

Evaluierung der harmonischen Näherung durch Berechnung anisotroper Auslenkungsparameter

Evaluation of the harmonic approximation based on
the calculation of anisotropic displacement parameters

*Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der RWTH Aachen University
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation*

vorgelegt von
Damian Patrick Mroz, M. Sc.
aus Düren

Berichter:
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Richard Dronskowski
apl. Professor Dr. rer. nat. Gerhard Raabe

Tag der mündlichen Prüfung: 14. August 2020
*Diese Dissertation ist auf den Internetseiten
der Universitätsbibliothek verfügbar.*

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2017 bis Juni 2020 am Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen University unter Betreuung von Univ.-Prof. Dr. Richard Dronskowski angefertigt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich diese Dissertation eigenhändig angefertigt und die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen eigenständig durchgeführt habe. Im Falle von veröffentlichten Ergebnissen aus Publikationen mit mehreren Autoren sind in dieser Dissertation, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, ausschließlich die alleinig von mir erarbeiteten Beiträge aufgeführt. Diese Arbeit wurde vollständig in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt.

Ich habe keine Quellen und weitere Hilfsmittel außer den jeweils explizit angegebenen verwendet. Sämtliche Abbildungen, sofern nicht anderweitig gekennzeichnet, wurden für die vorliegende Arbeit von mir angefertigt. Alle übernommenen Abbildungen wurden mit Erlaubnis verwendet, die Urheberrechte der Inhaber bleiben jeweils gewahrt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, die zugehörigen Publikationen sind auf den nachfolgenden Seiten angegeben.

Ich versichere zudem, die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH Aachen University zur Kenntnis genommen und eingehalten zu haben.

Die veröffentlichte elektronische Fassung dieser Dissertation stimmt mit der genehmigten gedruckten Fassung überein.

Aachen, 26. September 2020

Damian Patrick Mroz

Folgende Publikationen sind bereits aus der Arbeit entstanden bzw. sind in Vorbereitung:

A new tool for validating theoretically derived anisotropic displacement parameters with experiment: directionality of prolate displacement ellipsoids

D. Mroz, J. George, M. Kremer, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski,
CrystEngComm **2019**, *21*, 6396.

Temperature resolved anisotropic displacement parameters from theory and experiment: a case study

D. Mroz, R. Wang, C. Paulmann, U. Englert, R. Dronskowski,
unveröffentlichte Ergebnisse **2020**.

Can we trust the experiment? Anisotropic displacement parameters in 1-(halogenmethyl)-3-nitrobenzene (halogen = Cl, Br)

D. Mroz, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski,
Acta Cryst. C **2020**, *76*, 591.

Displacement Parameters from Theory and their Validation in the Experimental Charge Density of Tartaric Acid

D. Mroz, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski,
unveröffentlichte Ergebnisse **2020**.

Weiterhin wurden im Rahmen der Promotion publiziert bzw. vorbereitet:

Syntheses and Characterization of Diammine–Nickel/Cobalt
(II)–Bisdicyanamide $M(\text{NH}_3)_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ with $M = \text{Ni}$ and Co
M. Mann, D. Mroz, L. Henrich, A. Houben, J. van Leusen, R. Dronskowski,
Inorg. Chem. **2019**, 58, 7803.

Metathesis and Redetermination of the Crystal Structure of Cadmium
Carbodiimide, CdNCN
X. Qiao, D. Mroz, A. J. Corkett, R. Dronskowski,
unveröffentlichte Ergebnisse **2020**.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich zuerst sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Richard Dronskowski für das interessante Thema bedanken. Einerseits konnte ich meine Forschung immer sehr frei gestalten und eigenständig neue Ideen entwickeln. Andererseits konnte ich aber auch immer auf Ratschläge und hilfreiche Diskussionen zurückgreifen. Auch dafür möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Auf diesem Weg möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Ulli Englert meinen Dank aussprechen. Das große Engagement, die immer anzutreffende Diskussionsbereitschaft und große Hilfe bei den in dieser Zeit entstandenen Publikationen sind dabei besonders hervorzuheben. Durch die sehr fruchtbare Zusammenarbeit konnten viele Ideen umgesetzt werden. Generell bedanke ich mich für das sehr herzliche Verhältnis bei den regelmäßigen Treffen.

Weiterhin gebührt Herrn Prof. Dr. Gerhard Raabe mein Dank. Durch die Empfehlung des Arbeitskreises konnte ich ein sehr spannendes Thema bearbeiten. Die zahlreichen konstruktiven Hilfestellungen und tiefgründigen philosophischen Diskussionen habe ich dabei über die Zeit immer sehr genossen.

Danken möchte ich auch meinen Korrekturlesern Dr. Bernhard Eck, Dr. Ralf Stoffel und Dr. Janine George für die vielen nützlichen Verbesserungsvorschläge. Bei Dr. Bernhard Eck ist noch die technische Unterstützung hervorzuheben. Bei all den kleinen und größeren Problemen des Theoretikers wurde immer schnell eine Lösung gefunden, sodass einem das Leben erleichtert wurde.

Außerdem danke ich auch meinen Kollegen im Büro 204, allen voran Dr. Philipp Konze, Dr. Dimitri Bogdanovski und Dr. Kai-Xuan Chen für die Bereitstellung von technischen Lösungsansätzen und wertvollen Diskussionen in Bezug auf mein Thema.

Danksagung

Weiterhin möchte ich George Ogutu für die hilfreichen Anregungen aus dem experimentellen Bereich danken.

Auch Jan Uecker, der seine Bachelorarbeit unter meiner Aufsicht absolviert hat, möchte ich an dieser Stelle für die Zusammenarbeit danken.

Generell bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis Dronskowski und Englert für die schöne Zeit, freundliche Arbeitsatmosphäre und die lehrreichen Diskussionen. Besonderen Dank möchte ich Dr. Ruimin Wang aussprechen, die sich immer besonders engagiert bei den gemeinsamen Publikationen gezeigt hat.

An dieser Stelle bedanke ich mich auch beim IT Center der RWTH für die zusätzlichen CPU-Stunden im Rahmen des Projektes JARA0069.

Zum Schluss gehört ein großer Dank meinen Eltern, Großeltern und Freunden. Ohne die mentale Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Vielen Dank.

„Überhaupt aber wird zur Entdeckung der wichtigsten Wahrheiten nicht die Beobachtung der seltenen und verborgenen, nur durch Experimente darstellbaren Erscheinungen führen; sondern die der offen daliegenden, jedem zugänglichen Phänomene. Daher ist die Aufgabe nicht sowohl, zu sehn was noch keiner gesehen hat, als, bei dem, was jeder sieht, zu denken, was noch keiner gedacht hat.“

Arthur Schopenhauer

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	ix
1. Einführung	1
2. Theoretischer Hintergrund	7
2.1. Quantenmechanische Grundlagen	7
2.2. Dichtefunktionaltheorie	10
2.3. Dispersionskorrekturen	13
2.4. Besonderheiten im Festkörper	14
2.5. Basissatz und Pseudopotentiale	16
2.6. Phononen und Gitterdynamik	18
2.7. Mathematische Beschreibung der anisotropen Auslenkungsparameter	23
2.8. Thermodynamik und Quasiharmonische Näherung	25
3. Methodenteil	29
3.1. Theoretische Methoden	29
3.2. Datenverarbeitung	31
4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung	33
4.1. Räumliche Orientierung der thermischen Ellipsoide	33
4.1.1. Einleitung	33
4.1.2. Diskussion der Ergebnisse	36
4.1.3. Zusammenfassung	49

4.2. Temperaturlaufgelöste Auslenkungsparameter	51
4.2.1. Einleitung	51
4.2.2. Diskussion der Ergebnisse	53
4.2.3. Zusammenfassung	60
4.3. Vergleich der Auslenkungsparameter von isomorphen Molekül- kristallen	63
4.3.1. Einleitung	63
4.3.2. Diskussion der Ergebnisse	65
4.3.3. Zusammenfassung	74
4.4. Theoretische ADPs und die Validierung durch die experimen- telle Ladungsdichte der Weinsäure	77
4.4.1. Einleitung	77
4.4.2. Diskussion der Ergebnisse	78
4.4.3. Zusammenfassung	88
5. Zusammenfassung und Ausblick	91
Literatur	95
A. Anhang	103
Abbildungsverzeichnis	106
Tabellenverzeichnis	111

1. EINFÜHRUNG

Die theoretische Vorhersage anisotroper Auslenkungsparameter (*anisotropic displacement parameters*) oder kurz ADPs [1, 2] mittels dispersionskorrigierter [3, 4] Dichtefunktionaltheorie ist als Hilfsmittel für kristallographische Fragestellungen, wie etwa Strukturverfeinerungen, sehr attraktiv. Im Vordergrund steht in dieser Arbeit die dynamische Fehlordnung, hervorgerufen durch die thermische Bewegung der Atome, im Gegensatz zur statischen Fehlordnung. Die Bedeutung der thermischen Bewegung der Atome im Kristallgitter für die Intensität bei Röntgenbeugungsexperimenten wurde dabei schon früh erkannt und durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor beschrieben [5, 6], der die exponentielle Abschwächung der Intensität durch dynamische Bewegung beschreibt. Trotz eines mathematischen Apparates zur Erfassung ebendieser temperaturbedingten Effekte ist die praktische Evaluierung mit gewissen Problemen verbunden. Zum einen ist eine anisotrope Verfeinerung von Wasserstoffatomen auf Grundlage von üblichen Röntgenbeugungsexperimenten nicht möglich [7]. Zum anderen können Kontrastprobleme [8, 9] oder auch Absorptionsprobleme [10] die korrekte Beschreibung von weiteren Atomen erschweren und zu einer Überverfeinerung führen. Genau an dieser Schnittstelle erweist sich die theoretische Berechnung ebendieser Parameter als vorteilhaft. Leichtatome, insbesondere Wasserstoff, sind der theoretischen Berechnung besonders gut zugänglich. Der Vergleich zwischen Resultaten aus Neutronenbeugungsexperimenten und der Theorie zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für die ADPs von Wasserstoffatomen [11]. Außerdem legen weitere Arbeiten auf diesem Gebiet nahe, dass die theoretische Beschreibung von weiteren Leichtatomen wie Kohlenstoff zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt [12, 13]. Die Bestimmung von ADPs für Schweratome hingegen scheint nach bisherigem

Kenntnisstand für die Theorie potentiell problematisch zu sein [14]. Solche Atome weisen typischerweise kleine Schwingungsfrequenzen auf, sodass die Berechnung der ADPs deutlich fehleranfälliger wird, da dabei quadrierte Frequenzen im Nenner in die Berechnung eingehen. Aufgrund der kollektiven Eigenschaften der Schwingungen wirkt sich dieser Umstand auch auf alle anderen ADPs der Atome im jeweiligen Testsystem aus. Dementsprechend führen bereits kleine Variationen in den Frequenzen zu merklichen Effekten in den letztendlich bestimmten ADPs. Ob nur dieser Effekt zu Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment bei Systemen mit Schweratomen führt, oder ob auch die experimentelle Beschreibung mit Problemen verknüpft ist, muss von Fall zu Fall geprüft bzw. konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Insgesamt ergänzen sich Experiment und Theorie in ihren jeweiligen Stärken gegenseitig. Die in dieser Arbeit behandelte Fragestellung zielt nun aufbauend auf den bisherigen Vorarbeiten im Arbeitskreis [15, 16] auf eine detaillierte Bewertung der Güte der harmonischen Näherung ab, in der die Schwingungen im Kristall über einzelne und unabhängige harmonische Oszillatoren modelliert werden.

Typischerweise unterschätzt die harmonische Näherung dabei oftmals die Amplitude der thermischen Bewegung [14, 17]. Dies kann auf die fehlende Berücksichtigung von Anharmonizität [18–21] zurückgeführt werden. Weiterführende Betrachtungen, wie etwa die Erweiterung des harmonischen Modells zur quasiharmonischen Näherung [22–25], berücksichtigen zumindest teilweise anharmonische Effekte [18–21]. In diesem Fall wird die Volumenaufweitung der Elementarzelle bei der jeweiligen Temperatur berechnet. Die Elementarzelle mit diesem neu bestimmten Volumen wird dann wiederum harmonisch behandelt, sodass der Temperatureffekt genähert berücksichtigt werden kann. Weitere Möglichkeiten wie (teilweise) explizit anharmonische Behandlungen sind prinzipiell möglich, stellen aber im Vergleich zur vorgestellten harmonischen Näherung eine extrem rechenintensive Methode dar. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von Molekulardynamik-Simulationen [26], oder auch eine Kombination von Molekulardynamik und dem Programm DYNAPHOPY [27], das die berechneten Trajektorien ausliest, um dann anharmonische Effekte [18–

21] in größerem Maße zu berücksichtigen. Das Ziel dieser Arbeit ist es aber, die rechentechnisch günstige harmonische Näherung mittels detaillierter Fallbeispiele zu evaluieren und mithilfe möglicher empirischer Korrekturen potentiell soweit zu verbessern, dass theoretische Vorhersagen für den „Laboralltag“ mit den damit verknüpften Strukturverfeinerungen schon ausreichen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen neue quantitative Vergleichskriterien gefunden werden, die die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen ADPs beschreiben. Bisherige Vorarbeiten [12, 13, 17] berücksichtigten bisher vor allem die Amplituden der Auslenkung, sodass eine Auftragung zwischen theoretischen und experimentellen Werten mit anschließender linearer Regression [13, 17] die Korrelation bzw. Abweichung zwischen beiden Datensätzen anzeigt. Eine weitere bekannte Möglichkeit, die Übereinstimmung zwischen zwei ADPs zu charakterisieren [11], liefert der sogenannte *similarity index* S_{12} [28]. Mathematisch gesehen stellt dieser ein Überlappungsintegral zwischen zwei betrachteten Elektronendichten dar, wobei der Unterschied zwischen den Ellipsoiden als prozentuale Abweichung angegeben wird. Typischerweise werden harmonische ADPs, die sich mathematisch als symmetrischer Auslenkungstensor zweiter Ordnung [29, 30] beschreiben lassen, als thermische Ellipsoide abgebildet. Dabei ist insbesondere das Programm ORTEP (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid plot*) [31] zu nennen, das schon 1965 diese Darstellung ermöglichte. Aufbauend auf der räumlichen Darstellung kann der *similarity index* [28] als ein Maß für die Korrespondenz zwischen Amplitude und räumlicher Orientierung zweier Ellipsoide angesehen werden. Dieses Vorgehen ist allerdings mit gewissen Problemen verbunden. Eine aussagekräftige Interpretation dieser Größe ist nur wirklich sinnvoll, wenn beide Datensätze in gutem Maße übereinstimmen (*similarity index* [28] nahe bei 0). In diesem Fall kann das große Überlappungsintegral beider Elektronendichten logischerweise als gute Übereinstimmung zwischen den jeweiligen Amplituden und Ausrichtungen gedeutet werden. Ist der *similarity index* [28] allerdings von mittlerer Güte oder im unbefriedigenden Bereich, so ist eine eindeutige Interpretation nur auf Grundlage der mathematischen Beschreibung unmöglich. In diesem Fall sind zwei Szenarien denkbar. Dies soll anhand folgender Abbildung 1.1 veranschaulicht werden.



Abbildung 1.1. Vergleich von je zwei prolaten (zigarrenförmigen) thermischen Ellipsoiden mit den nach der Größe sortierten Hauptachsenkomponenten $U_{\max} / (U_{\text{med}} \approx U_{\min} = 2)$ mit unbefriedigendem *similarity index* [28]. (a) Die Ellipsoide haben die gleiche Orientierung der längsten Hauptachse und stimmen so in den Richtungen überein. Die Amplitude des kleineren Ellipsoids entspricht 58% der Amplitude des größeren Ellipsoids. (b) Beide Ellipsoide besitzen die gleiche Amplitude, aber die längsten Hauptachsen sind senkrecht zueinander verkippt und bilden so einen Winkel von 90°. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

Zum einen kann eine schlechte Übereinstimmung durch stark unterschiedliche Amplituden bei ähnlicher bzw. identischer räumlicher Orientierung zustande kommen (Fall a). Zum anderen ist der umgekehrte Fall denkbar. Die Amplituden stimmen gut überein, aber die Ellipsoide unterscheiden sich deutlich in der räumlichen Orientierung (Fall b). Im ersten Fall könnte prinzipiell mithilfe einfacher empirischer Korrekturen nachgeholfen werden, wobei die Unterschätzung der Amplitude in der harmonischen Näherung ein oft angebroffenes Phänomen ist [14, 17]. Da die Richtungen in diesem Fall konsistent sind, müsste nur die Größe der Auslenkung korrigiert werden, beispielsweise durch Verwendung von Datenpunkten aus der Theorie bei höheren Temperaturen. Im zweiten Fallbeispiel wäre dies nicht mehr so leicht möglich. Die räumliche Orientierung müsste nun aufwendiger über die einzelnen Elemente des Auslenkungstensors korrigiert werden. Eine unkomplizierte empirische Korrektur ist in diesem Fall kaum zu realisieren. Weiterhin deutet dieser Fall auf fundamentale Probleme hin. Wenn die Theorie im Vergleich zum Experiment stark unterschiedliche Richtungen der Ellipsoide vorhersagt, deutet dies auf ein grundlegendes Problem in der Berechnung hin. Beide Szenarien

können aber sehr ähnliche Werte für den *similarity index* [28] liefern, sodass fundamentale Probleme in der Beschreibung unerkannt bleiben könnten.

Ein aussagekräftigeres Gütekriterium könnte beispielsweise die Auftragung der Amplituden mit dem Vergleich der räumlichen Orientierungen über Winkel zwischen den Vektoren in Richtung der Hauptachsen erweitern. Dabei werden nur ausreichend anisotrope Ellipsoide berücksichtigt, da ein Vergleich von relativ kugelförmigen Ellipsoiden nicht aussagekräftig ist. Kleine Änderungen in der Orientierung führen bereits zu großen Winkeln zwischen den Hauptachsen. Um dies zu bewerkstelligen, wird in dieser Arbeit ein sinnvolles Kriterium zur Beurteilung der ausreichenden Anisotropie ausgearbeitet.

Weiterhin ist auch das Experiment selbst zu hinterfragen. Die bisherigen Überlegungen zu den Problemen in der Theorie sollen um eine Evaluierung der experimentellen Daten ergänzt werden. Die harmonische Näherung, die mithilfe der quasiharmonischen Näherung [22–25] verbessert werden kann, könnte potentiell noch bis hin zur anharmonischen Betrachtung [18–21] fortgeführt werden. Allerdings sollte hervorgehoben werden, dass das Experiment in einer potentiell fraglichen Beziehung zur Theorie steht. Es soll dementsprechend herausgearbeitet werden, inwiefern das Experiment verlässliche Daten zur Gütebeurteilung theoretischer ADPs liefert. Möglicherweise ist die harmonische Näherung schon ausreichend, weshalb genau an dieser Stelle eine Evaluierung vorgenommen wird. Die rechenintensiven anharmonischen Korrekturen [18–21] sollen hier nicht weiter verfolgt werden. Zu diesem Zweck werden verschiedene experimentelle Techniken zur Bestimmung der ADPs genutzt. So ermöglicht beispielsweise ein Vergleich zwischen hauseigenen Diffraktionsdaten und Daten aus einer Messreihe am Synchrotron einen tieferen Einblick in mögliche Defizite bei den üblichen Messverfahren. Solch eine Herangehensweise erlaubt eine möglichst einheitliche Bewertung der harmonischen Näherung auf Grundlage einer wechselseitigen Evaluierung der Theorie und des Experiments. Zusammenfassend soll also gezeigt werden, inwiefern theoretische Daten aus der harmonischen Näherung hilfreich für das Experiment sein können.

2. THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1. Quantenmechanische Grundlagen

Dieser Abschnitt ist größtenteils an Referenz [33] angelehnt. Die Grundlage zur quantenchemischen Beschreibung eines Systems ist die stationäre Schrödingergleichung [33, 34]:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Darin bezeichne Ψ die Wellenfunktion des Systems, E den Energieeigenwert und $\mathcal{H}$ den sogenannten Hamiltonoperator. Dieser ist definiert als:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Mit $\hat{T}$ wird der Operator für die kinetische Energie bezeichnet, und $\hat{V}$ bezeichnet den Operator für die potentielle Energie. Das Argument $\mathbf{r}$ stellt dabei den Abstand zwischen den betrachteten Teilchen in Bezug auf die jeweiligen Ortskoordinaten dar. Die Einzelbestandteile des Hamiltonoperators lassen sich nun wie folgt formulieren [35]:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK}. \quad (2.3)$$

$\hat{T}_e$ ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen, $\hat{T}_K$ ist das Analogon für die Kerne, $\hat{V}_{eK}$ stellt die potentielle Energie zwischen Elektronen und Kernen dar, $\hat{V}_{ee}$ ist die potentielle Energie zwischen Elektronen, und $\hat{V}_{KK}$ bezeichnet die potentielle Energie zwischen den Kernen. Eine explizite Formulierung unter Berücksichtigung eines Mehrteilchensystems ergibt nun folgende

2. Theoretischer Hintergrund

Gleichung für den Hamiltonoperator in atomaren Einheiten:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.4)$$

Dabei ist der Laplaceoperator Δ , der auch als ∇^2 und somit als Quadrat des Nablaoperators geschrieben werden kann, folgendermaßen definiert:

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.5)$$

Die Terme $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ und $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ stellen die jeweiligen zweiten partiellen Ableitung nach der jeweiligen Raumrichtung (x, y, z) dar. Die Indizes i und j in Gleichung 2.4 sind die Bezeichnung für die Koordinaten des jeweiligen Elektrons, wobei die Summe bis zur Gesamtanzahl N der Elektronen im System geht. Weiterhin bezeichnen die Indizes A und B die betrachteten Kerne, wobei hier die Summation über alle Kerne M läuft. M_A ist die Kernmasse, und Z_A und Z_B sind die jeweiligen Kernladungszahlen. Außerdem stellt r_{ij} den Abstand zwischen dem Elektron mit der Zuweisung i und dem Elektron mit Zuweisung j dar, wobei r_{iA} den Abstand zwischen einem Elektron am Ort i und dem Kern A bezeichnet. In analoger Weise steht die Beschreibung R_{AB} für den Abstand zwischen dem Kern mit der Bezeichnung A und dem Kern mit Bezeichnung B . Schließlich gibt der Index im Laplaceoperator jeweils an, ob ein Elektron oder der Kern gemeint ist. Unter Ausnutzung der Born-Oppenheimer-Näherung [36], die die Kerne aufgrund der um viele Größenordnungen höheren Masse gegenüber den Elektronen als ortsfest annimmt, kann der elektronische Hamiltonoperator $\mathcal{H}_{el}$ formuliert werde:

$$\mathcal{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

Aus der Perspektive der Elektronen, die sich instantan an die Kernbewegung anpassen, ruht der Kern. Deshalb kann die kinetische Energie der Kerne zu null gesetzt werden. Des weiteren geht die potentielle Energie der Kerne unter-

einander einfach parametrisch in Abhängigkeit vom gegebenen Kernabstand in die Gesamtenergie ein. Damit erfolgt eine Separation der Schrödingergleichung in einen elektronischen und einen kernabhängigen Anteil.

Um die Gesamtwellenfunktion des Systems zu beschreiben, kann ein auf Molekülorbitalen basierender Ansatz (Slaterdeterminante) gewählt werden. Dabei wird die Gesamtwellenfunktion durch eine Kombination von Molekülorbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ angenähert, die wiederum als Summe von Atomorbitalen $\phi_\mu(\mathbf{r})$ beschreibbar sind:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_A \sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \in A}}^n c_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Die Atomorbitale sind am jeweiligen Kern A zentriert, und die Summe läuft von $\mu = 1$ bis n Atomorbitale. Der Ausdruck $c_{\mu i}$ stellt den jeweiligen Mischungskoeffizienten dar. Dieses Verfahren ist auch unter dem Namen *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) bekannt. Die gesuchte Wellenfunktion kann dann über das Variationsprinzip [34] gefunden werden. Dabei korrespondiert die beste Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie. Dementsprechend kann der Erwartungswert des Hamiltonoperators als obere Grenze für die Gesamtenergie aufgefasst werden. Der Erwartungswert berechnet sich dabei nach folgender Vorschrift:

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.8)$$

E_0 ist in diesem Fall die nichtrelativistische Grundzustandsenergie, die angenähert wird. Ψ^* stellt die komplex konjugierte Wellenfunktion dar, und mit $d\tau$ wird die Integration über den gesamten Raum angedeutet. Verkürzt lässt sich dies nach der Bra-Ket-Notation [34] formulieren, wie in Gleichung 2.8 angedeutet. In translationsinvarianten Systemen wird in der Regel allerdings nicht mit Atomorbitalen, sondern mit delokalisierten Funktionen wie ebenen Wellen gearbeitet.

