefert gegenüber der Verfeinerung mit dem IAM (R1 = 1,07 %; wR2 = 2,79 %) mit einem R1 von durchschnittlich 1,22 % und einem wR2 von 3,17 % kein verbessertes Ladungsdichtemodell. Erst bei weiterer Berücksichtigung der Valenzdeformation im Split-Valenz-Basissatz 3-21G (Rh: (15s,12p,6d) -> [6s,5p,3d]) kann eine Verbesserung gegenüber dem IAM gefunden werden. Nun beträgt der R1 durchschnittlich 0,77 % und der wR2 1,93 %. Der x2c-SVP (Rh: (18s,14p,10d,1f) -> [6s,5p,5d,1f]) Basissatz berücksichtigt zusätzliche Polarisierung. Dadurch kann der R1 und der wR2 weiter reduziert werden auf 0,57 % und 1,42 %. Weitere Basissätze, wie x2c-TZVP (Rh: (20s,20p,12d,1f) -> [8s,6p,6d,1f]) und x2c-TZVPP (Rh: (20s,20p,12d,2f,1g) -> [8s,6p,6d,2f,1g]), können das Ergebnis der Verfeinerung nicht beeinflussen.

Tabelle 22: Abhängigkeit vom R1 und wR2 in der Hirshfeld-Atom-Verfeinerung von der Wahl des Basissatzes und des DFT-Funktionales, HF: Hartree-Fock, ORCA 4.2.1, *: relativistische Korrektur mit DKH2.

	wB97		M062X		B3LYP		BLYP		PBE		HF	
	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2	R1	wR2
STO-3G	1.23	3.19	1.23	3.21	1.20	3.14	1.18	3.05	1.18	3.06	1.28	3.39
3-21G	0.77	1.91	0.76	1.91	0.77	1.93	0.77	1.96	0.77	1.94	0.78	1.94
x2c-SVP*	0.58	1.43	0.59	1.45	0.57	1.42	0.57	1.42	0.57	1.43	0.65	1.57
x2c-TZVP*	0.57	1.41	0.57	1.42	0.57	1.42	0.57	1.44	0.57	1.42	0.64	1.56
x2c-TZVPP*	0.57	1.41	0.57	1.42	0.56	1.42	0.57	1.44	0.57	1.42	0.64	1.56

Die Verfeinerungsergebnisse werden vom Funktional nicht signifikant beeinflusst. Die R-Werte der Verfeinerung mit Hartree-Fock liegen oberhalb der Verfeinerung mit DFT. Bei Verwendung des Basissatzes x2c-TZVPP und zusätzlicher relativistischen Korrektur in DKH2-Hamiltonian, beträgt der R1 0,64 % und liegt damit durchschnittlich um 0,07 % über dem R1-Wert einer HAR-Verfeinerung mit DFT. Dies ist auf die fehlende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation zurückzuführen. Weitere Polarisierung des Basissatzes wurde ebenfalls getestet, führte jedoch zu keinem verbesserten Ladungsdichtemodell. Die HAR Verfeinerung mit dem Basissatz x2c-QZVPP/B3LYP ergibt einen R1-Wert von 0,57 % und einem wR2 von 1,43 %. Auch der Einfluss der relativistischen Korrektur DKH2 wurde für verschiedene Basissätze überprüft. Dabei wurden keine signifikanten Unterschiede in den R-Werten beobachtet. So beträgt beispielsweise der R1 in der HAR-Verfeinerung mit dem Basissatz x2c-TZVP und dem Funktional B3LYP ohne DKH2-Korrektur 0,56 % und der wR2 1,41 %.

Die Elektronenkorrelation kann ebenfalls über Post-HF Methoden behandelt werden, wie zum Beispiel MP2. KS-DFT unterscheidet zu Post-HF Methoden in der Behandlung der Elektronenkorrelation systematisch. Während bei DFT das Austausch-Korrelations-Funktional verwendet wird, um die Wechselwirkung im Energieoperator zu korrigieren, berücksichtigen Post-HF Methoden Anregungen der nicht-wechselwirkenden Orbitale (Elektronenkonfigurationen). Die Anwendung der Post-HF-Methode MP2 liefert bei Verwendung des Basissatzes x2c-TZVPP einen R1 von 0,57 % und einen wR2 von 1,43 %. Diese Werte unterscheiden sich von den Ergebnissen aus Tabelle 22 unter der Anwendung von KS-DFT nicht. Gegenüber der Verfeinerung mit HF für denselben Basissatz kann eine Verbesserung durch die Verwendung der Post-HF-Methode nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass in der KS-DFT die Verwendung einer Elektronenkonfiguration ausreicht, um die Elektronendichte ähnlich zu beschreiben wie zum Beispiel MP2.

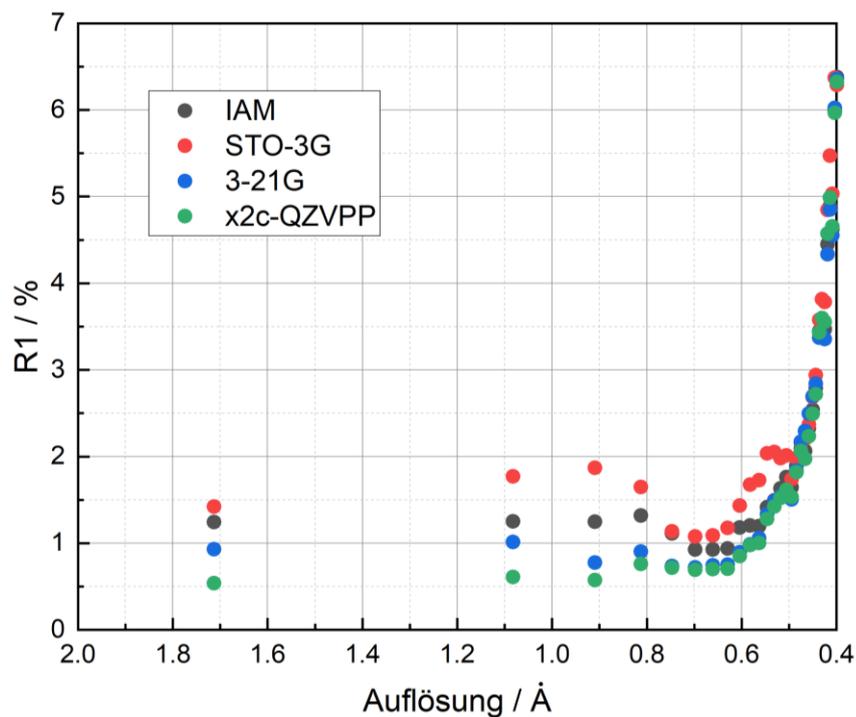


Abbildung 124: R1-Wert in Abhängigkeit von der Auflösung für das IAM und HAR mit verschiedenen Basisätzen (ORCA 4.2.1, Funktional: B3LYP).

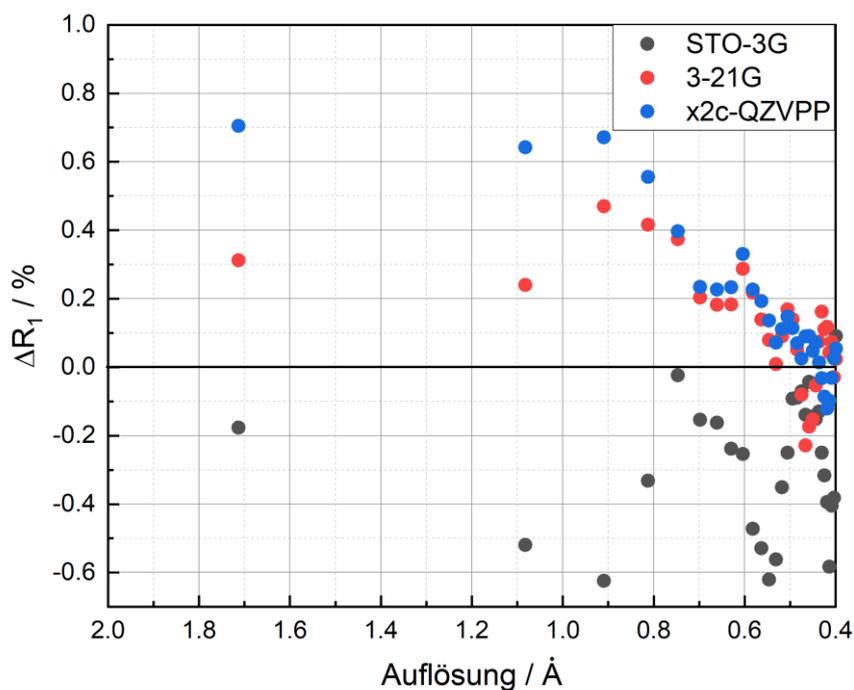


Abbildung 125: Differenz des R1-Wertes der Verfeinerung mit HAR (ORCA 4.2.1, NoSpherA2, olex2.refine) und dem IAM gegen die Auflösung $\Delta R_1 = R_1(\text{IAM}) - R_1(\text{HAR})$.

8.3 Übergangsmetallorganischen Molekülkristalle in der Quantenkristallographie

Insbesondere in der Katalysatorforschung haben metallorganische Verbindungen eine bedeutende Rolle. Dafür ist das grundlegende Verständnis über die elektronische Struktur von entscheidendem Interesse, um chemische Eigenschaften zu verstehen. Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse liefert präzise Atom-Koordinaten um elektronische Effekte gezielt zu untersuchen. Methoden wie HAR können einen wichtigen Beitrag leisten, die Ergebnisse, die mit Hilfe der Promoleküldichte des IAM erhalten wurden, systematisch zu verbessern. Gleichzeitig kann überprüft werden, ob die Form der Wellenfunktion sich eignet, die elektronische Struktur vernünftig zu beschreiben. In der Literatur wurde bereits diskutiert, ob Post-HF Methoden wie CCSD oder MP2 in HAR eine Verbesserung gegenüber HAR mit DFT liefern. Das Resultat ist, dass DFT ausreichend die Elektronenkorrelation beschreibt. Ein weiterer Aspekt ist, inwiefern die Form der Wellenfunktion einen Einfluss in HAR für offenschalige Systeme hat.

Im Fall, dass alle Elektronen gepaart vorliegen und die Spin-Multiplizität den Wert Eins annimmt, kann der quantenmechanische Ansatz zur Beschreibung der elektronischen Struktur über eine Slater-Determinante verwendet werden. Ob eine UHF oder RHF-Wellenfunktion verwendet wird, hat zumeist keinen Einfluss auf das resultierende Ergebnis. Die UHF-Lösung erzeugt in der Regel keine niedrigere Energie als die RHF-Lösung. Die Behandlung der Elektronenkorrelation kann im Rahmen von DFT über das Austausch-Korrelation-Funktional erfasst werden, oder es können Post-HF Methoden verwendet werden. Der Einfluss der Elektronenkorrelation in HAR wird im Kapitel 1.5 weiter vertieft. Allerdings gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel. Im Falle des Ozonmoleküls (Grundzustand Singulett) kann zum Beispiel gezeigt werden, dass die elektronische Struktur einen zwitterionischen und biradikalischen Charakter aufweist. Durch eine Berechnung mit RHF kann die biradikalische Resonanzstruktur jedoch nicht wiedergegeben werden, da dafür zwei Orbitale einfach besetzt sein müssten. Im Fall von UHF, in der α - und β -Spin-Orbitale unterschiedliche Energie aufweisen und räumlich getrennt vorliegen dürfen, kann der biradikalische elektronische Charakter bis zu einem gewissen Grad beschrieben werden. Diese statische Elektronenkorrelation kann andernfalls auch über eine CI-Wellenfunktion erfasst werden, in der die vier Möglichkeiten die drei π -Orbitale (erzeugt aus O_{1p_z} , O_{2p_z} und O_{3p_z}) mit vier Elektronen zu besetzen, berücksichtigt werden. Für Übergangsmetallkomplexe ist es oftmals notwendig, die Wellenfunktion über mehrere Slater-Determinanten mit Hilfe von Post-HF-Methoden zu nähern. Dieser Ansatz wird hauptsächlich zur Behandlung der statischen Elektronenkorrelation benötigt. Die resultierende Population der jeweiligen Orbitale ändert sich im Falle eines nachgewiesenen multikonfiguralen Charakters der Wellenfunktion. Die Besetzung eines Spin-Orbitals kann zwischen Null und Eins variieren.

Des Weiteren kann der Grundzustand eines ÜM-Komplexes ein Triplett- oder Quintett-Zustand sein. Im Fall des Triplett-Zustandes liegen zwei α - oder zwei β -Elektronen räumlich getrennt und ungepaart vor. Es gilt das zwei α -Elektronen mehr als β -Elektronen vorliegen oder umgekehrt. Die Spin-Multiplizität ist allerdings kein direkter Bestandteil des Hamilton-Operators. Elektronen werden in der Orbitalnäherung behandelt. Der Spin eines Elektrons wird über das α - und β -Spinorbital berücksichtigt. In einer RHF-Lösung kann immer ein α - und ein β -Spinorbital mit derselben Energie gefunden werden. Diese Restriktion wird in UHF aufgehoben. Die experimentelle Elektronendichte und damit im Allgemeinen die Einkristallstrukturanalyse mit

Röntgenstrahlung kann die wahre Verteilung der Elektronen im Kristall liefern. Die Koordinaten liefert das IAM bereits präzise, bis auf die Wasserstoffpositionen. Das Ziel der Quantenkristallographie ist es, eine Wellenfunktion zu finden, die mit Hilfe der Startkoordinaten aus dem IAM die experimentellen Beugungsintensitäten (Fourier Transformation der Elektronendichte und anschließendes Betragsquadrat) präzise beschreibt. Es handelt sich bei jeder Iteration in HAR um eine Single-Point Berechnung. Die Informationen über die Ladung und den Spin entscheiden zuletzt über die theoretische Elektronendichteverteilung bzw. Fourier-Koeffizienten. Es muss gewährleistet werden, dass die Form der verwendeten Wellenfunktion die wahre Elektronendichte beschreiben kann.

8.3.1 Einfluss der Spin-Multiplizität in HAR

Welchen Einfluss hat die Spin-Multiplizität in der KS-DFT-HAR? HAR setzt für einen erfolgreichen Verlauf der Verfeinerung voraus, dass über das beobachtete System bereits Informationen über die statische Elektronendichte gegeben sind. Diese Informationen werden aus einer quantenmechanischen Rechnung erhalten und in der Wellenfunktion gespeichert. Hierfür wird im Allgemeinen Dichtefunktionaltheorie verwendet. Sie gilt als das "Arbeitspferd" der experimentellen Forschung, da diese akkurate Ergebnisse in kurzer Zeit liefert und gleichzeitig relativ zu Post-HF-Methoden anwenderfreundlich ist.¹⁴⁶ Dies ist insbesondere in einer kristallographischen Verfeinerung wünschenswert. Wie in den bisher diskutierten Fällen gezeigt (siehe Kapitel 8.1 bis 8.2), eignet sich DFT zur Berechnung der Ladungsdichte. Bei den genannten Molekülen handelt es sich allerdings um *closed shell* Verbindungen. Die Multiplizität wurde in jedem der angegebenen Fälle als Eins angenommen. In der Verfeinerung mit HAR kann es auch vorkommen, dass bei Übergangsmetallkomplexen eine Spin-Multiplizität von größer als den Wert Eins gewählt werden muss, um den kleinsten möglichen R_1 -Wert zu erhalten. Für die Berechnung wird in der Regel UKS oder UHF gewählt.^{24, 48, 53} Die Wellenfunktion ist in diesem Fall keine Eigenfunktion des Spin-Operators \hat{S}^2 und stattdessen Spin-kontaminiert. Aus physikalischer Sicht kann demnach der Spin-Zustand nicht eindeutig identifiziert werden. Es existieren jedoch Ansätze mit denen die KS-Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Spin-Operators ist. Verfahren, wie ROKS/ROHF, können verwendet werden. In diesen ist die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Spin-Operators. Diese Verfahren leiden in der Regel jedoch an Konvergenzproblemen. Ein anderer Weg ist, in UKS/UHF Berechnungen QROs („quasi-restricted orbitals“) zu verwenden.²⁶⁶ Dadurch ist es möglich, die Spin-Kontamination weitestgehend zu eliminieren. In den bisherigen Verfeinerungen mit HAR wurden RKS/RHF/UKS/UHF-Methoden verwendet. Folglich kann in den HAR Verfeinerungen der Spin-Zustand nicht identifiziert werden. Die Begriffe Spin-Zustand und Spin-Multiplizität der Wellenfunktion müssen an dieser Stelle jedoch vorsichtig differenziert werden. Der Spin-Zustand ist ein eindeutig definierter quantenmechanischer Zustand. Die Wellenfunktion kann eine Eigenfunktion des Spin-Operators \hat{S}^2 sein und einem Zustand zugeordnet werden. Die Spin-Multiplizität M ist definiert über die Differenz der alpha- und beta-Elektronen.

$$M = |n_\alpha - n_\beta| + 1 \quad (114)$$

Dadurch wird die Besetzung der Orbitale, die Elektronenkonfiguration, definiert. Im Grundzustand werden im Singulett $M = 1$ alle Orbitale mit der niedrigsten Energie

besetzt. In der Röntgenbeugung kann die Spin-Dichte, definiert über die Differenz der α - und β -Elektronen, nicht ermittelt werden. Nur mit polarisierten Neutronen kann die Spin-Dichte ermittelt werden.

Für die Verfeinerung mit HAR kommt der Spin-Multiplizität folgende Bedeutung zu. Das Ziel besteht darin, Kernkoordinaten akkurat zu ermitteln.

1. Die kernnahe Elektronendichte, die bereits über das IAM ausreichend beschrieben wird, unterscheidet sich im Singulett, Triplett höheren Spin-Zuständen für eine gegebene Geometrie (single-point) nicht signifikant. Daraus resultiert, dass mit HAR Kernkoordinaten (für schwerere Atome als Wasserstoff) unabhängig von der Wahl der Spin-Multiplizität gefunden werden können. Die Wahl des Zustandes beeinflusst die Valenzelektronendichte.
2. HAR sollte unabhängig vom Spin-Zustand ebenfalls die Wasserstoffpositionen präzise vorhersagen, da die Orbitale der sigma-Bindung energetisch deutlich niedriger liegen, als energetisch höher liegende π -Orbitale oder d-Valenzorbitale, sowie nicht-bindende Orbitale.
3. Die Spin-Multiplizität beeinflusst für eine feste Geometrie die Elektronenkonfiguration und damit einhergehend das Valenzelektronendichtemodell in HAR.

Wenn die Geometrie eines Moleküls aus der Kristallstrukturanalyse (erhalten mit dem IAM) im Nachhinein optimiert wird, unterscheidet sich das Ergebnis i. d. R. signifikant, wenn ein Singulett- oder Triplett-Grundzustand angenommen wird. Die Struktur am Minimum vom S_0 und T_0 ist verschieden. Dies hat auf die Verfeinerung mit HAR keinen Einfluss, da ausschließlich "single-point"-Rechnungen für eine feste Geometrie durchgeführt werden. Die Wahl über die Spin-Multiplizität in HAR (und auch über die Ladung) sollte demnach keinen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Geometrie des Ladungsdichtemodells haben. In der Analyse des Restelektronendichte nach der Verfeinerung mit HAR sollten diese systematischen Unterschiede der Wellenfunktion jedoch eindeutig differenziert werden können.

8.3.1.1 Rhodium(II)-Acetat

Rhodium(II)-Acetat ist eine *closed-shell* Verbindung und wurde theoretisch bereits ausführlich untersucht (Multiplizität = 1, Singulett Grundzustand bei Normalbedingungen, siehe auch Kapitel 8.2). Sie eignet sich daher als Testverbindung, den Einfluss der gewählten Spin-Multiplizität in HAR zu überprüfen. Für die HAR-Verfeinerung wurde der Basissatz x2c-TZVPP mit der relativistischen Korrektur DKH2 verwendet. Die Elektronendichte wird mit KS-DFT berechnet. Die Austausch-Korrelation-Energie wird mit B3LYP berechnet. Der Beugungsdatensatz wurde bis zu einer Auflösung von 0,6 Å analysiert. In diesem Kapitel wird die Spin-Multiplizität von eins und drei verglichen. Der Singulett ($M = 1$) wird mit RKS und der Triplett ($M = 3$) mit UKS berechnet. Die qualitative Auswertung der Restelektronendichte über die Henn-Meindl-Darstellung zeigt, dass bei Annahme der Spin-Multiplizität von eins (Singulett, S-HAR) ein besseres Ladungsdichtemodell gefunden werden kann, als bei Annahme einer Spin-Multiplizität von drei (Triplett, T-HAR; Abbildung 126). Nach der S-HAR ist der Kurvenverlauf schmaler als mit T-HAR. Der R_1 beträgt nach der S-HAR 0,56 % und der wR_2 1,42 %. Nach der T-HAR ist der R_1 mit 0,65 % und der wR_2 mit 1,56 % gegenüber S-HAR größer. Die T-HAR Verfeinerung liefert für ρ_{gross} 24,82 Elektronen und die S-HAR 24,14. Auch die maximale und minimale Restelektronendichte unterscheiden sich und deuten darauf hin,

dass die S-HAR ein besseres Ladungsdichtemodell liefert als T-HAR. Dies wird in der graphischen Darstellung der Restelektronendichte ersichtlich.

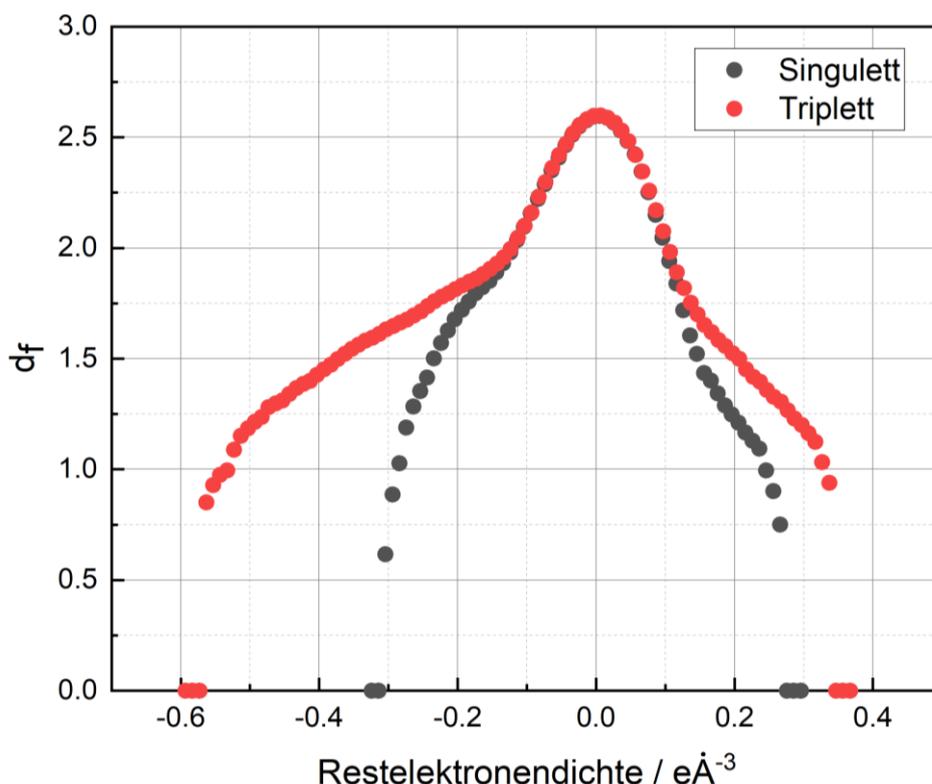


Abbildung 126: Henn-Meindl-Darstellung der Restelektronendichte für die Verfeinerung mit S-HAR (Singulett, $M = 1$) und T-HAR (Triplett, $M = 3$) von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; ORCA 5.0.3, olex2-refine, NoSpherA2; weitere Informationen im Text

Hierfür betrachte man die in der S-HAR- und T-HAR-Verfeinerung gegenüber dem IAM zusätzlich berücksichtigte Deformationsdichte und daraus resultierend die Differenz-Fourier-Karten (siehe Abbildung 127 und 128). Die Deformationsdichte in der S-HAR- und der T-HAR-Verfeinerung unterscheidet sich insbesondere in der Umgebung des Rhodium-Atoms. In der S-HAR wird entlang der Rh-O-Bindung zum axialen koordinierenden Wassermolekül weniger Elektronendichte angenommen als in der T-HAR. In der Deformationsdichte der S-HAR ist dies durch das Erscheinen einer negativen Deformationsdichte entlang der Bindung zu erkennen, welche in der T-HAR Deformationsdichte weniger ausgeprägt ist. In der Differenz-Fourier-Darstellung wird entlang der Rh-O-Bindung vom Rhodium zum axial koordinierenden Wassermolekül negative Restelektronendichte gefunden. Der Rh-O-Bindungsabstand beträgt nach der T-HAR Verfeinerung $2,2893(4) \text{ \AA}$ und unterscheidet sich damit nicht signifikant vom Ergebnis nach der S-HAR mit einem Bindungsabstand von $2,2890(3) \text{ \AA}$.

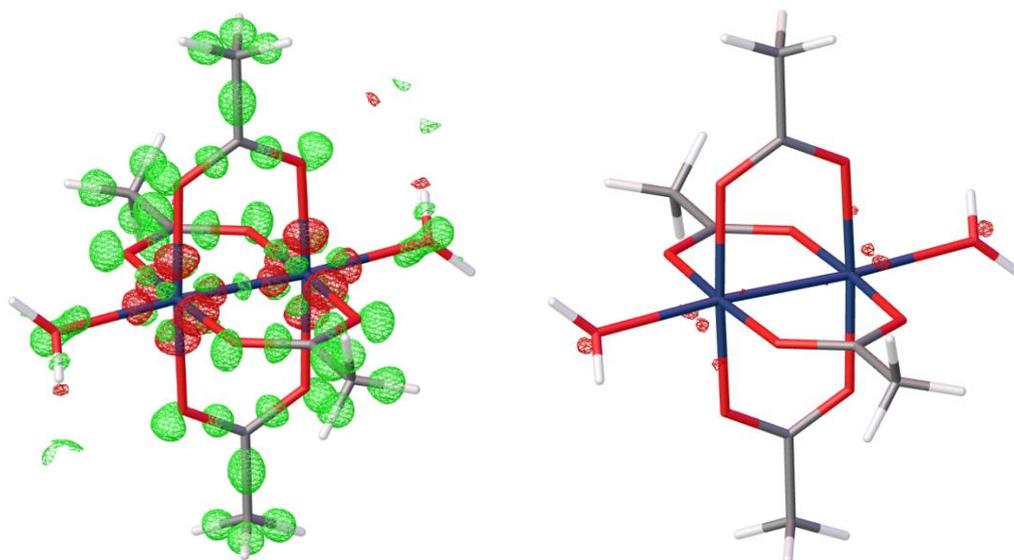


Abbildung 127: S-HAR von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; links: Deformationsdichte bei $0,25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, rechts: Differenz-Fourier-Karte bei $0,25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

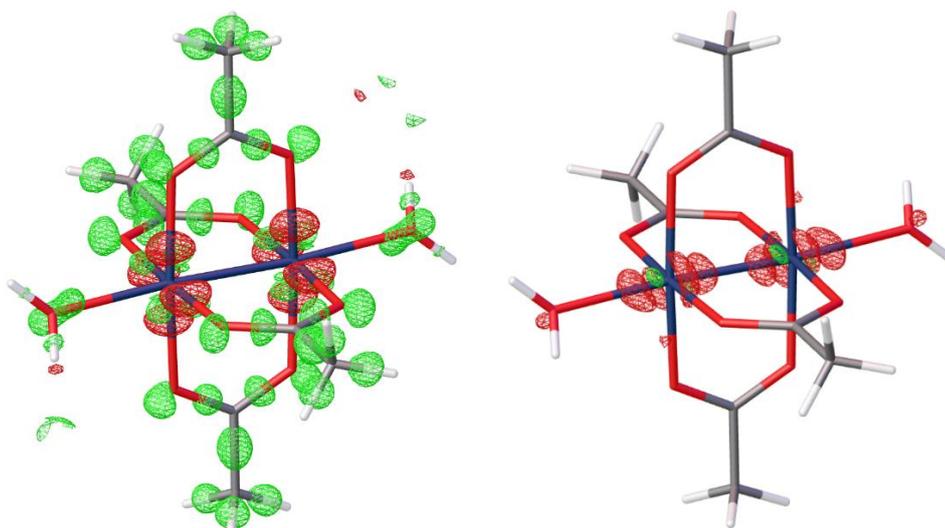


Abbildung 128: T-HAR von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; links: Deformationsdichte bei $0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, rechts: Differenz-Fourier-Karte bei $0,16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Auch entlang der Rhodium-Rhodium-Bindung wird nach der T-HAR eine negative Restelektronendichte gefunden. Um den systematischen Unterschied der Deformationsdichte des Rhodiums in der T-HAR und S-HAR zu beurteilen, kann die Hirshfeld-Deformationsdichte betrachtet werden (Abbildung 129). Aus dieser wird ersichtlich, dass sich der Beitrag des Rhodiums zur Deformationsdichte in T-HAR signifikant von der S-HAR unterscheidet. Entlang der Rhodium-Rhodium-Bindung wird in S-HAR negative Deformationsdichte gefunden, sowie von Rhodium zum axial koordinierenden Sauerstoff. Die positive Deformationsdichte weist ebenfalls eine systematisch andere Form auf.

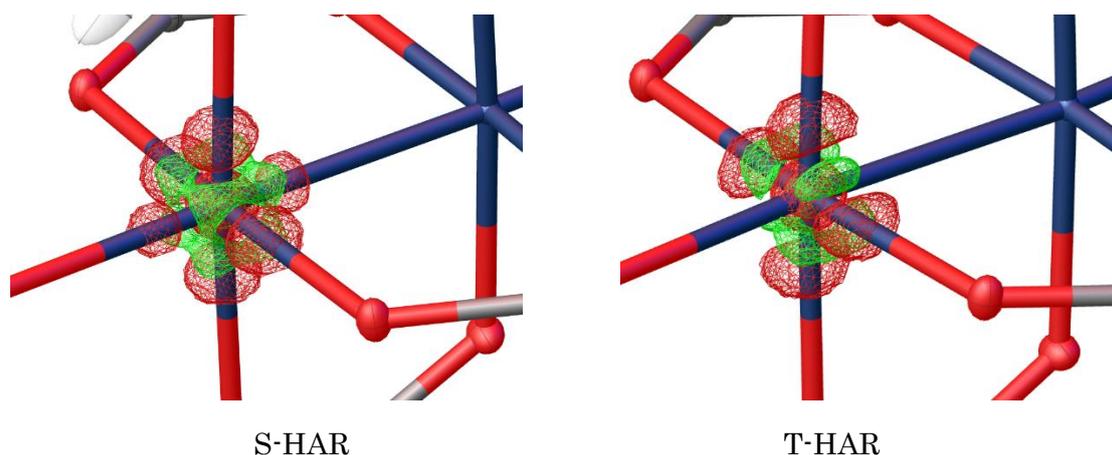


Abbildung 129: Hirshfeld-Deformationsdichte des Rhodium-Atoms in $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ nach der Verfeinerung mit S-HAR und T-HAR (siehe Text); $0,08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Die Ursache für den Unterschied der Ladungsdichtemodelle sind die unterschiedlich besetzten Valenzorbitale der verwendeten Wellenfunktion in S-HAR und T-HAR. Die Spin-Multiplizität entscheidet über die Zahl der besetzten α - und β -Spinorbitale. Die Wellenfunktion der Spin-Multiplizität drei kann formal aus der Wellenfunktion mit der Spin-Multiplizität eins erzeugt werden, indem aus einem besetzten Spin-Orbital ein Elektron entfernt wird, in ein energetisch höheres Spinorbital. In der Berechnung der statischen Elektronendichte wird dieses Spinorbital in T-HAR berücksichtigt, während dass zuvor in S-HAR besetzte Spinorbital keinen Beitrag zur Dichte leistet.

Mit Hilfe einer CAS-SCF-Rechnung kann zusätzlich überprüft werden, welche Elektronenkonfiguration im Singulett-Zustand die wahrscheinlichste ist (siehe Tabelle 23). Rhodium(II) verfügt über sieben d-Elektronen (d^7). Für zwei Rh(II) Zentren werden 14 Elektronen berücksichtigt. Insgesamt werden 10 MO-Orbitale aus den zehn d-Orbitalen konstruiert. Es handelt sich um eine (14,10)-CASSCF Rechnung.

Tabelle 23: Elektronenkonfigurationen aus (14,10)-CAS-SCF-Rechnung im Singulett-Zustand mit ORCA 4.2.1; DKH; def2-TZVP; Rh: Sapporo-DKH3-TZP-2012; E: Energie; Eh: Hartree; CAS-Raum im Text beschrieben.

