

Topologische Analysen
von NMR-Spin-Spin-Kopplungspfaden
über Realraumfunktionen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Alexander Patrakov

aus Novosibirsk

Würzburg 2008

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Kathleen

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
------------------	---

Grundlagen

1 Die Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	7
---	----------

1.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	8
---------------------------------------	---

1.2 Die Kohn-Sham-Methode	9
---------------------------------	---

1.3 Das Austauschkorrelationsfunktional.....	11
--	----

1.3.1 Die Lokale Dichtenäherung (LDA).....	11
--	----

1.3.2 Gradienten-Korrekturen im Austausch-Korrelations-Funktional (GGA) ...	12
---	----

1.3.3 Hybridfunktionale.....	13
------------------------------	----

2 Berechnung und Interpretation von Spin-Spin-Kopplungskonstanten	16
--	-----------

2.1 Grundlagen der Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	16
---	----

2.2 Die Parameter der magnetischen Resonanz.....	17
--	----

2.3 Die Spin-Spin-Kopplungskonstante	20
--	----

2.3.1 Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante in MAG-ReSpect	21
--	----

2.3.2 Linear-Response-Theorie	24
-------------------------------------	----

2.4 Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante durch Orbitalbeiträge.....	25
--	----

2.5 Visualisierung und topologische Analyse der Spin-Spin-Kopplung mit Realraumfunktionen	27
--	----

3 Topologische Analyse der Realraumfunktionen.....	31
---	-----------

3.1 Die Elektronendichte	31
--------------------------------	----

3.2 Kritische Punkte und Bassins	32
--	----

3.3 Der Laplace-Operator der Elektronendichte.....	34
--	----

3.4 Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	34
--	----

3.5 Weitere Realraumfunktionen.....	37
-------------------------------------	----

Ergebnisse

4 Topologische Analyse der Spin-Spin-Kopplung	41
--	-----------

4.1 Beiträge der Bassins zur Spin-Spin-Kopplung. Verwendung der ELF.....	42
--	----

4.2 Implementierung der topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplung in MAG- ReSpect.....	43
--	----

4.3	Die Gitter.....	45
4.4	Allgemeine Details der Berechnung	47
4.5	Technische Validierung für das N ₂ -Molekül	48
4.5.1	Die Box	51
4.5.2	Schrittweite des Gitters	53
4.5.3	Relative Topologie der ELF und der CED/CDD	57
4.6	Technische Validierung für das CH ₄ -Molekül.....	59
4.7	Fazit.....	64
5	Spin-Spin-Kopplungsdichten in Alkanen	65
5.1	Allgemeine Details der Berechnungen.....	65
5.2	Die CED	67
5.3	Die CDD.....	74
5.4	Analyse der Beiträge von lokalisierten Molekülorbitalen in ELF-Bassins.....	78
5.5	Mangelnde Transferierbarkeit der Bassinbeiträge in der Alkanenreihe durch die Polarisierung der CDD/CED	82
5.6	Fazit.....	84
6	Through-Bond- und Through-Space- J(³¹P, ³¹P)-Spin-Spin-Kopplung in Tetraphosphan-1,4-Diiden [M(L)_x]₂[P₄R₄].....	85
6.1	Berechnungsverfahren.....	86
6.2	Diskussion der Ergebnisse	88
6.2.1	Vergleich von Modellen und Methoden.....	88
6.2.2	Untersuchungen zum Einfluss der Konformation.....	93
6.2.3	ELF-Analysen	99
6.2.4	Visualisierung der Kopplungspfade mit CED.....	100
6.3	Fazit.....	103
	Literaturverzeichnis.....	105
	Zusammenfassung.....	116
	Summary	119
	Danksagung.....	122

Einleitung

Die in den 50er Jahren entstandene Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) ist eine der populärsten physikalischen Methoden, die heute in der Chemie verwendet werden. Sie basiert auf dem Phänomen der Adsorption von elektromagnetischer Strahlung in Materie im magnetischen Feld. Die NMR-Signale spiegeln die Wechselwirkungen zwischen den Kernen und Elektronen in chemischen Systemen wider und liefern Informationen über Struktur und Konformation der Moleküle. Die Interpretation der Spektren ist aber in vielen Fällen nicht trivial und erfordert ein genaues Verständnis der Mechanismen dieser Wechselwirkungen, um eine Beziehung zwischen den beobachteten NMR-Spektren und den Eigenschaften und Parametern des untersuchten Objektes herzustellen.

Moderne quantenchemische Methoden ermöglichen die Berechnung von Strukturen und Eigenschaften chemischer Systeme und sind ein geeignetes Werkzeug zur Interpretation der NMR-Spektren. Sie werden im Rahmen des Spin-Hamilton-Operators interpretiert. Dieser enthält Terme zum externen magnetischen Feld sowie zu Kern- und Elektronenspinoperatoren. Des Weiteren erscheinen im Spin-Hamilton-Operator Parameter, die sich auch aus beobachteten NMR-Spektren ableiten lassen. Sie beschreiben also das Aussehen der Spektren und heißen deswegen Magnetresonanzparameter. Letztere zu ermitteln und zu interpretieren ist die Aufgabe der Quantenchemie. Die wichtigsten dieser Parameter sind die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplungskonstante. Die Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante steht im Fokus dieser Arbeit. Ihre Berechnung ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Sie benötigt präzise Methoden und große Basissätze. Da die Kopplungskonstante sensibel auf die Elektronenkorrelation reagiert, lässt sich ein Hartree-Fock-Ansatz nur sehr eingeschränkt verwenden. Post-Hartree-Fock-Methoden wie die Coupled-Cluster-Methoden [1, 2], welche die Elektronenkorrelation berücksichtigen, liefern gute Ergebnisse, sind aber mit einem hohen Rechenaufwand verbunden.

Eine Alternative zu Post-Hartree-Fock-Ansätzen zur Berechnung der Magnetresonanzparameter ist die Dichtefunktionaltheorie (density functional theory, DFT, siehe Kapitel 1).

Sie ist deutlich weniger aufwendig und ermöglicht Vorhersagen zu Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit einer guten Genauigkeit selbst für große Systeme wie Biopolymere. Die DFT liefert außerdem ausreichende Informationen für die Interpretation dieses Magnetresonanzparameters.

In der nichtrelativistischen Darstellung ergeben vier Wechselwirkungen Beiträge zur Spin-Spin-Kopplungskonstante: der Fermi-Kontakt-Term (Fermi contact, FC), der paramagnetische Spin-Bahn-Term (paramagnetic spin-orbit, PSO), der diamagnetische Spin-Bahn-Term (DSO) und der Spin-Dipolare-Term (SD) [3, 4]. Das Unterscheiden verschiedener Mechanismen in der indirekten Spin-Spin-Kopplung ist der erste Schritt zur Analyse dieses Phänomens. Es ist bekannt, dass in den meisten Fällen der Fermi-Kontakt-Term deutlich dominiert, doch gibt es auch Beispiele, in denen die anderen Terme eine wichtige Rolle spielen (etwa bei der Kopplung über Mehrfachbindungen). Der nächste Schritt ist, den Zusammenhang zwischen der Größe der Spin-Spin-Kopplungskonstante und der Elektronenstruktur des Moleküls festzustellen und die Kopplungspfade zu definieren. Am häufigsten wird eine solche Analyse auf Basis von Molekülorbitalen durchgeführt. Diese sind aber keine physikalischen Objekte und lassen sich nicht eindeutig definieren. Deswegen ist eine derartige Interpretation von der Definition der Orbitale abhängig und spiegelt die physikalische Natur des Kopplungsphänomens nicht komplett wider.

Eine Alternative dazu ist die Darstellung der Spin-Spin-Kopplungskonstante als dreidimensionales Integral der Eigenschaftsdichte im Sinne von Jameson und Buckingham [5]. Die Dichte ist eine Realraumfunktion der Ortskoordinaten und lässt sich als 3D-Plot abbilden. Auf Basis dieser Idee wurden zwei Ansätze zur Visualisierung der Kopplungsdichte von Soncini und Lazzeretti (Nuclear Spin-Spin Coupling Density) [6] und von Malkina und Malkin (coupling energy density, CED) vorgeschlagen. Letztere führten zusätzlich eine zweite Funktion (coupling deformation density, CDD) ein: die Differenz zwischen den Elektronendichten für die zwei Zustände eines Moleküls mit parallelen und antiparallelen Kernspins [4, 7]. Diese ist keine Eigenschaftsdichte mehr, aber der CED topologisch sehr ähnlich. Außerdem ist sie als Differenz zwischen zwei Elektronendichten eindeutig definiert, sehr anschaulich und leichter zu berechnen. Ihre Analyse ermöglicht es, die Eigenschaften der ersten Funktion, der CED, besser zu

verstehen. Die Visualisierungen der beiden Kopplungsdichten erlauben es in vielen Fällen, die Kopplungspfade gut zu erkennen. Dieser Ansatz bietet beispielsweise ein Werkzeug zur Lösung des Problems der Dichotomie zwischen Through-Bond- und Through-Space-Kopplung [8-10].

Das Visualisieren der oben genannten Funktionen ist eine Analyse mit qualitativem Charakter. Für die Untersuchung der Kopplungsdichtenverteilung in den komplexen Systemen reicht dies nicht aus, denn dafür ist eine quantitative Analyse erforderlich. In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die von Olga Malkina und Vladimir Malkin vorgeschlagenen Kopplungsdichten CED und CDD in den chemisch relevanten Raumbereichen zu integrieren und so ihren Beitrag zur Spin-Spin-Kopplung zu ermitteln. Die Integrationsbereiche werden durch die topologische Analyse im Rahmen des Atom-In-Molecules-Modells (AIM, [11]) der Elektronenlokalisierungsfunktion (electron localization function, ELF [12-14]) definiert und entsprechen den Atomrumpffzonen, freien Elektronenpaaren und Bindungen. Da die beiden Kopplungsdichten und die ELF Raumfunktionen sind, hat die Methode den Vorteil, dass die Analyse zur Orbitaldefinition invariant ist.

Hauptthema dieser Arbeit war es, den qualitativen Ansatz zur Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante durch die Visualisierung der Kopplungsdichten zu erweitern und eine Methode zur oben beschriebenen quantitativen Analyse zu entwickeln. Darüber hinaus wurde die Untersuchung der Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ in Tetraphosphan-1,4-Diiden $[\text{M}(\text{L})_x]_2[\text{P}_4\text{R}_4]$ durchgeführt. Dabei wurden die DFT zur Berechnung der Konstante und Visualisierungen der CED und der ELF zur Bestimmung der Kopplungspfade verwendet [15].

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Das erste Kapitel gibt einen Überblick über die DFT als Basisberechnungsmethode zur Ermittlung der Spin-Spin-Kopplungskonstante. Im zweiten Kapitel wird die Spin-Spin-Kopplungskonstante selbst definiert, und die Ansätze zur Berechnung und Interpretation werden beschrieben. In Kapitel 3 werden die Grundlagen von AIM erklärt, sowie die ELF und alle weiteren Realraumfunktionen dargestellt.

Kapitel 4 führt eine neue Methode zur topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplung im Realraum durch das Integrieren der CED und der CDD in den ELF-Lokalisierungsbe-

reichen ein und erklärt das Konzept zur Implementierung im Programmpaket MAG-ReSpect [16]. Anhand von Beispielen zu den $J(^{14}\text{N}, ^{15}\text{N})$ -Kopplungen im Stickstoffmolekül und den $J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen im Methan, wird das Vorgehen beschrieben. Die Faktoren, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen, werden bestimmt.

In Kapitel 5 wird die im vorigen Kapitel dargestellte Methode zur Untersuchung der Eigenschaften von Kopplungsdichten angewendet. Die Änderung ihrer Verteilung für die $^1\text{J}(\text{C}, \text{C})$ -Kopplung bei der Verlängerung der Kohlenstoffkette in der Reihe Ethan-Pentan wird untersucht und der Einfluss der Substituenten darauf bestimmt.

Kapitel 6 beschreibt die Abhängigkeit der $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante in Tetraphosphan-1,4-Diiden $[\text{M}(\text{L})_x]_2[\text{P}_4\text{R}_4]$ von den strukturellen Merkmalen der Moleküle.

Grundlagen

1 Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Eines der Hauptprobleme der theoretischen Chemie ist die Ermittlung der Wellenfunktion für Systeme mit mehreren Elektronen durch Lösen der Schrödinger-Gleichung. Dafür wurden mehrere Ansätze entwickelt. Eine Klasse bilden die so genannten *ab initio*-Methoden. Hier wird direkt die Wellenfunktion des Gesamtsystems mehrerer Elektronen berechnet. Der Grundstein dieser Methodenklasse ist der Hartree-Fock-Ansatz (HF), dessen für die praktische Anwendungen geeignete Matrix-Formulierung von Roothan vorgeschlagen wurde (siehe z.B. [1]). Das HF-Verfahren ist effizient, aber auch ungenau, da die Elektronenkorrelation vernachlässigt wird. Um diese Wechselwirkung zu berücksichtigen werden solche Methoden wie die Konfigurationswechselwirkungsmethode [2], der Coupled-Cluster-Ansatz [3], oder die Störungstheorie [1] verwendet. Die Anwendung dieser Methoden für Systeme aus mehreren Atomen beansprucht aber sehr viel Rechenkapazität.

Als Alternative zu den *ab initio*-Methoden wurde eine weitere Klasse semiempirischer Ansätze entwickelt, in welchen ein Teil von den im HF-Schema entstehenden Molekülintegralen vernachlässigt wird, und die anderen durch empirische Parameter ersetzt werden. Dies reduziert den rechnerischen Aufwand und ermöglicht es, die aus mehreren Atomen bestehenden Systeme zu berechnen. Es hat aber den Nachteil, dass die Methoden eine große Anzahl von Parametern enthalten, die oft keinerlei physikalische Bedeutung haben.

Eine weitere alternative Methode, die nicht auf mehrelektronischen Wellenfunktionen, sondern auf der Elektronendichte beruht, ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT, density functional theory, siehe z.B. [4]). Sie wurde von Hohenberg, Kohn und Sham in den sechziger Jahren entwickelt. In der modernen Quantenchemie ist sie ein Hauptwerkzeug zur Berechnung von elektronischen Strukturen und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. DFT-Methoden wurden in den letzten Jahren dadurch ziemlich populär, dass sie einen guten Kompromiss zwischen dem rechnerischen Aufwand und der Genauigkeit der Ergebnisse bieten. Das erlaubt ihre Anwendung auf Berechnungen

praxisrelevanter großer Systeme mit Hunderten von Atomen, wie z.B. für biologische Systeme, Objekte der modernen Nanotechnologie usw.

1.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die so genannten Hohenberg-Kohn-Theoreme [5] stellen die Basis für moderne Dichtefunktionalmethoden dar.

Satz 1. Für ein System von N Elektronen in einem externen Feld mit dem Potential $v(\mathbf{r})$ wird die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Grundzustand des Systems benötigt, um eindeutig das Potential $v(\mathbf{r})$ (bis zu einer physikalisch unbedeutenden additiven Konstante) zu bestimmen.

Die gesamte Energie des Grundzustandes beträgt

$$E \equiv E_{v(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.1)$$

wobei $F[\rho(\mathbf{r})]$ ein Funktional der Elektronendichte ist (wird im Folgenden definiert).

Satz 2 (Variationsprinzip). Für ein vorgegebenes Potential $v(\mathbf{r})$ hat das Funktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ (1.1) ein Minimum für die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, die dem Grundzustand eines Systems entspricht.

Dies führt zur Euler-Gleichung (siehe z.B. [6]), die das entsprechende $\rho(\mathbf{r})$ ermittelt

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (1.2)$$

wobei μ der Lagrange-Faktor und N die Elektronenzahl sind.

Im Gegensatz zur Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems ist die Elektronendichte anschaulicher (messbare Größe) und ihre Verwendung mathematisch einfacher. Sie hängt nur von \mathbf{r} ab, wobei die Wellenfunktion von den räumlichen Koordinaten und den Spinkoordinaten aller Elektronen im System abhängig ist. Es hat sich aber erwiesen, dass das Formulieren einer Gleichung, die der Schrödinger-Gleichung ähnlich wäre, aber anstelle der Wellenfunktion eine Elektronendichte enthalten würde, schwierig ist. Es ist in der Realität unmöglich, die kinetische Energie eines Systems in guter Näherung als Funktional der Elektronendichte auszudrücken (das bekannte Modell von Thomas und

Fermi [7, 8] bietet keine ausreichende Genauigkeit für eine praktische Anwendung). Eine alternative Lösung ist der Kohn-Sham-Formalismus.

1.2 Die Kohn-Sham-Methode

Das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ kann als die Summe von zwei anderen dargestellt werden

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (1.3)$$

wobei $T[\rho]$ das Funktional der kinetischen Energie und $V_{ee}[\rho]$ das Funktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind. Der klassische Teil von $V_{ee}[\rho]$ ist die Coulombenergie

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.4)$$

Der schwierigere Schritt ist es, die kinetische Energie und den nichtklassischen Teil von $V_{ee}[\rho]$ zu finden.

Um das Problem zu lösen, haben Kohn und Sham neben dem realen System der Elektronen noch ein Modellsystem von nichtwechselwirkenden Elektronen verwendet [9]. Dieses System hat dieselbe Teilchenzahl und dieselbe Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Der Hamilton-Operator für dieses System hat folgende Gestalt

$$H_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right). \quad (1.5)$$

$v_s(\mathbf{r})$ wird Kohn-Sham-Potential genannt.

Die Wellenfunktion für das System der nichtwechselwirkenden Teilchen ist

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N], \quad (1.6)$$

φ_i (Kohn-Sham-Orbitale) beschreiben die N niedrigsten Eigenzustände des einelektronischen Hamilton-Operators \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (1.7)$$

Die kinetische Energie für ein solches System hat die Form

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \psi_s \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \psi_s \right\rangle = \\ &= \sum_i^N \left\langle \varphi_s \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \varphi_s \right\rangle \end{aligned} \quad (1.8)$$

Aus (1.6) folgt der Ausdruck für die Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad (1.9)$$

wobei \mathbf{r} räumliche und σ Spin-Variablen sind.

Der Ausdruck für das Funktional $F[\rho(\mathbf{r})]$ kann dann in folgender Form dargestellt werden

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.10)$$

wobei $E_{xc}[\rho]$ – das Austauschkorrelationsfunktional – die Differenz zwischen dem exakten Funktional der kinetischen Energie und dem $T_s[\rho]$ -Funktional (1.8) und den nichtklassischen Teil der Elektronenwechselwirkung enthält:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (1.11)$$

Folglich hat das gesamte Energiefunktional die Form

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \\ &+ T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Die Euler-Gleichung (1.2) für das reale System von wechselwirkenden Elektronen

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) &= \\ &= \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu. \end{aligned} \quad (1.13)$$

und die Euler-Gleichung für das System von nichtwechselwirkenden Elektronen

$$\frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu \quad (1.14)$$

stimmen miteinander überein, wenn

$$\begin{aligned}
v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \\
&= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}([\rho(\mathbf{r})]),
\end{aligned} \tag{1.15}$$

wobei

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \tag{1.16}$$

Die kinetische Energie $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ wird durch die exakte Wellenfunktion des Systems von nichtwechselwirkenden Teilchen in der Form der Slater-Determinante bestimmt. Die Orbitale für die einzelnen Elektronen erhält man aus den Kohn-Sham-Gleichungen (1.7) mit dem Potential $v_s(\mathbf{r})$ von (1.15).

Die Gesamtenergie des realen Systems ist

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - J[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \tag{1.17}$$

Hier und im Folgenden wird nur der Fall mit dem Gesamtspin gleich null betrachtet.

1.3 Das Austauschkorrelationsfunktional

Das exakte Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ in (1.17) ist noch unbekannt. Es zu finden ist eine Herausforderung in der DFT. Es gibt unterschiedliche Näherungen hierfür. Die einfachste ist die lokale Dichtenäherung (LDA).

1.3.1 Die Lokale Dichtenäherung (LDA)

Für die Fälle, in denen sich die Elektronendichte schwach ändert, kann die LDA-Annäherung verwendet werden, wobei $E_{xc}[\rho]$ folgendermaßen berechnet wird

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \tag{1.18}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ ist die Austauschkorrelationsenergie pro Teilchen des homogenen Elektronengases mit der Dichte ρ . Das entsprechende Korrelationspotential von (1.7) ist in dieser Näherung folgenderweise beschrieben

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (1.19)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen haben die Form

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (1.20)$$

Die Funktion $\varepsilon_{xc}(\rho)$ wird als Summe der Austauschenergie $\varepsilon_x(\rho)$ und der Korrelationsenergie $\varepsilon_c(\rho)$ des homogenen Elektronengases dargestellt

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (1.21)$$

Die Austauschenergie wurde von Dirac und Slater [10, 11] berechnet

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(\rho) &= -C_x \rho^{\frac{1}{3}}, \\ C_x &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

$\varepsilon_c(\rho)$ kann analytisch nicht dargestellt, aber numerisch mit der Monte-Carlo-Simulation berechnet werden [12]. Sie wird für die bestimmten Werte von ρ stochastisch modelliert und dann weiter interpoliert (Vosko-Wilk-Nusair-Methode [13] und Perdew-Wang-Methode [14]).

1.3.2 Gradienten-Korrekturen im Austausch-Korrelations-Funktional (GGA)

LDA wird hauptsächlich in der Festkörperphysik verwendet. Für chemische Systeme wie Atome und Moleküle ist aber die Genauigkeit der Methode nicht ausreichend. Der nächste Schritt ist die Berücksichtigung des Gradienten der Elektronendichte [15-18]. Das Austauschkorrelationsfunktional in dieser Annäherung hat die Form

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (1.23)$$

Im Rahmen von GGA (Generalized Gradient Approximation) wurden mehrere Funktionale entwickelt. Oft zur Anwendung kommt das Austauschfunktional von Becke E_x^{B88} [18]. Von den Korrelationsfunktionalen werden zwei sehr häufig verwendet. Das erste, E_c^{P86} , wurde von Perdew 1986 konstruiert [19]. Das zweite sehr verbreitete Korrelationsfunktional ist das Lee-Yang-Parr-Funktional E_c^{LYP} [20].

Für genauere DFT-Berechnungen werden gleichzeitig Austausch- und Korrelationsfunktionale verwendet. Als Beispiele kann man die DFT-Berechnungen mit dem Austauschfunktional von Becke und mit dem Perdew-Korrelationsfunktional oder mit dem Korrelationsfunktional von Lee-Yang-Parr (BLYP) nennen.

Man kann die Methode noch verfeinern, indem die Ableitungen höherer Ordnung der Elektronendichte berücksichtigt werden. Zum Beispiel wird in meta-GGA [21] auch der Laplace-Operator von $\rho(\mathbf{r})$ bzw. die lokale kinetische Energiedichte $\tau(\mathbf{r})$ in Betracht gezogen.

1.3.3 Hybridfunktionale

In der DFT wird außer der dynamischen Korrelation, die über ein so genanntes Korrelationsfunktional mitberücksichtigt wird, eine nicht dynamische Korrelation innerhalb des Austauschfunktionals eingeführt. Ein Problem liegt aber darin, dass ein typisches Austauschkorrelationsfunktional (GGA, LDA) die Energie der Selbstwechselwirkung enthält. Im HF-Austausch („exakten“ Austausch) taucht das Problem der Selbstwechselwirkung nicht auf. In den im Abschnitt dargestellten Hybridfunktionalen wird durch eine Mischung des nicht lokalen HF-Austausches mit dem DFT-Austausch ein Gleichgewicht zwischen der Reduktion der Selbstwechselwirkung und der Berücksichtigung der nicht dynamischen Korrelation erreicht.

Die Hybridfunktionale wurden erstmals von Becke auf Basis der adiabatischen Verbindung entwickelt [22, 23]. Nach diesem Prinzip kann die Austauschkorrelationsenergie in der folgenden Form dargestellt werden

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda, \quad (1.24)$$

wobei U_{xc}^λ folgendermaßen definiert wird

$$U_{xc}^\lambda = \langle \psi_\lambda | V_{ee} | \psi_\lambda \rangle - J[\rho] \quad (1.25)$$

ψ_λ ist die Eigenfunktion des Hamilton-Operators

$$\hat{H}_\lambda = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v(\mathbf{r}_i) + \lambda V_{ee}, \quad 0 < \lambda < 1 \quad (1.26)$$

Es kann eine unendliche Menge von Systemen der wechselwirkenden Elektronen mit dem Potenzial

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.27)$$

eingeführt werden. Wobei $\lambda = 0$ dem hypothetischen System von nichtwechselwirkenden Elektronen entspricht, und $\lambda = 1$ dem realen System der Elektronen mit der vollen Wechselwirkung. Alle diese Systeme haben dieselbe Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

Am Anfang wurde von Becke [24] die einfache lineare Interpolation von (1.24) vorgeschlagen

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} U_{xc}^0 + \frac{1}{2} U_{xc}^1, \quad (1.28)$$

mit U_{xc}^0 als Austauschkorrelationsenergie des hypothetischen Systems von nichtwechselwirkenden Elektronen. Der zweite Term U_{xc}^1 ist die Austauschkorrelationsenergie des realen Systems. U_{xc}^0 bedeutet reine Austauschenergie (E_x), die durch die Wellenfunktion in Form der Kohn-Sham-Determinante E_x exakt ausgedrückt werden kann

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.29)$$

Die Austauschkorrelationsenergie des realen Systems kann z.B. im Rahmen der LDA berechnet werden.

In [22] wurde von Becke eine Erweiterung von (1.28) vorgeschlagen

$$E_{xc} \approx c_0 E_x + c_1 U_{xc}^1 \quad (1.30)$$

Die Verwendung des Funktionals führt zu einer verbesserten Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Atomisierungsenergien. Die Genauigkeit der Berechnungen von Elektronenaffinität und Ionisierungspotential ist aber trotzdem nicht

ausreichend. Daher wurden auch weitere, kompliziertere Funktionale entwickelt. Am häufigsten (auch in dieser Arbeit) wird das Hybrid-Austauschkorrelationsfunktional E_{xc}^{B3LYP} (die Methode an sich heißt B3LYP [20, 22, 25, 26]) verwendet.

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LDA} + (1-a)E_x + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{VWN}, \quad (1.31)$$

wobei $a=0.80$, $b=0.72$, $c=0.81$; E_c^{VWN} ist das schon in Abschnitt 1.3.1 erwähnte lokale Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair [13]. E_x^{LDA} , E_c^{VWN} sind im Rahmen von LDA und E_x^B , E_c^{LYP} sind im Rahmen von GGA entwickelte Funktionale (Abschnitt 1.3.2). E_x ist die exakte Austauschenergie (1.29).

B3LYP erlaubt in vielen Fällen nicht nur genauere Berechnungen von thermochemischen Parametern und von den Strukturen der Moleküle, sondern auch bessere Vorhersagen „sensiblerer“ Eigenschaften, wie z.B. der chemischen Verschiebungen an den Kernen der Übergangselemente [27]. Der Erfolg von B3LYP hat die Entwicklung von weiteren Hybrid-Funktionalen inspiriert. Als Beispiel können Becke-97 (B97) [28] und das Funktional von Hamprecht, Cohen, Tozer und Handy (HCTC) [29] genannt werden. Das B3LYP bleibt aber doch das am meisten verwendete Funktional und der optimale Kompromiss zwischen der Zahl der empirischen Parameter und der Genauigkeit der Beschreibung von chemischen Systemen.

Insbesondere für die Response-Eigenschaften (siehe Kapitel 2) wie die Spin-Spin-Kopplungskonstante ist die Effizienz der Berechnungen mit den Hybriden sehr von der Implementierung abhängig. Oft wird im einelektronischen Kohn-Sham-Operator der nicht lokale Austauschoperator verwendet. Die Alternative wäre, ihn mit Hilfe des Optimized-Effective-Potentials zu lokalisieren [30, 31]. So wurde in [32] gezeigt, dass sich chemische Verschiebungen von Hauptgruppenelementverbindungen mit lokalisierten Hybrid-Funktionalen deutlich genauer berechnen lassen. Viel versprechend sind die vor kurzem entwickelten, lokalen Hybride, bei denen die Beimischung des exakten Austauschs positionsabhängig ist [33-36].

2 Berechnung und Interpretation von Spin-Spin-Kopplungskonstanten

2.1 Grundlagen der Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die chemische Relevanz der NMR-Spektroskopie beruht darauf, dass aus dem Spektrum der kernmagnetischen Resonanz Informationen über die elektronische und geometrische Struktur eines chemischen Systems ermittelt werden können.

Das Elektron und der Atomkern haben ein Spinnmoment \mathbf{M}^a und befinden sich in diskreten Energiezuständen. Diese werden durch die Quantenzahlen M und M_z sowie durch die entsprechenden Eigenfunktionen der Operatoren \mathbf{M}^2 und \mathbf{M}_z $|M, M_z\rangle$ beschrieben

$$\mathbf{M}^2 |M, M_z\rangle = M(M+1) |M, M_z\rangle \quad (2.1)$$

und

$$\mathbf{M}_z |M, M_z\rangle = M_z |M, M_z\rangle. \quad (2.2)$$

M nimmt ganze (einschließlich Null) und halbe Werte an. M_z nimmt $(2M+1)$ Werte, also $M, -M+1, \dots, M$ an.