2. Theoretischer Hintergrund

2.2. Dichtefunktionaltheorie

Die quantenchemische Behandlung realer Systeme erfordert Näherungen zur Lösung der Schrödingergleichung, die im allgemeinen nicht exakt gelöst werden kann. Dies ist durch den letzten Term in Gleichung 2.6 bedingt. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist die Dichtefunktionaltheorie, *density functional theory* (DFT). Wie am Namen zu erahnen, nimmt dabei die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ am Ort $\mathbf{r}$ eine zentrale Rolle ein. Diese ist wie folgt definiert:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (2.9)$$

Das Symbol $\mathbf{x}$ steht dabei für Orts- und Spinkoordinaten, und mit f_i wird die Besetzungszahl des Orbitals gekennzeichnet. In diesem Zusammenhang können Orbitale eingeführt werden, um die kinetische Energie eines wechselwirkungsfreien Systems T_0 exakt mit nachfolgender Gleichung zu bestimmen:

$$T_0 = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (2.10)$$

Im Prinzip ist die Dichtefunktionaltheorie exakt. Aufbauend auf dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem [37–39] kann die Wellenfunktion des Grundzustandes als eindeutiges Funktional der Elektronendichte betrachtet werden. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem [37–39] wiederum berücksichtigt das Variationsprinzip, bei dem nicht mehr die Wellenfunktion mit der zugehörigen niedrigsten Energie, sondern die entsprechende Elektronendichte gesucht wird. Das bedeutet, dass die Suche nach der besten Wellenfunktion hierbei durch Bestimmung der Elektronendichte mit zugehöriger niedrigster Energie ersetzt wird. Die Grundzustandsenergie ist demnach als Minimum des Energiefunktionals gegeben, weil die Energie selbst als Funktional der Dichte aufgefasst werden kann. Um ein reales System beschreiben zu können, führten Hohenberg und Kohn ein Referenzsystem von wechselwirkungsfreien Elektronen ein, das allerdings die gleiche Spindichte wie das untersuchte System besitzt. Somit wird aus dem wechselwirkenden System ein nahezu wechselwirkungsfreies

System, in dem das Energiefunktional der Dichte $E\{\rho(\mathbf{r})\}$ wie folgt dargestellt werden kann:

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = T_0\{\rho(\mathbf{r})\} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

Dabei ist $T_0\{\rho(\mathbf{r})\}$ die kinetische Energie eines nichtwechselwirkenden Referenzsystems gleicher Dichte, und $\rho(\mathbf{r}')$ bezeichnet die Elektronendichte am Ort $\mathbf{r}'$. Mit $d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ wird folglich die Integration über die jeweiligen Ortskoordinaten angegeben. Formal kann dieses Integral als abstoßende Coulombwechselwirkung der Ladungsdichten aufgefasst werden. Weiterhin wird mit $E_{\text{XC}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ das Energiefunktional für Austausch und Korrelation bezeichnet, und $v(\mathbf{r})$ beschreibt das attraktive Kernpotential. Der Erfolg der DFT ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die kinetische Energie, die einen großen Teil der Gesamtenergie ausmacht, exakt erfasst wird, wobei die kleineren Beiträge durch Austausch und Korrelation genähert werden. Im Rahmen dieser Formulierung wird die Vielteilchen-Schrödingergleichung durch die Kohn-Sham-Gleichungen ersetzt, die selbstkonsistent in iterativen Zyklen gelöst werden können:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Dabei stellt ϵ_i den jeweiligen Energieeigenwert hinsichtlich des effektiven Einteilchenproblems dar, und das effektive Einteilchen-Potential $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ hat dabei folgende Form:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ ist gegeben durch:

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{XC}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Für das Austausch-Korrelations-Funktional wurden verschiedene Näherungen vorgeschlagen. Eine bedeutende ist die lokale Dichtenäherung, auch *local-density approximation* (LDA) genannt, in der das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ gegeben ist durch:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}\{\rho(\mathbf{r})\} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}\{\rho(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

In dieser Näherung ist $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen im homogenen Elektronengas. Eine weitere häufig verwendete Näherung ist die generalisierte Gradientennäherung *generalized gradient approximation* (GGA). Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ kann dabei folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}\{\rho(\mathbf{r})\} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) F\{\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Dabei wird generell ein Funktional F verwendet, das sowohl die Elektronendichte, als auch die Ortsableitung dieser Dichte $\nabla\rho(\mathbf{r})$ berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wird das häufig verwendete Funktional nach der Formulierung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [40] benutzt. Methodisch gesehen wird dieses Funktional nach Anwendung von Bedingungen erhalten, die auch für das exakte Funktional gelten müssen, wobei das PBE-Funktional [40] zum Typ der GGA-Funktionale gehört. Modernere Ansätze nutzen erweiterte Funktionale wie meta-GGA [41] (Berücksichtigung der kinetischen Energiedichte [42]) oder Hybrid-meta-GGA [43] (anteilige Beimischung der Austauschenergie aus der Hartree-Fock-Theorie [43]).

2.3. Dispersionskorrekturen

Obwohl der Erfolg der DFT unbestritten ist, ergeben sich doch einige Schwierigkeiten in Bezug auf die Behandlung von Dispersionswechselwirkungen. Solche Kräfte (beispielsweise nach London [44]) entstehen aus der Vakuumfluktuation, also aus dem Nichts, und zwar in Raumbereichen mit verschwindender Elektronendichte. Also können die üblichen Formulierungen der DFT diese prinzipiell nicht korrekt wiedergeben. Deshalb bietet sich eine zusätzliche Beschreibung durch Hinzunahme von Dispersionskorrekturen an, die die Probleme der DFT in diesem Bereich verringern. In dieser Arbeit wird hauptsächlich die D3-Korrektur von Grimme [3, 4] in Kombination mit Becke-Johnson-Dämpfung (BJ) [45–47] in der Form einer modifizierten London-Formel verwendet [48]. Diese wird im folgenden kombiniert als D3(BJ)-Korrektur bezeichnet. Diese Dispersionsenergie $E_{\text{Disp}}^{\text{D3(BJ)}}$ wird nach folgender Rechenvorschrift *a posteriori* zum iterativen Zyklus hinzugefügt [4]:

$$E_{\text{Disp}}^{\text{D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^6 + [f(R_{\text{AB}}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^8 + [f(R_{\text{AB}}^0)]^8}, \quad (2.17)$$

mit

$$f(R_{\text{AB}}^0) = a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2. \quad (2.18)$$

Darin bezeichnen s_6 und s_8 globale Skalierungsfaktoren der jeweiligen Ordnung, C_6^{AB} und C_8^{AB} sind analog dazu mittlere Dispersionskoeffizienten für das Atompaar AB , wobei R_{AB}^6 und R_{AB}^8 Abschneidekriterien für den Abstand des Atompaars unter Betrachtung für die jeweilige Ordnung darstellen. Die mittleren Dispersionskoeffizienten sind dabei mit den Polarisierbarkeiten und Ionisationspotentialen der jeweiligen Atome verknüpft [48]. Schließlich wird eine im Abschneidekriterium R_{AB}^0 lineare Funktion $f(R_{\text{AB}}^0)$ definiert, die a_1 und a_2 als freie Fitparameter [4] nach Becke und Johnson [45–47] enthält. Weitere häufig verwendete Dispersionskorrekturen sind die Methode nach Tkatchenko und Scheffler (TS) [49, 50] und die Vorläufermethode zur D3-Korrektur, die D2-Methode nach Grimme [48].

2. Theoretischer Hintergrund

2.4. Besonderheiten im Festkörper

Die inhärente Struktur von Festkörpern bedingt eine vom molekularen Fall abweichende Behandlung, wenngleich sich der mathematische Apparat prinzipiell nicht unterscheidet. Im folgenden sollen nun die Besonderheiten im Festkörper dargestellt werden. Die Translationsinvarianz idealisierter und periodisch ausgedehnter Festkörper entspricht einem Potential der Elektronen, das folgender Beziehung genügt:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \equiv V(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Somit sind das Potential $V(\mathbf{r})$ und ein Potential am Ort $\mathbf{r} + \mathbf{T}$ identisch, wobei $\mathbf{T}$ einen Gittervektor darstellt. Eine Verschiebung um einen Gittervektor führt damit zu einem sich selbst reproduzierenden Potential. In jeder Elementarzelle wiederholt sich das Strukturmotiv, weswegen das Potential auch dieser Translationsinvarianz folgen muss. In diesem Zusammenhang kann das Bloch-Theorem formuliert werden:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Dieses besagt, dass eine Wellenfunktion ψ , die der Schrödingergleichung genügt, unter Translation um einen Gittervektor $\mathbf{T}$ für einen gegebenen Vektor $\mathbf{k}$ sich selbst reproduziert, multipliziert mit einem Phasenfaktor. Dabei wird die neue Quantenzahl $\mathbf{k}$ eingeführt. Diese besitzt die Dimension einer reziproken Länge und sorgt dafür, dass sich die Wellenfunktion im Festkörper symmetrieadaptiert zum unendlichen System unter Betrachtung verhält. Dementsprechend kann an dieser Stelle auch das Konzept des reziproken Raums eingeführt werden. Diese $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit ist eine Folge des periodischen Aufbaus von Festkörpern. Statt Molekülorbitalen wird in diesem Zusammenhang von Kristallorbitalen gesprochen, die im Gegensatz zur molekularen Wellenfunktion eine $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit aufweisen. Der Wertebereich dieser Quantenzahl ist aufgrund der Periodizität allerdings beschränkt, gemäß:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.21)$$

Dabei stellt a den jeweiligen Gitterparameter im dreidimensionalen Fall dar. Die möglichen Werte können aus den periodischen Randbedingungen, die nach Born und von Kármán [33] aufgestellt werden, abgeleitet werden. Weiterhin sorgt das Theorem von Kramers [33] dafür, dass, unter der Voraussetzung des gleichen Betrags von k , die zur Wellenfunktion gehörenden Energieeigenwerte für positives und negatives k entartet sind. Üblicherweise wird der Wertebereich von k auf $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ verkürzt, und der so entstandene Abschnitt im reziproken Raum wird als Brillouin-Zone bezeichnet. Die erste Brillouin-Zone kann dabei als Elementarzelle im reziproken Raum verstanden werden. Um nun reale Berechnungen durchführen zu können, muss der reziproke Raum an diskreten Punkten abgetastet werden, wobei die Anzahl dieser k -Punkte je nach Ressourcen und Fragestellung angepasst werden muss. Eine größere Anzahl von k -Punkten ermöglicht dabei eine höhere Genauigkeit bei der Berechnung. Im Hinblick auf den LCAO-Ansatz lassen sich die Kristallorbitale analog durch eine Entwicklung als Summe von Atomorbitalen beschreiben:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j \phi_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \equiv \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \phi_j. \quad (2.22)$$

Damit wird das Kristallorbital als Summe von Atomorbitalen ϕ_j mit dem jeweiligen Ort $\mathbf{r}_j$ geschrieben, die mit Mischungskoeffizienten gewichtet werden, die dem Bloch-Exponentialterm entsprechen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.5. Basissatz und Pseudopotentiale

Die bereits angesprochene Translationsinvarianz legt die Verwendung von ebenen Wellen als Basisfunktionen nahe. Hierbei wird das Kristallorbital als eine Linearkombination von ebenen Wellen entwickelt:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}. \quad (2.23)$$

Hierbei beschreibt $\mathbf{K}$ einen reziproken Gittervektor, und c_n stellt die jeweiligen Mischungskoeffizienten dar. Der Vorteil in der Verwendung von ebenen Wellen als Basissatz ist die einfache mathematische Handhabung.

Bei der Wahl des Potentials hingegen ergeben sich im Festkörper einige rechen-technische Probleme. In Kernnähe oszilliert die Wellenfunktion des Elektrons stark, was einer hohen kinetischen Energie gleichkommt. Dementsprechend würde sich die Größe des Basissatzes bei expliziter Berücksichtigung dieser Elektronen extrem vergrößern, weil das Abschneidekriterium der ebenen Wellen sehr hoch angesetzt werden müsste, um die hohe Energie zu berücksichtigen. Dieses Kriterium wird so gesetzt, dass nur Koeffizienten auftreten, die der Regel $E \leq (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2$ gemäß Gleichung 2.23 gehorchen. In der vorliegenden Arbeit wird durchgängig ein Abschneidekriterium von 500 eV verwendet. Um nun den Rechenaufwand moderat halten zu können, werden sogenannte Pseudopotentiale eingeführt, wobei das zugrundeliegende Potential modifiziert wird, sodass die kernnahen Elektronen effektiv vernachlässigt werden. Das reale und starke Kern-Elektron-Potential wird durch ein deutlich schwächeres Pseudopotential ersetzt. Dies kann folgendermaßen begründet werden: Die Valenzelektronen spüren zwar das durch die kernnahen Elektronen abgeschirmte Potential als attraktive Wechselwirkung, werden aber gleichzeitig durch das Pauli-Verbot von den kernnahen Elektronen abgestoßen. In diesem Zusammenhang sind die Valenzorbitale und kernnahen Orbitale orthogonal zueinander. Anziehung und Abstoßung heben sich praktisch auf, es resultiert ein schwaches Pseudopotential [33]. Mathematisch ausgedrückt kann die Forderung, dass jedes Orbital sein eigenes richtiges Pseudopotential $v_{\text{pseudo}}(r)$ als

Funktion vom Abstand r spürt, so formuliert werden:

$$v_{\text{pseudo}}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} v_l(r) \mathcal{P}_l. \quad (2.24)$$

Dabei ist $\mathcal{P}_l$ ein Projektionsoperator für den jeweiligen Bahndrehimpuls l , der die unterschiedlichen Orbitale berücksichtigt und ihnen das jeweilige Potential $v_l(r)$ zuweist. Moderne Ansätze für Pseudopotentiale [51] nutzen beispielsweise die sogenannte *projector augmented-wave*-Methode (PAW) von Blöchl [52], wobei der *augmentation* Teil für die Erweiterung der kernnahen Funktion durch ebene Wellen im äußeren Bereich steht. Dabei wird das Pseudopotential instantan an die elektronische Umgebung angepasst, um Transferprobleme zu umgehen. Im Prinzip ist die PAW-Methode [52] eine Allelektron-Methode, und das Pseudopotential wird nur als Hilfsgröße benutzt. Die wahre Wellenfunktion mit ihrer Knotenstruktur wird auf Hilfswellenfunktionen transformiert, die der schnell konvergierenden Entwicklung nach ebenen Wellen unterliegen. Der rechentechnische Vorteil wird allerdings mit dem Verlust der Information kernnaher Wellenfunktionen erkauft. Außerdem wird die chemische Bindungsinterpretation durch solch einen Ansatz erschwert, sodass diese Information durch Nachbearbeitung [53–58] wieder erzeugt werden müssen, wenn solch eine chemische Interpretation gefordert ist.

2. Theoretischer Hintergrund

2.6. Phononen und Gitterdynamik

Dieser Abschnitt basiert zum großen Teil auf der Darstellung in Referenz [29]. Die kollektive Gitterschwingung, die das Phonon als „Teilchen“ einführt [29], kann zunächst über klassische Bewegungsgleichungen beschrieben werden:

$$m(\kappa)\ddot{\mathbf{u}}(\kappa l, t) = -\sum_{\kappa' l'} \Phi \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix} \mathbf{u}(\kappa' l', t). \quad (2.25)$$

Mit $m(\kappa)$ wird die Masse des Atoms κ bezeichnet, $\ddot{\mathbf{u}}(\kappa l, t)$ stellt die zweite zeitliche Ableitung der Auslenkung des Atoms κ in der Elementarzelle l mit der Zeit t dar, $\Phi \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix}$ ist die Kraftkonstantenmatrix, wobei analog κ' das jeweilige Atom und l' eine betrachtete Elementarzellen beschreiben. Die harmonische potentielle Energie des Kristalls V ist in diesem Zusammenhang gegeben über:

$$2V = \sum_{kl\alpha} \sum_{\kappa' l' \alpha'} \phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix} u_{\alpha}(\kappa l) u_{\alpha'}(\kappa' l'). \quad (2.26)$$

Hierbei beschreibt die Kraftkonstante $-\phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix}$ die Kraft, die auf ein Atom κ in der Elementarzelle l in der Raumrichtung α wirkt, wenn ein Atom κ' in Elementarzelle l' in Richtung α' ausgelenkt wird. Diese Auslenkung ist durch $u_{\alpha'}(\kappa' l')$ gegeben. In dieser Arbeit werden die benötigten Kräfte nach dem Verfahren der endlichen Auslenkungen erhalten. Dabei werden die Kräfte mittels der Kombination von DFT und Hellmann-Feynman-Theorem [59, 60] erhalten. Darauf aufbauend werden dann die Kraftkonstanten prinzipiell nach der Parlinski-Li-Kawazoe-Methode ermittelt [61]. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich folgende Rechenanweisung für die Kraftkonstanten:

$$\phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ l & l' \end{pmatrix} = -\frac{\partial F_{\alpha'}(\kappa' l')}{\partial r_{\alpha}(\kappa l)} = -\frac{F_{\alpha'}(\kappa' l', \Delta r_{\alpha}(\kappa l)) - F_{\alpha'}(\kappa' l')}{\Delta r_{\alpha}(\kappa l)}. \quad (2.27)$$

Die Ableitung der auf das Atom κ' in Elementarzelle l' wirkenden Kraft $F_{\alpha'}(\kappa'l')$ nach dem Ort $r_{\alpha}(\kappa l)$ kann über die endliche Auslenkung $\Delta r_{\alpha}(\kappa l)$ erhalten werden. Ein alternativer Zugang besteht beispielsweise in einer störungstheoretischen Betrachtung [62]. Diese Methode ist allerdings sehr zeitintensiv und wird deshalb in dieser Arbeit nicht verwendet. Unter Berücksichtigung der gesuchten Schwingungsfrequenzen ω , lässt sich nun eine kompakte Matrixgleichung formulieren:

$$\omega^2 \mathbf{U} = \mathbf{D} \mathbf{U}. \quad (2.28)$$

Darin bezeichnet $\mathbf{U}$ die massegewogene Matrix der Amplituden der Auslenkungen der Atome für alle Schwingungsmoden, und $\mathbf{D}$ ist die sogenannte dynamische Matrix. Die massegewogene Matrix ist definiert als:

$$\mathbf{U} = \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{U}_0. \quad (2.29)$$

Dabei ist $\mathbf{m}$ die Massematrix mit den Massen der Atome als Diagonalelemente. Die Matrix $\mathbf{U}_0$ ist analog zu $\mathbf{U}$ die nicht massegewogene Matrix der Amplituden der Auslenkungen der Atome. Die Matrix $\mathbf{U}_0$ ist aus den einzelnen Elementen der Schwingungsvektoren ($U_1(1|\mathbf{q})$ bis $U_3(n|\mathbf{q})$) zusammengesetzt. Dabei ist $\mathbf{q}$ der Wellenvektor der Schwingungsmode, und die Raumrichtung ist mit dem Subskript (1, 2, 3) gekennzeichnet. Die Zahl im Argument des Vektors wiederum bezeichnet das jeweilige Atom, wobei die Gesamtanzahl der Atome mit n gekennzeichnet wird. Die dynamische Matrix $\mathbf{D}$ wiederum wird folgendermaßen aufgestellt:

$$\mathbf{D} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{D}_0 \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.30)$$

Hierbei ist $\mathbf{D}_0$ die nicht massegewogene dynamische Matrix. Ein einzelnes Element dieser Matrix ist gegeben durch:

$$D_{0\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \kappa & \kappa' \\ 0 & l' \end{pmatrix} e^{[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(\kappa'l') - \mathbf{r}(\kappa 0))]}. \quad (2.31)$$

2. Theoretischer Hintergrund

Darin bezeichnet $\mathbf{r}(\kappa'l')$ die Gleichgewichtsposition des entsprechenden Atoms in der betrachteten Elementarzelle. Diese Matrix ist hermitesch und besitzt dadurch die nachfolgende mathematische Eigenschaft:

$$\mathbf{D} = (\mathbf{D}^*)^T. \quad (2.32)$$

Darin bezeichnet T eine Transposition, und $\mathbf{D}^*$ stellt die komplexe Konjugation der Matrix dar. In diesem Zusammenhang lassen sich die Eigenvektoren $\mathbf{e}(j\mathbf{q})$ der massegewogene dynamischen Matrix aufstellen, die analog zu $\mathbf{U}_0$ mithilfe der Elemente $e_1(1|j\mathbf{q})$ bis $e_3(n|j\mathbf{q})$ konstruiert werden. Hierbei kennzeichnet j zusätzlich den Zweig der Phononendispersion. Außerdem gilt generell die Orthonormierungsbedingung für die Eigenvektoren:

$$\sum_{\alpha\kappa} e_{\alpha}^*(\kappa|j\mathbf{q}) e_{\alpha}(\kappa|j'\mathbf{q}) = \delta_{jj'}. \quad (2.33)$$

In diesem Fall steht j' für einen weiteren Zweig der Phononendispersion, und $\delta_{jj'}$ bezeichnet das Kronecker-Delta. Insgesamt kann jetzt die allgemeine Matrix-Eigenwertgleichung formuliert werden:

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) \mathbf{e}(j\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{e}(j\mathbf{q}). \quad (2.34)$$

Ist die Amplitude der atomaren Auslenkungen gefragt, kann folgende Beziehung zwischen den Elementen der nicht massegewogene Matrix und den Eigenvektoren aufgestellt werden:

$$\mathbf{U}_0(j\mathbf{q}) = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}(j\mathbf{q}) = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} |A(j\mathbf{q})| \mathbf{e}(j\mathbf{q}). \quad (2.35)$$

Die Größe $|A(j\mathbf{q})|$ bezeichnet die Amplitude der Anregung in Bezug auf den Phononenzweig und den Wellenvektor, die in folgender Beziehung auftritt:

$$E_j(\mathbf{q}) = N\omega_j^2(\mathbf{q}) |A(j\mathbf{q})|^2. \quad (2.36)$$

Darin steht $E_j(\mathbf{q})$ für die mittlere Energie der Schwingungsmode, und N kennzeichnet die Anzahl der Elementarzellen. Die Energie wiederum ist gegeben durch:

$$E_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \right]. \quad (2.37)$$

Die Größe $\hbar$ steht für das Plancksche Wirkungsquantum, k_B steht für die Boltzmann-Konstante, und T bezeichnet die Temperatur. In diesem Zusammenhang kann auch die Bose-Einstein-Statistik eingeführt werden, die als Term ein Bestandteil der vorhergehenden Gleichung ist:

$$\langle n(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T} - 1}. \quad (2.38)$$

Dabei steht die Bezeichnung $\langle n(\mathbf{q}) \rangle$ für die mittlere Anzahl der Phononen im Zustand $\mathbf{q}$. Schließlich ist die allgemeine Lösung für die gesuchte Auslenkung beschrieben durch:

$$\mathbf{u}(\kappa l, t) = (Nm(\kappa))^{-\frac{1}{2}} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}(\kappa|j\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\kappa l) - \omega_j(\mathbf{q})t)}. \quad (2.39)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Auslenkungsmatrix in kartesischen Koordinaten $\mathbf{U}_{\text{kart}}(\kappa)$ definiert ist über:

$$\mathbf{U}_{\text{kart}}(\kappa) = \langle \mathbf{u}(\kappa) (\mathbf{u}(\kappa))^T \rangle. \quad (2.40)$$

Das Einsetzen der benötigten Größen ergibt:

$$\mathbf{U}_{\text{kart}}(\kappa) = \frac{1}{Nm(\kappa)} \sum_{j\mathbf{q}} \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right) \mathbf{e}(\kappa|j\mathbf{q}) (\mathbf{e}^*(\kappa|j\mathbf{q}))^T. \quad (2.41)$$

Damit können nun die Amplituden der Schwingung im kartesischen Koordinatensystem erhalten werden. Diese Größe ist für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung. Typischerweise wird $\mathbf{U}_{\text{kart}}$ als Ellipsoid dargestellt. Es gilt [29]:

$$\mathbf{x}^T \mathbf{U}_{\text{kart}}^{-1} \mathbf{x} = k^2. \quad (2.42)$$

2. Theoretischer Hintergrund

Hierbei bezeichnet $\mathbf{x}$ einen Vektor der Lösungsmenge, $\mathbf{U}_{\text{kart}}^{-1}$ stellt die inverse Matrix der Auslenkungen dar, und k ist eine frei wählbare Konstante. Je nach Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte kann dieser Parameter angepasst werden. Üblicherweise werden die Ellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% [63] oder 90% [14] dargestellt. Diese Formel beschreibt also eine Isofläche für alle Vektoren, die dieser Gleichung genügen:

$$\rho(\mathbf{x}) = \left(\frac{\det \mathbf{U}_{\text{kart}}^{-1}}{8\pi^3} \right) e^{-\frac{1}{2}k^2}. \quad (2.43)$$

Darin beschreibt $\det$ die Determinante der Matrix.

