

Forschung, Wissenschaft

Grenzen der Kristallstrukturbestimmung: Elektronendichte und chemische Bindung

Dieter Schwarzenbach

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, Bâtiment des sciences physiques, CH-1015 Lausanne-Dorigny

Abstract

The experimental determination of electron distributions in crystals is based on models and assumptions whose implications should be remembered during the evaluation of the results. Thus, the crystallographic phase problem is solved on the basis of the standard procrystal model, and it is assumed that the deficiencies of the kinematical diffraction theory can be corrected for. Generalizations of the procrystal model using multipolar functions offer important advantages. The qualitative interpretation of the results and the concomitant development of quantum mechanical calculations continue to be the most fruitful field of application. The concept of atomic charge is very useful but also qualitative since the definition of atomic fragments is ambiguous. Of all the physical properties of the crystal structure, the electrostatic potential and its derivatives are most easily computed, but even these calculations require additional assumptions.

1. Das Röntgenmikroskop

Elektromagnetische Strahlung, wie zum Beispiel sichtbares Licht oder Röntgenstrahlung wird durch die Elektronen der Materie gestreut. Aufgrund dieser Wechselwirkung können wir die Welt visuell wahrnehmen [1], entweder von blossen Auge oder mit Hilfe zusätzlicher Linsen. Das maximale Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist etwa $0,3 \lambda$ (λ = Wellenlänge) [2]. Deshalb kann man mittels Röntgenstrahlen im Prinzip atomare Dimensionen sichtbar machen. Eine gute Kristallstrukturbestimmung hat eine Auflösung von etwa $0,5 \text{ \AA}$; mit AgK_α -Strahlung ($\lambda = 0,56083 \text{ \AA}$) erreichen wir leicht $0,24 \text{ \AA}$. Das entsprechende Bild der Struktur der Materie stellt im wesentlichen die Elektronendichte dar, d.h. die räumliche Verteilung der Elektronen. Aus einer exakten Elektronendichte sollten sich aber alle Eigenschaften des elektronischen Grundzustandes ableiten lassen (density functional theory, [3, pp. 43, 95]). Leider lässt sich ein solches Programm noch

nicht verwirklichen, da sowohl bei der Erstellung als auch bei der Interpretation des Bildes grundsätzliche Schwierigkeiten auftreten.

Jedes Lehrbuch der Kristallstrukturbestimmung erwähnt das *Phasenproblem*. Es gibt nämlich kein zum optischen Mikroskop analoges Röntgenmikroskop. Meistens wird als Grund zitiert, dass wir für Röntgenstrahlen keine Linsen kennen. Ebenso wichtig ist jedoch die Tatsache, dass wir ja ein dreidimensionales Bild eines dreidimensionalen Objektes herstellen wollen. Selbst optische Mikroskope sind dazu ungeeignet, und auch unser räumliches Sehen beschränkt sich im wesentlichen auf die Erfassung von Oberflächen. Das Ziel der kristallographischen Strukturanalyse besteht deshalb darin, das Bild aus den ebenfalls dreidimensionalen Röntgenbeugungseffekten zu berechnen, die «Röntgenlinse» also durch Modellvorstellungen und Computer zu simulieren. Detaillierte Resultate können nur für wohlgeordnete Atomanordnungen, d.h. für Kristalle gewonnen werden. Aus den Intensitäten der diskreten Röntgenstrahlinterferenzen (*Bragg'sches Gesetz*) berechnet man Näherungswerte der *Strukturamplituden*:

$$|F(\vec{h})| = \left| \int \langle \rho(\vec{r}) \rangle \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \cdot d^3\vec{r} \right|. \quad (1)$$

Das Integral erstreckt sich über eine Elementarzelle, der Vektor $\vec{h}$ charakterisiert den Bragg-Reflex, und $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ ist die thermisch gemittelte Elektronendichte als Funktion des Ortsvektors $\vec{r}$. Kennt man die im allgemeinen komplexen *Strukturfaktoren* $F(\vec{h})$, so kann $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ ohne Schwierigkeiten mittels einer Fourierreihe berechnet werden, wobei die Auflösung proportional zu $|\vec{h}|_{\max} = (2 \sin \theta / \lambda)_{\max}$ und θ der Bragg-Winkel ist. Das Phasenproblem stellt sich beim Übergang von den Strukturamplituden $|F(\vec{h})|$ zu den Strukturfaktoren $F(\vec{h})$. Seine Lösung ist nur aufgrund eines Modells möglich, das allgemeine Charakteristika von Kristallstrukturen postuliert.