Im äußeren Magnetfeld \mathbf{H} befindet sich ein Teilchen mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ in den quantenmechanischen Zuständen der Energie

$$E = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{H}, \quad (2.3)$$

$\boldsymbol{\mu}$ wird wie folgt definiert

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{M} = g\beta\mathbf{M}, \quad (2.4)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, \hbar die Planck-Konstante, g der g-Faktor und β das Magneton des Teilchens darstellen.

Beim Einführen eines zweiten oszillierenden Magnetfelds parallel zur Achse Z mit einer bestimmten Frequenz ω kann das Teilchen seinen Energiezustand wechseln. Die Energien der der Auswahlregel $\Delta M_z = \pm 1$ entsprechenden Übergänge

$$\Delta E = \gamma\hbar H = g\beta H = \hbar\omega \quad (2.5)$$

^a Nicht alle Atomkerne haben ein Spinnmoment. Ausnahmen sind zum Beispiel ^{12}C , ^{16}O und ^{32}S – und alle anderen Kerne mit einer geraden Zahl von Protonen und Neutronen.

lassen sich experimentell bestimmen. Dies stimmt im Prinzip nicht nur für ein isoliertes Teilchen, sondern auch für Atome in einem Molekül. Die Größe ΔE enthält dann Informationen über die Position der Kerne und die Elektronenverteilung. Die in diesem Abschnitt beschriebene Theorie ist ausführlich in [1] dargestellt.

2.2 Die Parameter der magnetischen Resonanz

Der Ansatz zur Analyse von NMR-Spektren und EPR-Spektren ist die Erklärung der Größen und der Vorzeichen von Magnetresonanzparametern auf der Basis der Elektronenstruktur von Molekülen. Sie werden phänomenologisch durch eine Taylor-Entwicklung der Energie des Systems im äußeren Magnetfeld \mathbf{H} nach der Feldstärke und den magnetischen Momenten des Elektrons und des Kernes definiert (hier folgen wir einem Ansatz von Beveridge [2]):

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu}_N, \boldsymbol{\mu}_e) = & E_0 - \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{H} - \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{H} - \\
 & - \sum_N \boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{H} + \sum_N \boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{\sigma}_N \cdot \mathbf{H} + \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathbf{K}_{MN} \cdot \boldsymbol{\mu}_N - \\
 & - \boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{H} + \boldsymbol{\mu}_e \cdot \Delta \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \sum_N \boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathbf{T}_N \cdot \boldsymbol{\mu}_N
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

wobei $\boldsymbol{\mu}_N$ (das kernmagnetische Moment) als

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \beta_N \mathbf{I}_N \tag{2.7}$$

$\boldsymbol{\mu}_e$ (das elektronenmagnetische Moment) als

$$\boldsymbol{\mu}_e = g \beta \mathbf{S} = g \beta \sum_i \mathbf{s}_i, \tag{2.8}$$

und $\boldsymbol{\mu}_N$ und $\boldsymbol{\mu}_e$ analog zu $\boldsymbol{\mu}$ in (2.4) definiert sind. g und β sind also der g -Wert und das entsprechende Magneton, \mathbf{I}_N bezeichnet den Kern-Spin-Operator, \mathbf{S} den Elektron-Spin-Operator und s_i steht als Spin-Operator für das Elektron i .

In (2.6) ist $\boldsymbol{\gamma}$ das permanente magnetische Moment des Systems, $\boldsymbol{\chi}$ der Tensor der magnetischen Suszeptibilität, $\boldsymbol{\sigma}_N$ der Verschiebungstensor des Kernes N , \mathbf{K}_{MN} der Spin-Spin-Kopplungstensor, $\Delta \mathbf{g}$ entspricht der chemischen Verschiebung bezogen auf das freie Elektron und \mathbf{T}_N ist der Tensor der Elektron-Kern-Hyperfeinwechselwirkung. Wir

konzentrieren uns in dieser Arbeit auf den Spin-Spin-Kopplungsterm. Er ist stark von der Geometrie des Systems beeinflusst und liefert deshalb viele Informationen. Mehr über die physikalische Interpretation der anderen Energie-Terme kann man in [2, 3] nachlesen.

Die quantenmechanische Bedeutung von Magnetresonanzparametern ergibt sich durch den Vergleich der Gesamtenergie des Systems (2.6) mit dem Hamilton-Operator

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}(\mathbf{H}, \boldsymbol{\mu}_N, \boldsymbol{\mu}_e) &= \mathcal{H}^0 - \mathcal{H}^{(100)} \cdot \mathbf{H} - \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \mathcal{H}^{(200)} \cdot \mathbf{H} + \\
&+ \sum_N \boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathcal{H}_N^{(010)} + \frac{1}{2} \sum_N \boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathcal{H}^{(110)} \cdot \mathbf{H} + \frac{1}{2} \sum_M \sum_N \boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathcal{H}_{iN}^{(020)} \cdot \boldsymbol{\mu}_N + \\
&+ \sum_i \boldsymbol{\mu}_{ei} \cdot \mathcal{H}_i^{(001)} + \sum_i \boldsymbol{\mu}_{ei} \cdot \mathcal{H}_i^{(101)} \cdot \mathbf{H} + \sum_i \sum_N \boldsymbol{\mu}_{ei} \cdot \mathcal{H}_{iN}^{(011)} \cdot \boldsymbol{\mu}_N
\end{aligned} \tag{2.9}$$

$\mathcal{H}^{(nlm)}$ sind hier die Operatoren, die die Wechselwirkungen beschreiben, welche von \mathbf{H} in der n -ten Potenz, von $\boldsymbol{\mu}_N$ in der l -ten Potenz und von $\boldsymbol{\mu}_e$ in der m -ten Potenz abhängen:

$$\mathcal{H}^0 = - \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_N Z_N e^2 r_{iN}^{-1} \right) + \sum_{i < j} e^2 r_{ij}^{-1}, \tag{2.10}$$

$$\mathcal{H}_i^{(100)} = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i L_{it}, \tag{2.11}$$

$$\mathcal{H}_{tu}^{(200)} = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (r_i^2 \delta_{tu} - r_{it} r_{iu}), \tag{2.12}$$

$$\mathcal{H}_{Ni}^{(010)} = \frac{e^2}{mc} \sum_i L_{iN} r_{Ni}^{-3}, \tag{2.13}$$

$$\mathcal{H}_{Ntu}^{(110)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{iN} \delta_{tu} - r_{it} r_{iNu}) r_{iN}^{-3}, \tag{2.14}$$

$$\mathcal{H}_{MNtu}^{(020)} = \sum_i (r_{MN}^2 \delta_{MN} - r_{MN} r_{MNu}) r_{MN}^{-5} + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i r_{iM} r_{iMu} r_{iM}^{-3} r_{iN}^{-3}, \tag{2.15}$$

$$\mathcal{H}_{it}^{(001)} = \frac{e\hbar}{2mc} \sum_i Z_N L_{Ni} r_{Ni}^{-3}, \tag{2.16}$$

$$\mathcal{H}_{iNu}^{(101)} = \frac{e^2}{4\hbar mc} \sum_N Z_N (\mathbf{r}_{iN} \cdot \mathbf{r}_i \delta_{Nu} - r_{it} r_{iNu}) r_{iN}^{-3}, \tag{2.17}$$

$$\mathcal{H}_{Nitu}^{(011)} = \frac{8\pi}{3} \delta(r_{iN}) + (r_{iN}^2 \delta_{tu} - 3r_{iNt} r_{iNu}) r_{iN}^{-5}. \quad (2.18)$$

t , u und v sind kartesische Koordinaten, c die Lichtgeschwindigkeit, m und e die Elektronenmassen und Elektronenladungen, ∇_i der Gradientenoperator an der Position des Elektrons i , Z_N die Kernladung, \mathbf{r}_{iN} , \mathbf{r}_{ij} und \mathbf{r}_{MN} die Abstände zwischen dem Elektron und dem Kern bzw. zwischen jeweils zwei Elektronen und zwei Kernen, $\delta(\mathbf{r}_{iN})$ die Dirac'sche Deltafunktion. L ist die Bezeichnung für das Bahnmoment

$$L_{it} = i\hbar(\mathbf{r}_i \times \nabla_i)_t \quad (2.19)$$

und

$$L_{iNt} = -i\hbar(\mathbf{r}_{iN} \times \nabla_i)_t. \quad (2.20)$$

γ_N ist das gyromagnetische Verhältnis für den Kern N , g ist der g-Faktor für das freie Elektron ($g=2.0023$).

Im Hamilton-Operator (2.11) wird die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls und dem externen Magnetfeld beschrieben, (2.12) ist der diamagnetische Term, (2.13) entspricht der Wechselwirkung zwischen dem Kerndipol und der elektronischen Bahnbewegung, (2.14) ist die Elektron-Kern-Zeemankorrektur, die beiden Terme (2.15) beschreiben die direkte Kern-Dipol-Dipol- und Elektron-Kern-Kopplung. Der Term (2.16) ist für die Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortlich, (2.17) ist die Spin-Bahn-Zeeman-Korrektur. Die einzelnen Terme in (2.18) beschreiben die Fermi-Kontakt- und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kernes N und dem Elektron.

Als erster Schritt für die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante K_{MN} wird die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{H}, \mu_N)$ in der Nähe von Punkt ($\mathbf{H}=0$, $\mu_N=0$) durch eine Taylor-Reihe dargestellt

$$\Psi(\mathbf{H}, \mu_N) = \Psi^0 + \Psi^{(100)} \cdot \mathbf{H} + \sum_N \Psi_N^{(010)} \cdot \mu_N + \dots, \quad (2.21)$$

wobei $\Psi^{(nlm)}$ die Koeffizienten der Taylor-Entwicklung bezeichnen. (2.9) und (2.21) erlauben es, die Energie des Systems zu bestimmen

$$E(\mathbf{H}, \mu_N) = \langle \Psi(\mathbf{H}, \mu_N) | \mathcal{H}(\mathbf{H}, \mu_N) | \Psi(\mathbf{H}, \mu_N) \rangle \quad (2.22)$$

Der Vergleich von (2.22) mit (2.6) ergibt den Ausdruck für die kartesischen Komponenten von \mathbf{K}_{MN}

$$K_{MN_{tu}} = \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_{MN_{tu}}^{(020)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \mathcal{H}_{M_t}^{(010)} | \Psi_{N_u}^{(010)} \rangle + \mathcal{S}_t^{-1} \langle \Psi^0 | \sum_i s_{it} \mathcal{H}_{N_{itu}}^{(011)} | \Psi_M^{(011)} \rangle + \dots \quad (2.23)$$

Für die Spin-Spin-Kopplungskonstante folgt aus (2.6) noch eine weitere mögliche Darstellung als zweite Ableitung der Energie

$$K_{MN_{tu}} = \left. \frac{\partial^2 E(\boldsymbol{\mu}_M, \boldsymbol{\mu}_N)}{\partial \mu_{M_t} \partial \mu_{N_u}} \right|_{\mu_M = \mu_N = 0} \quad (2.24)$$

Im Experiment wird $J_{MN_{tu}}$ gemessen, die mit der „reduzierten“ Kopplungskonstante (2.24) folgendermaßen verbunden ist:

$$\mathbf{J}_{MN_{tu}} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_M \gamma_N \mathbf{K}_{MN_{tu}}, \quad (2.25)$$

und von den gyromagnetischen Verhältnissen γ_M und γ_N der Kerne M und N abhängt.

2.3 Die Spin-Spin-Kopplungskonstante

Wie im letzten Abschnitt schon erwähnt, ist die Spin-Spin-Kopplungskonstante ein wichtiger NMR-Parameter, der die Feinstruktur eines NMR-Spektrums beschreibt. Er tritt als Größe zweiter Ordnung in den Kernmomenten im Ausdruck für die Energie des Systems (2.6) auf. \mathbf{K}_{MN} erhält man per Definition aus (2.6) als zweite Ableitung der Energie (2.24) [2, 4, 5].

Die Spin-Spin-Kopplungskonstante ergibt sich aus der direkten und der indirekten Kopplung der Kernspins. Die direkte dipolare Kopplung der magnetischen Momente der Kerne ist im Festkörper der dominante Kopplungsmechanismus, verschwindet allerdings in Gasphase und in Lösung aufgrund der Molekülbewegung (siehe z.B. [6]). In dieser Arbeit wird nur der indirekte Mechanismus behandelt.

Oft wird von einer über Raumkoordinaten berechneten Mittelgröße, der Spin-Spin-Kopplungskonstante K_{MN}

$$K_{MN} = \frac{1}{3} (K_{MN_{xx}} + K_{MN_{yy}} + K_{MN_{zz}}), \quad (2.26)$$

gesprochen.

Die Feinstruktur von Gasphasen- und Lösungs-NMR-Spektren ergibt sich somit durch die indirekte Kopplung. Die magnetischen Momente der Atomkerne treten dabei sowohl über den Bahndrehimpuls als auch über den Spin der Elektronen in Wechselwirkung.

In der nichtrelativistischen Darstellung (relativistische Effekte werden in dieser Arbeit nicht betrachtet) führen vier Wechselwirkungen zwischen den Kernen M und N zu Beiträgen zur Spin-Spin-Kopplungskonstante: der Fermi-Kontakt-Term (Fermi contact, FC), der paramagnetische Spin-Bahn-Term (paramagnetic spin-orbit, PSO), der diamagnetische Spin-Bahn-Term (DSO) und der Spin-Dipolare-Term (SD).

2.3.1 Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante in MAG-ReSpect

Hier stellen wir die Beiträge sowie die Ansätze zu ihrer Berechnung vor, die im Programmpaket MAG-ReSpect [7] – dem Hauptwerkzeug dieser Arbeit – implementiert sind. Der Ursprung der Terme wird ausführlich in [8, 9] diskutiert, dort findet man auch weitere Literaturverweise.

Der FC-Term ist normalerweise dominant und wird von der Geometrie des Moleküls sehr stark beeinflusst. Der FC-Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Termen mit $\delta(r_{iM})$ und $\delta(r_{iN})$ für die Kerne M und N in (2.18).

Die Definition (2.24) ermöglicht den Ansatz der Finiten Störungstheorie (Finite Perturbation Theory, FPT) und der Doppelten Finiten Störungstheorie (Double Finite Perturbation Theory, DFPT) ([2, 4, 5, 8-11], siehe auch Abschnitt 2.5) zur Berechnung des FC-Terms. Diese Methode ist der Kernpunkt für den in dieser Arbeit entwickelten Ansatz zur topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplung.

Falls die Finite Störungstheorie im Rahmen der DFT, wie in dieser Arbeit, verwendet wird, wird der Störungsterm \mathcal{H}^p des Hamilton-Operators, multipliziert mit einem Störungsparameter λ (dieser wird als numerischer Parameter angegeben), in die Kohn-Sham-Gleichungen ((1.7) im Kapitel 1) eingefügt

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + \lambda \mathcal{H}^p + v_s(\lambda) \right] \varphi_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) \varphi_i(\lambda). \quad (2.27)$$

Die Berechnung mit der Finiten Störungstheorie basiert auf der Formel

$$K_{MN}^{FC} = \left(\frac{\delta}{\delta \mu_M} \langle \Psi(\mu_M) | \beta \left(\frac{g}{2} \right) \frac{8\pi}{3} \sum_i \delta(\mathbf{r}_{iN}) s_{iz} | \Psi(\mu_M) \rangle \right)_{\mu_M=0}, \quad (2.28)$$

wobei $\Psi(\mu_M)$ die gestörte Wellenfunktion ist. Sie wird mit der Unrestricted-Molekül-Orbital-Methode berechnet, die es erlaubt, die durch die Störung verursachte unregelmäßige Verteilung von α - und β -Elektronen zu berücksichtigen. Die Matrix-Elemente des Hamilton-Operators sind für α - und β -Spin entsprechend

$$H_{v\sigma}^\alpha(\mu_M) = H_{v\sigma}^\alpha(0) + \lambda \langle \chi_v | \delta(\mathbf{r}_M) | \chi_\sigma \rangle \quad (2.29)$$

und

$$H_{v\sigma}^\beta(\mu_M) = H_{v\sigma}^\beta(0) - \lambda \langle \chi_v | \delta(\mathbf{r}_M) | \chi_\sigma \rangle, \quad (2.30)$$

wobei λ der Störungsparameter ist. So ist die reduzierte Spin-Spin-Kopplungskonstante

$$\begin{aligned} K_{MN}^{FC} &= \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \beta^2 \left(\frac{g}{2} \right)^2 \lambda^{-1} \sum_{v\sigma} P_{v\sigma}^{\alpha-\beta} \delta(\mathbf{r}_{iN}) \langle \chi_v | \delta(\mathbf{r}_N) | \chi_\sigma \rangle = \\ &= \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \beta^2 \left(\frac{g}{2} \right)^2 \lambda^{-1} [\rho^\alpha(\mathbf{r}_N, \lambda) - \rho^\beta(\mathbf{r}_N, \lambda)] \end{aligned} \quad (2.31)$$

mit $P_{v\sigma}^{\alpha-\beta}$ als Element der Spindichtematrix, χ_v und χ_σ als Atomorbitale sowie $\delta(\mathbf{r}_N)$ als die Dirac'sche Deltafunktion am Kern N. Die Methode hat sich als geeignet erwiesen und lässt sich leicht zur DFPT erweitern.

Es ist auch möglich, mit der „normalen“ Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie durch Summation über die Zustände des Systems, die Spin-Spin-Kopplungskonstante zu berechnen. So wird die Wellenfunktion $\Psi(H, \mu_N)$ in der Umgebung des Punktes mit $H=0$ und $\mu_N=0$ durch die Taylor-Reihe dargestellt. Dann werden die quantenchemischen Ausdrücke durch den Vergleich der Taylorentwicklung mit dem Hamilton-Operator (2.9) und der Energie (2.6) bestimmt [2, 9]. Der PSO-Term wird beispielsweise auf diese Art ermittelt. Am Schluss erhält man in der Sum-Over-States-Darstellung

$$K_{MNuv}^{PSO} = -16\beta^2 \sum_{v\sigma} \Delta E_{k \rightarrow a}^{-1} \langle \psi_k | L_{M\mu} \mathbf{r}_M^{-3} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | L_{N\nu} \mathbf{r}_N^{-3} | \psi_k \rangle, \quad (2.32)$$

dabei ist L_M der Operator des Bahndrehimpulses am Zentrum M ; ψ_k und ψ_a sind die besetzten und die virtuellen Kohn-Sham-MOs. Die Energie im Nenner $\Delta E_{k \rightarrow a}$ ist die

Differenz zwischen der Energie des Grundzustandes und der Energie des gestörten Zustandes des Moleküls (wie diese Größe berechnet wird, ist ausführlich in [9] beschrieben). Die Berechnung ist schnell durchzuführen, da keine iterative Prozedur durchgeführt wird. Für die Hybrid-Funktionale, die einen Teil des exakten Austausches enthalten, ist der Ansatz aber ungeeignet. In diesem Fall erscheint im einelektronischen Kohn-Sham-Hamilton-Operator ein durch die magnetischen Kernmomente induzierter Response-Term selber Ordnung wie bei den Orbitalstörungen. In diesem Fall werden die im nächsten Abschnitt beschriebenen Ansätze der Linear-Response-Theorie angewendet.

Der DSO-Beitrag wird durch den elektronischen Teil des Operators $\mathcal{H}_{MNuv}^{(020)}$ bestimmt. Da der entsprechende Term $\boldsymbol{\mu}_M \cdot \mathcal{H}_{iN}^{(020)} \cdot \boldsymbol{\mu}_N$ in (2.9) schon die bilineare Abhängigkeit von den magnetischen Momenten $\boldsymbol{\mu}_M$ und $\boldsymbol{\mu}_N$ hat, hängt der Beitrag nur von der ungestörten Wellenfunktion des Grundzustandes ab. Deswegen kann der DSO-Term direkt ermittelt werden.

$$K_{MNuv}^{DSO} = \frac{e^2}{mc^2} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}_M \mathbf{r}_N \delta_{uv} - \mathbf{r}_{Mu} \mathbf{r}_{Nv}}{r_M^3 r_N^3} \quad (2.33)$$

Der Beitrag des DSO-Terms ist zwar zu berücksichtigen, aber in den meisten Fällen relativ klein [12].

Der zusätzliche SD-Term (Spin-Dipolarer Term) ist die Wechselwirkung zwischen dem zweiten Term in $\mathcal{H}^{(011)}$ (siehe (2.18)) für die Kerne N und M . Der SD-Hamilton-Operator ist für den Fall zutreffend, dass das magnetische Moment des Kernes an der Achse Z [5] liegt:

$$\mathcal{H}_z^{SD} = \frac{e}{2mc} \sum_N \left[\sum_i \frac{3x_{iN} z_{iN} s_x(i) + y_{iN} z_{iN} s_y(i) + (3z_{iN}^2 - r_{iN}^2) s_z(i)}{r_{iN}^5} \right] \quad (2.34)$$

Wie man in (2.34) sieht, enthält der Hamilton-Operator zwei Spin-Operatoren $s_x(i)$ und $s_y(i)$. SD-Terms sind am rechenaufwendigsten von allen bilinearen Termen [5]. Der SD-Term trägt aber meist wenig zur Spin-Spin-Kopplungskonstante bei; sein Beitrag ist kleiner als der Fehler in der DFT-Berechnung des SD-Terms [9]. In MAG-Respect ist die Berechnung vom SD-Term nicht implementiert.

2.3.2 Linear-Response-Theorie

Einen allgemeinen Ansatz zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften bietet die Linear-Response-Theorie. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie und ihrer Anwendungen zur Ermittlung der Magnetresonanzparameter findet man in [13, 14] sowie in [15] und [16]. Hier skizzieren wir die wichtigsten Ansätze zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante.

Man stellt die Energie des Systems $E(\boldsymbol{\mu}, \kappa)$ als Funktion des eingefügten magnetischen Moments des Kernes $\boldsymbol{\mu}$ dar. κ bezeichnet hier die Parameter der Wellenfunktion. Die Elektronenenergie kann folgenderweise berechnet werden

$$E(\boldsymbol{\mu}) = E(\boldsymbol{\mu}, \kappa^*) \quad (2.35)$$

κ^* sind hier die optimalen Werte der Parameter κ . Die optimierte Energiefunktion $E(\boldsymbol{\mu}, \kappa^*)$ wird von der Bedingung

$$\left. \frac{\partial E(\boldsymbol{\mu}, \kappa)}{\partial \kappa} \right|_{\kappa=\kappa^*} = 0 \quad (2.36)$$

für alle Werte, die $\boldsymbol{\mu}$ annehmen kann, bestimmt.

Die totale Ableitung der optimierten Energie nach dem Kernmoment $\boldsymbol{\mu}$ unter der Berücksichtigung der (2.36) ergibt

$$\frac{dE}{d\boldsymbol{\mu}_K} = \frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{\mu}_K} + \frac{\partial E}{\partial \kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \boldsymbol{\mu}_K} = \frac{\partial E}{\partial \boldsymbol{\mu}_K}. \quad (2.37)$$

Eine weitere Differenzierung nach dem magnetischen Moment des Kernes L $\boldsymbol{\mu}_L$ führt zu folgendem Ausdruck der reduzierten Spin-Spin-Kopplungskonstante für die Kopplung zwischen den Kernen K und L

$$\mathbf{K}_{KL} = \frac{\partial^2 E}{\partial \boldsymbol{\mu}_K \partial \boldsymbol{\mu}_L} + \frac{\partial^2 E}{\partial \boldsymbol{\mu}_K \partial \kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \boldsymbol{\mu}_L}. \quad (2.38)$$

$\partial \kappa / \partial \boldsymbol{\mu}_L$ stellt den Response der Wellenfunktion auf das Kernmoment $\boldsymbol{\mu}_L$ dar. Um ihn zu bestimmen, wird die totale Ableitung der Variationsbedingung (2.36) nach $\boldsymbol{\mu}_L$ berechnet.

Als Ergebnis erhält man eine Response-Gleichung erster Ordnung

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^2} \frac{\partial \kappa}{\partial \boldsymbol{\mu}_L} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \kappa \partial \boldsymbol{\mu}_L}. \quad (2.39)$$

(2.38) und (2.39) sind die zentralen Gleichungen zur Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstante im Rahmen der Linear-Response-Theorie.

Im Fall der Berechnungen der magnetischen Eigenschaften wie Spin-Spin-Kopplungskonstante mit Hybrid-Funktionalen, die einen Teil des exakten Austausches enthalten, ist der Kohn-Sham-Operator nichtmultiplikativ. Die elektronische Hess-Matrix wird in der Linear-Response-Theorie nichtdiagonal sein. Deswegen ist für die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstante das Lösen eines Systems so genannter Coupled-Perturbed-Gleichungen nötig. Ein Algorithmus dazu ist auch in MAG-ReSpect implementiert [17].

2.4 Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante durch Orbitalbeiträge

Die oben dargestellten Berechnungsmethoden ermöglichen es, die Spin-Spin-Kopplung in vielen praxisrelevanten Fällen theoretisch gut zu ermitteln. Sie liefern auch viele Informationen zur Analyse dieses Phänomens. Ziel ist es, die Eigenschaften und Einflussfaktoren so gut zu verstehen, dass diese vorhergesagt werden können. Eine Analyse der Spin-Spin-Kopplung ist mit der Interpretation des Phänomens auf Basis von chemisch relevanten quantenmechanischen Konzepten verbunden. Ein erster Schritt, die Spin-Spin-Kopplungskonstante zu interpretieren, ist die Aufteilung der Gesamtkopplungskonstante in die Beiträge der vier oben beschriebenen Wechselwirkungen (FC, PSO, SD und DSO).

Im Allgemeinen können alle Spin-Spin-Kopplungsmechanismen eine wichtige Rolle spielen (z.B. für die Kopplung über die Mehrfachbindungen), keiner von ihnen kann *a priori* vernachlässigt werden. So wurde in [18] gezeigt, dass im CO-Molekül der PSO-Term 80% der gesamten Kopplung beträgt (13.0 von 15.5 Hz). DSO bringt vom absoluten Wert des Beitrages fast genauso viel wie der FC-Term (DSO: 4.6 Hz, FC: 7.0 Hz). Der PSO-Term ist auch für $^1\text{J}(\text{H},\text{F})$ - und $^1\text{J}(\text{H},\text{Cl})$ -Kopplungen wichtig [18, 19]. Er kann einen großen Beitrag in die Kopplung über zwei Bindungen liefern. Zum Beispiel ist der PSO-

Anteil in ${}^2J(\text{F},\text{F})$ in CF_4 -112 Hz [20]. Für die ${}^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung in den im Kapitel 6 untersuchten Verbindungen sind die PSO- und SD-Beiträge in die Spin-Spin-Kopplungskonstante deutlich kleiner als ihnen entsprechende FC-Beiträge aber dennoch nicht zu vernachlässigen.

Der FC-Term ist aber in den meisten Fällen dominant. Die weitere Beschreibung konzentriert sich auf diesen Mechanismus und in dem im letzten Abschnitt beschriebenen FPT-Ansatz zur Ermittlung des FC-Terms zur Spin-Spin-Kopplung.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, die Spin-Spin-Kopplung durch die üblichen chemischen Begriffe weiter zu erklären und quantitativ zu analysieren: (i) Dirac-Vektor-Modell (erklärt die Spin-Spin-Kopplung als von der FC-Wechselwirkung initiierte Spin-Polarisation über die Bindungen in Molekülen); (ii) auf Ramsey's sum-over-state (SOS) Darstellung basierte Methoden; (iii) FPT-Ansätze, bei denen der FC-Term als finite Störung in den Hamilton-Operator eingefügt wird (wie oben beschrieben).

Das Dirac-Vektor-Modell wurde von Duval und Koide vorgeschlagen [21] und kann durch die Betrachtung der FC-Wechselwirkung von nuklearen und elektronischen Spins ein einfaches qualitatives Bild der Spin-Spin-Kopplung zwischen zwei Atomen in einem Molekül darstellen. Es hilft, das Phänomen auf einem einfachen qualitativen Niveau zu verstehen, vereinfacht aber seine Natur zu sehr. Es kann zum Beispiel die Rolle der freien Elektronenpaare in der Spin-Spin-Kopplung nicht erklären. Die Grundlagen der SOS-Methode zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplung wurden von Ramsey entwickelt und später von Pople und Santry im Rahmen der Theorie von Molekülorbitalen angewendet [22, 23]. Die auf SOS basierenden Ansätze ermöglichen die Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante durch die Beiträge von einzelnen Orbitalen. Die beiden Ansätze sind von Malkina in [24] aus historischer Perspektive ausführlich dargestellt worden.