Singulett S_0	$E_{S_0} = -10622,9855 \text{ Eh}$
Konfiguration	Anteil zur Gesamtwellenfunktion
2222222000	0.89729
2222220200	0.08210
2222211110	0.00666
2222121101	0.00344

Tabelle 24: Elektronenkonfigurationen aus (14,10)-CAS-SCF-Rechnung im Triplett-Zustand mit ORCA 4.2.1; DKH; def2-TZVP; Rh: Sapporo-DKH3-TZP-2012; E: Energie; Eh: Hartree; CAS-Raum im Text beschrieben.

Triplett T_0	$E_{T_0} = -10622,9224 \text{ Eh}$
Konfiguration	Anteil zur Gesamtwellenfunktion
2222221100	0.81294
2222201120	0.10025
2222211110	0.05812
2221122200	0.00820

Aus der Tabelle 23 wird ersichtlich, dass die Elektronenkonfiguration, die in der S-HAR-Verfeinerung mit DFT bisher angenommen wurde (2222222000) zu ungefähr 90 % in der CAS-SCF-Wellenfunktion enthalten ist. Darüber hinaus trägt zu 8 % die Konfiguration (2222220200) einen Beitrag zur CAS-SCF-Wellenfunktion. Mit derselben Methode kann für die gleiche Geometrie der Triplett-Zustand berechnet werden. Aus der Rechnung wird ersichtlich, dass die Gesamtenergie des Triplett-Zustands um ungefähr 0,06 Hartree höher liegt als die des Singulett-Zustands. Dieses Ergebnis stimmt mit der DFT-Rechnung überein. Die Anwendung einer CAS-SCF-Wellenfunktion, oder allgemein Post-HF-Methoden, in HAR könnte für die Verfeinerung von Übergangsmetallkomplexen von Bedeutung sein, um Effekte der statischen Elektronenkorrelation tiefgreifender zu verstehen.

Mit Wahl der Spin-Multiplizität hat einen signifikanten Einfluss auf die Restelektronendichte in der Differenz-Fourier-Karte. Für die Geometrie wird durch die Wahl der Spin-Multiplizität in der Verfeinerung mit HAR keine signifikanten Änderungen erwartet. Die Wahl der Spin-Multiplizität beeinflusst die Elektronenkonfiguration.

9. Ladungsdichteuntersuchung an Übergangsmetallkatalysatoren: Einfluss des Liganden in Rhodium-Paddlewheel-Komplexen auf die Ladungsdichte

Die Kristallstrukturen der beiden Di-Rhodium(II,II)-Schaufelradkomplexe $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{267}$ (I) und $\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{268, 269}$ (II) wurden unter Verwendung hochauflösender Beugungsdaten und nichtsphärischer Atomformfaktoren erneut untersucht, um genauere Bindungsabstände und -winkel zu erhalten. Darüber hinaus wurde die experimentelle Elektronendichte der beiden Verbindungen bestimmt und analysiert. Für Komplex I wurden Beugungsdaten bei 100 K mit einer Auflösung von 0,41 Å und einer durchschnittlichen Redundanz von 15,57 gesammelt, was einen durchschnittlichen $I/\sigma(I)$ von 48,37 ergibt. Für Komplex II wurden Beugungsdaten bei 100 K mit einer Auflösung von 0,49 Å und einer durchschnittlichen Redundanz von 18,11 gesammelt, was einen durchschnittlichen $I/\sigma(I)$ von 52,34 ergibt. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Hansen-Coppens-Multipolmodell verfeinert.¹⁷ Für die Verfeinerung wurde die Software XD2006³ verwendet. Um die Unterschiede in der Ladungsdichte zu quantifizieren, wurden die Bindungsabstände der Rh-O- und Rh-Rh-Bindungen in Komplex I und II verglichen (Abbildung 130 bis 132). Die QTAIM-Analyse⁵⁶ der Bindungen gab Aufschluss über den Unterschied in der experimentellen Elektronendichte zwischen den beiden Komplexen.

Bei der Verfeinerung der Ladungsdichte wurde besonders darauf geachtet, ein ähnliches Verfahren für Komplex I und II anzuwenden. Die Wasserstofflängen werden auf Neutronenbindungsabstände gesetzt.²⁴⁵ Alle Atome, außer den Wasserstoffatomen, werden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome sind isotrop verfeinert. Rhodium ist bis zum Hexadekapol und Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff bis zum Oktopol verfeinert. Die Ladungsdichte von Wasserstoff wird durch den Dipol beschrieben. Jedes Atom erhält seinen eigenen Satz von Kappa-Parametern. Wasserstoff erhält den festen Wert 1,20 für kappa und kappa'.

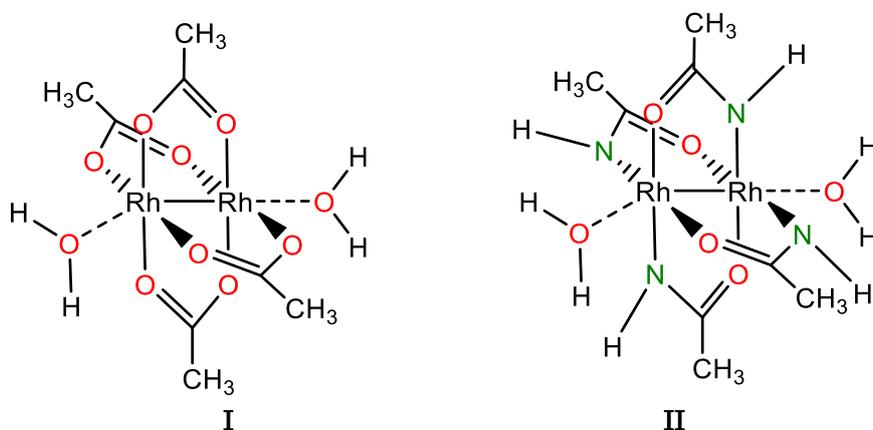


Abbildung 130: Lewis-Strukturen von Komplex I und II.

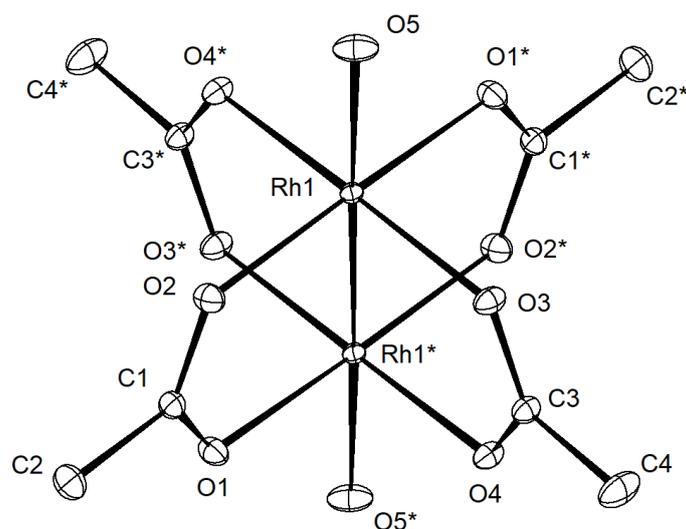


Abbildung 131: ORTEP der experimentellen Kristallstruktur von Komplex I, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

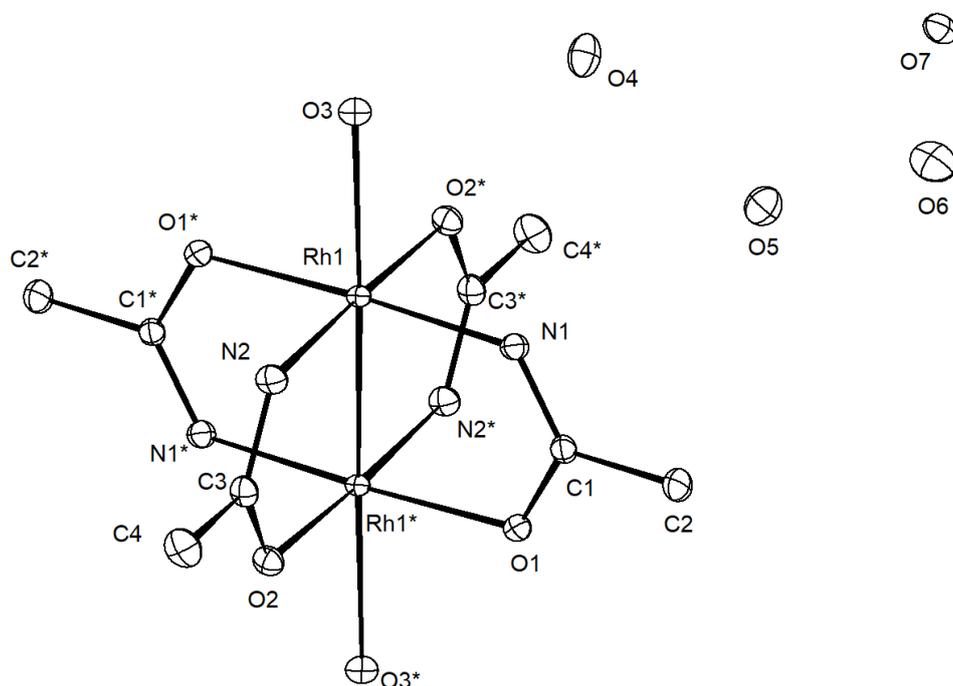


Abbildung 132: ORTEP der experimentellen Kristallstruktur von Komplex II. In der Kristallstruktur gibt es ein wasserstoffgebundenes Wasserhexamer²⁶⁹, Atomverschiebungsellipsoide sind auf dem 50 %-Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt; die Wasserstoffatome wurden zur Verdeutlichung entfernt.

9.1 Einfluss des äquatorialen Liganden

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Abbildungen 131 und 132, die das Nummerierungsschema der Atome in I bzw. II zeigen, sowie in Tabelle 25 zusammengefasst. Die Substitution der Acetat-Liganden in I durch die Acetamidat-Liganden in II bietet die Möglichkeit, die Auswirkungen einer Änderung der Liganden auf das Dirhodium-System zu untersuchen. Die Rh-N-Bindung in Komplex II ist etwa 6 pm kürzer als die äquatoriale Rh-O-Bindung. Im Vergleich zu Komplex I ist die Rh-N-Bindung 1 bis 2 pm kürzer als die äquatoriale Rh-O-Bindung. Dies deutet auf eine erhöhte Donor-Kapazität des Stickstoffs hin. Die äquatoriale Rh-O-Bindung in Komplex I ist kürzer als in Komplex II. Der Unterschied beträgt etwa 4 pm. Die hohe Donor-Leistung des Stickstoffs ist durch eine geschwächte Donor-Leistung des trans-stehenden Sauerstoffs in Komplex II gekennzeichnet (trans-Effekt). Der Rh-Rh-Bindungsabstand ist in Komplex I ebenfalls um etwa 4 pm kürzer als in Komplex II.

Die Elektronendichte am kritischen Punkt der äquatorialen Rh-O-Bindung beträgt $0,576(10) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in Komplex I und $0,548(10) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in Komplex II (siehe Tabelle 25). Dies spiegelt auch den trans-Effekt wider, der durch den Stickstoff in Komplex II verursacht wird. Die Elektronendichte am kritischen Punkt der Rh-N-Bindung in Komplex II beträgt $0,704(24) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ und ist damit größer als die der Rh-O-Bindung in Komplex I und II.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die experimentellen Kristallstrukturen die erhöhte Donator-Kapazität von Stickstoff widerspiegeln. Obwohl Stickstoff ein Elektron weniger hat als Sauerstoff, ist die Elektronendichte am kritischen Punkt der Rh-N-Bindung im Durchschnitt höher als die der äquatorialen Rh-O-Bindung in Komplex I und II. Darüber hinaus sind die Bindungsabstände ein genaues Mittel, um den Trans-Effekt zu erkennen, der sich aus der Donor-Kapazität des Stickstoffs ergibt.

Tabelle 25: Bader-Analyse der experimentellen Ladungsdichte in Komplex I und II zur Bewertung der Eigenschaften der Koordination der Liganden mit den Rhodiumzentren, wobei DFT als Referenz verwendet wird: ORCA 5.0.3 / x2c-TZVPP / B3LYP / DKH2, $\rho_{CP} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho_{CP} / \text{e}\text{\AA}^{-5}$, $\lambda_{1,2,3} / \text{e}\text{\AA}^{-5}$.

Achse	D / Å	D ₁ / Å	D ₂ / Å	cp	ρ_{CP}	$\nabla^2\rho_{CP}$	λ_1	λ_2	λ_3	e
I - Rh₂(ac)₄(H₂O)₂										
Multipole Model										
Rh1*-O1	2.024	1.035	0.989	(3,-1)	0.573	12.044	-1.746	-1.404	15.193	0.244
Rh1-O2	2.036	1.039	0.997	(3,-1)	0.563	11.701	-1.705	-1.476	14.882	0.155
Rh1-O3	2.038	1.027	1.011	(3,-1)	0.589	12.082	-1.831	-1.593	15.506	0.149
Rh1*-O4	2.043	1.034	1.009	(3,-1)	0.580	11.629	-2.031	-1.671	15.331	0.215
Rh1-O5	2.291	1.187	1.104	(3,-1)	0.344	5.452	-1.164	-1.051	7.667	0.108
Rh1-Rh1*	2.382	1.191	1.191	(3,-1)	0.366	5.541	-0.778	-0.693	7.013	0.123
DFT										
Rh-O _{equatorial}					0.643	11.463				0.142
Rh-Rh					0.703	2.349				0.009
II - Rh₂(acam)₄(H₂O)₂										
Multipole Model										
Rh1*-O1	2.083	1.075	1.008	(3,-1)	0.538	9.390	-1.972	-1.798	13.160	0.097
Rh1*-O2	2.076	1.066	1.010	(3,-1)	0.558	9.472	-1.945	-1.735	13.152	0.121
Rh1-N1	2.014	1.025	0.990	(3,-1)	0.728	10.499	-2.827	-2.363	15.690	0.196
Rh1-N2	2.016	1.031	0.984	(3,-1)	0.680	11.145	-2.612	-2.175	15.932	0.201
Rh1-O3	2.340	1.218	1.122	(3,-1)	0.315	4.489	-1.036	-1.026	6.551	0.010
Rh1-Rh1*	2.422	1.211	1.211	(3,-1)	0.363	4.799	-0.856	-0.834	6.489	0.026
DFT										
Rh-O _{equatorial}					0.577	10.17				0.117
Rh-N _{equatorial}					0.768	11.315				0.112
Rh-Rh					0.649	1.966				0.005

9.2 Vergleich der Rh-N und Rh-O Bindung

Mit Hilfe von Ladungsdichtemessungen können die Unterschiede zwischen dem elektronischen Charakter der Koordination eines Acetat- und eines Acetamidat-Liganden mit zwei gebundenen Rhodiumatomen experimentell quantifiziert werden. Die beiden Liganden unterscheiden sich dadurch, dass der Acetatligand mit zwei Sauerstoffatomen an die beiden Rhodiumzentren koordiniert, während der Acetamidatligand mit einem Sauerstoffatom an ein Rhodium und mit einem Stickstoffatom an das andere koordiniert. Die Bindungsabstände ergeben bereits, dass sich die Rh-N und Rh-O-Bindung unterscheiden. Im Acetamidat-Komplex ist die Rh-N Bindung um ungefähr 6 bis 7 Pikometer kürzer als die Rh-O-Bindung. Gleichzeitig ist die Rh-O-Bindung im Acetat-Komplex wiederum um 4 Pikometer kürzer als im Acetamidatkomplex. Das deutet darauf hin, dass die Rh-N-Bindung stärker ist, als die Rh-O-Bindung. Die QTAIM Analyse der Elektronendichte liefert detaillierte Einblicke in die Bindungsverhältnisse, um die genannten Effekte in den Bindungslängen zu erklären. Dafür wird zuerst die *Krümmung der Elektronendichte*, die Laplace-Kurve, entlang der Rh-N- und Rh-O-Bindung im Acetamidatkomplex untersucht (siehe Abb. 133 und 134). Die Natur der Rh-N-Bindung ist im Vergleich zur Rh-O-Bindung qualitativ ähnlich. Der Verlauf der Kurven zeigt, dass der Stickstoff und der Sauerstoff Elektronendichte *donieren* und das Rhodium-Atom der Elektronendichte-Akzeptor ist. So wird der Wert der Krümmung vom Donoratom aus zuerst negativ und in Richtung des Rhodiumatoms positiv. Quantitativ unterscheiden sich die Laplace-Kurven der Rh-O- und Rh-N-Bindung in ihrem Verlauf signifikant. In einem Abstand von 0,3 bis 0,55 Å ausgehend vom Sauerstoff ist die Krümmung negativ. Im Fall des Stickstoffatoms liegt der Bereich bei 0,33 bis 0,7 Å. Gleichzeitig fällt die Krümmung im Fall des Sauerstoffatoms als Donor auf ungefähr -120 eÅ^{-5} und im Fall des Stickstoff auf maximal -60 eÅ^{-5} . Die Krümmung der Elektronendichtedichte wird am Rhodium nur geringfügig durch den Liganden beeinflusst.

Die Analyse der kritischen Punkte im Rhodium-Acetat-Komplex ergibt, dass die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der Rh-N-Bindung um $0,2 \text{ eÅ}^{-3}$ größer ist, als die der Rh-O-Bindung (siehe Tabelle 25). Der BCP liegt in beiden Fällen 1,0 Å von beiden nuklearen Attraktoren entfernt. Im Acetatkomplex ist die Elektronendichte der Rh-O-Bindung am BCP um ungefähr $0,1 \text{ eÅ}^{-3}$ größer als im Acetamidatkomplex. Dies deutet auf eine stärkere Rh-O-Bindung im Acetatkomplex hin.

Die *Deformationsdichte* entlang der Rh-O- und Rh-N-Bindung im Acetat- und im Acetamidatkomplex weisen signifikante Unterschiede auf. Dies deutet auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse hin. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Bindungslängen um einige Pikometer vom Rhodium zu den Liganden. Im Acetamidatkomplex wird die erhöhte Donorkraft des Stickstoffs durch eine schwächere Donorkraft des Sauerstoffs im Vergleich zum Acetatkomplex kompensiert (trans-Effekt). Dies zeigt sich in der Darstellung der Deformationsdichte. Die Kurve der Deformationsdichte der O-Rh-Bindung im Fall des Acetat-Komplexes liegt genau zwischen den beiden Kurven der O-Rh- und N-Rh-Bindung im Acetamidatkomplex. Der Stickstoff im Acetamidatkomplex weist die größte Donorkraft auf.

Die absolute Elektronendichte entlang der Rh-O-Bindung im Komplex I und Komplex II weist ebenfalls Unterschiede im Verlauf auf. Im Komplex I liegt das Minimum der Kurve oberhalb des Minimums für Komplex II.

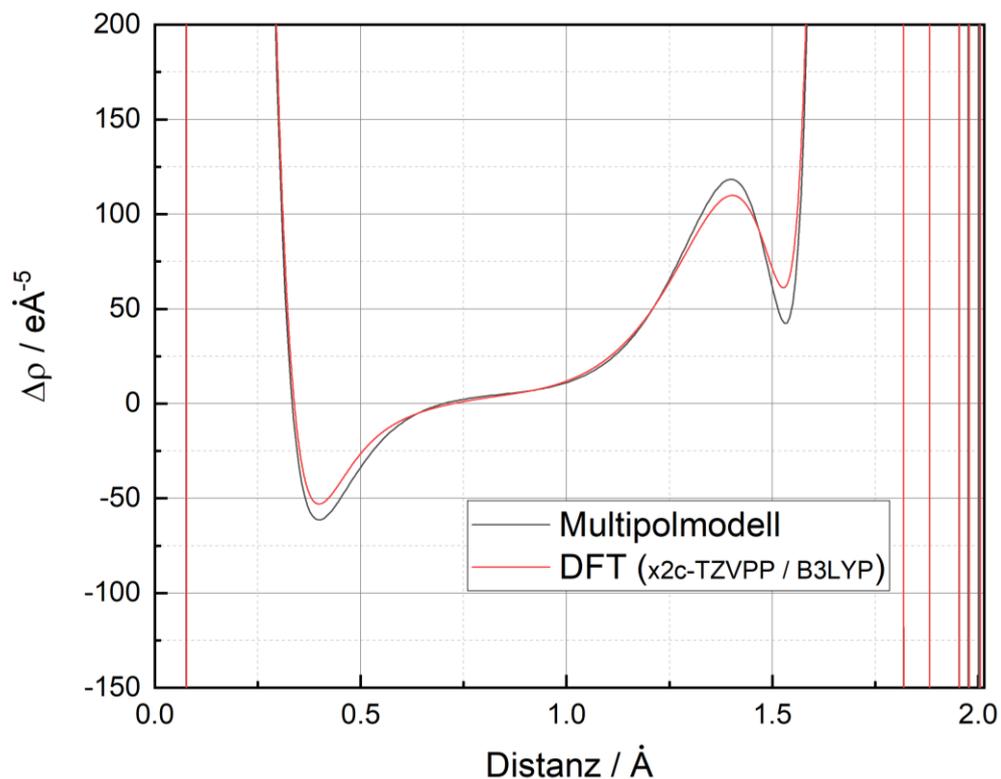


Abbildung 133: Laplace-Kurve der experimentellen und theoretischen Elektronendichte entlang der Rh1-N1-Bindung (Komplex II); DFT: ORCA 5.0.3, x2c-TZVPP; B3LYP; DKH2 SARC/J RIJCOSX.

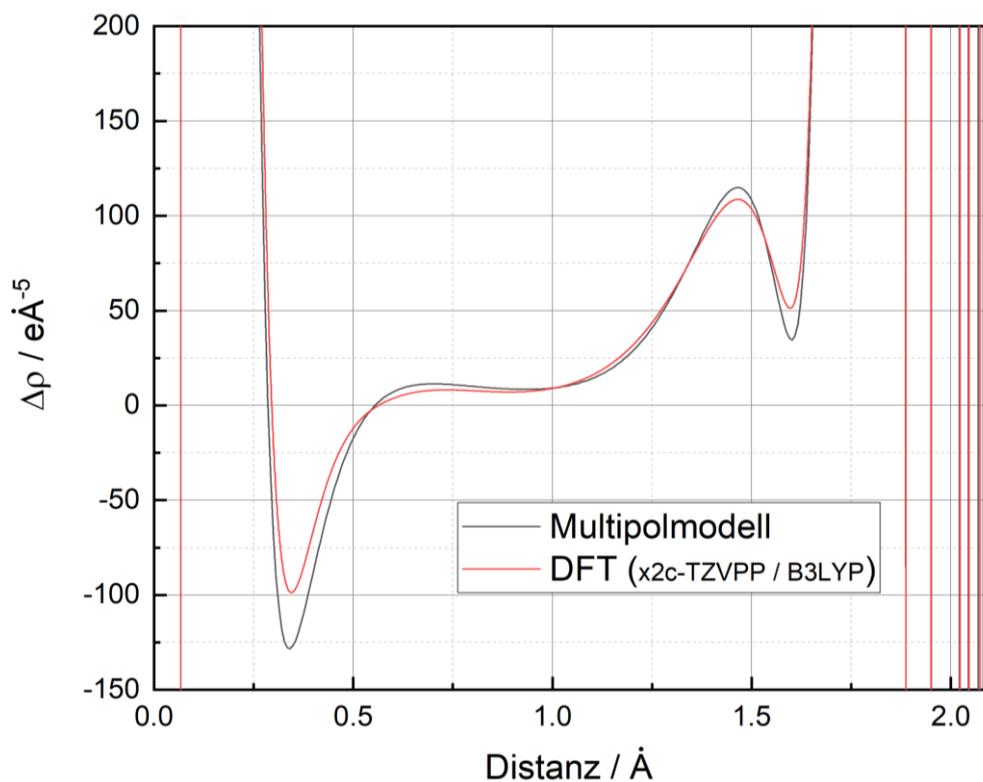


Abbildung 134: Laplace-Kurve der experimentellen und theoretischen Elektronendichte entlang der Rh1*-O1-Bindung (Komplex ID); DFT: ORCA 5.0.3, x2c-TZVPP; B3LYP; DKH2 SARC/J RIJCOSX.

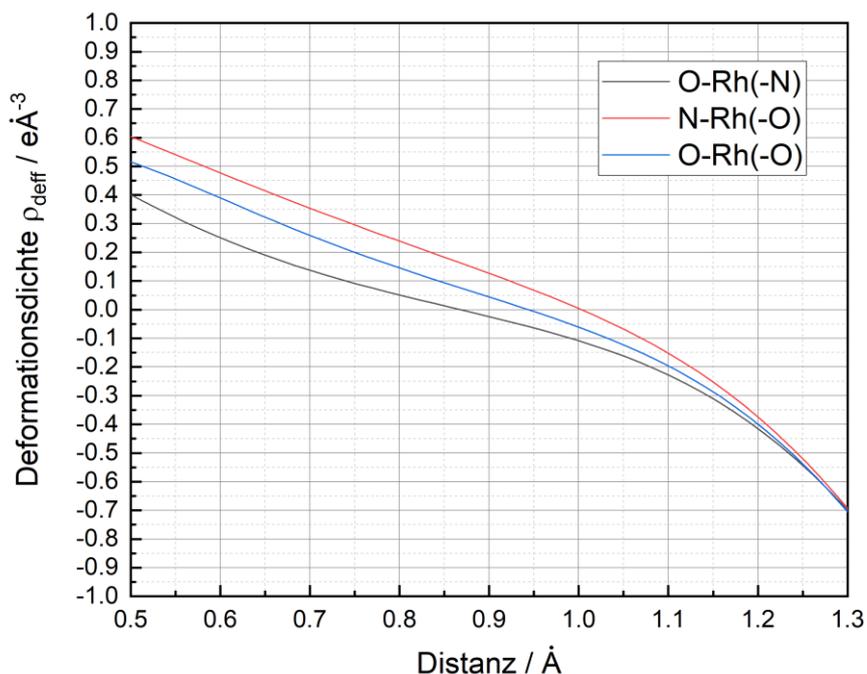


Abbildung 135: Experimentelle Deformationsdichte entlang der X-Rh-Bindung (X= O oder N) im Komplex $\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; zur Legende: In Klammern wird der Ligand in trans-Position angegeben; Da die Bindungslängen unterschiedlich sind, wurde die Position des Rhodiumkerns als Ausgangspunkt gewählt (auf der linken Seite des Bildes ist O oder N und auf der rechten Seite Rh).

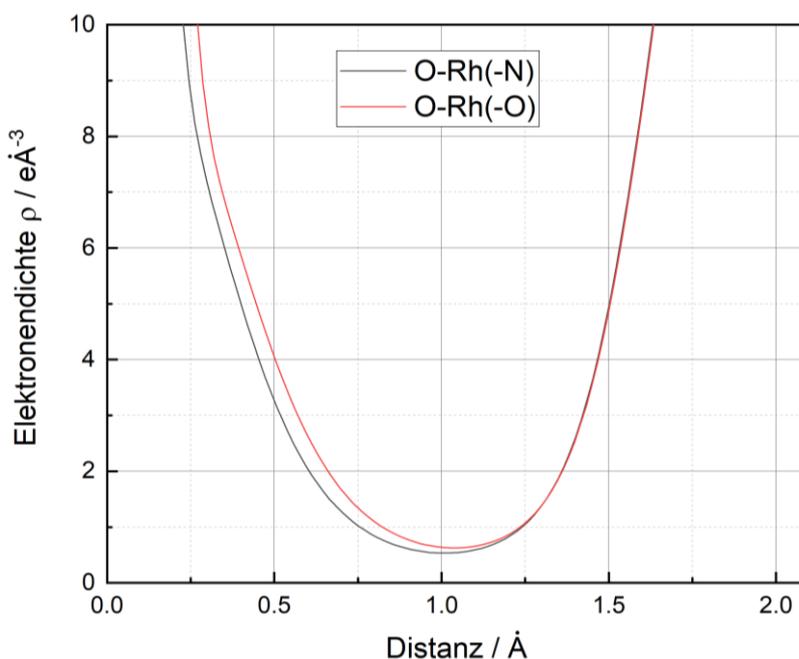


Abbildung 136: Elektronendichte entlang der O-Rh-Bindung im Komplex $\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2$; zur Legende: In Klammern wird der Ligand in trans-Position angegeben; Da die Bindungslängen unterschiedlich sind, wurde die Position des Rhodiumkerns als Ausgangspunkt gewählt (auf der linken Seite des Bildes ist O oder N und auf der rechten Seite Rh).

10. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Erprobung einer quantenkristallographischen Verfeinerungsmethode, die asphärische Atomformfaktoren aus einer periodischen Festkörper-rechnungen verwendet. Hintergrund ist, dass die bisherigen Verfahren auf der Basis von Hirshfeld-Atomen und Pseudoatomen des Multipolmodells auf Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase beruhen und es nur wenige Anwendungen von periodischen Festkörperprogrammen gibt.^{22, 34, 35} Insbesondere intermolekulare Wechselwirkungen, die für die Kristallbildung verantwortlich sind, werden durch die Berücksichtigung der vollständigen Struktur des Kristalls bei der neuen Verfeinerung behandelt. Diese Zielsetzung führte zur Entwicklung einer neuen Software und Verfeinerungsstrategie, die Multipolmodell-basierte iterative Verfeinerung mit *ReCrystal*. Die Multipolmodell-basierte iterative Verfeinerung (Mbit-V; **m**ultipole model **b**ased **i**terative **R**efinement; mbit-R) erweist sich als ein neues fortschrittliches und allgemein anwendbares Werkzeug der Quantenkristallographie zur Verfeinerung von Atompositionen und Auslenkungsparameter. Die Umsetzung der iterativen Verfeinerung mit theoretischen Multipolparametern wurde im *ReCrystal*-Verfahren vorgestellt ("Refinement with **C**ystal17"). Die Besonderheit der *ReCrystal*-Verfeinerung besteht darin, dass Strukturformfaktoren und daraus resultierende asphärische Atomformfaktoren in Form von theoretischen Multipolparametern (tMMP) aus einer periodischen DFT Berechnung generiert werden. Die Verfeinerung mit tMMP von *ReCrystal* liefert systematisch optimierte Kernpositionen, wobei die Umverteilung der Elektronendichte durch die Bildung von Bindungen berücksichtigt wird, im Vergleich zum klassischen Promolekül-Ladungsdichte-Modell (IAM). Es konnte gezeigt werden, dass im Fall von Molekülkristallen die erhaltenen Koordinaten (und Auslenkungsparameter) mit denen vergleichbar sind, die mit der HAR-Verfeinerung erhalten werden. Insbesondere die Wasserstoffpositionen können im Vergleich zum IAM systematisch genau bestimmt werden und liegen in den bisher untersuchten Strukturen mit wenigen Ausnahmen im Bereich des Erwartungswertes aus theoretischen Optimierungen oder Neutronenbeugungsergebnissen mit einer maximalen Abweichung von wenigen Pikometern. Auch die Auslenkungen der Wasserstoffatome lassen sich wie im HAR-Verfahren mit einem anisotropen Tensor behandeln. Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination der *ReCrystal*-Verfeinerung mit einer vorhergehenden HAR-Verfeinerung erwiesen. Dabei werden die in der HAR-Verfeinerung unter Verwendung von Hirshfeld-Atomdichten aus einer Gasphasenberechnung optimierten Koordinaten für die anschließende Mbit-Verfeinerung weiterverwendet (*ReCrystal**-Verfeinerung, siehe Abb. 137). Ausgehend von der HAR-Struktur konvergiert die *ReCrystal**-Verfeinerung schneller zum Minimum und erzeugt zuverlässig ein Ladungsdichtemodell, das die Restelextronendichte im Vergleich zu IAM signifikant reduzieren kann.

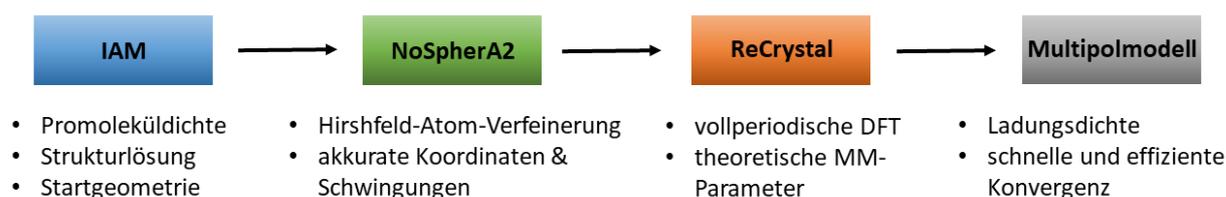


Abbildung 137: *ReCrystal**-Verfeinerung mit anschließender Multipolmodell-Verfeinerung (MM-Verfeinerung); **ReCrystal***: 1. Strukturlösung und Verfeinerung mit der Promoleküldichte, 2. HAR Verfeinerung, 3. *ReCrystal*-Mbit-Verfeinerung.