Die Röntgenkristallographie verdankt ihren Erfolg dem Modell des *Prokristalls*, dessen thermisch gemittelte Elektronendichte $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ definiert ist als die Summe

* Vortrag an der Chemischen Gesellschaft Fribourg, 3. Mai 1983

von theoretisch berechneten Elektronendichten $\rho_j^0(\vec{r})$ kugelsymmetrischer und starrer freier Atome. Die Elektronenhüllen folgen also exakt den Temperaturbewegungen der Atomkerne:

$$\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle = \sum_j \rho_j^0 * T(\vec{r} - \vec{r}_j). \quad (2)$$

Die $\vec{r}_j$ sind die Koordinaten der Atommittelpunkte, und T ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Das Faltungsprodukt $\rho_j^0 * T(\vec{r}) = \langle \rho_j^0(\vec{r}) \rangle$ ist die thermische gemittelte Elektronendichte eines freien Atoms. Gewöhnlich werden harmonische Schwingungen vorausgesetzt, und T ist dann eine Normalverteilung. Die Verwendung von $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ anstelle von $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ in (1) führt zu den allgemein bekannten Darstellungen von Kristallstrukturen, die mit Stäben verbundene Ellipsoide, d.h. die Koordinaten $\vec{r}_j$ und die Varianzen der Normalverteilungen T zeigen. Diese Art Röntgenmikroskop führt also zu einem recht abstrakten Bild, das die Umverteilung der Elektronen durch die chemischen Bindungen aber nicht enthält. Wir haben uns so sehr an dieses Bild gewöhnt, dass wir häufig vergessen, dass die Atome in einer Verbindung eigentlich nicht mehr existieren, dass eine Verbindung also etwas wesentlich anderes ist als eine Summe von Einzelatomen. Aber gerade der Erfolg des Prokristallmodells zeigt die geringe Bedeutung dieser Erkenntnis für die Kristallstrukturanalyse.

2. Differenzelektronendichten

Alle Bemühungen, die effektive Elektronendichte $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ zu bestimmen, gehen vom Modell des Prokristalls aus. Sofern die Struktur zentrosymmetrisch ist, $\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \langle \rho(-\vec{r}) \rangle$, sind die Strukturfaktoren reell, $F(\vec{h}) = \pm |F(\vec{h})|$. Für die meisten Strukturamplituden, mit Ausnahme evtl. der kleinsten, sind die Vorzeichen dann aufgrund des Prokristallmodells bekannt, da der Effekt der Bindungen ja gering ist. Wir betrachten also den Prokristall wegen seiner grossen Erfolge als ausgezeichnete Näherung. Da nun aber $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ und $\langle \rho_p(\vec{r}) \rangle$ einander deshalb sehr ähnlich sind, studiert man in der Regel die *Differenzelektronendichte*

$$\langle \Delta\rho(\vec{r}) \rangle = \langle \rho(\vec{r}) \rangle - \langle \rho_p(\vec{r}) \rangle. \quad (3)$$

Diese Funktion zeigt die Umverteilung der Elektronen bei der Verbindungsbildung aus theoretischen, freien Atomen. Sie hat also nur eine Bedeutung bezüglich dieser Modellgrössen! Beachten wir auch, dass die meisten dieser Atome, z.B. ein sphärisch gemitteltes Sauerstoffatom mit 6 gleichmässig verteilten Elektronen in der Valenzschale, für die meisten Chemiker ungewohnt unrealistische Gebilde sein dürften. Je schwerer ein Atom ist, desto unbedeutender ist die relativ diffuse Differenzdichte im Vergleich zu der Dichte der inneren Elektronenschalen. Schon für C ist $\langle \rho^0(\vec{r}) \rangle$ am Kern etwa $12-15 \text{ e. \AA}^{-3}$, während die Maxima von $\langle \Delta\rho(\vec{r}) \rangle$ auf den Bindungen nicht mehr als 0,3 bis 0,5 $\text{e. \AA}^{-3}$ betragen. Mit der Differenzdichte entschärft man weitgehend die