Eine andere, schon im letzten Abschnitt angesprochene Methode zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplung ist FPT. Sie kann leicht implementiert werden und liefert in Rahmen von DFT Ergebnisse, die nahe an den experimentellen Werten liegen [25]. Die aus den FPT-Berechnungen erhaltene Information kann direkt für die Interpretation der Spin-Spin-Kopplung verwendet werden. Der in der FPT ermittelte FC-Term in der Spin-Spin-Kopplungskonstante wird durch die Spindichte (die Differenz zwischen Alpha- und Beta-Elektronendichte, siehe (2.31)) ausgedrückt. Ein möglicher Weg zur Analyse der

Spindichte ist ihre Aufteilung in die Beiträge von kanonischen oder lokalisierten Molekülorbitalen. Erstere können durch eine unitäre Transformation konvertiert werden. Sie führt zu keiner Änderung der Gesamtenergie und der Spindichte. Gleichzeitig können sich die Beiträge einzelner MOs deutlich ändern. Das bedeutet, dass eine solche Interpretation nicht eindeutig ist. Ein Vorteil der kanonischen Orbitale gegenüber LMOs ist, dass sie Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind und sich durch ihre Energien klassifizieren lassen. Nachteilig ist, dass sie räumlich ziemlich delokalisiert sein können. Wilkens et al. haben die auf NBOs (natural bond orbitals) basierende Analysemethode NJC (Natural J-Coupling Analysis) [26] vorgeschlagen. Dabei wurden die der chemischen Intuition entsprechenden Eigenschaften der lokalisierten Molekülorbitale beibehalten. Die NBOs sind gut lokalisiert und entsprechen den in der Chemie üblicherweise verwendeten Lewis-Strukturen. Von Wilkens wurde die NJC-Methode auf Basis der einfachen FPT implementiert.

Alle oben genannten Methoden zur Interpretation der Spin-Spin-Kopplung basieren auf einer Separierung der Spin-Spin-Kopplungskonstante in Beiträge unterschiedlicher Orbitale. Alle haben den Nachteil, dass Orbitale keine physikalischen Objekte sind und nicht eindeutig definiert werden können. Wie in [24] anhand des Beispiels für die vicinale J(H,H)-Kopplung im Ethan gezeigt wurde, hängen die Ergebnisse solcher Interpretationen stark von der zugrunde liegenden Orbitaldefinition ab.

2.5 Visualisierung und topologische Analyse der Spin-Spin-Kopplung mit Realraumfunktionen

Ein alternativer Weg, die Spin-Spin-Kopplung zu analysieren, wäre, die räumliche Verteilung der mit dem Phänomen verbundenen Funktionen zu betrachten. Ein Beispiel für eine solche Funktion ist die Spindichte. Sie lässt sich leicht durch Störungstheorie ermitteln und als Funktion der Ortskoordinaten visualisieren. Die Plots stellen dann die Ausdehnung der durch das magnetische Moment entstandenen Störung der Spindichte dar (siehe Beispiel für Benzol in [24]). Solche Abbildungen sind aber nicht kopplungsspezifisch und erlauben keine Definition von Kopplungspfaden für eine bestimmte Kopplung.

Buckingham und Jameson [27] haben vorgeschlagen, einen Eigenschaftsparameter (sie wählten dafür die kernmagnetische Abschirmung) als ein 3D-Integral darzustellen und, falls der Integrand (Eigenschaftsdichte, property density) eine Realraumfunktion ist, ihn zu visualisieren.

Es gibt zwei auf der Vorstellung der Eigenschaftsdichte basierende Ansätze zur Visualisierung der Spin-Spin-Kopplung: von Soncini und Lazaretti [28] und von Malkina und Malkin [29].

Soncini und Lazaretti entwickelten das Konzept einer Eigenschaftsdichte, die durch den magnetischen Dipol eines der gekoppelten Kerne gestört wird. Ein Coupled-Hartree-Fock-Schema wurde dabei verwendet (siehe z.B. Chapter 7 in [30]). Alle Beiträge zur Spin-Spin-Kopplung (FC, PSO, DSO und SD) sind von den Autoren berücksichtigt worden. Die Eigenschaftendichte wurde in Form von 3D-Plots dargestellt. Bei der Definition der von ihnen vorgeschlagenen Dichte wird das magnetische Moment nur an einem der beiden gekoppelten Kerne berücksichtigt. So ist der Ausdruck unsymmetrisch. Das widerspricht der physikalischen Natur des Kopplungs-Phänomens. Deshalb schlugen die beiden Autoren eine Symmetrisierungsmethode vor, bei der die Summe von zwei Dichten berücksichtigt wird. Jede dieser Dichten wird mit dem magnetischen Moment auf einem der beiden Atome berechnet.

Die Methode von Malkina und Malkin beschränkt sich auf den FC-Beitrag zur Spin-Spin-Kopplungskonstante (welcher in den meisten Fällen dominiert) und basiert auf der Idee von Kowalewski [10], den FC-Term der Spin-Spin-Kopplung mit der Doppelten Finiten Störungstheorie numerisch zu berechnen. Dabei erscheinen die FC-Operatoren an beiden Kernen gleichzeitig im Hamiltonoperator. Aus der Definition folgt:

$$J_{MN} = \left. \frac{\partial^2 E(\lambda_M, \lambda_N)}{\partial \lambda_M \partial \lambda_N} \right|_{\lambda_M = \lambda_N = 0} \approx \frac{1}{2} \frac{E(\lambda_M, \lambda_N) - E(\lambda_M, -\lambda_N)}{\lambda_M \lambda_N}. \quad (2.40)$$

Hier werden die magnetischen Momente der beiden gekoppelten Kerne M und N als Störungsparameter λ_M bzw. λ_N betrachtet. $E(\lambda_M, \lambda_N)$ entspricht der Gesamtenergie des Systems mit parallelen und $E(\lambda_M, -\lambda_N)$ mit antiparallelen Kernspins. Für die Berechnung mit DFPT sind zwei Rechenschritte (mit $\lambda_M = \lambda_N$ und mit $\lambda_M = -\lambda_N$) notwendig, um eine Konstante für die Kopplung zwischen zwei Kernen M und N zu erhalten. Mit der FPT

benötigt man nur ein einzelnes SCF mit der Störung an einem Kern, um die Spin-Spin-Kopplungskonstante mit allen anderen Kernen zu berechnen. Aus diesem Grund ist die Methode bezüglich des Rechenaufwands nicht effizient. Dafür entspricht sie der physikalischen Natur der Spin-Spin-Kopplungskonstante als Maß der Energiedifferenz zwischen zwei Spinzuständen des Systems.

Die gesamte Energie kann als Integral einer Energiedichte über die räumlichen Koordinaten dargestellt werden

$$J_{MN} = \frac{1}{2} \int \frac{\varepsilon(\lambda_M, \lambda_N, \mathbf{r}) - \varepsilon(\lambda_M, -\lambda_N, \mathbf{r})}{\lambda_M \lambda_N} d\mathbf{r} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_M \gamma_N \int \varepsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

$\varepsilon(\mathbf{r})$ ist die von Malkin und Malkina vorgeschlagene Kopplungsenergiedichte (coupling energy density, CED). Das Integral der CED ist gleich der reduzierten Kopplungskonstante (2.24). Sie ist eine Eigenschaftsdichte nach Buckingham und Jameson. Diese Funktion zeigt die Spin-Spin-Kopplungspfade ziemlich deutlich. An den Beispielen für ${}^3J(\text{H,H})$ und ${}^3J(\text{P,P})$ in [29] und [24] kann man die unterschiedlichen Kopplungsmechanismen („through-bond“ und „through-space“) erkennen.

Die Verwendung der DFPT erlaubt die Definition einer zusätzlichen Funktion, nämlich der Kopplungsdeformationsdichte (coupling deformation density, CDD)

$$\rho_{MN}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\lambda_M, \lambda_N, \mathbf{r}) - \rho(\lambda_M, -\lambda_N, \mathbf{r})}{\lambda_M \lambda_N}. \quad (2.42)$$

Analog zur CED ist $\rho(\lambda_M, \lambda_N, \mathbf{r})$ die Elektronendichte des Systems mit parallelen Kernspins und $\rho(\lambda_M, -\lambda_N, \mathbf{r})$ die des Systems mit antiparallelen Spins. Das Integral der CDD über den Raum ist immer gleich null. Deswegen ist sie keine Eigenschaftsdichte im Sinne von Buckingham und Jameson. Die Integration einer Eigenschaftsdichte über den Raum muss nämlich einen Eigenschaftsparameter ergeben. So ist das Integral der CED gleich K.

Die beiden Funktionen hängen von Ortskoordinaten ab und können als 3D-Abbildungen dargestellt werden. So bieten sie die Möglichkeit zur modellunabhängigen Visualisierung des Spin-Spin-Kopplungsphänomens ohne Verwendung von Orbitalen. Die CDD ist viel einfacher definiert und schneller zu berechnen [24, 29]. Sie hat aber im Vergleich zur CED den Nachteil, dass ihr gesamtes Integral gleich Null ist und keine direkte Verbindung zur

Größe der Spin-Spin-Kopplungskonstante hat. Die CED und die CDD haben in allen uns bekannten Fällen eine sehr ähnliche Topologie (siehe Beispiele in den weiteren Kapiteln der Arbeit und in [29]) und dadurch sind beide für die qualitative Analyse geeignet. Die topologische Ähnlichkeit zwischen beiden Funktionen ist eine zusätzliche Bedingung für die Definition der CED. Letztere ist eine Energiedichte und kann – wie jede Energiedichte – nicht eindeutig definiert werden.

Wie schon erwähnt, ermöglichen diese beiden Funktionen eine qualitative Definition des Kopplungspfadens als Raumbereich zwischen gekoppelten Atomen, in dem die Kopplungsdichten höhere absolute Werte annehmen. Dies hilft, das Spin-Spin-Kopplungsphänomen besser zu verstehen und z.B. die oft in der Literatur diskutierten Through-Space- und Through-Bond-Mechanismen [31-33] zu unterscheiden.

Der nächste Schritt ist, die Methode zu erweitern und einen quantitativen Ansatz zur Untersuchung der Kopplungspfade durchzuführen. Es ist möglich, den Raum durch eine topologische Analyse weiterer Funktionen des Orts, z.B. die in dieser Arbeit verwendete Elektronenlokalisierungsfunktion (electron localization function, ELF), in chemisch relevante Bassins aufzuteilen (siehe nächstes Kapitel) und die CED über ihre Volumen zu integrieren. Das würde individuelle Beiträge der Bassins zur Spin-Spin-Kopplungskonstante ergeben.

3 Topologische Analyse der Realraumfunktionen

Wie schon im letzten Kapitel erwähnt, ist für eine quantitative Untersuchung der Spin-Spin-Kopplung im Realraum durch die Ermittlung der individuellen Beiträge von Atomen, freien Elektronenpaaren und Bindungen, eine räumliche Definition der Bereiche nötig. Es gibt ortsabhängige Realraumfunktionen, deren topologische Analyse diese Definition der Bereiche ermöglicht. Unseres Wissens nach wurde die Idee solcher Analysen von Richard Bader für die Elektronendichte und dem Laplace-Operator der Elektronendichte vorgeschlagen. In seinem Buch [1] stellt er seine Theorie von Atomen in Molekülen (Atoms in Molecules, AIM) vor und begründet, weshalb die topologischen Eigenschaften von $\rho(\mathbf{r})$ und $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ eine physikalische Bedeutung haben. Die AIM-Ansätze und die im letzten Kapitel schon erwähnte Idee der Eigenschaftendichte von Jameson und Buckingham [2] wurden von Bader für eine Realraumanalyse der chemischen Verschiebung angewendet [3]. Die von ihm entwickelte Methode und Terminologie gelten im Allgemeinen auch für die topologische Analyse anderer Funktionen, wie der Elektronenlokalisierungsfunktion (electron localization function, ELF), die in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, und werden im Folgenden am Beispiel der Elektronendichte – der einfachsten der in diesem Kapitel vorgestellten Realraumfunktionen – erklärt. Die Wahl der ELF für die Analyse der Spin-Spin-Kopplungskonstante wird im nächsten Kapitel begründet. Sie ist aber nicht ohne Alternativen. Deshalb werden im Folgenden auch andere alternative Realraumfunktionen, vor allem der Laplace-Operator der Elektronendichte vorgestellt. Um die Unterschiede zwischen den betrachteten Funktionen sowie ihre physikalischen Interpretationen zu verdeutlichen, werden ihre jeweiligen Definitionen ausführlich erläutert.

3.1 Die Elektronendichte

Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist eine Funktion der Ortskoordinaten. Sie ist sowohl experimentell aus Röntgen- und Elektronenbeugungsstudien als auch theoretisch aus

quantenchemischen Rechnungen ableitbar. Normalerweise werden die Rechnungen mit n Spinorbitalen φ_i für n Elektronen durchgeführt

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma=\alpha,\beta} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (3.1)$$

Für die theoretischen Berechnungen werden die Molekülorbitale meistens als Linearkombination von Basisfunktionen des Gauss- oder Slater-Typs. verwendet [4].

In beiden Fällen ist die Elektronendichte für jeden Wert, den \mathbf{r} annimmt, definiert. Als Summe der Gauss'schen Exponenten mit konstanten Koeffizienten ist sie auch überall differenzierbar. In der Slater-Darstellung ist sie dagegen an den Kernpositionen nicht differenzierbar.

3.2 Kritische Punkte und Bassins

Unter kritischen Punkten in der AIM versteht man die Extremwerte des skalaren Feldes (für die Bestimmung wird hier über die Elektronendichte gesprochen): Maxima, Sattelpunkte und Minima. Man sagt, dass \mathbf{r}_0 ein kritischer (ein stationärer) Punkt für die Elektronendichte sei, wenn

$$d\rho|_{\mathbf{r}_0} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \rho}{\partial x_i}(\mathbf{r}_0) dx_i = 0 \quad (3.2)$$

Das zweite Differenzial von $\rho(\mathbf{r})$ im Punkt \mathbf{r}_0 ist

$$d^2\rho|_{\mathbf{r}_0} = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{r}_0) dx_i dx_j \quad (3.3)$$

In Algebra nennt man ein solches Polynom eine quadratische Form in den Veränderlichen

dx_1, dx_2, dx_3 , und die Matrix $\frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j}$ wird in der mathematischen Analyse Hesse-Matrix

genannt. Wenn die quadratische Form positiv (negativ) definit ist, liegt in dem stationären Punkt \mathbf{r}_0 ein eigentliches Minimum (Maximum) vor. Ist die quadratische Form indefinit (das bedeutet, sie nimmt sowohl positive als auch negative Werte an), so liegt im Punkt \mathbf{r}_0 kein Extremum vor, es handelt sich um einen Sattelpunkt. Mehr zur Analyse von Funktionen mehrerer Variablen lässt sich zum Beispiel in [5] finden.

Kritische (stationäre) Punkte (KP) wurden von Bader in [1] durch den Rang (die Zahl der von Null verschiedenen Eigenwerte) und die Signatur (die algebraische Summe der Vorzeichen der Eigenwerte) der quadratischen Form (3.3) klassifiziert. (3,-3) zum Beispiel bezeichnet einen Punkt, in welchem die quadratische Form den Rang 3 und die Signatur -3 hat, und entspricht einem lokalen Maximum.

Im Fall der Elektronendichte befindet sich (3,-3) an der Position des Kernes und stellt Attraktoren für die Trajektorien des Vektorfeldes $\nabla\rho(\mathbf{r})$ dar. Die Trajektorien, die an einem dieser Punkte enden, sind Bestandteil eines „Bassins“. Ein solches Bassin wird durch eine Oberfläche begrenzt, die von keinem Gradientenpfad gekreuzt wird, also eine Nullflussfläche für das Gradientenfeld ist

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.4)$$

und durch den Normalvektor $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ definiert wird.

Ein atomares Bassin ist mit anderen Worten der Raumteil, in dem sich ein Atom befindet und durch die oben definierte Oberfläche von anderen abgrenzt. Die Integration der Elektronendichte über das Volumen eines Bassins bestimmt die Ladung des Atoms. Der Begriff wird oft in dieser Arbeit als Ergebnis der topologischen Analyse der ELF für die Definition der chemisch relevanten Bereiche wie Atome, Bindungen und freie Elektronenpaare verwendet.

Für die Elektronendichte der Moleküle in stabilen Energiezuständen haben die kritischen Punkte immer (bis auf wenige Ausnahmen) Rang 3 [1]. Neben lokalen Maxima (3,-3) gibt es also noch drei Möglichkeiten: Zwei Arten der Sattelpunkte (3,-1) und (3,+1), und ein lokales Minimum (3,+3). (3,-1)-kritischer Punkt tritt an Stellen zwischen benachbarten Atomen auf. Er bestimmt die Bindungslinie und wird bindungskritischer Punkt (bond critical point) genannt. (3,+1) ist ein ring-kritischer Punkt. Lokale Minima in der Elektronendichte, an denen alle drei Eigenwerte positiv sind, treten im Inneren von Käfigstrukturen wie dem P_4 auf. Diese (3,+3)-kritischen Punkte werden demzufolge als käfig-kritischer Punkt (cage critical points) bezeichnet. Solche Klassifizierungen der kritischen Punkte erleichtern auch die Implementierung der topologischen Analyse der Elektronendichte und lassen sich im Allgemeinen auf andere Funktionen (wie ELF) übertragen (siehe z.B. das Programm TopMoD [6]).

3.3 Der Laplace-Operator der Elektronendichte

Die topologische Analyse der Elektronendichte erlaubt es, den Raum in atomare Bassins aufzuteilen, zeigt aber kaum Anzeichen für eine Lokalisierung gepaarter Elektronen. Deswegen wurde von Bader eine weitere Funktion, der Laplace-Operator der Elektronendichte (Spur der diagonalisierten Hesse-Matrix)

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2}, \quad (3.5)$$

vorgeschlagen, welcher die Eigenschaft besitzt, lokale Verdichtungen des Skalarfeldes $\rho(\mathbf{r})$ zu zeigen. Statt $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ wird $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ verwendet. Die Bereiche, in denen die Funktion einen negativen Wert annimmt, sind die Regionen der lokalen Konzentration der Elektronendichte. (3,-3)-kritische Punkte bei $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ sind die Punkte mit maximaler Ladungskonzentration. Der Laplace-Operator der Elektronendichte hat aber eine noch weiter reichende Bedeutung. Durch seine Verknüpfung mit der elektronischen Energiedichte ist er definiert als

$$E(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Dabei ist $V(\mathbf{r})$ die potentielle Energiedichte und $G(\mathbf{r})$ die lokale elektronische kinetische Energiedichte am Punkt \mathbf{r} . Nach Bader gilt folgender Zusammenhang [1]:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m} \right) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

Die Integration von (3.7) über ein atomares Bassin führt zu dem Virialtheorem eines Atoms in einem Molekül

$$2E_{kin} = -E_{pot} \quad (3.8)$$

Die Darstellung von $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ eines chemischen Systems ermöglicht eine Analyse der topologischen Eigenschaften der Elektronendichte und die Lokalisierung der Elektronenpaare.

3.4 Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Die ELF wurde von Becke und Edgecombe eingeführt [7]. Sie lässt sich unterschiedlich definieren (siehe z.B. [8] oder [9]). Hier wird die Definition nach Becke und Edgecombe

geschildert. Die dabei verwendete Paarwahrscheinlichkeit (siehe unten) zeigt den direkten Bezug der ELF zur Pauli-Abstoßung. Im Gegensatz dazu ist für den Laplace-Operator der Elektronendichte kein klarer Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip erkennbar.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Elektronen mit dem gleichen Spin σ in Positionen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 in einem System mit mehreren Elektronen befinden, ist

$$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_\sigma(\mathbf{r}_1)\rho_\sigma(\mathbf{r}_2) - |\rho_1^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2. \quad (3.9)$$

$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ wurde in [7] Paarwahrscheinlichkeit genannt, um sie von der bedingten Wahrscheinlichkeit,

$$\begin{aligned} P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) = \\ &= \rho_\sigma(\mathbf{r}_2) - \frac{|\rho_1^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r}_1)} \end{aligned} \quad (3.10)$$

das zweite Elektron in Position \mathbf{r}_2 zu finden, wenn das erste Elektron sich in \mathbf{r}_1 befindet, zu unterscheiden.

$$\rho_1^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i^\sigma \varphi_i(\mathbf{r}_1)^* \varphi_i(\mathbf{r}_2) \quad (3.11)$$

ist die σ -Spin-Einteilchendichtematrix. Die Summierung erfolgt nur über Orbitale mit dem Spin σ .

In [10, 11] wurde gezeigt, dass der Hauptterm der Taylor-Entwicklung von der sphärisch gemittelten bedingten Paarwahrscheinlichkeit die Form

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{3} \left[\tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right] s^2 + \dots \quad (3.12)$$

hat. Durch s wird der Radius einer Kugel um den Referenzpunkt \mathbf{r} bezeichnet. τ_σ bedeutet die lokale kinetische Energiedichte und ist wie folgt definiert:

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{N_\sigma} |\nabla \varphi_i|^2 \quad (3.13)$$

(3.12) liefert, als die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nähe eines anderen mit gleichem Spin zu finden, die Information über die Lokalisierung der Elektronen. Dabei spielt der erste Term der Taylor-Entwicklung bzw. der Term in eckigen Klammern die Hauptrolle

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \quad (3.14)$$

Der zweite Term entspricht der von Weizsäcker-Energiedichte [12, 13] und hat die Bedeutung der lokalen kinetischen Energiedichte des Systems der nichtwechselwirkenden Teilchen mit der Dichte ρ_σ , für die das Pauli-Prinzip ausgeschaltet ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Termen ist die lokale Energiedichte der Pauli-Abstoßung.

D_σ kann nicht negativ sein ((3.12) ist die Wahrscheinlichkeit) und ist nach oben unbegrenzt. Ähnlich dem Laplace-Operator der Elektronendichte hat D_σ niedrige Werte dort, wo die Elektronen lokalisiert sind (in Regionen mit den lokalisierten σ -Spin-Orbitalen) und höhere Werte zwischen den Orbitalen. Deswegen wurde für die ELF folgende Definition vorgeschlagen

$$ELF = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2}, \quad (3.15)$$

Dabei ist

$$\chi_\sigma = \frac{D_\sigma}{D_\sigma^0} \quad (3.16)$$

und

$$D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_\sigma^{\frac{5}{3}} \quad (3.17)$$

D_σ^0 ist ein Skalierungskoeffizient und beschreibt die kinetische Energiedichte des homogenen Elektronengases mit der Spindichte $\rho_\sigma(\mathbf{r})$. Die Definition (3.15) hat auch noch den Vorteil, dass sie nur die Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann

$$0 \leq ELF \leq 1. \quad (3.18)$$

Der Maximalwert $ELF = 1$ bedeutet die perfekte Lokalisierung.

Weitergehende Beispiele für die topologische Analyse und Interpretation der ELF findet man in [8] oder [14].

3.5 Weitere Realraumfunktionen

Obwohl die ELF wahrscheinlich die am meisten benutzte Funktion ist, gibt es noch weitere Möglichkeiten, andere Realraumfunktionen neben den bereits erwähnten, zu definieren. Der Vollständigkeit halber sollen deshalb noch einige Funktionen erwähnt werden, die den besprochenen –Elektronendichte und ELF – verwandt sind.

Ein Beispiel einer auf der Elektronendichte basierenden Funktion ist die Differenzelektronendichte. Das ist die Differenz zwischen der Elektronendichte des Moleküls oder des Kristalls minus der Dichte der freien Atome oder Ionen. Diese Differenz zeigt die lokale Konzentration der Elektronenaufteilung zwischen den Kernen an. Das kann als Zeichen für eine chemische Bindung betrachtet werden. Bei dieser Methode ist zu berücksichtigen, dass die Wahl des Referenzatoms und seines elektronischen Zustandes eine wichtige Rolle spielt [15].

Die „radiale Ladungsdichte“

$$D(\mathbf{r}) = 4\pi r^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

zeigt für Atome einen nichtmonotonen Verlauf und ist von ihrer Topologie und ihrer physikalischen Natur her dem Laplace-Operator der Elektronendichte ähnlich [16].

Von Schmider und Becke wurde eine Modifikation der ELF vorgeschlagen [17]. Die neue Funktion heißt LOL (localized orbital locator) und sieht wie folgt aus

$$v_\sigma = \frac{\chi_\sigma}{1 + \chi_\sigma} \quad (3.20)$$

χ_σ ist in (3.16) definiert. Die Topologie der ELF und der LOL-Funktion sind sehr ähnlich.

Die Vorteile, welche die letzte Funktion hat, sind eher technischer Art [17].

Ergebnisse

4 Topologische Analyse der Spin-Spin-Kopplung

Der von Olga und Vladimir Malkin vorgeschlagene und in Kapitel 2 beschriebene Ansatz zur Visualisierung der Spin-Spin-Kopplung über die ortsabhängigen Funktionen CDD und CED hat sich als sehr attraktive Analysenmethode erwiesen. Dies ermöglicht eine direkte physikalische Interpretation des Phänomens durch die dreidimensionale graphische Darstellung der Kopplungspfade. Die Visualisierung erlaubt auch Rückschlüsse über die Rolle der Atome, Bindungen und freien Elektronenpaare für die Spin-Spin-Kopplung zu ziehen.

Dies ist unter anderem ein Schritt zur Lösung des Through-Bond- vs. Through-Space-Problems [1-3]. Als aussagekräftiges Beispiel lässt sich hier die $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung innerhalb des Benzolmoleküls anführen [4], bei welcher ohne Zweifel ein Through-Bond-Mechanismus vorliegt. In komplizierteren Fällen (siehe auch in [4]) lassen sich beide Mechanismen nur noch schwer unterscheiden, weshalb eine weitere quantitative Analyse der Beiträge von Atomen, Bindungen und freien Elektronenpaaren zur Spin-Spin-Kopplung notwendig ist.

Die Analyse setzt eine genaue räumliche Definition der chemisch relevanten Bereiche im Molekül voraus. Diese werden durch die in Kapitel 3 vorgestellte topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bestimmt. Eine Integration der Funktionen CDD und CED über die isolierten ELF-Lokalisierungsbereiche erlaubt eine Beschreibung der Spin-Spin-Kopplung über ihre Beiträge. Die Transferierbarkeit der ELF-Bassins ermöglicht den Vergleich von Anteilen der einzelnen Bassins oder der gesamten funktionalen Gruppen für eine Reihe von homologen Molekülen, wie in der in Kapitel 5 beschriebenen Studie der $^1J(\text{C,C})$ -Kopplung in Alkanen gezeigt wird.

Dieser Ansatz zur topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplungsdichten wird im folgenden Kapitel vorgestellt.^a

^a Bei der Verwendung des Begriffes „Topologische Analyse der Spin-Spin Kopplung“ muss beachtet werden, dass nicht die topologischen Eigenschaften der Spin-Spin-Kopplungsdichten analysiert werden, sondern die der Elektronenlokalisierungsfunktion.

4.1 Beiträge der Bassins zur Spin-Spin-Kopplung. Verwendung der ELF

Die Basis der in dieser Arbeit entwickelten Methode ist die Integration der Spin-Spin-Kopplungsdichten CED und CDD in den Bereichen (Bassins) des chemischen Systems, die den Atomen, den freien Elektronenpaaren und den Bindungen entsprechen. Die Definition der Bassins erfolgt durch die topologische Analyse der entsprechenden Realraumfunktion (in dieser Arbeit hauptsächlich die ELF, siehe Kapitel 3). Da die ELF und die Eigenschaftsfunktionen CDD bzw. CED ausschließlich ortsabhängige Realraumfunktionen sind, erlaubt die Analyse, das Problem der willkürlichen Wahl der Orbitale und als Folge die Nichteindeutigkeit der Interpretation der Spin-Spin-Kopplung (Kapitel 2) zu umgehen. In Kapitel 3 wurden bereits mehrere unterschiedliche Funktionen vorgestellt, die es erlauben, das molekulare oder kristalline Gesamtsystem in Subbereiche zu unterteilen, so dass ihnen eine physikalische Bedeutung zugewiesen werden kann. Im Rahmen unserer Fragestellungen sind jene Funktionen geeignet, die durch ihre Topologie die wichtigsten Moleküleinheiten für die Spin-Spin-Kopplung charakterisieren (z.B. bindende oder freie Elektronenpaare). Von den in Kapitel 3 beschriebenen Realraumfunktionen entsprechen nur die ELF und die ihr verwandte Funktion LOL diesem Kriterium. Die beiden Funktionen weisen eine sehr ähnliche Topologie auf und sind unter den uns bekannten Funktionen am besten zur Analyse der Kopplungsbeiträge geeignet. Die ELF besitzt jedoch den Vorteil ihrer leichten Zugänglichkeit innerhalb weit verbreiteter Programmpakete (Gaussian03 [5], TopMoD [6] und DGBAS [7]).

Im Gegensatz zur ELF ist die Elektronendichte bekanntermaßen schlecht strukturiert und erlaubt lediglich eine Unterteilung in atomare Untereinheiten, jedoch ist keine weitere Separierung in freie oder bindende Elektronenpaare oder andere atomübergreifende Bereiche möglich. Da die Spin-Spin-Kopplung ein zwischenatomares Phänomen darstellt, ist die Elektronendichte zur Analyse der Kopplungsanteile eher ungeeignet.