2.7. Mathematische Beschreibung der anisotropen Auslenkungsparameter

Anisotrope Auslenkungsparameter lassen sich auf verschiedene Weise mathematisch formulieren [2]. Die Umrechnung der anisotropen Auslenkungsparameter zwischen verschiedenen Koordinatensystemen erfolgt dabei über die jeweiligen Matrixmultiplikationen. Deshalb soll hier ein Überblick über die möglichen Definitionen und Darstellungsformen gegeben werden [2].

Ausgehend von der kristallographischen Sichtweise wird der Effekt der anisotropen Auslenkungsparameter im Debye-Waller-Faktor $T(\mathbf{h})$ sichtbar:

$$T(\mathbf{h}) = e^{-2\pi^2 \mathbf{h}^T \mathbf{U}^{(*)} \mathbf{h}}. \quad (2.44)$$

Die Elemente der Matrix $\mathbf{U}^{(*)}$ sind dabei die dimensionslosen mittleren quadratischen Auslenkungen. Mit $\mathbf{h}$ wird ein Vektor bezeichnet, der die Millerschen Indizes eines Bragg-Reflexes enthält [2]. Um Verwirrungen mit der komplexen Konjugation zu vermeiden, wird das Symbol $*$ in Klammern geschrieben. Ausgehend von dieser Größe führen Tensortransformationen zu den weiteren Darstellungsformen. So ist beispielsweise die Transformation in das kartesische Koordinatensystem gegeben durch:

$$\mathbf{U}_{\text{kart}} = \mathbf{M} \mathbf{U}^{(*)} \mathbf{M}^T. \quad (2.45)$$

Die Matrix $\mathbf{M}$ ist eine Orthogonalisierungsmatrix, die eine Transformation von gebrochenen Koordinaten auf kartesische Koordinaten ermöglicht. Weiterhin kann der Tensor der anisotropen Auslenkungen gemäß der Konvention im *Crystallographic Information File* (CIF) als $\mathbf{U}_{\text{cif}}$ aufgestellt werden:

$$\mathbf{U}_{\text{cif}} = \mathbf{N}^{-1} \mathbf{U}^{(*)} (\mathbf{N}^{-1})^T. \quad (2.46)$$

Alternativ formuliert ergibt sich folgende Beziehung:

$$\mathbf{U}^{(*)} = \mathbf{N} \mathbf{U}_{\text{cif}} \mathbf{N}^T. \quad (2.47)$$

2. Theoretischer Hintergrund

Dabei ist $\mathbf{N}$ definiert als:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} a^{(*)} & 0 & 0 \\ 0 & b^{(*)} & 0 \\ 0 & 0 & c^{(*)} \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Die Einträge in den Diagonalen ($a^{(*)}$, $b^{(*)}$ und $c^{(*)}$) sind die Längen der Basisvektoren des kristallographischen reziproken Gitters. Da verschiedene Darstellungsformen im kristallographischen Kontext auftreten können, sollen noch weitere mögliche Formulierungen vorgestellt werden. Eine mögliche Definition β ist nachfolgend gegeben durch:

$$\beta = 2\pi^2 \mathbf{U}^{(*)}. \quad (2.49)$$

Schließlich ist eine Darstellung einer Auslenkungsmatrix beliebiger Definition U durch die Matrix B gegeben:

$$B = 8\pi^2 U. \quad (2.50)$$

Generell lässt sich in Anlehnung an eine isotrope Auslenkung $\mathbf{U}_{\text{iso}}$ der äquivalente isotrope Wert der Auslenkung $\mathbf{U}_{\text{eq}}$ über den Mittelwert der Hauptachsenkomponenten (U_1 , U_2 und U_3) einer anisotropen Auslenkungsmatrix in kartesischen Koordinaten ermitteln [2]:

$$\mathbf{U}_{\text{eq}} = \frac{U_1 + U_2 + U_3}{3}. \quad (2.51)$$

Die Hauptachsenkomponenten wiederum können nach ihrer Größe sortiert werden. Die größte Komponente erhält die Bezeichnung U_{max} , und die kleinste Komponente wird als U_{min} bezeichnet. Die dazwischenliegende Hauptachsenkomponente ist dementsprechend U_{med} .

2.8. Thermodynamik und Quasiharmonische Näherung

Zusätzlich zur Berechnung der anisotropen Auslenkungsparameter lassen sich auch thermodynamische Größen über Phononenrechnungen ermitteln. Eine zentrale Größe ist dabei die Gibbs-Energie $G(p, T)$ in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur. Um zu dieser zu gelangen, wird erst einmal die harmonische Phononenenergie E_{ph} betrachtet [64]:

$$E_{ph} = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega(\mathbf{q}j) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q}j)/k_B T) - 1} \right]. \quad (2.52)$$

Über eine mathematische Beziehung lässt sich nun daraus die freie harmonische Phononenenergie A_{ph} bestimmen [64]:

$$A_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} \hbar\omega(\mathbf{q}j) + k_B T \sum_{\mathbf{q}j} \ln \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}j)}{k_B T}} \right]. \quad (2.53)$$

Diese Größe ist ein wichtiger Bestandteil der freien Energie $A(V, T)$, die gegeben ist über [64]:

$$A(\mathbf{V}, T) = E_0(\mathbf{V}) + A_{ph}(\mathbf{V}, T) + \Delta A_{el}(\mathbf{V}, T) + A_{konf}(T) + A_{vib}^{anh}(\mathbf{V}, T). \quad (2.54)$$

Darin ist $E_0(\mathbf{V})$ die Energie im elektronischen Grundzustand in Abhängigkeit vom Volumen $\mathbf{V}$ der Elementarzelle, die im vorliegenden Fall mithilfe der DFT erhalten wird. Es müssen aber noch kleinere Korrekturterme zur exakten Bestimmung eingeführt werden. So kann die Änderung der freien elektronischen Energie durch elektronische Anregung $\Delta A_{el}(\mathbf{V}, T)$ berücksichtigt werden, die vor allem bei Systemen mit kleiner Bandlücke relevant ist. Außerdem ist der Konfigurationsterm $A_{konf}(T)$ bei Systemen mit statistischer Besetzung zu beachten. Schließlich müsste noch der anharmonische Anteil der freien Schwingungsenergie $A_{vib}^{anh}(\mathbf{V}, T)$ berücksichtigt werden [64]. Bei den niedrigen in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen kann dieser Effekt allerdings in guter Näherung vernachlässigt werden. Somit ist die freie Energie

näherungsweise gegeben durch [65]:

$$A(\mathbf{V}, T) = E_0(\mathbf{V}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega(\mathbf{q}j) + k_B T \sum_{\mathbf{q}j} \ln \left[1 - e^{\frac{-\hbar \omega(\mathbf{q}j)}{k_B T}} \right]. \quad (2.55)$$

Aufbauend auf diesem Ergebnis ist an dieser Stelle nun die gesuchte Gibbs-Energie $G(p, T)$ zugänglich [64]:

$$G(p, T) = A(\mathbf{V}, T) + pV = A(\mathbf{V}, T) - \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{V}} \right)_T \mathbf{V}. \quad (2.56)$$

Mithilfe einfacher Umrechnungen können anschließend direkt auch die Entropie und die Wärmekapazität des jeweiligen Systems erhalten werden [64]. Anschließend an die vorgestellten thermodynamischen Überlegungen wird an dieser Stelle die quasiharmonische Näherung [22–25] eingeführt. Diese enthält zusätzlich zur harmonischen Näherung den Temperatureinfluss auf das Volumen der Elementarzelle. Üblicherweise kommt es bei steigender Temperatur zur Volumenaufweitung. Diese Aufweitung kann theoretisch vorhergesagt werden. Unter Berücksichtigung des angepassten Volumens bei der gegebenen Temperatur wird im Anschluss wieder eine harmonische Näherung durchgeführt. Die freie Energie als Funktion von Temperatur und Volumen muss demnach für jede Temperatur bezüglich des Volumens minimiert werden.

Dies wird praktisch so umgesetzt, dass für verschiedene Schrumpfungen und Aufweitungen des Volumens die jeweilige elektronische Energie des Grundzustandes bestimmt wird [22]. Dabei wird das Volumen konstant gehalten und die Struktur unter diesen Vorgaben relaxiert. Dies ergibt Energie-Volumen-Kurven in Bezug auf $E_0(\mathbf{V})$. Im Anschluss wird durch Hinzunahme der Ergebnisse aus Phononenrechnungen die freie Energie ermittelt [64]. Diese kann dann beispielsweise an die Vinet-Zustandsgleichung [66] angepasst werden. Damit kann das minimale Zellvolumen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

3. METHODENTEIL

Im weiteren Verlauf werden die theoretischen Methoden und die Vorgehensweise bei der Datenverarbeitung vorgestellt.

3.1. Theoretische Methoden

Alle auf der DFT basierenden Berechnungen der Elektronenstruktur wurden in dieser Arbeit mit dem Programmpaket *Vienna ab initio simulation package* (VASP 5.4.1 und 5.4.4) [67–70] durchgeführt. Dabei wurde das PBE-Funktional [40] gemeinsam mit der PAW-Methode [52] verwendet. Zusätzlich wurde die D₃-Dispersionskorrektur von Grimme und Mitarbeitern [3, 4] in Verbindung mit der Dämpfungsfunktion von Becke und Johnson [45–47] angewendet, um van-der-Waals-Wechselwirkungen Rechnung zu tragen. Das Abschneidekriterium für die kinetische Energie der Entwicklung nach ebenen Wellen betrug dabei 500 eV. Die gegebenen Systeme wurden alle unter einem Konvergenzkriterium von 10^{-6} eV bezüglich der strukturellen Relaxation optimiert. Für die elektronischen Schritte wurde ein Kriterium von 10^{-8} eV angesetzt. Nachdem die Konvergenz im Hinblick auf die k -Punkte getestet wurde, wurden Superzellen aus den relaxierten Strukturen mithilfe des Programms Phonopy [65, 71] erstellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass alle Gitterparameter zumindest etwa 15 Å betragen. Die anschließenden Phononenrechnungen wurden hinsichtlich der phononischen Zustandsdichte, die durch Integration der Phononendispersion im reziproken Raum erhalten wird [64], und der thermischen Auslenkungen, so wie sie in Phonopy implementiert sind [11], mit einem jeweils dem System entsprechenden q -Punkt-Gitter durchgeführt. Die entsprechenden Gitter sind in nachfolgender Tabelle für alle in dieser Arbeit

untersuchten Moleküle angegeben.

Tabelle 3.1. Auflistung der q -Punkt-Gitter für alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle.

Molekül	q -Punkt-Gitter
$\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2$ (I-py = 3-Iodpyridin)	$70 \times 40 \times 35$
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	$61 \times 61 \times 71$
$\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{OH}_2)_2$ (gly = Glycinato)	$62 \times 66 \times 58$
(<i>R</i>)-(Acetylacetonato- $\kappa^2 O, O'$)[2-(1-Aminoethyl)phenyl- $\kappa^2 C^1, N$]Palladium(II)	$49 \times 49 \times 42$
3-Nitrobenzylchlorid	$27 \times 62 \times 22$
3-Nitrobenzylbromid	$27 \times 62 \times 22$
<i>R,R</i> -Weinsäure	$65 \times 65 \times 61$

Weiterhin wurde ein Abschneidekriterium für die Frequenzen unterhalb von 0.1 THz verwendet, sodass diese niedrigen Frequenzen nicht bei der Evaluierung berücksichtigt wurden. Für die endliche Auslenkung in den Superzellen [61] wurde ein Wert von 0.01 Å angesetzt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Berechnungen der Kräfte in den Superzellen aufgrund der Größe nur am Γ -Punkt durchgeführt wurden. Die Umrechnung vom kristallographischen Koordinatensystem in das kartesische Koordinatensystem [2] wurde dabei mittels eines im Arbeitskreis angefertigten MATLAB®-Programms [72] mit der Bezeichnung Molecular Toolbox [73] vorgenommen. Weiterhin wurde dieses Programm [73] auch zur Auswertung der kartesischen Abweichung (*root mean square of cartesian displacements*) (RMS-Werte) verwendet [74].

Des weiteren wurde in Abschnitt 4.2 und 4.3 zusätzlich noch die quasi-harmonische Näherung [22–25] verwendet. Dabei wurde das Zellvolumen in inkrementellen Schritten mit einer Schrittbreite von 0.01 geschrumpft oder aufgeweitet. Der abgedeckte Bereich entsprach Skalierungsfaktoren des Volumens von 0.96 bis 1.04. Die nachfolgenden Phononenrechnungen verliefen nach dem bereits dargestellten Schema. Nach der Berechnung der thermodyna-

mischen Kenngrößen wurde die Vinet-Zustandsgleichung [66] nach der Implementierung in Phonopy [65, 71] verwendet, um die thermische Ausdehnung vorherzusagen. Eine abschließende harmonische Phononenrechnung unter Berücksichtigung des vergrößerten Volumens lieferte schließlich die gewünschten quasiharmonischen [22–25] Ergebnisse.

3.2. Datenverarbeitung

Die Verarbeitung der jeweiligen CIFs in das zur quantenchemischen Berechnung benötigte Format wurde mit dem Programm VESTA [75] bzw. wxDragon [76] durchgeführt.

Die Darstellung der Schwingungsrichtung durch Pfeile wurde mit einer Kombination der Programme Mercury [77], Adobe Illustrator [78] und Inkscape [79] vorgenommen. Die richtige Position wurde durch Pseudoatome in Mercury [77] gewährleistet, wohingegen die Färbung und die Pfeile in der Nachbearbeitung mittels Adobe Illustrator [78] bzw. Inkscape [79] eingefügt wurde.

Die Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden wurden mit einem dafür angefertigten Python-Programm [80] ermittelt.

4. EVALUIERUNG DER THERMISCHEN ELLIPSOIDE IN DER HARMONISCHEN NÄHERUNG

4.1. *Räumliche Orientierung der thermischen Ellipsoide*

Dieser Abschnitt wurde bereits in Referenz [32] veröffentlicht und für diese Arbeit angepasst. Die experimentellen Daten und Messungen stammen von der Gruppe um Prof. Englert. Weiterhin war Dr. Janine George an der technischen Umsetzung des hier verwendeten Programmcodes zur Bestimmung der Winkel zwischen den Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden beteiligt.

4.1.1. *Einleitung*

Die Relevanz der Atombewegung in Festkörpern ist schon seit den Anfängen der Beugungsexperimente bekannt [5]. So verknüpfte beispielsweise Cruickshank [1, 81] atomare Auslenkungen mit der Bewegung von Molekülen, und Hirshfeld postulierte das Konzept der starren Bindung [7]. Die Bestimmung der ADPs mit theoretischen Methoden ist dabei ein Ansatz, der in den letzten Jahren erfreuliche Ergebnisse hervorbrachte [11–14, 17, 82–87]. So ein Zugang über DFT-Rechnungen oder auch eine Kombination von DFT und Festkörper-NMR [88] kann wertvolle Hilfestellungen für die molekulare Kristallographie liefern.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, wie die Qualität der ADPs in Bezug auf das Experiment quantitativ gefasst werden kann. Dabei wird eine Alternative zum *similarity index* S_{12} [28] gesucht, der nicht immer eindeutig ist. Darüber hinaus sollte solch ein Kriterium unterscheiden können,

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

ob eine schlechte Übereinstimmung durch unterschiedliche Amplituden oder ungleiches Schwingungsverhalten hervorgerufen wird. Dabei charakterisiert das Verhältnis der Hauptachsen die Form des Ellipsoids. Flache bzw. schalenförmige Ellipsoide werden als oblat bezeichnet, wohingegen langgestreckte zigarrenförmige Ellipsoide als prolat betitelt werden.

Die hier vorgeschlagene Analyse der Schwingungsrichtungen geschieht teilweise an drei molekularen Fallbeispielen, $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin) bezeichnet mit **1**, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$, gekennzeichnet mit **2** und $[\text{Ni}(\text{gly})_2](\text{OH}_2)_2$ (gly = Glycinato), betitelt mit **3**. Die Strukturformeln und dazugehörigen Kristallstrukturen sind in folgender Abbildung 4.1 dargestellt.

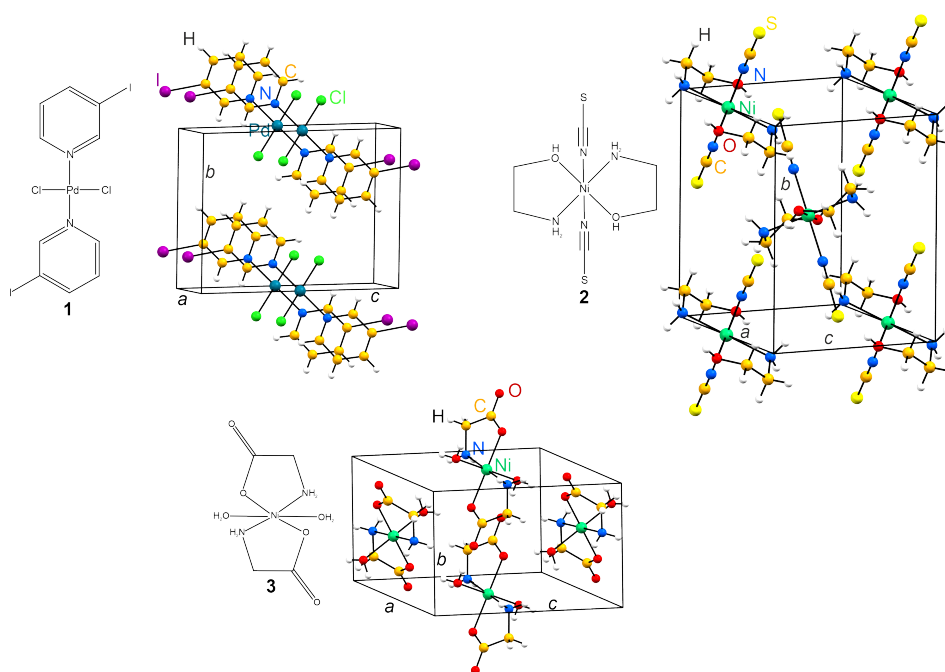


Abbildung 4.1. Strukturformel (links) und Kristallstruktur bei 100 K (rechts) für die Verbindungen **1**, **2** und **3**. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 *Royal Society of Chemistry*.

Nach Einführung der Testsysteme soll an dieser Stelle noch der mathematische Ansatz vorgestellt werden.

Um die Winkel zwischen den Hauptachsen der Ellipsoide zu erhalten, müssen die Eigenvektoren der inversen Auslenkungsmatrix in kartesischen Koordinaten (Gleichung 2.42) ermittelt werden. Die Eigenvektoren definieren dabei die Richtung der Hauptachsen, wohingegen die Eigenwerte mit der Länge der Halbachsen verknüpft sind. Die Beziehung ist gegeben über:

$$e_\beta = \frac{1}{\beta^2}. \quad (4.1)$$

Die Eigenwerte e_β mit der jeweiligen Hauptachse $\beta = a, b$ oder c stehen somit in einer inversen Beziehung zur Länge der Hauptachse β .

Sind die Eigenvektoren berechnet, lässt sich daraus der Winkel zwischen theoretischen und experimentellen Hauptachsen bestimmen. Dies wird mit dem dafür angefertigten Python-Programm [80] bewerkstelligt. Dabei sei angemerkt, dass der maximale Winkel 90° betragen kann, da aus Symmetriegründen 180° und 0° äquivalent sind.

Außerdem ist es möglich, das Volumen V des Ellipsoids aus der Länge der Hauptachsen zu bestimmen:

$$V = \frac{4}{3}\pi abc. \quad (4.2)$$

Diese Gleichung kann allgemein verwendet werden, um das Verhältnis der Volumina zwischen theoretischen und experimentellen Ellipsoiden bei allen möglichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu bestimmen.

In diesem Fall wird ein minimales Verhältnis von größter und kleinster Hauptachse ($U_{\max}/U_{\min}$) von 1.8 vorgeschlagen, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

4.1.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Testsysteme 1-3 sind literaturbekannt und wurden bereits in der *Cambridge Structural Database* (CSD) hinterlegt [89]. Um nun verlässliche Referenzdaten zur Gütebeurteilung der theoretischen ADPs zu gewährleisten, wurden haus-eigene Diffraktionsexperimente bei tiefen Temperaturen (100 K) an Einkristallen durchgeführt. Dabei wurden neue Intensitätsdaten bei deutlich höherer Auflösung als standardmäßig gefordert [90] gesammelt. Die resultierenden Strukturmodelle besitzen geringe Restwerte, mit konventionellen Gütefaktoren (*R*-Werten) im Bereich von 0.020–0.028 und gewichteten Gütefaktoren im Bereich von 0.049–0.065, was aus experimenteller Sicht ein erfreuliches Ergebnis basierend auf den Unterschieden zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten darstellt.

Die untersuchten Kristallstrukturen sind deshalb so interessant, weil sie verschiedenste Atomtypen in der molekularen Peripherie enthalten und verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass experimentelle Details in den entsprechenden Einträgen in der CSD-Datenbank [89] mit den CSD-*refcodes* ETAICN02, NIGLYC12 und RANTUW01 nachzulesen sind. Zunächst soll aber auf die Literatur zu diesen Verbindungen eingegangen werden.

Die Struktur von Verbindung **1** wurde von Zordan *et al.* [91] im Jahr 2005 aufgeklärt. Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei die Palladium-Kationen auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegen (Spezielle Lage $1b$: 0, 0, $\frac{1}{2}$). Die quadratisch-planare Koordinationsumgebung des zentralen Palladiumatoms besteht aus zwei Chlorid-Anionen und zwei 3-Iodpyridin-Liganden. In der Kristallstruktur sind die Moleküleinheiten entlang des kürzesten Gitterparameters a (4.1 Å) gestapelt. Dies ist eine recht typische Eigenschaft von iods substituierten aromatischen Systemen [92]. In den meisten Fällen korreliert dabei der Zwischenschichtabstand mit dem jeweiligen Gitterparameter. Schließlich sei zu erwähnen, dass bei Abwesenheit von klassischen Wasserstoff-Donoren weder intermolekulare noch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden.