Probleme, die sich bei einer Abbildung von $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ in der Nähe der Atomzentren wegen der begrenzten Auflösung ergeben, die sog. Abbrucheffekte. Man führt dabei aber ein neuartiges Problem ein. Bestimmt man nämlich die Parameter des Prokristalls aus den Strukturamplituden, die ja auch die gesuchten Effekte der chemischen Bindungen enthalten, so erhält man nur näherungsweise die gesuchten Koordinaten und Temperaturschwingungen der Atomkerne. Diese letzteren können aber mit Neutronenbeugung direkt bestimmt werden. Das Resultat einer solchen Kombination von Röntgen- und Neutronendaten ist die *X-N-Differenzdichte*. Der Nachteil dieser heute klassischen Methode besteht darin, dass zwei unabhängige Experimente an verschiedenen Kristallen notwendig sind. Die Berechnung der Strukturamplituden aus den Beugungsexperimenten ist keineswegs problemlos (s. u.), und die fast unvermeidbaren systematischen Fehler addieren sich bei der X-N-Methode. Die sog. *X-X-Methode* sucht diese Schwierigkeit zu vermeiden, indem die Strukturparameter aus den Röntgendaten hoher Ordnung, d.h. bei grossem $\sin\theta/\lambda$ bestimmt werden. Dort dominieren die scharfen Dichtemaxima der inneren Elektronenschalen dermassen, dass die Valenzelektronen vernachlässigt werden können. Man nimmt also an, dass die freien Atome diese inneren Elektronen unabhängig von den Bindungseffekten genügend genau reproduzieren. Abgesehen von der Schwierigkeit zu entscheiden, welche $\sin\theta/\lambda$ als gross zu bezeichnen sind (grösser als 0,8 oder grösser als $1,2 \text{ \AA}^{-1}$), scheint sich diese Hypothese recht gut zu bewähren.

3. Multipolmodelle

Wir haben jetzt für das an sich unlösbare Phasenproblem [4] für zentrosymmetrische Kristalle mittels des Prokristallmodells eine Lösung gefunden. Wie bei der normalen Kristallstrukturbestimmung ist man sich aber dieser Modellvorstellungen nicht immer bewusst, und die Lösung scheint dann so wunderbar zu sein wie die Geschichten des Freiherrn von Münchhausen. Modelle sind die Grundlage der Naturwissenschaften. Sie sind mit Brillen zu vergleichen, die das Sehen erst möglich machen, aber gleichzeitig den Gesichtskreis einschränken und als Filter wirken. Es scheint mir deshalb von Vorteil zu sein, ein wohldefiniertes Modell und damit ein explizites Filter zu entwerfen. Zu diesem Zweck eignen sich die sog. Multipolmodelle von Dawson [5], Stewart [6, 7] oder Hirshfeld [8]. Analog zum Prokristall (2) ist die Multipolelektronendichte $\langle \rho_m(\vec{r}) \rangle$ eine Überlagerung starrer Atome $\rho_j^m(\vec{r})$, die jedoch nicht mehr kugelsymmetrisch sind:

$$\langle \rho_m(\vec{r}) \rangle = \sum_j \rho_j^m * T(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (4a)$$

$$\rho_m(\vec{R}) = \rho^0(\vec{R}) + \sum C_{nlm} \pm \rho_{nlm} \pm(\vec{R}) \quad (4b)$$

$$\rho_{nlm} \pm(\vec{R}) = [K_{nlm} \pm \cdot R^n \cdot Y_{lm} \pm(\theta_R, \varphi_R)] e^{-\alpha R} \quad (4c)$$

Die $Y_{lm} \pm$ sind reelle Kugelfunktionen. Die *Deformations-*

funktionen $\rho_{nlm\pm}(\vec{r})$ sehen also wie Orbitale aus, aber es handelt sich nicht um Wellenfunktionen, sondern um Dichtefunktionen, die formell aus Produkten von Orbitalen eines Atoms entwickelt werden können. Die $K_{nlm\pm}$ sind Normalisierungszahlen. Die Besetzungszahlen $C_{nlm\pm}$ und Exponenten α werden durch Angleichung an die gemessenen Strukturamplituden bestimmt, indem in (1) $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ durch $\langle \rho_M \vec{r} \rangle$ ersetzt wird. Zurzeit verwenden wir einen mit den Hirshfeld'schen Funktionen [8] gleichwertigen Satz von maximal 3 Monopolfunktionen ($l = 0$), je zwei Dipolen ($l = 1$) und Quadrupolen ($l = 2$), sowie je einem Oktopol ($l = 3$) und Hexadekapol ($l = 4$), d. h. bis zu 36 Deformationsparameter pro Atom ($35 C_{nlm\pm}$ und 1 α). Andernorts wird ein wesentlich kleinerer Basissatz von Funktionen verwendet und die Deformationsparameter werden dann eingehend diskutiert. Wir glauben aber nicht, dass einem Multipolatom, dessen Begrenzung zudem wesentlich durch die Grösse der Basis bestimmt wird, irgendeine physikalische Bedeutung zukommt. Ein einzelner Deformationsparameter ist keine objektiv interpretierbare Grösse, und wir möchten speziell auch Monopolterme nicht als Atomladungen auffassen. Einzig die Gesamtheit der oft stark miteinander korrelierten Parameter, die volle Multipoldichte also, besitzt Aussagekraft. Unser Ziel ist daher nur, die Differenzelektronendichte so weitgehend wie möglich zu parametrisieren. Es ist natürlich nicht möglich, mit einem endlichen Satz von Funktionen die Elektronendichte exakt zu bestimmen. Man kann aber ihre Multipoleigenschaften der 1. Ordnung mit Deformationsfunktionen bis und mit dem Index l richtig berechnen [7]. So muss man für die Berechnung elektrostatischer Felder wenigstens Funktionen mit $l = 0$ und 1, für Feldgradienten auch noch $l = 2$ berücksichtigen. Die Multipoldichte ist, wie der Prokristall, ein gefiltertes Bild. Die statistischen Messfehler der Strukturamplituden sind ebenso eliminiert wie solche Eigenschaften der Elektronendichte, die durch das Modell nicht dargestellt werden können. Dafür zeigt es die darstellbaren Eigenschaften viel klarer als ein mit Fouriermethoden erzeugtes X-N- oder X-X-Bild. Da wir es mit einer Verallgemeinerung des Prokristallmodells zu tun haben, brauchen wir die Phasen der Strukturaktoren nicht mehr unverändert aus diesem zu übernehmen, und wir können uns auch mit nicht-zentrosymmetrischen Strukturen befassen. Zudem können wir, wie beim Prokristall, eine angenähert statische Elektronendichte erzeugen, deren Atome keine Temperaturbewegungen ausführen. Sie ist gleich der Summe der Multipolterme von (4):