Der negative Laplace-Operator der Elektronendichte weist diese Nachteile nicht auf, enthält jedoch keine deutlich erkennbaren Annahmen über die Pauli-Abstoßung [8]. Dies kann allgemein zu Interpretationsproblemen führen. Im Gegensatz zur ELF nimmt er sowohl positive als auch negative Werte an und geht an der Position der Atomkerne gegen

unendlich, was zu numerischen Schwierigkeiten führen könnte. Für unendlich große Abstände \mathbf{r} ergibt sich zudem

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})) = -0. \quad (4.1)$$

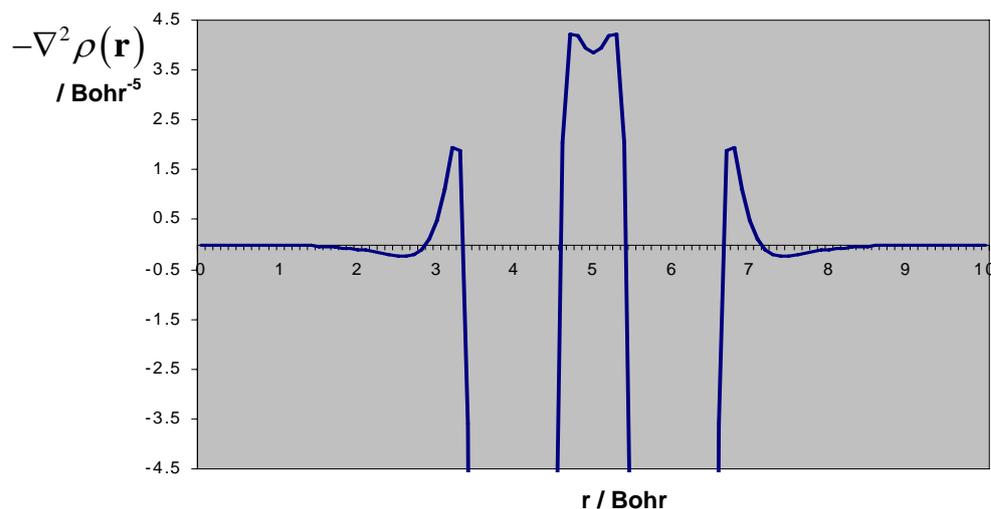


Abbildung 4.1: Eindimensionale Darstellung des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte auf der NN-Bindungslinie im Stickstoffmolekül. Die Abbildung illustriert die Eigenschaft (4.1)

Im Fall des N_2 -Moleküls, das im weiteren Verlauf genauer diskutiert wird, führt dies bei der topologischen Analyse von $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ mit dem Programmpaket DGBAS zu einem fehlerhaften Extrabassin, welches mit einem virtuellen Attraktor (das Limit -0 wird vom Programm als Maximum der Funktion in der Unendlichkeit erkannt) verbunden ist (Abbildung 4.1). Solche Probleme technischer Art erschweren die Verwendung von $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$.

4.2 Implementierung der topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplung in MAG-ReSpect

Zur topologischen Analyse der Kopplung in MAG-ReSpect muss in einem ersten Schritt die CED oder CDD für ein dreidimensionales Gitter (dieses wird weiter unten ausführlich erklärt) berechnet werden. Hierfür werden zwei DFPT-Berechnungen mit parallelen und

antiparallelen Spins für die jeweiligen gekoppelten Kerne (zur Berechnung der Kopplungsdichten siehe Kapitel 2) durchgeführt.

Anschließend wird die Berechnung mit einer ungestörten Wellenfunktion wiederholt (Basissatz und verwendetes Funktional analog zur gestörten Wellenfunktion) und die Topologie der ELF des ungestörten Systems analysiert (siehe Kapitel 3 über die topologische Analyse der Realraumfunktionen). Die Analyse der ELF führten wir in der Arbeit mit der Software TopMoD [6] durch. TopMoD benutzt für die topologische Analyse und Raumpartitionierung ein orthogonales Gitter mit einer festen Schrittgröße (dieses Gitter wird im Abschnitt 4.3 ausführlich diskutiert). Die Integration der Kopplungsdichten in den einzelnen Bassins lässt sich anhand des Programms MAG-ReSpect durchführen. Die Bassingrenzen wurden bereits als Ergebnisse der topologischen Analyse von TopMoD importiert. Für den Datenaustausch zwischen beiden Programmpaketen wurde ein Interface entwickelt (siehe Abbildung 4.2).

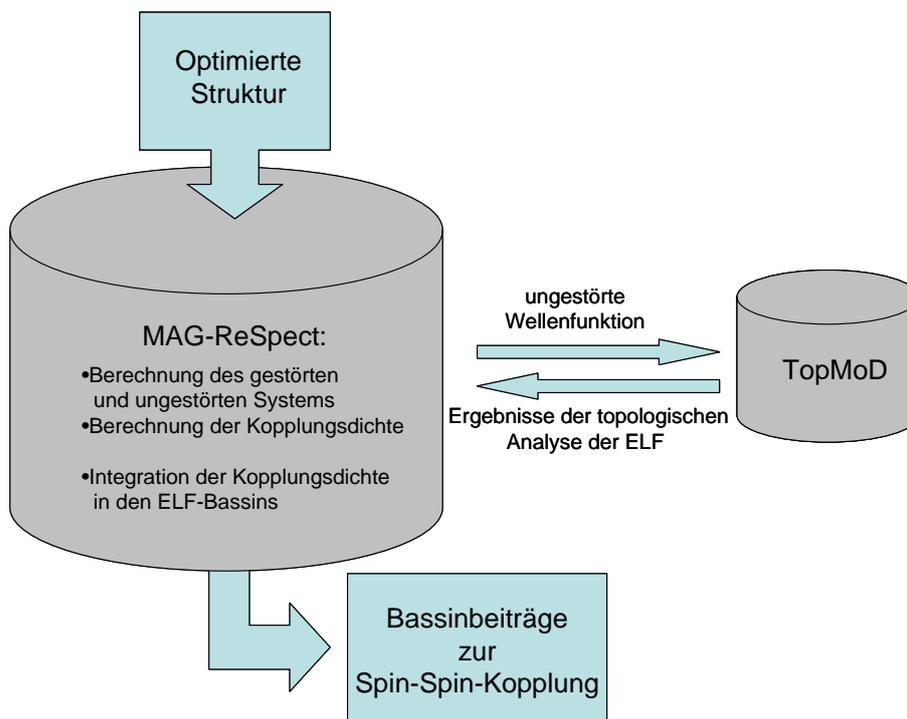


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Schritte bei der Berechnung der Bassinbeiträge für die Spin-Spin-Kopplung.

Hierbei bietet die CED den Vorteil, dass sich durch die Integration über den gesamten Raum die reduzierte Spin-Spin-Kopplungskonstante (sie wurde im Kapitel 2 definiert) ergibt, sodass die Raumbeiträge leicht interpretiert werden können. Im Gegenteil hierzu ist das Gesamtintegral der CDD immer null (sie ist keine Eigenschaftsdichte im Sinne von Jameson und Buckingham [9], Kapitel 2), was die Interpretation der Bassinbeiträge erschwert. Die CDD weist jedoch eine sehr ähnliche Topologie wie die CED auf ([10], sowie zahlreiche Beispiele in diesem und im nächsten Kapitel), ist anschaulich und leichter zu berechnen. Ihre Bassinbeiträge können so zwar nicht direkt interpretiert werden, zeigen jedoch trotzdem die Bereiche an, in welchen die Elektronendichte durch die FC-Wechselwirkung gestört wird. Zudem kann die CDD auch für einzelne Molekülorbitale berechnet werden (eine solche Orbitalanalyse wird im Kapitel 5 durchgeführt).

4.3 Die Gitter

Für die topologische Analyse von Spin-Spin-Kopplungen sind zwei Gitter unterschiedlicher Art nötig. Eines davon wird für die Berechnungen der Kopplungsdichten in MAG-ReSpect verwendet. Das andere Gitter wird für die topologische Analyse der Realraumfunktionen (in dieser Arbeit ELF) in TopMoD benutzt.

In MAG-ReSpect wird die Methode der kleinsten Quadrate (least squares fit) zu Berechnungen des Austauschkorrelationspotentials und der Energiedichte auf einem irregulären Gitter durchgeführt. Diese wurde vom quantenchemischen Programm deMon [11-13] übernommen. Sie besteht aus einer Superposition von angularen, atomzentrierten Gittern, eines an jedem Atom [14]. Man kann sie separat betrachten. Im Folgenden wird das Gitter nur an einem Zentrum besprochen.

In MAG-ReSpect gibt es die Möglichkeit, die Qualität des Gitters einzustellen. Durch die Keywords FINE und RADIAL 64 wird beispielsweise ein Gitter mit 26 angularen und 64 radialen Punkten definiert (die Einstellungen gelten für alle Atome). Das bedeutet, dass bei jedem Atom ein Netz mit 64 Schalen und jeweils 26 Punkten angelegt wird. Das Keyword NONRANDOM befiehlt dem Programm, die angularen Punkte der radialen Schalen in Reihe festzulegen. Mit der Option RANDOM (Normalfall) wird dieses Ordnen durch willkürliches Rotieren der Schalen zerstört. Das reduziert die Veränderungen im Ergebnis

für die totale Energie, die bei der Orientierungsdrehung des Moleküls erscheinen können. Es kann dabei zu einem geringen, aber vernachlässigbaren Symmetriebruch führen. In unseren Berechnungen wurde immer das EXTRAFINE RADIAL 128 RANDOM Gitter verwendet, obwohl das FINE RADIAL 64 RANDOM schon ausreichend gewesen wäre. Wir wollten aber dies als Fehlerquelle möglichst ausschließen.

Die topologische Analyse in TopMoD (und auch in DGBAS) wurde auf einem orthogonalen regulären Gitter durchgeführt. Dieses Gitter wird durch die Größe der dreidimensionalen Box im kartesischen Raum und die Schrittweite in jede Dimension definiert. In unseren Berechnungen sind die Schritte in x-, y- und z-Richtung äquidistant. Als Beispiel ist in Abbildung 4.3 ein Methanmolekül innerhalb einer Box schematisch dargestellt. Als Ergebnis dieser Analyse bekommt jeder Gitterpunkt eine Nummer, die das entsprechende Bassin bezeichnet.

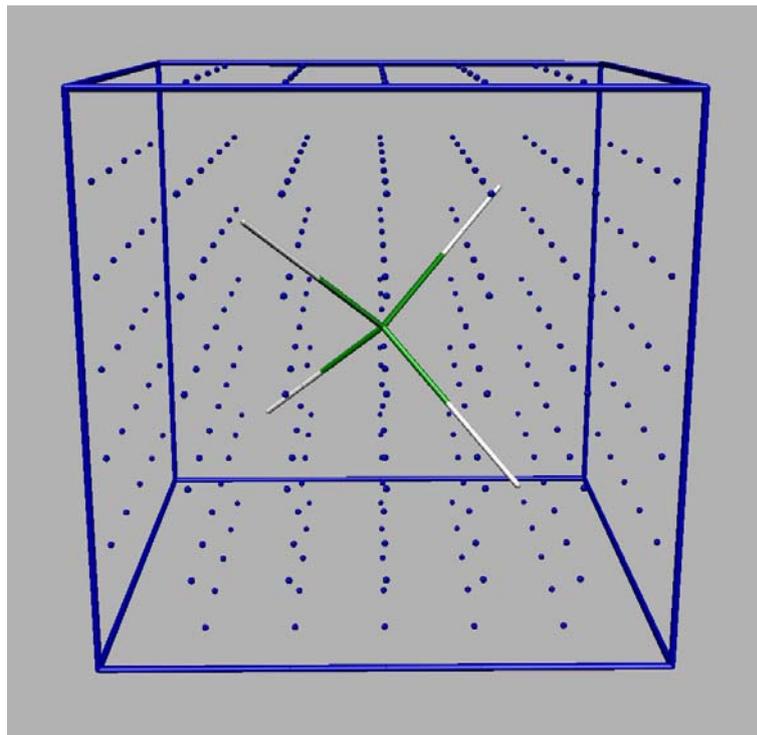


Abbildung 4.3: Ein Methanmolekül in einer dreidimensionalen Box. Die blauen Punkte sind die Knotenpunkte eines regulären orthogonalen Gitters.

Für die Visualisierung mit dem Programm Molekel werden die Werte der Kopplungsdichten in MAG-ReSpect auf einem orthogonalen Gitter berechnet und gespeichert. Für die Integration der Kopplungsdichten innerhalb eines Bassins ist ein solches Gitter aber zu grob, deswegen ist die Kombination eines orthogonalen (mit den Ergebnissen der Raumaufteilung) und eines angularen Gitters (mit Werten der Kopplungsdichten) nötig.

Die Integrationsbereiche sind durch die topologische Analyse definiert und werden in Form einer ASCII-Datei mit Auflistung der Bassinnummern für jeden Punkt des orthogonalen Gitters durch eine Schnittstelle nach MAG-ReSpect exportiert. Dort werden die Punkte des irregulären Gitters den durch das kubische Gitter definierten Bassins zugeordnet (Abbildung 4.4) und die Integration durchgeführt.

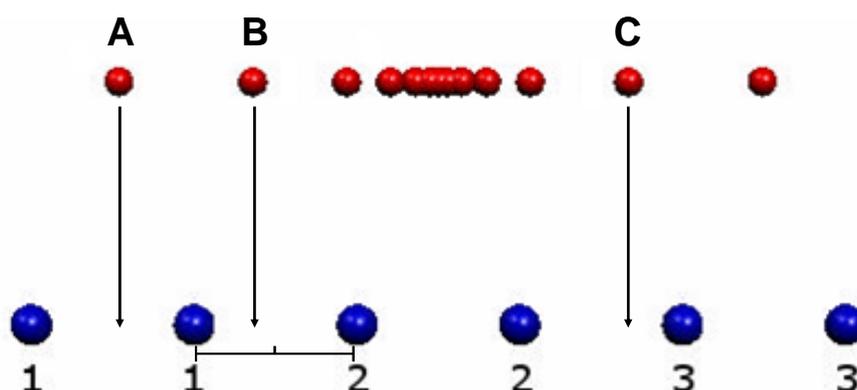


Abbildung 4.4: Aufteilung der Punkte des irregulären Gitters (rote Kugeln) in verschiedene Lokalisierungsbereiche durch Überlappung mit einem orthogonalen regulären Gitter (blaue Kugeln), dessen Punkte den Bassins 1, 2 und 3 zugeordnet sind. Der Punkt des irregulären Gitters wird jenem Bassin zugeordnet, dessen Punkt des orthogonalen Gitters ihm am nächsten liegt, z. B. fällt A in Bassin 1, B ebenfalls, C in Bassin 3 usw.

4.4 Allgemeine Details der Berechnung

Die geometrischen Parameter aller in der Arbeit besprochenen Strukturen wurden im quantenchemischen Programmpaket Gaussian03 mit dem B3LYP-Funktional [15-18] und

dem 6-31G(d)-Basissatz für alle Atome optimiert. Anschließend wurden CDD und CED im Rahmen der DFPT (siehe Kapitel 1) mit Hilfe des Programms MAG-ReSpect berechnet. In allen Fällen wurden das Funktional PP86 [19] und der Basissatz IGLO-III [20, 21] für alle Atome verwendet. Die Fermi-Kontakt-Störungsparameter an gekoppelten Kernen $\lambda_{1,2}$ (siehe Kapitel 2) wurden auf einen geeigneten Erfahrungswert von $|\lambda_1| = |\lambda_2| = 0.01$ ([4], Kapitel 2) festgesetzt. Für die Berechnungen mit der ungestörten Funktion zur Ermittlung der ELF wurden die gleichen Funktionale und Basissätze wie für die Berechnung der CED und CDD verwendet. Die Gittereinstellungen des angularen Gitters in MAG-ReSpect wurden bereits im Abschnitt 4.3 besprochen.

Zur Visualisierung der Funktionen werden diese jedoch wieder auf einem orthogonalen Gitter in MAG-ReSpect (CED und CDD) und in TopMoD (ELF) berechnet. Es ist möglich, die Funktionen graphisch in Form von 2D-Schnitten durch eine Farbskala oder dreidimensional durch Isoflächen (Flächen entlang des konstanten Wertes der Funktion) darzustellen. Beiden Möglichkeiten sind im in dieser Arbeit verwendeten Programm Molekel [22] implementiert.

Die Genauigkeit der Berechnung von Beiträgen für die Kopplungskonstante einzelner Bassins ist stark von der Bestimmung der Bassingrenzen abhängig. Im Folgenden werden am Beispiel zweier Benchmark-Moleküle (N_2 und CH_4) die wichtigsten Einflussfaktoren analysiert und deren optimale Werte festgestellt.

4.5 Technische Validierung für das N_2 -Molekül

Aufgrund der geringen molekularen Größe (Bindungslänge: 2.0744 a.u.) und seiner axialen Symmetrie stellt das N_2 -Molekül ein gutes Beispiel zur Veranschaulichung der verwendeten Methode und zur Untersuchung ihrer Genauigkeit dar. Die ELF im Stickstoffmolekül (Abbildung 4.5) ist gut strukturiert und zeigt alle strukturchemischen Details klar und deutlich: Man erkennt zwei N-Atomrümpfe, sowie je einen Bindungslokalisierungsbereich (mit dem Ringattraktor, welcher der dreifachen Bindung entspricht) und die zwei Bassins der freien Elektronenpaare (siehe auch Abbildung 4.10 unten).

In Abbildung 4.6 ist die CED im Stickstoffmolekül in der Isoflächen-Darstellung (a) und durch die Farbskala für die Schnitte durch die Molekülachse (b) dargestellt. Die Funktion ist gut strukturiert. Man erkennt zwei Kreise um die Bindung; wo die CED ihren lokalen maximalen Wert erreicht, und für $CED = 1.1 \text{ Hartree} \cdot \text{Bohr}^{-3}$ entstehen zwei leicht deformierte Tori. Es gibt auch zwei ausgeprägte Minima, die sich leicht den freien Elektronenpaaren zuordnen lassen. In den Kernbereichen hat die CED eine etwas kompliziertere Struktur: Am Kern befindet sich ein Knoten, dadurch hat die Funktion in den Rumpfreionen gleichzeitig Maxima und Minima. Die relative Topologie der ELF und der Kopplungsdichten sowie ihre Auswirkung auf die Ergebnisse der Integration werden im Folgenden genauer besprochen.

Der Vergleich der Abbildungen 4.6b, 4.7 und des eindimensionalen Plots längs der NN-Bindungsline in Abbildung 4.8 bestätigt noch einmal (siehe Kapitel 2), dass die CED und die CDD sich topologisch sehr ähnlich sind.

Die Kopplungsdichten werden innerhalb der ELF-Lokalisierungsbereiche integriert, um so die Beiträge der Bassins zur Kopplungskonstante zu erhalten.

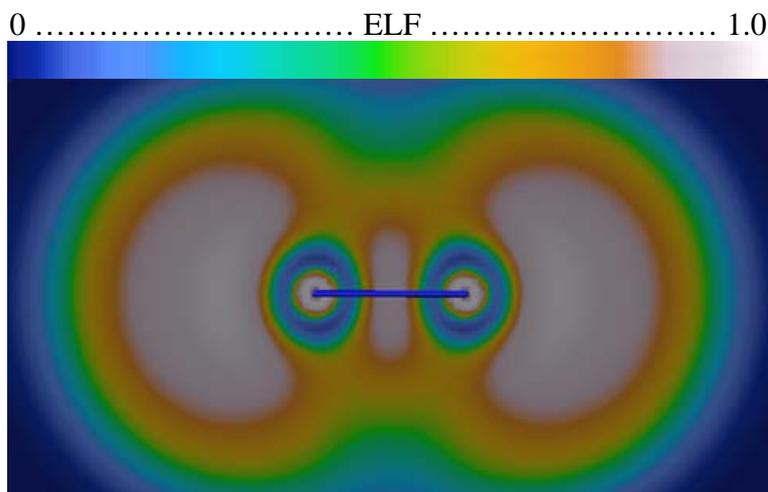


Abbildung 4.5: 2D-Darstellung der ELF auf einem Schnitt durch ein Stickstoffmolekül. Das Farbmuster entspricht den ELF-Werten: Dunkelblau zeigt den niedrigsten Wert der ELF ($ELF = 0$), weiß sind die Bereiche mit dem höchsten Wert der ELF ($ELF = 1.0$).

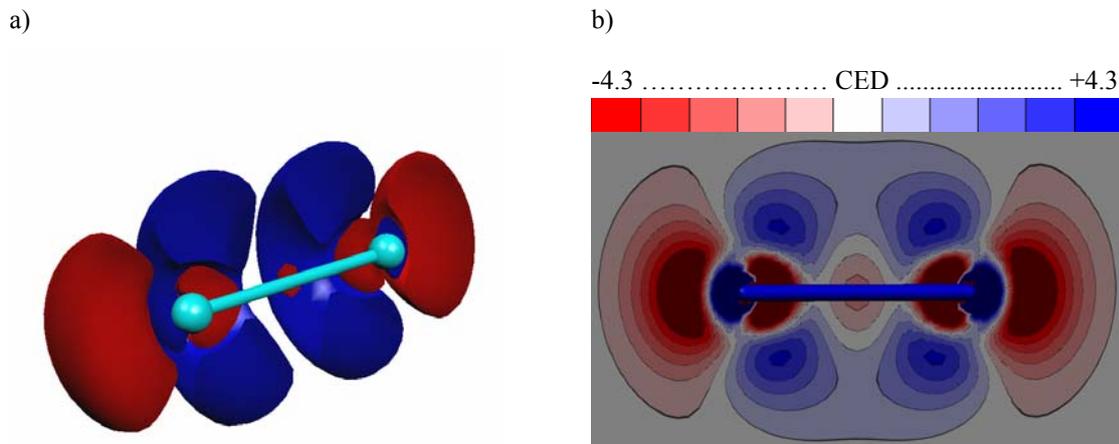


Abbildung 4.6: a) 3D-Darstellung der CED im N_2 -Molekül. Die rote Isofläche entspricht $CED=-1.1$, die blaue Isofläche $CED=+1.1$ Hartree-Bohr⁻³. Zur besseren Veranschaulichung wurde durch die Isoflächen entlang der Bindungslinie ein Schnitt gelegt. b) Zweidimensionale Darstellung von Werten der CED (Hartree-Bohr⁻³) in einer Ebene durch das Molekül. Farbcodierung entsprechend der Farbskala.

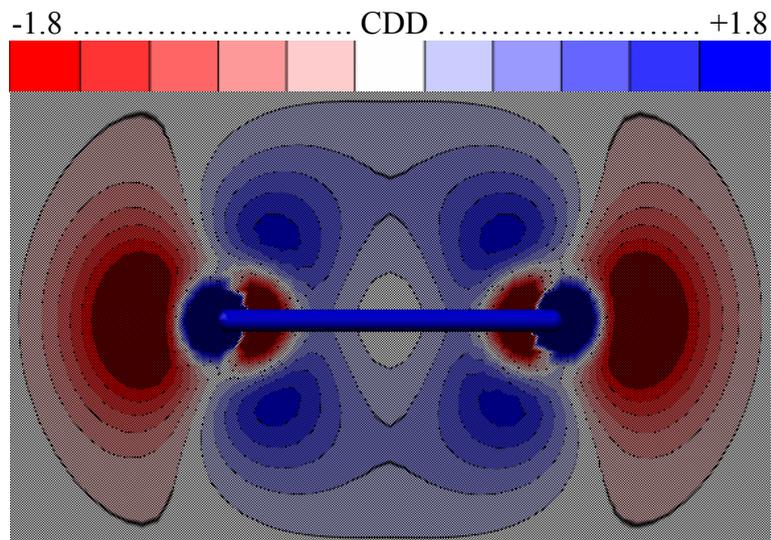


Abbildung 4.7: Zweidimensionale Darstellung der CDD in einer Ebene durch das Stickstoffmolekül. Farbcodierung entsprechend der Farbskala (Werte in Bohr⁻³).

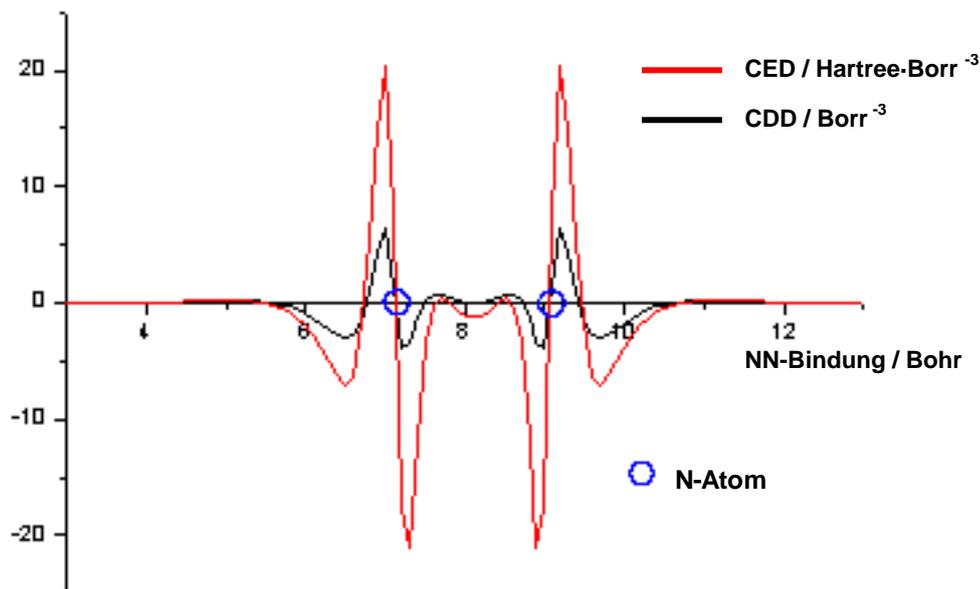


Abbildung 4.8: Eindimensionale Darstellung der CED (Hartree-Bohr⁻³) vs. CDD (Bohr⁻³) entlang der NN-Bindungslinie im Stickstoffmolekül.

4.5.1 Die Box

Wie bereits besprochen, wird die topologische Analyse im Programm TopMoD auf einem orthogonalen regulären Gitter in einem begrenzten Raumbereich (Box) durchgeführt (Abbildung 4.3). Dabei muss die Box einerseits so groß sein, dass das Integral der CED außerhalb (K_{outside} , der „verlorene“ Teil von K ; dieser wird nicht mitberechnet) möglichst klein ist. Andererseits gilt: Je größer die Box (mit einer charakteristischen linearen Größe L) ist, desto größer ist die Anzahl an Gitterpunkten N bei einer festgelegten Schrittweite S (der kleinste Abstand zwischen zwei Gitterknoten), die die Box enthält: $N \sim \left(\frac{L}{S}\right)^3$. Der

rechnerische Aufwand ist dabei proportional zur Zahl der Gitterpunkte. Das bedeutet, dass ein Kompromiss zwischen der Größe der Box und den vorhandenen Computerressourcen gefunden werden muss.

Eine optimale Box muss an die Geometrie des Moleküls angepasst werden. Für die Analyse der Spin-Spin-Kopplungsbeiträge der ELF-Bassins im N_2 -Molekül wurde eine Box ausgewählt, die in eine Dimension länger als in die andere ist, was der Geometrie des hantelförmigen Stickstoffmoleküls entspricht. Das Molekül liegt auf der Symmetrieachse vierter Ordnung des Parallelepipeds und das Zentrum ist von seinen Ecken gleich weit entfernt (Abbildung 4.9).

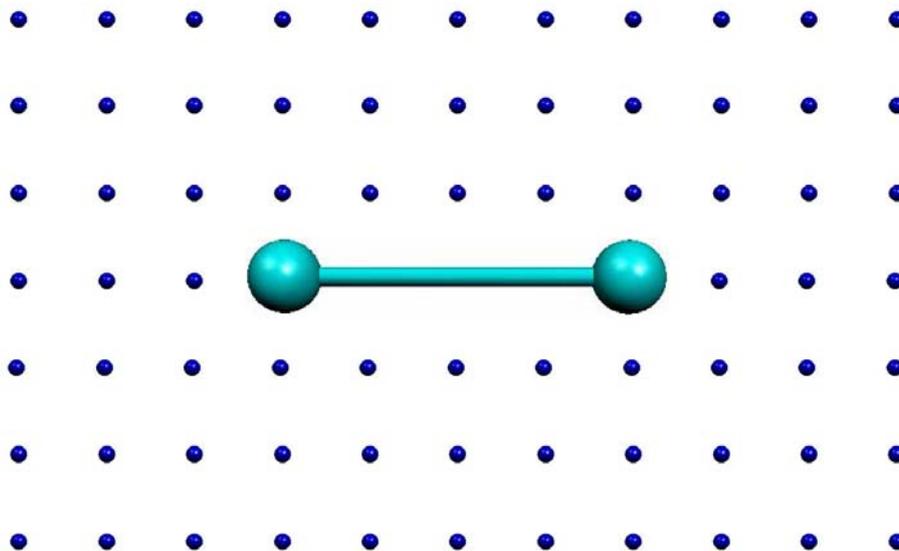


Abbildung 4.9: Ein zweidimensionaler Plot für Schnitte durch eine an ein N_2 -Molekül angepasste Box. In Richtung der Molekülachse ist die Box länger als entgegen der Achse: Die „optimale“ Boxlänge beträgt 14, die Breite 10 Bohr.