Die Struktur von Verbindung **2** wiederum wurde von Shevelashvili *et al.* [93] und später von Hursthouse *et al.* [94] berichtet. Der Abgleich mit hauseigenen Daten zeigt jedoch, dass gewisse Diskrepanzen in der Charakterisierung der Substanz auftreten. Die Raumgruppe sowie die Position aller Atome (außer Wasserstoff) stimmen in beiden Fällen [93, 94] überein. Das zentrale Nickelkation, das in der Raumgruppe $P2_1/c$ auf der Wyckoff-Lage $2b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) liegt, ist oktaedrisch koordiniert. Die zwei Chelatliganden (Ethanolamin) koordinieren in der äquatorialen Position, und zwei stickstoffgebundene Thiocyanat-Liganden in axialer Position vervollständigen die Koordinationssphäre. In dieser Struktur können intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden, obwohl diese Bindung für stickstoffbasierte Wasserstoff-Donoren im Vergleich zu literaturbekannten [95] starken Bindungen relativ schwach ausfällt ($N-H \cdots S$ mit $3.5 \text{ \AA}$, $N-H \cdots N$ mit $3.5 \text{ \AA}$). Die einzige kürzere und damit vermutlich stärkere Wasserstoffbrücke besteht zwischen dem Hydroxy-Sauerstoffatom und dem Schwefel ($O-H \cdots S$: $3.2 \text{ \AA}$). Genau dieses Proton führte zu einem unbeabsichtigten Testlauf hinsichtlich der dispersionskorrigierten DFT-Rechnungen. Dies liegt daran, dass die Charakterisierung von Shvelashvili *et al.* [93] keine Positionen für die Wasserstoffatome enthielt, aber auch Hursthouse *et al.* [94] alle Koordinaten bis auf das Hydroxy-Wasserstoffatom angegeben haben. Dementsprechend fehlt dieses Atom in der Struktur. Dieser Umstand wurde nicht bedacht, was zum unbefriedigenden Ergebnis für das unvollständige Modell von Verbindung **2** führte. Das fehlende Atom konnte aber basierend auf den hauseigenen Experimenten lokalisiert werden, was zum vollständigen Strukturmodell gemäß untenstehender Tabelle 4.1 führte.

Die Struktur von **3** wurde zuerst von A. J. Stosick [96] im Jahr 1945 publiziert. Das zentrale Nickelatom ist wieder oktaedrisch koordiniert, typisch für d^8 -Systeme der ersten Übergangsmetallreihe, die von Liganden mit einem schwachen Ligandenfeld koordiniert werden [97]. In diesem Fall wird das Kation durch den bidentaten Glycinat-Liganden N, O-chelatisiert. Die Glycinat-Liganden selbst liegen in der Ebene. Das Oktaeder wird, in Übereinstimmung mit der geforderten Wyckoff-Lage $2d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) in $P2_1/c$, durch die zwei axialen Wasser-Liganden vervollständigt. Was intermolekulare Wechselwirkungen

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

angeht, bildet die Verbindung ein zweifach periodisches Netzwerk in der (100)-Ebene. Wasserstoffbrückenbindungen wiederum treten bei allen klassischen Wasserstoff-Donoren auf, in deren Nähe Akzeptoren in einer geeigneten räumlichen Orientierung vorliegen. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind von moderater Stärke mit Donor-Akzeptor-Abständen von etwa 2.7 Å bei O–H ··· O-Wechselwirkungen und 3.0 Å bzw. 3.1 Å bei N–H ··· O-Wechselwirkungen.

Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Parameter ist in nachfolgender Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1. Vergleich der experimentellen (Subskript „exp“) und der theoretischen („theo“) Gitterparameter a , b und c und RMS-Werte [74] in Å für alle Testsysteme. Die Zahlen in Klammern geben die experimentellen Standardabweichungen nach einer Varianz-Kovarianz-Analyse an. Für das Testsystem 2 werden sowohl das unvollständige Modell ohne Hydroxy-Wasserstoffatom, als auch das vollständige Modell mit allen Atomen angegeben.

1	2			3
		Unvollständig	Vollständig	
a_{exp}	4.1332(5)	8.505(4)		7.56360(11)
a_{theo}	4.1321	8.3770	8.5129	7.4516
b_{exp}	8.4034(9)	9.781(4)		6.56610(10)
b_{theo}	8.3655	8.6237	9.6634	6.5614
c_{exp}	10.1872(11)	7.345(3)		9.58260(13)
c_{theo}	10.1138	7.3168	7.0877	9.4591
RMS	0.097	0.329	0.144	0.134

Bevor die ADPs im Detail evaluiert werden können, soll erst genauer auf die Ergebnisse aus Tabelle 4.1 eingegangen werden. Generell geben die Ergebnisse Einblick in die Übereinstimmung zwischen gerechneter und experimenteller Struktur. Vor allem der RMS-Wert [74] ist eine wichtige Größe bei der Beurteilung der Übereinstimmung. Im Prinzip zeigt dieser Wert die Abweichung in den kartesischen Koordinaten der Atome in der Elementarzelle in Bezug auf

Theorie und Experiment an.

Aus den gegebenen Werten wird ersichtlich, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für alle Verbindungen zufriedenstellend ist. Einzige Ausnahme ist das unvollständige Strukturmodell von **2**. Die Diskrepanz zwischen den mittels DFT berechneten Parametern und den experimentell ermittelten Gitterparametern deutet auf ein ernstes Problem im Strukturmodell hin.

Nachfolgend soll Testverbindung **1** als ein Fallbeispiel zur Ermittlung der Güte theoretischer ADPs dienen. Zu Beginn werden die theoretischen Hauptachsenkomponenten U_x^{theo} ($x = 1, 2, 3$) gegen die experimentellen Gegenstücke U_x^{exp} aufgetragen. Es ist zwar allgemein literaturbekannt, dass die sogenannte Hirshfeld-Atomverfeinerung [98] (hier nicht verwendet) von Röntgendaten zu Wasserstoffpositionen führen kann, die kompatibel mit Resultaten aus Neutronenexperimenten sind [99], doch ergibt sich bei den ADPs im allgemeinen ein anders Bild. Obwohl die Experimente mit großer Sorgfalt und hoher Präzision [19] durchgeführt wurden, sind die Auslenkungsparameter von Wasserstoff notwendigerweise mit hohen Standardabweichungen verbunden, wenn das Röntgenexperiment zugrunde gelegt wird. Deshalb beschränkt sich der Vergleich der Hauptachsenkomponenten eben auf alle Atome außer Wasserstoff. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

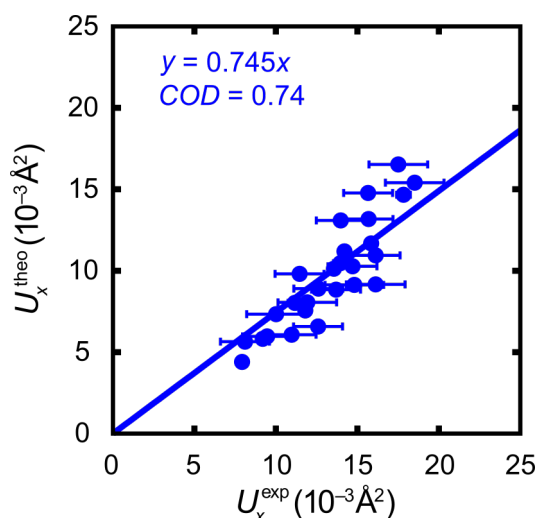


Abbildung 4.2. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten gegen die experimentellen Werte für alle Atome außer Wasserstoff in Verbindung 1. Die horizontalen Fehlerbalken geben die dreifache Standardabweichung auf die experimentellen Parameter an. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 *Royal Society of Chemistry*.

Der *COD* (*coefficient of determination*) misst die Korrelation zwischen den theoretischen und experimentellen Werten und liegt betragsmäßig zwischen null und eins. Bei null liegt keine Korrelation vor, ein Wert von eins zeigt eine perfekte Korrelation an. Um Verwechslungen mit den aus der Kristallographie bekannten *R*-Werten [100] zu vermeiden, wird hier und im folgenden immer der englische Begriff *COD* verwendet. Für die lineare Anpassung wird dabei folgende Form einer Ursprungsgerade gewählt:

$$U_x^{\text{theo}} = mU_x^{\text{exp}} \quad (4.3)$$

Dabei stellt *m* die Steigung dar. Ist diese kleiner als eins, bedeutet dies eine Unterschätzung der ADPs in der harmonischen Näherung. Die Erfahrungen mit Daten bei sehr niedrigen Temperaturen (2.5 K) [101] legen nahe, dass experimentelle ADPs sehr klein werden können. Im Idealfall sollte die Theorie solche Werte reproduzieren können. Dieser Umstand bedingt allerdings, dass eine

lineare Anpassungsfunktion gewählt werden sollte, die einen Achsenabschnitt von annähernd null aufweist. Dementsprechend wird eine Ursprungsgerade als physikalisch sinnvolle Funktion gewählt.

Frühere Arbeiten auf diesem Gebiet [13, 14, 17, 82] suggerieren innerhalb der harmonischen Näherung CODs und Steigungen im Bereich von etwa 0.8–0.9 [13, 14, 17, 82]. Diese recht geringe Unterschätzung ist aufgrund der fehlenden anharmonischen Effekte, die für eine Vergrößerung der ADPs sorgen sollten, leicht verständlich.

Im Gegensatz zu solch früheren Ergebnissen, zeigt die Auftragung in Abbildung 4.2 klare Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Amplituden der thermischen Bewegung an. Die Steigung der Geraden ist deutlich zu gering, und auch die Korrelation zwischen den beiden Datensätzen ist unzureichend. Dies könnte ein allgemeines theoretisches Problem bei Strukturen mit echten Schweratomen andeuten, was auch in früheren Studien auf diesem Gebiet beobachtet wurde [14]. Es könnte sein, dass die Theorie aufgrund der kollektiven Eigenschaft der Gitterschwingung und Problemen bei der korrekten Evaluierung niedriger Frequenzen, die typischerweise bei Schweratomen auftreten [14], die ADPs bei solchen Verbindungen unterschätzt.

Zunächst werden die thermischen Ellipsoide aus der Theorie und dem Experiment in Abbildung 4.3 gegenübergestellt.

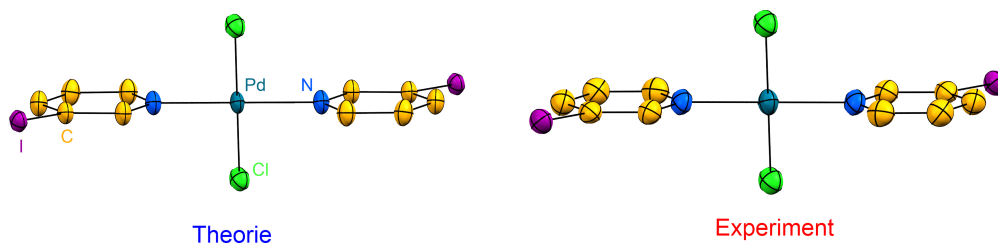


Abbildung 4.3. Links: Berechnete thermische Ellipsoide in der harmonischen Näherung für Verbindung 1 bei 100 K. Rechts: Experimentelle thermische Ellipsoide für Verbindung 1 bei 100 K. Alle Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 *Royal Society of Chemistry*.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

Um nun die Diskrepanz quantitativ zu ergründen, wird das neu vorgeschlagene Vergleichskriterium auf Verbindung 1 angewendet:

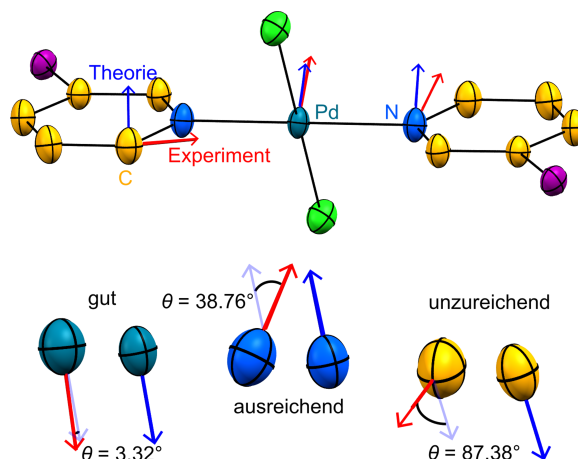


Abbildung 4.4. Oben: Schematische Darstellung der längsten theoretischen und experimentellen Hauptachsen bei ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden der Atome in Verbindung 1 bei 100 K. Die Länge der eingezeichneten Pfeile, die die Richtungen der Hauptachsen angeben, gibt das Verhältnis zwischen theoretischen und experimentellen Amplituden an. Die theoretischen Größen sind in blau dargestellt, die experimentellen in rot. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind alle Ellipsoide im theoretisch berechneten Koordinatensystem dargestellt. Die Darstellung erfolgt bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%. Unten: Vorstellung der Methode an den Beispielatomen Palladium, Stickstoff und Kohlenstoff der Verbindung 1. Die transparenten blauen Pfeile dienen als Hilfestellung, um den Winkel zwischen theoretischen und experimentellen Hauptachsen darzustellen und so den Vergleich der räumlichen Orientierungen besser nachvollziehen zu können. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 *Royal Society of Chemistry*.

Es wird ersichtlich, dass die Amplitude des theoretisch berechneten thermischen Ellipsoids für das Palladiumatom zu gering ist, aber gleichzeitig die räumliche Orientierung zufriedenstellend wiedergegeben wird. Die Betrachtung weiterer Atome zeigt allerdings erhebliche Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auf. Im Fall des Stickstoffatoms ist die Richtung zumindest qualitativ in akzeptabler Weise wiedergegeben, doch beim Kohlenstoffatom

stehen das theoretische und experimentelle Ellipsoid fast senkrecht zueinander. Es ist praktisch keine Übereinstimmung zu erkennen. Dieser Umstand ist auch gemäß Abbildung 4.3 und 4.4 zu erahnen. Die theoretisch vorhergesagten thermischen Ellipsoide von Kohlenstoff und Stickstoff zeigen senkrecht zur Molekülebene eine deutliche Streckung, wohingegen das Experiment eher isotrope Ellipsoide liefert. Aus Abbildung 4.3 wird ersichtlich, dass dieser Effekt alle Atome im aromatischen Ring betrifft. Da in diesem Fall das Schwingungsverhalten in der Theorie nicht korrekt wiedergegeben wird, kann über mögliche Ursachen spekuliert werden. So könnte beispielsweise eine unzureichende Berücksichtigung der π -Stapelung [102] für Verbindung 1 eine mögliche Quelle für diese Diskrepanz darstellen. Die unzureichende Behandlung von van-der-Waals-Wechselwirkungen innerhalb der DFT könnte an dieser Stelle somit ein Problem darstellen. Es ist jedoch auch möglich, dass das Experiment Schwächen aufweist. Weitere hausinterne Untersuchungen an dieser Verbindung legen nämlich nahe, dass bei stark erhöhter Redundanz der Messungen die statistischen Fehler deutlich minimiert werden können, was zu einer erheblich verbesserten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führt [103]. Dieser Umstand müsste aber noch bei weiteren Verbindungsklassen untersucht werden.

Im folgenden soll jetzt Verbindung 2 charakterisiert werden. Der pseudo-oktaedrische Komplex enthält zwei ungepaarte Elektronen. Dementsprechend muss für die theoretische Betrachtung eine Entscheidung bezüglich der magnetischen Momente gefällt werden. Dabei wurde die einfachste Variante des Ferromagnetismus gewählt. Im Prinzip sollte die Wahl der Magnetisierung einen sehr geringen Einfluss auf die ADPs haben. Dies wird aber noch bei der Diskussion der Ergebnisse für Verbindung 3 genauer ausgeführt. Bei Verbindung 2 liegen die Nickelatome und damit die magnetischen Zentren allerdings etwa 6.0 Å auseinander, was die Annahme eines vernachlässigbaren Einfluss durch Magnetismus rechtfertigt. Prinzipiell muss aber ein spinpolarisiertes Modell gewählt werden, weil ansonsten ein System mit abgeschlossenen Schalen (*closed shell*) erzwungen wird. Die Systembeschreibung wäre falsch. Die Auftragung der Hauptachsen ist analog zu Verbindung 1 in nachfolgender

Abbildung 4.5 dargestellt.

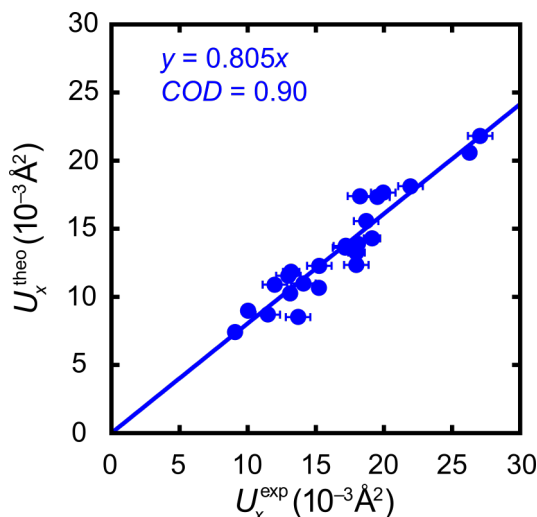


Abbildung 4.5. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten gegen die experimentellen Komponenten für alle Atome außer Wasserstoff in Verbindung 2. Die Berechnung fußt auf der Annahme einer ferromagnetischen Ordnung. Die horizontalen Fehlerblaken geben die dreifache Standardabweichung auf die experimentellen Parameter an. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 *Royal Society of Chemistry*.

Es ist ersichtlich, dass die Amplituden erneut zu klein ausfallen. Dies ist in der harmonischen Näherung nicht verwunderlich [14, 17]. Die Korrelation hingegen ist recht zufriedenstellend. Bei dieser Verbindung spielen im Gegensatz zu 1 eher schwache isotrope Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle. Somit kann das oben beschriebene mögliche Problem der π -Stapelung [102] zumindest nachvollzogen werden, wenngleich aufgrund von potentiellen Problemen im Experiment Vorsicht bei der Interpretation der Daten geboten ist. Dies ist vor allem im Hinblick auf spätere hausinterne Untersuchungen an Verbindung 1 [103] zu betonen.

Die räumliche Orientierung der Ellipsoide für Verbindung 2 wiederum ist in folgender Abbildung 4.6 dargestellt.

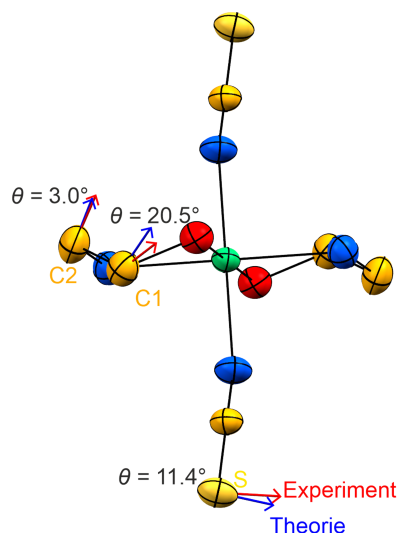


Abbildung 4.6. Darstellung der Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden für Verbindung 2 bei 100 K und einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%. Als Referenzsystem wird das theoretisch ermittelte Koordinatensystem verwendet. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

Die Orientierung der Ellipsoide wird gut wiedergegeben. Quantitativ gesehen ergeben sich die folgenden Winkel: 11.4° für das Schwefelatom S, 20.5° für das Kohlenstoffatom C1 und 3.0° für das Kohlenstoffatom C2.

Allgemein kann ein Winkel bis zu 20° intuitiv als vernünftige Übereinstimmung zwischen zwei Ellipsoiden gewertet werden. Es sollte allerdings nochmal betont werden, dass dieses Vorgehen auf prolate Ellipsoide abzielt. Eher kugelförmige Ellipsoide eignen sich nicht für eine quantitative Auswertung. In solchen Fällen ergänzt die übliche Hauptachsenauftragung den Winkelvergleich und liefert Informationen über die Übereinstimmung der Amplituden.

Um abschließend den kritischen Punkt der π -Stapelung [102] nochmals aufzugreifen, wird Verbindung 3 untersucht, die keine ausgeprägte π -Stapelung [102] aufweist. Stattdessen sind Wasserstoffbrücken zu erwarten. Dementsprechend bietet sich das System ideal zur zusätzlichen Evaluierung der Dispersionskorrekturen an.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

Die entsprechende Hauptachsenauftragung ist in nachfolgender Abbildung 4.7 gegeben.

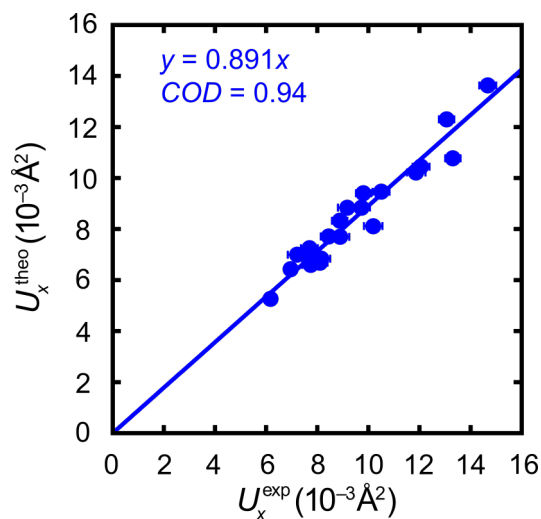


Abbildung 4.7. Auftragung der theoretischen Hauptachsen gegen die experimentellen Daten für alle Atome außer Wasserstoff in Verbindung 3. Es sei angemerkt, dass die horizontalen Fehlerbalken, die der dreifachen Standardabweichung entsprechen, sehr klein ausfallen und damit kaum zu sehen sind. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

In diesem Fall sind sowohl Korrelation als auch die Amplituden zufriedenstellend.

Die Evaluierung der Winkel ist anschließend in Abbildung 4.8 gezeigt.

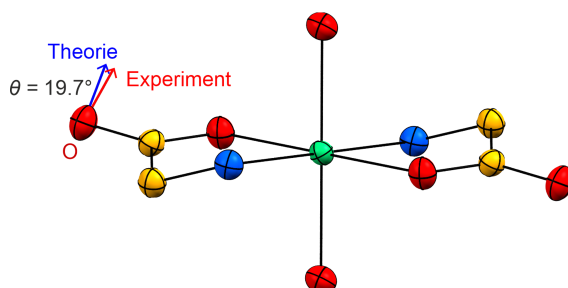


Abbildung 4.8. Darstellung des Winkels zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden für Verbindung 3 bei 100 K und einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%. Als Referenzsystem wird das theoretisch ermittelte Koordinatensystem gewählt. Mit Erlaubnis angepasst aus Referenz [32]. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

Bei dieser Verbindung wurde der Einfluss der magnetischen Ordnung genauer untersucht. Die antiferromagnetische Anordnung war energetisch etwas günstiger als die ferromagnetische, weshalb auch dieses Modell zur Berechnung der ADPs herangezogen wurde. Trotzdem wurde auch die ferromagnetische Ordnung untersucht. Die ermittelten ADPs sind sehr ähnlich, wobei die U_{eq} -Werte nur um 0.6% kleiner sind. Die Nickelatome sind in diesem Fall 5.8 Å entfernt. Dementsprechend dürfte der Einfluss der Magnetisierung verschwindend klein sein, was durch die nahezu identischen ADPs auch bestätigt wird. An dieser Stelle ist also die Verwendung des ferromagnetischen Modells für Verbindung 2 gerechtfertigt, weil auch dort nur ein minimaler Effekt erwartet wird. Trotzdem muss ein Modell gewählt werden, um die Erzwingung von Spinpaarung zu unterbinden. Dies führt sonst zu einer falschen Beschreibung des Modellsystems.

Der Winkel zwischen der theoretischen und experimentellen Hauptachse für das gekennzeichnete Sauerstoffatom beträgt 19.7°, was eine vernünftige Übereinstimmung darstellt. Eine Aussage für die weiteren Atome ist aufgrund der hohen Isotropie nicht möglich. Die Hauptachsenauftragung ergänzt in diesem Fall das Bild. Insgesamt wird hier eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht. Die resultierende Steigung der Ausgleichsgeraden und die damit verbundene Güte der Korrelation sind

noch besser als bei Verbindung 2. Die Amplitude wird hier also in der harmonischen Näherung besser wiedergegeben.

Abschließend soll zumindest noch die Frage aufgeworfen werden, warum die Theorie für die Testsysteme 2 und 3 zufriedenstellende Ergebnisse liefert, wohingegen Testsystem 1 deutlich hinter dieser Qualität zurückbleibt.