$$\Delta\rho_M(\vec{r}) = \rho_M(\vec{r}) - \rho_F(\vec{r}) = \sum_j \rho_j^m(\vec{r}-\vec{r}_j) - \sum_j \rho_j^o(\vec{r}-\vec{r}_j). \quad (5)$$

Natürlich ist die statische Dichte eine Fiktion und physikalische Unmöglichkeit, aber sie entspricht den gängigen theoretischen Modellen, die eine vorgegebene Konfiguration der Atomkerne voraussetzen.

4. Grenzen der Messbarkeit

Nachdem wir das Problem der Konstruktion des Bildes aus den Strukturamplituden (1) diskutiert haben, müssen wir uns jetzt mit der unangenehmen Tatsache befassen, dass wir schon zur Bestimmung der Strukturamplituden Annahmen und Modelle brauchen. Wir beherrschen nämlich die Physik der Beugung von Röntgenstrahlen (oder von Neutronen) nur in Ausnahmefällen genügend gut. Glücklicherweise braucht man für die normale Kristallstrukturbestimmung keine besonders guten Daten! Die schwierigsten Probleme sind die *Extinktion* und die *temperaturdiffuse Streuung* (TDS).

Die Extinktion rührt von der eingangs erwähnten Tatsache her, dass der Kristall ein dreidimensionales Objekt ist, dessen Realbau zudem auf nicht explizit bekannte Weise von der exakten Periodizität des Idealkristalls abweicht. Die Kristallstrukturbestimmung verwendet eine simple Verallgemeinerung der Beugungstheorie für zweidimensionale Objekte auf drei Dimensionen. Diese ist nur zulässig, wenn die gestreute Intensität nahezu null ist und also nichts gemessen werden kann. Die Messwerte sehr hoher Intensitäten niedriger Beugungsordnung sind in einfachen Strukturen wie Quarz, Korund oder Cu_2O oft 20–50% niedriger, als theoretisch erwartet. Diese Extinktionseffekte werden aufgrund von Modellen korrigiert, die wohl nicht immer zulässig sind. Die TDS beruht auf der Tatsache, dass man nicht das Beugungsbild der thermisch gemittelten periodischen Elektronendichte $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ beobachtet (1), sondern ein thermisch gemitteltes Beugungsbild. Die resultierende TDS-Korrektur ist um so wichtiger, je höher die Beugungsordnung ist. Sie kann mit Hilfe der elastischen Konstanten des Kristalls abgeschätzt werden. Für gewisse organische Verbindungen wurden Werte von weit über 100% der Strukturamplitude publiziert. Für Cu_2O erhalten wir bei 120 K und $\sin\theta/\lambda = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis zu 30%, während sich für harte Kristalle wie Korund der Effekt auf wenige Prozent reduziert. Es ist eigentlich erstaunlich, dass trotz der Szylla der Extinktion bei tiefen und der Charybdis der TDS bei hohen Beugungsordnungen noch sinnvolle Elektronendichten bestimmt werden können. Die erste ist vielleicht nicht so schlimm bei organischen und Komplexverbindungen, die keine wirklich starken Beugungsintensitäten ergeben. Die zweite ist weniger erschreckend, wenn man keine sehr hohen Ordnungen berücksichtigt. Aber damit beschränkt man das Auflösungsvermögen des Röntgenmikroskops! Berücksichtigen wir noch, dass nur die relativen Intensitäten gemessen werden, und daher der Skalenfaktor der Strukturamplituden ebenfalls ein freier Parameter ist. Ich glaube deshalb, dass der oft gewählte Titel von Publikationen «genaue Elektronendichte von ...» mit «nach bestem Wissen und Gewissen bestimmte Elektronendichte von ...» interpretiert werden sollte.