Tabelle 4.1 zeigt die Abhängigkeit der K_{outside} von der Boxgröße. Bei einer „kleinen“ Box ist das Integral außerhalb der Box ($-1.69 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) relativ groß und entspricht mehr als 10% der gesamten Spin-Spin-Kopplungskonstante, welche $14.65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ beträgt. Im Fall der Kopplung im $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Molekül entspricht es der $J(^{14}\text{N},^{15}\text{N})= 1.67 \text{ Hz}$, deren experimenteller Wert 1.8 Hz ist [23]. Die Vergrößerung der Box um 2 Bohr in jede Richtung reduziert K_{outside} auf $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Diese Größe wird als „optimale“ Box bezeichnet.

Tabelle 4.1: Die Ergebnisse der Integralberechnung der CED außerhalb der Box für unterschiedliche Boxgrößen (Bohr) als Wert der K_{outside} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$) und deren Anteil an der Gesamtkopplungskonstante K ($-14.65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$)

	Boxgröße	K_{outside}	Anteil von K
„Kleine“ Box	8x8x12	-1.69	11.54%
„Optimale“ Box	10x10x14	0.10	0.68%
„Große“ Box	12x12x16	0.04	0.27%

Eine weitere Vergrößerung der Box verringert K_{outside} auf $0.04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$ („große“ Box). Es muss individuell entschieden werden, ob es nötig ist, die Genauigkeit weiter zu erhöhen, denn dies führt zu einem Anstieg der Rechenkosten. Für das kleine Stickstoffmolekül wäre die Erhöhung zwar nicht so dramatisch, sie kann aber bei einem größeren System zu einer wesentlichen Vergrößerung der Anzahl der Gitterpunkte führen, falls die Schrittweite des Gitters unverändert bleibt.

Es gibt keine feste Regel, wie man die erste Annäherung für die Größe der Box findet. Man sieht aber aus den Ergebnissen der Tabelle 4.1, dass die Abstände der Atome vom Rand der Box etwa 4 bis 6 Bohr betragen sollten. Ähnliche Größen werden vom Programm TopMoD als Empfehlung angegeben. Man muss in jedem neuen Fall durch Probieren die optimale Boxgröße finden, bei der K_{outside} im Vergleich zu K akzeptabel klein ist.

Wir verwenden für die weitere Analyse die „optimale“ Box mit den Seitenlängen 10x10x14 Bohr. K_{outside} bestimmt einen minimalen Fehler von $0.10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$ für die Berechnung der Bassinbeiträge. Dabei ist aber zu beachten, dass dieser Fehler sich auf mehrere Bassins auswirkt (d. h. zwischen allen durch den Boxrand geschnittenen Bassins verteilt).

4.5.2 Schrittweite des Gitters

Im Gegenteil zur Boxgröße beeinflusst die Schrittweite des kubischen Gitters die Ergebnisse der Integration über die gesamte Box nicht, da hierfür das angulare Gitter aus dem Programm MAG-ReSpect verwendet wird. Jedoch wirkt sich die Schrittweite auf die Verteilung der Punkte des angularen Gitters in den ELF-Bassins und folglich auch auf die Ergebnisse der Integration in jedem einzelnen Bereich aus. Das kubische Gitter ist für relativ glatte Funktionen wie die Elektronendichte vollkommen ausreichend. Die

Kopplungsdichten sind hingegen stark und schnell oszillierende Funktionen. Deshalb können ihre Integrationsergebnisse auf kleine Änderungen innerhalb der Bassins sensibler reagieren.

Um die topologische Analyse zu beschleunigen, analysiert TopMoD nur jene Punkte, an denen die ELF einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Alle Punkte, die einen ELF-Wert unterhalb dieser Grenze aufweisen, werden dem Zero-Bassin (dieses definiert die Menge von Punkten in der Box, die nicht vom Programm betrachtet werden) zugeordnet. Da die CED an diesen Punkten jedoch durchaus einen signifikanten Wert annehmen kann, sollte der Beitrag des Zero-Bassins nicht unterschätzt werden. Meist geht durch das Zero-Bassin jedoch nur ein kleiner Teil der Spin-Spin-Kopplungskonstante verloren.

In Tabelle 4.2-4.4 sind die Ergebnisse der Integration der Elektronendichte bzw. der beiden Kopplungsdichten in den ELF-Bassins des Stickstoffmoleküls dargestellt. Den größten Beitrag für die Spin-Spin-Kopplung liefert das NN-Bindungs-bassin. Es wird fast komplett durch zwei positive Beiträge der freien Elektronenpaare kompensiert. Zusätzlich liefern auch die Atomrümpfe zwei relativ kleine negative Anteile zur Spin-Spin-Kopplungskonstante. Die Struktur der Bassinsbeiträge zur CDD sieht derjenigen der CED ziemlich ähnlich: ein großer positiver Beitrag von der Bindung, zwei kleinere negative von den freien Elektronenpaaren und zwei sehr kleine positive Beiträge von den N-Rümpfen. Die Gesamtsumme der Bassinanteile ergibt bei der CDD null.

Hier lässt sich erkennen, dass sich die Bassinbeiträge bei einer Verkleinerung der Schrittweite von 0.2 auf 0.07 Bohr jeweils ändern. Betrachtet man die Anzahl der Elektronen in Tabelle 4.2 (die Integration der ungestörten Elektronendichte erfolgte im Programm TopMoD), so weisen die Bassins der freien Elektronenpaare und der Bindung Änderungen in Abhängigkeit von der Schrittweite auf. Bei der Verfeinerung der Schrittweite des Gitters von 0.2 auf 0.1 Bohr erhöht sich die Elektronenzahl im NN-Bindungsbereich von 3.14 auf 3.26. Dabei verlieren die Bassins der freien Elektronenpaare jeweils 0.05 Elektronen. Die Analyse mit der Schrittweite 0.07 Bohr liefert fast dieselben Ergebnisse wie die Berechnung mit der Schrittweite 0.1 Bohr.

Die Bassinbeiträge der Kopplungsdichten sind gegenüber Veränderungen der Schrittweite des Gitters sensibler als die Anzahl der Elektronen in den Bassins. Bei der CED führt es zur leichten Asymmetrie der Ergebnisse (im Fall der Asymmetrie sind die asymmetrischen

Beiträge in Tabelle 4.3 in Klammern angezeigt, ansonsten werden die Mittelwerte präsentiert). Für die CDD (sowie für die Elektronendichte), die im Vergleich zur CED relativ glatt aussieht (siehe Abbildung 4.8), ist dieser Effekt in der verwendeten Darstellung mit zwei Nachkommastellen nicht zu sehen.

Eine Analyse solcher Abweichungen der Beiträge von den symmetrisch liegenden Bassins ist eine Möglichkeit, die Qualität der Ergebnisse zu definieren. Da das Ausmaß der Abweichungen stark von der Güte des Gitters abhängt, kann es als Maß für die Genauigkeit der Methode verwendet werden. Hier wird eine Toleranzgröße als absoluter Wert der Abweichung vom Mittelwert der Beiträge von den symmetrisch liegenden Bassins definiert. So beträgt diese Abweichung der Beiträge in K bei der Schrittweite 0.1 Bohr für die Atomrümpfe 0.095 und für die freien Elektronenpaare 0.085 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$. Das auf der Symmetrie der Ergebnisse basierende Kriterium ist nicht absolut. Die Beiträge beider Arten sind bei einer Schrittweite von 0.2 Bohr gleich. In diesem Fall liefert also ein gröberes Gitter durch Zufall eine bessere Symmetrie der Ergebnisse als ein feineres. Die anderen Fehlerquellen – K_{outside} und der Beitrag des Zero-Bassins – müssen natürlich auch beachtet werden.

Tabelle 4.2: Integral der Elektronendichte in ELF-Bassins im N_2 -Molekül. Berechnet für die "optimale" Boxgröße (10x10x14 Bohr).

Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.07
N-Atomrümpfe	2.12×2	2.12×2	2.12×2
NN-Bindung	3.14	3.26	3.27
Freie Elektronenpaare	3.3×2	3.25×2	3.25×2

Tabelle 4.3: CED-Beiträge in $K(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2})$ der ELF-Lokalisierungsbereiche im N_2 -Molekül. Berechnung für die "optimale" Boxgröße (10x10x14 Bohr).

Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.07
N-Atomrümpfe	-27.31×2	-26.33 ×2 (-26.42; -26.23)	-26.83 ×2 (-26.82; -26.83)
NN-Bindung	259.42	269.53	267.22
Freie Elektronenpaare	-109.80×2	-115.85 ×2 (-115.76; -115.93)	-114.18 ×2 (-114.18; -114.17)
K_{outside}	0.10	0.10	0.10
Zero-Bassin	0.03	0.05	0.03
K	-14.65	-14.65	-14.65

Tabelle 4.4: CDD-Beiträge der ELF-Lokalisierungsbereiche im N₂-Molekül. Berechnung für die “optimale” Boxgröße (10x10x14 Bohr).

Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.07
N-Atomrümpfe	0.06×2	0.06×2	0.05×2
NN-Bindung	2.32	2.4	2.38
Freie Elektronenpaare	-1.22×2	-1.26×2	-1.24×2
(CDD-Beitrag) _{outside}	0	0	0
Zero-Bassin	0	0	0

Bei der Verringerung der Schrittweite von 0.2 auf 0.1 Bohr ändern sich die N-Atomrumpfbeiträge im Fall der CDD nicht, für die CED steigen sie leicht um $0.98 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Der NN-Bindungsbeitrag wächst für beide Funktionen: um 0.08 für die CDD und $10.11 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ für die CED. Zur Kompensation werden die Beiträge der freien Elektronenpaare bei der CDD (um 0.04) sowie bei der CED (um $6.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) kleiner. Die Gesamtsumme aller Beiträge bleibt gleich (null bei CDD und $K=-14.65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ bei CED). Eine weitere Verkleinerung der Schrittweite des Gitters führt wieder zu einer Veränderung der Bassinbeiträge. Die N-Rumpfbeiträge, der Bindungsbeitrag und die Beiträge der freien Elektronenpaare ändern sich im Fall der CDD entsprechend jeweils um 0.01, -0.02, 0.02 und im Fall der CED um -0.5, -2.31 und $1.67 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Man sieht, dass eine weitere Verfeinerung des Gitters zu einer deutlich geringeren Verbesserung der Ergebnisse als bei der Änderung der Schrittweite von 0.2 auf 0.1 Bohr geführt hat. Im Gegenzug verdreifacht sich die Zahl der Punkte, und der rechnerische Aufwand steigt.

Wie schon erwähnt, fällt auf das Zero-Bassin nur ein geringer Anteil des Gesamtintegrals. Wie man aus den Ergebnissen der Tabellen 4.3-4.4 sieht, ist der Anteil für die CDD praktisch null und für die CED bei einer Schrittweite von 0.1 Bohr lediglich $0.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Genauso klein im Vergleich mit den Ergebnissen der Integration über die einzelnen Lokalisierungsbereiche ist der Beitrag der Punkte des angularen Gitters, die außerhalb der Box liegen. Wie bei dem Zero-Bassin ist die Beitragsgröße für Elektronendichte und CDD gleich null und für CED $K_{\text{outside}}= 0.10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$.

Die Tabellen zeigen eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Schrittweite des Gitters, aber sie ist im konkreten Fall nicht so stark. Alle betrachteten Veränderungen der Beiträge liegen deutlich unter 10% der entsprechenden Beitragsgrößen. Insofern lassen sich schon

bei einer Schrittweite von 0.2 Bohr Ergebnisse mit einer guten Genauigkeit erhalten. 0.2 Bohr ist jedoch im Vergleich mit der Molekülgröße verhältnismässig groß gewählt. Eine Schrittweite von 0.1 Bohr wäre optimal. Eine weitere Verfeinerung des Gitters bringt kaum eine Verbesserung der Genauigkeit, führt jedoch zu einer Steigerung des rechnerischen Aufwandes.

In diesem Zusammenhang ist noch ein Punkt zu beachten. Die Schnittstelle zwischen MAG-ReSpect und TopMoD funktioniert so, dass die Datei mit den Ergebnissen der topologischen Analyse auf der Festplatte gespeichert wird. Sie ist eine ASCII-Datei mit einem Dateibestand von N natürlichen Zahlen, welche die Nummern der Bassins für jeden Punkt des Gitters beziffern, sie sind durch Leerzeichen getrennt. Man braucht mindestens 2 Bytes, um einen Gitterpunkt zu beschreiben. Die Größe der Datei wäre gleich oder größer als $2N$ Bytes. Für das File mit der Information über die Punkteaufteilung einer Box mit $N = 200^3 = 8 \cdot 10^6$ wird ca. 15 MB Speicherplatz benötigt. Für eine Box mit $N = 400^3$ dagegen schon ca. 120 MB. Im Rahmen des verwendeten Algorithmus ist auch dies ein limitierender Faktor. Für das kleine N_2 -Molekül spielt dieser Faktor noch keine Rolle, bei größeren Molekülen ist das nicht immer der Fall. Die einfachste, direkte Lösung des Problems – ohne große Änderungen des Algorithmus – wäre eine automatische Komprimierung der Daten.

4.5.3 Relative Topologie der ELF der CED/CDD

Die CED und CDD zeigen eine komplexere Topologie als die ELF. Der Wertebereich der Funktionen ist sowohl positiv als auch negativ. In Abbildung 4.10 ist die CED für die Kopplung in Stickstoff überlappend mit dem Schema der Raumaufteilung in ELF-Bassins dargestellt. Die CED ist der CDD topologisch sehr ähnlich, deswegen wird im Folgenden nur erstere besprochen. Grenzen zwischen den einzelnen Bereichen sind in Abbildung 4.10 als gelbe Linien angezeigt. Die Bassins enthalten Raumbereiche, in denen die Kopplungsenergiedichte ihr Vorzeichen wechselt. Bei der Integration über die Lokalisierungsgebiete führt dies zur gegenseitigen Kompensation der positiven und negativen Anteile. So liefern die Atomrümpfe oft relativ kleine Beiträge, trotz der höheren absoluten Werte der CED in diesen Bereichen (Abbildung 4.6 und Tabelle 4.3). Da beide

Kopplungsdichten einen Knoten am Kern haben, wird das für die Rumpfe immer der Fall sein. Bei Bassin 3 ist die Auswirkung dieses Kompensationseffekts nicht so extrem, weil, wie man aus der Farbskala der Abbildung 4.10 sieht, der Bereich mit negativen Werten der CED nicht so groß ist wie die Regionen mit positiven Werten.

Die Bassins 4 und 5 enthalten auch Raumbereiche, in welchen die CED das Vorzeichen wechselt. Das bedeutet, dass die Ergebnisse der Integration von der Kopplungsenergiedichte über diese Bassins durch den oben beschriebenen Effekt auch beeinflusst werden. Aufgrund dessen, dass der Raumteil mit den positiven Werten der CED im Vergleich mit den „negativen“ Bereichen klein ist und die Funktion dort, wie man durch die Intensität der Farben abschätzen kann, kleine Werte aufweist, sollte der Kompensationseffekt niedrig sein. Die Integrationsergebnisse in Tabelle 4.3 stimmen damit überein: Beiträge der freien Elektronenpaare zur Spin-Spin-Kopplungskonstante sind negativ und vom absoluten Wert her relativ hoch.

Die Unterschiede in der Topologie der beiden Funktionen ELF und CED erzeugen noch ein weiteres technisches Problem. Die Grenzen des Bassins 3 zu den Bassins 4 und 5 liegen teilweise in Bereichen, in denen die CED relativ hohe Werte aufweist. Dies bedeutet, dass auch kleine Ungenauigkeiten in der Aufteilung der Gitterpunkte zwischen den Bassins 3, 4 und 5 wesentliche Auswirkungen auf das Ergebnis der Integration für die genannten Lokalisierungsbereiche haben können.

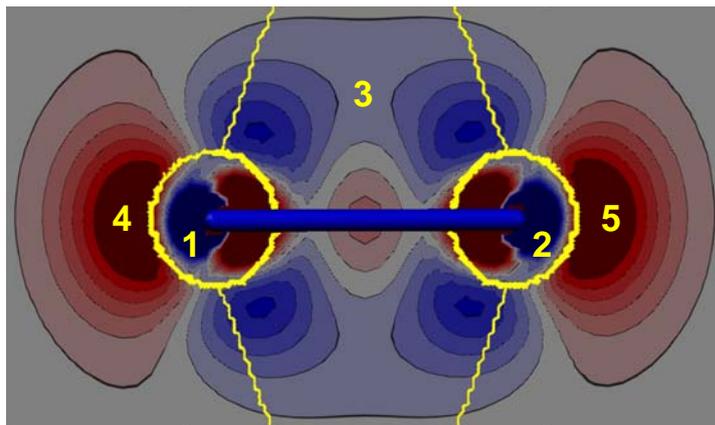


Abbildung 4.10: 2D-Darstellung der CED des N₂-Moleküls mit Hilfe der Farbskala. Die CED nimmt die Werte zwischen -4.3 und $+4.3$ Hartree·Bohr⁻³ an. Die gelben Linien sind die Bassingrenzen (Schnitt der Nullflußfläche der ELF durch die Molekülebene). 1, 2 – N-Atomrumpfe; 3 – Bindung; 4, 5 – freie Elektronenpaare.

4.6 Technische Validierung für das CH_4 -Molekül

Als weiteres Beispiel wurde die Spin-Spin-Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Methanmolekül topologisch untersucht. Um den Raum in der Box am besten zu nutzen, wird eine optimale symmetrische Orientierung des CH_4 -Moleküls angewendet (siehe Abbildung 4.3), bei der sich die H-Atome auf den Diagonalen der kubischen Box befinden.

Die Analyse wird analog der beim Stickstoffmolekül beschriebenen ausgeführt. Die ELF (Abbildung 4.11) teilt den Raum in fünf Bassins: ein zentrales Rumpfbassin mit dem Attraktor am Kohlenstoffatom und vier gleiche Lokalisierungsbereiche, die den CH-Bindungen entsprechen. Letztere sind diffus und enthalten auch die H-Positionen. Die Spin-Spin-Kopplungsenergiedichte für die C-H-Kopplung ist in Abbildung 4.12 durch eine Isofläche dargestellt.

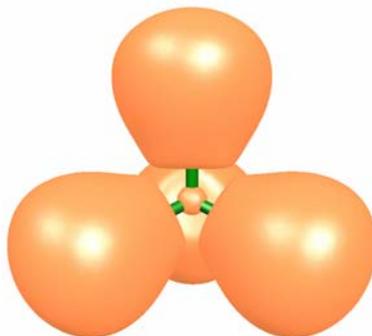


Abbildung 4.11: 3D-Darstellung der ELF im Methanmolekül durch die Isofläche $\text{ELF}=0.7$

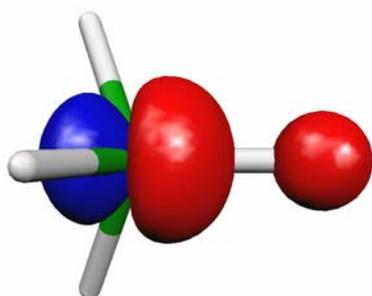


Abbildung 4.12: Dreidimensionale Darstellung der CED im CH_4 -Molekül. Die rote Isofläche entspricht der $\text{CED}=-0.4 \text{ Hartree}\cdot\text{Bohr}^{-3}$, die blaue Isofläche $\text{CED} = +0.4 \text{ Hartree}\cdot\text{Bohr}^{-3}$.

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Integration der gesamten Boxen jeweils unterschiedlicher Größen zusammengefasst. Als optimal wurde die Box der Größe 12x12x12 Bohr ermittelt, da sie ein sinnvolles Gleichgewicht zwischen dem Niveau von K_{outside} und der Boxgröße aufweist. Sie wird für die weitere Analyse verwendet. Die gesamte reduzierte Kopplungskonstante $K(\text{C,H})$ beträgt $15.50 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2} \text{ A}^{-2}$. Es entspricht der $J(\text{C,H}) = 121.69 \text{ Hz}$. Der experimentelle Wert der $J(\text{C,H})$ ist 125 Hz [24].

Tabelle 4.5. Die Abhängigkeit von K_{outside} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) von der Boxgröße (Bohr). In der letzten Spalte sind die Anteile der K_{outside} von der Gesamtkopplungskonstante K ($15.50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) angegeben.

	Boxgröße	K_{outside}	Anteil von K
“Kleine” Box	10x10x10	0.10	0.65%
“Optimale” Box	12x12x12	0.01	0.06%
“Große” Box	14x14x14	0.00	0.00%

Da K_{outside} im Vergleich mit der Gesamtkonstante vernachlässigbar klein ist, wird sie im Folgenden nicht mehr berücksichtigt, genau wie der Anteil des Zero-Bassins für die ausgewählte Box ($1.2\cdot 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$).

Die Tabelle 4.6-Tabelle 4.8 zeigen die Abhängigkeit der Anzahl der Elektronen und der CED-, CDD-Beiträge von der Schrittweite des Gitters. Idealerweise müssten die Beiträge zur Kopplungskonstante der drei CH-Bindungen zwischen den nicht gekoppelten Atomen absolut gleich sein, da das Methanmolekül T_d -symmetrisch ist und eine CH-Bindung in die Kopplung involviert ist. Also sinkt die Symmetrie auf C_{3v} . Die Werte zeigen jedoch eine wesentliche Abweichung von der erwarteten Symmetrie. Auch eine Verringerung auf eine Schrittweite von 0.03 Bohr führt zu keiner deutlichen Verbesserung.

Tabelle 4.6: Integral der Elektronendichte (Anzahl der Elektronen) in den ELF-Lokalisierungsbereichen im Methanmolekül. Berechnet für die „optimale“ Boxgröße (12x12x12 Bohr).

Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.06	0.04	0.03
C-Atomrumpf	2.06	2.11	2.12	2.11	2.11
C-H	2.08	1.97	1.95	1.95	1.96
C-H	1.94	1.96	1.96	1.97	1.97
C-H	1.96	1.98	1.98	1.98	1.98
C-H	1.96	1.98	1.99	1.99	1.98
Summe	10	10	10	10	10

Tabelle 4.7: CED-Beiträge in $K(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2})$ der ELF-Lokalisierungsbereiche im CH_4 -Molekül. Berechnung für die „optimale“ Boxgröße (12x12x12 Bohr). Durch „coupl“ ist das in die Kopplung involvierte Wasserstoffatom gekennzeichnet.

Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.06	0.04	0.03
C-Atomrumpf	16.16	14.86	14.56	14.49	14.83
C-H^{coupl}	3.13	8.33	9.12	8.70	8.08
C-H	-1.69	-2.65	-2.74	-2.66	-2.35
C-H	-0.99	-2.64	-2.47	-2.15	-2.17
C-H	-1.12	-2.39	-2.97	-2.88	-2.90
K	15.50	15.50	15.50	15.50	15.50

Tabelle 4.8: CDD-Beiträge der ELF-Lokalisierungsbereiche im Methanmolekül. Berechnung für die „optimale“ Boxgröße (12x12x12 Bohr). Durch „coupl“ ist das in die Kopplung involvierte Wasserstoffatom gekennzeichnet.

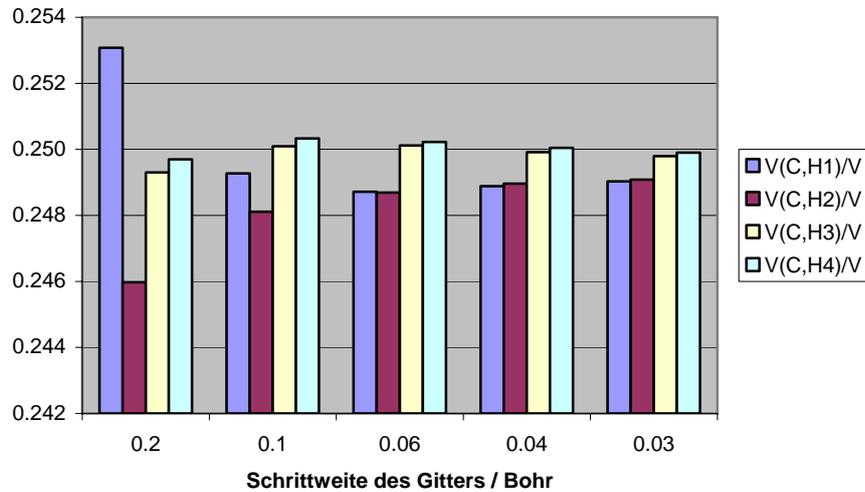
Schrittweite, Bohr	0.2	0.1	0.06	0.04	0.03
C-Atomrumpf	-0.01	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
C-H^{coupl}	0.58	0.62	0.63	0.62	0.62
C-H	-0.19	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19
C-H	-0.19	-0.20	-0.20	-0.19	-0.20
C-H	-0.19	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20
Summe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Die ELF-Nullflussflächen – die Grenzen zwischen den Bindungsbassins (siehe Kapitel 3) – ergeben sich im Methan als solche Punktmengen, die äquidistant zu den Wasserstoffatomen in den benachbarten CH-Lokalisierungsbereichen liegen. Problematisch für die Aufteilung in Bassins sind jene Gitterpunkte, die genau an der Grenzfläche eines Bassins liegen und keinem von diesen zugerechnet werden können. Diese Punkte können in den Bereichen unter Umständen einen bedeutenden Beitrag liefern, falls die Kopplungsdichten an diesen Punkten hoch sind. Das Programm teilt die Punkte zwischen den benachbarten symmetrisch liegenden Bassins „willkürlich“ aufgrund kleiner numerischer Abweichungen auf, was einen Bassinbeitrag größer und die anderen kleiner macht bzw. umgekehrt. Im Fall von Methan scheint der beschriebene Effekt besonders stark zu sein. Die Ursache dafür ist, dass das CH_4 -Molekül und das kubische Gitter die gleiche Symmetrie aufweisen.

Bei einer Verfeinerung des Gitters wird das mit solchen Punkten verbundene Volumen kleiner und die Unterschiede zwischen den vier Bassins verringern sich. In Abbildung 4.13a sind die Volumina (normiert auf das Gesamtvolumen) der vier CH-Bassins dargestellt. Man sieht, dass sie unterschiedlich groß sind. Es gibt aber die Tendenz, dass ihre Größen sich mit der Verminderung der Schrittweite angleichen. In Abbildung 4.13b wurden die Abweichungen zwischen den Volumina der CH-Bassins in Anteilen vom Gesamtvolumen der Box gegen die Schrittweite aufgetragen, und es ergibt sich eine monoton abfallende Funktion. Die größte Änderung $2 \cdot 10^{-3}$ des Gesamtvolumens der Box lässt sich zwischen 0.2 und 0.1 Bohr beobachten. Bei weiteren Änderungen der Schrittgröße des Gitters sinkt die Differenz langsamer: Die Veränderung der Schrittgröße von 0.04 auf 0.03 Bohr macht nur noch eine Verringerung um $1.5 \cdot 10^{-4}$ des Gesamtvolumens aus. Theoretisch wäre es möglich, durch die Verfeinerung des Gitters die beobachtete Asymmetrie zwischen den Bereichen weiter zu verringern. Das würde aber relativ schnell zu den schon angedeuteten Kapazitätsproblemen bei den Berechnungen führen. Trotz der positiven Tendenz für die Bassinvolumina bei der Verfeinerung des Gitters reicht ihre Qualität auch bei der maximalen verwendeten Gitterschrittweite nicht aus, um eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse beim Integrieren der Kopplungsdichten zu erreichen.

Es soll hier ein Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit gefunden werden. Bei einer Schrittweite von 0.03 Bohr innerhalb der „optimalen“ Box müssen 64 Mio. Punkte bei der Berechnung berücksichtigt werden. Wie die Werte aus Tabelle 4.7 zeigen, ist jedoch eine Schrittweite von 0.03 Bohr noch zu groß, um symmetrische Ergebnisse für die Integration der CED zu erhalten. Für die CDD ist die Asymmetrie kleiner als für die CED. Dies liegt daran, dass die CDD nicht so stark oszilliert wie die CED.

a)



b)

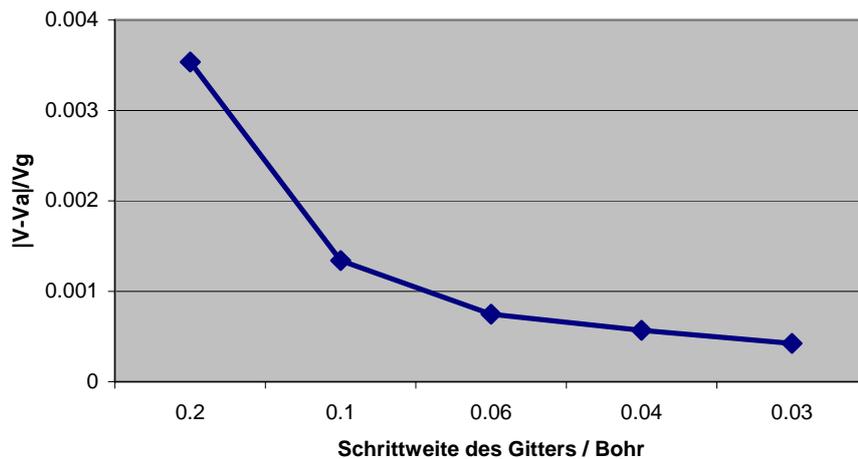


Abbildung 4.13: a) Abhängigkeit der ELF-Bassinvolumina von der Schrittweite. $V(C,H_i)$ ($i=2,\dots,5$) – die Volumina der CH-Bassins mit der Nummer i ; V – das Gesamtvolumen der Box. b) Die größte absolute Abweichung eines der Volumina $V(C,H_i)$ von ihrem Mittelwert (V_a) normiert auf das Gesamtvolumen (V_g) wird in der Abhängigkeit von der Gitterschrittgröße dargestellt.