Ein Merkmal der ReCrystal-Mbit-Verfeinerung besteht darin, dass die Wellenfunktion nicht direkt durch ein Partitionierungsschema in die Verfeinerung einbezogen wird, sondern Multipolparameter verwendet werden, die durch die Verfeinerung eines theoretisch berechneten Datensatzes gewonnen werden. Dies ist mit Vor- und Nachteilen verbunden.

Ein Nachteil ist, dass das Mbit-Verfahren zeitaufwendiger und komplexer ist als der HAR-Ansatz und die datenbankgestützten Verfahren wie IAM, IDEAL¹⁷⁸ und TAAM³⁷. Die Anzahl der Schritte, die nach der quantenmechanischen Berechnung der Wellenfunktion zur Ermittlung von asphärischen Atomformfaktoren erforderlich sind, ist größer als bei HAR (Abbildung 138). Zunächst muss ein theoretischer Datensatz der Beugungsintensitäten über eine Fourier-Transformation berechnet werden. Anschließend erfolgt eine Verfeinerung der berechneten Beugungsintensitäten mit dem Hansen-Coppens-Multipolmodell. Die erhaltenen Multipolparameter werden in der nachfolgenden Verfeinerung auf den experimentellen Datensatz angewendet, ohne selbst verfeinert zu werden. Die Generierung der theoretischen Multipolparameter aus dem synthetischen Datensatz erfolgt im ReCrystal-Verfahren schrittweise und erfordert zusätzliche Zeit und Aufmerksamkeit. Es besteht das Risiko, dass das Multipolmodell nicht alle Elektronendichteigenschaften der theoretischen Berechnung exakt berücksichtigt. Dies ist allerdings ein Problem aller bereits bekannten datenbankbasierten Verfeinerungsverfahren, die das Multipolmodell zur Behandlung der asphärischen Elektronendichte verwenden. Das Ergebnis der Verfeinerung wird also wesentlich durch die Strategie bestimmt, mit der die theoretischen MMP erzeugt werden. Diese Strategie ist im Prinzip beliebig. Ein weiterer Nachteil ist, dass das ReCrystal-Mbit-Verfahren kein klar definiertes Partitionierungsschema verwendet. Während in HAR ein eindeutiger mathematischer Zusammenhang zwischen der Wellenfunktion und dem Atomformfaktor besteht, werden die tMMP nicht direkt aus der Wellenfunktion generiert. Darüber hinaus wird die Gesamtelektronendichte im Multipolmodell nicht durch scharfe Grenzen in atomare Anteile unterteilt, wie es beim Partitionierungsansatz der Fall ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Verfeinerung mit XD2006 erschwert wird, wenn die Atome auf speziellen Lagen sitzen. Einschränkungen durch kristallographische Raumsymmetrien sind für die Verfeinerung sehr wichtig. XDLSM berücksichtigt diese Einschränkungen im Gegensatz zu shelXL und olex2.refine nicht automatisch. Daher muss die Anwendung mit ReCrystal mit besonderer Vorsicht behandelt werden, wenn Atome auf speziellen Lagen sitzen. Am Beispiel von Harnstoff und Siliziumnitrid konnte gezeigt werden, dass XD2006 Schwierigkeiten bei der Verfeinerung hat. In diesem Fall konnten die Multipolparameter aufgrund der fehlenden Berücksichtigung der Symmetrie am Atom nicht exakt bestimmt werden, so dass eine anschließende Verfeinerung der Atompositionen und Auslenkungen nicht erfolgreich war.

Ein besonderer Vorteil der Mbit-Verfeinerung ist dennoch, dass die Information über die atomare Elektronendichte aus der theoretischen Berechnung in der asymmetrischen Einheit in Form von Multipolparametern vorliegt. Diese Multipolparameter können als Startwerte für eine freie Multipolverfeinerung zur Ladungsdichteuntersuchung am experimentellen Datensatz verwendet werden, wenn die Qualität der Beugungsdaten dies zulässt. ReCrystal bedient sich zusätzlich periodischer DFT, wodurch auch schwache intermolekulare Wechselwirkungen in den Multipolparametern Berücksichtigung finden. Als Verfeinerungs-Code wird im ReCrystal-Verfahren XD2006²¹⁶ verwendet. Alle topologischen Analyseprogramme, die zum Programm XD gehören, können direkt zur Auswertung und Interpretation der Elektronendichte verwendet werden. Dadurch wird ein schneller Zugriff auf Darstellungen, z. B. für die QTAIM-Analyse, ermöglicht. Es ist erwähnenswert, dass die Mbit-Verfeinerung, wie die etablierten Methoden HAR und

TAAM, in der Lage ist, die Koordinaten der Wasserstoff-atome systematisch zu optimieren. Es werden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsabstände erhalten, welche ähnlich zu HAR wenige Pikometer vom Erwartungswert abweichen. Vergleichend dazu, werden in einer freien Multipolverfeinerung zur Ladungsdichteuntersuchung die Wasserstoffpositionen in der Regel nicht frei verfeinert, sondern auf Neutronenbindungsängen gesetzt.¹⁹ Auch die anisotrope Verfeinerung von Wasserstoff-Auslenkungen ist möglich. Dies ist möglich, da sowohl bei der Mbit- als auch bei der HAR-Verfeinerung der Zusammenhang zwischen Kernposition und Elektronendichte als bekannt vorausgesetzt wird. Eine weitergehende Analyse der Kernschwingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Dass die Quantenchemie in der Lage ist, die Ladungsdichte genau zu berechnen, zeigt der Erfolg dieser quantenkristallographischen Methoden.^{22, 27, 270}

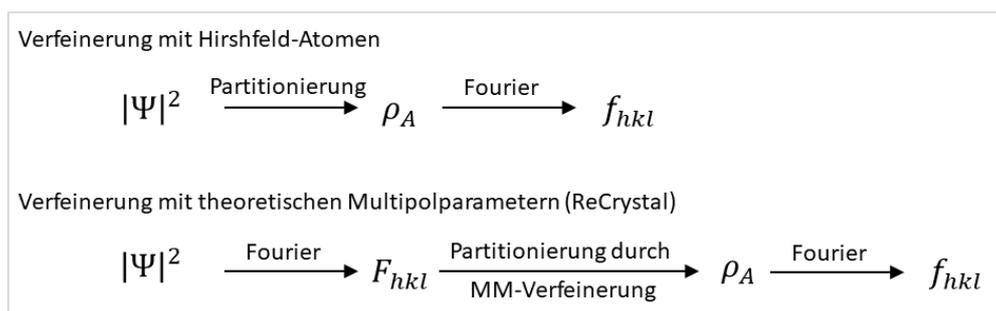


Abbildung 138: Schematische Darstellung der Schritte zur Verfeinerung mit Hirshfeld-Atomen und mit tMMP nach der Berechnung der Wellenfunktion Ψ ; $|\Psi|^2$ ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion, über das die theoretische Elektronendichte berechnet wird.

Da die Generierung von tMMP keinem eindeutigen strategischen Formalismus folgt, stellt sich die Frage, ob es Alternativen zum Ansatz der Generierung von tMMP aus einem synthetischen Datensatz gibt. Die notwendigen Informationen über die Besetzungsparameter im Multipolmodell können eventuell aus einer NBO-Populationsanalyse der berechneten Wellenfunktion gewonnen werden. In dieser Analyse wird für jedes Atom eine "natürliche Elektronenkonfiguration" aus der LCAO-Wellenfunktion erhalten.^{111, 271} Informationen über die Form der natürlichen Atomorbitale und die Besetzung könnten in das Multipolmodell einfließen. Eine theoretische Überprüfung dieses Konzepts ist erforderlich.

Eine weitere Voraussetzung für die Berechnung eines synthetischen Datensatzes mit CRYSTAL17, der zur Bestimmung der tMMP benötigt wird, ist ein "All-Electron-Basis-Set".²¹⁵ Diese sind mit ausreichender Polarisierung und diffusen Funktionen für nicht-relativistische Berechnungen nur für Elemente bis zu einer beschränkten Ordnungszahl erhältlich. In der Regel wird ab der Ordnungszahl 36 ein effektives Kernpotential für die inneren Schalen verwendet. Basissätze, welche die kernnahe Elektronendichte mit einem effektiven Kernpotential beschreibt, können bisher nicht zur Berechnung von Strukturparametern verwendet werden, sodass die ReCrystal-Verfeinerung auf Elemente bis zu einer Ordnungszahl von 36 begrenzt ist. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es prinzipiell möglich ist, ein effektives Kernpotential in eine Elektronendichte umzurechnen, um Strukturparametern zu berechnen.²⁷² Dies müsste in das Programm CRYSTAL17 oder ReCrystal in der Zukunft implementiert werden. Ein weiterer Aspekt ist, dass ReCrystal während der Verfeinerung mit dem Multipolmodell keine lokalen Symmetrien bisher berücksichtigt. Typischerweise wird in einer herkömmlichen Multipolverfeinerung die lokale Symmetrie innerhalb des lokalen Koordinatensystems

definiert, wodurch die Anzahl der Parameter begrenzt werden kann.^{216, 273} In ReCrystal werden während der Verfeinerung der tMMP am synthetischen Datensatz alle Multipole- und Kappa-Parameter frei verfeinert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass auch lokale Asymmetrien der statischen Elektronendichte bei der Verfeinerung berücksichtigt werden. Die hohe Anzahl von Parametern bei der Generierung der tMMP stellt aufgrund der hohen Auflösung des synthetischen Datensatzes von 0,4 Å kein Problem dar. Ein Beispiel um den Vorteil dieses Verfahrens zu illustrieren ist die statische Elektronendichte des Moleküls Chromocen.²⁷⁴ Der Benzol-Ring des Moleküls weist eine lokale Symmetrie von D_{6h} auf. Jedes Kohlenstoffatom des Benzol-Ringes liegt demnach in der Spiegelebene, die durch die Molekülebene definiert wird. Würde diese Spiegelebene als lokales Symmetrieelement in der Multipolverfeinerung des Chromocen-Moleküls berücksichtigt werden, würde in diesem Beispiel die Polarisierung des Benzol-Ringes durch das Chrom(0)-Atom vernachlässigt werden. Lokale Symmetrien können demnach zu erheblichen systematischen Fehlern führen. Des Weiteren ist eine detaillierte Untersuchung des Einflusses des Basissatzes und des DFT-Funktionalen auf die Verfeinerung mit dem Programm ReCrystal erforderlich.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Mbit-Verfeinerung in Kombination mit Festkörperrechnungen ein geeigneter Ausgangspunkt für eine Ladungsdichteuntersuchung einer kristallinen Substanz ist. Die Methode liefert einen Zugang die theoretische Ladungsdichte mit der experimentellen Ladungsdichte zu vergleichen und Unterschiede zwischen beiden herauszuarbeiten. Die Quantenkristallographie wurde durch eine fortgeschrittene Methode zur Ladungsdichteuntersuchung ergänzt und manifestiert sich im Bereich der Kristallographie weiter zu einer Kerndisziplin für moderne Kristallstrukturanalysen.

Darüber hinaus wird die Ladungsdichte eines molekularen Kristalls des Furan-Derivats 2-Furonitril und einer metallorganischen Rhodium-Paddlewheel-Verbindung mit HAR einer eingehenden Analyse unterzogen. Es wurde versucht zu klären, in welchem Auflösungsbereich die asphärischen Atomformfaktoren eine wichtige Rolle spielen und wie sich die Wahl des Basissatzes und des DFT-Austauschkorrelationsfunktionalen darauf auswirkt. Für die Untersuchung des Basissatzes wurden STO-3G, 3-21G, def2/x2c-SVP, def2/x2c-TZVP und def2/x2c-TZVPP verwendet und mit verschiedenen GGA- und Hybrid-GGA-Funktionalen kombiniert. Es wurde festgestellt, dass die Wahl des Basissatzes einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Verfeinerung hat. Der minimale Basissatz STO-3G konnte nur im Auflösungsbereich von 999 bis 0,8 Ångström eine Verbesserung gegenüber dem IAM für das organische Furanderivat liefern. Die Verwendung des Basissatzes 3-21G ergibt bereits eine Verbesserung des kristallographischen R_1 -Faktors über den gesamten Auflösungsbereich gegenüber dem IAM. Der rechenzeitgünstige Basissatz def2/x2c-SVP liefert bereits genaue Ergebnisse, die mit hochpolarisierten Basissätzen wie def2-QZVPP vergleichbar sind. Weiterhin wird festgestellt, dass die Wahl der Spinmultiplizität einen signifikanten Einfluss auf das Ladungsdichtemodell und die kristallographische Verfeinerung hat, so dass für eine gegebene Geometrie durch Vergleich der R_1 -Faktors eine geeignete Spinmultiplizität gefunden werden kann. Dies wird am Beispiel der metallorganischen Rhodium-Paddlewheel-Verbindung gezeigt.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit die Bedeutung der Verwendung asphärischer Atomformfaktoren in der Kristallstrukturanalyse eingehend untersucht werden. Zwei konkrete Ziele werden mit der Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren verfolgt. Zum einen sollen die asphärischen Atomformfaktoren ein tieferes Verständnis der experimentell ermittelten Elektronendichte ermöglichen. Zu diesem Zweck werden die asphärischen Atomformfaktoren selbst so verfeinert, dass sie so genau wie möglich mit der experimentellen Elektronendichte übereinstimmen. Aus der Ladungsdichte lassen

sich fundamentale Größen wie die Partiaalladungen der Atome oder das Dipolmoment eines Moleküls ableiten. Die QTAIM-Analyse liefert einen detaillierten Einblick in die statische Elektronendichte des Systems. Das zweite Ziel ist die Verwendung von asphärischen Atomformfaktoren zur Bestimmung von genauen Atomkoordinaten und -schwingungen. Ihre Verwendung führt im Gegensatz zu den sphärischen Atomformfaktoren zu geringeren Standardabweichungen und geringeren systematischen Fehlern aufgrund der Berücksichtigung der Deformation der Elektronendichte, die entsteht, wenn Bindungen gebildet werden. Die asphärischen Atomformfaktoren selbst unterliegen in diesem Fall keiner Verfeinerung. Insbesondere die Positionen der Wasserstoffatome können genauer bestimmt werden, wo sonst ein aufwendiges Neutronenbeugungsexperiment notwendig wäre. Die Atomformfaktoren können aus theoretischen Berechnungen mit verschiedenen Programmen wie ORCA⁶, pySCF⁴⁵ und der hier neu vorgestellten Methode auf der Basis einer Streukurvenberechnung mit CRYSTAL17² abgeleitet werden.

Im Schlusswort und Ausblick soll die Bedeutung dieser Arbeit bezüglich der Entwicklung der Quantenkristallographie erläutert werden. Als Methode zur Aufklärung der Ladungsdichteverteilung in kristallinen Verbindungen wird seit nunmehr über 100 Jahren die Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung eingesetzt. Die Lösung des Phasenproblems stand dabei immer im Mittelpunkt. Insbesondere mit der Entwicklung leistungsfähiger Programme wie shelxT, shelxS, shelxL, XD2006, NoSpherA2 und vielen anderen kann das Phasenproblem effizient gelöst werden. Insbesondere die zunehmende Geschwindigkeit der Computer, die sich nach dem Mooreschen Gesetz alle ein bis zwei Jahre verdoppelt, ermöglicht die schnelle Durchführung von Kristallstrukturanalysen.²⁷⁵ ²⁷⁶ Auch die Empfindlichkeit der Detektoren zur experimentellen Bestimmung der Intensität eines Reflexes hat sich durch die Entwicklung neuer Technologien, wie z.B. der „Hybrid Photon Counting“-Detektoren, erheblich verbessert.²⁷⁷⁻²⁷⁹ Der Erfolg der Quantenkristallographie beruht somit auf der technischen Revolution im Bereich der Informationstechnologie. Quantenmechanische Berechnungen können im Jahr 2023 zuverlässig auf kleinen Computern und Laptops durchgeführt werden und gleichzeitig zur Berechnung asphärischer Atomformfaktoren beitragen, die zur Lösung des Phasenproblems verwendet werden.⁵ Diese neuen Methoden konnten sich in der praktischen Kristallographie etablieren, da der wissenschaftliche Nutzen überwiegt und keine wesentliche Verlangsamung gegenüber den bisherigen Verfahren eintritt. Außerdem wurden die Programme so gestaltet, dass Fehler bei der Anwendung leicht zu vermeiden sind. Das Programm ReCrystal basiert genau auf den oben genannten Prinzipien der Verwendung weiter steigender Rechnerleistung und der einfachen Programmgestaltung. Die in dieser Arbeit verwendeten Einzelpunkt-Berechnungen mit periodischen Randbedingungen können mit zunehmender Rechenleistung in Zeiträumen von wenigen Stunden durchgeführt werden, sodass eine Verfeinerung ebenfalls in diesen Zeiträumen möglich wird. In Zukunft wird die Anwendung periodischer Randbedingungen in der Wellenfunktion eine weitere Möglichkeit sein, die periodische Ladungsdichte im Kristall zu beschreiben, um Koordinaten und Auslenkungen zu verfeinern. ReCrystal bietet einen neuen Zugang zur Verfeinerung der Beugungsdaten von Keramiken, Zeolithen, metallorganischen und rein organischen Netzwerken. Die ReCrystal Anwendung beruht auf einem neuen Prinzip, dem Mbit-Verfahren. Dadurch wird eine neue theoretische Grundlage gelegt das Multipolmodell in die quantenkristallographische Verfeinerungen mit einzubinden.

IV. Einkristallstrukturdaten

2-Furonitril

Kristalldaten

Tabelle V1: Kristalldaten.

Identification code	12204	
Empirical formula	C ₅ H ₃ N O	
Color	colourless	
Formula weight	93.08 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , (No. 14)	
Unit cell dimensions	a = 5.2729(3) Å	α = 90°.
	b = 12.0608(6) Å	β = 98.7940(10)°.
	c = 7.2232(3) Å	γ = 90°.
Volume	453.96(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.362 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.098 mm ⁻¹	
F(000)	192.101 e	
Crystal size	0.824 x 0.400 x 0.376 mm ³	
θ range for data collection	3.32 to 52.27°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	97187	
Independent reflections	5098 [R _{int} = 0.0329]	
Reflections with I > 2σ(I)	4478	
Completeness to θ = 25.2417°	100.00 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.97647 and 0.94488	

Experimentelle Details zu Kristallzucht:

Kristallisation in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Kristall wurde durch Translation der Kapillare durch den gekühlten Stickstoff-Kaltgasstrom gezüchtet (Zonenschmelzen). T_m = -40 °C

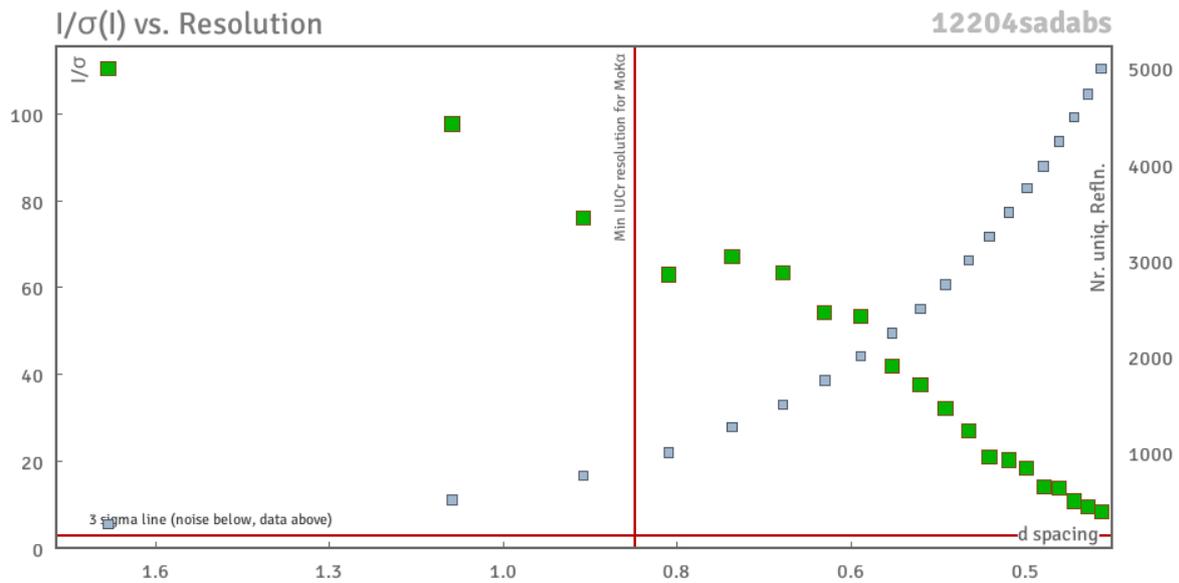


Abbildung V1: Darstellung des Verhältnisses von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

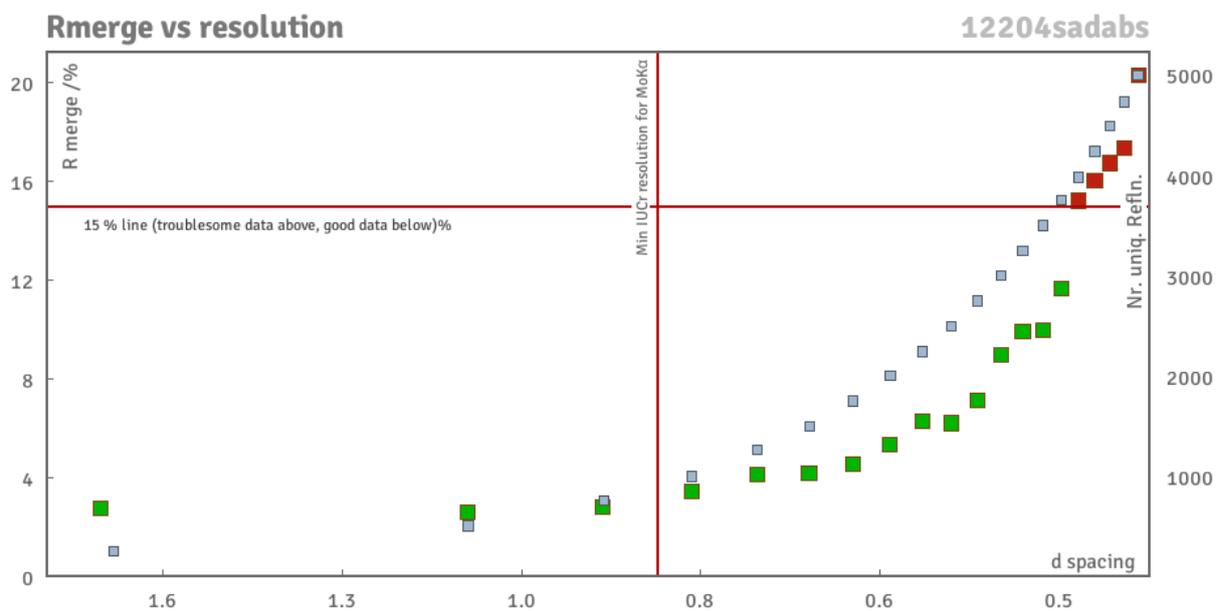


Abbildung V2: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

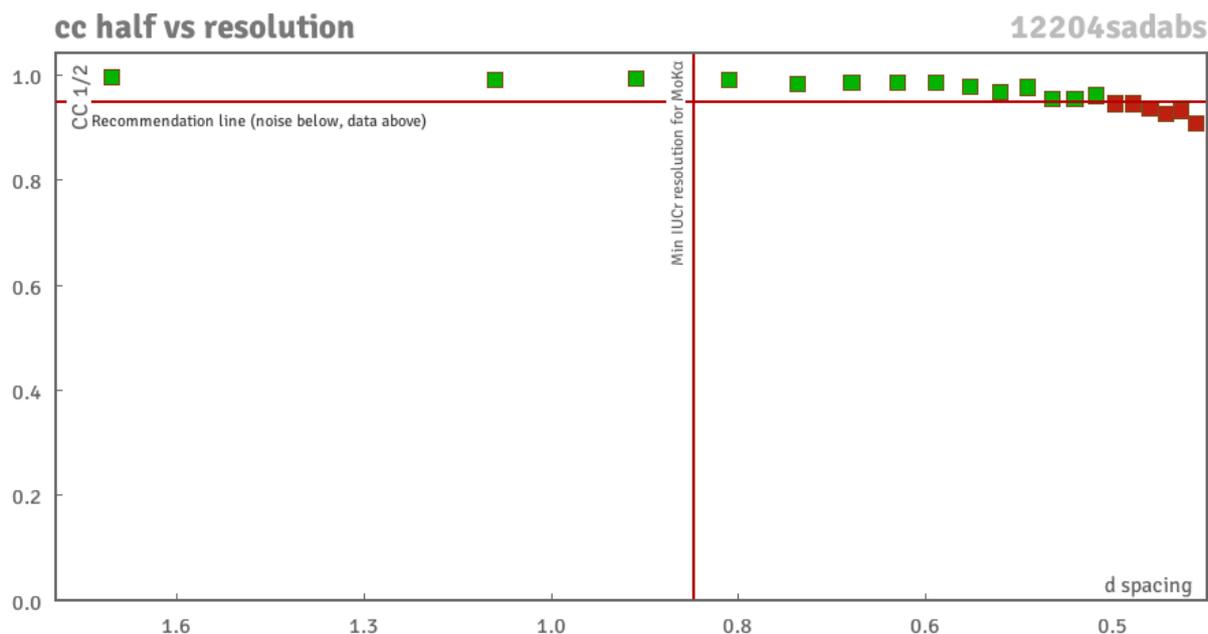


Abbildung V3: Darstellung cc1/2 gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V2: Intensitätsstatistik

INTENSITY STATISTICS FOR DATASET # 1 12204sadabs.raw

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 1.90	79	80	98.8	21.79	50.55	92.11	0.0259	0.0206
1.90 - 1.25	189	189	100.0	31.44	14.09	107.16	0.0289	0.0078
1.25 - 0.99	260	260	100.0	30.02	8.15	95.59	0.0260	0.0083
0.99 - 0.86	261	261	100.0	23.61	4.04	76.73	0.0271	0.0101
0.86 - 0.78	268	268	100.0	21.38	2.14	60.73	0.0327	0.0116
0.78 - 0.72	283	283	100.0	26.78	1.70	66.54	0.0406	0.0111
0.72 - 0.68	246	246	100.0	28.00	1.48	62.19	0.0411	0.0107
0.68 - 0.64	305	305	100.0	25.98	1.44	55.07	0.0449	0.0132
0.64 - 0.61	293	293	100.0	25.13	0.98	52.17	0.0522	0.0136
0.61 - 0.59	212	212	100.0	22.62	0.80	43.15	0.0622	0.0159
0.59 - 0.57	268	273	98.2	18.67	0.74	39.60	0.0588	0.0185
0.57 - 0.55	290	290	100.0	17.50	0.56	31.34	0.0708	0.0227
0.55 - 0.53	347	347	100.0	16.20	0.43	27.71	0.0841	0.0268
0.53 - 0.52	176	189	93.1	12.21	0.32	21.84	0.0946	0.0359
0.52 - 0.51	208	215	96.7	12.29	0.31	21.10	0.0933	0.0378
0.51 - 0.49	461	468	98.5	12.08	0.24	18.24	0.1166	0.0448
0.49 - 0.48	251	251	100.0	11.86	0.18	14.72	0.1447	0.0567
0.48 - 0.47	252	290	86.9	9.12	0.17	14.57	0.1542	0.0598
0.47 - 0.46	281	321	87.5	7.21	0.12	10.66	0.1610	0.0800
0.46 - 0.45	313	365	85.8	6.71	0.10	8.99	0.1864	0.0951

0.55 - 0.45	2289	2446	93.6	10.88	0.23	17.23	0.1092	0.0454
Inf - 0.45	5243	5406	97.0	18.26	2.49	42.57	0.0327	0.0146

Strukturverfeinerung

Tabelle V3: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5098 / 0 / 76	
Goodness-of-fit on F ²	1.2626	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0388	wR ² = 0.1223
R indices (all data)	R ₁ = 0.0448	wR ² = 0.1359
Largest diff. peak and hole	0.7219 and -0.2940 e·Å ⁻³	

Tabelle V4: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5098 / 0 / 91	
Goodness-of-fit on F ²	1.2697	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0223	wR ² = 0.0606
R indices (all data)	R ₁ = 0.0283	wR ² = 0.0689
Largest diff. peak and hole	0.1587 and -0.2127 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 4.2.1	BASIS SET:	def2-TZVPPD
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V5: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5098 / 0 / 91	
Goodness-of-fit on F ²	3.1756	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0238	wR ² = 0.0486
R indices (all data)	R ₁ = 0.0355	R ² = 0.0292
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.188 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Tabelle V6: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (IAM).

O(1)-C(1)	1.3632(4)	O(1)-C(4)	1.3597(5)
N(1)-C(5)	1.1552(5)	C(1)-C(5)	1.4131(4)
C(1)-C(2)	1.3590(5)	C(2)-C(3)	1.4248(5)
C(2)-H(2)	0.912(10)	C(3)-C(4)	1.3544(6)
C(3)-H(3)	1.029(13)	C(4)-H(4)	0.938(11)
C(4)-O(1)-C(1)	105.76(3)	C(5)-C(1)-O(1)	116.83(3)
C(2)-C(1)-O(1)	111.19(3)	C(2)-C(1)-C(5)	131.98(3)
C(1)-C(5)-N(1)	179.82(4)	C(3)-C(2)-C(1)	105.65(3)
H(2)-C(2)-C(1)	123.0(6)	H(2)-C(2)-C(3)	131.3(6)
C(4)-C(3)-C(2)	106.28(3)	H(3)-C(3)-C(2)	129.0(7)
H(3)-C(3)-C(4)	124.6(7)	C(3)-C(4)-O(1)	111.12(3)
H(4)-C(4)-O(1)	116.1(6)	H(4)-C(4)-C(3)	132.8(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle V7: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ORCA 4.2.1; NoSpherA2, OLEX 2 1.5).

O(1)-C(1)	1.3611(2)	O(1)-C(4)	1.3573(3)
N(1)-C(5)	1.1550(3)	C(1)-C(5)	1.4122(3)
C(1)-C(2)	1.3600(3)	C(2)-C(3)	1.4245(3)
C(2)-H(2)	1.071(5)	C(3)-C(4)	1.3581(4)
C(3)-H(3)	1.072(6)	C(4)-H(4)	1.071(6)
C(4)-O(1)-C(1)	106.046(17)	C(5)-C(1)-O(1)	116.964(17)
C(2)-C(1)-O(1)	111.081(16)	C(2)-C(1)-C(5)	131.954(19)
C(1)-C(5)-N(1)	179.85(2)	C(3)-C(2)-C(1)	105.695(18)
H(2)-C(2)-C(1)	126.4(3)	H(2)-C(2)-C(3)	127.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	106.219(18)	H(3)-C(3)-C(2)	127.2(4)
H(3)-C(3)-C(4)	126.6(4)	C(3)-C(4)-O(1)	110.956(18)
H(4)-C(4)-O(1)	116.0(3)	H(4)-C(4)-C(3)	133.0(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Info: Die Benennung der Atome ist aufgrund technischer Details im ReCrystal.py noch nicht dieselbe wie in der IAM- und NoSpherA2/ORCA-Verfeinerung. Die Reihenfolge der Angabe der Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen ist identisch.

Table V8. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ReCrystal, CRYSTAL17).

O(001)#1-C(003)#1	1.3604(2)	O(001)#1-C(007)#1	1.3563(2)
N(002)#1-C(004)#1	1.1535(2)	C(003)#1-C(004)#1	1.4118(2)
C(003)#1-C(005)#1	1.3598(3)	C(005)#1-C(006)#1	1.4245(3)
C(005)#1-H(003)#1	1.071(4)	C(006)#1-C(007)#1	1.3579(3)
C(006)#1-H(006)#1	1.079(5)	C(007)#1-H(007)#1	1.063(5)
C(003)#1-O(001)#1-C(007)#1		106.174(15)	
O(001)#1-C(003)#1-C(004)#1		117.016(16)	
O(001)#1-C(003)#1-C(005)#1		110.985(14)	
C(004)#1-C(003)#1-C(005)#1		131.998(17)	
N(002)#1-C(004)#1-C(003)#1		179.86(2)	
C(003)#1-C(005)#1-C(006)#1		105.729(17)	
C(003)#1-C(005)#1-H(003)#1		126.9(2)	
C(006)#1-C(005)#1-H(003)#1		127.4(2)	
C(005)#1-C(006)#1-C(007)#1		106.207(16)	
C(005)#1-C(006)#1-H(006)#1		127.0(3)	
C(007)#1-C(006)#1-H(006)#1		126.7(3)	
O(001)#1-C(007)#1-C(006)#1		110.903(16)	
O(001)#1-C(007)#1-H(007)#1		115.8(3)	
C(006)#1-C(007)#1-H(007)#1		133.3(3)	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1

5-Methyl-2-Furonitril

Kristalldaten

Tabelle V9: Kristalldaten.