Man ist sich einig, dass eine Elektronendichtebestimmung für *schwere Atome* schwierig oder gar unmöglich ist, wobei die einen schon die zweite Periode,

andere aber erst die vierte meinen. Normalerweise wird auf die im Vergleich zur Prokristalldichte unbedeutende Differenzdichte verwiesen. Mir scheint ebenso wichtig zu sein, dass die Absorptionskorrekturen grösser und sehr viel ungenauer werden, und dass die anomale Dispersion und ihre unbekannte Winkelabhängigkeit für schwerere Atome wichtig werden. Die Schwierigkeiten nehmen auch gewaltig zu, je höher die angestrebte Auflösung ist. Auch für die härtesten Substanzen und trotz Kühlung auf 100 K müssen neben der TDS die Grenzen der harmonischen Temperaturbewegungsmodelle in Betracht gezogen werden. Man wird dann wohl auf die Verwendung von Neutronendaten allerhöchster Auflösung nicht verzichten können.

5. Interpretation

Das Bild der Elektronendichte ist geometrischer Natur, genau wie ein mit einem gewöhnlichen Mikroskop oder von blossen Auge betrachteter Gegenstand. Daraus lassen sich aber die Eigenschaften des Gegenstandes nicht ohne weiteres herleiten, ebenso wenig wie aus den mit Stäben verbundenen Ellipsoiden des Prokristalls Reaktivität oder Farbe einer Verbindung ohne weiteres ersichtlich sind. Beachten wir auch, dass die Darstellung einer dreidimensionalen Funktion kaum realisierbar ist. Die Art der deshalb partiellen Darstellung kann aber unsere Interpretation beeinflussen, genauso wie Modelle

aus Stäben, Kugeln, Kalotten oder Polyedern total verschiedene Eindrücke derselben Struktur erzeugen. Dies wird manchmal ob all der Möglichkeiten der Computergrafik vergessen. Man muss auf alle Fälle auf die Darstellung von zweidimensionalen Oberflächen zurückgreifen. Meistens findet man Schnitte, die zweidimensionalen Landkarten ähnlich sind (Abb. 1, 2). Vielleicht wären wir manchmal überrascht, wenn wir die Schnitte sähen, die wir nicht zeichnen. In vielen Zeitschriften und Büchern kann man solche Karten von organischen und metallorganischen Verbindungen finden, die wir hier nicht reproduzieren wollen [3, 5, 6]. Die Interpretation von Deformationsdichten ist, wie diejenige der meisten Kristallstrukturen, zuerst einmal qualitativ. Man spricht z. B. von Bindungsmaxima, von gebogenen Bindungen, oder von Maxima nichtbindender Elektronen (lone pair densities). Von grossem Interesse ist auch das visuelle Erfassen von 3d-Elektronenkonfigurationen. Es gibt aber auch Bindungen ohne Dichtemaxima, z. B. die Metall-Metallbindungen der meisten dinuklearen Komplexe der dritten Periode. Dies könnte allerdings einfach eine Folge der Definition des Prokristallmodells sein, denn wirkliche freie Atome brauchen ja nicht kugelsymmetrisch zu sein. Es hat sich auch schon ein Konsens herausgebildet, welche Dichtekarten wohl einen Teil der Wirklichkeit darstellen und welche Resultate als unglaublich abzulehnen sind. Solche Kriterien sind natürlich, analog zu Modellvorstellungen, sowohl notwendig als auch gefährlich. Sie