Zum Glück wird das oben beschriebene Asymmetrie-Problem nur im Fall eines hochsymmetrischen Systems auftreten, z.B. bei CH_4 oder auch einer CH_3 -Gruppe (siehe Kapitel 3), in welchen die Nullflussflächen viele Punkte des orthogonalen Gitters enthalten.

Als Lösung berechnet man hier den Mittelwert der Bassinbeiträge. Da sich der jeweilige Wert bei der Aufteilung in Bassins auf Kosten der anderen vergrößert, ergibt sich bei Mittelung die wahre Größe des Beitrages für die Lokalisierungsbereiche. Die Toleranz (siehe Abschnitt 4.5.2) für die Gitterschrittweite 0.01 Bohr im Fall der CED beträgt $0.17 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Das ist 6.6% des Mittelwertes der Beiträge der CH-Bassins ($2.56 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$). Der Effekt, dass viele Gitterpunkte genau auf der Bassinsgrenze liegen, kann durchaus in einem anderen Fall auftreten, ist jedoch eher unwahrscheinlich.

4.7 Fazit

Die Visualisierung der Spin-Spin-Kopplung durch CED und CDD liefert Informationen für die direkte Interpretation der Spin-Spin-Kopplung. Eine weitere in diesem Kapitel vorgestellte quantitative Analyse der Kopplungsdichten mit Hilfe der ELF ermöglicht es, die Kopplungspfade auch quantitativ zu bestimmen und durch die in der Chemie üblichen Begriffe zu beschreiben.

Die ELF ist eine populäre Realraumfunktion, die leicht zur Interpretieren ist und den Raum in die für Spin-Spin-Kopplung relevanten Bereiche – wie die Bindungsbassins und die Lokalisierungsbereiche der freien Elektronenpaare – aufteilt. Die Genauigkeit der Raumaufteilung ist durch die Verwendung des regulären orthogonalen Gitters für die topologische Analyse begrenzt und von der Schrittweite des Gitters sowie von der Größe der Box stark abhängig. Es ist aber möglich, die Größe der Fehler abzuschätzen und sie unter Kontrolle zu halten. In bestimmten Fällen – wie etwa dem CH_4 -Molekül – ist es sogar möglich, die Fehler nachträglich über eine Mittelung zu korrigieren. Die Verwendung optimaler Erfahrungswerte für die Parameter des orthogonalen Gitters erlaubt es, einen Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Ergebnisse der Integration über die ELF-Bassins und dem rechnerischen Aufwand zu finden.

5 Spin-Spin-Kopplungsdichten in Alkanen

Der im Kapitel 4 vorgestellte Ansatz zur topologischen Analyse der Spin-Spin-Kopplung im Realraum ermöglicht es, das Phänomen über die Beiträge von ELF-Bassins, die Atomrümpfen, freien Elektronenpaaren und Bindungen entsprechen, zu beschreiben. Die ELF-Bassins sind gut lokalisiert und transferierbar. Es bedeutet, dass die Beiträge zwischen den entsprechenden Bassins der homologen Moleküle verglichen und ihre Änderungen untersucht werden können. Da die Bassinbeiträge auch additiv sind, können nicht nur die einzelnen Bassins verglichen werden, sondern ihre Konglomerate, die den funktionalen Gruppen entsprechen.

So werden die Abhängigkeit der CED/CDD-Verteilung von Strukturmerkmalen der Moleküle untersucht und die Transferierbarkeit der CED/CDD-Beiträge zu den ELF-Bassins überprüft. Ergebnisse dieser Untersuchung können die Interpretation und das Vorhersagen der Spin-Spin-Kopplungskonstante in Reihen von homologen Molekülen vereinfachen.

Ein passendes Beispiel dafür ist die $^1J(C,C)$ -Kopplung in Alkanen. Die Elektronen in den Molekülen sind gut lokalisiert. Die Spin-Spin-Kopplungskonstante variiert in der Reihe nur schwach, weil sich die chemische Umgebung der gekoppelten C-Atome kaum ändert. Es erleichtert den Vergleich der Bassinbeiträge.

In diesem Kapitel wird die Analyse für die $^1J(C,C)$ -Kopplung in der Reihe Ethan-Pentan vorgestellt.

5.1 Allgemeine Details der Berechnungen

Die CED und die CDD sind für alle betrachteten Beispiele im Programm MAG-ReSpect [1], mit dem Funktional PP86 [2] und mit der Basis IGLO-III [3, 4] an allen Atomen und dem Störungsparameter $|\lambda_1|=|\lambda_2|=0.01$ berechnet. Für die Visualisierung wurde das Programm Molekel [5] verwendet.

Die Bindungslängen der Alkanmoleküle wurden in Gaussian03 [6] mit dem B3LYP-Funktional [7-10] und dem 6-31G(d)-Basissatz für alle Atome optimiert. Dabei wurden

alle Winkel zwischen den C-Atomen der Kohlenstoffkette fixiert. Zuerst wurde Ethan in der ekliptischen Konformation optimiert. Das ermöglicht es, die Kohlenstoffkette so zu verlängern, dass man am Ende zu einem Pentan in einer „kompakten“ Struktur (Abbildung 5.1) gelangt.

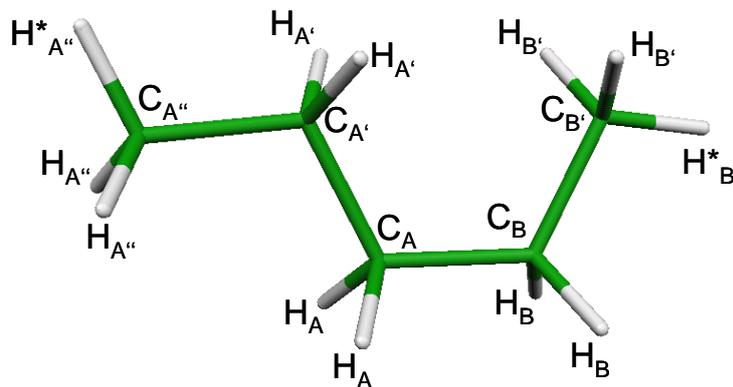


Abbildung 5.1: Pentan-Molekül in der „kompakten“ Konfiguration. Durch das Zeichen „*“ werden die Wasserstoffatome bezeichnet, die in der Ebene ($C_{A''}, C_{A'}, C_A, C_B, C_{B'}$) liegen.

Für solche Konformationen kann für die topologische Analyse eine kleinere Box verwendet werden, als bei klassischen Konformationen, die dem energetischen Minimum entsprechen. Dadurch wird der rechnerische Aufwand verringert (siehe Kapitel 4). Die reduzierten Kopplungskonstanten ${}^1K(C,C)$ werden aber dadurch nicht stark beeinflusst. Zum Beispiel beträgt der Unterschied zwischen der „klassischen“ und der „kompakten“ Konformation für Butan ca. 3% von ${}^1K(C,C)$ für das „kompakte“ Molekül. Die Größen der Boxen für alle vier Moleküle sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Dort werden auch die Ergebnisse der Integration außerhalb der Box der CED (K_{outside} , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$) und der CDD ($\text{CDD}_{\text{outside}}$) sowie die Beiträge der Zero-Bassins (entsprechend K_{ZeroBas} in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{Å}^{-2}$ und $\text{CDD}_{\text{ZeroBas}}$) angezeigt. Die Fehlerquellen sind ausführlicher in Kapitel 4 beschrieben. Sie schränken zwar die Genauigkeit der Analyse ein, sind aber normalerweise

deutlich kleiner als die Bassinbeiträge selbst. Man muss auch beachten, dass diese verlorenen Anteile sich über mehrere Bereiche verteilen. Als Schrittweite des Gitters wird 0.01 Bohr verwendet. Aufgrund ihrer vernachlässigbar kleinen Größe werden die Zero-Basin-Beiträge und K_{outside} nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 5.1: Die für die topologische Analyse verwendeten Boxgrößen (Bohr), sowie die Ergebnisse der Integration beider Kopplungsdichten außerhalb der Box (K_{outside} $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ und $\text{CDD}_{\text{outside}}$) und für die Zero-Bassins (K_{ZeroBas} in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ und $\text{CDD}_{\text{ZeroBas}}$). Für K_{outside} und K_{ZeroBas} sind in Klammern ihre Anteile (es werden die absoluten Werte verglichen) von den entsprechenden Gesamtkopplungskonstanten (K , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) angegeben.

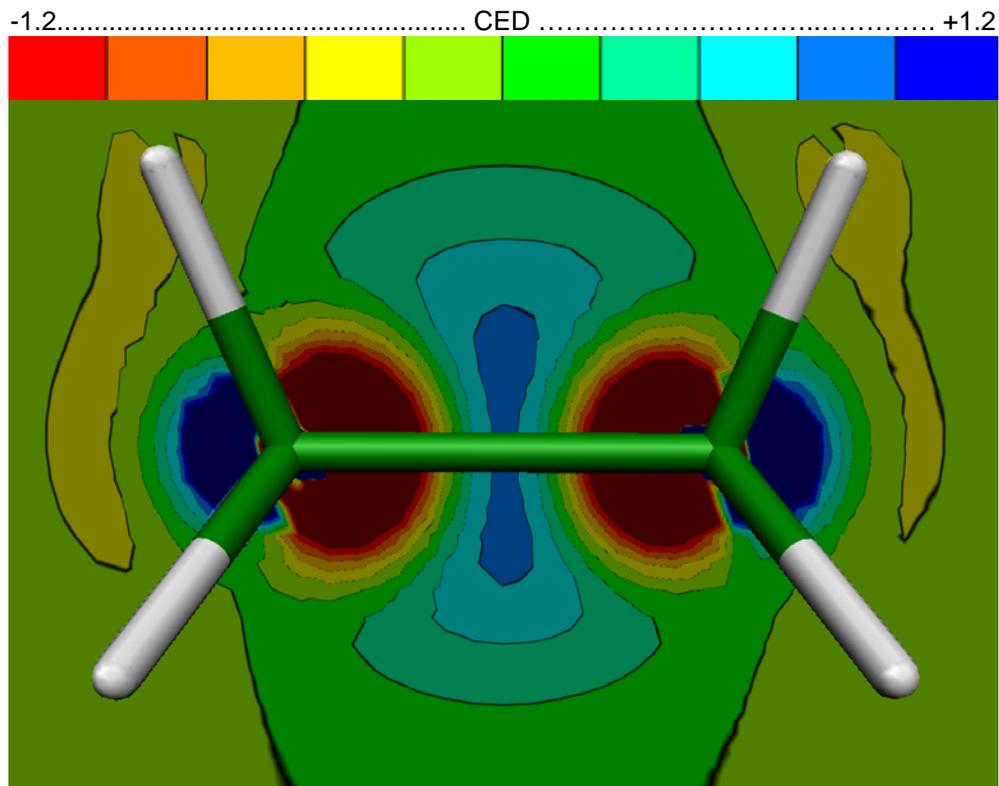
	Ethan	Propan	Butan	Pentan
Boxgröße	9x9x12	12x14x17	12x12x17	12x14x19
K_{outside}	0.3014 (1.96%)	-0.1361 (0.93%)	0.2330 (1.58%)	-0.1520 (1.09%)
$\text{CDD}_{\text{outside}}$	-0.0021	0.0034	-0.0025	0.0024
K_{ZeroBas}	0.0079 (0.05%)	-0.0203 (0.14%)	-0.0100 (0.07%)	-0.0016 (0.01%)
$\text{CDD}_{\text{ZeroBas}}$	-0.0001	0.0004	0.0002	0.0000
K	15.40	14.56	14.72	13.89

Wie in Tabelle 5.1 gezeigt, ändern sich die Spin-Spin-Kopplungskonstanten in der Reihe kaum. Für Ethan beträgt die experimentelle Größe der $J(C_A, C_B)$ 34.6 Hz. Die in der Tabelle dargestellte berechnete reduzierte Kopplungskonstante $K(C_A, C_B) = 15.40$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) entspricht 30.39 Hz [11].

5.2 Die CED

Abbildung 5.2 zeigt die CED-Verteilung für Ethan, Propan, Butan und Pentan in Form einer 2D-Darstellung mit Farbskala. Die Funktion hat für alle Moleküle dieser Reihe eine ähnliche Struktur. Die dunkelroten (negative CED-Werte) und die dunkelblauen (positive CED-Werte) Zonen bestimmen die Bereiche, in welchen die Funktion ihre lokalen Minima bzw. Maxima hat. Um einen vollständigen Eindruck der CED im Raum zu erhalten, wird sie für Ethan und Butan noch durch eine 3D-Isfläche in Abbildung 5.3 dargestellt. Im Folgenden wird die Beschreibung oft auf diese zwei Moleküle – Ethan und Butan – fokussiert, weil sie symmetrisch (und aus diesem Grund leichter zu beschreiben) sind und sich gleichzeitig alle typischen Effekte der CED-Verteilung beobachten lassen.

a) Ethan



b) Propan

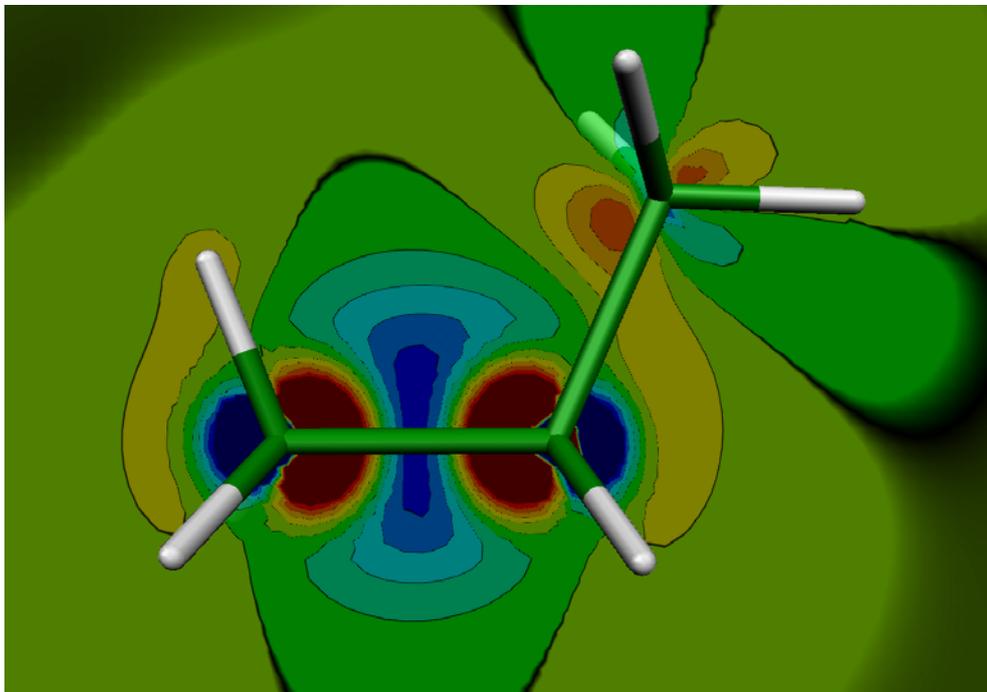
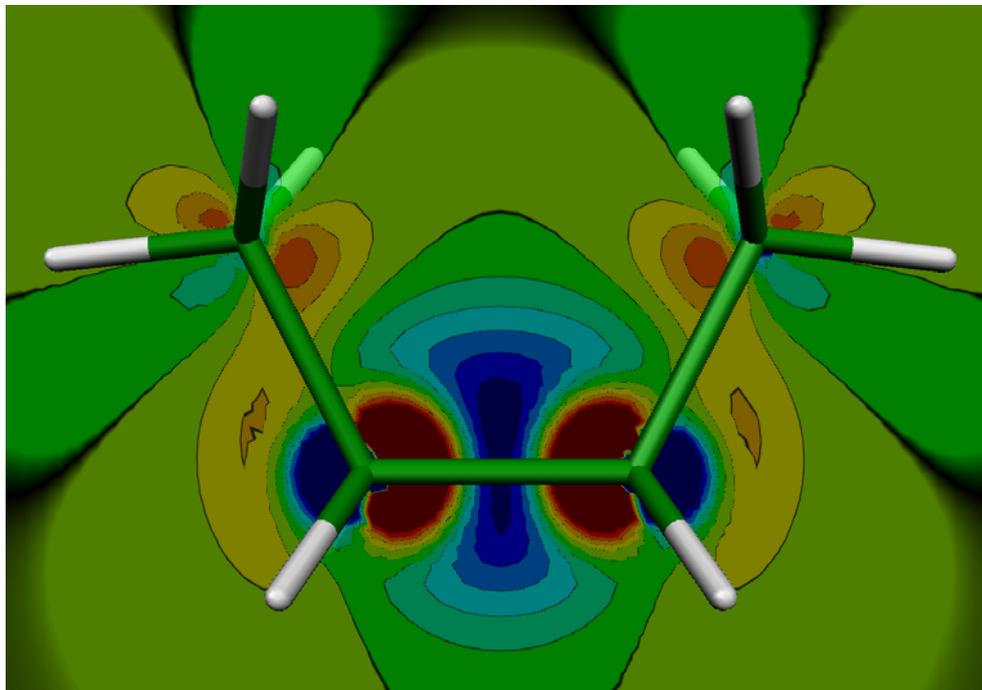


Abbildung 5.2: Die CED-Verteilung für die CC-Kopplung in der Reihe Ethan-Pentan. In den Abbildungen (a) bis (d) wird die CED durch die Farbskala (ihr Wertebereich ist in Abbildung (a) erklärt) gezeigt.

c) Butan



c) Pentan

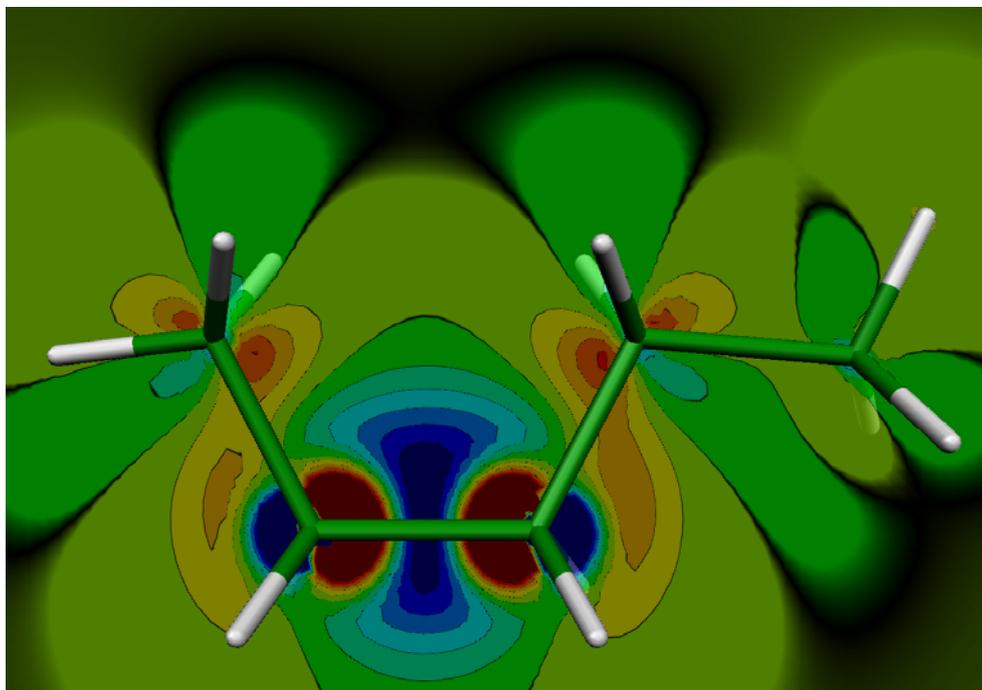
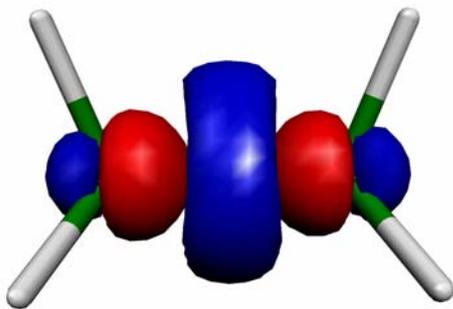


Abbildung 5.2: Forzsetzung

a) Ethan



b) Butan

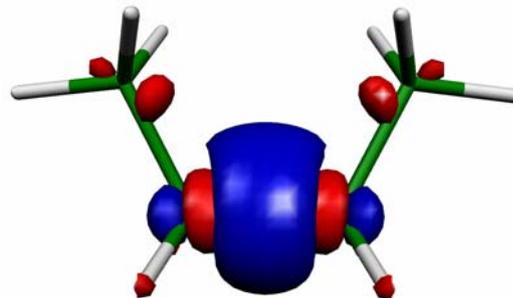


Abbildung 5.3: Die CED wird durch die Isoflächen $CED = -0.5$ (rot) und $CED = +0.5$ Hartree-Bohr⁻³ (blau) dargestellt.

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 (sowohl aus dem 2D-Schnitt als auch aus der 3D-Abbildung für Ethan und Butan) ist zu sehen, dass die CED in allen Molekülen in den Rumpfbereichen der gekoppelten Kohlenstoffatome höhere absolute Werte annimmt und an den Kernpositionen einen Knoten bildet. Zwischen den gekoppelten C-Atomen befindet sich eine ringförmige Region (besonders gut zu sehen in der Isoflächendarstellung in Abbildung 5.3), in welcher die CED, relativ gesehen, höhere positive Werte hat. Wie man aus der Intensität der Farben erkennen kann, steigen die maximalen Werte der CED in den Bindungsbereichen von Ethan zu Pentan ziemlich deutlich an (in den Kernbereichen sieht man den Effekt nicht, da der Wertebereich der Farbskala zu klein ist). Die Mitwirkung der CH-Bindungen und der entsprechenden Substituenten (Methyl- und Ethyl-Gruppen) an der CC-Kopplung ist anhand der Intensität der Farben klar ersichtlich. In Abbildung 5.2 sieht man, dass die CED-Werte in allen Bereichen in der Reihe von Ethan zum Pentan kontinuierlich zunehmen.

Um die Beiträge der Molekülteile für die Spin-Spin-Kopplung und deren Entwicklung in der Reihe Ethan-Pentan qualitativ untersuchen zu können, wurde die topologische Analyse der CED nach der im letzten Kapitel beschriebenen Methode durchgeführt. Zuerst wurde die ELF für alle vier Moleküle berechnet und die Lokalisierungsbereiche wurden bestimmt. In Abbildung 5.4 ist die ELF in Ethan und Butan in 3D-Form durch die Isofläche $ELF = 0.85$ dargestellt.

In der Mitte jeder CC-Bindung erkennt man einen für Einfachbindungen charakteristischen Bereich in Form eines Rotationsellipsoids. An jedem C-Kern sieht man die kugelförmigen

Isoflächen, welche die Rumpfe der Atome beschreiben. An den Stellen der CH-Bindungen erscheinen wenig strukturierte Flächen. Diese zeigen, dass die Elektronenpaarbereiche nicht mehr voneinander getrennt sind (siehe z.B. [12]). Die ELF in den übrigen beiden Molekülen – Propan und Pentan – hat eine ähnliche Struktur (siehe Tabelle 5.2).

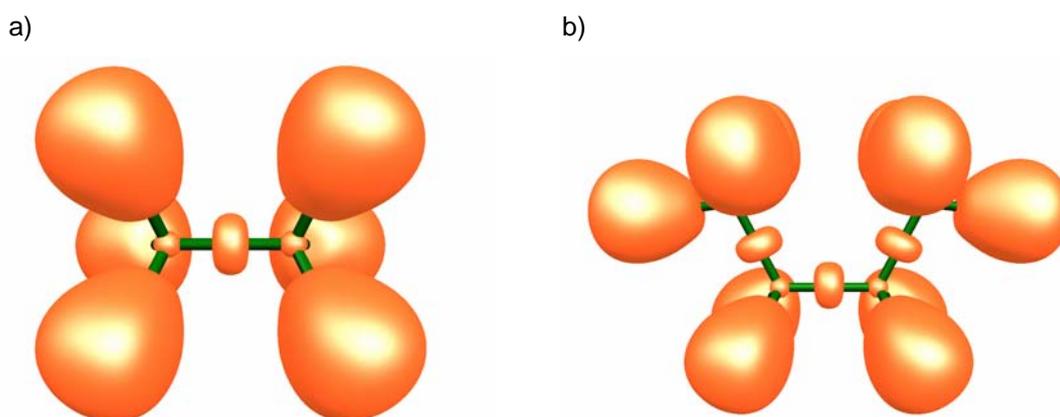


Abbildung 5.4: 3D-Darstellung der ELF in Ethan (a) und Butan (b) durch die Isofläche ELF= 0.85

Im nächsten Schritt wurde die CED in den aus der topologischen Analyse der ELF erhaltenen Bassins integriert. Die Ergebnisse der Integration sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Beiträge, die aufgrund der Symmetrie gleich sind, werden hier nur einmal mit einem entsprechenden Faktor angegeben. Bei den symmetrisch liegenden benachbarten CH-Beiträgen wurde ein Mittelwert berechnet, um den im letzten Kapitel am Beispiel von Methan beschriebenen Fehler auszugleichen. Der größte aufgetretene Fehler dieser Art beträgt $3.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ für Pentan (ca. 12% des davon betroffenen C_{AH} -Bassinbeitrags). Die anhand der Abweichung berechnete Toleranz (definiert im Abschnitt 4.5.2) für die Ergebnisse beträgt $1.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Dies liegt auf jeden Fall niedriger als der Einfluss der besprochenen Effekte.

Die quantitativen Ergebnisse stimmen mit der qualitativen Beschreibung der CED-Verteilung überein. Der größte positive Beitrag stammt vom CC-Bindungs-bassin: Er steigt von $93.89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ bei Ethan auf $216.78 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ bei Pentan. Dieser Zentralbeitrag wird teilweise durch die kleineren negativen Anteile der benachbarten C-Atomrumpfe sowie den CH-Bindungen oder Substituenten (Methylgruppe: CC' , C' , $\text{C}'\text{H}'$ und Ethylgruppe: CC' , C' , $\text{C}'\text{H}'$, CC'' , C'' , $\text{C}''\text{H}''$) kompensiert.

Tabelle 5.2: Die Beiträge der ELF-Lokalisierungsbereiche zur reduzierten Spin-Spin-Kopplungskonstante K ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) für die Reihe Ethan-Pentan. Die Lokalisierungsbereiche sind nach Atomen und Bindungen benannt. Die Beiträge der symmetrisch angeordneten ELF-Bereiche sind als arithmetisches Mittel angegeben.

Bassin	Pentan	Butan	Propan	Ethan	
C_A	-3.45	$2 \times (-2.37)$	0.44	$2 \times (1.40)$	
C_B	-1.46		0.65		
$C_{A'}$	-1.19	$2 \times (-0.84)$	-0.78	-	
$C_{B'}$	-1.06		-		
$C_{A''}$	1.22	-	-		
C_A-H_A	$2 \times (-30.75)$	$4 \times (-24.71)$	$2 \times (-23.25)$		$6 \times (-13.60)$
C_B-H_B	$2 \times (-27.87)$		$2 \times (-16.65)$		
$C_A-C_{A'}(H_A)$	-28.51	$2 \times (-19.04)$	-20.93		
$C_B-C_{B'}(H_B)$	-18.62		-13.24		
$C_{A'}-H_{A'}$	$2 \times (-4.18)$	$4 \times (-5.15)$	$2 \times (-3.07)$	-	
$C_{B'}-H_{B'}$	$2 \times (-6.33)$		-		
$C_{A'}-C_{A''}(H_{A'})$	-1.53	$2 \times (-4.82)$	-3.83		
$C_{B'}-C_{B''}(H_{B'})$	-5.30		-		
$C_{A''}-H_{A''}$	-9.38	-	-		
$C_{A''}-H_{A''}$	$2 \times (2.40)$	-	-		
C_A-C_B	216.78	188.08	138.35	93.89	
Summe	14.04	14.50	14.72	15.09	

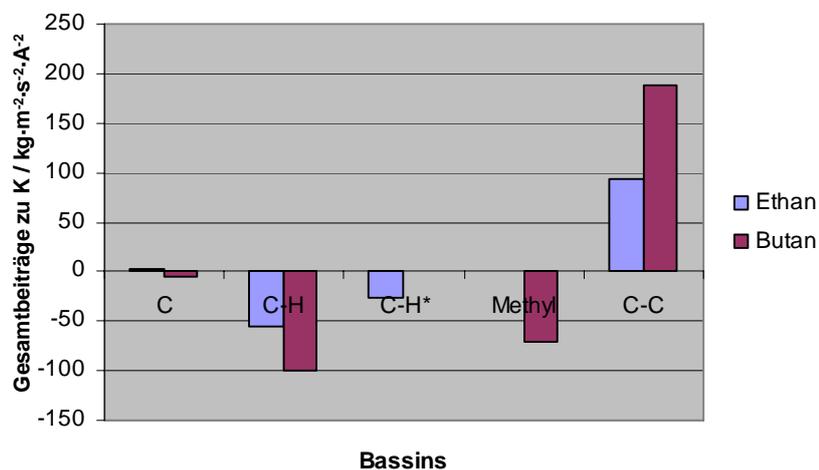


Abbildung 5.5: Gesamtbeiträge zur reduzierten Spin-Spin-Kopplungskonstante K ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) der ELF-Bassins bzw. Molekülteile in Ethan und Butan.