Da hier nur eine kleine exemplarische Auswahl dargestellt wird, ist eine mögliche Interpretation mit Vorsicht zu genießen. Wie bereits besprochen, könnte die π -Stapelung [102], die in ausgeprägter Form nur in System 1 auftritt, der Grund für die schlechte Übereinstimmung sein.

Eine mögliche Verbesserung der Ergebnisse für metallorganische Systeme wäre beispielsweise unter Verwendung der D4-Korrektur von Caldeweyher *et al.* [104–106] denkbar. Diese Methode ist jedoch noch nicht im verwendeten quantenchemischen Programm *Vienna ab initio simulation package* (VASP) implementiert [67–70].

Es müssten aber weitere Arbeiten im experimentellen Bereich folgen. Die bisherige Einschätzung zeigt, dass auch das Experiment in diesem Fall fehleranfällig sein könne, vor allem in Bezug auf statistische Fehler.

4.1.3. Zusammenfassung

Bei hinreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden enthalten die längsten Hauptachsen Informationen über die räumliche Orientierung. Wenn die Theorie die jeweils relevanten intermolekularen Wechselwirkungen angemessen reproduziert, sollte der Winkel zwischen experimentell beobachteten und theoretischen Hauptachsen klein werden, was für Struktur 2 und 3 vorgestellt wurde. Die klaren Diskrepanzen bei den Amplituden und Richtungen für Verbindung 1 zeigen bereits, dass Probleme sowohl auf experimenteller, als auch theoretischer Seite vorliegen können. Ob nun tatsächlich die π -Stapelung [102] oder unzureichende Redundanz im Experiment für die schlechte Übereinstimmung verantwortlich sind, bleibt zu klären. Weiterhin bleibt aus theoretischer Sicht abzuwarten, ob zusätzliche Dispersionskorrekturen oder die Verwendung der rechentechnisch anspruchsvolleren quasiharmonischen Näherung [22–25] deutlich bessere Ergebnisse liefern.

4.2. *Temperaturaufgelöste Auslenkungsparameter*

Dieser Abschnitt wurde gemäß Referenz [107] angepasst. Die experimentellen Daten und Messungen stammen von der Gruppe um Prof. Englert. Weiterhin wurden Messungen am Synchrotron an der Beamline P24 am DESY [108] unter Mithilfe von Dr. Carsten Paulmann durchgeführt. Weiterhin war Dr. Janine George an der technischen Umsetzung des hier verwendeten Programmcodes zur Bestimmung der Winkel zwischen den Hauptachsen von thermischen Ellipsoiden beteiligt.

4.2.1. *Einleitung*

Im Idealfall spiegeln ADPs die thermische Bewegung wider. In der Realität sind diese Parameter aber für systematische Fehlerquellen noch anfälliger als geometrische Parameter [109, 110]. Dementsprechend sollte auch eine gesunde Skepsis gegenüber den experimentellen Daten vorliegen. In diesem Kapitel wird der Palladiumkomplex $(R)\text{-(Acetylacetonato-}\kappa^2\text{O,O')}[2\text{-(1-Aminoethyl)phenyl-}\kappa^2\text{C}^1\text{,N)]Palladium(II)}$, bezeichnet mit **1**, als Referenzsystem genutzt. Diese Verbindung ist bereits in der Literatur (*S*-Konfiguration) bekannt [111]. Dieses Testsystem verhält sich wie ein gewöhnlicher molekularer Kristall mit typischen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken. Die Verbindung kristallisiert in einer tetragonalen Raumgruppe und bildet Stäbchen passender Größe aus, sodass Absorptionskorrekturen basierend auf mehrfachen Scans von äquivalenten Reflexen erleichtert werden. Um eine konsistente Datenreihe zu ermöglichen, wurden alle Messungen in einer direkten Abfolge am gleichen Kristall und gleichen Instrument an der Beamline P24 am DESY [108] vorgenommen. Der hohe Photonenfluss ermöglichte dabei die Verwendung eines relativ kleinen Kristalls mit den Abmessungen $0.12 \times 0.04 \times 0.04$ mm. Weiterhin konnte eine kurze Wellenlänge von $0.61992 \text{ \AA}$ genutzt und der Absorptionsfehler so reduziert werden. Die resultierende Temperaturreihe soll dabei helfen, die harmonische Näherung zu korrigieren. Die Strukturformel sowie dazugehörige Elementarzelle der Testverbindung sind in nachfolgender

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

Abbildung 4.9 dargestellt.

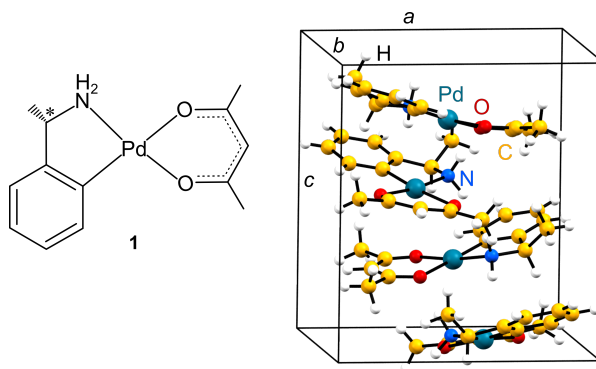


Abbildung 4.9. Links: Strukturformel von 1. Rechts: Dazugehörige experimentelle Elementarzelle von Verbindung 1 bei 130 K.

4.2.2. Diskussion der Ergebnisse

Verbindung 1 stellt einen typischen molekularen Kristall dar. Die kürzesten spezifischen Kontakte sind N–H ··· O-Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von etwa 3 Å.

Die gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Gitterparametern bei 130 K (10.45679 Å gegen 10.56720(18) Å und 11.7696 Å gegen 11.9841(2) Å) mit einem RMS-Wert [74] von 0.1492 Å ist dabei ein erstes Indiz für die erfolgreiche Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen durch die Theorie. Des weiteren werden die räumlichen Orientierungen der thermischen Ellipsoide konsistent gut wiedergegeben. Für alle untersuchten Temperaturen sind die Winkel zwischen den längsten theoretischen und experimentellen Hauptachsen gering und unterliegen auch nur geringen Schwankungen im Bereich bis zu 6°. Dies wird schematisch in nachfolgender Abbildung 4.10 dargestellt, wobei als Kriterium für ausreichen anisotrope Ellipsoide ein Verhältnis von $U_{\max}/U_{\min} > 2$ gewählt wird.

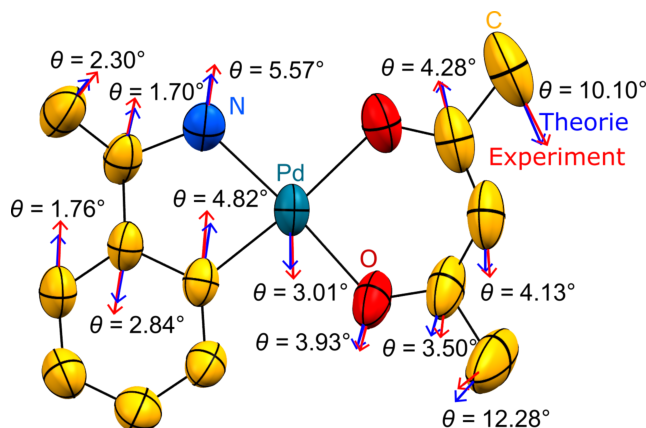


Abbildung 4.10. Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen (harmonischen) und experimentellen Ellipsoiden für Verbindung 1 bei 130 K. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Als Referenzsystem wird das theoretische Koordinatensystem verwendet.

Auf diesem Ergebnis aufbauend wird das zweite Vergleichskriterium berück-

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

sichtigt. Die Übereinstimmung der Amplituden der Bewegung wird mithilfe der Hauptachsenauftragung untersucht. Die Ergebnisse für alle Temperaturen und alle Hauptachsenkomponenten U_x ($x = 1, 2, 3$) können folgender Abbildung 4.11 entnommen werden.

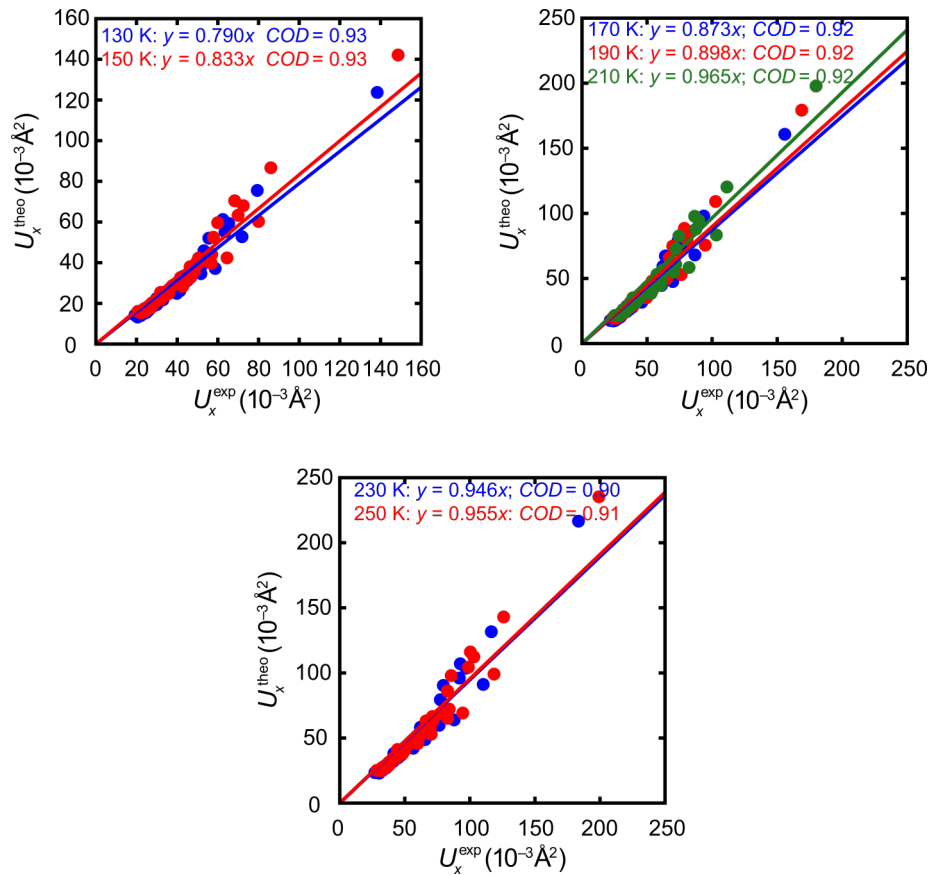


Abbildung 4.11. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff gegen die experimentellen Werte für Verbindung 1. Oben links: Datensätze bei 130 K und 150 K. Oben rechts: Datensätze bei 170 K, 190 K und 210 K. Unten: Datensätze bei 230 K und 250 K.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der COD und die Größe der Amplituden für den gesamten Temperaturbereich in einem akzeptablen Bereich liegen, wobei eine etwas größere Abweichung für die tiefste Temperatur

auftritt. Dort ist die Steigung der Ausgleichsgeraden im Vergleich zu den anderen Datenpunkten zu gering (0.790).

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass in dieser Auftragung und allen folgenden die experimentellen Standardabweichungen nach einer Varianz-Kovarianz-Analyse zu klein sind, um erkennbar zu sein. Einzig Abbildung 4.13 stellt eine Ausnahme dar. Natürlich stellen solche Standardabweichungen nur ein unteres Limit dar, und die tatsächlichen systematischen Fehler der ADPs sind üblicherweise deutlich größer. Es tritt jedoch wieder ein übliches Phänomen der harmonischen Näherung auf. Wie auch in vorangegangenen Studien [13, 14, 85] ist die Amplitude aufgrund der Vernachlässigung anharmonischer Effekte wieder zu gering, sodass alle Steigungen der Ausgleichsgeraden unter eins liegen.

Weiterhin soll hier noch die rechenintensive quasiharmonische Näherung [22–25] bezüglich der Verbesserung der Ergebnisse analysiert werden. Dabei müssen verschiedene Schrumpfungen und Aufweitungen des Zellvolumens theoretisch charakterisiert werden. Somit resultierte diese Methode in einer etwa zehnfachen Erhöhung der Rechenzeit. Dementsprechend ist die Frage erlaubt, inwieweit bessere Ergebnisse den rechentechnischen Mehraufwand rechtfertigen. Ausgehend von den Daten bei 170 K wurden theoretische ADPs in dieser Näherung bestimmt. Der ermittelte RMS-Wert [74] ist wieder zufriedenstellend ($0.1555 \text{ \AA}$) und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie bei der harmonischen Näherung für 130 K. Der Vergleich der Hauptachsenkomponenten ist in Abbildung 4.12 gegeben.

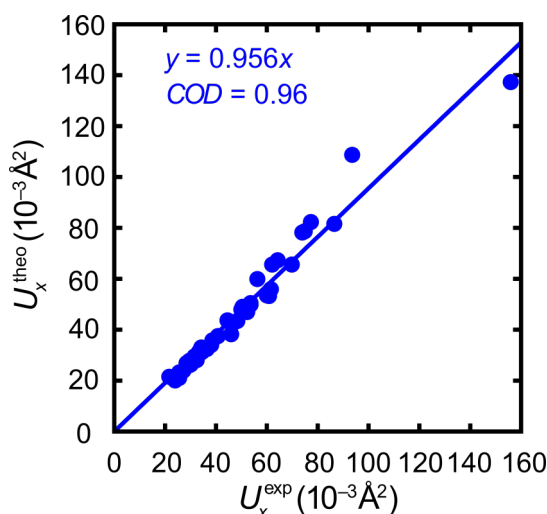


Abbildung 4.12. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten gegen die experimentellen Komponenten für Verbindung 1 bei 170 K. Die theoretischen Daten basieren auf der quasiharmonischen Näherung [22–25].

Es soll noch ergänzend hinzugefügt werden, dass auch die Richtung der thermischen Bewegung in der quasiharmonischen Näherung [22–25] zufriedenstellend wiedergegeben wird, was auch in kleinen Winkeln zwischen den experimentellen und theoretischen Hauptachsen resultiert.

Nun wird noch darauf eingegangen, inwiefern die Probleme der rechen-technisch günstigen harmonischen Näherung durch eine einfache empirische Beziehung zum Experiment teilweise umgangen werden können. Eine Möglichkeit bieten beispielsweise eine temperaturabhängige Verschiebung der theoretischen Daten. Auf Basis von Abbildung 4.13 wird ein angemessener Vorschlag gemacht. Darin werden die mittleren experimentellen und theoretischen äquivalenten isotropen Auslenkungen U_{eq} mit der Temperatur korreliert. Intuitiv kann dabei die experimentelle Wertereihe über eine lineare Beziehung angepasst werden, wohingegen die theoretischen Werte durch Linien verbunden werden, die den Leser leiten sollen. Im allgemeinen wird die Theorie allerdings bei der Temperaturabhängigkeit der Bose-Einstein-Statistik [29] folgen, sodass im besten Fall eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Temperatur im

ausgewählten Temperaturbereich angenommen werden kann.

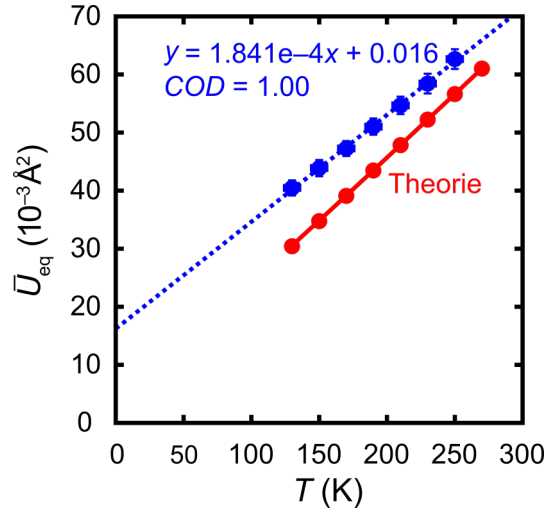


Abbildung 4.13. Auftragung der mittleren äquivalenten isotropen Auslenkungen $\bar{U}_{eq}$ gegen die Temperatur. Die experimentellen Werte werden über eine lineare Anpassung verbunden, wohingegen die verbundenen theoretischen Werte lediglich das Auge führen sollen. Die horizontalen und vertikalen Fehlerbalken im Experiment stellen die dreifachen Standardabweichungen auf die Temperatur und die Auslenkungsparameter dar.

Was lässt sich aus der Abbildung bezüglich einer Korrektur ablesen? Intuitiv lässt sich für die experimentellen und theoretischen ADPs eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Temperatur vermuten. Die resultierenden Geraden sind nicht parallel, aber eine Temperaturerhöhung um 20 K sollte die theoretischen Daten der harmonischen Näherung näher an das Experiment bringen.

In diesem Sinne wird eine Korrelation zwischen Theorie und Experiment vorgeschlagen, die eine konstante Temperaturverschiebung der theoretischen Daten enthält. So werden beispielsweise ADPs aus Diffraktionsexperimenten bei 150 K mit theoretischen ADPs bei 170 korreliert. Das Ergebnis ist in nachfolgender Abbildung 4.14 dargestellt.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

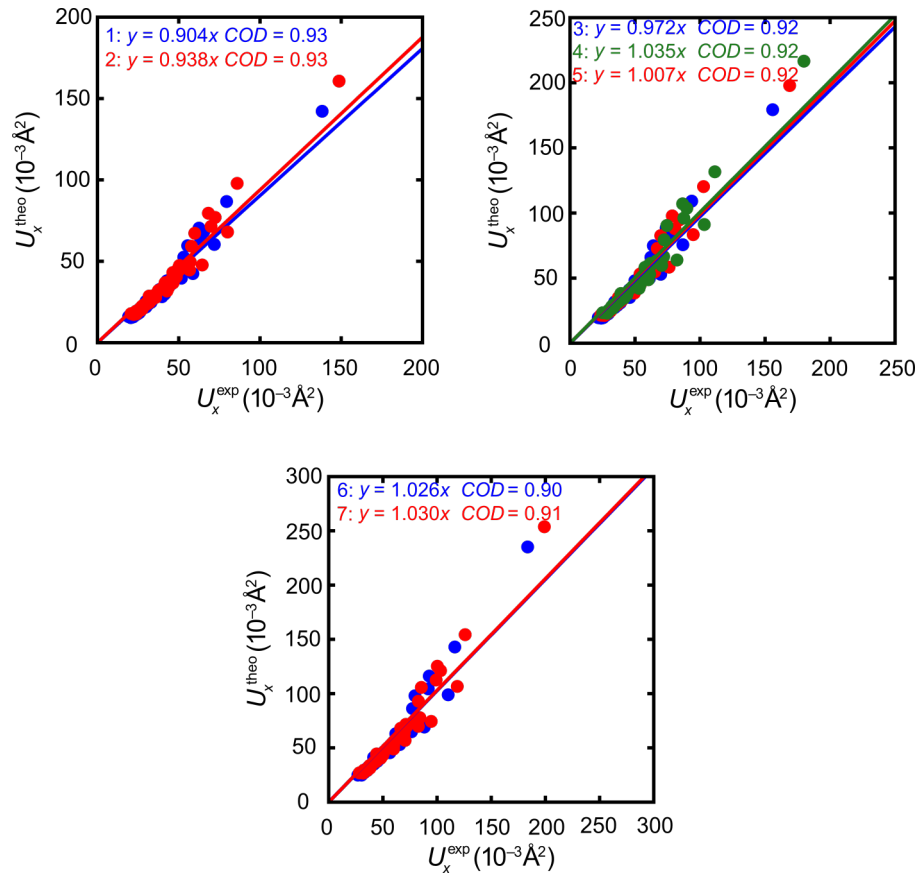


Abbildung 4.14. Temperaturverschobene Auftragung der theoretischen und experimentellen Hauptachsenkomponenten für Verbindung 1. Oben links: Datensatz 1 (Theorie 150 K, Experiment 170 K) und 2 (Theorie 170 K, Experiment 150 K). Oben rechts: Datensatz 3 (Theorie 190 K, Experiment 170 K), 4 (Theorie 210 K, Experiment 190 K) und 5 (Theorie 230 K, Experiment 210 K). Unten: Datensatz 6 (Theorie 250 K, Experiment 230 K) und 7 (Theorie 270 K, Experiment 250 K).

Die dargestellte Korrelation legt demnach hinsichtlich der ADPs nahe, dass die harmonische Näherung die experimentelle Temperatur um 20 K „unterschätzt“.

Anstatt also die rechenintensive quasiharmonische Näherung [22–25] zu verwenden, können Ergebnisse der harmonischen Rechnungen bei einer gegenüber dem Experiment um 20 K höheren Temperatur verwendet werden. In diesem

Zusammenhang wird keine physikalische Begründung geliefert, sondern lediglich eine empirische Korrelation.

Ein Vergleich der empirischen Korrelation mit der physikalisch bedeutsameren quasiharmonischen Näherung [22–25] zeigt, dass beide Ansätze praktisch gleich effizient in der Beschreibung der ADPs sind. Die Korrelation zwischen Theorie und Experiment ist im Fall der quasiharmonischen Näherung [22–25] etwas höher (*COD* von 0.96 vs. 0.90–0.93), wohingegen die Steigung und somit die Übereinstimmung der Amplituden im empirischen Fall erfreulicher ausfällt (0.96 vs. nahe bei 1.0 für die meisten untersuchten Temperaturen). Kleinere Fluktuationen sind dabei auf die konstante empirische Verschiebung von 20 K zurückzuführen.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

4.2.3. Zusammenfassung

Das vorgestellte Kapitel impliziert die Möglichkeit einer empirischen Korrektur für die Amplituden der thermischen Bewegung, um so die Theorie hinsichtlich des Experiments zu korrigieren. Es ist aber festzuhalten, dass nur *ein* Testsystem untersucht wurde, und es kann nicht angenommen werden, dass eine konstante lineare Verschiebung auch für andere Klassen von Molekulkristallen angemessen ist. Es ist jedoch denkbar, dass weitere empirische Korrelationen für andere Verbindungsklassen etabliert werden könnten. Solch eine Prozedur würde allerdings eine große Anzahl an Testsystemen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung voraussetzen. Dementsprechend kann die hier vorgestellte Temperaturreihe nur eine begrenzte Sichtweise auf das Problem der empirischen Korrektur ermöglichen. Trotzdem zeigt die Arbeit an dieser Verbindung, dass durch Anpassung der Temperatur bei der harmonischen Näherung, die üblicherweise die Amplituden der thermischen Bewegung unterschätzt [17, 20], ADPs in vergleichbarer Qualität zur quasiharmonischen Näherung [22–25] erreicht werden können.

Weiterhin stellt sich noch die Frage, inwiefern eine komplexere empirische Beziehung zwischen Theorie und Experiment möglich wäre. Ein solches Vorgehen würde nur auf Grundlage von sehr zuverlässigen experimentellen Daten gelingen. Die Synchrotrondaten sind selbstkonsistent und folgen dem linearen Trend ohne merkliche Abweichungen. Auch im höheren Temperaturbereich weichen die experimentellen Werte kaum vom linearen Verhalten ab. Im Gegensatz dazu führt die Aufzeichnung von Daten auf einem anderen Gerät mit anderer Auflösung und Redundanz zu ADPs, die die vorgestellte dreifache Standardabweichung der experimentellen Wertereihe klar übersteigen. Die damit verbundenen mittleren äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter passen nicht mehr zur linearen Auftragung. Damit bedingt eine ausgereifere Korrelation einen großen Datensatz mit hochpräzisen experimentellen Daten, was einem extrem großen Zeitaufwand gleichkommen würde. Deshalb ist die vorgeschlagene lineare Beziehung die einzige, die aufgrund der vorliegenden Daten gerechtfertigt werden kann. Alle darüber hinausgehenden Korrelationen

können nicht auf Basis der experimentellen Datensätze gerechtfertigt werden.