Identification code	12272	
Empirical formula	C ₆ H ₅ N O	
Color	colourless	
Formula weight	107.11 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , (No. 14)	
Unit cell dimensions	a = 9.3837(5) Å	α = 90°.
	b = 3.9168(2) Å	β = 102.7390(10)°.
	c = 15.3724(7) Å	γ = 90°.
Volume	551.09(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.291 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.090 mm ⁻¹	
F(000)	224 e	
Crystal size	1.143 x 0.396 x 0.380 mm ³	
θ range for data collection	2.717 to 32.492°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -5 ≤ k ≤ 5, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	50204	
Independent reflections	1969 [R _{int} = 0.0342]	
Reflections with I > 2σ(I)	1889	
Completeness to θ = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.97813 and 0.92529	

Experimentelle Details zu Kristallzucht:

Kristallisation in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Kristall wurde durch Translation der Kapillare durch den gekühlten Stickstoff-Kaltgasstrom gezüchtet (Zonenschmelzen). T_m = -10 °C (aus DSC)

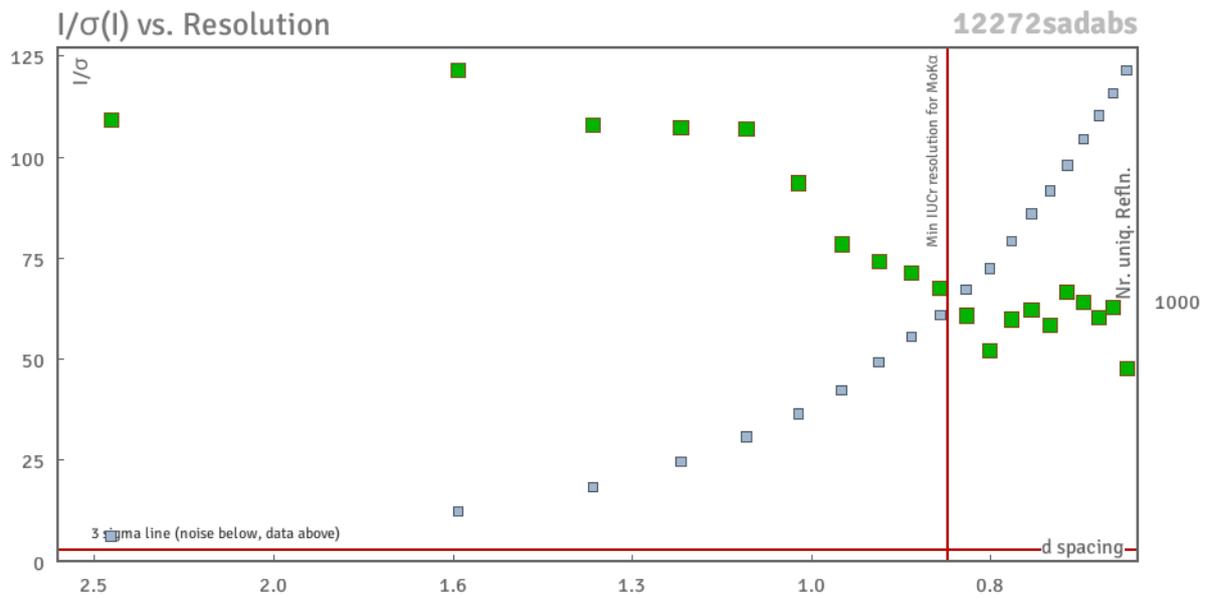


Abbildung V4: Darstellung des Verhältnisses von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

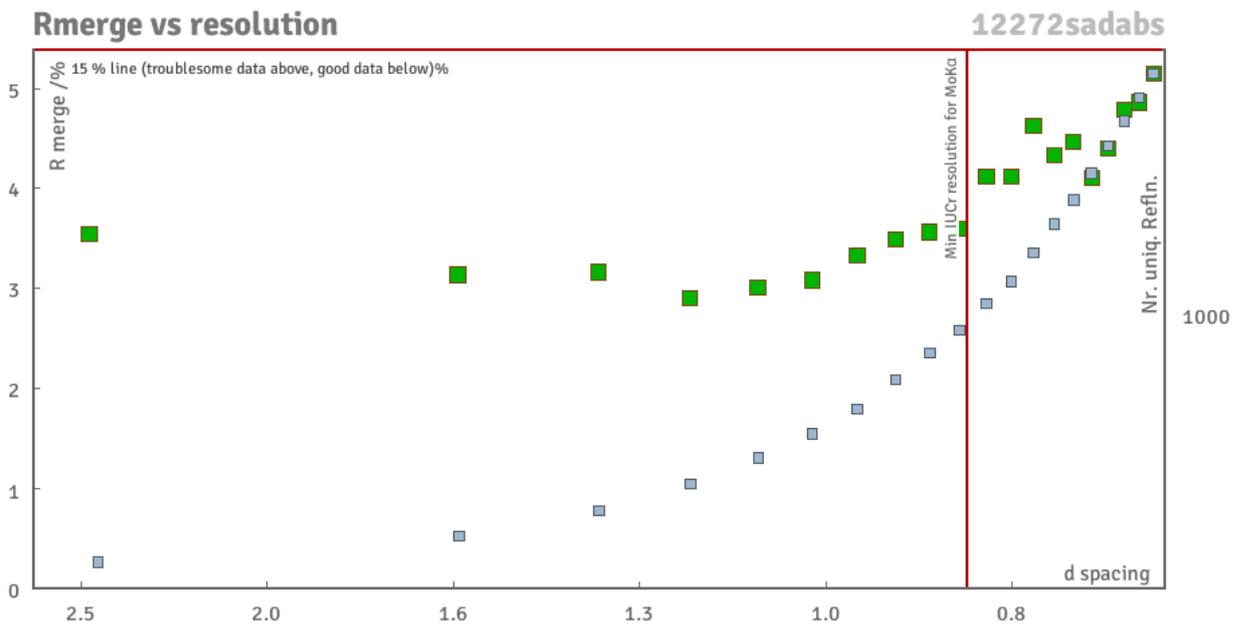


Abbildung V5: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

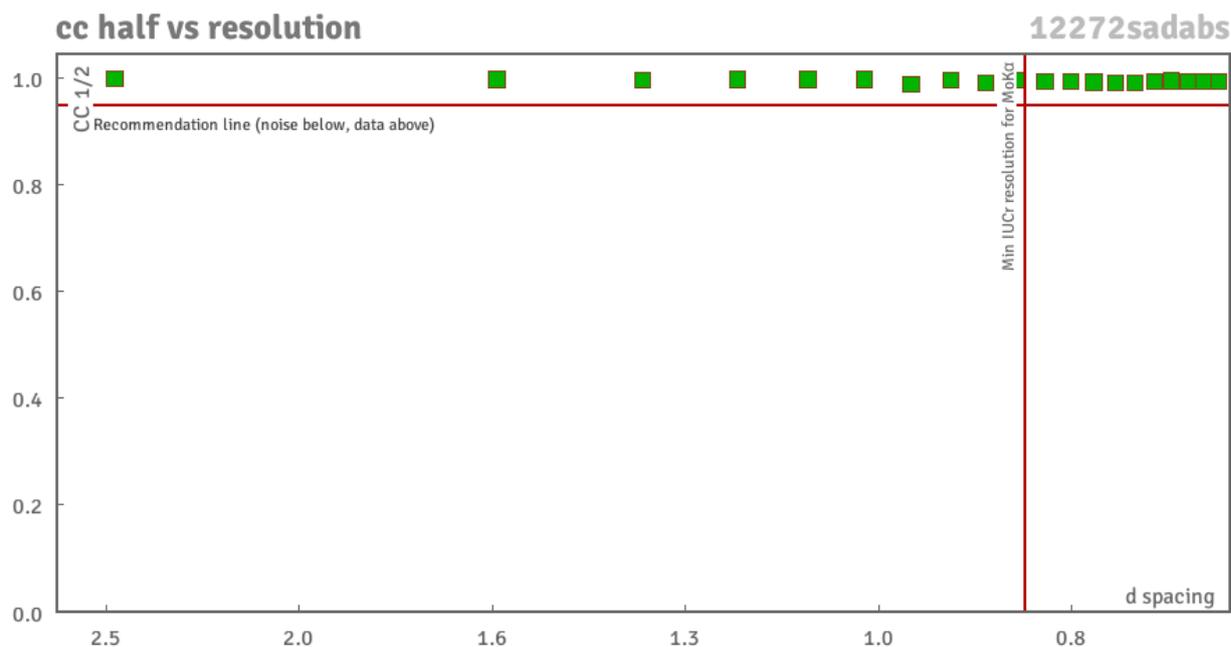


Abbildung V6: Darstellung cc1/2 gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V10: Intensitätsstatistik.

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 3.00	34	36	94.4	12.94	145.54	59.97	0.0430	0.0126
3.00 - 1.90	77	77	100.0	21.43	36.95	92.00	0.0295	0.0087
1.90 - 1.49	112	113	99.1	25.81	29.43	99.75	0.0308	0.0080
1.49 - 1.28	111	112	99.1	30.33	12.41	97.16	0.0326	0.0075
1.28 - 1.16	117	117	100.0	30.38	11.63	94.72	0.0299	0.0077
1.16 - 1.07	119	119	100.0	29.82	16.28	95.64	0.0299	0.0077
1.07 - 1.00	106	106	100.0	25.63	11.72	87.26	0.0300	0.0085
1.00 - 0.95	113	113	100.0	23.39	6.35	72.39	0.0325	0.0096
0.95 - 0.91	111	111	100.0	21.38	5.81	68.04	0.0340	0.0098
0.91 - 0.87	123	123	100.0	20.89	4.96	65.37	0.0348	0.0106
0.87 - 0.84	108	108	100.0	20.22	4.84	62.35	0.0357	0.0111
0.84 - 0.81	120	120	100.0	21.02	3.39	55.81	0.0407	0.0122
0.81 - 0.79	83	83	100.0	19.69	3.15	49.32	0.0408	0.0127
0.79 - 0.77	107	107	100.0	22.19	2.44	55.47	0.0452	0.0123
0.77 - 0.75	125	125	100.0	23.38	2.00	52.41	0.0463	0.0125
0.75 - 0.73	124	124	100.0	25.71	2.88	57.40	0.0426	0.0113
0.73 - 0.71	151	151	100.0	26.79	2.80	62.26	0.0422	0.0105
0.71 - 0.70	77	77	100.0	27.04	2.29	58.46	0.0451	0.0111
0.70 - 0.68	151	151	100.0	26.33	2.90	59.58	0.0460	0.0109
0.68 - 0.67	90	90	100.0	26.42	2.46	59.66	0.0495	0.0116
0.67 - 0.66	65	73	89.0	16.27	1.80	32.59	0.0641	0.0308

0.76 - 0.66	723	731	98.9	25.12	2.60	57.01	0.0452	0.0123
Inf - 0.66	2224	2236	99.5	24.30	10.08	69.28	0.0343	0.0099

Strukturverfeinerung

Tabelle V11: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1969 / 0 / 93	
Goodness-of-fit on F ²	1.115	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0360	wR ² = 0.1007
R indices (all data)	R ₁ = 0.0368	wR ² = 0.1039
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.288 e·Å ⁻³	

Tabelle V12: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1969 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	2.5253	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0125	wR ² = 0.0272
R indices (all data)	R ₁ = 0.0133	wR ² = 0.0275
Largest diff. peak and hole	0.1042 and -0.1380 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 4.2.1	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V13: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1969 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	3.5308	
Final R indices	R ₁ = 0.0164	wR ² = 0.0374
R indices (all data)	R ₁ = 0.0180	R ² = 0.0361
Largest diff. peak and hole	0.121 and -0.155 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Tabelle V14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (IAM).

O(1)-C(4)	1.3686(7)	O(1)-C(1)	1.3696(7)
N(1)-C(6)	1.1521(9)	C(3)-C(4)	1.3616(8)
C(3)-C(2)	1.4254(9)	C(4)-C(5)	1.4795(9)
C(1)-C(2)	1.3588(8)	C(1)-C(6)	1.4156(9)
C(4)-O(1)-C(1)	106.04(5)	C(4)-C(3)-C(2)	106.92(5)
O(1)-C(4)-C(5)	116.61(5)	C(3)-C(4)-O(1)	110.24(5)
C(3)-C(4)-C(5)	133.15(5)	O(1)-C(1)-C(6)	116.83(5)
C(2)-C(1)-O(1)	111.20(5)	C(2)-C(1)-C(6)	131.96(6)
C(1)-C(2)-C(3)	105.61(5)	N(1)-C(6)-C(1)	179.80(7)

Tabelle V15: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ORCA 4.2.1; NoSpherA2, OLEX 2 1.5)

O(1)-C(4)	1.3637(2)	O(1)-C(1)	1.3669(2)
N(1)-C(6)	1.1555(3)	C(3)-C(4)	1.3635(3)
C(3)-C(2)	1.4246(3)	C(3)-H(3)	1.069(3)
C(4)-C(5)	1.4794(3)	C(1)-C(2)	1.3621(3)
C(1)-C(6)	1.4106(3)	C(2)-H(2)	1.073(3)
C(5)-H(5a)	1.069(4)	C(5)-H(5b)	1.082(4)
C(5)-H(5c)	1.074(4)		
C(1)-O(1)-C(4)	106.371(15)	C(2)-C(3)-C(4)	106.873(16)
H(3)-C(3)-C(4)	125.4(2)	H(3)-C(3)-C(2)	127.8(2)
C(3)-C(4)-O(1)	110.183(15)	C(5)-C(4)-O(1)	116.832(17)
C(5)-C(4)-C(3)	132.983(17)	C(2)-C(1)-O(1)	110.996(15)
C(6)-C(1)-O(1)	117.121(17)	C(6)-C(1)-C(2)	131.872(18)
C(1)-C(2)-C(3)	105.574(17)	H(2)-C(2)-C(3)	128.4(2)
H(2)-C(2)-C(1)	126.0(2)	C(1)-C(6)-N(1)	179.81(2)
H(5a)-C(5)-C(4)	111.0(2)	H(5b)-C(5)-C(4)	111.8(2)
H(5b)-C(5)-H(5a)	106.9(4)	H(5c)-C(5)-C(4)	110.0(2)
H(5c)-C(5)-H(5a)	109.5(4)	H(5c)-C(5)-H(5b)	107.5(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table V16. Bond lengths [Å] and angles [°].

O(001)#1-C(004)#1	1.3629(3)	O(001)#1-C(005)#1	1.3658(3)
N(002)#1-C(007)#1	1.1530(4)	C(003)#1-C(004)#1	1.3632(4)
C(003)#1-C(006)#1	1.4249(4)	C(003)#1-H(003)#1	1.069(5)
C(004)#1-C(008)#1	1.4794(4)	C(005)#1-C(006)#1	1.3615(4)
C(005)#1-C(007)#1	1.4108(4)	C(006)#1-H(006)#1	1.065(5)
C(008)#1-H(00A)#1	1.062(7)	C(008)#1-H(00B)#1	1.050(6)
C(008)#1-H(00C)#1	1.056(6)		
C(004)#1-O(001)#1-C(005)#1		106.49(2)	
C(004)#1-C(003)#1-C(006)#1		106.88(2)	
C(004)#1-C(003)#1-H(003)#1		125.1(3)	
C(006)#1-C(003)#1-H(003)#1		128.0(3)	
O(001)#1-C(004)#1-C(003)#1		110.10(2)	
O(001)#1-C(004)#1-C(008)#1		116.88(2)	
C(003)#1-C(004)#1-C(008)#1		133.02(2)	
O(001)#1-C(005)#1-C(006)#1		110.95(2)	
O(001)#1-C(005)#1-C(007)#1		117.15(2)	
C(006)#1-C(005)#1-C(007)#1		131.89(2)	
C(003)#1-C(006)#1-C(005)#1		105.58(2)	
C(003)#1-C(006)#1-H(006)#1		127.4(3)	
C(005)#1-C(006)#1-H(006)#1		127.0(3)	
N(002)#1-C(007)#1-C(005)#1		179.82(3)	
C(004)#1-C(008)#1-H(00A)#1		111.7(3)	
C(004)#1-C(008)#1-H(00B)#1		110.8(3)	
C(004)#1-C(008)#1-H(00C)#1		109.1(3)	
H(00A)#1-C(008)#1-H(00B)#1		107.1(5)	
H(00A)#1-C(008)#1-H(00C)#1		107.6(5)	
H(00B)#1-C(008)#1-H(00C)#1		110.4(5)	

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1

2,3-Dihydrofuran

Kristalldaten

Table V17. Crystal data and structure refinement.

Identification code	13095	
Empirical formula	C ₄ H ₆ O	
Color	colorless	
Formula weight	70.09 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , (no. 14)	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 5.5648(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 10.5073(7) Å	$\beta = 102.686(2)^\circ$.
	<i>c</i> = 6.8413(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	390.25(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.193 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹	
F(000)	152 e	
Crystal size	1.084 x 0.229 x 0.223 mm ³	
θ range for data collection	3.616 to 48.669°.	
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflections collected	42709	
Independent reflections	3759 [<i>R</i> _{int} = 0.0435]	
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2850	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98684 and 0.95182	

Experimentelle Details zu Kristallzucht:

Kristallisation in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Kristall wurde durch Translation der Kapillare durch den gekühlten Stickstoff-Kaltgasstrom gezüchtet (Zonenschmelzen). *T*_m = -110 °C (aus DSC)

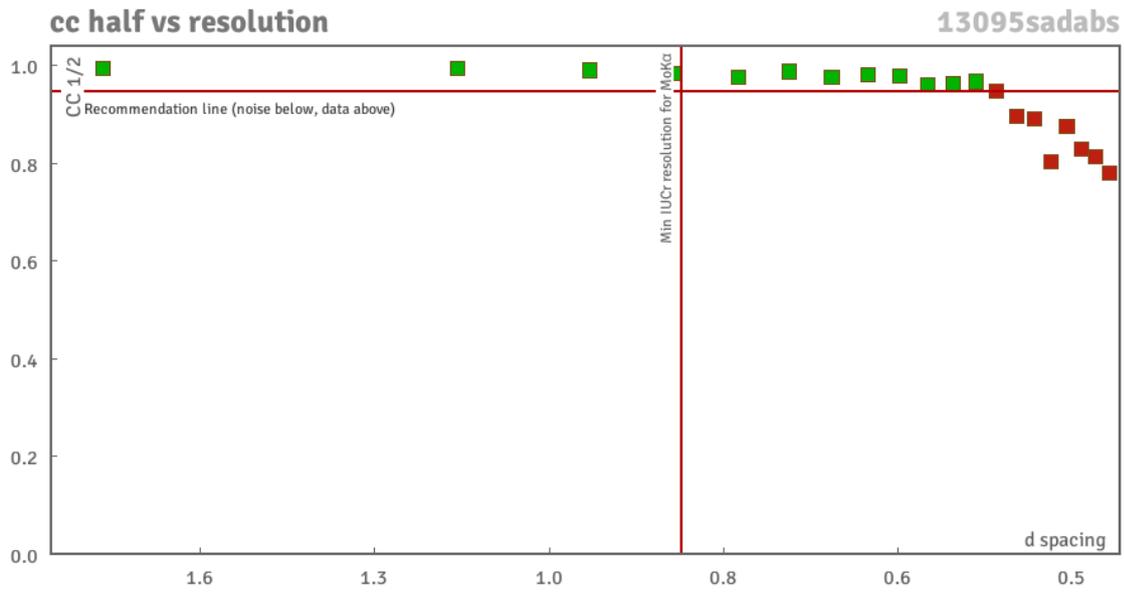


Abbildung V7: Darstellung $cc_{1/2}$ gegen die Auflösung d (in Å).

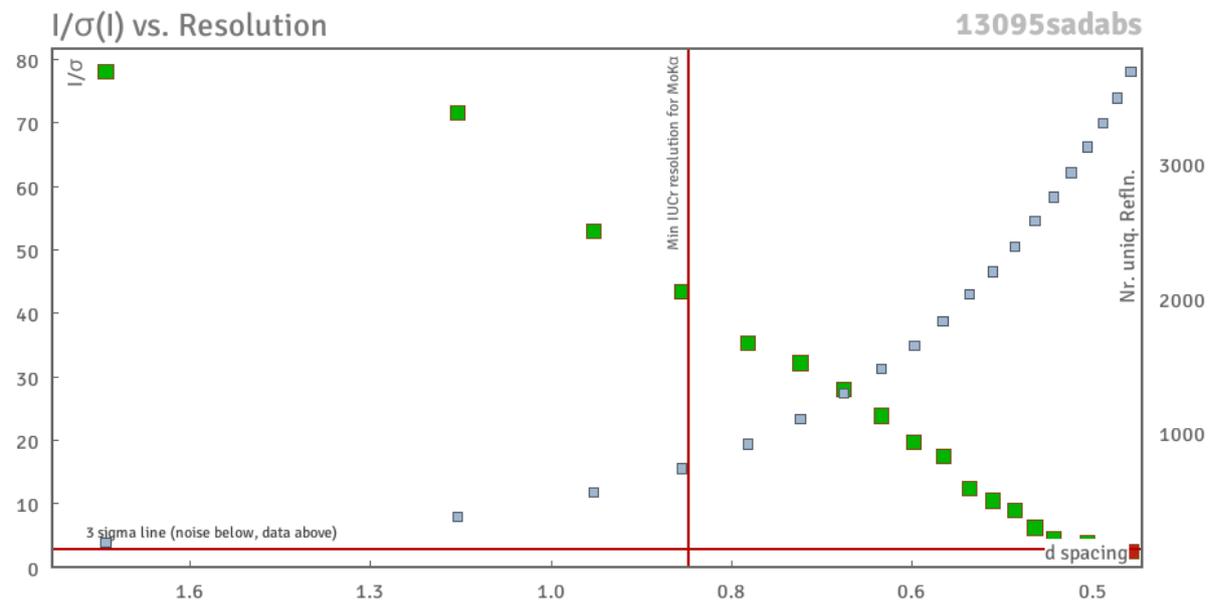


Abbildung V8: Darstellung des Verhältnisses von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

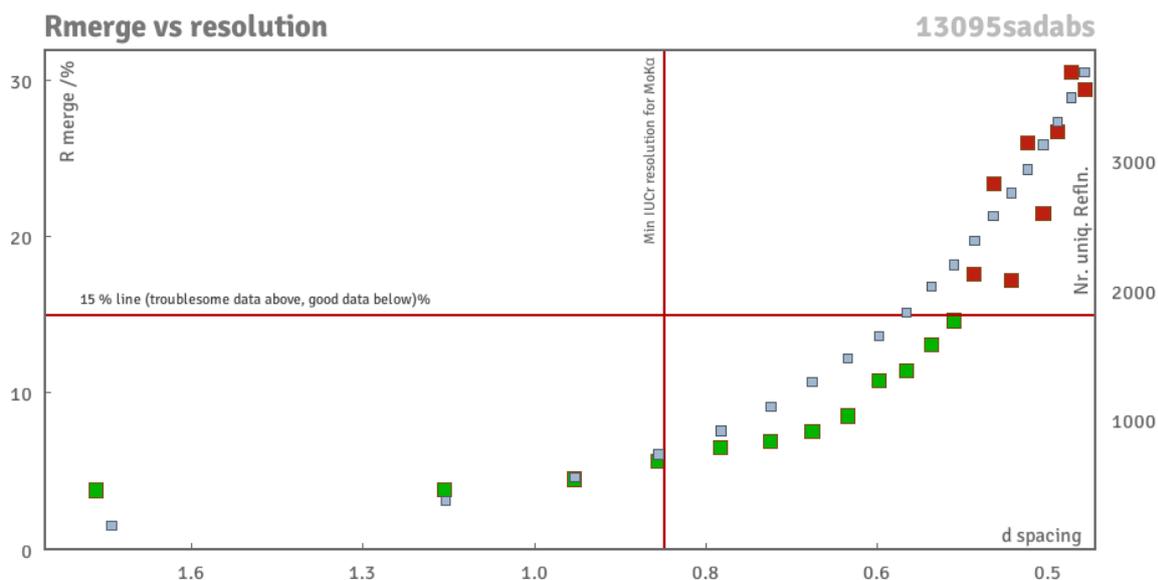
Abbildung V9: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V18: Intensitätsstatistik

INTENSITY STATISTICS FOR DATASET # 1 13095sadabs.raw

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 2.02	59	59	100.0	21.71	84.73	66.56	0.0385	0.0142
2.02 - 1.32	136	136	100.0	27.62	26.35	72.61	0.0369	0.0116
1.32 - 1.04	202	202	100.0	27.44	12.80	69.18	0.0377	0.0123
1.04 - 0.91	188	188	100.0	21.27	7.13	54.60	0.0431	0.0149
0.91 - 0.82	206	206	100.0	18.30	3.07	42.38	0.0553	0.0173
0.82 - 0.76	196	196	100.0	16.95	2.44	36.19	0.0646	0.0201
0.76 - 0.71	219	219	100.0	15.38	2.31	31.93	0.0673	0.0215
0.71 - 0.68	164	164	100.0	14.95	1.98	28.95	0.0734	0.0247
0.68 - 0.65	192	192	100.0	13.77	1.76	26.19	0.0785	0.0266
0.65 - 0.62	229	229	100.0	13.67	1.16	21.40	0.0973	0.0323
0.62 - 0.60	198	198	100.0	11.71	0.95	18.39	0.1089	0.0412
0.60 - 0.58	206	206	100.0	8.52	0.74	13.01	0.1239	0.0552
0.58 - 0.56	223	223	100.0	7.15	0.59	10.99	0.1438	0.0680
0.56 - 0.55	142	145	97.9	6.81	0.50	9.05	0.1664	0.0818
0.55 - 0.53	292	298	98.0	4.97	0.46	7.63	0.1871	0.1066
0.53 - 0.52	155	161	96.3	2.23	0.31	4.62	0.1707	0.1843
0.52 - 0.51	173	180	96.1	2.21	0.23	3.59	0.2345	0.2574
0.51 - 0.50	185	201	92.0	2.11	0.26	4.06	0.1939	0.2232
0.50 - 0.49	181	200	90.5	1.87	0.18	2.77	0.2435	0.3210
0.49 - 0.48	210	229	91.7	1.98	0.17	2.99	0.2583	0.3311
0.48 - 0.47	135	178	75.8	1.43	0.17	2.62	0.2524	0.3831

0.57 - 0.47	1593	1712	93.0	3.24	0.31	5.22	0.1792	0.1720
Inf - 0.47	3891	4010	97.0	10.89	4.10	23.49	0.0433	0.0205

Merged [A], lowest resolution = 10.51 Angstroms

Strukturverfeinerung

Tabelle V19: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3759 / 0 / 70	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0430	wR ² = 0.1227
R indices (all data)	R ₁ = 0.0605	wR ² = 0.1346
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.642 and -0.265 e·Å ⁻³	

Tabelle V20: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3759 / 0 / 100	
Goodness-of-fit on F ²	1.3005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0274	wR ² = 0.0531
R indices (all data)	R ₁ = 0.0454	wR ² = 0.0575
Largest diff. peak and hole	0.2928 and -0.2678 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V21: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3759 / 0 / 100	
Goodness-of-fit on F ²	2.2330	
Final R indices	R ₁ = 0.0262	wR ² = 0.0502
R indices (all data)	R ₁ = 0.0557	R ² = 0.0371
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.156 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Tabelle V22: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (IAM).

O(1)-C(1)	1.3714(5)	O(1)-C(4)	1.4530(5)
C(1)-H(1)	0.938(9)	C(1)-C(2)	1.3252(5)
C(2)-H(2)	1.004(10)	C(2)-C(3)	1.5057(6)
C(3)-H(3B)	0.988(11)	C(3)-H(3A)	0.980(10)
C(3)-C(4)	1.5297(6)	C(4)-H(4A)	0.900(9)
C(4)-H(4B)	1.025(11)		
C(1)-O(1)-C(4)	106.49(3)	O(1)-C(1)-H(1)	115.6(6)
C(2)-C(1)-O(1)	114.93(3)	C(2)-C(1)-H(1)	129.4(6)
C(1)-C(2)-H(2)	128.0(6)	C(1)-C(2)-C(3)	108.92(3)
C(3)-C(2)-H(2)	123.1(6)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.7(6)
C(2)-C(3)-H(3A)	111.0(6)	C(2)-C(3)-C(4)	101.65(3)
H(3B)-C(3)-H(3A)	107.4(9)	C(4)-C(3)-H(3B)	111.3(6)
C(4)-C(3)-H(3A)	114.8(6)	O(1)-C(4)-C(3)	107.03(3)
O(1)-C(4)-H(4A)	107.9(6)	O(1)-C(4)-H(4B)	106.1(6)
C(3)-C(4)-H(4A)	113.8(6)	C(3)-C(4)-H(4B)	113.5(6)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0(8)		

Tabelle V23: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ORCA 5.0.3; NoSpherA2, OLEX 2 1.5)

O(1)-C(1)	1.3680(3)	O(1)-C(4)	1.4502(3)
C(1)-H(1)	1.081(4)	C(1)-C(2)	1.3274(3)
C(2)-H(2)	1.074(4)	C(2)-C(3)	1.5062(3)
C(4)-H(4b)	1.088(5)	C(4)-H(4a)	1.091(5)
C(4)-C(3)	1.5308(3)	C(3)-H(3a)	1.101(4)
C(3)-H(3b)	1.078(5)		
C(4)-O(1)-C(1)	106.732(15)	H(1)-C(1)-O(1)	114.5(3)
C(2)-C(1)-O(1)	114.854(18)	C(2)-C(1)-H(1)	130.6(3)
H(2)-C(2)-C(1)	125.7(3)	C(3)-C(2)-C(1)	108.864(18)
C(3)-C(2)-H(2)	125.4(3)	H(4b)-C(4)-O(1)	106.7(2)
H(4a)-C(4)-O(1)	107.5(3)	H(4a)-C(4)-H(4b)	109.5(4)
C(3)-C(4)-O(1)	106.988(16)	C(3)-C(4)-H(4b)	112.4(2)
C(3)-C(4)-H(4a)	113.3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	101.599(16)
H(3a)-C(3)-C(2)	111.4(3)	H(3a)-C(3)-C(4)	111.7(3)

H(3b)-C(3)-C(2)	112.7(3)	H(3b)-C(3)-C(4)	112.4(3)
H(3b)-C(3)-H(3a)	107.2(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle V24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ReCrystal)

O(001)#1-C(002)#1	1.3671(3)	C(002)#1-C(003)#1	1.3273(3)
C(002)#1-H(002)#1	1.073(5)	C(003)#1-C(005)#1	1.5060(4)
C(003)#1-H(003)#1	1.067(5)	C(004)#1-C(005)#1	1.5309(4)
C(004)#1-H(00A)#1	1.082(5)	C(004)#1-H(00B)#1	1.076(6)
C(005)#1-H(00D)#1	1.057(6)		
O(001)#1-C(002)#1-C(003)#1		114.79(2)	
O(001)#1-C(002)#1-H(002)#1		116.8(3)	
C(003)#1-C(002)#1-H(002)#1		128.4(3)	
C(002)#1-C(003)#1-C(005)#1		108.88(2)	
C(002)#1-C(003)#1-H(003)#1		124.5(3)	
C(005)#1-C(003)#1-H(003)#1		126.6(3)	
C(005)#1-C(004)#1-H(00A)#1		112.5(2)	
C(005)#1-C(004)#1-H(00B)#1		112.7(3)	
H(00A)#1-C(004)#1-H(00B)#1		109.6(4)	
C(003)#1-C(005)#1-C(004)#1		101.63(2)	
C(003)#1-C(005)#1-H(00D)#1		113.0(4)	
C(004)#1-C(005)#1-H(00D)#1		112.8(3)	

–

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1

3-Furancarboxaldehyd

Kristalldaten

Table V25. Crystal data and structure refinement.