So sind im Ethan sechs CH-Anteile mit jeweils $-13.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ und zwei C-Atomrumpfbeiträge mit jeweils $1.40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ vorhanden. In Abbildung 5.5 sind beide Rumpfbanteile und vier dieser CH-Beiträge addiert. Die anderen zwei (im Diagramm mit CH* gekennzeichnet) bilden eine separate Gruppe, um Ethan mit Butan leichter vergleichen zu können. Hier sind die aufgrund der Symmetrie des Moleküls äquivalenten Beiträge aufsummiert. Die Rumpfbassins liefern in allen betrachteten Molekülen deutlich kleinere Beiträge als die anderen Bereiche: Für Ethan sind es jeweils $1.40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$.

Wie erwähnt, steigt der Zentralbeitrag der CC-Bindung in der Alkanreihe: In Butan ist er fast doppelt so groß wie in Ethan und beträgt $188.08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Die CH-Beiträge in Butan ($-24.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) sind auch nach ihrem Betrag wesentlich höher als in Ethan (im Folgenden ist bei einer nicht genauer spezifizierten Benennung immer der absolute Wert gemeint). Die Methylgruppe leistet einen deutlich höheren Anteil ($-35.00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ pro Gruppe) zur Spin-Spin-Kopplungskonstante als ein CH-Bindungs-bassin in Ethan. Die C-Rümpfe liefern $-2.37 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$, die C'-Atomrümpfe jeweils $-0.84 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$.

Das Ersetzen der H-Atome durch Methylgruppen hat einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der CED im System, was sich auch in den Ergebnissen der quantitativen Analyse in der Erhöhung der Beiträge der CH- und CC-Bassins beobachten lässt. Interessant ist, dass der Effekt ziemlich lokal ist. Wie man in Tabelle 5.2 bei Propan sieht, steigen die C_AH -Beiträge ($-13.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ bei Ethan) auf $-20.93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$, wobei die C_BH -Beiträge sich kaum ändern: Im Propan betragen sie $-16.65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Das führt dazu, dass der zentrale Beitrag sich bei der Verlängerung der C-Kette von Ethan zu Butan um einen sehr ähnlichen Betrag erhöht (um $44.46 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$, wenn das H-Atom beim einem Kohlenstoffatom im Ethan durch eine Methylgruppe ersetzt wird, und um $49.73 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$, wenn das H-Atom beim zweiten C-Atom ersetzt wird).

Die Ethylgruppe im Pentan hat einen ähnlichen Einfluss auf die CED-Verteilung. Der Hauptbeitrag der CC-Bindung erhöht sich im Vergleich zu Butan um $28.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Der Anteil des C_AH -Bassins (der absolute Wert) steigt um $6.04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$. Dies ist nicht mehr so stark wie die Erhöhung des entsprechenden Beitrags im Propan oder Butan.

Die Verteilung der CED im Molekül ändert sich nach dem Einfügen der Methylgruppe auch innerhalb der dadurch entstehenden Ethylgruppe. Es gibt einen großen Unterschied zwischen den CC'-Beiträgen in den Methylgruppen in Propan und Butan

(entsprechend $-20.93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ und $-19.04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$) und in der Ethylgruppe im Pentan ($-28.51 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$).

Generell gilt die Tendenz: Eine Verlängerung der C-Kette in der Reihe Ethan-Pentan bringt eine Erhöhung der absoluten Werte der Beiträge des CC-Bindungsbeckens und allen CH- und CC'-Becken der verlängerten Seite.

5.3 Die CDD

Die Berechnung der CDD für die betrachteten vier Alkanmoleküle zeigt wieder, dass die CDD der CED topologisch sehr ähnlich ist (Abbildung 5.7). Bei der Farbskala werden dieselben Farbkonventionen verwendet wie für die Darstellung der CED in Abbildung 5.2 im letzten Abschnitt. Nur die Amplituden der Funktion in den Bereichen unterscheidet sich von der vorherigen: Für die Darstellung wurde ein anderer Wertebereich der Funktion von -0.45 bis $+0.45 \text{ Bohr}^{-3}$ verwendet (vgl. mit CED: von -1.2 bis $+1.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$). Die CDD spiegelt die gleichen Eigenschaften der Kopplung für die Alkanmoleküle wie die CED wider. Hier spielt der Bindungsbereich zwischen zwei gekoppelten Atomen für die Spin-Spin-Kopplung in der Alkanreihe eine wichtige Rolle. Die Mitwirkung einzelner CH-Bindungen und Substituenten ist schwächer als der CC-Bindung. Die Kernbereiche zeigen eine hohe Amplitude. Die Funktion wechselt allerdings (genauso wie die CED) am Ort des Kerns ihr Vorzeichen, deswegen ist hier mit einem gegenseitigen Kompensationseffekt zu rechnen. Die kontinuierliche Erhöhung der Amplitude der CDD in der Reihe ist ebenfalls deutlich zu erkennen, ebenfalls analog der CED.

Tabelle 5.3: Die Beiträge der ELF-Lokalisierungsbereiche zur CDD für die Reihe Ethan-Pentan. Die Lokalisierungsbereiche sind nach Atomen und Bindungen benannt. Die Beiträge der symmetrisch angeordneten ELF-Bereiche sind als arithmetisches Mittel angegeben.

Bassins	Pentan	Butan	Propan	Ethan
C_A (core)	-0.040	$2 \times (-0.035)$	-0.025	$2 \times (-0.027)$
C_B (core)	-0.028		-0.032	
$C_{A'}$ (core)	-0.008	$2 \times (-0.009)$	-0.009	–
$C_{B'}$ (core)	-0.010		–	
$C_{A''}$ (core)	0.001	–	–	
C_A-H_A	$2 \times (-0.242)$	$4 \times (-0.243)$	$2 \times (-0.267)$	
C_B-H_B	$2 \times (-0.250)$		$2 \times (-0.205)$	
$C_A-C_{A'}(H_A)$	-0.150	$2 \times (-0.117)$	-0.146	
$C_B-C_{B'}(H_B)$	-0.110		-0.174	
$C_{A'}-H_{A'}$	$2 \times (-0.015)$	$4 \times (-0.027)$	$2 \times (-0.014)$	–
$C_{B'}-H_{B'}$	$2 \times (-0.032)$		–	
$C_{A'}-C_{A''}(H^*_{A'})$	-0.014	$2 \times (-0.060)$	-0.059	
$C_{B'}-C_{B''}(H^*_{B'})$	-0.058		–	
$C_{A''}-H^*_{A''}$	-0.109	–	–	
$C_{A''}-H_{A''}$	$2 \times (0.013)$	–	–	
C_A-C_B	1.575	1.527	1.414	1.295

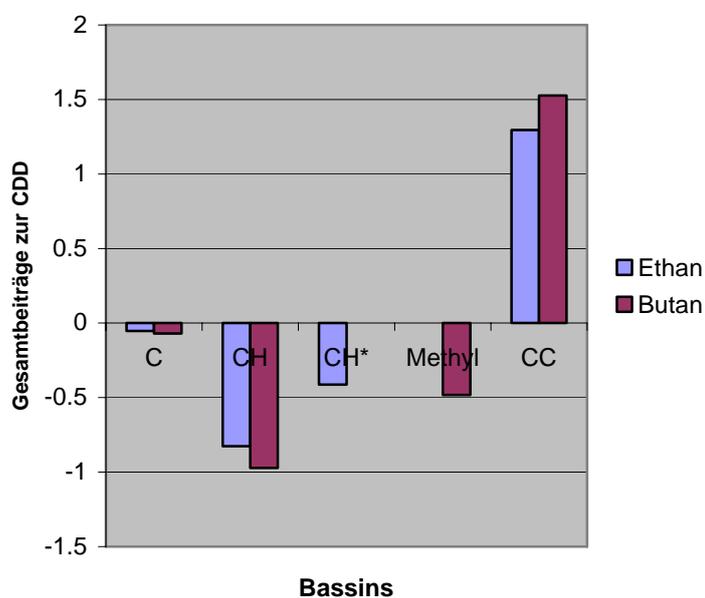
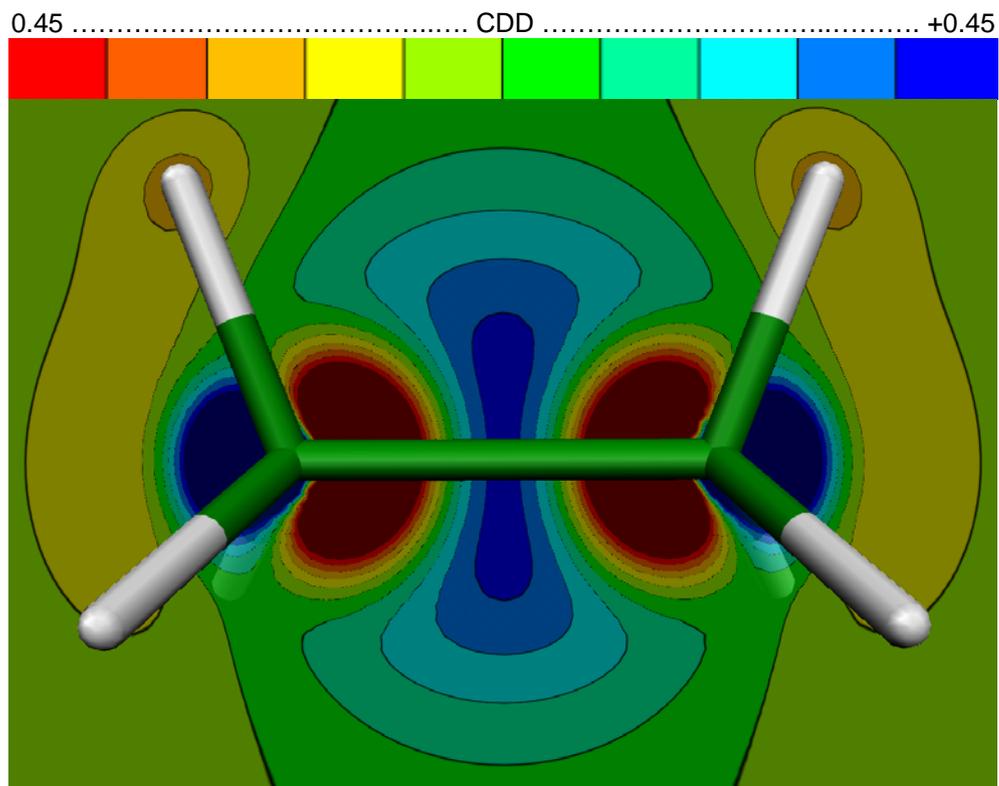


Abbildung 5.6: Gesamtbeiträge zur CDD von den ELF-Bassins bzw. Molekülteile in Ethan und Butan.

a) Ethan



b) Propan

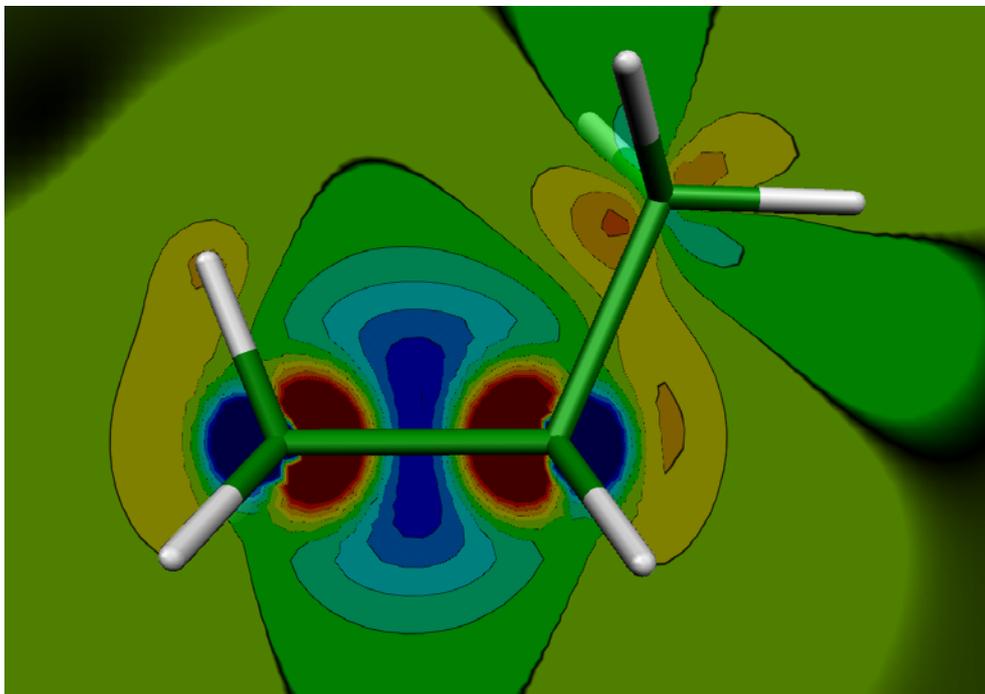
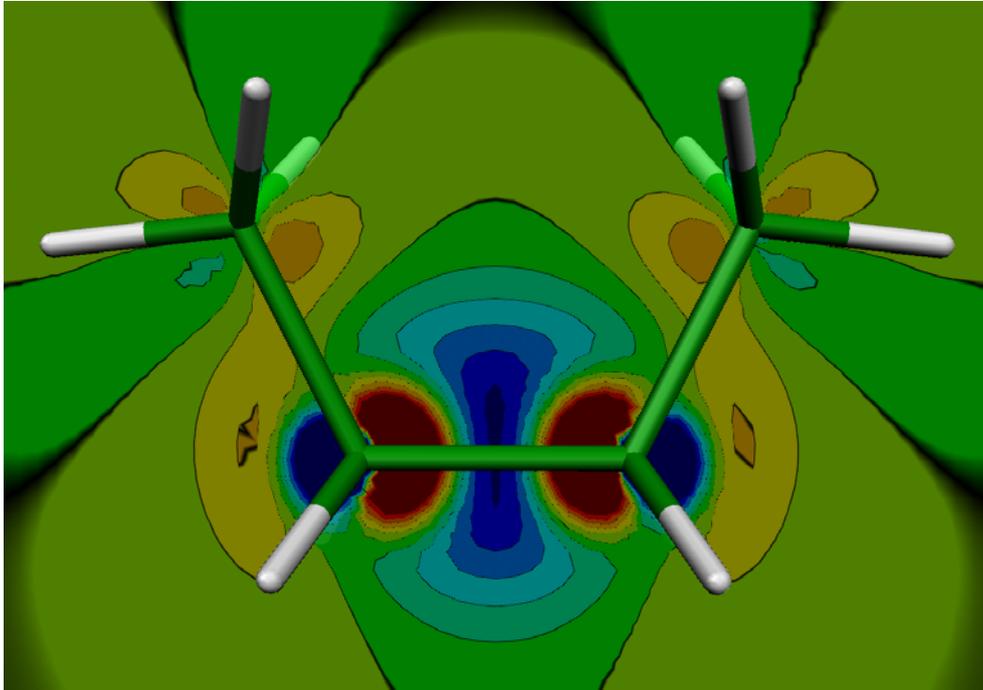


Abbildung 5.7: Die CDD-Verteilung für die CC-Kopplung in der Reihe Ethan-Pentan. Die CDD (Bohr^{-3}) wird durch die Farbskala gezeigt. Ihr Wertebereich ist in Abbildung (a) erklärt.

b) Butan



c) Pentan

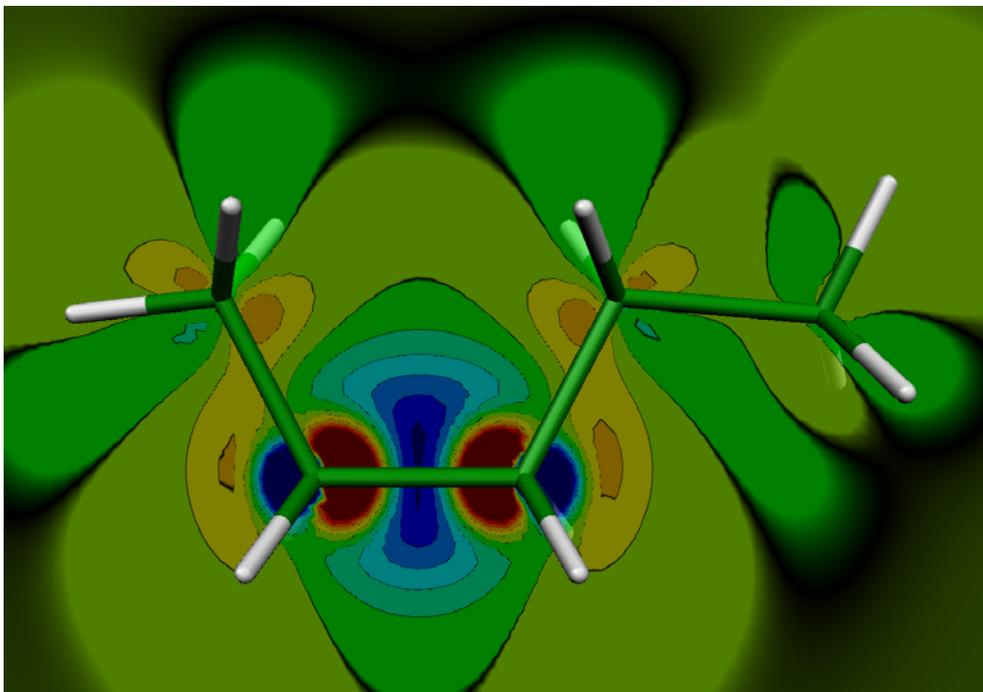


Abbildung 5.7: Fortsetzung

Die Ergebnisse der Integration der CDD in den ELF-Lokalisierungsbereichen in Tabelle 5.3 stimmen wie bei der CED mit der qualitativen Darstellung in Abbildung 5.7 überein. Wie für die CED sind in der Tabelle bei den symmetrisch liegenden benachbarten Bereichen ihre Mittelwerte angegeben. Der größte aufgetretene Fehler beträgt für Pentan als absoluter Wert 0.027 (ca. 11% der betroffenen C_AH-Bassinsbeiträge). Die ermittelte Toleranz der dargestellten Werte beträgt 0.010.

Den Hauptbeitrag liefert wie bei der CED das Bindungsbassin zwischen den gekoppelten C-Atomen. Dieser Beitrag erhöht sich von 1.295 in Ethan auf 1.575 bei Pentan. Genau wie für die CED wird der große positive Zentralbeitrag durch die negativen Anteile der kleineren Bassins (C-Atomrümpfe, CH-Bassins, Methyl- und Ethylgruppen) kompensiert. Für die CDD ist diese Kompensation komplett, sodass die Gesamtsumme der Beiträge im Molekül immer gleich null ist (siehe Kapitel 2).

Obwohl die Veränderungen der Beitragsgrößen für die CDD nicht so stark wie für die CED sind, kann man den Haupteffekt – die Steigerung der Amplitude in der Reihe – anhand der Ergebnisse der topologischen Analyse in Tabelle 5.3 gut sehen (verdeutlicht im Diagramm in Abbildung 5.6).

5.4 Analyse der Beiträge von lokalisierten Molekülorbitalen in ELF-Bassins

Da die CDD ihrer Natur nach eine Differenz der Elektronendichten zweier unterschiedlicher Systemzustände beschreibt, ist es möglich, neben der topologischen Analyse der CDD zusätzlich eine topologische Untersuchung der Beiträge der einzelnen Molekülorbitale durchzuführen. Um die in den letzten zwei Abschnitten beschriebene Umverteilung der Kopplungsdichten in der Alkanreihe genauer zu erforschen, sind die Beiträge von den Boys-lokalisierten Molekülorbitalen [13, 14] (Abbildungen 5.8 und 5.9) in ELF-Bassins für Ethan und Butan analysiert worden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 dargestellt. Die Beiträge sind mit einer Toleranz von 0.02 angegeben (die Toleranz ist in Kapitel 4 definiert).

Die Ergebnisse zeigen, dass selbst die lokalisierten Molekülorbitale im Vergleich zu den ELF-Bassins räumlich „delokalisiert“ sind: Ein LMO liefert CDD-Beiträge in verschiedene

ELF-Lokalisierungsbereiche. Im Folgenden wird der Fokus auf die Beiträge in die CC- und CH- bzw. CC'-Bassins gelegt, weil ihre Rolle für die Spin-Spin-Kopplung am wichtigsten ist. Am höchsten sind die Beiträge zum CC-Bassin. Den größten Anteil liefert, wie erwartet, das CC-LMO. Bei Ethan beträgt es -0.90, für Butan -0.83. Der Beitrag hat sich von Ethan zu Butan um weniger als 1% geändert.

Die nächstgrößeren Beiträge stammen im Butan von den CC'-LMOs (-0.43) und in beiden Molekülen von den CH-LMOs (für beide Moleküle 0.36). Es ist leicht zu erkennen, dass sich die CH-Beiträge in den CC-Bassins im Ethan und im Butan kaum unterscheiden. Im Gegensatz dazu ist aber der CC'-Beitrag im Butan deutlich größer als der CH-Beitrag im Ethan.

Tabelle 5.4: LMO-Beiträge zur CDD in verschiedenen ELF-Bassins in Ethan. Die Spalten entsprechen den LMOs, die Zeilen zeigen die verschiedenen ELF-Bassins.

Orbitale Bassins	1		2						3	Summe aller Orbitalbeitr.
	C _A	C _B	C _A -H _A	C _A -H _A	C _A -H _A	C _B -H _B	C _B -H _B	C _B -H _B	C _A -C _B	
C _A	-0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	-0.12	-0.01
C _B	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	-0.12	-0.01
C _A -H	0.00	0.00	-0.10	-0.10	-0.22	-0.01	0.01	0.01	0.19	-0.22
C _A -H	0.00	0.00	-0.10	-0.22	-0.10	0.01	0.01	-0.01	0.19	-0.22
C _A -H	0.00	0.00	-0.22	-0.10	-0.10	0.01	-0.01	0.01	0.19	-0.22
C _B -H	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01	-0.10	-0.10	-0.22	0.19	-0.22
C _B -H	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.10	-0.22	-0.10	0.19	-0.22
C _B -H	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.01	-0.22	-0.10	-0.10	0.19	-0.22
C _A -C _B	0.01	0.01	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	-0.90	1.28

Tabelle 5.5: LMO-Beträge zur CDD in verschiedenen ELF-Bassins in Butan. Die Spalten entsprechen den LMOs, die Zeilen zeigen die verschiedenen ELF-Bassins.

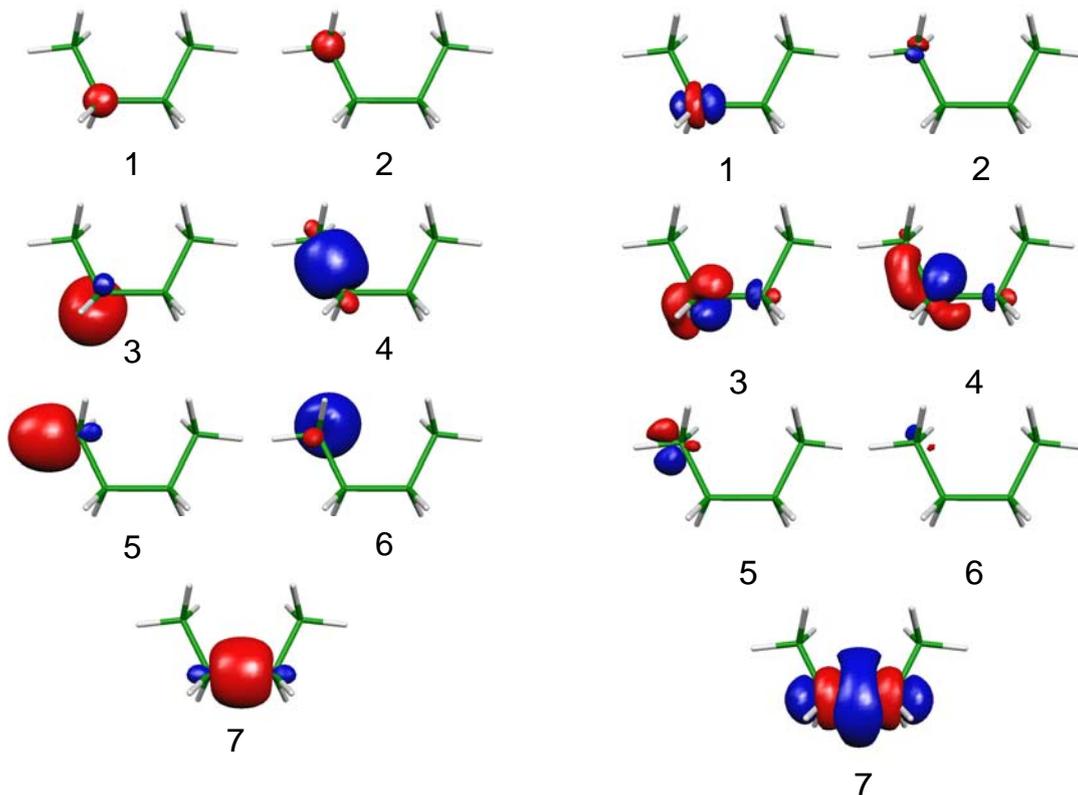
Orbitale Bassins	1		2		3				4		5		6				7		Summe aller Orbitalbeitr.
	C _A	C _B	C _{A'}	C _{B'}	C _A -H _A	C _A -H _A	C _B -H _B	C _B -H _B	C _A -C _{A'}	C _B -C _{B'}	C _A -H* _{A'}	C _B -H* _{B'}	C _A -H _{A'}	C _A -H _{A'}	C _B -H _{B'}	C _B -H _{B'}	C _A -C _B	C _A -C _B	
C _A	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.16	-0.05
C _B	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.16	-0.05
C _{A'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
C _{B'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
C _A -H _A	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.11	-0.26	0.01	-0.01	-0.10	0.00	0.02	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.21	-0.25
C _A -H _A	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.26	-0.11	-0.01	0.01	-0.10	0.00	0.02	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.21	-0.25
C _B -H _B	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.26	-0.11	0.00	-0.10	0.01	0.02	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.21	-0.25
C _B -H _B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.11	-0.26	0.00	-0.10	0.01	0.02	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.21	-0.25
C _A -C _{A'}	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	-0.08	0.01	0.01	0.02	-0.01	0.10	0.00	0.00	-0.06	-0.06	0.00	0.05	0.05	-0.1
C _B -C _{B'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.08	-0.08	-0.01	0.02	0.00	0.10	-0.06	0.00	0.00	-0.06	0.05	0.05	-0.1
C _A -H* _{A'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	-0.15	0.01	-0.06	0.01	0.00	0.04	0.04	0.00	-0.03	-0.06	-0.06
C _B -H* _{B'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	-0.15	0.01	-0.06	0.04	0.00	0.04	0.00	-0.03	-0.06	-0.06
C _A -H _{A'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.00	-0.07	0.00	-0.01	0.02	0.03	0.00	0.07	0.07	-0.01
C _A -H _{A'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-0.01	-0.07	0.00	0.03	0.03	0.02	-0.01	0.07	0.07	-0.02
C _B -H _{B'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.05	0.00	-0.07	0.02	-0.01	0.00	0.03	0.07	0.07	-0.01
C _B -H _{B'}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.01	-0.05	0.00	-0.07	0.03	0.00	-0.01	0.02	0.07	0.07	-0.02
C _A -C _B	0.01	0.01	0.00	0.00	0.36	0.36	0.36	0.36	0.43	0.43	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.83	-0.83	1.55



Ethan: LMOs

Ethan: LMO-Beiträge zur CDD

Abbildung 5.8: Dreidimensionale Darstellung von LMOs (links) und der entsprechenden LMO-Beiträge zur CDD (rechts) in Ethan. LMOs: 1-C; 2-CH; 3-CC. Die Werte der Isoflächen bei der LMO-Darstellung betragen für alle LMOs 0.1 Bohr^{-3} . Isoflächen bei der CDD: Für LMO 1 $\text{CDD}=0.01 \text{ Bohr}^{-3}$, für die anderen $\text{CDD}=0.1 \text{ Bohr}^{-3}$.



Butan: LMOs

Butan: LMO-Beiträge zur CDD

Abbildung 5.9: Die LMOs (links) und die entsprechenden LMO-Beiträge zur CDD (rechts) in Butan. LMOs: 1-C; 2-C'; 3-CH; 4-CC'; 5-C'H*; 6-C'H, 7-CC. Die Werte der LMO-Isoflächen betragen 0.1 . Bei der CDD-Isoflächendarstellung: für LMO 1 beträgt $\text{CDD}=0.01 \text{ Bohr}^{-3}$, für LMO 2 beträgt $\text{CDD}=0.001 \text{ Bohr}^{-3}$, für die übrigen LMOs: $\text{CDD}=0.1 \text{ Bohr}^{-3}$.