4.3. Vergleich der Auslenkungsparameter von isomorphen Molekülkristallen

Dieser Abschnitt wurde bereits in Referenz [112] veröffentlicht und für diese Arbeit angepasst. Die experimentellen Daten und Messungen stammen von der Gruppe um Prof. Englert. Weiterhin wurden Messungen am Synchrotron an der Beamline P24 am DESY [108] unter Mithilfe von Dr. Carsten Paulmann durchgeführt. Weiterhin war Dr. Janine George an der technischen Umsetzung des hier verwendeten Programmcodes zur Bestimmung der Winkel zwischen den Hauptachsen von thermischen Ellipsoiden beteiligt.

4.3.1. Einleitung

In diesem Kapitel werden die ADPs von zwei isomorphen Molekülkristallen [113, 114] theoretisch bestimmt und mit den experimentellen Daten verglichen. Dazu wurden die beiden Verbindungen 3-Nitrobenzylchlorid **1** und 3-Nitrobenzylbromid **2** ausgewählt. Beide Molekülkristalle sind hinsichtlich chemischer Aspekte sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich nur in der Masse und Elektronenanzahl der beteiligten Schweratome, die in diesem Fall die Halogene Chlor und Brom darstellen. Dieses Vergleichssystem dient dazu, potentielle Schwächen im Experiment aufzudecken. Die Strukturformeln und Kristallstrukturen beider Verbindungen sind nachfolgend in Abbildung 4.15 gegeben.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

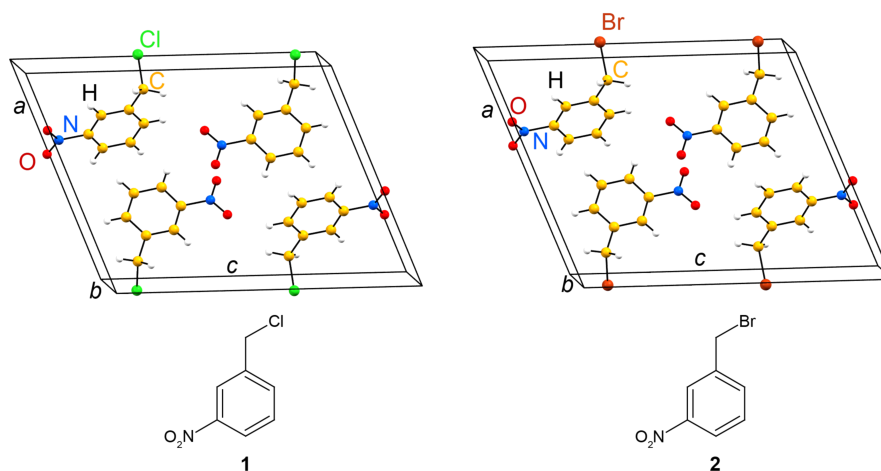


Abbildung 4.15. Links: Strukturformel von Verbindung 1 mit dazugehöriger experimenteller Elementarzelle bei 100 K. Rechts: Strukturformel von Verbindung 2 mit entsprechender experimenteller Elementarzelle bei 100 K. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

Beide Kristallstrukturen sind schon literaturbekannt. Im Fall von Verbindung 1 wurden Diffraktionsexperimente am Einkristall bei Standardauflösung und Zimmertemperatur durchgeführt [115]. Verbindung 2 hingegen wurde mithilfe von Diffraktionsexperimenten bei 100 K charakterisiert [116]. Die experimentellen Bedingungen der Messung an Verbindung 2 sind somit vergleichbar mit den hauseigenen Bedingungen.

4.3.2. Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Daten in dieser Arbeit gliedern sich in zwei Teile. Die hauseigenen Diffraktionsdaten werden im folgenden als 1a und 2a betitelt, weiterführende Daten aus Synchrotronmessungen am DESY in Hamburg auf der Beamline P24 [108] hingegen mit 1b und 2b. Ein erster Vergleich zwischen den jeweiligen experimentellen und theoretischen Gitterparametern und die Betrachtung der RMS-Werte ergibt das Bild einer guten Übereinstimmung. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 4.2 gegenübergestellt.

Tabelle 4.2. Vergleich der experimentellen (Subskript „exp“) und der theoretischen („theo“) Gitterparameter a , b und c und RMS-Werte in Å für die Testsysteme. Die Zahlen in Klammern geben die experimentellen Standardabweichungen nach einer Varianz-Kovarianz-Analyse an. Zusätzlich sind der monokline Winkel sowie das Volumen der Elementarzelle angegeben.

	1		2	
	exp*	theo	exp*	theo
a	11.7867(11)	11.9202	12.152(9)	12.270340
b	4.4744(4)	4.3898	4.470(3)	4.390935
c	15.0453(14)	15.0807	15.070(11)	15.125384
β	112.464(7)	112.584	112.56(2)	112.6214
RMS	0.0920		0.0943	
V	733.26(12)	728.63	756.0(9)	752.23

* Den experimentellen Ergebnissen liegen die Datensätze 1a (hauseigene Daten für 1) und 2b (Synchrotrondaten für 2) zugrunde.

Nähere Informationen zu experimentellen Details können Referenz [112] entnommen werden. Die Gitterparameter der theoretisch berechneten Struktur stimmen gut mit den experimentellen Gegenstücken der beiden Verbindungen überein. Ein Vergleich der Auslenkungsparameter liefert jedoch ein anderes Bild. Allgemein wird bei tiefen Temperaturen in der üblicherweise betrachteten Region von etwa 100 K bis 200 K eine gute Übereinstimmung zwischen ADPs

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

aus der harmonischen Näherung und den experimentellen Parametern erwartet [12, 14]. Eine Auftragung der theoretischen (theo) und experimentellen (exp) Hauptachsenkomponenten U_x^{exp} bzw. U_x^{theo} (mit $x = 1, 2, 3$) ist in folgender Abbildung 4.16 für den jeweils entsprechenden Datensatz dargestellt.

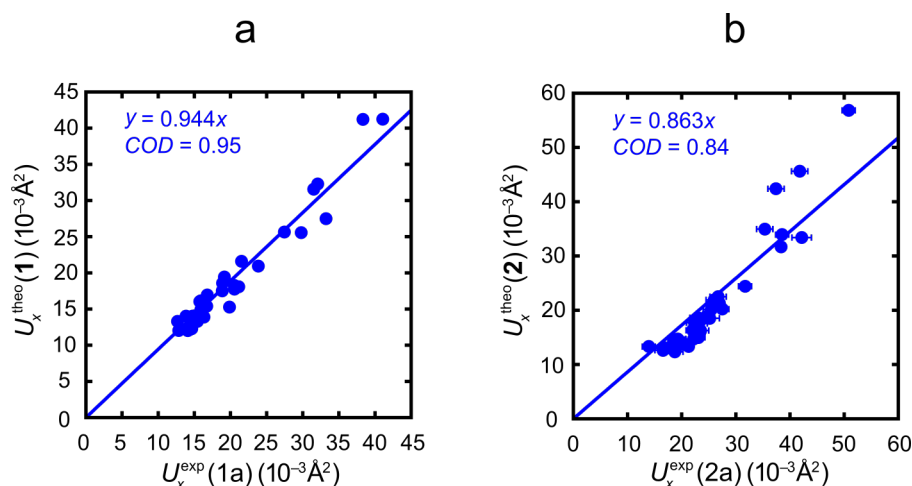


Abbildung 4.16. Links: Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von 1 gegen die experimentellen Daten aus Datensatz 1a. Rechts: Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von Verbindung 2 gegen Datensatz 2a. Die Auftragnungen beziehen sich auf die Daten bei 100 K. Die horizontalen Fehlerbalken geben die dreifache Standardabweichung auf die experimentellen Parameter an. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

Abbildung 4.16 zeigt allerdings, dass eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Amplituden nur für Verbindung 1 gegeben ist, da hier eine Steigung nahe eins (0.944) erreicht wird. Im Fall der analogen Bromverbindung hingegen werden die Amplituden in Bezug auf den experimentellen Datensatz 2a deutlicher unterschätzt als erwartet (Steigung von 0.863). Eine alternative Auftragung in Abbildung 4.17 (a) zeigt diesen Trend über eine Korrelation der experimentellen Werte beider Verbindungen untereinander. Diese Beziehung zeigt generell deutlich größere ADPs für 2 bei der gleichen Temperatur, was

sich in einer relativ kleinen Steigung von 0.788 gemäß Abbildung 4.17 widerspiegelt. Dementsprechend sind insgesamt die ADPs von Verbindung 1 kleiner als bei Verbindung 2. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass auch bei sehr stark ausgeprägter struktureller Verwandtschaft nicht die gleichen ADPs für beide Moleküle erwartet werden können, da die chemische Zusammensetzung durch die Halogensubstitution unterschiedlich ist. Die vorliegende experimentelle Diskrepanz sollte allerdings zum Nachdenken anregen, insbesondere im Gegensatz zur Korrelation der zwei theoretischen Datensätze in Abbildung 4.17 (b), die interessanterweise ähnlichere Auslenkungen für beide Testsysteme (Steigung von 0.848) nahelegt. Dies ist vor allem bei den Kohlenstoffatomen im Ring der Fall, die sich nicht an der molekularen Peripherie befinden. Diese sind als rote Punkte gekennzeichnet, die relativ nahe an der Gerade der linearen Anpassung liegen.

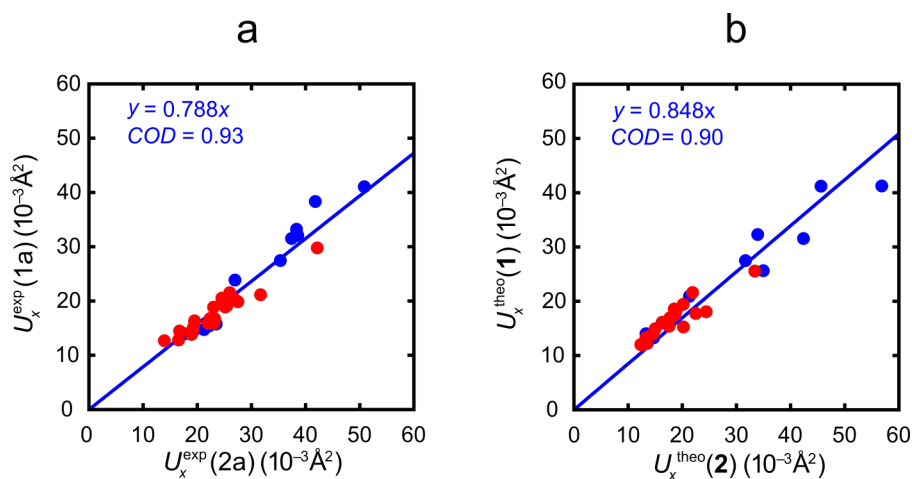


Abbildung 4.17. Links: Auftragung der experimentellen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von Datensatz 1a gegen den Datensatz 2a. Rechts: Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von Verbindung 1 gegen die Komponenten von Verbindung 2. Die Kohlenstoffatome sind durch rote Punkte gekennzeichnet. Die Auftragungen beziehen sich auf die Daten bei 100 K. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

Zusätzlich zu diesem halbquantitativen Vergleich wurde auch die quasiharmonische Näherung [22–25] an **2** getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 4.18 dargestellt:

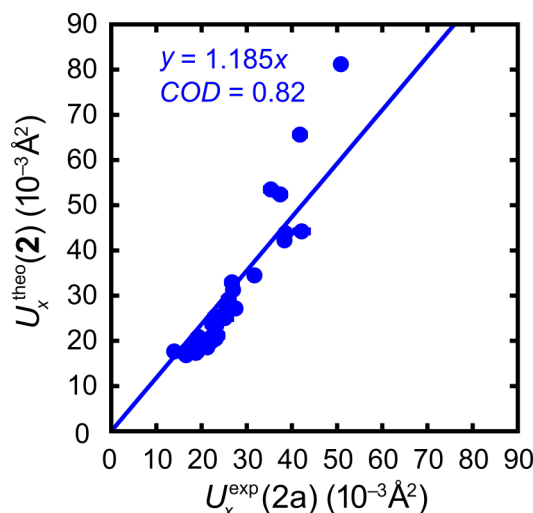


Abbildung 4.18. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von Verbindung **2** gegen die experimentellen Werte der Datenreihe 2a bei 100 K. Der Theorie liegen die Ergebnisse aus der quasiharmonischen Näherung [22–25] zugrunde. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

Es ist klar erkennbar, dass die quasiharmonische Näherung [22–25] durch die Berücksichtigung von Temperatureffekten eine erheblich größere Amplitude der thermischen Bewegung vorhersagt. Im vorliegenden Fall führt diese Näherung aber zu einer klaren Überschätzung der Amplituden (Steigung von 1.185), was schon in einer früheren Studie auf diesem Gebiet beobachtet wurde [13]. Somit führt die quasiharmonische Näherung [22–25] im vorliegenden Fall nicht zu einer zufriedenstellenden Verbesserung.

Im Hinblick auf die Diskrepanz der experimentellen Werte untereinander stellt sich die Frage, inwieweit die experimentellen Daten verlässlich genug sind, um als Basis für die Evaluierung der theoretischen Daten zu dienen bzw.

ein potentielles Problem mit Schweratomen aufzudecken. Es ist denkbar, dass die experimentellen Daten einem systematischen Fehler unterliegen, wie etwa einem Absorptionsproblem bei Verbindung **2**. Diese Vermutung ist aufgrund der hohen Absorption von MoK α -Strahlung durch das Bromatom nicht unbegründet.

Um dies weiter zu untersuchen, kann das hauseigene Experiment durch Messungen am Synchrotron ergänzt werden. Die kürzere Wellenlänge am Synchrotron sorgt dafür, dass zwei Aspekte der Absorption zugleich berücksichtigt werden können. Zum einen wird der lineare Absorptionskoeffizient für Testsystem **2** verkleinert. Zum anderen sorgt der hohe Photonenfluss am Synchrotron dafür, dass deutlich kleinere Kristalle verwendet werden können. Die Experimente wurden an der Beamline P24 des DESY [108] durchgeführt. Die entsprechenden Intensitätsdaten werden fortan mit 1b und 2b betitelt. Der experimentelle Aufbau hat zudem den Vorteil, dass ein weiterer potentieller systematischer Fehler im Experiment beseitigt werden kann. Moderne Strahlungsquellen, die auf einer Mikrofokusquelle und Metallstrahl (*metal jet*) aufbauen, produzieren typischerweise am Probenort Strahlen mit kleinem Durchmesser. Die Optik der Beamline P24 in der Ausführung von 2019 sorgt allerdings dafür, dass auch größere Kristalle mit einer Größe von 0.2 mm komplett beleuchtet werden. Der direkte Vergleich der hauseigenen Röntgendaten und der Ergebnisse am Synchrotron ist nachfolgend gegeben.

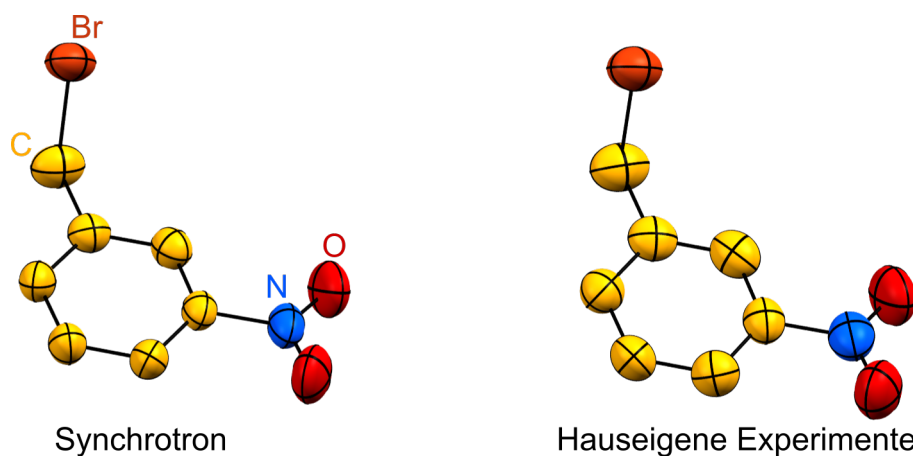


Abbildung 4.19. Vergleich der experimentellen thermischen Ellipsoide aus Synchrotrondaten (links) und hauseigenen Röntgendatendaten (rechts) für Verbindung 2 bei 100 K. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography*.

Es wird deutlich, dass die zu großen thermischen Ellipsoide aus hauseigenen Röntgenexperimenten mit MoK α -Strahlung bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung deutlich kleiner werden und damit den Ellipsoiden aus Verbindung 1 deutlich ähnlicher werden, was in nachfolgender Abbildung 4.20 deutlich wird.

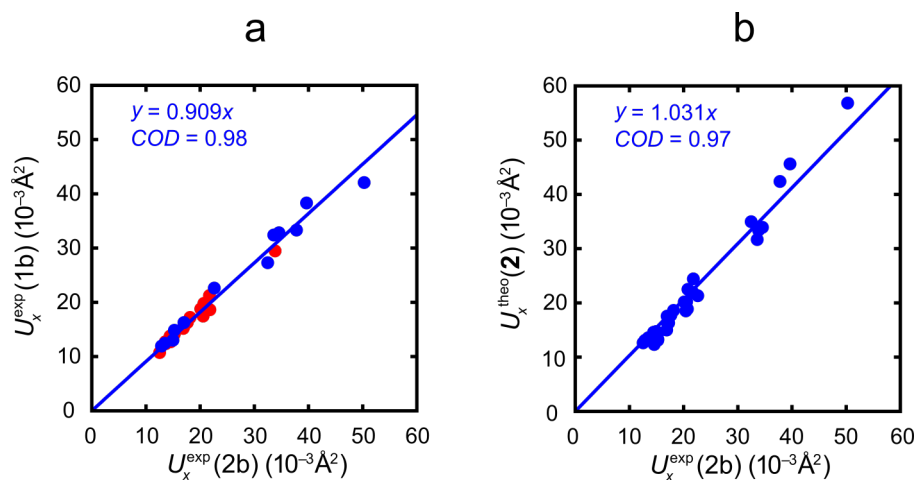


Abbildung 4.20. (a): Auftragung der experimentellen Hauptachsen (Synchrotron) aller Atome außer Wasserstoff aus Datensatz 1b gegen Datensatz 2b bei 100 K. Die Kohlenstoffatome sind durch rote Punkte gekennzeichnet. (b): Auftragung der theoretischen Hauptachsen aller Atome außer Wasserstoff von Verbindung 2 gegen die experimentelle Reihe 2b bei 100 K (b). Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography*.

Abbildung 4.20 zeigt deutlich, dass die ADPs aus Synchrotronexperimenten an Verbindung 2 hinsichtlich der absoluten Größe der Amplituden viel besser mit der Theorie übereinstimmen, was in einer deutlich größeren Steigung resultiert. Außerdem ist die Korrelation zwischen den beiden experimentellen Datensätzen vom Synchrotron zufriedenstellender.

Im Fall von Verbindung 1 sind die Ergebnisse der hauseigenen Messung und die Resultate aus Synchrotronexperimenten nahezu identisch. Näher Informationen finden sich im Anhang in Abbildung A.1.

Es sei darauf verwiesen, dass beide experimentellen Messreihen von 2 (hauseigene Röntgendiffraktion und Synchrotron) ADPs liefern, die Hirshfelds Test der starren Bindung genügen, der eine etablierte Anforderung an Molekülkristalle darstellt [7]. Zudem stimmen beide experimentelle Verfahren in der Aussage über die Richtung der thermischen Bewegung prinzipiell überein. Die

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

Diskrepanz ist hauptsächlich in den Amplituden erkennbar. Die entsprechende Darstellung der Winkel zwischen den längsten Hauptachsen der hinreichend anisotropen Ellipsoide ($U_{\max}/U_{\min} > 1.8$) für die Synchrotrondaten ist nachfolgend in Abbildung 4.21 dargestellt.

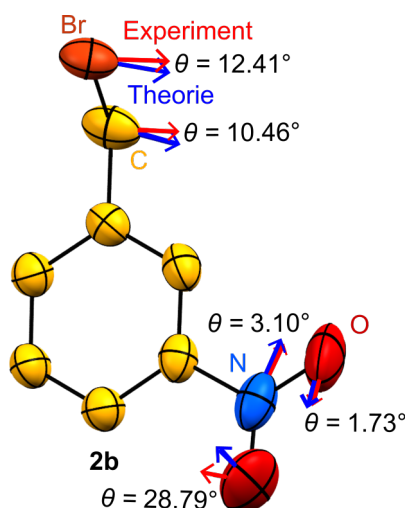


Abbildung 4.21. Auftragung der Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden von Verbindung 2 bei 100 K. Den experimentellen Daten liegt Messreihe 2b zugrunde. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Als Referenzsystem wird das theoretisch ermittelte Koordinatensystem gewählt. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und den Ergebnissen der Messung am Synchrotron ist zufriedenstellend. Die einzige qualitative Ausnahme stellt das Sauerstoffatom mit 28.79° dar. Der resultierende Winkel ist etwas größer als die restlichen, allerdings liegt die Abweichung noch in einem akzeptablen Bereich und ist nicht sehr verwunderlich. Der analoge Vergleich auf Grundlage der hauseigenen Diffraktionsdaten ist im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt.

Im Grunde unterscheiden sich die experimentellen Ergebnisse nur in der Größe der Amplituden und nicht in den Richtungen, die qualitativ überein-

stimmen. Das gemittelte Verhältnis der quivalenten isotropen Auslenkungsparameter zwischen hauseigenen Daten und Synchrotrondaten beträgt hierbei 1.22(2). An dieser Stelle bietet sich ein weiterführender Vergleich mit Daten aus der Literatur an [116]. Verbindung 2 wurde bereits untersucht und ist unter dem CSD-*refcode* [89] INEFIS [116] hinterlegt. Die Diffraktionsexperimente wurden mit GaK α -Strahlung (Wellenlänge 1.34 Å [117]) aus einer Metallstrahl-Quelle bei 100 K durchgeführt. Damit ist ein Vergleich möglich, da die Experimente ebenfalls bei gleicher Temperatur durchgeführt wurden, allerdings mit MoK α -Strahlung. (Auch das Volumen der Elementarzelle sowie die räumliche Anordnung der molekularen Einheiten sind bei beiden Datensätzen ähnlich.) Dementsprechend wären ähnliche ADPs zu erwarten. Es stellt sich allerdings heraus, dass die ADPs aus INEFIS etwa doppelt so groß sind. Deshalb soll eine Erklärung versucht werden. Wenn das Produkt des linearen Absorptionskoeffizienten μ und der Probenabmessung (in mm) für die verschiedenen Wellenlängen in allen Experimenten (hauseigen, Synchrotron und Daten aus INEFIS) berücksichtigt wird, ergibt sich der größte Wert für die Methode mit der GaK α -Strahlung und der kleinste Wert für die Synchrotronmessreihe. Außerdem kann eine unterschiedliche Beleuchtung für die drei verschiedenen Proben angenommen werden. Der größte Durchmesser wird an der Synchrotron-Beamline P24 erreicht, wohingegen der Metallstrahl für den kleinsten Durchmesser sorgt. Deshalb ist es denkbar, dass die deutlich zu großen ADPs aus INEFIS Artefakte von Absorptionsproblemen und einer unzureichenden Beleuchtung sind, allerdings ist dies ohne weitere unabhängige Experimente nicht eindeutig verifizierbar.