Identification code	12754	
Empirical formula	C ₅ H ₄ O ₂	
Color	brown	
Formula weight	96.08 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pnma</i> , (no. 62)	
Unit cell dimensions	a = 10.2647(7) Å	α = 90°.
	b = 5.9902(4) Å	β = 90°.
	c = 7.5039(5) Å	γ = 90°.
Volume	461.40(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.383 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.108 mm ⁻¹	
F(000)	200 e	
Crystal size	1.070 x 0.480 x 0.480 mm ³	
θ range for data collection	3.363 to 53.528°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	96483	
Independent reflections	2878 [R _{int} = 0.0544]	
Reflections with I > 2σ(I)	2249	
Completeness to θ = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.96360 and 0.92163	

Experimentelle Details zu Kristallzucht:

Kristallisation in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Kristall wurde durch Translation der Kapillare durch den gekühlten Stickstoff-Kaltgasstrom gezüchtet (Zonenschmelzen). T_m = -10 °C (aus Tieftemperatur DSC)

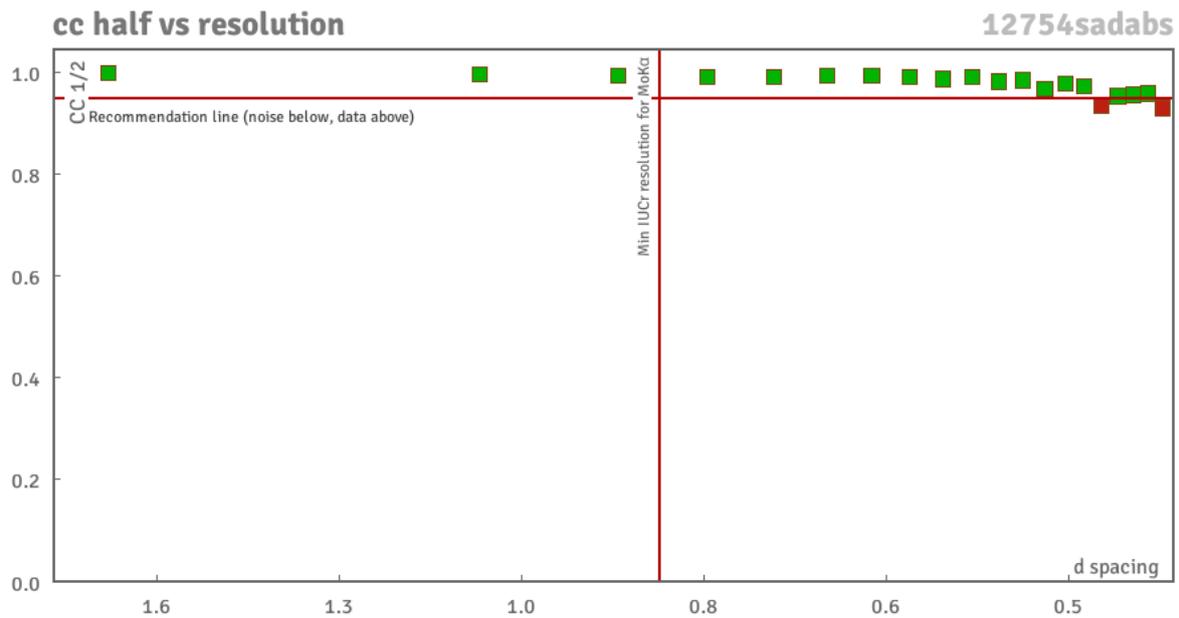


Abbildung V10: Darstellung cc1/2 gegen die Auflösung d (in Å).

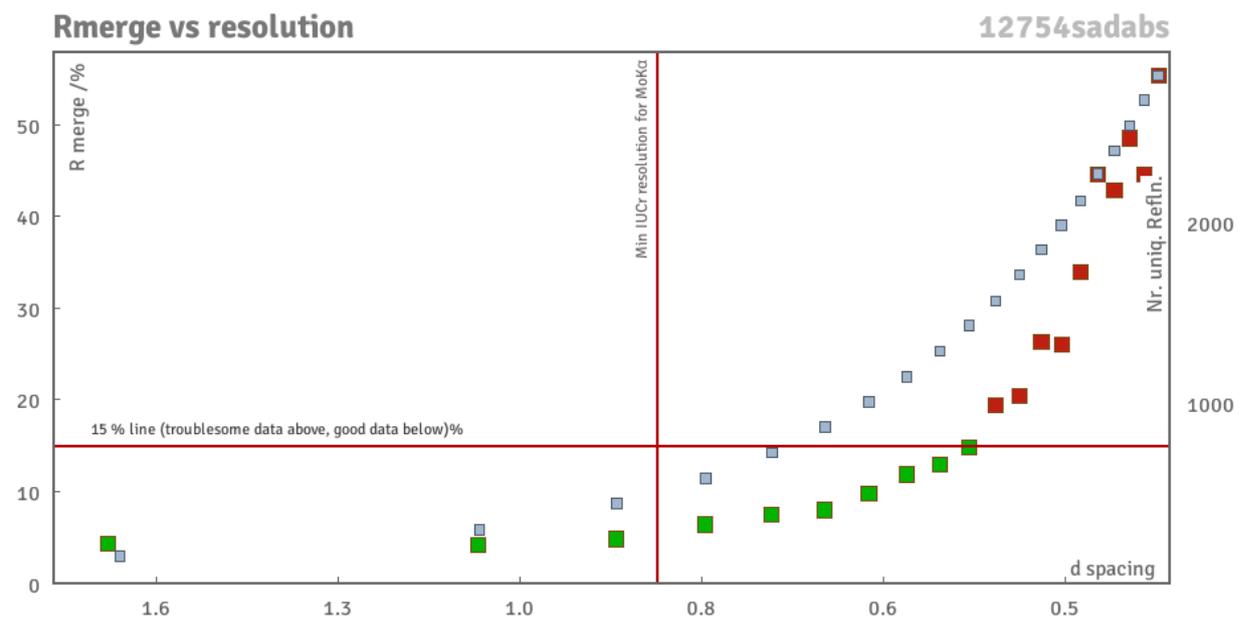


Abbildung V11: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

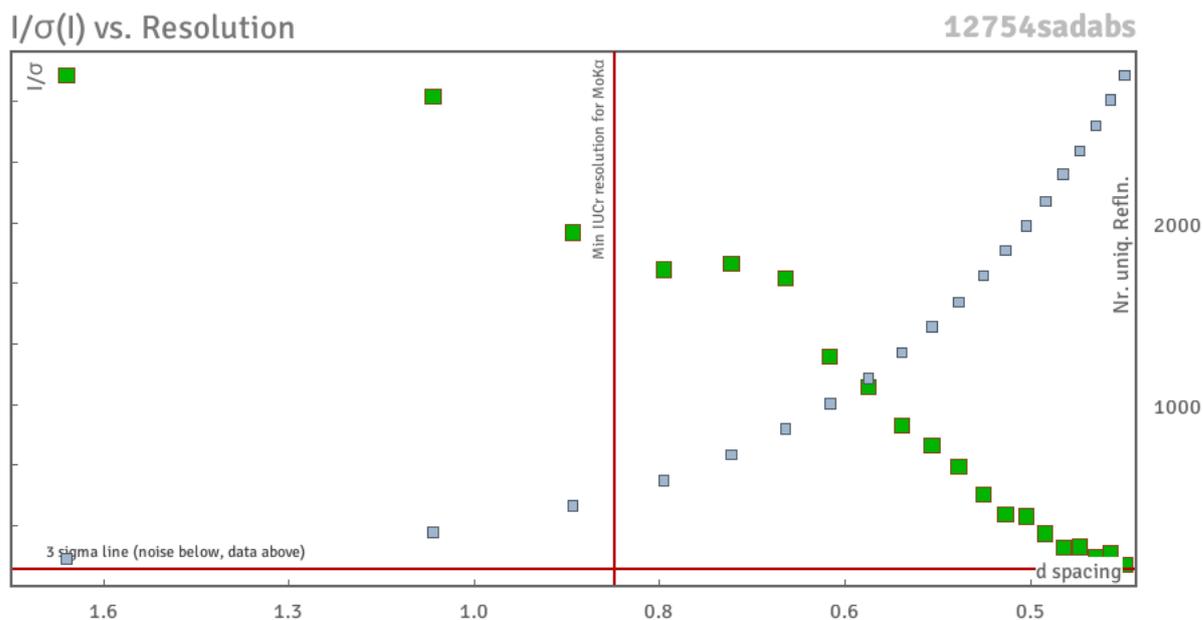


Abbildung V12: Darstellung des Verhältnisses von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V26: Intensitätsstatistik

INTENSITY STATISTICS FOR DATASET # 1 12754sadabs.raw

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 1.99	47	49	95.9	30.02	75.12	56.52	0.0431	0.0154
1.99 - 1.29	109	109	100.0	48.39	36.40	73.42	0.0441	0.0146
1.29 - 1.00	158	158	100.0	51.73	13.72	76.19	0.0424	0.0110
1.00 - 0.86	163	163	100.0	40.53	7.60	60.96	0.0441	0.0154
0.86 - 0.78	157	157	100.0	36.50	3.07	45.30	0.0585	0.0154
0.78 - 0.72	166	166	100.0	47.66	2.77	50.13	0.0723	0.0221
0.72 - 0.68	132	132	100.0	48.17	2.19	49.17	0.0788	0.0146
0.68 - 0.64	170	171	99.4	45.78	1.91	40.15	0.0843	0.0167
0.64 - 0.61	159	159	100.0	45.36	1.20	34.35	0.1063	0.0189
0.61 - 0.59	128	130	98.5	39.65	1.04	30.50	0.1191	0.0241
0.59 - 0.56	227	227	100.0	33.04	0.76	23.43	0.1380	0.0306
0.56 - 0.55	83	83	100.0	33.78	0.51	20.33	0.1767	0.0384
0.55 - 0.53	182	186	97.8	27.13	0.51	18.48	0.1800	0.0469
0.53 - 0.51	219	219	100.0	23.45	0.33	13.92	0.2258	0.0659
0.51 - 0.50	116	116	100.0	22.78	0.29	12.15	0.2471	0.0715
0.50 - 0.49	132	140	94.3	20.61	0.24	9.95	0.2801	0.0885
0.49 - 0.48	148	149	99.3	21.21	0.21	9.45	0.3044	0.1031
0.48 - 0.47	142	150	94.7	18.21	0.13	6.26	0.3987	0.1714
0.47 - 0.46	158	173	91.3	13.88	0.13	5.97	0.3666	0.1847
0.46 - 0.45	162	186	87.1	12.84	0.11	5.67	0.3897	0.2299
0.45 - 0.44	129	154	83.8	10.41	0.10	3.94	0.3904	0.2815

0.54 - 0.44	1308	1389	94.2	18.29	0.22	9.23	0.2672	0.1074
Inf - 0.44	3087	3177	97.2	31.48	4.32	29.66	0.0538	0.0171

Merged [A], lowest resolution = 10.26 Angstroms

Strukturverfeinerung

Tabelle V27: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2878 / 0 / 55	
Goodness-of-fit on F ²	1.135	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0418	wR ² = 0.1252
R indices (all data)	R ₁ = 0.0552	wR ² = 0.1423
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.574 and -0.252 e·Å ⁻³	

Tabelle V28: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2878 / 0 / 67	
Goodness-of-fit on F ²	1.5608	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0265	wR ² = 0.0621
R indices (all data)	R ₁ = 0.0400	wR ² = 0.0715
Largest diff. peak and hole	0.3779 and -0.2703 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V29: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2878 / 0 / 67	
Goodness-of-fit on F ²	2.2330	
Final R indices	R ₁ = 0.0249	wR ² = 0.0649
R indices (all data)	R ₁ = 0.0312	R ² = 0.0388
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.148 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Tabelle V30: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (IAM).

O(1)-C(1)	1.3496(7)	O(1)-C(4)	1.3778(7)
O(2)-C(5)	1.2175(7)	C(1)-H(1)	1.034(14)
C(1)-C(2)	1.3622(6)	C(2)-C(3)	1.4367(6)
C(2)-C(5)	1.4490(6)	C(3)-H(3)	1.003(17)
C(3)-C(4)	1.3481(7)	C(4)-H(4)	0.946(13)
C(5)-H(5)	1.074(17)		
C(1)-O(1)-C(4)	106.66(4)	O(1)-C(1)-H(1)	115.2(7)
O(1)-C(1)-C(2)	110.54(4)	C(2)-C(1)-H(1)	134.2(7)
C(1)-C(2)-C(3)	106.29(4)	C(1)-C(2)-C(5)	124.40(4)
C(3)-C(2)-C(5)	129.31(4)	C(2)-C(3)-H(3)	125.5(10)
C(4)-C(3)-C(2)	105.87(4)	C(4)-C(3)-H(3)	128.7(10)
O(1)-C(4)-H(4)	117.4(9)	C(3)-C(4)-O(1)	110.64(4)
C(3)-C(4)-H(4)	132.0(9)	O(2)-C(5)-C(2)	124.26(5)
O(2)-C(5)-H(5)	121.5(9)	C(2)-C(5)-H(5)	114.3(9)

Tabelle V31: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ORCA 5.0.3; NoSpherA2, OLEX 2 1.5)

O(1)-C(4)	1.3740(4)	O(1)-C(1)	1.3488(4)
O(2)-C(5)	1.2152(4)	C(2)-C(5)	1.4492(4)
C(2)-C(3)	1.4368(4)	C(2)-C(1)	1.3616(4)
C(4)-C(3)	1.3494(4)	C(4)-H(4)	1.064(7)
C(5)-H(5)	1.099(8)	C(3)-H(3)	1.073(7)
C(1)-H(1)	1.066(7)		
C(1)-O(1)-C(4)	106.93(2)	C(3)-C(2)-C(5)	129.35(3)
C(1)-C(2)-C(5)	124.33(3)	C(1)-C(2)-C(3)	106.32(3)
C(3)-C(4)-O(1)	110.52(3)	H(4)-C(4)-O(1)	115.1(5)
H(4)-C(4)-C(3)	134.3(5)	C(2)-C(5)-O(2)	124.25(3)
H(5)-C(5)-O(2)	121.7(4)	H(5)-C(5)-C(2)	114.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	105.85(3)	H(3)-C(3)-C(2)	126.9(5)
H(3)-C(3)-C(4)	127.2(5)	C(2)-C(1)-O(1)	110.38(3)
H(1)-C(1)-O(1)	117.9(4)	H(1)-C(1)-C(2)	131.7(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table V33. Bond lengths [Å] and angles [°].

O(001)#1-C(004)#1	1.3741(6)	O(001)#1-C(004)#2	1.3741(6)
O(001)#1-C(007)#1	1.3488(6)	O(001)#1-C(007)#2	1.3488(6)
O(002)#1-C(005)#1	1.2125(6)	O(002)#1-C(005)#2	1.2125(6)
C(003)#1-C(005)#1	1.4495(6)	C(003)#1-C(005)#2	1.4495(6)
C(003)#1-C(006)#1	1.4335(6)	C(003)#1-C(006)#2	1.4335(6)
C(003)#1-C(007)#1	1.3623(6)	C(003)#1-C(007)#2	1.3623(6)
C(004)#1-C(006)#1	1.3480(7)	C(004)#1-C(006)#2	1.3480(7)
C(006)#1-H(006)#1	1.087(11)	C(006)#1-H(006)#2	1.087(11)
C(007)#1-H(007)#1	1.082(10)	C(007)#1-H(007)#2	1.082(10)
C(004)#1-O(001)#1-C(007)#1	107.15(4)		
C(005)#1-C(003)#1-C(006)#1	129.36(4)		
C(005)#1-C(003)#1-C(007)#1	124.25(4)		
C(005)#2-C(003)#1-C(006)#1	129.36(4)		
C(005)#2-C(003)#1-C(007)#1	124.25(4)		
C(006)#1-C(003)#1-C(007)#1	106.38(4)		
O(001)#1-C(004)#1-C(006)#1	110.27(4)		
O(002)#1-C(005)#1-C(003)#1	124.43(5)		
C(003)#1-C(006)#1-C(004)#1	106.07(4)		
C(003)#1-C(006)#1-H(006)#1	126.0(7)		
C(003)#2-C(006)#1-C(004)#1	106.07(4)		
C(003)#2-C(006)#1-H(006)#1	126.0(7)		
C(004)#1-C(006)#1-H(006)#1	127.9(7)		
O(001)#1-C(007)#1-C(003)#1	110.13(4)		
O(001)#1-C(007)#1-H(007)#1	117.9(6)		
O(001)#2-C(007)#1-C(003)#1	110.13(4)		
O(001)#2-C(007)#1-H(007)#1	117.9(6)		
C(003)#1-C(007)#1-H(007)#1	132.0(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1 #2 4

Alpha-Oxalsäure-Dihydrat

Kristalldaten

Table V34. Crystal data and structure refinement.

Identification code	14274	
Empirical formula	C ₂ H ₆ O ₆	
Color	colorless	
Formula weight	126.07 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i> , (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 6.0872(5) Å	α = 90°.
	b = 3.4937(3) Å	β = 103.861(3)°.
	c = 11.8192(10) Å	γ = 90°.
Volume	244.04(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.716 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.182 mm ⁻¹	
F(000)	132 e	
Crystal size	0.17 x 0.088 x 0.021 mm ³	
θ range for data collection	3.447 to 58.871°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -8 ≤ k ≤ 8, -25 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	52179	
Independent reflections	3569 [R _{int} = 0.0404]	
Reflections with I > 2σ(I)	2994	
Completeness to θ = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.99648 and 0.97472	

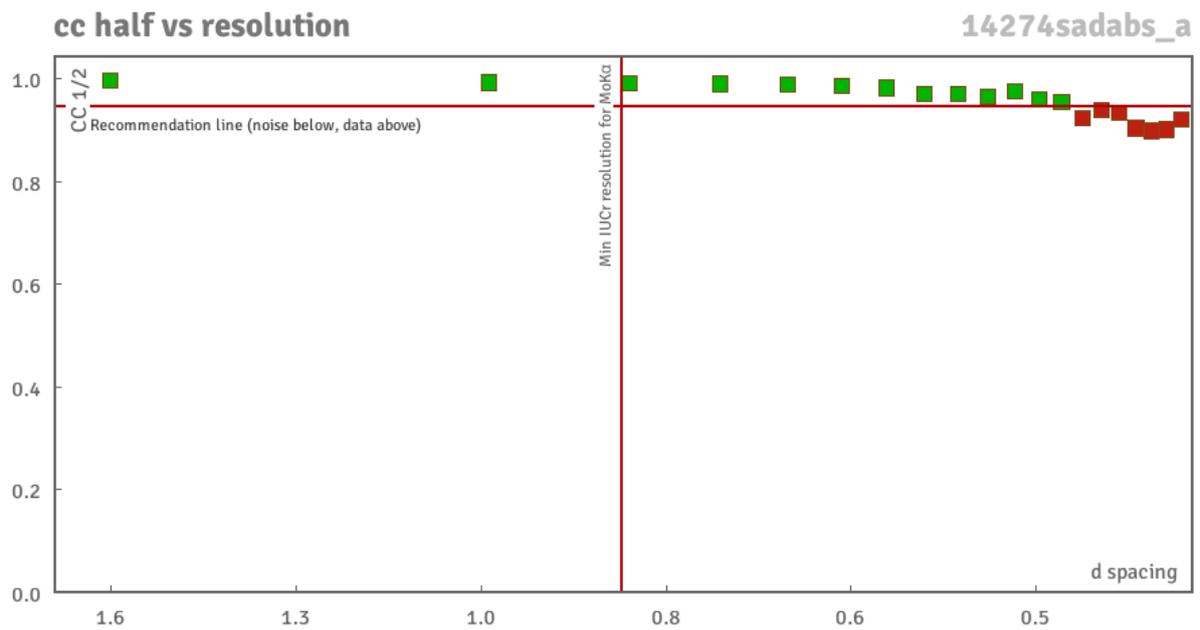


Abbildung V13: Darstellung cc1/2 gegen die Auflösung d (in Å).

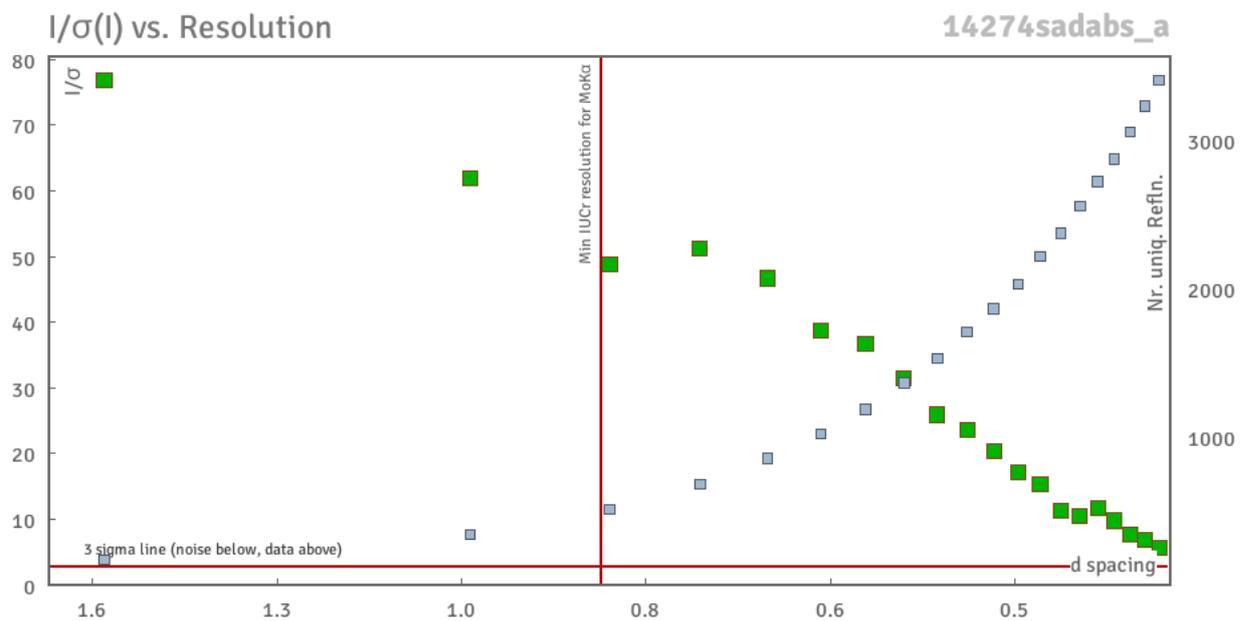


Abbildung V14: Darstellung des Verhältnis von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

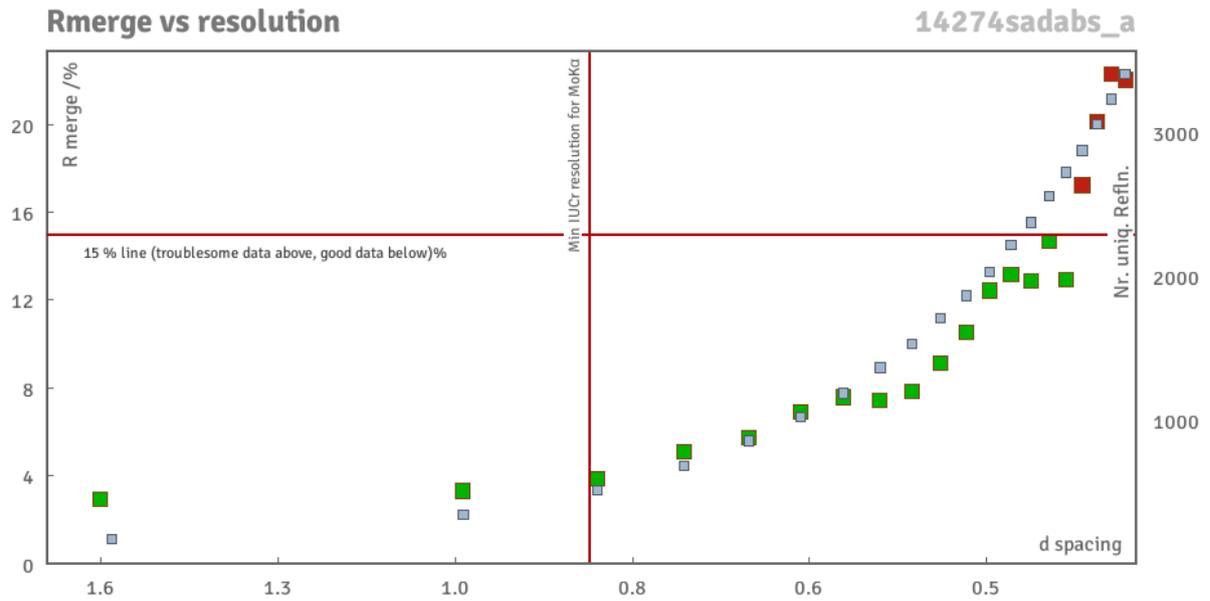


Abbildung V15: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V35: Intensitätsstatistik

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 1.80	59	59	100.0	18.02	96.57	49.47	0.0272	0.0140
1.80 - 1.18	136	136	100.0	27.60	28.58	65.05	0.0315	0.0118
1.18 - 0.92	198	198	100.0	24.67	14.98	57.56	0.0332	0.0129
0.92 - 0.80	197	197	100.0	19.59	7.08	45.35	0.0371	0.0159
0.80 - 0.72	201	201	100.0	24.25	5.34	45.07	0.0481	0.0149
0.72 - 0.67	186	186	100.0	25.66	3.84	44.77	0.0555	0.0150
0.67 - 0.62	241	241	100.0	24.06	2.79	36.58	0.0680	0.0178
0.62 - 0.59	187	187	100.0	22.05	2.67	34.75	0.0751	0.0194
0.59 - 0.57	148	148	100.0	16.11	2.37	31.90	0.0749	0.0228
0.57 - 0.54	262	262	100.0	12.56	1.81	24.88	0.0771	0.0284
0.54 - 0.52	215	215	100.0	12.53	1.56	22.80	0.0913	0.0311
0.52 - 0.50	225	225	100.0	11.77	1.32	19.51	0.1053	0.0358
0.50 - 0.49	146	146	100.0	11.25	1.04	16.93	0.1267	0.0423
0.49 - 0.48	155	155	100.0	10.20	0.91	16.54	0.1280	0.0468
0.48 - 0.46	333	333	100.0	7.11	0.68	11.05	0.1327	0.0693
0.46 - 0.45	203	203	100.0	6.98	0.85	12.09	0.1258	0.0610
0.45 - 0.44	175	175	100.0	6.68	0.69	11.34	0.1516	0.0713
0.44 - 0.43	243	243	100.0	6.28	0.43	8.49	0.2011	0.1011
0.43 - 0.42	381	389	97.9	5.44	0.38	6.89	0.2056	0.1199

0.52 - 0.42	1861	1869	99.6	7.74	0.73	11.95	0.1328	0.0636
Inf - 0.42	3891	3899	99.8	14.35	4.99	26.52	0.0404	0.0182

Strukturverfeinerung

Tabelle V36: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3569 / 0 / 49	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0287	wR ² = 0.0828
R indices (all data)	R ₁ = 0.0366	wR ² = 0.0871
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.566 and -0.307 e·Å ⁻³	

Tabelle V37: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3569 / 0 / 64	
Goodness-of-fit on F ²	1.2371	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0191	wR ² = 0.0428
R indices (all data)	R ₁ = 0.0271	wR ² = 0.0450
Largest diff. peak and hole	0.2788 and -0.2497 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V38: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3569 / 0 / 64	
Goodness-of-fit on F ²	1.9006	
Final R indices	R ₁ = 0.0202	wR ² = 0.0429
R indices (all data)	R ₁ = 0.0347	R ² = 0.0256
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.229 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Tabelle V39: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (IAM)

O(1)-C(1)	1.2212(3)	O(2)-C(1)	1.2871(3)
O(2)-H(2)	0.964(10)	O(3)-H(3A)	0.855(9)
O(3)-H(3B)	0.887(9)	C(1)-C(1)#1	1.5427(4)
C(1)-O(2)-H(2)	112.4(7)	H(3A)-O(3)-H(3B)	105.1(8)
O(1)-C(1)-O(2)	127.01(2)	O(1)-C(1)-C(1)#1	120.50(2)
O(2)-C(1)-C(1)#1	112.48(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle V40: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (ORCA 5.0.3; NoSpherA2, OLEX 2 1.5).

O(1)-C(1)	1.22045(18)	O(2)-H(002)	1.065(6)
O(2)-C(1)	1.28572(19)	H(002)-O(3)	1.420(6)
O(3)-H(00a)	0.953(5)	O(3)-H(00b)	0.957(5)
C(1)-C(1)#1	1.5425(3)		
C(1)-O(2)-H(002)	112.5(3)	O(3)-H(002)-O(2)	176.4(5)
H(00a)-O(3)-H(002)	117.6(4)	H(00b)-O(3)-H(002)	112.6(4)
H(00b)-O(3)-H(00a)	106.8(4)	O(2)-C(1)-O(1)	126.938(12)
C(1)#1-C(1)-O(1)	120.470(15)	C(1)#1-C(1)-O(2)	112.591(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

x,y,z + -x,-y,-z

#

Xylitol - CCDC 1432562

Tabelle V41: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9942 / 0 / 139	
Goodness-of-fit on F ²	1.1069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0239	wR ² = 0.0557
R indices (all data)	R ₁ = 0.0296	wR ² = 0.0570
Extinction coefficient	n/a	
Flack Parameter	0.03(15)	
Largest diff. peak and hole	0.3137 and -0.2670 e·Å ⁻³	

Tabelle V42: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9942 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F ²	0.6708	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0159	wR ² = 0.0273
R indices (all data)	R ₁ = 0.0216	wR ² = 0.0289
Flack Parameter	0.03(15)	
Largest diff. peak and hole	0.1830 and -0.2032 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V43: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9942 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F ²	0.7809	
Final R indices	R ₁ = 0.0161	wR ² = 0.0307
R indices (all data)	R ₁ = 0.0246	R ² = 0.0287
Largest diff. peak and hole	0.153 and -0.239 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

L-Alanin – CCDC 1203202

Tabelle V44: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2404 / 0 / 83	
Goodness-of-fit on F ²	1.1132	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0260	wR ² = 0.0673
R indices (all data)	R ₁ = 0.0264	wR ² = 0.0675
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.4584 and -0.2296 e·Å ⁻³	

Tabelle V45: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2404 / 0 / 83 (H vibration isotropic)	
Goodness-of-fit on F ²	1.0939	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0190	wR ² = 0.0354
R indices (all data)	R ₁ = 0.0194	wR ² = 0.0355
Largest diff. peak and hole	0.1814 and -0.2018 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V46: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2404 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	1.2627	
Final R indices	R ₁ = 0.0191	wR ² = 0.0341
R indices (all data)	R ₁ = 0.0202	R ² = 0.0280
Largest diff. peak and hole	0.218 and -0.184 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Harnstoff – CCDC 1047783

Tabelle V47: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1022 / 0 / 21	
Goodness-of-fit on F ²	0.8090	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0250	wR ² = 0.0653
R indices (all data)	R ₁ = 0.0352	wR ² = 0.0654
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.4678 and -0.3275 e·Å ⁻³	

Tabelle V48: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1022 / 0 / 27	
Goodness-of-fit on F ²	0.9651	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0151	wR ² = 0.0375
R indices (all data)	R ₁ = 0.0255	wR ² = 0.0376
Largest diff. peak and hole	0.1658 and -0.2800 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V49: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1022 / 0 / 21	
Goodness-of-fit on F ²	4.067	
Final R indices	R ₁ = 0.0191	wR ² = 0.0338
R indices (all data)	R ₁ = 0.0336	R ² = 0.0258
Largest diff. peak and hole	0.191 and -0.171 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Diaqua-Lithiumhydrogenmaleat – CCDC 1989516

Tabelle V50: Strukturverfeinerung IAM, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7518 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F ²	1.0801	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0266	wR ² = 0.0824
R indices (all data)	R ₁ = 0.0319	wR ² = 0.0800
Extinction coefficient	n/a	
Flack Parameter	0.03(15)	
Largest diff. peak and hole	0.6740 and -0.3995 e·Å ⁻³	

Tabelle V51: Strukturverfeinerung NoSpherA2, olex2.refine

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7518 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.2310	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0183	wR ² = 0.0357
R indices (all data)	R ₁ = 0.0237	wR ² = 0.0349
Flack Parameter	0.03(15)	
Largest diff. peak and hole	0.1960 and -0.3708 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	ORCA 5.0.3	BASIS SET:	def2-TZVPP
PARTITIONING:	NoSpherA2	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP		

Tabelle V52: Strukturverfeinerung ReCrystal.

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7518 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	2.9484	
Final R indices	R ₁ = 0.0198	wR ² = 0.0374
R indices (all data)	R ₁ = 0.0270	R ² = 0.0385
Largest diff. peak and hole	0.271 and -0.379 e·Å ⁻³	

SOFTWARE:	CRYSTAL17	BASIS SET:	POB-TZVP
PARTITIONING:	XD2006, ReCrystal	CHARGE:	0
INT ACCURACY:	Normal	MULTIPLICITY:	1
METHOD:	B3LYP	SHRINK:	8 8

Silizium-Nitrid β -Si₃N₄ – CCDC 1685699

Tabelle V53: Strukturverfeinerung IAM, XD2006

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	256 / 0 / 19	
Goodness-of-fit on F ²	2.9294	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0147	wR ² = 0.0328
R indices (all data)	R ₁ = 0.0159	R ² = 0.0308
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.2821 and -0.2856 e·Å ⁻³	

Tabelle V55: Strukturverfeinerung mit CRYSTAL17 tMMP (1 Zyklus)

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	256 / 0 / 15	
Goodness-of-fit on F ²	2.3821	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0121	wR ² = 0.0266
R indices (all data)	R ₁ = 0.0130	R ² = 0.0253
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.1756 and -0.3232 e·Å ⁻³	

Di-Rhodium(II)-Acetat – CCDC 2248287

Kristalldaten

Tabelle V55: Kristalldaten und Strukturverfeinerung (in englischer Sprache).