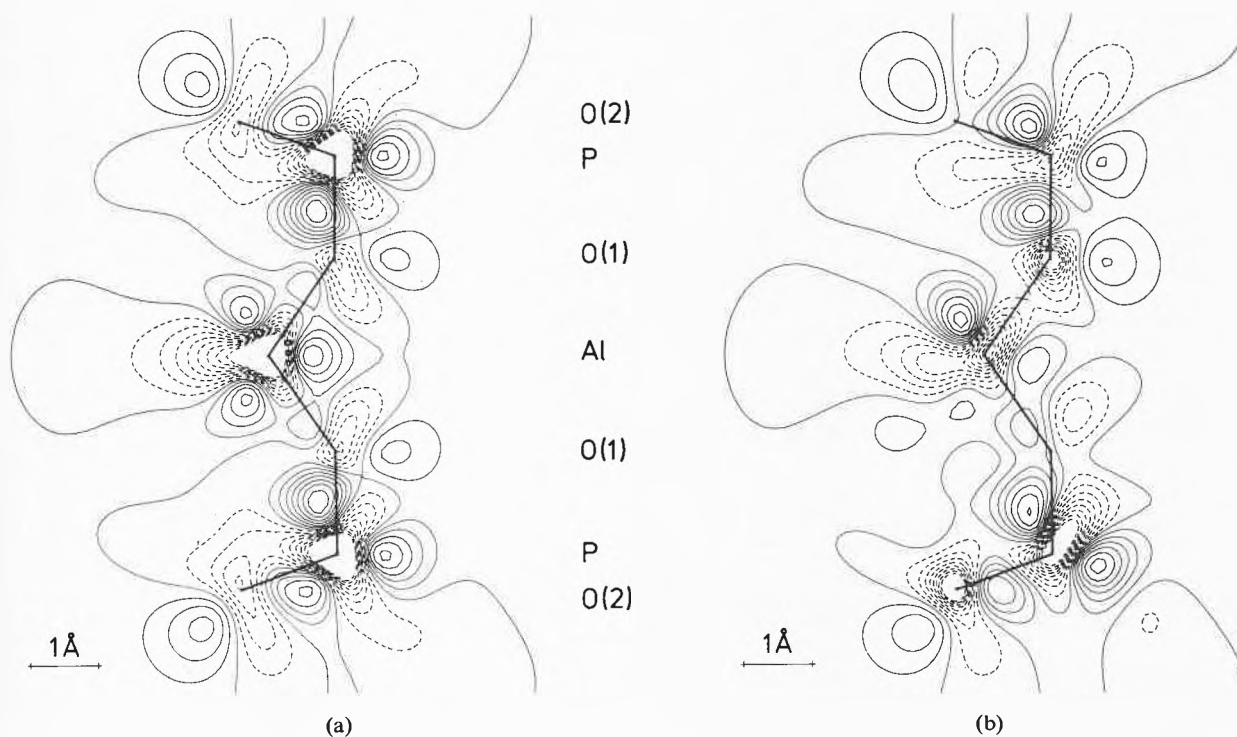


Abb. 1: Schnitte durch die statische Multipol-Deformationsdichte von AlPO_4 parallel zur Ebene $\text{P}-\text{O}(1)-\text{Al}-\text{O}(1)-\text{P}$. Negative Niveaulinien gestrichelt, Aequidistanz $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Standardabweichungen $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zwischen den Atomen und $0,15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der Atomzentren.

(a) Dichte in der Ebene, (b) Dichte in der Höhe $0,3 \text{ \AA}$.

sind uns aber geläufig, wenn wir z.B. strukturelle Resultate ablehnen, weil sie «merkwürdige» Bindungslängen aufweisen.

Es gibt andererseits auch Verbindungen, für die uns die Erfahrung noch fehlt, wie z.B. die Quarzmodifikation von AlPO_4 [9]. Abb.1 zeigt das nahezu ebene Segment P-O(1)-Al-O(1)-P . Der analoge Schnitt Al-O(2)-P-O(2)-Al unterscheidet sich nur darin, dass die Maxima um P höher sind als diejenigen um Al in Abb.1. Wir haben auch eine entsprechende Karte von Quarz (SiO_2) bestimmt, die sehr ähnlich, aber viel ungenauer ist. Eine qualitative Interpretation besteht darin, für O ein sp^2 -Hybrid zu postulieren, da es von Maxima umgeben ist, die im Gegensatz zu den Verbindungslinien zwischen den Atomzentren Winkel von etwa 120° einschliessen. Das prominente Maximum zwischen den Metall-Sauerstoffbindungen wird dann mit p_π - d_π -Bindungen erklärt, die sich über die 5 Atome des Schnittes erstrecken.