4.3.3. Zusammenfassung

Ein Vergleich der hauseigenen experimentellen ADPs mit dispersionskorrigierten DFT-Ergebnissen in der harmonischen Näherung macht deutlich, dass trotz hoher Redundanz und Auflösung die Güte der experimentellen ADPs bei Verbindung 2 nicht ausreicht, um als Bezugswert für die Beurteilung der Theorie verwendet werden zu können. Weitere Experimente am Synchrotron bei der gleichen Temperatur, aber einem kleineren Kristall mit kleinerer Wellenlänge, führen zu Ergebnissen, die klar näher an der Theorie liegen. Eine genaue Auflistung aller experimenteller Probleme ist natürlich nicht möglich, allerdings macht dieses Kapitel mehrere allgemeine Probleme deutlich. Zum einen kann die Qualität der theoretischen ADPs mit Standardexperimenten mithalten. Zum anderen ist eine Selbstkonsistenz zwischen den hauseigenen Daten und Ergebnissen am Synchrotron im Hinblick auf die Richtung der thermischen Bewegung zu sehen, auch wenn die Amplituden nicht übereinstimmen. Schließlich stimmen die ADPs aus hauseigenen Diffraktionsexperimenten mit einem guten Datensatz und ADPs aus Synchrotronexperimenten für Kristallstrukturen mit nur kleinen Absorptionseffekten gut überein. Die Verbindung 1, die keine außergewöhnlich große Absorption zeigt, ist ein gutes Beispiel dafür. Aus theoretischer Sicht wird damit aber auch deutlich, dass das Schweratomproblem möglicherweise nicht besteht und auch die experimentellen Bezugsdaten mit Vorsicht zu betrachten sind und bezüglich ihrer Güte immer genau evaluiert werden müssen. Dies zeigt nicht nur dieses Kapitel, sondern auch die weiterführenden hausinternen Untersuchungen an Verbindung 1 aus Abschnitt 4.1. Das Problem könnte also auf der experimentellen Seite liegen. Außerdem zeigt die theoretische Beschreibung von Verbindung 1 aus Abschnitt 4.2, dass die Beschreibung der ADPs einer Verbindung mit Schweratom auch schon in der harmonischen Näherung über einen relativ breiten Temperaturbereich zufriedenstellend ausfallen kann. Abschließend lässt sich also festhalten, dass die Güte der ADPs in der harmonischen Näherung vermutlich höher einzuschätzen ist, als bisher auf diesem Gebiet erwartet wurde [14], auch wenn hierfür die vorgestellten Fallbeispiele nur einen kleinen Einblick geben können. Um

4.3. Vergleich der Auslenkungsparameter von isomorphen Molekülkristallen

die Güte abschließend beurteilen zu können, sind Untersuchungen an vielen verschieden Molekülkristallen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen nötig.

4.4. Theoretische ADPs und die Validierung durch die experimentelle Ladungsdichte der Weinsäure

4.4. Theoretische ADPs und die Validierung durch die experimentelle Ladungsdichte der Weinsäure

Dieser Abschnitt wurde gemäß Referenz [118] angepasst. Die experimentellen Daten und Messungen stammen von der Gruppe um Prof. Englert. Weiterhin war Dr. Janine George an der technischen Umsetzung des hier verwendeten Programmcodes zur Bestimmung der Winkel zwischen den Hauptachsen von thermischen Ellipsoiden beteiligt.

4.4.1. Einleitung

Zunächst wird in diesem Kapitel ein Vergleich zwischen theoretischen und hauseigenen experimentellen ADPs, sowie mit Daten aus der Literatur [119, 120] vorgenommen. Im nächsten Schritt wird untersucht, ob theoretisch vorhergesagte ADPs von Wasserstoffatomen gewinnbringend bei der Interpretation derjenigen Daten eingesetzt werden können, die für eine experimentelle Bestimmung der Ladungsdichte geeignet sind. Das zugrundeliegende Testsystem ist das in der Natur häufig vorkommende Stereoisomer der Weinsäure, der eine bedeutende Rolle in der Geschichte der Chiralität zukommt [121]. Dabei werden die berechneten ADPs im Realraum und auch im reziproken Raum getestet.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

4.4.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Diffraktionsexperimente wurden am monoklinen Polymorph der *R,R*-Weinsäure durchgeführt. Nachfolgend wird diese Verbindung als **1** betitelt. Die möglichen chemischen Strukturformeln mit der Elementarzelle der untersuchten Verbindung sind nachfolgend dargestellt.

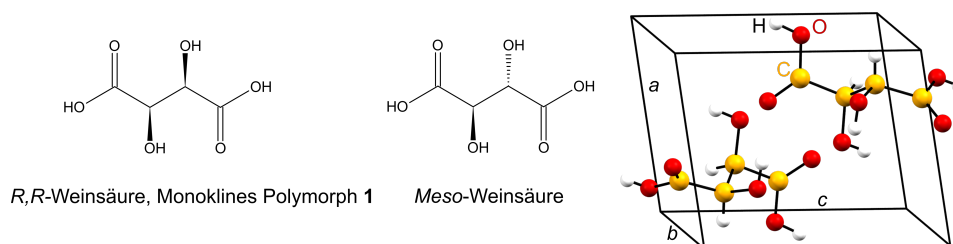


Abbildung 4.22. Links: Chemische Strukturformel von *R,R*-Weinsäure. Mitte: Chemische Strukturformel von *Meso*-Weinsäure. Rechts: Elementarzelle der *R,R*-Weinsäure bei 100 K.

R,R-Weinsäure stellt das am häufigsten vorkommende natürliche Stereoisomer dar. Der älteren Nomenklatur folgend, entspricht dies dem *L*-Isomer oder auch +-Isomer. Das *S,S*-Enantiomer, die entsprechenden Salze und auch die isomere *meso*-Weinsäure (Abbildung 4.22), sind historisch bedeutsam für die Entwicklung auf dem Gebiet der Chiralität [121] und in der ersten experimentellen Bestimmung der absoluten Konfiguration [122].

Die Kristallstruktur der Weinsäure wurde von Beevers und Stern [119] publiziert und später von Callear und Hursthouse auch bei tiefen Temperaturen nochmal untersucht [120]. Die Motivation für eine (soweit bekannt erste) experimentelle Bestimmung der Ladungsdichte basiert auf der hohen Eignung (*suitability*) der Substanz [123] und den verschiedenen Wasserstoffatomen in der Struktur, die unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Zu diesem Zweck wurden hauseigene Diffraktionsdaten bei 100 K und bis zu hoher Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ gesammelt. Für die Nichtwasserstoff-Atome bestätigte das konventionelle Strukturmodell (*independent atom model*) die früheren Resultate. Obwohl dieses Modell ein Standard-

modell bei kristallographischen Fragestellungen darstellt, so ist doch die recht simple sphärische Behandlung der Elektronendichte nicht unproblematisch, da beispielsweise Bindungseffekte nicht berücksichtigt werden. Dementsprechend wird in diesem Kapitel auch eine Erweiterung des Standardmodells im Sinne einer Multipolverfeinerung nach der Methode von Hansen-Coppens [124] besprochen.

Verbindung **1** kristallisiert in der chiralen monoklinen Raumgruppe $P2_1$, und die asymmetrische Einheit enthält ein einziges Molekül.

Die Konformation des Moleküls um das zentrale Kohlenstoffatom wurde bereits von Stern und Beevers [119] diskutiert. Die verfeinerten Resultate stimmen mit den gemachten Beobachtungen der Planarität überein. Die terminalen Carbonsäuregruppen und die benachbarten CO-Gruppen sind dabei nahezu koplanar, mit einer maximalen Abweichung von $0.04 \text{ \AA}$ in Bezug auf die Ausgleichsebene. Die räumliche Anordnung ist in Abbildung 4.23 gegeben.

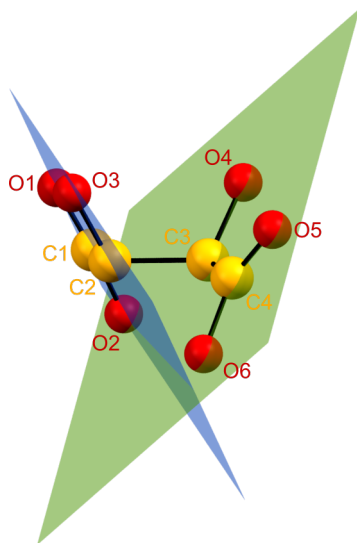


Abbildung 4.23. Räumliche Anordnung der Atome in Verbindung **1** mit markierten Ebenen.

Die beiden Ebenen, die jeweils durch die Atome $C_1/C_2/O_1/O_2/O_3$ und $C_3/C_4/O_4/O_5/O_6$ gebildet werden, schneiden sich unter einem Winkel von

etwa 57° , was ebenfalls gut mit den früheren Ergebnissen [119, 120] übereinstimmt.

In der Kristallstruktur von **1** verknüpfen drei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen benachbarte Moleküle zu einem dreidimensionalen Netz. Die Wasserstoffe an der Carbonsäuregruppe sorgen für den kürzesten intermolekularen Kontakt, mit einem $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Abstand zwischen 2.6 Å und 2.7 Å. Die Wasserstoffe der Hydroxygruppe hingegen sind an etwas längeren Kontakten mit 2.8 Å bis zu 2.9 Å beteiligt. Die Winkel dieser vier $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Bindungen sind im allgemeinen größer als 165° . Im Gegensatz dazu ist ein Wasserstoffatom der CH-Gruppe in einem intramolekularen (2.8 Å) und intermolekularen (größer als 3.0 Å) nichtklassischen Kontakt beteiligt, wobei beide Kontakte durch recht spitze $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Winkel charakterisiert sind. Diese intermolekularen Wechselwirkungen sind im Hinblick auf eine *Atoms in Molecules* (AIM) Analyse nach Bader [125] interessant, weil subtile Eigenschaften in der Elektronendichte zu erwarten sind. Solche scheinbar schwächeren Wechselwirkungen werden üblicherweise mit einer kleineren Elektronendichte am bindungskritischen Punkt in Verbindung gebracht und folgen im allgemeinen der von Espinosa *et al.* [126, 127] eingeführten Beziehung.

Diffractionsexperimente bei hoher Auflösung und niedriger Temperatur ermöglichen die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte für **1** und weiterhin eine Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen. Zusätzlich ist eine Evaluierung der theoretischen ADPs auf Grundlage der experimentellen Daten möglich. Dies erlaubt wiederum eine potentielle Verbesserung des präzisen Strukturmodells durch berechnete ADPs von Wasserstoffatomen. Dies ist vor allem bei der vorliegenden Verbindung mit hoher Eignung (*suitability*) [123] von $S = 3.5$ der Fall, wobei S ein empirischer Indikator ist. Er gibt an, inwiefern ein System mit dem Multipolmodell behandelbar ist.

Auf Basis der hochaufgelösten *Röntgenbeugungsdaten* wurde eine Multipolverfeinerung nach der Methode von Hansen-Coppens [124] durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in folgender Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3. Güte des Strukturmodells für Verbindung 1 (a: isotrope Wasserstoffatome, b: ADPs der Wasserstoffe aus dem Shade-Server [8, 128] und c: ADPs der Wasserstoffe aus der harmonischen Näherung) bei der Multipolverfeinerung [124]. Die thermischen Auslenkungsparameter von Wasserstoff werden in keinem dieser Fälle verfeinert. Dabei wird der R -Wert, der gewichtete R -Wert, $wR2$ und auch der Gütefaktor S verwendet. Weiterhin ist auch noch die Restelektronendichte in Einheiten von $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ angegeben [100].

Modell	a	b	c
Reflexe bei der Verfeinerung	5358	5358	5358
Variablen	389	389	389
R	0.0254	0.0255	0.0254
$wR2$	0.0484	0.0486	0.0484
S	1.0122	1.0165	1.0130
Restelektronendichte	−0.232/0.218	−0.237/0.222	−0.232/0.216

Die Validierung der theoretischen ADPs erfolgt in diesem Zusammenhang über den Vergleich der Güte von drei verschiedenen Modellen. Die Zahl der Variablen bleibt konstant, weil ausschließlich Orts- und Multipolparameter verfeinert werden. Mit dem jeweiligen Modell ändert sich deshalb lediglich der Ausdruck bei der Strukturfaktorberechnung. Die Ladungsdichte kann beispielsweise unter Annahme von isotrop zu behandelnden Wasserstoffatomen mit dem Multipolmodell [124] bestimmt werden. Außerdem können ADPs für die Wasserstoffe mit dem Shade-Server [8, 128] bestimmt und dann dem Modell zugrunde gelegt werden. Hierbei wird ein TLS-Modell [129] verwendet. Die dritte Variante nutzt ADPs aus der harmonischen Näherung.

Die resultierenden Kenngrößen zur Beurteilung der Güte des jeweiligen Modells machen deutlich, dass die theoretischen ADPs der Wasserstoffatome im Vergleich zum Shade-Server [8, 128] eine ähnliche Qualität aufweisen, wobei die Ergebnisse basierend auf der Theorie minimal besser ausfallen. Im Vergleich zur Multipolverfeinerung [124] mit einem rein isotropen Modell der Wasserstoffe, das allerdings präzise experimentelle Daten benötigt, die nicht

immer vorhanden sind, werden nahezu identische Ergebnisse erhalten. Insgesamt fallen die Unterschiede zwar sehr gering aus, doch lässt sich generell diese positive Einschätzung zur Güte der Theorie festhalten.

Abgesehen vom *R*-Wert kann die topologische Analyse [125] der mit den Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Elektronendichte als weiteres Qualitätskriterium dienen. Zunächst werden die experimentellen thermischen Ellipsoide mit der jeweiligen Zuordnung der relevanten Atome dargestellt.

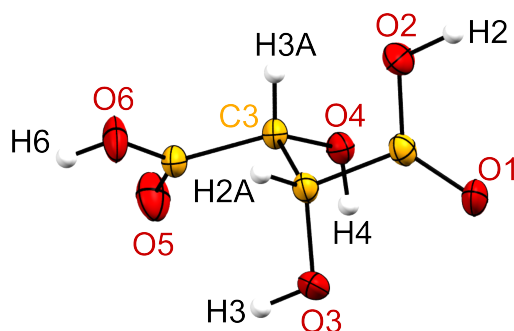


Abbildung 4.24. Darstellung der experimentellen thermischen Ellipsoide von Verbindung 1 bei 100 K. Die Wasserstoffatome werden isotrop dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Das Referenzsystem ist das experimentell bestimmte Koordinatensystem. Die relevanten Atome sind entsprechend beschriftet.

Nachfolgende Tabelle 4.4 fasst anschließend die experimentellen Kenngrößen am bindungskritischen Punkt der intermolekularen Kontakte zusammen. Abbildung 4.24 dient dabei als Anhaltspunkt, um die intermolekularen Kontaktpunkte der Netzwerkstruktur anzudeuten. Generell ist festzuhalten, dass bei den kürzesten Wechselwirkungen immer die Carbonsäuregruppen beteiligt sind.

Tabelle 4.4. Topologische Analyse der Elektronendichte von Verbindung 1. Die jeweiligen Kontakte D–H···A sind mit den entsprechenden Abständen zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) in Å dargestellt. Zusätzlich wird die jeweilige Symmetrie in Bezug auf den Akzeptor angegeben. Die Elektronendichte ρ ist in Einheiten von $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ angegeben [100]. Die zweite partielle Ableitung der Elektronendichte nach den Raumrichtungen $\nabla^2\rho$ ist in Einheiten von $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ gegeben. Die lokale kinetische Energiedichte (G) und die lokale potentielle Energiedichte (V) sind in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die Standardabweichung auf die experimentellen Werte ist in Klammern angegeben. Die Kenngrößen beziehen sich auf den bindungskritischen Punkt [125]. Diesen Daten liegen die Ergebnisse für die Wasserstoffatome aus der harmonischen Näherung zugrunde.

D–H···A	D···A	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V
O2–H2···O4 ⁱ	2.6163(4)	0.34(11)	1.2(3)	0.0279	–0.0435
O3–H3···O5 ⁱⁱ	2.8107(4)	0.18(9)	0.8(2)	0.0122	–0.0164
O4–H4···O1 ⁱⁱⁱ	2.8579(4)	0.17(7)	1.5(2)	0.0166	–0.0173
O6–H6···O1 ^{iv}	2.6781(4)	0.26(10)	1.1(3)	0.0202	–0.0286
C3–H3A···O6 ^v	3.0607(5)	0.064(3)	0.877(3)	0.0073	–0.0055

Symmetrie: (i) $2 - x, y - 0.5, 1 - z$; (ii) $1 - x, y - 0.5, 2 - z$; (iii) $1 - x, y + 0.5, 1 - z$; (iv) $x, y, 1 + z$; (v) $2 - x, y + 0.5, 2 - z$.

Anschließend werden noch die Abstände zwischen den beteiligten Atomen und die jeweiligen Winkel der Kontakte angegeben:

Tabelle 4.5. Geometrische Kenngrößen der intermolekularen Kontakte D–H···A. Die Abstände zwischen Donor (D) und Wasserstoff (H) und die Abstände zwischen Wasserstoff und dem Akzeptor (A) sind in Å angegeben. Die Winkel der Wechselwirkung D–H···A werden in ° dargestellt. Die Standardabweichung auf die experimentellen Werte ist in Klammern angegeben.

D–H···A	D–H	H···A	Winkel D–H···A
O2–H2···O4	0.979(9)	1.640(9)	174.8(8)
O3–H3···O5	0.980(8)	1.836(8)	173.0(7)
O4–H4···O1	0.976(7)	1.905(8)	164.7(7)
O6–H6···O1	0.982(8)	1.712(8)	167.2(8)
C3–H3A···O6	1.083(9)	2.497(10)	111.2(7)

Wird der natürliche Logarithmus der Elektronendichte gegen den Abstand zwischen Wasserstoff und Akzeptor aufgetragen, ergibt sich ein annähernd linearer Verlauf, wie nach Referenz [127] zu erwarten ist. Dies ist nachfolgend dargestellt. Es sollte allerdings angemerkt werden, dass die Gerade nach Mata *et al.* [127] nur als Hilfslinie dient.

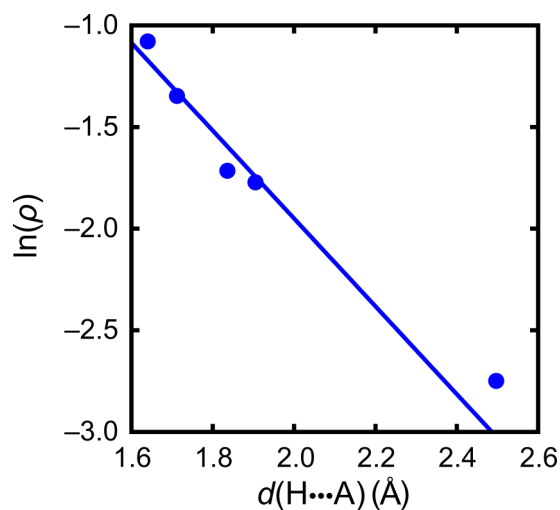


Abbildung 4.25. Logarithmische Auftragung der Elektronendichte gegen den Abstand zwischen Wasserstoff und Akzeptor in Å.

An dieser Stelle soll eine intuitive Interpretation der Kenngrößen gegeben werden. Je größer der Abstand zwischen Donor und Akzeptor, desto kleiner wird auch die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ausfallen. Dieser Trend ist klar erkennbar. Die zweite Ableitung der Elektronendichte hingegen ist durchgehend positiv. Dies ist im Fall der betrachteten intermolekularen Wechselwirkungen zu erwarten. Im Gegensatz dazu würden kovalente Bindungen im allgemeinen zu negativen Werten führen. Schließlich kann die Summe der lokalen kinetischen Energiedichte und der lokalen potentiellen Energiedichte betrachtet werden. Auch hier würde bei kovalenten Bindungen ein negativer Beitrag erwartet werden. Im vorliegenden Fall ist die Summe leicht negativ. Einzig der letzte und damit längste Kontakt resultiert in einer leicht positiven Bilanz. Dies ist bei den hier gegebenen schwächeren Wechselwirkungen nicht verwunderlich. Insgesamt folgen damit alle Ergebnisse qualitativ den Erwartungen.

Aufbauend auf diesen erfreulichen Resultaten im Hinblick auf die Elektronendichte und die hohe Eignung (*suitability*) [123] der Substanz, werden nachfolgend die theoretischen ADPs durch die experimentellen Daten validiert.

Die experimentelle Struktur von **1** wird dabei durch die Theorie in guter Weise reproduziert, was sich am zufriedenstellenden RMS-Wert von 0.179 Å zeigt. Auch der Vergleich der Gitterparameter und des monoklinen Winkels fällt positiv aus (6.130060 Å gegen 6.1757(2) Å, 5.950284 Å gegen 5.9211(2) Å, 7.662848 Å gegen 7.7084(3) Å und 100.128275° gegen 100.4339(15)°).

Dementsprechend werden anschließend die Hauptachsenkomponenten der Auslenkungstensoren aller Atome außer Wasserstoff aus der Theorie gegen das Experiment aufgetragen.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

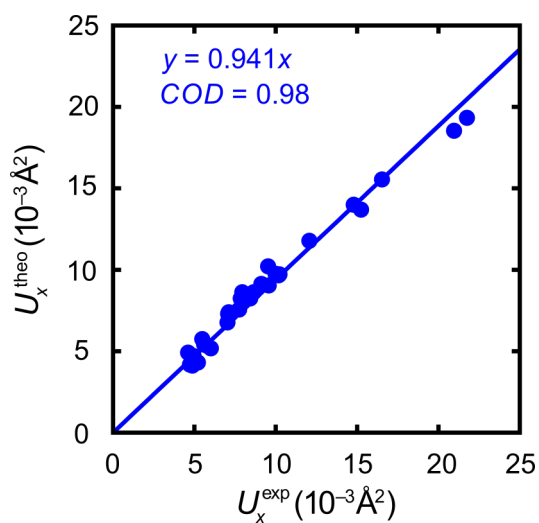


Abbildung 4.26. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff von Verbindung 1 gegen die experimentellen Werte (*independent atom model*) bei 100 K.

Es wird deutlich, dass sowohl Größe der Amplituden, als auch Korrelation sehr zufriedenstellend sind.

Weiterhin werden die ausreichend prolaten thermischen Ellipsoide bezüglich der Übereinstimmung zwischen der theoretischen und experimentellen thermischen Bewegungsrichtung charakterisiert ($U_{\text{max}}/U_{\text{min}} > 1.8$). Die dazugehörigen Winkel sind in Abbildung 4.27 gegeben.

4.4. Theoretische ADPs und die Validierung durch die experimentelle Ladungsdichte der Weinsäure

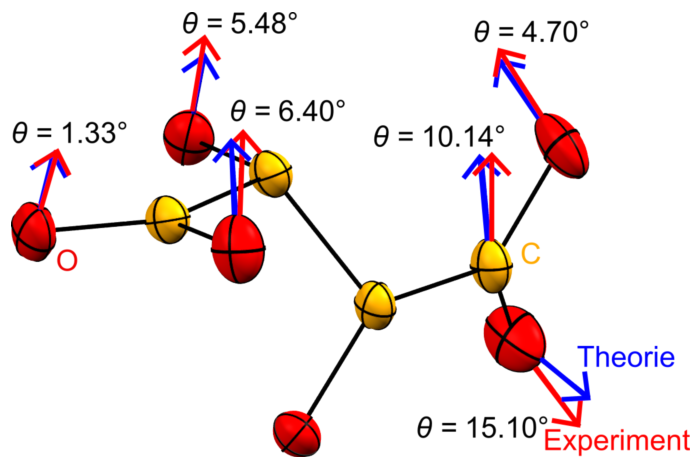


Abbildung 4.27. Darstellung der Winkel zwischen den längsten Hauptachsen ausreichend anisotroper theoretischer und experimenteller (*independent atom model*) thermischer Ellipsoide. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Das Referenzsystem ist das theoretisch ermittelte Koordinatensystem.

Die größte Abweichung beträgt etwa 15° , was eine sehr zufriedenstellende Vorhersage der Schwingungsrichtung durch die Theorie darstellt. Dementsprechend stimmen Theorie und Experiment sowohl in den Amplituden, als auch in den Bewegungsrichtungen überein.