Identification code	13083	
Empirical formula	C ₈ H ₁₆ O ₁₀ Rh ₂	
Color	green	
Formula weight	478.021 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c, (no. 15)	
Unit cell dimensions	a = 13.1677(9) Å	α = 90°.
	b = 8.5309(6) Å	β = 117.075(1)°.
	c = 13.8759(14) Å	γ = 90°.
Volume	1387.9(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.288 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	2.423 mm ⁻¹	
F(000)	927.649 e	
Crystal size	0.076 x 0.055 x 0.022 mm ³	
θ range for data collection	2.95 to 60.07°.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -21 ≤ k ≤ 20, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	167693	
Independent reflections	10525 [R _{int} = 0.0286]	
Reflections with I > 2σ(I)	9772	
Completeness to θ = 25.2417°	99.92 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.95760 and 0.90817	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10525 / 0 / 123	
Goodness-of-fit on F ²	1.0245	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0145	wR ² = 0.0358
R indices (all data)	R ₁ = 0.0166	wR ² = 0.0368
Largest diff. peak and hole	1.6566 and -1.8796 e·Å ⁻³	

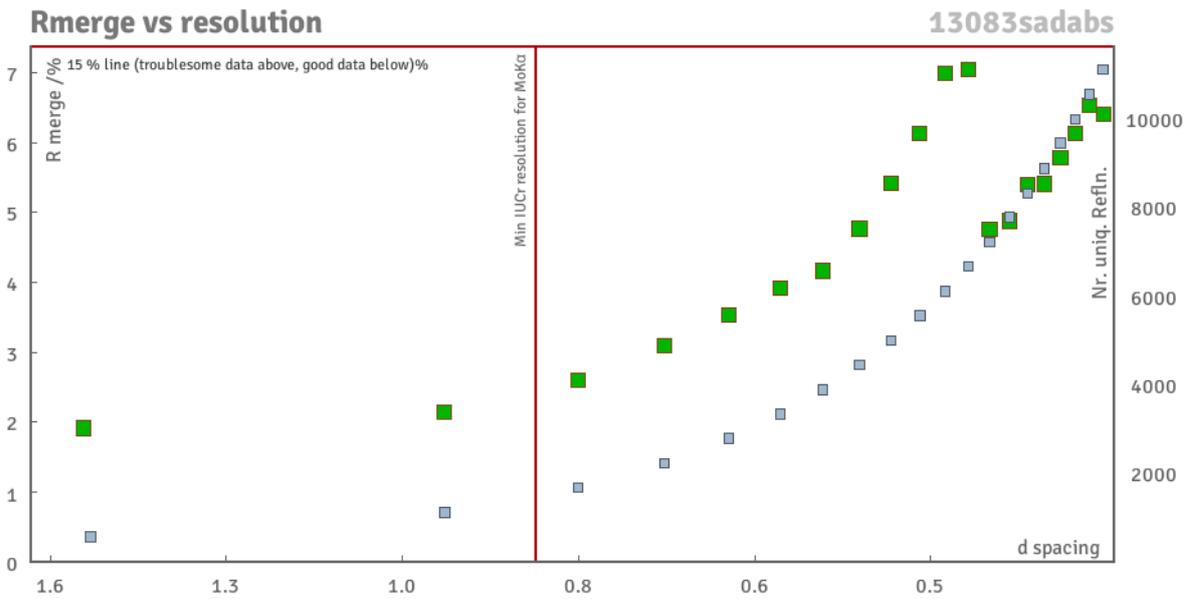


Abbildung V16: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

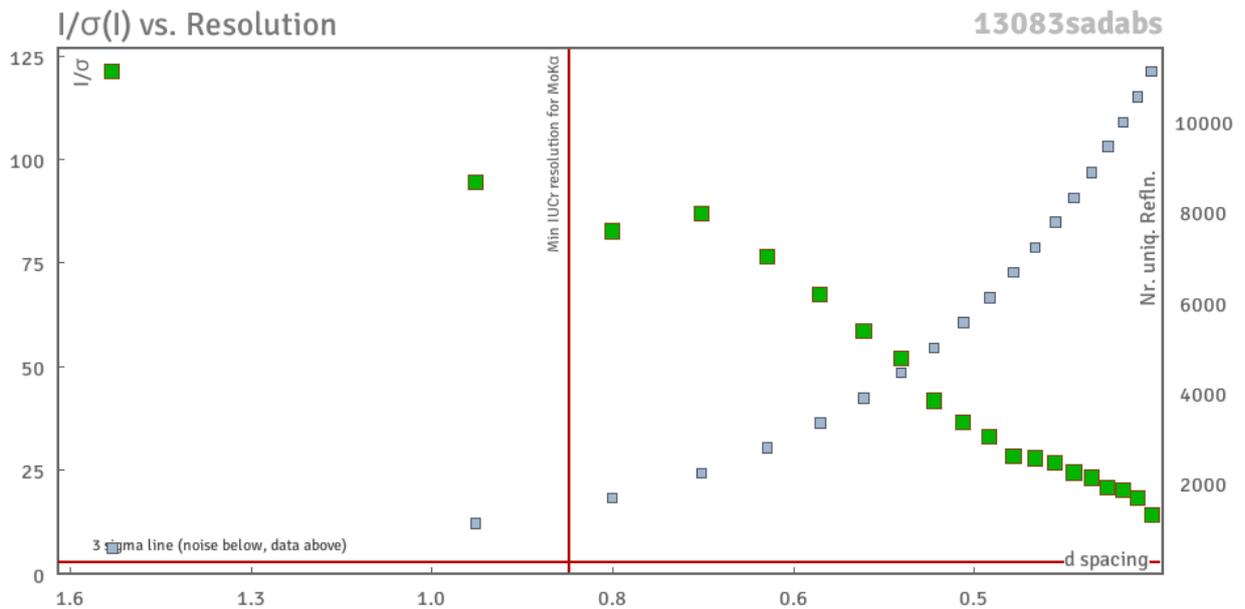


Abbildung V17: Darstellung des Verhältnis von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

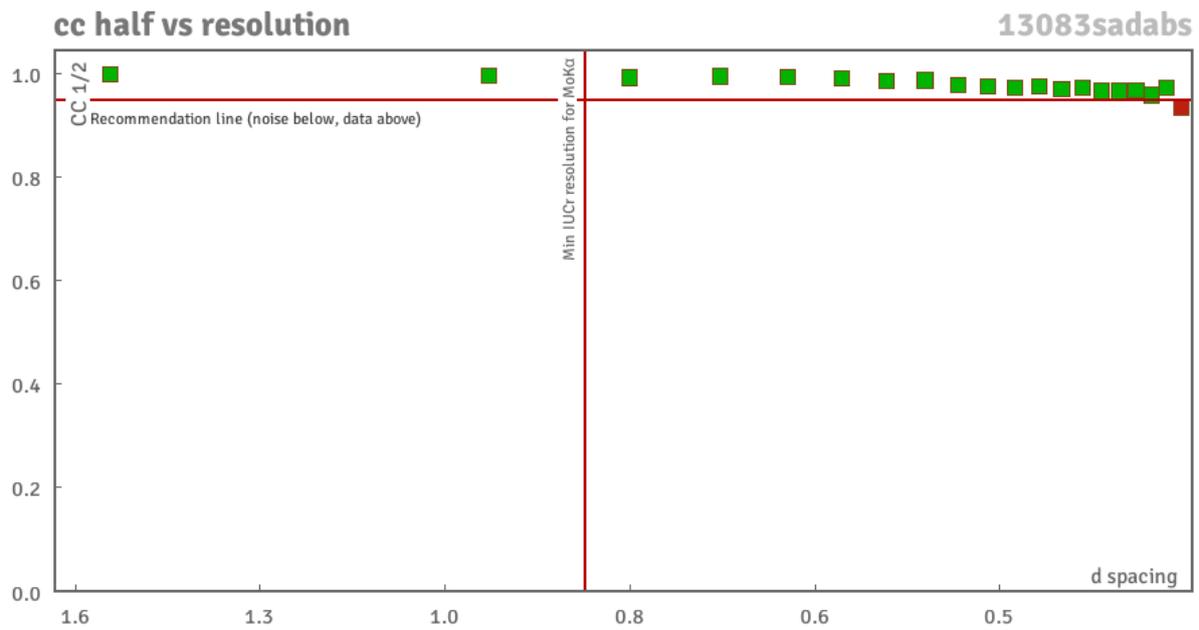


Abbildung V18: Darstellung $cc_{1/2}$ gegen die Auflösung d (in Å).

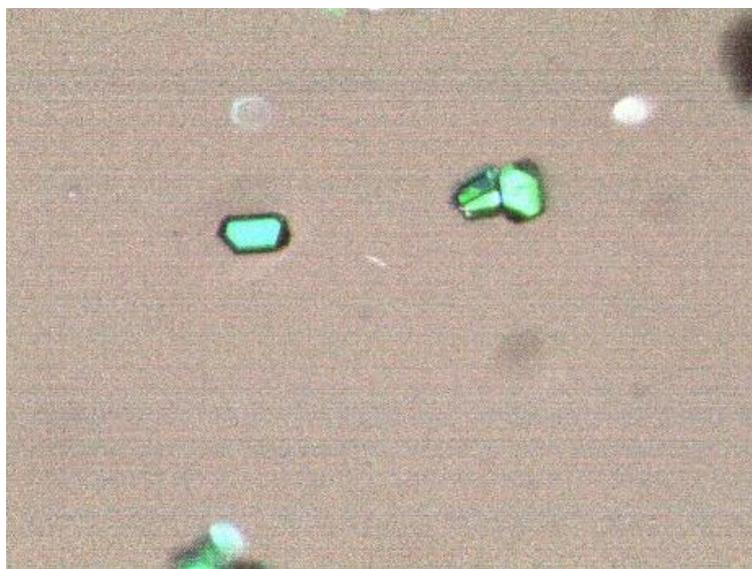


Abbildung V19: Fotografie der Kristalle von Rhodium(II)-Acetat mit einer Größe von ungefähr 100 nm.

Strukturverfeinerung

Table V56: Bond lengths [Å] and angles [°] (IAM, olex2.refine).

Rh(1)-Rh(1)#1	2.38179(12)	Rh(1)-O(1)	2.0238(3)
Rh(1)-O(2)#1	2.0348(3)	Rh(1)-O(3)	2.0356(3)
Rh(1)-O(4)#1	2.0377(3)	Rh(1)-O(5)	2.2885(4)
O(1)-C(1)	1.2709(5)	O(2)-C(1)	1.2702(5)
O(3)-C(3)	1.2720(5)	O(4)-C(3)	1.2698(5)
C(1)-C(2)	1.4996(6)	C(3)-C(4)	1.4993(6)
O(2)#1-Rh(1)-O(1)	176.507(13)	O(3)-Rh(1)-O(1)	91.317(14)
O(3)-Rh(1)-O(2)#1	89.036(14)	O(4)#1-Rh(1)-O(1)	87.182(14)
O(4)#1-Rh(1)-O(2)#1	92.238(14)	O(4)#1-Rh(1)-O(3)	175.988(12)
O(5)-Rh(1)-O(1)	92.819(14)	O(5)-Rh(1)-O(2)#1	90.663(14)
O(5)-Rh(1)-O(3)	88.768(14)	O(5)-Rh(1)-O(4)#1	95.019(13)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.96(3)	C(1)-O(2)-Rh(1)#1	118.91(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	120.13(3)	C(3)-O(4)-Rh(1)#1	119.06(3)
O(2)-C(1)-O(1)	125.54(4)	C(2)-C(1)-O(1)	117.26(4)
C(2)-C(1)-O(2)	117.20(4)	O(4)-C(3)-O(3)	124.44(4)
C(4)-C(3)-O(3)	117.06(4)	C(4)-C(3)-O(4)	118.50(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #x,y,z + -x,-y,-z

Di-Rhodium(II)-Acetamidat – CCDC 2248292

Kristalldaten

Tabelle V57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung (in englischer Sprache).

Identification code	13365	
Empirical formula	C ₈ H ₃₂ N ₄ O ₁₂ Rh ₂	
Color	purple	
Formula weight	582.174 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1, (no. 2)	
Unit cell dimensions	a = 11.4064(7) Å	α = 90°.
	b = 12.1544(8) Å	β = 96.216(2)°.
	c = 14.6483(10) Å	γ = 90°.
Volume	2018.9(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.915 mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	1.696 mm ⁻¹	
F(000)	1167.751 e	
Crystal size	0.044 x 0.034 x 0.022 mm ³	
θ range for data collection	2.46 to 46.49°.	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 26, -30 ≤ k ≤ 30, -26 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	190901	
Independent reflections	8892 [R _{int} = 0.0353]	
Reflections with I > 2σ(I)	8063	
Completeness to θ = 25.2417°	99.94 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.96973 and 0.94705	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8892 / 0 / 183	
Goodness-of-fit on F ²	1.0134	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0154	wR ² = 0.0373
R indices (all data)	R ₁ = 0.0183	wR ² = 0.0382
Largest diff. peak and hole	0.9203 and -1.5409 e·Å ⁻³	

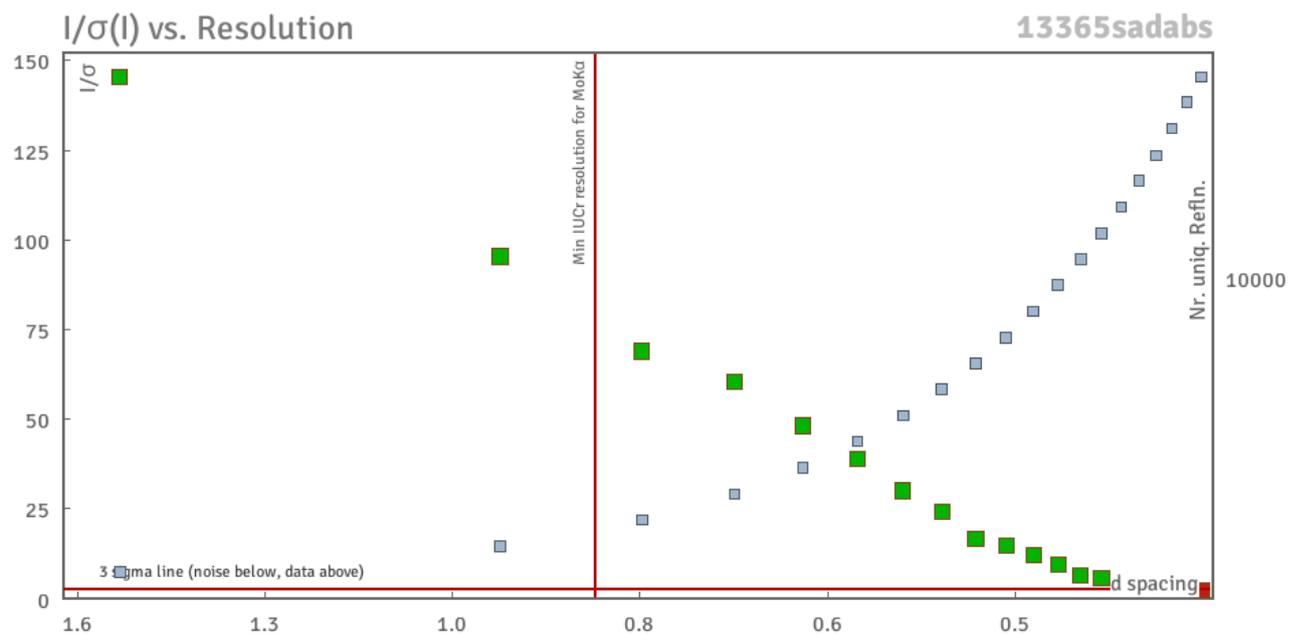


Abbildung V20: Darstellung des Verhältnisses von Intensität und Standardabweichung der Intensität gegen die Auflösung d (in Å).

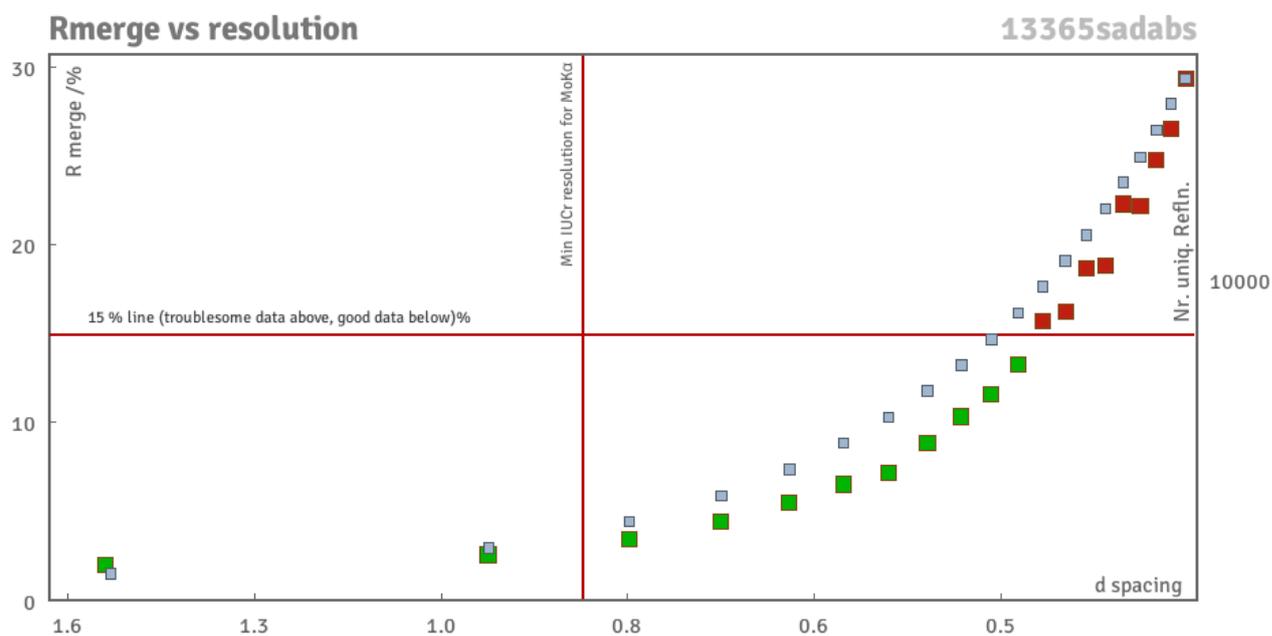


Abbildung V21: Darstellung des R_{merge} gegen die Auflösung d (in Å).

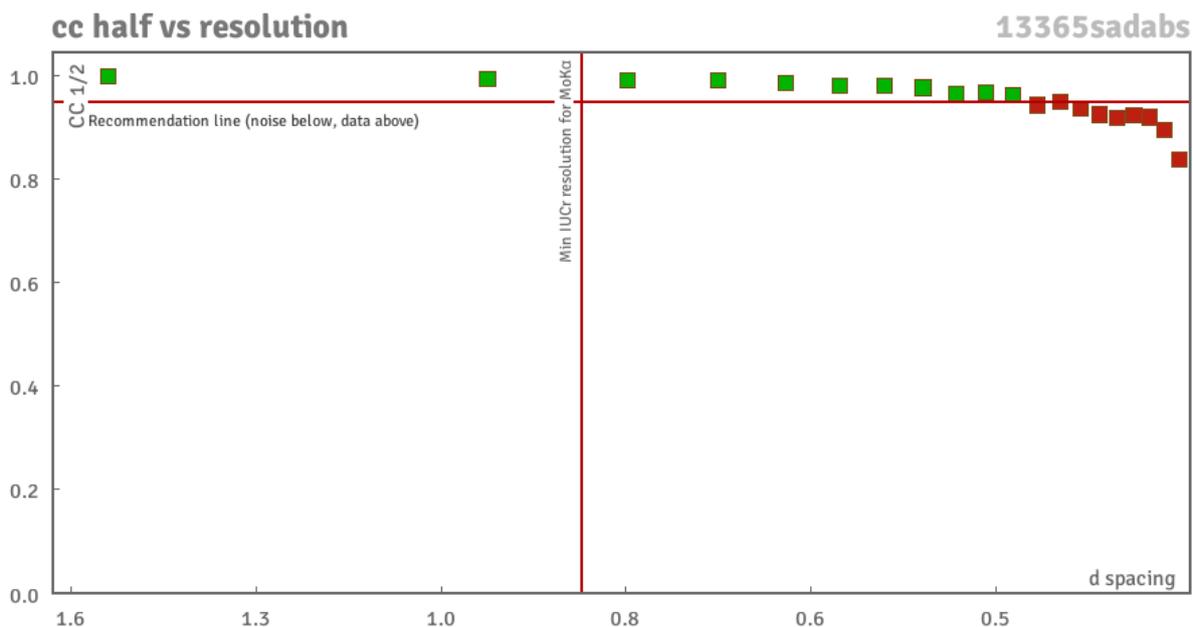


Abbildung V22: Darstellung cc1/2 gegen die Auflösung d (in Å).

Tabelle V58: Intensitätsstatistik.

Resolution	#Data	#Theory	%Complete	Redundancy	Mean I	Mean I/s	Rmerge	Rsigma
Inf - 1.71	236	236	100.0	30.22	124.94	153.42	0.0176	0.0051
1.71 - 1.14	533	533	100.0	33.89	59.91	136.35	0.0209	0.0052
1.14 - 0.90	770	770	100.0	27.08	38.78	101.02	0.0251	0.0071
0.90 - 0.78	813	813	100.0	22.03	24.80	70.58	0.0302	0.0094
0.78 - 0.71	736	736	100.0	23.18	21.32	64.83	0.0400	0.0109
0.71 - 0.65	916	917	99.9	22.05	16.54	53.91	0.0479	0.0132
0.65 - 0.62	616	619	99.5	20.51	12.71	43.43	0.0583	0.0162
0.62 - 0.58	979	990	98.9	17.14	11.68	36.73	0.0651	0.0194
0.58 - 0.56	603	610	98.9	13.62	10.20	30.24	0.0710	0.0236
0.56 - 0.54	720	729	98.8	13.09	8.45	25.89	0.0865	0.0279
0.54 - 0.52	779	800	97.4	8.75	7.19	19.64	0.0982	0.0375
0.52 - 0.50	942	970	97.1	7.97	5.65	16.33	0.1112	0.0463
0.50 - 0.48	1095	1130	96.9	7.45	5.24	14.54	0.1282	0.0514
0.48 - 0.47	564	633	89.1	5.31	4.53	10.55	0.1569	0.0767
0.47 - 0.46	528	690	76.5	3.27	3.87	7.51	0.1587	0.1130
0.46 - 0.44	1187	1563	75.9	3.10	3.42	6.53	0.1693	0.1315
0.44 - 0.43	715	925	77.3	2.93	2.57	5.29	0.2023	0.1652
0.43 - 0.42	744	980	75.9	2.71	2.51	5.24	0.2048	0.1723
0.42 - 0.41	818	1081	75.7	2.60	1.94	4.44	0.2344	0.2077
0.41 - 0.40	1090	1773	61.5	1.64	1.63	3.44	0.2575	0.2946

0.50 - 0.40	6741	8775	76.8	3.41	3.18	7.22	0.1597	0.1274
Inf - 0.40	15384	17498	87.9	11.05	13.40	33.81	0.0350	0.0240

Strukturverfeinerung

Table V59. Bond lengths [Å] and angles [°].

Rh(1)-Rh(1)#1	2.42255(14)	Rh(1)-O(1)#1	2.0822(4)
Rh(1)-O(2)#1	2.0750(4)	Rh(1)-O(3)	2.3383(5)
Rh(1)-N(1)	2.0132(5)	Rh(1)-N(2)	2.0128(5)
O(1)-C(1)	1.3035(7)	O(2)-C(3)	1.2995(8)
N(1)-C(1)	1.3001(8)	N(2)-C(3)	1.3009(8)
C(1)-C(2)	1.5076(8)	C(3)-C(4)	1.5068(8)
O(2)#1-Rh(1)-O(1)	176.507(13)	O(3)-Rh(1)-O(1)	91.317(14)
O(3)-Rh(1)-O(2)#1	89.036(14)	O(4)#1-Rh(1)-O(1)	87.182(14)
O(4)#1-Rh(1)-O(2)#1	92.238(14)	O(4)#1-Rh(1)-O(3)	175.988(12)
O(5)-Rh(1)-O(1)	92.819(14)	O(5)-Rh(1)-O(2)#1	90.663(14)
O(5)-Rh(1)-O(3)	88.768(14)	O(5)-Rh(1)-O(4)#1	95.019(13)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.96(3)	C(1)-O(2)-Rh(1)#1	118.91(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	120.13(3)	C(3)-O(4)-Rh(1)#1	119.06(3)
O(2)-C(1)-O(1)	125.54(4)	C(2)-C(1)-O(1)	117.26(4)
C(2)-C(1)-O(2)	117.20(4)	O(4)-C(3)-O(3)	124.44(4)
C(4)-C(3)-O(3)	117.06(4)	C(4)-C(3)-O(4)	118.50(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#x,y,z + -x,-y,-z

V. Tieftemperatur DSC

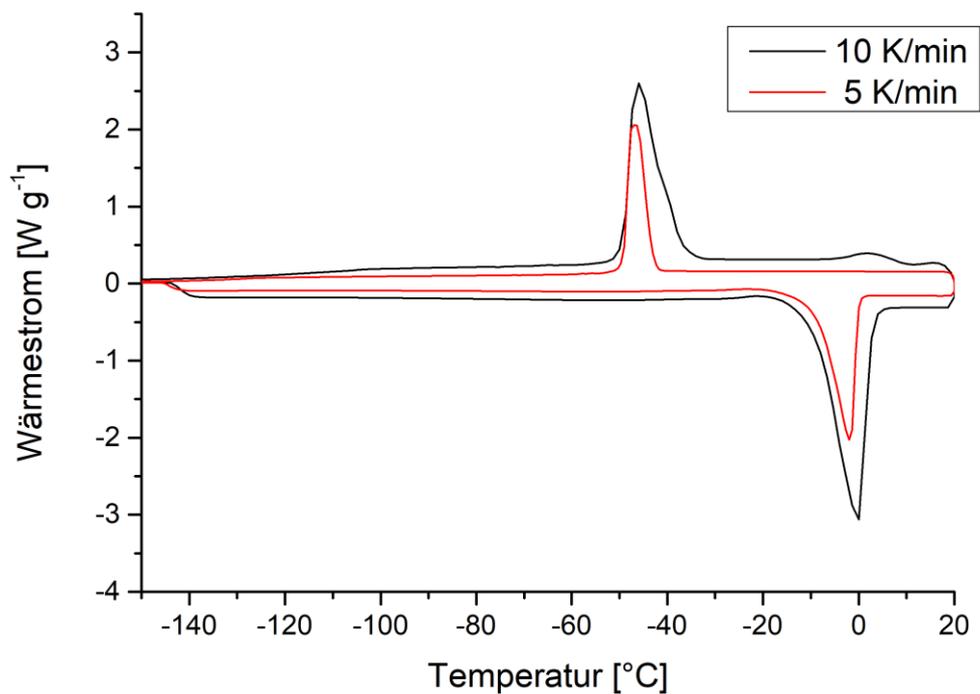


Abbildung V23: Tieftemperatur dynamische Scanning-Kalorimetrie von **5-Methyl-2-Furonitril** von 20 °C bis -150 °C mit zwei Temperaturgradienten (10 K/min und 5 K/min).

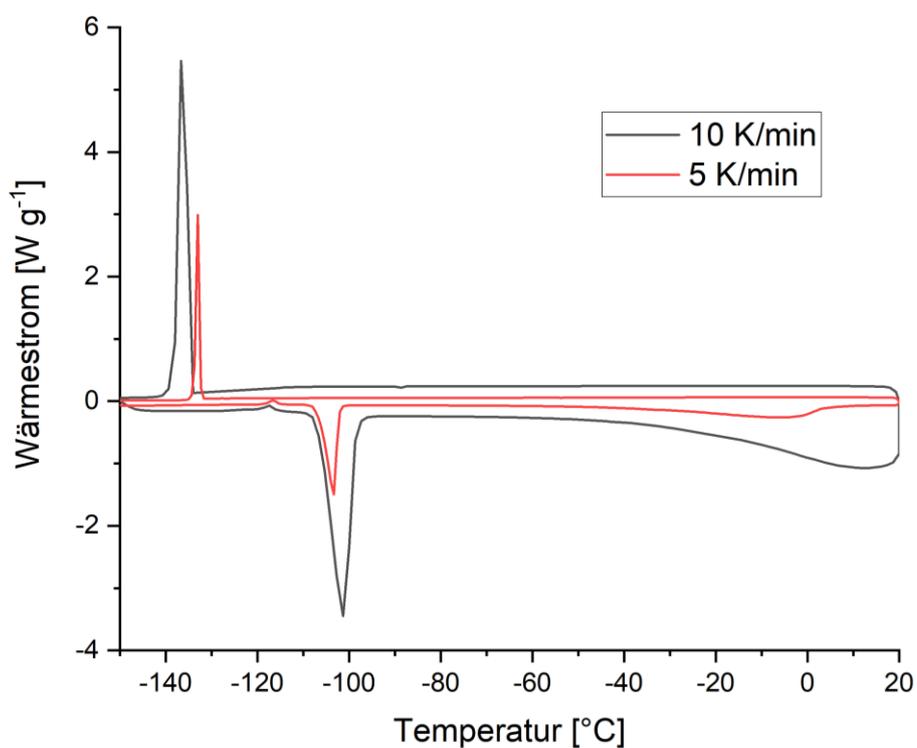


Abbildung V24: Tieftemperatur dynamische Scanning-Kalorimetrie von **2,3-Dihydrofuran** von 20 °C bis -150°C mit zwei Temperaturgradienten (10 K/min und 5 K/min).

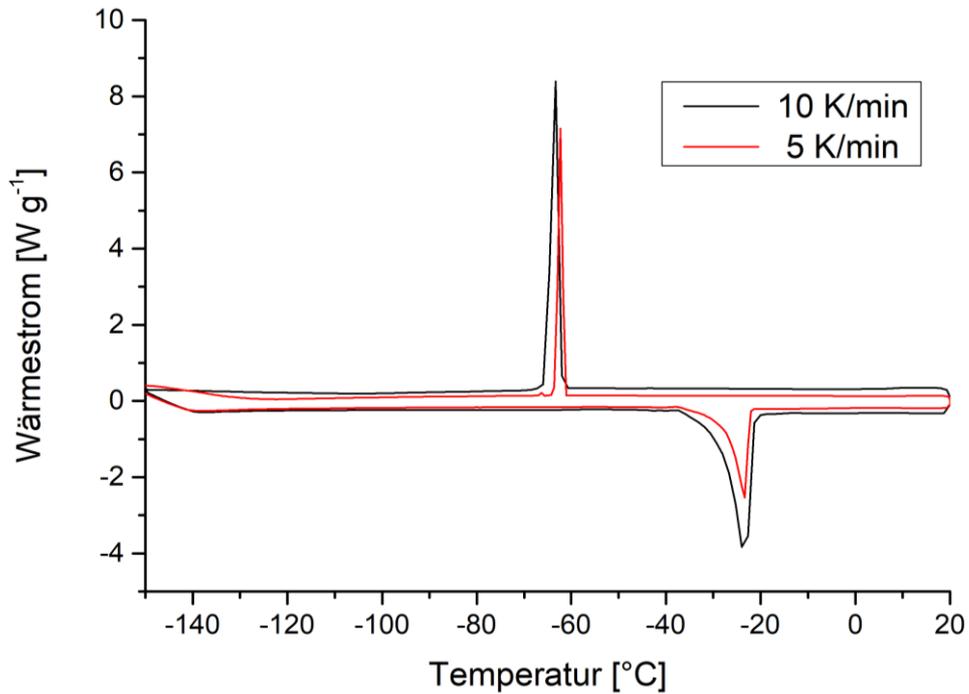


Abbildung V25: Tieftemperatur dynamische Scanning-Kalorimetrie von **3-Furancarboxaldehyd** von 20 °C bis -150°C mit zwei Temperaturgradienten (10 K/min und 5 K/min).