Abb.2 zeigt einen Schnitt durch zwei flächenverbundene Oktaeder in Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]. Nichts deutet auf

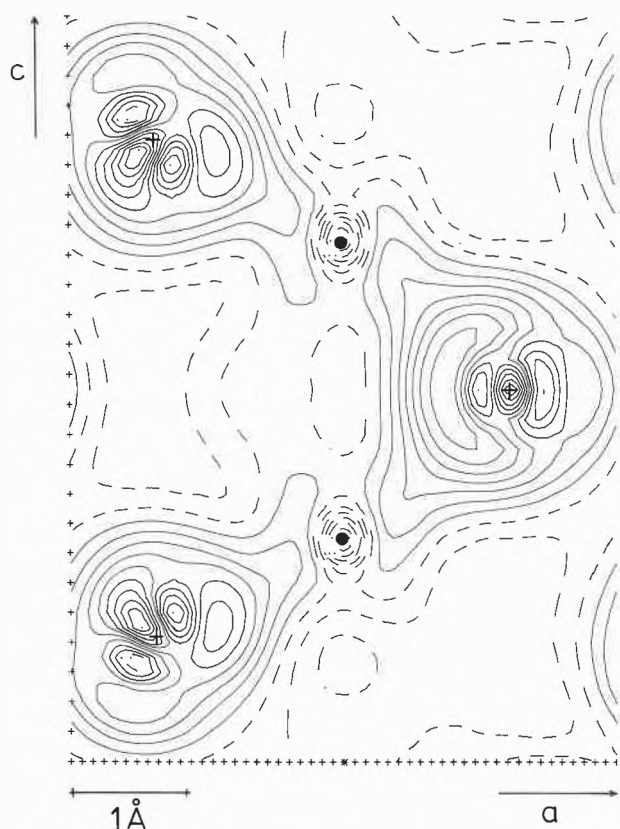


Abb. 2: Statische Multipol-Deformationsdichte von Korund in der Ebene (0110) durch zwei Al- und drei O-Atome. Die zwei Oktaedern gemeinsame Fläche enthält das zentrale O-Atom und steht senkrecht auf der Karte. Negative Niveaulinien gestrichelt, Äquidistanz $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, Standardabweichungen $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ zwischen den Atomen und $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der Atomzentren.

eine Bindung zwischen benachbarten Al hin. Die beiden ungleichwertigen Al-O-Bindungen (zentral $1,9716$, terminal $1,8551 \text{ \AA}$) zeigen ähnliche Elektronendichten. Der Elektronentransfer von Al zu O und damit eine gewisse Ionizität der Verbindung ist unverkennbar. Man ist versucht, von «polarisierten O-Ionen» oder von teilweise kovalenten Bindungen zu sprechen.

Speziell für organische und metallorganische Verbindungen erweist sich die Wechselwirkung zwischen experimentell bestimmten Elektronendichten und theoretischen Berechnungen als sehr fruchtbar. Die Theorie wurde hierbei so weit entwickelt, dass gewisse Autoren [3, p.255] der Ansicht sind, für kleine Molekeln sei sie genauer als das Experiment. Natürlich können wir gerade die einfachsten Molekeln wegen ihrer tiefen Kristallisationstemperaturen experimentell nicht erfassen, während für etwas grössere Strukturen theoretische Berechnungen an der Rechenkapazität scheitern. Für manche den Chemiker interessierende Verbindungen kann man nur die X-N- oder X-X-Methoden verwenden, da auch die Multipolmethoden leider sehr rechenintensiv sind. Andererseits sind die Methoden der theoretischen Berechnung von nicht-molekularen Strukturen wie Al_2O_3 , SiO_2 oder AlPO_4 noch nicht so perfektioniert wie für kleine Molekeln, so dass wir auch für sie auf experimentelle Arbeiten angewiesen sind.

Während Theorie und Experiment sich darum bemühen, zu ähnlichen Resultaten zu kommen und sich so gegenseitig beeinflussen, kann man sich auch fragen, ob aus der Elektronendichte objektive physikalische Eigenschaften der Verbindung abgeleitet werden können. Es zeigt sich, dass sich eigentlich nur elektrostatische Grössen ohne weiteres berechnen lassen, denn sie sind einfache Funktionen der Ladungsdichte (inkl. Atomkerne). Die sog. *äusseren Momente* sind Ladungen, Dipolmomente etc. von Atomen und Molekeln. Speziell *Atomladungen* stossen auf ein reges Interesse. Aber Atome sind in einer Struktur keine eigenständigen Gebilde mehr, d.h. die Ladungsdichte ist eine kontinuierliche Funktion. Die Definition einer Atomabgrenzung ist deshalb notwendigerweise willkürlich (Abb.1, 2). Auch Multipolatome scheinen mir für eine solche Definition höchst ungeeignet zu sein, da sie nur für eine effiziente Parametrisierung der Elektronendichte erfunden wurden. Leider ist das objektiv unlösbare Problem immer noch umstritten, und es werden die verschiedensten Sorten Ladungen publiziert. Natürlich ist es interessant zu wissen, welche Atome einer Molekel relativ positiv und welche relativ negativ sind, oder wie gross der Ladungstransfer zu O in Cu_2O im Vergleich zu Al_2O_3 oder SiO_2 ist. Diese Fragen werden aber am besten mit einem für alle Strukturen gleichen willkürlichen Algorithmus angegangen. Wir benützen die sog. κ -Methode [11], weil sie viel stabiler ist, als z.B. die Monopolterme unseres Multipolmodells. So erhalten wir das Resultat, dass in AlPO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 der Sauerstoff immer etwa dieselbe Ladung trägt ($-0,6$ bis $-0,8 \text{ e}$), in Cu_2O aber neutral ist. Die Interpretation dieser