4. Evaluierung der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung

4.4.3. Zusammenfassung

Insgesamt macht dieses Kapitel zwei Dinge deutlich. Zum einen werden die Amplituden und Bewegungsrichtungen der thermischen Ellipsoide in der harmonischen Näherung wieder erfreulicherweise zufriedenstellend reproduziert. Zum anderen sind die ermittelten theoretischen ADPs der Wasserstoffatome von vergleichbarer Qualität wie die Parameter aus dem Shade-Server [8, 128]. Aufbauend auf einem Multipolmodell und Verfeinerung nach dem Formalismus von Hansen-Coppens [124] konnte die hohe Güte der ADPs aus der harmonischen Näherung validiert werden. Die Verwendung des Shade-Servers [8, 128] setzt bereits gute ADPs der anderen Atome voraus, sodass die Theorie gewinnbringend bei schlechteren Datensätzen verwendet werden kann. Weiterführende Vergleiche der theoretischen Amplituden und Bewegungsrichtungen mit fortgeschritteneren experimentellen Daten auch der Multipolverfeinerung nach Hansen-Coppens [124] stehen noch aus, doch soll an dieser Stelle ein Ausblick darauf gegeben werden. Es ist zu erwarten, dass auch in diesem Fall Theorie und Experiment im Hinblick auf diese zwei Kriterien gut übereinstimmen.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der theoretischen Bestimmung der ADPs in Molekulkristallen. Die zugrundeliegende harmonische Näherung wurde dabei auf Grundlage von experimentellen Vergleichsdaten evaluiert. Im Vordergrund stand dabei die Güte der Näherung, sowie mögliche empirische Korrekturen zur Verbesserung. Allgemein kann festgehalten werden, dass die harmonische Näherung bei tiefen Temperaturen bis etwa 250 K zufriedenstellende ADPs liefert. Das Experiment als Vergleichsbasis ist bei der Evaluierung natürlich unerlässlich, weshalb auch diese Resultate einer kritischen Analyse unterzogen wurden.

In diesem Zusammenhang wurde das mögliche Problem der Schweratome [14] für die Theorie beleuchtet. Der harmonischen Näherung wurde bisher zwar eine gute Aussagekraft zugesagt, aber auch Schwierigkeiten bei Strukturen vermutet, die ebendiese Schweratome enthalten. Grundsätzlich trat das bekannte Phänomen der unterschätzten thermischen Amplituden in der harmonischen Näherung auf. Dies ist aufgrund der fehlenden anharmonischen Beiträge auch nicht weiter verwunderlich. Das Schweratomproblem kann aber auf Grundlage der experimentellen Vergleichsdaten bei den untersuchten Verbindungen ausgeschlossen werden. Dies bestätigen auch hausinterne experimentelle Messungen mit hoher Redundanz [103]. Die erweiterten experimentellen Daten am Synchrotron machen weiterhin deutlich, dass auch das Experiment im Fall von zwei isomorphen Verbindungen kritisch hinterfragt werden muss. Eine Korrelation zwischen Theorie und den Daten vom Synchrotron resultiert nämlich in einer sehr zufriedenstellenden Übereinstimmung. Insgesamt konnten potentielle Kontrastprobleme, [8, 9], Absorptionsprobleme [10] und auch unzureichende Redundanz als experimentelle Fehlerquellen identifiziert

werden.

Es deutet vieles darauf hin, dass die Güte der harmonischen Näherung besser ist als bisher erwartet. Komplementär zu den Amplituden und der Korrelation der Hauptachsenkomponenten wurde noch ein anschauliches Vergleichskriterium für die Richtung der thermischen Bewegung entwickelt. Die Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden geben einen Einblick in die Reproduzierbarkeit des Bewegungsverhaltens durch die Theorie. Dabei wurden Winkel bis zu etwa 20° als zufriedenstellende Übereinstimmung gewertet. Alle Winkel der hier untersuchten Verbindungen lagen in diesem Bereich oder waren nur leicht über diesem Grenzwert, sodass eine durchgängig gute Richtungsbeschreibung der thermischen Bewegung durch die harmonische Näherung gegeben ist. Ein solches Vergleichskriterium war nötig, weil bisher eben nur die Amplituden betrachtet wurden. Ein bereits vorgeschlagenes Kriterium, der sogenannte *similarity index* [28], ist nur bei guter Übereinstimmung wirklich aussagekräftig.

Auch die quasiharmonische Näherung [22–25] wurde weiter überprüft. Zusammenfassend erhöht diese Erweiterung zwar die Größe der Amplituden, kann aber auch zu einer Überschätzung führen. Der deutliche rechentechnische Mehraufwand ist also praktisch nicht gerechtfertigt.

Alternativ wurde vorgeschlagen, empirische Korrekturen einzuführen, um die rechentechnisch günstige harmonische Näherung zu verbessern. Die Messreihe suggeriert eine lineare Beziehung in Bezug auf die Temperatur. Wenn theoretische Werte der ADPs bei höherer Temperatur mit den zugrundeliegenden experimentellen Werten korreliert werden, kann die Qualität der quasiharmonischen Näherung [22–25] erreicht werden. Natürlich ist eine konstante Temperaturverschiebung nicht für alle Verbindungsklassen zu erwarten. Dennoch zeigt sich, dass eine Verbesserung der Theorie mit vergleichsweise einfachen Mitteln möglich ist.

Diese Arbeit soll allerdings auch zur kritischen Betrachtung von literaturbekannten experimentellen ADPs anregen. Es ist durchaus denkbar, dass viele ADPs in der CSD-Datenbank [89] von recht fragwürdiger Qualität sind. Hier

kann die Theorie effektiv eingesetzt werden. Die Arbeiten deuten klar darauf hin, dass die harmonische Näherung in dem Rahmen, in dem routinemäßig kristallographische Fragestellungen bei der Strukturlösung auftreten, ausreichend genaue Auslenkungsparameter liefert, die mit vielen experimentellen Daten mithalten können.

Diese Arbeit hat an ausgewählten Fallbeispielen die Güte und Flexibilität der rechentechnisch günstigen harmonischen Näherung herausgearbeitet. Vermutlich kann eine theoretische Bestimmung dem Experimentator in kristallographischen Fragestellung in Zukunft hilfreich zur Seite stehen.

Schließlich soll noch ein Ausblick gegeben werden. Der Vergleich mit dem Shade-Server [8, 128] macht deutlich, dass die ADPs von Wasserstoffatomen aus der harmonischen Näherung mit denen aus dem Server, der ein TLS-Modell [129] (Translation (*translation*), Libration (*libration*), Schraubenkopplung (*screw*)) zur Berechnung nutzt, mithalten können. Für die Verwendung des Shade-Servers [8, 128] werden allerdings gute ADPs aller anderen Atome in der Verbindung vorausgesetzt. Fehlen solche guten Daten, kann die *ab initio* Berechnung gewinnbringend eingesetzt werden und so die bisherigen zur Verfügung stehenden Mittel ergänzen.

Es wäre wünschenswert, in Analogie zum Shade-Server [8, 128] eine automatisierte Berechnung der ADPs in der harmonischen Näherung bereitzustellen, um bei kristallographischen Problemen unterstützen zu können. Dies könnte beispielsweise mithilfe computergestützter Automatisierung [130] gelingen. Natürlich wäre die Größe der behandelten Systeme begrenzt, allerdings könnten Elementarzellen mit einer mäßig großen Anzahl von Atomen in praktikabler Zeit theoretisch behandelt werden. Ein alternativer Zugang wäre an dieser Stelle über einen semiempirischen *tight-binding*-Ansatz [131, 132] von Grimme *et al.* [133–135] möglich, wobei die Qualität der Ergebnisse noch überprüft werden müsste. Die Rechenzeit könnte möglicherweise deutlich gegenüber *ab initio* Methoden reduziert werden. Inwiefern solch eine technische Umsetzung möglich ist, muss die Zukunft zeigen.

LITERATUR

- [1] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 754.
- [2] R. W. Grosse-Kunstleve, P. D. Adams, *J. Appl. Cryst.* **2002**, 35, 477.
- [3] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [4] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
- [5] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, 348, 49.
- [6] K. N. Pathak, B. Deo, *Physica* **1967**, 35, 167.
- [7] F. L. Hirshfeld, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 239.
- [8] A. Ø. Madsen, A. A. Hoser, *J. Appl. Cryst.* **2014**, 47, 2100.
- [9] S. Benz, R. Missong, G. Ogutu, R. P. Stoffel, U. Englert, S. Torii, P. Miao, T. Kamiyama, R. Dronskowski, *ChemistryOpen* **2019**, 8, 327.
- [10] G. Albrecht, *Rev. Sci. Instrum.* **1939**, 10, 221.
- [11] V. L. Deringer, R. P. Stoffel, A. Togo, B. Eck, M. Meven, R. Dronskowski, *CrystEngComm* **2014**, 16, 10907.
- [12] J. George, A. Wang, V. L. Deringer, R. Wang, R. Dronskowski, U. Englert, *CrystEngComm* **2015**, 17, 7414.
- [13] J. George, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 074112.
- [14] V. L. Deringer, A. Wang, J. George, R. Dronskowski, U. Englert, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13680.
- [15] J. George, *Dichtefunktionaltheoretische Betrachtungen intermolekularer Wechselwirkungen und thermischer Bewegung in Moleküllkristallen und metallorganischen Verbindungen*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2017**.
- [16] R. P. Stoffel, *Voraussetzungsfreie Thermochemie kristalliner Festkörper*, Dissertation, RWTH Aachen University, **2012**.

- [17] J. George, V. L. Deringer, A. Wang, P. Müller, U. Englert, R. Dronskowski, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 234512.
- [18] O. Hellman, I. A. Abrikosov, S. I. Simak, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 180301.
- [19] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. I. Stash, A. A. Pinkerton, *Acta Cryst. A* **2011**, *67*, 160.
- [20] H. B. Bürgi, S. C. Capelli, H. Birkedal, *Acta Cryst. A* **2000**, *56*, 425.
- [21] R. A. Cowley, *Rep. Prog. Phys.* **1968**, *31*, 123.
- [22] V. L. Deringer, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 094303.
- [23] A. Erba, J. Maul, B. Civalleri, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1820.
- [24] S. Schmerler, J. Kortus, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 064109.
- [25] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [26] A. M. Reilly, D. A. Wann, M. J. Gutmann, M. Jura, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 656.
- [27] A. Carreras, A. Togo, I. Tanaka, *Comput. Phys. Commun.* **2017**, *221*, 221.
- [28] A. E. Whitten, M. A. Spackman, *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 875.
- [29] B. T. M. Willis, A. W. Pryor, *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- [30] W. F. Kuhs, *Int. Tab. D* **2006**, 228.
- [31] C. K. Johnson, *ORTEP: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, ORNL-3794 (Rev.), Union Carbide Corp., Oak Ridge Natl. Lab, Juni **1965**.
- [32] D. Mroz, J. George, M. Kremer, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 6396.
- [33] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [34] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, INC., Mineola, New York, **1996**.
- [35] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **2007**.
- [36] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457.

-
- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [38] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253.
- [39] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [41] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 2643.
- [42] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 289.
- [43] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [44] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 8b.
- [45] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 154101.
- [46] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 024101.
- [47] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 174104.
- [48] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787.
- [49] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 073005.
- [50] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J. G. Angyan, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 064110.
- [51] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- [52] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.
- [53] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617.
- [54] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5461.
- [55] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 2557.
- [56] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 1030.
- [57] S. Maintz, M. Esser, R. Dronskowski, *Acta Phys. Pol. B* **2016**, 47, 1165.
- [58] W.-L. Li, C. Ertural, D. Bogdanovski, J. Li, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12999.
- [59] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig und Wien, **1937**.
- [60] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, 56, 340.

- [61] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4063.
- [62] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 515.
- [63] G. Arcovito, M. Bonamico, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 733.
- [64] R. P. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5242.
- [65] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* **2015**, 108, 1.
- [66] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante, J. H. Rose, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 1945.
- [67] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 558.
- [68] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251.
- [69] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169.
- [70] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15.
- [71] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 134106.
- [72] *MATLAB*, R2016b, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, **2016**.
- [73] J. George, R. Dronskowski, Zenodo, DOI:10.5281/zenodo.1069051, <https://github.com/JaGeo/MolecularToolbox>, **2017**.
- [74] J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 956.
- [75] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1272.
- [76] B. Eck, *wxDragon*, Version 2.1.9, Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University, **2019**.
- [77] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.
- [78] *Adobe Illustrator CS5*, Version 15.0.0, Adobe Systems, Inc., **2010**.
- [79] Inkscape Team, *Inkscape: A vector drawing tool*, **2004**.
- [80] D. Mroz, J. George, R. Dronkowsky, Zenodo, DOI: 10.5281/zenodo.2656309, <https://github.com/DamMroz/Angle>, **2019**.
- [81] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 1005.
- [82] V. L. Deringer, J. George, R. Dronskowski, U. Englert, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1231.

-
- [83] J. Baima, A. Zelferino, P. Olivero, A. Erba, R. Dovesi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1961.
- [84] N. J. Lane, S. C. Vogel, G. Hug, A. Togo, L. Chaput, L. Hultman, M. W. Barsoum, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 214301.
- [85] A. Ø. Madsen, B. Civalleri, M. Ferrabone, F. Pascale, A. Erba, *Acta Cryst. A* **2013**, *69*, 309.
- [86] C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, A. E. Goeta, E. de Matos Gomes, G. J. McIntyre, G. Punte, *Chem. Phys.* **2013**, *423*, 85.
- [87] B. Dittrich, S. Pfitzenreuter, C. B. Hübschle, *Acta Cryst. A* **2012**, *68*, 110.
- [88] L. Wang, F. J. Uribe-Romo, L. J. Mueller, J. K. Harper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8475.
- [89] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **2016**, *72*, 171.
- [90] W. F. Sanjuan-Szklarz, A. A. Hoser, M. Gutmann, A. Ø. Madsen, K. Woźniak, *IUCrJ* **2016**, *3*, 61.
- [91] F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5979.
- [92] G. R. Desiraju, *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [93] A. E. Shvelashvili, M. A. Poraikos, A. I. Kvitashv, B. M. Shchedri, M. G. Tavberid, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 313.
- [94] M. B. Hursthouse, K. J. Izod, M. A. Mazid, P. Thornton, *Polyhedron* **1990**, *9*, 535.
- [95] F. Pan, R. Wang, U. Englert, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1164.
- [96] A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 365.
- [97] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [98] S. C. Capelli, H. B. Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ* **2014**, *1*, 361.
- [99] M. Woińska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak, D. Jayatilaka, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600192.
- [100] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [101] K.-N. Truong, M. Meven, U. Englert, *Acta Cryst. C* **2018**, *74*, 1635.
- [102] S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6133.
- [103] U. Englert, private Mitteilung, Aachen, **2019**.

- [104] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [105] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [106] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 8499.
- [107] D. Mroz, R. Wang, C. Paulmann, U. Englert, R. Dronskowski, Temperature resolved anisotropic displacement parameters from theory and experiment: a case study, unveröffentlichte Ergebnisse **2020**.
- [108] Aufgerufen am 22.04.20, https://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p24_chemical_crystallography/index_eng.html.
- [109] D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2012**, *227*, 52.
- [110] J. P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [111] B. Calmuschi, U. Englert, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m164.
- [112] D. Mroz, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, *Acta Cryst. C* **2020**, *76*, 591.
- [113] A. Authier, G. Chapuis, *A Little Dictionary of Crystallography*, International Union of Crystallography, Chester, **2014**.
- [114] Online Dictionary of Crystallography, *Isomorphous Crystals*, International Union of Crystallography, aufgerufen am 22.04.20, https://dictionary.iucr.org/Isomorphous_crystals, **2017**.
- [115] M. A. Abbasi, M. Jahangir, M. Akkurt, A.-u.-Rehman, I. U. Khan, S. Sharif, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, o608.
- [116] T. Maris, private Mitteilung (deposition number 1476711) CCDC, Cambridge, **2016**.
- [117] G. R. Edwards, R. E. Tate, E. A. Hakkila, *J. Nucl. Mater.* **1968**, *25*, 304.
- [118] D. Mroz, R. Wang, U. Englert, R. Dronskowski, Displacement Parameters from Theory and their Validation in the Experimental Charge Density of Tartaric Acid, unveröffentlichte Ergebnisse **2020**.
- [119] F. T. Stern, C. A. Beevers, *Acta Cryst.* **1950**, *3*, 341.
- [120] S. K. Callear, M. B. Hursthouse, University of Southampton, Crystal Structure Report Archive, DOI: 10.5258/ecrystals/553, deposition number 1010511, **2008**.
- [121] L. Pasteur, *C. R. Acad. Sci.* **1858**, *46*, 615.

-
- [122] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature* **1951**, 168, 271.
- [123] P. Coppens, *Isr. J. Chem.* **1977**, 16, 144.
- [124] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1978**, 34, 909.
- [125] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [126] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 170.
- [127] I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2442.
- [128] A. Ø. Madsen, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 757.
- [129] M. D. Winn, M. N. Isupov, G. N. Murshudov, *Acta Cryst. D* **2001**, 57, 122.
- [130] Aufgerufen am 08.05.20, <https://atomate.org/index.html>.
- [131] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571.
- [132] O. K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5253.
- [133] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 1989.
- [134] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 1652.
- [135] P. Pracht, E. Caldeweyher, S. Ehlert, S. Grimme, DOI: 10.26434/chemrxiv.8326202.v1, *Preprint* **2019**.

A. ANHANG

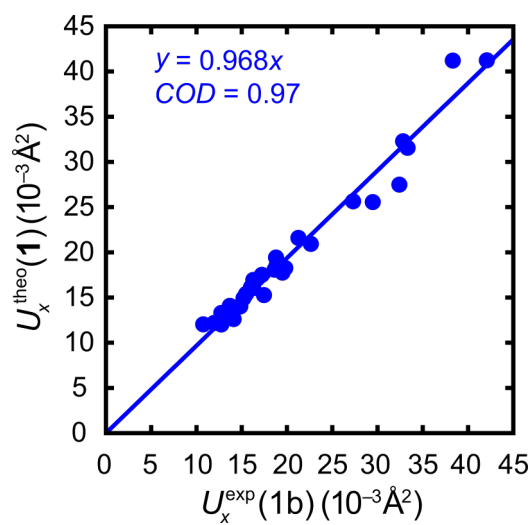


Abbildung A.1. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten aller Atome außer Wasserstoff gegen die experimentellen Parameter von 3-Nitrobenzylchlorid bei 100 K. Die experimentellen Daten stammen aus Ergebnissen am Synchrotron. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

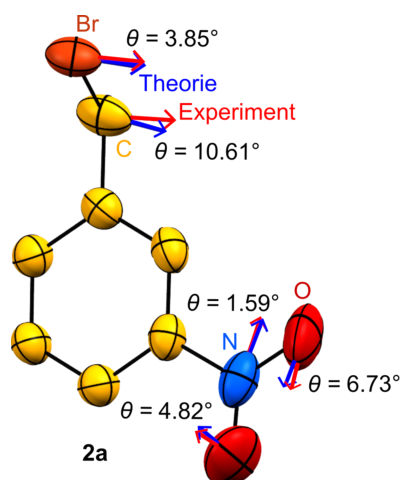


Abbildung A.2. Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden für 3-Nitrobenzylbromid bei 100 K. Den experimentellen Ellipsoiden liegen hauseigene Röntgendaten zugrunde. Als Referenzsystem wird das theoretisch vorhergesagte Koordinatensystem verwendet. Angepasst in Anlehnung an Referenz [112]. Der Artikel [112] ist unter folgender Lizenz veröffentlicht: *Creative Commons Attribution 4.0 International Public License. International Union of Crystallography.*

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1.	Ähnlichkeit thermischer Ellipsoide beim <i>similarity index</i>	4
4.1.	Kristallstrukturen und Elementarzellen von $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{OH}_2)_2]$ (gly = Glycinato)	34
4.2.	Auftragung der Hauptachsenkomponenten für $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin)	40
4.3.	Vergleich von theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden für $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin)	41
4.4.	Winkel zwischen ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden in $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin)	42
4.5.	Auftragung der Hauptachsenkomponenten für $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$	44
4.6.	Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden in $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$	45
4.7.	Auftragung der Hauptachsenkomponenten von $[\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{OH}_2)_2]$ (gly = Glycinato)	46
4.8.	Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden in $[\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{OH}_2)_2]$ (gly = Glycinato)	47
4.9.	Strukturformel und Elementarzelle von (R)-(Acetylacetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)[2-(1-Aminoethyl)phenyl- $\kappa^2\text{C}^1,\text{N}$]Palladium(II)	52
4.10.	Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden in (R)-(Acetylacetonato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)[2-(1-Aminoethyl)phenyl- $\kappa^2\text{C}^1,\text{N}$]Palladium(II)	53

4.11. Auftragung der Hauptachsenkomponenten von (R)-(Acetylacetonato- κ^2O,O')[2-(1-Aminoethyl)phenyl- κ^2C^1,N]Palladium(II) für alle untersuchten Temperaturen	54
4.12. Auftragung der Hauptachsenkomponenten von (R)-(Acetylacetonato- κ^2O,O')[2-(1-Aminoethyl)phenyl- κ^2C^1,N]Palladium(II) in der quasiharmonischen Näherung	56
4.13. Auftragung der mittleren äquivalenten isotropen Auslenkungen von (R)-(Acetylacetonato- κ^2O,O')[2-(1-Aminoethyl)phenyl- κ^2C^1,N]Palladium(II) gegen die Temperatur	57
4.14. Temperaturverschobene Auftragung der Hauptachsenkomponenten von (R)-(Acetylacetonato- κ^2O,O')[2-(1-Aminoethyl)phenyl- κ^2C^1,N]Palladium(II)	58
4.15. Strukturformeln und Elementarzellen von 3-Nitrobenzylchlorid und 3-Nitrobenzylbromid	64
4.16. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten gegen die experimentellen Werte (hauseigenen Röntgendaten) für 3-Nitrobenzylchlorid und 3-Nitrobenzylbromid	66
4.17. Auftragung der experimentellen Hauptachsenkomponenten von 3-Nitrobenzylchlorid gegen 3-Nitrobenzylbromid (hauseigene Röntgendaten) und Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten von 3-Nitrobenzylchlorid gegen 3-Nitrobenzylbromid	67
4.18. Auftragung der Hauptachsenkomponenten von 3-Nitrobenzylbromid in der quasiharmonischen Näherung	68
4.19. Vergleich der experimentellen thermischen Ellipsoide aus Synchrotronexperimenten und hauseigenen Röntgenexperimenten für 3-Nitrobenzylbromid	70
4.20. Auftragung der experimentellen Hauptachsenkomponenten von 3-Nitrobenzylchlorid gegen 3-Nitrobenzylbromid untereinander (Synchrotrondaten) und Auftragung der theoretischen (harmonischen) Hauptachsenkomponenten von 3-Nitrobenzylbromid gegen die experimentellen Werte aus Synchrotrondaten	71

4.21. Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden in 3-Nitrobenzylbromid auf Grundlage von Synchrotrontrondaten	72
4.22. Strukturformeln der Isomere von Weinsäure mit Elementarzelle .	78
4.23. Räumliche Anordnung der Atome in der Weinsäure	79
4.24. Experimentelle thermische Ellipsoide der Weinsäure	82
4.25. Logarithmische Auftragung der Elektronendichte gegen den Abstand zwischen Donor und Akzeptor	84
4.26. Auftragung der Hauptachsenkomponenten der Weinsäure	86
4.27. Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen thermischen Ellipsoiden der Weinsäure	87
A.1. Auftragung der theoretischen Hauptachsenkomponenten gegen die experimentellen Werte für 3-Nitrobenzylchlorid (Synchrotrontrondaten) bei 100 K	103
A.2. Winkel zwischen den längsten Hauptachsen von ausreichend anisotropen theoretischen und experimentellen thermischen Ellipsoiden für 3-Nitrobenzylbromid (hauseigene Röntgendaten) bei 100 K	104

TABELLENVERZEICHNIS

3.1. Zusammenfassung der q -Punkt-Gitter für alle untersuchten Moleküle	30
4.1. Übereinstimmung theoretischer und experimenteller Parameter von $[\text{PdCl}_2(\text{I-py})_2]$ (I-py = 3-Iodpyridin), $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{OH}_2)_2]$ (gly = Glycinato) . .	38
4.2. Vergleich der experimentellen und theoretischen Parameter von 3-Nitrobenzylchlorid und 3-Nitrobenzylbromid	65
4.3. Güte des Strukturmodells für die Weinsäure bei der Multipolverfeinerung	81
4.4. Topologische Analyse der Elektronendichte der Weinsäure	83
4.5. Geometrische Parameter der intermolekularen Kontakte der Weinsäure	84