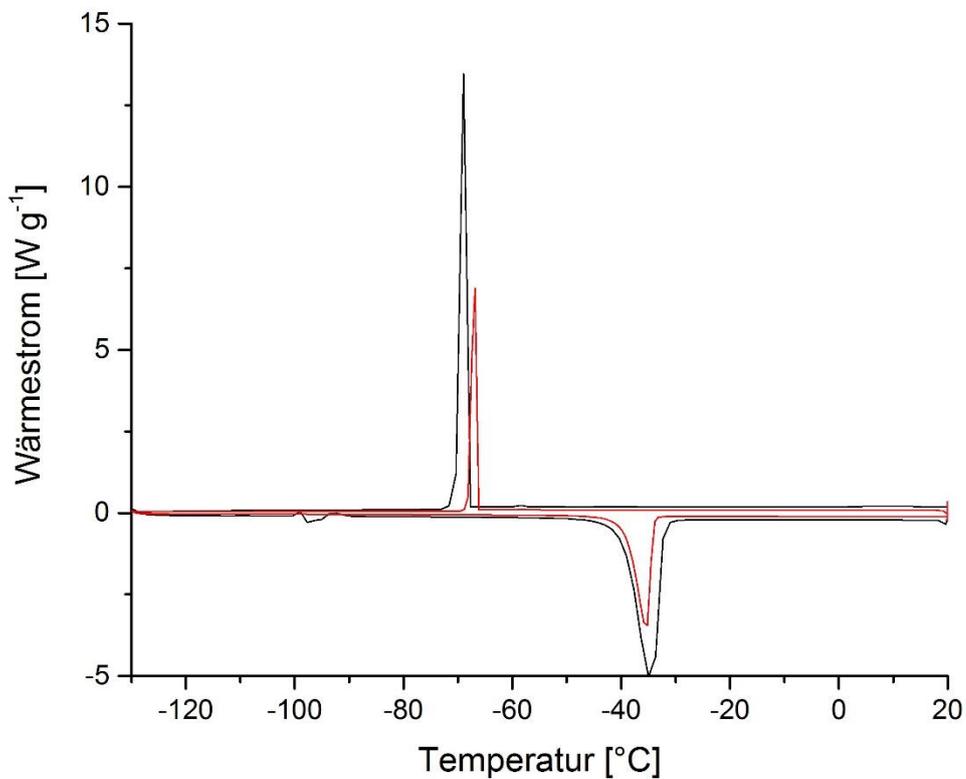


Abbildung V26: Tieftemperatur dynamische Scanning-Kalorimetrie von **2-Furonitril** von 20 °C bis -150°C mit zwei Temperaturgradienten (10 K/min und 5 K/min).

VI. Quantenmechanische Berechnungen

Optimierte Kristallstruktur von β -Oxalsäure mit CRYSTAL17

Mol-Datei der optimierten Struktur:

```
TITLE
CIF file
CELL
5.3332000000 5.9273000000 5.9749000000 90.000000 112.855000 90.000000
COSYMB
 1   O1  0.20008  1.12718  -0.13826
 2   O5  0.31125  0.86365  0.15599
 3   H1  0.4974   0.86675  0.15046
 4   C1  0.14331  1.00242  -0.00179
0 0 0.0 0.0 0.0
GROUP
PX
SYMSIM
x,y,z
-x,1/2+y,1/2-z
-x,-y,-z
x,1/2-y,1/2+z
END
BARICE
1.13574350374704 5.89412500046494 -.42378078293463
CONN
3
1 4 2 3 2 4
BONDS
1 2 1 2
FRAG
1
1 1 1 1
```

VII. Box-Whisker-Plot

Der Box-Whisker-Plot (auch Box-und-Whisker Plot) ist eine Darstellungsmethode für Datenwertverteilungen.^{261, 280} Die Darstellung wird in dieser Arbeit verwendet, um die Abweichung der Strukturmodelle von der Verfeinerung zum Neutronenbeugungs-experiment zu analysieren. In die Darstellung gehen folgende Werte ein:

Perzentil:

Dem Perzentil X (X nimmt Werte von 0,01 bis 0,99 an, 1 % bis 99 %) kann ein bestimmter Datenwert des Datensatzes zugeordnet werden. Unterhalb dieses Wertes liegen $X \cdot 100$ % aller Daten des Datensatzes.

IQR - Interquartilabstand

Der IQR ist definiert als die Differenz des Datenwertes bei $X=0,75$ und $X=0,25$.

Median

Der Median ist der Wert bei 50 % der Menge aller Daten.

Mittelwert

Arithmetisches Mittel der Werte aller Datenpunkte

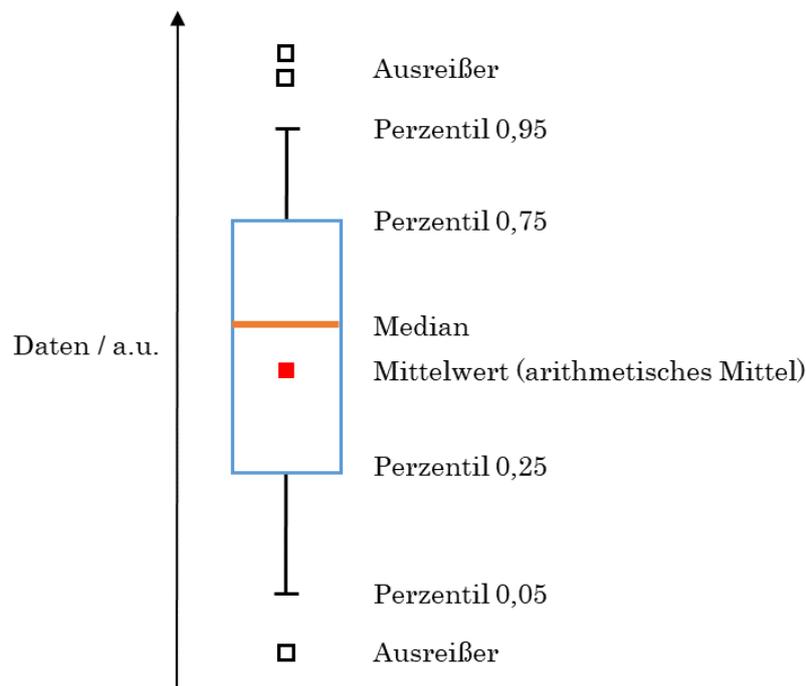


Abbildung V27: Qualitativer Box-Whisker-Plot, wie er im Programm Origin aus einem Datensatz erzeugt wird; in der Darstellung wird der Bereich zwischen dem Perzentil 0,25 und 0,75 mit einem Kasten umrandet.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

„Fortgeschrittene Methoden der Quantenkristallographie zur Ladungsdichteuntersuchung von organischen und metallorganischen Verbindungen“

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus fremden Quellen übernommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Michael Patzer

Curriculum vitae

michapatzter@gmail.com 

+49157 34004081 

Ratingen, Germany 

Education

2019/11 – present

Doctoral candidate

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Germany
Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Germany

Development of new codes (python, fortran) for research and service, crystal growth, data collection, structure analysis, measurements at the synchrotron at beamline P24/P11 at DESY, spectroscopy (UV/Vis)

2014/10 – 2019/11

University degree in chemistry

Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, Germany

2017/10 – 2019/11

Master (ECTS-Grade: A)

Final thesis at the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung on the topic of *in-situ* x-ray single crystal structure analysis and quantum crystallography

2014/10 – 2017/10

Bachelor (ECTS-Grade: A)

Research project in the field of photochemistry and spectroscopy under the direction of Professor P. Gilch in the Department of Femtosecond Spectroscopy

Teaching

2018/10 – 2019/02

Supervision of a practical training

Tutor of a practical course in theoretical chemistry, supervising courses with a number of participants of 25, twice a week

Research assistant

2017/12 – 2018/05

Assistance in organising

Assistance with lectures on advanced thermodynamics

2017/04 – 2017/06

Assistance in organising

Assistance with lectures on basic thermodynamics and theoretical chemistry

2016/10 – 2016/11

Academic internship

Spectroscopic investigation of the photo-reaction of organic compounds

Language skills

English fluent
German native speaker

References

Professor Dr. C. W. Lehmann
Research Group Leader
Address: Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany
Tel.: +49 208/306-2174
Email: lehmann@mpi-muelheim.mpg.de

Dr. Richard Goddard
Guest Scientist
Address: Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany
Tel.: +49(0)208/306-2172
Email: goddard@mpi-muelheim.mpg.de

Publications

1. Gui, X.; Sorbelli, D.; Caló, F.; Leutzsch, M.; **Patzer, M.**; Fürstner, A.; Bistoni, G.; Auer, A., Elucidating the Electronic Nature of Rh-based Paddlewheel Catalysts from ^{103}Rh NMR Chemical Shifts: Insights from Quantum Mechanical Calculations. *Chemistry - A European Journal* **2023**, e202301846.
2. Richter, A.; Seidel, R. W.; Goddard, R.; Eckhardt, T.; Lehmann, C.; Dörner, J.; Siersleben, F.; Sondermann, T.; Mann, L.; **Patzer, M.**; Jäger, C.; Reiling, N.; Imming, P., BTZ-Derived Benzisothiazolinones with In Vitro Activity against Mycobacterium tuberculosis. *ACS Medicinal Chemistry Letters* **2022**, 13, 8, 1302–1310.
3. Richter, A.; **Patzer, M.**; Goddard, R.; Lingnau, J. B.; Imming, P.; Seidel, R. W., Structural elucidation of the antitubercular benzothiazinone BTZ043: A combined X-ray, variable temperature NMR and DFT study. *Journal of Molecular Structure* **2022**, 1248, 131419.
4. **Patzer, M.**; Nöthling, N.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., Absolute Configuration of In Situ Crystallized (+)- γ -Decalactone. *Chemistry* **2021**, 3 (2).
5. Buchsteiner, M.; Martinez-Rodriguez, L.; Jerabek, P.; Pozo, I.; **Patzer, M.**; Nöthling, N.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A., Catalytic Asymmetric Fluorination of Copper Carbene Complexes: Preparative Advances and a Mechanistic Rationale. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (11), 2509-2515.

Conference participation

1. 26th congress and general assembly of the international union of crystallography (IUCr), Melbourne, Australia, 2023, **oral presentation**, *Iterative quantum crystallographic refinement based on theoretical multipole atoms derived from solid-state calculations using a Gaussian basis set*
2. 9th International Charge Density Meeting in Aarhus, Denmark, 2022, **poster contribution and poster prize**, *Solid state calculations using a Gaussian basis set in Quantum Crystallographic Refinement*

3. 7th_ORCA_User_Meeting, virtual, 2021, **oral presentation**, *Crystal structure refinement with charge density from ORCA 5.0 calculation using NoSpherA2 in OLEX2 1.5*
4. IUCr 2021 - XXV General Assembly and Congress of the International Union of Crystallography, virtual, **poster contribution**, *Charge Density Studies of in-situ crystallized liquids with Hirshfeld Atom Refinement, Invariom-Model and Multipole-Model*
5. Annual Meeting of German Crystallographic Society (29. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie - DGK), virtual, 2021, **poster contribution**, *In-situ crystallization of l-menthone*
6. 8th International Charge Density Meeting in Göttingen, Germany, 2019, **poster contribution**, *Charge density in frozen liquids – Experiment and theory*
7. School for Chemical Bonding, Bremen, Germany, 2019, **Summer School & poster contribution**, *Charge density in frozen liquids – Experiment and theory*

Training courses

1. Advanced Python for Scientific Computing, 9/5/2022 – 10/5/2022, Deutsches Elektronen-Synchrotron
2. Academic Writing for PhD Students, 15/2/2022 – 8/4/2022, Deutsches Elektronen-Synchrotron
3. From PhD to Innovator, 6/7/2021 – 7/6/2021, Deutsches Elektronen-Synchrotron
4. Ab initio Modeling in Solid State Chemistry - MSSC2020, virtual, Summer School

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn **Prof. Dr. C. W. Lehmann** für die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchzuführen. Ich danke Ihnen vielmals für Ihr Vertrauen in meine wissenschaftliche Arbeit! Durch die hervorragende Infrastruktur des Instituts konnte ich mein Projekt sehr gut planen und strukturiert durchführen. Das gesamte Max-Planck-Institut für Kohlenforschung hat mir durch seine hervorragende Infrastruktur geholfen, meine Dissertation durchzuführen.

Mein Dank gilt auch **Dr. Oliver Seeck** vom Deutschen Elektronen-Synchrotron für die Finanzierung der Hälfte meiner Promotionszeit. Insbesondere die Finanzierung meiner Reise nach Aarhus zur Konferenz ICDM9 gab mir die Möglichkeit, meine Ideen und meine Begeisterung für die Quantenkristallographie der wissenschaftlichen Gemeinschaft zu präsentieren. Die Messaufenthalte an den Beamlines P24 und P11 des Deutschen Elektronen-Synchrotrons waren sehr beeindruckend und haben mir sehr geholfen, die Diffraktometrie besser zu verstehen.

Ich danke **Prof. Dr. Alois Fürstner** für die Zusammenarbeit und das Vertrauen in meine Ladungsdichteexperimente, die ich während meines Forschungsaufenthaltes am Max-Planck-Institut durchgeführt habe. Die Zusammenarbeit hat mir viel Freude bereitet. Ihre Expertise war eine Inspiration für meine wissenschaftliche Arbeit. Ich danke **Dr. Fabio Caló**, der mir die Kristalle der Rhodiumkomplexe präpariert hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Dr. Nils Nöthling** und **Dr. Richard Goddard** für die Zusammenarbeit in der Gruppe bedanken. Die fruchtbaren Diskussionen und gemeinsamen Forschungsarbeiten waren ein wesentlicher Bestandteil meiner Arbeit. Insbesondere die Mittagspausen und die Gespräche auf dem Flur mit Euch waren ein nicht zu unterschätzender Teil des Aufenthaltes, in denen neben netten Gesprächen auch grundlegende Ideen entstanden sind. Ihr wart immer für Fragen, interessante Strukturdiskussionen und neue Ideen da. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken! **Heike Schucht** und **Elke Dreher** danke ich dafür, dass sie immer für ein Gespräch zur Verfügung standen, mir während meines Aufenthaltes beim Betrieb der Diffraktometer geholfen haben und hervorragende Kristalle für Ladungsdichteuntersuchungen gefunden haben. **Christian Schäfer** danke ich für die angenehme Zeit am Institut. Besonders die Anfangszeit am Institut, als Du mit mir im Büro warst, hat mir viel Freude bereitet! Bei **Jörg Rust** möchte ich mich für die unterhaltsamen Gespräche bei diversen Veranstaltungen bedanken, so dass immer Leben in der Gruppe war. Ich bedanke mich auch bei der gesamten Abteilung Elektronenmikroskopie für die netten Gruppenmeetings am Montag, für den Kuchen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Dem gesamten **ORCA-Team**, insbesondere **Prof. Dr. F. Neese** und **Dr. F. Wennmohs**, möchte ich für die Unterstützung bei rechen-technischen Fragen und den Zugang zum Rechencluster danken. Dadurch konnte ich meine Forschung effizient durchführen. Insbesondere möchte ich **Prof. Dr. Antanasov** für seine Hilfe bei den CAS-SCF Berechnungen der Rhodiumkomplexe danken. Ihr Fachwissen und ihre Arbeitsmethodik auf dem Gebiet der Quantenchemie sind von herausragender Bedeutung und haben für mich eine Vorbildfunktion eingenommen.

Herzlich danken möchte ich auch **Dr. Florian Kleemiss**, mit dem ich im Juni 2022 seinen Besuch und Vortrag am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung organisierte. Du bist für mich ein Vorbild in der Quantenkristallographie und hast mich in meiner Forschung besonders inspiriert.

Auch meiner Mutter, **Dorothea Sybille Graetz-Patzer**, möchte ich für die vielen Gespräche und die Zeit danken, die sie mir geschenkt hat, damit ich immer einen kühlen Kopf bewahren konnte. Meinen Vater, **Peter Arthur Patzer**, danke ich für die Zeit mit Ihm auf der Erde. Dein Interesse an meiner Arbeit hat mir immer viel bedeutet. Dein Verlust im letzten Jahr hat mir die Bedeutung des Lebens gezeigt!

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin **Monika Baluk** dafür bedanken, dass du während meiner Zeit am Max-Planck-Institut immer für mich da warst! Du hast mir in jeder Hinsicht den nötigen Rückhalt gegeben, um meine Promotion erfolgreich abzuschließen und hast mir den Weg zu einer ausgewogenen Work-Life-Balance gebnet.

Literaturverzeichnis

1. Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M., CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2005**, *220* (5-6), 571-573.
2. Dovesi, R.; Saunders, V.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N.; Bush, I., CRYSTAL17. *AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino* **2017**.
3. Volkov, A. M., P; Ferrugia, L. J.; Gatti C.; Mallinson, P. R.; Richter T.; Koritsanszky, T., XD-2006, a computer program for multipolerefinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors. **2006** (<http://xd.chem.buffalo.edu/>).
4. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42* (2), 339-341.
5. Kleemiss, F.; Dolomanov, O. V.; Bodensteiner, M.; Peyerimhoff, N.; Midgley, L.; Bourhis, L. J.; Genoni, A.; Malaspina, L. A.; Jayatilaka, D.; Spencer, J. L.; White, F.; Grundkötter-Stock, B.; Steinhauer, S.; Lentz, D.; Puschmann, H.; Grabowsky, S., Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2. *Chemical Science* **2021**, *12* (5), 1675-1692.
6. Neese, F., The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2* (1), 73-78.
7. Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M., Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annals of Physics* **1913**, *346* (10), 971-988.
8. Debye, P., Zerstreung von Röntgenstrahlen. *Annals of Physics* **1915**, *351*, 808-823.
9. Thomas, J. M., William Lawrence Bragg: der Wegbereiter der Röntgenkristallographie und sein tiefgreifender Einfluss. *Angewandte Chemie* **2012**, *124* (52), 13120-13132.
10. Bragg William, H., IX. Bakerian Lecture.— X-rays and crystal structure. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1915**, *215* (523-537), 253-274.
11. Bragg, W. H.; Bragg, W. L., Die Struktur des Diamanten. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1914**, *90* (1), 219-234.
12. Bragg William, L.; Bragg William, H., The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, *89* (610), 248-277.
13. Sayre, D., X-Ray Crystallography: The Past and Present of the Phase Problem. *Structural Chemistry* **2002**, *13* (1), 81-96.
14. Harker, D.; Kasper, J. S., Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica* **1948**, *1* (2), 70-75.
15. Compton, A. H., The Distribution of the Electrons in Atoms. *Nature* **1915**, *95* (2378), 343-344.
16. Brown, P.; Fox, A.; Maslen, E.; O'keefe, M.; Willis, B., Intensity of diffracted intensities. *International Tables for Crystallography C* **2006**.
17. Hansen, N. K.; Coppens, P., Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Crystallographica Section A* **1978**, *34* (6), 909-921.
18. Coppens, P., *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press: New York, **1997**.
19. Koritsanszky, T. S.; Coppens, P., Chemical Applications of X-ray Charge-Density Analysis. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (6), 1583-1628.

20. Jayatilaka, D., Wave Function for Beryllium from X-Ray Diffraction Data. *Physical Review Letters* **1998**, *80* (4), 798-801.
21. Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J., Wavefunctions derived from experiment. I. Motivation and theory. *Acta Crystallographica Section A* **2001**, *57*(1), 76-86.
22. Grabowsky, S.; Genoni, A.; Bürgi, H.-B., Quantum crystallography. *Chemical Science* **2017**, *8*(6), 4159-4176.
23. Capelli, S. C.; Bürgi, H.-B.; Dittrich, B.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D., Hirshfeld atom refinement. *IUCrJ* **2014**, *1* (5), 361-379.
24. Jayatilaka, D.; Dittrich, B., X-ray structure refinement using aspherical atomic density functions obtained from quantum-mechanical calculations. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64* (3), 383-393.
25. Dittrich, B.; Hubschle, C. B.; Propper, K.; Dietrich, F.; Stolper, T.; Holstein, J. J., The generalized invariom database (GID). *Acta Crystallographica Section B* **2013**, *69*(2), 91-104.
26. Dittrich, B.; Koritsánszky, T.; Luger, P., A Simple Approach to Nonspherical Electron Densities by Using Invarioms. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (20), 2718-2721.
27. Genoni, A.; Bučinský, L.; Claiser, N.; Contreras-García, J.; Dittrich, B.; Dominiak, P. M.; Espinosa, E.; Gatti, C.; Giannozzi, P.; Gillet, J.-M.; Jayatilaka, D.; Macchi, P.; Madsen, A. Ø.; Massa, L.; Matta, C. F.; Merz Jr., K. M.; Nakashima, P. N. H.; Ott, H.; Ryde, U.; Schwarz, K.; Sierka, M.; Grabowsky, S., Quantum Crystallography: Current Developments and Future Perspectives. *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24* (43), 10881-10905.
28. Schwarz, K.; Blaha, P., Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science* **2003**, *28* (2), 259-273.
29. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
30. Enkovaara, J.; Rostgaard, C.; Mortensen, J. J.; Chen, J.; Dułak, M.; Ferrighi, L.; Gavnholt, J.; Glinsvad, C.; Haikola, V.; Hansen, H. A.; Kristoffersen, H. H.; Kuisma, M.; Larsen, A. H.; Lehtovaara, L.; Ljungberg, M.; Lopez-Acevedo, O.; Moses, P. G.; Ojanen, J.; Olsen, T.; Petzold, V.; Romero, N. A.; Stausholm-Møller, J.; Strange, M.; Tritsarlis, G. A.; Vanin, M.; Walter, M.; Hammer, B.; Häkkinen, H.; Madsen, G. K. H.; Nieminen, R. M.; Nørskov, J. K.; Puska, M.; Rantala, T. T.; Schiøtz, J.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W., Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22* (25), 253202.
31. Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; VandeVondele, J., cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2014**, *4* (1), 15-25.
32. Torrent, M.; Jollet, F.; Bottin, F.; Zerah, G.; Gonze, X., Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science* **2008**, *42* (2), 337-351.
33. Deringer, V. L.; George, J.; Dronskowski, R.; Englert, U., Plane-Wave Density Functional Theory Meets Molecular Crystals: Thermal Ellipsoids and Intermolecular Interactions. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50* (5), 1231-1239.
34. Wall, M., Quantum crystallographic charge density of urea. *IUCrJ* **2016**, *3* (4), 237-246.

35. Ruth, P. N.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D., Hirshfeld atom refinement based on projector augmented wave densities with periodic boundary conditions. *IUCrJ* **2022**, *9*(2), 286-297.
36. Hasnip, P. J.; Refson, K.; Probert, M. I. J.; Yates, J. R.; Clark, S. J.; Pickard, C. J., Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2014**, *372*(2011), 20130270.
37. Jha, K. K.; Gruza, B.; Kumar, P.; Chodkiewicz, M. L.; Dominiak, P. M., TAAM: a reliable and user friendly tool for hydrogen-atom location using routine X-ray diffraction data. *Acta Crystallographica Section B* **2020**, *76*(3), 296-306.
38. Jha, K. K.; Kleemiss, F.; Chodkiewicz, M. L.; Dominiak, P. M., Aspherical atom refinements on X-ray data of diverse structures including disordered and covalent organic framework systems: a time-accuracy trade-off. *Journal of Applied Crystallography* **2023**, *56*(1).
39. Malaspina, L. A.; Genoni, A.; Jayatilaka, D.; Turner, M. J.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Grabowsky, S., The advanced treatment of hydrogen bonding in quantum crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **2021**, *54*(3), 718-729.
40. Malaspina, L. A.; Hoser, A. A.; Edwards, A. J.; Woińska, M.; Turner, M. J.; Price, J. R.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Bürgi, H.-B.; Jayatilaka, D.; Grabowsky, S., Hydrogen atoms in bridging positions from quantum crystallographic refinements: influence of hydrogen atom displacement parameters on geometry and electron density. *CrystEngComm* **2020**, *22*(28), 4778-4789.
41. Orben, C. M.; Dittrich, B., Hydrogen ADPs with Cu K[alpha] data? Invariom and Hirshfeld atom modelling of fluconazole. *Acta Crystallographica Section C* **2014**, *70*(6), 580-583.
42. Wońska, M.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A.; Edwards, A. J.; Dominiak, P. M.; Wozniak, K.; Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Grabowsky, S., Hirshfeld atom refinement for modelling strong hydrogen bonds. *Acta Crystallographica Section A* **2014**, *70*(5), 483-498.
43. Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. In *Tonto: A Fortran Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography*, Computational Science - ICCS 2003, Berlin, Heidelberg, 2003//; Sliot, P. M. A.; Abramson, D.; Bogdanov, A. V.; Gorbachev, Y. E.; Dongarra, J. J.; Zomaya, A. Y., Eds. Springer Berlin Heidelberg: **2003**; pp 142-151.
44. Fugel, M.; Jayatilaka, D.; Hupf, E.; Overgaard, J.; Hathwar, V. R.; Macchi, P.; Turner, M. J.; Howard, J. A. K.; Dolomanov, O. V.; Puschmann, H.; Iversen, B. B.; Bürgi, H.-B.; Grabowsky, S., Probing the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with HART interfaced with Olex2. *IUCrJ* **2018**, *5*(1), 32-44.
45. Sun, Q.; Berkelbach, T. C.; Blunt, N. S.; Booth, G. H.; Guo, S.; Li, Z.; Liu, J.; McClain, J. D.; Sayfutyarova, E. R.; Sharma, S.; Wouters, S.; Chan, G. K.-L., PySCF: the Python-based simulations of chemistry framework. **2018**, *8*(1), e1340.
46. Frisch, M. J., Gaussian 16. *Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT **2016**.
47. Binkley, J. S.; Whiteside, R.; Hariharan, P. C.; Seeger, R.; Hehre, W. J.; Lathan, W. A.; Newton, M. D.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *GAUSSIAN 76: an ab initio molecular orbital program*; United States, **1978**; Medium: ED; Size: Pages: 104.
48. Malaspina, L. A.; Genoni, A.; Grabowsky, S., lamaGOET: an interface for quantum crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **2021**, *54*(3), 987-995.
49. Chodkiewicz, M. L.; Migacz, S.; Rudnicki, W.; Makal, A.; Kalinowski, J. A.; Moriarty, N. W.; Grosse-Kunstleve, R. W.; Afonine, P. V.; Adams, P. D.; Dominiak, P. M., DiSCaMB: a software library for aspherical atom model X-ray scattering factor calculations with CPUs and GPUs. *Journal of Applied Crystallography* **2018**, *51*(1), 193-199.

50. Bergmann, J.; Oksanen, E.; Ryde, U., Can the results of quantum refinement be improved with a continuum-solvation model? *Acta Crystallographica Section B* **2021**, *77*(6), 906-918.
51. Wieduwilt, E. K.; Macetti, G.; Malaspina, L. A.; Jayatilaka, D.; Grabowsky, S.; Genoni, A., Post-Hartree-Fock methods for Hirshfeld atom refinement: are they necessary? Investigation of a strongly hydrogen-bonded molecular crystal. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1209*, 127934.
52. Chodkiewicz, M. L.; Wońska, M.; Wozniak, K., Hirshfeld atom like refinement with alternative electron density partitions. *IUCrJ* **2020**, *7*(6), 1199-1215.
53. Landeros-Rivera, B.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; Dominiak, P. M.; Contreras-García, J., How do density functionals affect the Hirshfeld atom refinement? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**.
54. Malaspina, L. A.; Wieduwilt, E. K.; Bergmann, J.; Kleemiss, F.; Meyer, B.; Ruiz-López, M. F.; Pal, R.; Hupf, E.; Beckmann, J.; Piltz, R. O.; Edwards, A. J.; Grabowsky, S.; Genoni, A., Fast and Accurate Quantum Crystallography: From Small to Large, from Light to Heavy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*(22), 6973-6982.
55. Bader, R., *Atoms in Molecules*. Oxford University Press, 1992.
56. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. Oxford University Press: New York, 1994; Vol. 2.
57. Hrdina, R., Dirhodium(II,II) Paddlewheel Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2021**, *2021* (6), 501-528.
58. Hansen, J.; Davies, H. M. L., High symmetry dirhodium(II) paddlewheel complexes as chiral catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (5), 545-555.
59. Abshire, A.; Moore, D.; Courtney, J.; Darko, A., Heteroleptic dirhodium(ii,ii) paddlewheel complexes as carbene transfer catalysts. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2021**, *19*(41), 8886-8905.
60. Rogachev, A. Y.; Petrukhina, M. A., Insights Into Metal- π Arene Interactions of the Highly Lewis Acidic Rh_2^{4+} Core with a Broad Set of π -Ligands: From Ethylene to Corannulene and C60-Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (19), 5743-5753.
61. Caló, F. P.; Fürstner, A., A Heteroleptic Dirhodium Catalyst for Asymmetric Cyclopropanation with α -Stannyl α -Diazoacetate. "Stereoretentive" Stille Coupling with Formation of Chiral Quarternary Carbon Centers. **2020**, *59*(33), 13900-13907.
62. Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*. Springer: Wiesbaden, 2015; Vol. 8.
63. Walter Borchardt-Ott, H. S., *Kristallographie*. Springer: Berlin, 2018; Vol. 9.
64. Winkler, H. G. F., Hundert Jahre Bravais Gitter. *Naturwissenschaften* **1950**, *37*(17), 385-390.
65. Burckhardt, J. J., Zur Geschichte der Entdeckung der 230 Raumgruppen. *Archive for History of Exact Sciences* **1967**, *4* (3), 235-246.
66. Bravais, A., Les systemes formes par des pointes distribues regulierement sur un plan ou dans l'espace. *J. Ecole. Polytech.* **1850**, 1-128.
67. Paufler, P., Complete online set of International tables for crystallography, Vols. A-G. Edited by H. Fuess, Th. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopsky, D. B. Litvin, M. G. Rossmann, E. Arnold, S. Hall and B. McMahon. Springer, jointly published with the IUCr, 2007. eISBN: 978-1-4020-5259-0, doi: 10.1107/97809553602060000001, <http://it.iucr.org>. *Acta Crystallographica Section A* **2007**, *63* (6), 483.
68. Grimm, U., Aperiodic crystals and beyond. *Acta Crystallographica Section B* **2015**, *71* (3), 258-274.
69. Baake, M.; Grimm, U., Mathematical diffraction of aperiodic structures. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (20), 6821-6843.

70. White, J. E., An introduction to group theory for chemists. *Journal of Chemical Education* **1967**, *44* (3), 128.
71. Davidson, G., *Group theory for chemists*. Red Globe Press London: 1991.
72. Hoffmann, F., „Verbotene“ Symmetrie. In *Faszination Kristalle und Symmetrie: Einführung in die Kristallographie*, Hoffmann, F., Ed. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016; pp 267-285.
73. Dauter, Z.; Jaskolski, M., How to read (and understand) Volume A of International Tables for Crystallography: an introduction for nonspecialists. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43* (5 Part 2), 1150-1171.
74. Shmueli, U., *International Tables for Crystallography, Volume B: Reciprocal Space*. Springer Science & Business Media: 2008.
75. Barbour, L., EwaldSphere: an interactive approach to teaching the Ewald sphere construction. *Journal of Applied Crystallography* **2018**, *51* (6), 1734-1738.
76. Phillips, G., XRayView: a teaching aid for X-ray crystallography. *Biophysical journal* **1995**, *69* (4), 1281-1283.
77. Dauter, Z., Data-collection strategies. *Acta Crystallographica Section D* **1999**, *55* (10), 1703-1717.
78. Sheldrick, G. i. J. S., Program for empirical absorption correction of area detector data. Institute for Inorganic Chemistry, University of Gottingen, Germany **1996**.
79. Hooft, R. W. W.; Straver, L. H.; Spek, A. L., Determination of absolute structure using Bayesian statistics on Bijvoet differences. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41* (1), 96-103.
80. Flack, H. D.; Bernardinelli, G., The use of X-ray crystallography to determine absolute configuration. *Chirality* **2008**, *20* (5), 681-690.
81. Parsons, S.; Flack, H. D.; Wagner, T., Use of intensity quotients and differences in absolute structure refinement. *Acta Crystallographica Section B* **2013**, *69* (3), 249-259.
82. Parsons, S., Determination of absolute configuration using X-ray diffraction. *Tetrahedron: Asymmetry* **2017**, *28* (10), 1304-1313.
83. Patterson, A., Treatment of anomalous dispersion in X-ray diffraction data. *Acta Crystallographica* **1963**, *16* (12), 1255-1256.
84. Meurer, F.; Dolomanov, O. V.; Hennig, C.; Peyerimhoff, N.; Kleemiss, F.; Puschmann, H.; Bodensteiner, M., Refinement of anomalous dispersion correction parameters in single-crystal structure determinations. *IUCrJ* **2022**, *9* (5), 604-609.
85. Winkelmann, A.; Straubel, R., Ueber einige Eigenschaften der Röntgen'schen X-Strahlen. *Annals of Physics* **1896**, *295* (10), 324-345.
86. Panchbhai, A. S., Wilhelm Conrad Röntgen and the discovery of X-rays: Revisited after centennial. *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology* **2015**, *27* (1), 90-95.
87. Mathews, J. P.; Campbell, Q. P.; Xu, H.; Halleck, P., A review of the application of X-ray computed tomography to the study of coal. *Fuel* **2017**, *209*, 10-24.
88. Yano, J.; Yachandra, V. K., X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research* **2009**, *102* (2), 241-254.
89. Fadley, C. S., X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2010**, *178-179*, 2-32.
90. O'Neill, P.; Stevens, D. L.; Garman, E. F., Physical and chemical considerations of damage induced in protein crystals by synchrotron radiation: a radiation chemical perspective Presented at the 'Second International Workshop on X-ray Damage to Crystalline Biological Samples' held at the Advanced Photon Source, Chicago, USA, in December 2001. *Journal of Synchrotron Radiation* **2002**, *9* (6), 329-332.
91. Henderson, R., The potential and limitations of neutrons, electrons and X-rays for atomic resolution microscopy of unstained biological molecules. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1995**, *28* (2), 171-193.