Ladungen als objektive Messgrößen ist jedoch nicht zulässig. Sie haben uns allerdings erlaubt, die piezoelektrischen Konstanten von Quarz und AlPO_4 rechnerisch herzuleiten. Sogar eine theoretisch berechnete Überlagerung freier Ionen mit im Festkörper gefundenen Kernabständen lässt sich nicht eindeutig in Bestandteile zerlegen, ausser man postuliert zum vornherein das Vorhandensein der freien Ionen und somit gerade das was man wohl beweisen möchte.

Die sog. *inneren Momente* sind elektrostatische Potentiale und ihre Ableitungen. *Feldgradienten* am Ort gewisser Atomkerne können mit Kernresonanzspektroskopie (NQR) gemessen werden, so dass wir im Prinzip aufgrund der Ladungsdichte berechnete Eigenschaften mit davon unabhängigen Messgrößen vergleichen können. Dieses Problem soll hier nur am Rande erwähnt werden (Schwarzenbach und Lewis in [3]). Wichtig ist, dass experimentelle Elektronendichten am Ort der Atomkerne ungenau sind, dass aber eventuelle Quadrupolpolarisationen gerade an diesen Orten für die Feldgradienten eine grosse Rolle spielen können. Eine experimentelle Bestimmung solcher Polarisierungen verlangt Daten mit bisher unerreichter Auflösung, die aus den erwähnten Gründen sehr schwer messbar sind. Dazu kommt, dass thermisch gemittelte Eigenschaften, wie z. B. mittlere Feldgradienten $\langle \nabla E[\rho] \rangle$ nicht gleich den Eigenschaften der thermisch gemittelten Elektronendichte $\nabla E[\langle \rho \rangle]$ sind. Aufgrund plausibler Argumente berechnen wir Feldgradienten mit der statischen Elektronendichte, und wir postulieren die Abwesenheit von Polarisierungen nahe dem Atomkern. Dies sind aber zusätzliche Modellvorstellungen, die nur durch den Erfolg gerechtfertigt werden können [10]. Die Abb. 1–2

wurden durch gleichzeitige Angleichung der Deformationsparameter sowohl an Strukturamplituden als auch an experimentelle Feldgradienten erhalten. Die Struktur nahe der Atomzentren ist auf letztere zurückzuführen. *Potentialberechnungen* im interatomaren Raum dürften zuverlässig sein, aber wir können diese Größen nicht auch auf andere Art messen.

Die Elektronendichten ergeben also fruchtbare qualitative und semiquantitative Informationen. Wir sind aber aus theoretischen und praktischen Gründen noch nicht fähig, physikalische Eigenschaften exakt zu berechnen, oder gar die Wellenfunktion des Grundzustandes zu bestimmen.

Referenzen

- 1 V. F. Weisskopf: Sci. Amer. 219, No. 3 (Sept. 1968) 60.
- 2 A. J. C. Wilson: Acta Crystallogr. A 35 122 (1979).
- 3 P. Coppens und M. B. Hall: Ed.: Electron Distributions and the Chemical Bond, Plenum Press, New York (1980).
- 4 P. Engel: Z. Kristallogr. 151 217 (1980).
- 5 B. Dawson: Advances in Structure Research by Diffraction Methods, vol. 6, W. Hoppe und R. Mason, Ed., Vieweg, Braunschweig (1975).
- 6 P. Becker, Ed.: Electron and Magnetization Densities in Molecules and Crystals, Nato Advanced Study Institutes Series B: Physics, Plenum Press, New York (1980).
- 7 R. F. Stewart: Isr. J. Chem. 16 124 (1977).
- 8 F. L. Hirshfeld: Isr. J. Chem. 16 226 (1977).
- 9 Ngo Thong und D. Schwarzenbach: Acta Crystallogr. A 35 658 (1979).
- 10 J. Lewis, D. Schwarzenbach und H. D. Flack: Acta Crystallogr. A 38 733 (1982).
- 11 P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker und Y. W. Yang: Acta Crystallogr. A 35 63 (1979).