92. Meents, A.; Wiedorn, M. O.; Srajer, V.; Henning, R.; Sarrou, I.; Bergtholdt, J.; Barthelmess, M.; Reinke, P. Y. A.; Dierksmeyer, D.; Tolstikova, A.; Schaible, S.; Messerschmidt, M.; Ogata, C. M.; Kissick, D. J.; Taft, M. H.; Manstein, D. J.; Lieske, J.; Oberthuer, D.; Fischetti, R. F.; Chapman, H. N., Pink-beam serial crystallography. *Nature Communications* **2017**, *8*(1), 1281.
93. Mould, R. F., William David Coolidge (1873–1975). Biography with special reference to X-ray tubes. *Biuletyn Polskiego Towarzystwa Onkologicznego Nowotwory* **2017**, *2*(4), 345-352.
94. Lothar Spieß, G. T., Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg +Teubner: Wiesbaden 2009; Vol. 2.
95. Bearden, J. A., X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*(1), 78-124.
96. Kastberg, A., *Structure of Multielectron Atoms*. Springer: 2020.
97. Hemberg, O.; Otendal, M.; Hertz, H. M., Liquid-metal-jet anode electron-impact x-ray source. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*(7), 1483-1485.
98. Larsson, D. H.; Takman, P. A. C.; Lundström, U.; Burvall, A.; Hertz, H. M., A 24 keV liquid-metal-jet x-ray source for biomedical applications. *Review of Scientific Instruments* **2011**, *82*(12).
99. Bilderback, D. H.; Elleaume, P.; Weckert, E., Review of third and next generation synchrotron light sources. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2005**, *38*(9), S773.
100. Kunz, C., Synchrotron radiation: third generation sources. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*(34), 7499.
101. Ekstein, H., Connection Between the Kinematic and Dynamical Theories of X-Ray Diffraction. *Physical Review* **1942**, *62*(5-6), 255-261.
102. Ewald, P. P., Zur Begründung der Kristallogoptik. *Annals of Physics* **1916**, *354*(1), 1-38.
103. Fewster, P., What is an 'ideally imperfect' crystal? Is kinematical theory appropriate? *Acta Crystallographica Section A* **2016**, *72*(1), 50-54.
104. Authier, A., Dynamical theory of X-ray diffraction. In *International Tables for Crystallography Volume B: Reciprocal space*, Shmueli, U., Ed. Springer Netherlands: Dordrecht, 2001; pp 534-551.
105. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation: 2012.
106. Horn-von Hoegen, M. J. Z. f. K., Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie* **1999**, *214*, 684-721.
107. Hauptman, H. A., The phase problem of X-ray crystallography. *Reports on Progress in Physics* **1991**, *54*(11), 1427.
108. Hirshfeld, F. L., Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta* **1977**, *44*(2), 129-138.
109. Bader, R. F. W., The zero-flux surface and the topological and quantum definitions of an atom in a molecule. *Theoretical Chemistry Accounts* **2001**, *105*(4), 276-283.
110. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural population analysis. *The Journal of chemical physics* **1985**, *83*(2), 735-746.
111. Weinhold, F., Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *Journal of computational chemistry* **2012**, *33*(30), 2363-2379.
112. Weinhold, F.; Landis, C. R.; Glendening, E. D., What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry* **2016**, *35*(3), 399-440.
113. Hirshfeld, F. L.; Rzotkiewicz, S., Electrostatic binding in the first-row AH and A2 diatomic molecules. *Molecular Physics* **1974**, *27*(5), 1319-1343.
114. Sheldrick, G., A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*(1), 112-122.

115. Sheldrick, G., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71* (1), 3-8.
116. Garvey, R. H.; Green, A. E. S., Comment on independent-particle-model form factors for atoms and ions with $Z \leq 54$. *Physical Review A* **1976**, *14* (4), 1566-1568.
117. Mulliken, R. S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of chemical physics* **1955**, *23* (10), 1833-1840.
118. Bragg, W. H., The recent work on X-rays and crystals and its bearing on chemistry. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1916**, *109* (0), 252-269.
119. Franck, J.; Hertz, G., Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben. *Physikalische Blätter* **1967**, *23* (7), 294-301.
120. Boersch, H., Über das primäre und sekundäre Bild im Elektronenmikroskop. II. Strukturuntersuchung mittels Elektronenbeugung. *Annals of Physics* **1936**, *419* (1), 75-80.
121. Rutherford, E. J. T. L., Edinburgh; Magazine, D. P.; Science, J. o., LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1911**, *21* (125), 669-688.
122. Busch, P.; Heinonen, T.; Lahti, P., Heisenberg's uncertainty principle. *Physics Reports* **2007**, *452* (6), 155-176.
123. Altunbulak, M.; Klyachko, A., The Pauli Principle Revisited. *Communications in Mathematical Physics* **2008**, *282* (2), 287-322.
124. Born, M.; Oppenheimer, R., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten* **1927**, *389* (20), 457-484.
125. Nelson, T. R.; White, A. J.; Bjorgaard, J. A.; Sifain, A. E.; Zhang, Y.; Nebgen, B.; Fernandez-Alberti, S.; Mozyrsky, D.; Roitberg, A. E.; Tretiak, S., Non-adiabatic Excited-State Molecular Dynamics: Theory and Applications for Modeling Photophysics in Extended Molecular Materials. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (4), 2215-2287.
126. Esteban, M. J.; Séré, E. J. D.; Systems, C. D., An overview on linear and nonlinear Dirac equations. *Discrete and Continuous Dynamical Systems* **2001**, *8* (2), 381-397.
127. Echenique, P.; Alonso, J. L., A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in quantum chemistry. *Molecular Physics* **2007**, *105* (23-24), 3057-3098.
128. Huzinaga, S., Basis sets for molecular calculations. *Computer Physics Reports* **1985**, *2* (6), 281-339.
129. Jensen, F., Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2013**, *3* (3), 273-295.
130. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54* (2), 724-728.
131. Dunning, T. H., Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90* (2), 1007-1023.
132. Weigend, F.; Ahlrichs, R., Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7* (18), 3297-3305.
133. Pollak, P.; Weigend, F., Segmented Contracted Error-Consistent Basis Sets of Double- and Triple- ζ Valence Quality for One- and Two-Component Relativistic All-Electron Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13* (8), 3696-3705.
134. Jorge, F. E.; Canal Neto, A.; Camiletti, G. G.; Machado, S. F., Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects

- of some atomic and molecular properties. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130* (6).
135. Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T., Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34* (6), 451-459.
136. Møller, C.; Plesset, M. S., Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review* **1934**, *46* (7), 618-622.
137. Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O., Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96* (2), 1218-1226.
138. McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T., Fundamentals of Self-Consistent-Field (SCF), Hartree-Fock (HF), Multi-Configuration (MC)SCF and Configuration Interaction (CI) schemes. *Computer Physics Reports* **1985**, *2* (5), 219-278.
139. Urban, M.; Noga, J.; Cole, S. J.; Bartlett, R. J., Towards a full CCSDT model for electron correlation. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83* (8), 4041-4046.
140. Bartlett, R. J.; Musiał, M., Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Reviews of Modern Physics* **2007**, *79* (1), 291-352.
141. Riplinger, C.; Neese, F., An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *The Journal of chemical physics* **2013**, *138* (3), 034106.
142. Riplinger, C.; Sandhoefer, B.; Hansen, A.; Neese, F., Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *The Journal of chemical physics* **2013**, *139* (13), 134101.
143. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
144. Parr, R. G., Density Functional Theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **1983**, *34* (1), 631-656.
145. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133-A1138.
146. Bursch, M.; Mewes, J.-M.; Hansen, A.; Grimme, S., Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (42), e202205735.
147. Zhang, I. Y.; Wu, J.; Xu, X., Extending the reliability and applicability of B3LYP. *Chemical Communications* **2010**, *46* (18), 3057-3070.
148. Goerigk, L.; Mehta, N., A Trip to the Density Functional Theory Zoo: Warnings and Recommendations for the User. *Australian Journal of Chemistry* **2019**, *72* (8), 563-573.
149. Goerigk, L.; Hansen, A.; Bauer, C.; Ehrlich, S.; Najibi, A.; Grimme, S., A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (48), 32184-32215.
150. Mardirossian, N.; Head-Gordon, M., Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics* **2017**, *115* (19), 2315-2372.
151. Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J., General Performance of Density Functionals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (42), 10439-10452.
152. Hoffmann, R., How Chemistry and Physics Meet in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* **1987**, *26* (9), 846-878.
153. Kantorovich, L., *Quantum theory of the solid state: an introduction*. Springer Science & Business Media: 2004; Vol. 136.
154. Schlögl, R., Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (11), 3465-3520.

155. Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. *Lecture notes in chemistry*. **1988**, *48*, 1. Auflage.
156. Dovesi, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R., Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*, **2005**; pp 1-125.
157. Evarestov, R. A., *Quantum chemistry of solids: LCAO treatment of crystals and nanostructures*. Springer: 2012.
158. Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W., Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor–acceptor complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*(5), 633-662.
159. Jenkins, S., Quantum topology phase diagrams for molecules, clusters, and solids. *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, *113*(11), 1603-1608.
160. Lu, T.; Chen, F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry* **2012**, *33*(5), 580-592.
161. Michael, J. R.; Koritsanszky, T., Validation of convolution approximation to the thermal-average electron density. *Journal of Mathematical Chemistry* **2015**, *53*(1), 250-259.
162. Propper, K.; Holstein, J. J.; Hubschle, C. B.; Bond, C. S.; Dittrich, B., Invariom refinement of a new monoclinic solvate of thioestrepton at 0.64 Å resolution. *Acta Crystallographica Section D* **2013**, *69*(8), 1530-1539.
163. Gatti, C.; Macchi, P., A Guided Tour Through Modern Charge Density Analysis. In *Modern Charge-Density Analysis*, Gatti, C.; Macchi, P., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2012; pp 1-78.
164. Zucker, U. H.; Schulz, H., Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. A comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations. *Acta Crystallographica Section A* **1982**, *38*(5), 563-568.
165. Mallinson, P. R.; Koritsanszky, T.; Elkaim, E.; Li, N.; Coppens, P., The Gram-Charlier and multipole expansions in accurate X-ray diffraction studies: can they be distinguished? *Acta Crystallographica Section A* **1988**, *44*(3), 336-343.
166. Hirshfeld, F., Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*(2), 239-244.
167. Kuhs, W., The Anharmonic Temperature Factor in Crystallographic Structure Analysis. *Australian Journal of Physics* **1988**, *41*(3), 369-382.
168. Farrugia, L., WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*(4), 849-854.
169. Wońska, M.; Grabowsky, S.; Dominiak, P. M.; Woźniak, K.; Jayatilaka, D., Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by x-ray crystallography. *Science advances* **2016**, *2*(5), e1600192.
170. Madsen, A., SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*(5), 757-758.
171. Diederichs, K., Quantifying instrument errors in macromolecular X-ray data sets. *Acta Crystallographica Section D* **2010**, *66*(6), 733-740.
172. Patzer, M.; Nöthling, N.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., Absolute Configuration of In Situ Crystallized (+)- γ -Decalactone. *Chemistry* **2021**, *3*(2), 578-584.
173. Diederichs, K.; Karplus, P. A., Improved R-factors for diffraction data analysis in macromolecular crystallography. *Nature Structural Biology* **1997**, *4*(4), 269-275.
174. Assmann, G.; Brehm, W.; Diederichs, K., Identification of rogue datasets in serial crystallography This article will form part of a virtual special issue of the journal on free-electron laser software. *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*(3), 1021-1028.
175. Karplus, P. A.; Diederichs, K., Linking Crystallographic Model and Data Quality. *Science* **2012**, *336*(6084), 1030-1033.

176. Meindl, K.; Henn, J., Foundations of residual-density analysis. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64* (3), 404-418.
177. Meindl, K. A. C., Residual density validation and the structure of Labyrinthopeptin A2. *Georg-August Universität, Göttingen*, **2008**, Dissertation.
178. Lubben, J.; Wandtke, C. M.; Hubschle, C. B.; Ruf, M.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B., Aspherical scattering factors for SHELXL - model, implementation and application. *Acta Crystallographica Section A* **2019**, *75* (1), 50-62.
179. Burgi, H.-B.; Genoni, A., Remarks on X-ray constrained/restrained wavefunction fitting. *Acta Crystallographica Section B* **2022**, *78* (3 Part 1), 298-304.
180. Doyle, P. A.; Turner, P. S., Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Crystallographica Section A* **1968**, *24* (3), 390-397.
181. Fox, A. G.; O'Keefe, M. A.; Tabbernor, M. A., Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron atomic scattering factors at high angles. *Acta Crystallographica Section A* **1989**, *45* (11), 786-793.
182. Hoerni, J. A.; Ibers, J. A., Some calculations of atomic form factors. *Acta Crystallographica* **1954**, *7* (11), 744-746.
183. Hubbell, J. H.; O'verbol, I., Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1979**, *8* (1), 69-106.
184. Hubbell, J. H.; Veigele, W. J.; Briggs, E. A.; Brown, R. T.; Cromer, D. T.; Howerton, R. J., Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1975**, *4* (3), 471-538.
185. Coulthard, M. A., A relativistic Hartree-Fock atomic field calculation. *Proceedings of the Physical Society* **1967**, *91* (1), 44.
186. Clementi, E.; Roetti, C., Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14* (3), 177-478.
187. Clementi, E.; Raimondi, D. L., Atomic Screening Constants from SCF Functions. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38* (11), 2686-2689.
188. Bunge, C. F.; Barrientos, J. A.; Bunge, A. V., Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for $Z = 2-54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1993**, *53* (1), 113-162.
189. Macchi, P.; Coppens, P., Relativistic analytical wave functions and scattering factors for neutral atoms beyond Kr and for all chemically important ions up to I. *Acta Crystallographica Section A* **2001**, *57* (6), 656-662.
190. Su, Z.; Coppens, P., Nonlinear Least-Squares Fitting of Numerical Relativistic Atomic Wave Functions by a Linear Combination of Slater-Type Functions for Atoms with $Z = 1-36$. *Acta Crystallographica Section A* **1998**, *54* (5), 646-652.
191. Politis, A. Real/Complex Spherical Harmonic Transform, Gaunt Coefficients and Rotations. <https://se.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/43856-real-complex-spherical-harmonic-transform-gaunt-coefficients-and-rotations> (accessed 11.07.2023, 11:24 Uhr).
192. Malinska, M.; Dauter, Z., Transferable aspherical atom model refinement of protein and DNA structures against ultrahigh-resolution X-ray data. *Acta Crystallographica Section D* **2016**, *72* (6), 770-779.
193. Housset, D.; Benabicha, F.; Pichon-Pesme, V.; Jelsch, C.; Maierhofer, A.; David, S.; Fontecilla-Camps, J. C.; Lecomte, C., Towards the charge-density study of proteins: a room-temperature scorpion-toxin structure at 0.96 Å resolution as a first test case. *Acta Crystallographica Section D* **2000**, *56* (2), 151-160.
194. Jelsch, C.; Teeter, M. M.; Lamzin, V.; Pichon-Pesme, V.; Blessing, R. H.; Lecomte, C., Accurate protein crystallography at ultra-high resolution: Valence electron

- distribution in crambin. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2000**, *97* (7), 3171-3176.
195. Dittrich, B.; Munshi, P.; Spackman, M. A., Redetermination, invariom-model and multiple refinement of l-ornithine hydrochloride. *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63* (3), 505-509.
196. Dittrich, B.; Hubschle, C. B.; Messerschmidt, M.; Kalinowski, R.; Girnt, D.; Luger, P., The invariom model and its application: refinement of d,l-serine at different temperatures and resolution. *Acta Crystallographica Section A* **2005**, *61* (3), 314-320.
197. Dittrich, B.; Strumpel, M.; Schafer, M.; Spackman, M. A.; Koritsanszky, T., Invarioms for improved absolute structure determination of light-atom crystal structures. *Acta Crystallographica Section A* **2006**, *62* (3), 217-223.
198. Dominiak, P. M.; Volkov, A.; Li, X.; Messerschmidt, M.; Coppens, P., A Theoretical Databank of Transferable Aspherical Atoms and Its Application to Electrostatic Interaction Energy Calculations of Macromolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3* (1), 232-247.
199. Jarzemska, K. N.; Dominiak, P. M., New version of the theoretical databank of transferable aspherical pseudoatoms, UBDB2011 - towards nucleic acid modelling. *Acta Crystallographica Section A* **2012**, *68* (1), 139-147.
200. Kumar, P.; Gruza, B.; Bojarowski, S. A.; Dominiak, P. M., Extension of the transferable aspherical pseudoatom data bank for the comparison of molecular electrostatic potentials in structure-activity studies. *Acta Crystallographica Section A* **2019**, *75* (2), 398-408.
201. Zarychta, B.; Pichon-Pesme, V.; Guillot, B.; Lecomte, C.; Jelsch, C., On the application of an experimental multipolar pseudo-atom library for accurate refinement of small-molecule and protein crystal structures. *Acta Crystallographica Section A* **2007**, *63* (2), 108-125.
202. Domagala, S.; Fournier, B.; Liebschner, D.; Guillot, B.; Jelsch, C., An improved experimental databank of transferable multipolar atom models - ELMAM2. Construction details and applications. *Acta Crystallographica Section A* **2012**, *68* (3), 337-351.
203. Woińska, M.; Chodkiewicz, M. L.; Woźniak, K., Towards accurate and precise positions of hydrogen atoms bonded to heavy metal atoms. *Chemical Communications* **2021**, *57* (30), 3652-3655.
204. Hirshfeld, F. L. J. T. c. a., Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta* **1977**, *44* (2), 129-138.
205. Dolomanov, O. V.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Schroder, M., OLEX: new software for visualization and analysis of extended crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36* (5), 1283-1284.
206. Bučinský, L.; Jayatilaka, D.; Grabowsky, S., Importance of Relativistic Effects and Electron Correlation in Structure Factors and Electron Density of Diphenyl Mercury and Triphenyl Bismuth. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (33), 6650-6669.
207. Sheldrick, G. M.; Schneider, T. R., [16] SHELXL: High-resolution refinement. In *Methods in Enzymology*, Academic Press: 1997; Vol. 277, pp 319-343.
208. Hubschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B., ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1281-1284.
209. Schmökel, M. S.; Cenedese, S.; Overgaard, J.; Jørgensen, M. R. V.; Chen, Y.-S.; Gatti, C.; Stalke, D.; Iversen, B. B., Testing the Concept of Hypervalency: Charge Density Analysis of K₂SO₄. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (15), 8607-8616.
210. Kratzert, D.; Leusser, D.; Holstein, J. J.; Dittrich, B.; Abersfelder, K.; Scheschke, D.; Stalke, D., An Experimental Charge Density Study of Two Isomers of Hexasilabenzene. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (16), 4478-4482.

211. Spackman, M. A.; Byrom, P. G.; Alfredsson, M.; Hermansson, K., Influence of intermolecular interactions on multipole-refined electron densities. *Acta Crystallographica Section A* **1999**, *55* (1), 30-47.
212. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1), 51-57.
213. Raghavachari, K., Perspective on “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. *Theoretical Chemistry Accounts* **2000**, *103* (3), 361-363.
214. Grimme, S., Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1* (2), 211-228.
215. Erba, A.; Ferrabone, M.; Orlando, R.; Dovesi, R., Accurate dynamical structure factors from ab initio lattice dynamics: The case of crystalline silicon. *Journal of computational chemistry* **2013**, *34* (5), 346-354.
216. Koritsanszky, T.; Mallinson, P.; Macchi, P.; Volkov, A.; Gatti, C.; Richter, T.; Farrugia, L., XD2006. A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors, 2007. Version: 2016.
217. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J., Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39* (3), 453-457.
218. Pennington, W., DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (5), 1028-1029.
219. Volkov, A.; Abramov, Y.; Coppens, P.; Gatti, C., On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities. *Acta Crystallographica Section A* **2000**, *56* (4), 332-339.
220. Smith, D. W., N-Representability Problem for Fermion Density Matrices. I. The Second-Order Density Matrix with $N = 3$. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43* (10), S258-S264.
221. Spackman, M. A., Hydrogen bond energetics from topological analysis of experimental electron densities: Recognising the importance of the promolecule. *Chemical Physics Letters* **1999**, *301* (5), 425-429.
222. Spackman, M. A.; Byrom, P. G., Molecular electric moments and electric field gradients from X-ray diffraction data: model studies. *Acta Crystallographica Section B* **1996**, *52* (6), 1023-1035.
223. Spackman, M. J. C. r., Molecular electric moments from X-ray diffraction data. *Chemical reviews* **1992**, *92* (8), 1769-1797.
224. Bytheway, I.; Chandler, G. S.; Figgis, B. N., Can a multipole analysis faithfully reproduce topological descriptors of a total charge density? *Acta Crystallographica Section A* **2002**, *58* (5), 451-459.
225. Birkedal, H.; Madsen, D.; Mathiesen, R. H.; Knudsen, K.; Weber, H.-P.; Pattison, P.; Schwarzenbach, D., The charge density of urea from synchrotron diffraction data. *Acta Crystallographica Section A* **2004**, *60* (5), 371-381.
226. Swaminathan, S.; Craven, B. M.; McMullan, R. K., The crystal structure and molecular thermal motion of urea at 12, 60 and 123 K from neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B* **1984**, *40* (3), 300-306.
227. Zobel, D.; Luger, P.; Dreissig, W.; Koritsanszky, T., Charge density studies on small organic molecules around 20 K: oxalic acid dihydrate at 15 K and acetamide at 23 K. *Acta Crystallographica Section B* **1992**, *48* (6), 837-848.
228. Madsen, A. O.; Sorensen, H. O.; Flensburg, C.; Stewart, R. F.; Larsen, S., Modeling of the nuclear parameters for H atoms in X-ray charge-density studies. *Acta Crystallographica Section A* **2004**, *60* (6), 550-561.

229. Madsen, A. O.; Mason, S.; Larsen, S., A neutron diffraction study of xylitol: derivation of mean square internal vibrations for H atoms from a rigid-body description. *Acta Crystallographica Section B* **2003**, *59* (5), 653-663.
230. Destro, R.; Marsh, R. E.; Bianchi, R., A low-temperature (23 K) study of L-alanine. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92* (4), 966-973.
231. Derissen, J. L.; Smith, P. H., Refinement of the crystal structures of anhydrous [alpha]- and [beta]-oxalic acids. *Acta Crystallographica Section B* **1974**, *30* (9), 2240-2242.
232. Kruse, H.; Grimme, S., A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. *The Journal of chemical physics* **2012**, *136* (15), 154101.
233. Hubschle, C. B.; Dittrich, B., MoleCoolQt - a molecule viewer for charge-density research. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (1), 238-240.
234. Gatti, C., Chemical bonding in crystals: new directions. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **2005**, *220* (5-6), 399-457.
235. Gatti, C.; Casassa, S. M., TOPOND14 User's Manual. **2013**.
236. Gatti, C.; Saunders, V. R.; Roetti, C., Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. *The Journal of chemical physics* **1994**, *101* (12), 10686-10696.
237. Seidel, R. W.; Goddard, R.; Nothling, N.; Lehmann, C. W., Acetic anhydride at 100 K: the first crystal structure determination. In memoriam Professor William S. Sheldrick (1945-2015). *Acta Crystallographica Section C* **2016**, *72* (10), 753-757.
238. Seidel, R. W.; Goddard, R.; Nöthling, N.; Lehmann, C. W., In situ cryocrystallization and solid-state structures of furfural and some derivatives. *CrystEngComm* **2019**, *21* (21), 3295-3303.
239. Seidel, R. W.; Goddard, R.; Nothling, N.; Lehmann, C. W., Adiponitrile at 100 K. Dedicated to Professor Walter Frank on the occasion of his 60th birthday. *Acta Crystallographica Section C* **2017**, *73* (11), 937-940.
240. Buchsteiner, M.; Martinez-Rodriguez, L.; Jerabek, P.; Pozo, I.; Patzer, M.; Nöthling, N.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A., Catalytic Asymmetric Fluorination of Copper Carbene Complexes: Preparative Advances and a Mechanistic Rationale. *Chemistry—A European Journal* **2020**, *26* (11), 2509-2515.
241. Patzer, M.; Nöthling, N.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., Absolute Configuration of In Situ Crystallized (+)- γ -Decalactone. *Chemistry* **2021**, *3* (2).
242. McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications* **2007**, (37), 3814-3816.
243. Spackman, M. A.; Jayatilaka, D., Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19-32.
244. Spackman, P. R.; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *Journal of Applied Crystallography* **2021**, *54* (3), 1006-1011.
245. Allen, F. H.; Bruno, I. J., Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited: X-H bond lengths from neutron diffraction data. *Acta Crystallographica Section B* **2010**, *66* (3), 380-386.
246. Koritsánszky, T.; Flaig, R.; Zobel, D.; Krane, H.-G.; Morgenroth, W.; Luger, P., Accurate Experimental Electronic Properties of DL-Proline Monohydrate Obtained Within 1 Day. *Science* **1998**, *279* (5349), 356-358.
247. Sun, H.; Kung, P. W.-C., Urea: An ab initio and force field study of the gas and solid phases. *Journal of computational chemistry* **2005**, *26* (2), 169-174.

248. Godfrey, P. D.; Brown, R. D.; Hunter, A. N., The shape of urea. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *413-414*, 405-414.
249. Rousseau, B.; Van Alsenoy, C.; Keuleers, R.; Desseyn, H. O., Solids Modeled by Ab-Initio Crystal Field Methods. Part 17. Study of the Structure and Vibrational Spectrum of Urea in the Gas Phase and in Its P421m Crystal Phase. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*(32), 6540-6548.
250. Stevens, E. D.; Coppens, P., Experimental electron density distributions of hydrogen bonds. High-resolution study of [alpha]-oxalic acid dihydrate at 100 K. *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*(8), 1864-1876.
251. Krijn, M. P. C. M.; Graafsma, H.; Feil, D., The influence of intermolecular interactions on the electron-density distribution. A comparison of experimental and theoretical results for [alpha]-oxalic acid dihydrate. *Acta Crystallographica Section B* **1988**, *44*(6), 609-616.
252. Davidson, M. L.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D., X-ray constrained wavefunctions based on Hirshfeld atoms. II. Reproducibility of electron densities in crystals of [alpha]-oxalic acid dihydrate. *Acta Crystallographica Section B* **2022**, *78*(3 Part 1), 397-415.
253. Sanjuan-Szklarz, W. F.; Woinska, M.; Domagala, S.; Dominiak, P. M.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D.; Gutmann, M.; Wozniak, K., On the accuracy and precision of X-ray and neutron diffraction results as a function of resolution and the electron density model. *IUCrJ* **2020**, *7*(5), 920-933.
254. Kaminski, R.; Domagala, S.; Jarzemska, K. N.; Hoser, A. A.; Sanjuan-Szklarz, W. F.; Gutmann, M. J.; Makal, A.; Malinska, M.; Bak, J. M.; Wozniak, K., Statistical analysis of multipole-model-derived structural parameters and charge-density properties from high-resolution X-ray diffraction experiments. *Acta Crystallographica Section A* **2014**, *70*(1), 72-91.
255. Delaplane, R. G.; Ibers, J. A., An X-ray study of [alpha]-oxalic acid dihydrate (COOH)2.2H2O and of its deuterium analogue, (COOD)2.2D2O: isotope effect in hydrogen bonding and anisotropic extinction effects. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*(12), 2423-2437.
256. Sohncke, L., *Die unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der Krystallstruktur*. G. Braun: 1876.
257. Pidcock, E., Achiral molecules in non-centrosymmetric space groups. *Chemical Communications* **2005**, (27), 3457-3459.
258. Kim, H. S.; Jeffrey, G. A., The crystal structure of xylitol. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, *25*(12), 2607-2613.
259. Simpson, H. J., Jnr; Marsh, R. E., The crystal structure of l-alanine. *Acta Crystallographica* **1966**, *20*(4), 550-555.
260. Wilson, C. C.; Myles, D.; Ghosh, M.; Johnson, L. N.; Wang, W., Neutron diffraction investigations of l- and d-alanine at different temperatures: the search for structural evidence for parity violation. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*(10), 1318-1322.
261. Larsen, R. D., Box-and-whisker plots. *Journal of Chemical Education* **1985**, *62*(4), 302.
262. Malaspina, L. A.; Edwards, A. J.; Wońska, M.; Jayatilaka, D.; Turner, M. J.; Price, J. R.; Herbst-Irmer, R.; Sugimoto, K.; Nishibori, E.; Grabowsky, S., Predicting the Position of the Hydrogen Atom in the Short Intramolecular Hydrogen Bond of the Hydrogen Maleate Anion from Geometric Correlations. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*(7), 3812-3825.
263. Hardie, D.; Jack, K. J. N., Crystal structures of silicon nitride. **1957**, *180*, 332-333.
264. du Boulay, D.; Ishizawa, N.; Atake, T.; Streltsov, V.; Furuya, K.; Munakata, F., Synchrotron X-ray and ab initio studies of [beta]-Si3N4. *Acta Crystallographica Section B* **2004**, *60*(4), 388-405.

265. Patzer, M., Charge-density studies of in situ crystallized liquids with Hirshfeld atom refinement, invariom model and multipole model. *Acta Crystallographica Section A* **2021**, 77(a2), C914.
266. Neese, F., "Orca." An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package Version 5.0.3. *User Manual* **2022**.
267. Martin, D. S., Jr.; Webb, T. R.; Robbins, G. A.; Fanwick, P. E., Polarized electronic absorption spectra for dirhodium(II) tetraacetate dihydrate. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18(2), 475-478.
268. Ahsan, M. Q.; Bernal, I.; Bear, J. L., Reaction of tetrakis(acetato)dirhodium with acetamide: crystal and molecular structure of tetrakis(acetamido)diaquadirhodium trihydrate. *Inorganic Chemistry* **1986**, 25(3), 260-265.
269. Bernal, I.; Bear, J. L., The crystal and molecular structure of one of the possible conformers of "the smallest piece of ice"—A solid-state isolation of a hydrogen bonded water hexamer trapped within channels of a crystal of a dirhodium molecule. *Journal of Chemical Crystallography* **2002**, 32(11), 485-488.
270. Genoni, A.; Macchi, P., Quantum Crystallography in the Last Decade: Developments and Outlooks. *Crystals* **2020**, 10(6), 473.
271. Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F., NBO 7.0: New vistas in localized and delocalized chemical bonding theory. *Journal of computational chemistry* **2019**, 40(25), 2234-2241.
272. Trail, J. R.; Bird, D. M., Accurate structure factors from pseudopotential methods. *Physical Review B* **1999**, 60(11), 7875-7880.
273. Domagala, S.; Jelsch, C., Optimal local axes and symmetry assignment for charge-density refinement. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, 41(6), 1140-1149.
274. Flower, K. R.; Hitchcock, P. B., Crystal and molecular structure of chromocene (η^5 -C₅H₅)₂Cr. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 507(1), 275-277.
275. Moore, G. E. J. S. L. G., Agnete Meldgaard Hansen; Krøjer, J., Cramming more components onto integrated circuits. *Proceedings of the IEEE* **1965**, 38(8).
276. Shalf, J., The future of computing beyond Moore's Law. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2020**, 378(2166), 20190061.
277. Förster, A.; Brandstetter, S.; Schulze-Briese, C., Transforming X-ray detection with hybrid photon counting detectors. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2019**, 377(2147), 20180241.
278. Broennimann, C.; Eikenberry, E. F.; Henrich, B.; Horisberger, R.; Huelsen, G.; Pohl, E.; Schmitt, B.; Schulze-Briese, C.; Suzuki, M.; Tomizaki, T.; Toyokawa, H.; Wagner, A., The PILATUS 1M detector. *Journal of Synchrotron Radiation* **2006**, 13(2), 120-130.
279. Henrich, B.; Bergamaschi, A.; Broennimann, C.; Dinapoli, R.; Eikenberry, E. F.; Johnson, I.; Kobas, M.; Kraft, P.; Mozzanica, A.; Schmitt, B., PILATUS: A single photon counting pixel detector for X-ray applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2009**, 607(1), 247-249.
280. OriginLab 17.2.2 Creating Box Charts. <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Create-Box-Chart> (accessed 13.07.2023, 16:25 Uhr).