CH-Bassins erhalten einen großen zusätzlichen Anteil von den entsprechenden CH-LMOs (Ethan: -0.22, Butan: -0.26) sowie von den benachbarten CH-LMOs (zwei Beiträge von 0.10 in Ethan, und ein Beitrag von 0.11 im Butan). Im Butan ist der Beitrag vom CC'-LMO im CH-Bassin genauso groß wie vom CH-LMO im Ethan 0.10. Sogar die C'H*- und CH-LMOs der Methylgruppe im Butan liefern kleine Beiträge zum CH-Bassin. Zum Beispiel bringt das nächstgelegene C'H*-LMO 0.02. Das CC-LMO steuert für das CH-Bassin auch einen bedeutenden Beitrag bei. Im Ethan beträgt er 0.19 und bei Butan 0.21 pro CH-Bereich.

Das CC'-Bassin im Butan erhält einen Beitrag in Höhe von -0.08 von den benachbarten CH-LMOs. Zum Vergleich: Der Beitrag zum CH-Bassin von LMOs anderer CH-Bindungen beträgt -0.10.

5.5 Mangelnde Transferierbarkeit der Bassinbeiträge in der Alkanreihe durch die Polarisierung der CDD/CED

Die qualitative Untersuchung der Kopplungsdichten durch die zwei- und dreidimensionalen Plots in den Abschnitten 5.2 und 5.3 zeigte, dass die Amplitude beider Funktionen in allen an der CC-Kopplung beteiligten Molekülteilen mit der Verlängerung der C-Kette in der Reihe Ethan-Pentan kontinuierlich steigt. Die quantitative Studie der Kopplungseffekte durch die topologische Analyse der CED/CDD ergab, dass eine solche Polarisierung der Kopplungsdichten zur deutlichen Steigerung der absoluten Werte der Bassinbeiträge der gleichartigen Lokalisierungsbereiche in dieser Alkanreihe führt. Zum Beispiel ist der Beitrag des CC-Lokalisierungsbereiches von einem Molekül zu anderen nicht transferierbar. Die Substituenten sind im Sinne ihrer Beiträge den CH-Bindungen nicht äquivalent, sondern liefern größere Anteile für die CDD oder, im Fall der CED, zur Spin-Spin-Kopplungskonstante.

Die Abbildungen zeigen: Je größer das Molekül ist, desto höher sind die (absoluten) Amplituden der CDD/CED. Das heißt, dass die Elektronendichte durch die FC-Wechselwirkung dann stärker beeinflusst wird, wenn das System geometrisch größer wird und mehr Elektronen enthält. Dies entspricht auch der physikalischen Vorstellung über das

Verhalten der nichtneutralen Teilchen im externen Kraftfeld (in unserem Fall: der Elektronen im durch die Magnetmomente der Kerne induzierten Magnetfeld).

Es erklärt die in den Abschnitten 5.2 und 5.3 beschriebene Erhöhung der Bassinbeiträge vom Ethan zum Pentan. In den Ergebnissen der topologischen Analyse der LMO-Beiträge in Abschnitt 5.4 ist dieser Effekt gut zu sehen. Die Beiträge der CC'-LMOs in das Zentralbassin zwischen den gekoppelten Atomen sind im Butan wesentlich höher als die im Ethan. Für den Effekt spielt es eine große Rolle, dass die LMOs nicht wie die ELF-Bassins lokalisiert sind. Im Gegensatz zu den Lokalisierungsbereichen besitzen die Orbitale keine Grenzen und überlappen miteinander. Theoretisch enthält jedes ELF-Bassin Anteile aller lokalisierten Molekülorbitale: jeweils vom eigenen LMO und außerdem die Anteile der „fremden“ LMOs von anderen Molekülbereichen. Obwohl der Beitrag der „fremden“ LMOs zur Elektronendichte innerhalb eines bestimmten Bassins klein sein sollte, kann die Störung durch die FC-Wechselwirkung dort lokal hoch sein. Dadurch wird der Beitrag zur CDD auch entsprechend erhöht. So liefert im Ethan der Rest der CC'-LMOs im CC-Bassin CDD-Beiträge in Höhe von 0.36. Der Beitrag vom CC'-LMO im Butan (0.43) ist höher als von CH-LMOs in Ethan. Der CDD-Beitrag des CC'-LMOs zu seinem eigenen Bassin wird dafür im absoluten Wert deutlich kleiner (0.02) als der CH-Beitrag im CH-Bassin (-0.10).

Der Hauptgrund für die Steigerung der Beiträge in das CH-Bassin ist vor allem die Erhöhung (des absoluten Wertes) der Beiträge von den CH-LMOs selbst (von -0.22 in Ethan auf -0.26 in Butan). Die LMOs der Methylgruppe liefern Beiträge, die sich zum größten Teil gegenseitig kompensieren. Die LMOs einer Methylgruppe, z.B. C_AH_3 , beeinflussen nur die Bassinbeiträge des zentralen CC-Bereiches und der C_AH -Bassins. Auf die C_BH -Bassins und die andere Methylgruppe C_BH_3 haben sie kaum Auswirkung: Die entsprechenden Bereiche in Tabellen 5.5 sind ziemlich klein. Die Stärke des Effektes nimmt auch mit der Entfernung ab. Dies ist auch in den Abbildungen 5.2 und 5.7 zu sehen. Die Kopplungsdichteverteilung wird von der Methylgruppe nur von einer Seite gestört. Das erklärt die Additivität der Erhöhung des CC-Bassins beim Ersetzen des H-Atoms durch die CH_3 -Gruppe im Ethan und dann bei der weiteren Verlängerung der C-Kette im Propan in Abschnitt 5.2.

5.6 Fazit

Die Analyse der Ergebnisse der Integration von den CDD und CED in den ELF-Lokalisierungsbereichen in der Reihe Ethan-Pentan hat Folgendes gezeigt:

- Alle Bassinbeiträge steigen in ihrem absoluten Wert bei einer Verlängerung der Kohlenstoffkette.
- Die Steigerung kann dadurch erklärt werden, dass in den größeren Molekülen mit mehr Elektronen die Elektronendichte (Energiedichte) durch die magnetischen Momente der Kerne stärker gestört wird als in kleineren. Als Folge sind die Beiträge der ELF-Bassins zur Spin-Spin-Kopplungskonstante in der Reihe homologer Moleküle wie Alkane nicht transferierbar.
- Die Darstellung der Spin-Spin-Kopplung im Hilbertraum durch die Zerlegung in Beiträge lokalisierter Molekülorbitale ist eine deutlich andere als die Darstellung im Realraum durch die Integration der CDD in den ELF-Bassins.

Wir hoffen, dass künftige Untersuchungen weiterer, repräsentativer Modellmoleküle noch mehr zum Verständnis dieses Phänomens beitragen.

6 Through-Bond- und Through-Space- $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Spin-Spin-Kopplung in Tetraphosphan-1,4-Diiden

$[\text{M}(\text{L})_x]_2[\text{P}_4\text{R}_4]$

Wie schon erwähnt, hilft die Visualisierung der Spin-Spin-Kopplungspfade durch die CED und die CDD im Realraum, Kopplungsmechanismen besser zu verstehen. In der weiter unten beschriebenen Studie der Spin-Spin-Kopplung in vier Metall-Tetraphosphan-1,4-Diiden, die von Wolf [1] experimentell untersucht wurden (Synthese, Kristallstrukturanalyse und NMR-Analyse in der Lösung), wurde diese Visualisierungsmethode gemeinsam mit quantenchemischen Berechnungen der Spin-Spin-Kopplungskonstante verwendet [2].

Die von Wolf untersuchten Kristallstrukturen stellen zwei Arten der Koordination von Alkalimetallkationen zu Anionen dar: $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[\text{P}_4\text{Mes}_4]$ und $[\text{Na}(\text{thf})_2]_2[\text{P}_4\text{Mes}_4]$ zeigen die Koordination aller vier Phosphoratome in einer bicyclischen Anordnung (Typ I in Abbildung 6.1); $[\text{Na}(\text{thf})_{2,5}]_2[\text{P}_4\text{Ph}_4]$ und $[\text{Na}(\text{thf})_2]_2[\text{P}_4\text{tBu}_4]$ (Typ II in Abbildung 6.1) sind nur durch die terminalen Phosphoratome des Tetraphosphan-1,4-Diide-Anions koordiniert.

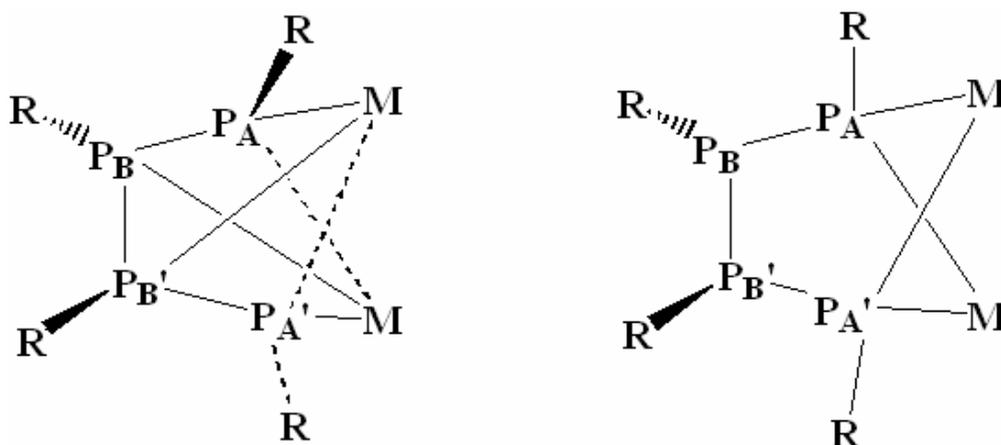


Abbildung 6.1: Zwei verschiedenartige Strukturen des Alkali-Metall-Tetraphosphan-1,4-Diides. Typ I (links) entspricht $[\text{Na}(\text{thf})_2]_2[\text{P}_4\text{Mes}_4]$ und $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[\text{P}_4\text{Mes}_4]$; Typ II (rechts) entspricht $[\text{Na}(\text{thf})_{2,5}]_2[\text{P}_4\text{Ph}_4]$ und $[\text{Na}(\text{thf})_2]_2[\text{P}_4\text{tBu}_4]$.

Beide Strukturklassen zeigen ähnliche chemische Verschiebungen, aber unterschiedliche Spin-Spin-Kopplungskonstanten [1]. Typ I hat eine relativ kleine negative Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J(\text{P}_B, \text{P}_{B'})$, die bei ungefähr -120 Hz liegt. Wesentlich positiver ist $^2J(\text{P}_A, \text{P}_{B'})$, die von +107 bis 120 Hz reicht. $^3J(\text{P}_A, \text{P}_{A'})$ ist sehr klein. Im Gegensatz hierzu weist Typ II eine große negative $^1J(\text{P}_B, \text{P}_{B'})$ mit etwa -310 Hz auf, eine sehr kleine negative $^2J(\text{P}_A, \text{P}_{B'})$ und eine deutlich positive $^3J(\text{P}_A, \text{P}_{A'})$ Spin-Spin-Kopplungskonstante von +200 bis +310 Hz [1]. Einige Spin-Spin-Kopplungen haben eine große Through-Space-Komponente. Die theoretischen Analysen deuten insbesondere auf die Konformationsabhängigkeit der Through-Space-Beiträge über die freien Elektronenpaare am Phosphor hin.

Warum diese Kopplungskonstanten so unterschiedlich sind, ist nicht auf den ersten Blick ersichtlich. Zwei alternative Erklärungen kommen in Frage: Die erste betrachtet die direkte Beteiligung der Kationen im Kopplungspfad [1, 3-5]. Die zweite weist auf die Bedeutung der Anordnung der Kerne in den Anionen hin. Diese Arbeit zeigt durch quantenchemische Berechnungen, dass die zweite Erklärung realistischer ist.

6.1 Berechnungsverfahren

Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden vereinfachte Modellsysteme von uns verwendet, welche aber alle für die Spin-Spin-Kopplung wichtigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften enthielten. Dafür wurden in den Röntgenstrukturen die THF-Moleküle (aus dem Lösungsmittel) bei den Metallkationen abgeschnitten und die organischen Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt, wobei als Bindungslänge die standardisierte P-H-Bindungslänge von 1.43 Å verwendet wurde. Am Ende erhält man die Modellstrukturen $\text{M}_2[\text{P}_4\text{H}_4]$ (M=K, Na), die im Folgenden zum Beispiel als „ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Mes}_4$ “ u.ä. (siehe Tabelle 6.1) bezeichnet werden.

Für alle Strukturparameter wurden die Werte der Röntgenstrukturen [1] übernommen. Der Beitrag der Kationen wurde durch Berechnungen mit freien $\text{P}_4\text{H}_4^{2-}$ -Anionen und mit Punktladungen anstelle der Kationen bestimmt. Die Berechnungen mit den freien Anionen erlauben eine Untersuchung der Abhängigkeit der Spin-Spin-Kopplungskonstante von den strukturellen Parametern wie z.B. dem Diederwinkel $\alpha(\text{P}_A\text{-P}_B\text{-P}_{B'}\text{-P}_{A'})$. α wurde in 10-

Grad-Schritten variiert, während die Diederwinkel $\beta(\text{H}[\text{P}_\text{A}]-\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{B}')$ und $\gamma(\text{H}[\text{P}_\text{B}]-\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}')$ sowie der H-P-P-Bindungswinkel durch die Strukturoptimierung an jeden α -Wert angepasst werden. Die P-P- und P-H-Bindungslänge und der P-P-P-Winkel wurden dagegen mit den Durchschnittswerten $\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}$ 2.170Å, $\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{B}'$ 2.235Å und $\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{B}'$ 105.0° fixiert. Die Optimierung wurde mittels des Programmpakets Gaussian03 [6] unter Verwendung des B3PW91-Dichtefunktionals [7, 8] durchgeführt. Für die Wasserstoffatome wurde der DZP-Basissatz [9] verwendet. Die Phosphoratome wurden durch Pseudopotentiale und mit einem DZP-Basissatz beschrieben [10]. Alle Strukturen sind nur annähernd symmetrisch, mit Ausnahme von "Na₂P₄Ph₄", das aus dem C₂-symmetrischen Teil der Kristallstruktur [1] stammt. Wir verzichten aber auf die kleinen nicht signifikanten Abweichungen in der Symmetrie und zeigen die Spin-Spin-Kopplungskonstanten für eines von zwei „fast“ äquivalenten Atompaaren.

Die Berechnungen der Kopplungskonstanten wurden mit den Programmen Gaussian03 [6] und MAG-ReSpect [11] durchgeführt. Neben dem uns hauptsächlich interessierenden FC-Term ermöglicht Gaussian03 auch die Ermittlung der DSO-, PSO- und SD-Beiträge zur Spin-Spin-Kopplung (siehe Abschnitt 2.3 in Kapitel 2). Die MAG-ReSpect-Berechnungen des FC-Terms basieren auf FPT (Kapitel 2, Abschnitt 2.3). PSO und DSO werden hier analytisch ermittelt, der SD-Term wird außer Acht gelassen. In den Gaussian03-Berechnungen wurden die Austauschkorrelationsfunktionale BP86 [12, 13] oder B3PW91 [7, 8, 14, 15] verwendet, in MAG-ReSpect werden die gleichen Funktionale zusätzlich mit PP86-Gradient-Corrected-Funktional [13, 16] benutzt. Für die Metall-Atome wurden die DZVP-Basissätze [17] und für die P- und H-Atome die IGLO-III-Basissätze von Huzinaga und Kutzelnigg [18, 19] verwendet.

In der SFPT wurde der FC-Term im Hamilton-Operator als finite Störung an P_A-Atomen (am P_B für ¹J(P_B, P_B')) mit dem Störungsparameter $\lambda=0.001$ eingefügt. Um einen möglichen numerischen Fehler zu umgehen, wird ein „EXTRAFINE“-Gitter (siehe Abschnitt 4.3 in Kapitel 4) mit 128 Radialschalen für die Integration verwendet (das entspricht 22000-24000 Punkten pro Atom). Die Gaussian03-Berechnungen wurden unter Verwendung des Keywords „finegrid“ durchgeführt. Testrechnungen welche mit einem feineren Grid durchgeführt wurden, zeigten keine deutliche Verbesserung.

Für die Visualisierung der Spin-Spin-Kopplungspfade mit CED (Kapitel 2, Abschnitt 2.5) benutzen wir die DFPT (Abschnitt 2.3 in Kapitel 2) mit den Störungsparametern $|\lambda_1|=|\lambda_2|=0.01$ an beiden gekoppelten P-Atomen in der MAG-ReSpect-Implementierung [11]. Alle anderen Parameter wurden wie bereits oben beschrieben verwendet. Die CED wird durch das Visualisierungsprogramm Molekel [20, 21] in der Isoflächendarstellung gezeigt. Analog wird die mit TopMoD [22] berechnete ELF (Kapitel 3) mit Molekel abgebildet.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Vergleich von Modellen und Methoden

Tabelle 6.1 zeigt die mit Gaussian03 und ReSpect erhaltenen Ergebnisse für die Beiträge zur Spin-Spin-Kopplungskonstante im $M_2P_4H_4$ -Modellsystem und vergleicht die berechneten Konstanten mit den experimentellen Werten für reale Systeme in einer Lösung. Mit Ausnahme des fehlenden SD-Beitrags in den MAG-ReSpect-Berechnungen zeigen die Ergebnisse mit unterschiedlichen Programmen und Methoden eine gute Übereinstimmung. Der FC-Beitrag dominiert fast in allen Fällen, während der DSO-Term praktisch keine Rolle spielt. Die PSO- und SD-Terme sind zwar kleiner als der FC-Term, aber doch signifikant bei den Short-Range-Kopplungen $J(P_A, P_B)$ und $J(P_B, P_{B'})$. Der PSO-Beitrag hat die gleiche Größe und ist negativ für beide Kopplungen in den Strukturen mit den kleinen Diederwinkeln α (Typ II, “ $Na_2P_4Ph_4$ ” und “ $Na_2P_4tBu_4$ ”), während er in den anderen beiden Molekülen mit einem Winkel α von etwa 75° (Typ I, “ $Na_2P_4Mes_4$ ” und “ $K_2P_4Mes_4$ ”) für $J(P_A, P_B)$ negativer und für $J(P_B, P_{B'})$ sehr klein und positiv ist. SD ist positiv für beide Kopplungen (hat die gleiche Größe für beide Kopplungen der Typ II Strukturen und ist größer für $J(P_B, P_{B'})$ beim Typ I).

Tabelle 6.1: Vergleich der berechneten $J(P,P)$ Spin-Spin-Kopplungskonstanten (Hz) für das $M_2[P_4H_4]$ -Modell von festem $[M(thf)_{12}[P_4R_4]^{6-}]$ mit experimentellen Werten.

Struktur	FC	SD ^d	PSO	DSO	Summe ^e	Expt. ^f
“K₂P₄Mes₄”	¹ J(P _A ,P _B)	+18.1 (-)	-63.2 (-63.3)	+0.2 (+0.2)	-320.6	-328.5(2)
	¹ J(P _B ,P _B)	+36.0 (-)	+4.8 (+4.8)	+0.2 (+0.3)	-91.3	-127.6(2)
α = 75^c	J(P _A ,P _B)	+2.7 (-)	+3.1 (+3.1)	0.0 (0.0)	+127.5	+107.2(1)
	J(P _A ,P _A)	-1.7 (-)	-0.4 (-0.4)	0.0 (0.0)	+4.4	+1.5(2)
“Na₂P₄Me”	¹ J(P _A ,P _B)	+23.1 (-)	-52.8 (-52.9)	+0.2 (+0.2)	-280.8	-309.8(1)
	¹ J(P _B ,P _B)	+38.2 (-)	+4.1 (+4.1)	+0.2 (+0.2)	-58.8	-118.3(1)
α = 73^c	J(P _A ,P _B)	+1.4 (-)	+0.9 (+0.9)	0.0 (0.0)	+130.1	+120.3(1)
	J(P _A ,P _A)	-3.0 (-)	-1.2 (-1.2)	0.0 (0.0)	+4.4	+3.3(1)
“Na₂P₄Ph₄”	¹ J(P _A ,P _B)	+28.3 (-)	-21.5 (-21.5)	+0.2 (+0.2)	-304.1	-323.1(6)
	¹ J(P _B ,P _B)	+30.5 (-)	-15.8 (-15.8)	+0.2 (+0.2)	-323.4	-310.2(6)
α = 32^c	J(P _A ,P _B)	-1.8 (-)	-3.6 (-3.7)	0.0 (0.0)	-20.7	-12.3(6)
	J(P _A ,P _A)	+9.3 (-)	+13.5 (+13.5)	+0.1 (+0.1)	+432.1	+310.6(7)
“Na₂P₄Bu”	¹ J(P _A ,P _B)	+25.3 (-)	-29.7 (-29.7)	+0.2 (+0.2)	-253.4	-341.1(2)
	¹ J(P _B ,P _B)	+27.2 (-)	-10.6 (-10.6)	+0.2 (+0.2)	-300.1	-305.5(2)
α = 9^c	J(P _A ,P _B)	-0.4 (-)	-2.3 (-2.3)	0.0 (0.0)	-11.2	-12.6(1)
	J(P _A ,P _A)	+5.8 (-)	+6.6 (+6.6)	+0.1 (+0.1)	+246.3	+200.9(2)

^a “K₂P₄Mes₄” entspricht dem K₂P₄H₄-Modell, das aus dem [K(thf)₃]₂[P₄Mes₄]-Molekül abgeleitet wurde. Analog bezeichnet “Na₂P₄Me” das Na₂P₄H₄-Molekül, das [Na(thf)₂]₂[P₄Mes₄] modelliert, “Na₂P₄Ph₄” ist Na₂P₄H₄ und entspricht [Na(thf)_{2,5}]₂[P₄Ph₄] und “Na₂P₄Bu” ist Na₂P₄H₄, konstruiert aus [Na(thf)₂]₂[P₄Bu₄]. Die Strukturparameter wurden von [1] übernommen. ^b Gaussian03- und entsprechende ReSpect-MAG-Ergebnisse (in Klammern), berechnet mit B3PW91/IGLO-III. ^c Diederwinkel α (P_A-P_B-P_A) in Grad. ^d SD-Term ist in ReSpect-MAG nicht verfügbar. ^e Die Summe aller Beiträge ist nur für die Gaussian03-Ergebnisse angegeben. ^f Ref. [1].

Tabelle 6.2: Abhängigkeit des FC-Beitrags zur Spin-Spin-Kopplungskonstante (Hz) vom Austauschkorrelationsfunktional und dem Molekül-Modell^[9].

Funktional:	Kopplung	BP86	PP86	B3PW91			Exp. ^e
		Komplex ^b	Komplex ^b	Komplex ^b	freies Anion ^c	+Punkt-ladungen ^d	
"K ₂ P ₄ Mes ₄ "	¹ J(P _A ,P _B)	-294.2	-319.6	-275.9	-291.8	-251.4	-328.5(2)
	¹ J(P _B ,P _{B'})	-152.9	-170.1	-132.2	-97.6	-100.2	-127.6(2)
	J(P _A ,P _{B'})	+121.1	+123.2	+122.6	+171.6	+114.7	+107.2(1)
	J(P _A ,P _{A'})	+5.7	+5.2	+6.7	+3.4	+4.0	+1.5(2)
"Na ₂ P ₄ Mes ₄ "	¹ J(P _A ,P _B)	-269.1	-292.1	-252.1	-298.1	-220.2	-309.8(1)
	¹ J(P _B ,P _{B'})	-114.4	-131.4	-101.4	-78.1	-71.8	-118.3(1)
	J(P _A ,P _{B'})	+128.0	+136.1	+126.3	+181.7	+119.3	+120.3(1)
	J(P _A ,P _{A'})	+5.7	+3.6	+8.8	+6.1	+5.6	+3.3(1)
"Na ₂ P ₄ Ph ₄ "	¹ J(P _A ,P _B)	-338.5	-361.9	-311.8	-344.3	-309.1	-323.1(6)
	¹ J(P _B ,P _{B'})	-360.0	-376.4	-339.0	-322.0	-339.4	-310.2(6)
	J(P _A ,P _{B'})	-10.3	-11.5	-15.2	-27.9	-20.6	-12.3(6)
	J(P _A ,P _{A'})	+431.8	+468.3	+409.9	+213.1	+446.8	+310.6(7)
"Na ₂ P ₄ tBu"	¹ J(P _A ,P _B)	-270.4	-293.2	-250.0	-322.5	-241.1	-341.1(2)
	¹ J(P _B ,P _{B'})	-344.7	-361.0	-317.9	-263.8	-312.2	-305.5(2)
	J(P _A ,P _{B'})	-4.6	-3.0	-8.8	-0.9	-15.7	-12.6(1)
	J(P _A ,P _{A'})	+223.4	+219.9	+236.0	+133.5	+254.9	+200.9(2)

^a Siehe Fußnote zur Tabelle 6.1. SFPT-Ergebnisse mit MAG-ReSpect. [b] M₂P₄H₄-Modelle. ^c Metall-Kationen sind durch positive Punktladungen (Z=+1) ersetzt. ^e Siehe Ref. [1].

In Tabelle 6.1 sieht man, dass bei einer wesentlichen Vereinfachung des Gasphasen-Modells die gute Übereinstimmung der berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit experimentellen Ergebnissen für beide Systeme des Typs I gleich bleibt. Die Abweichungen vom Experiment liegen in allen Fällen unter 35 Hz, außer für $J(P_B, P_{B'})$ in “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Mes}_4$ ”, welche nach der Addition des positiven SD-Beitrags um 60 Hz größer wird. Für den Typ II ist die Übereinstimmung noch annehmbar, aber die Diskrepanz zum Experiment beträgt +130 Hz für $J(P_A, P_{A'})$ in “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ” und +90 Hz für $J(P_A, P_B)$ in “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{tBu}_4$ ”. Die Wechselwirkung der Gegenionen in diesen Fällen ist groß und die Entfernung des Lösungsmittels vom Kation in unserem Modell kann eine wesentliche Approximation sein. Allerdings reproduziert auch diese Vereinfachung die wesentlichen Differenzen in den Kopplungskonstanten zwischen den Systemen der Typen I und II. Dies gilt auch, wenn wir nur die FC-Kopplung betrachten. Das erlaubt uns, die Analyse nur auf die FC-Kopplung zu fokussieren. Da die SFPT-Ergebnisse von ReSpect mit den CPKS-Werten von Gaussian03 sehr gut übereinstimmen (Tabelle 6.1), verwenden wir hauptsächlich die ersteren für die Analyse. Tabelle 6.2 demonstriert den Einfluss des Austauschkorrelationsfunktionals und der weiteren Vereinfachungen der Modell-Systeme auf den FC-Term. Es ist bekannt, dass die Spin-Spin-Kopplungskonstante in DFT-Berechnungen besonders vom verwendeten Funktional abhängt [23]. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Differenzen nicht so gravierend sind, um die hier besprochenen Effekte zu beeinflussen. Alle wesentlichen Unterschiede in den für uns interessanten $J(P_A, P_{A'})$ -, $J(P_A, P_{B'})$ - und $J(P_B, P_{B'})$ -Kopplungskonstanten lassen sich mit allen Funktionalen reproduzieren. Im Folgenden werden deshalb nur die mit B3PW91 berechneten Ergebnisse besprochen.

Das Ersetzen der Metall-Kationen durch Punktladungen führt zu einer weiteren Abweichung von 30-40 Hz für die größte Kopplung. Die Haupttendenzen sind aber trotzdem noch zu erkennen (Tabelle 6.2). Das komplette Entfernen der Gegenionen ist dagegen eine extreme Vereinfachung, die stärkere Diskrepanzen hervorruft. Diese zeigen sich am besten bei den $J(P_A, P_{A'})$ -Kopplungskonstanten der Typ-II-Systeme “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ” und “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{tBu}_4$ ”, die durch das Entfernen der Kationen um 200 Hz bzw. 100 Hz reduziert werden. Die kleinen $J(P_A, P_{A'})$ -Kopplungen in den Typ-I-Systemen werden nicht stark beeinflusst (bei Betrachtung der absoluten Werte, prozentualen Änderungen können hoch sein). Dies spiegelt die stärkere Wechselwirkung zwischen den Kationen und den

terminalen Phosphoratomen in den Anionen der Systeme des zweiten Typs (Abbildung 6.1) wider. Um das zu überprüfen, wurden die NPA-Ladungen für die unterschiedlichen Orientierungen des $M_2P_4H_4$ -Modells berechnet (Tabelle 6.3). In der Reihe “ $K_2P_4Mes_4$ ”-“ $Na_2P_4Mes_4$ ”-“ $Na_2P_4Ph_4$ ”-“ $Na_2P_4tBu_4$ ” steigt die Ladungsübertragung zum Metallkation. Bemerkenswert ist, dass die Delokalisierung der negativen Ladung von den terminalen P_A -Atomen (den formalen Trägern der negativen Ladung) zu den zentralen P_B -Atomen (und zu den mit ihnen verbundenen Wasserstoffatomen) bei Typ I stärker ausgeprägt ist als bei Typ-II-Systemen. Das entspricht auch näherungsweise der „Bindungstopologie“, wie sie in Abbildung 6.1 gezeigt wird. Die Wechselwirkungen zwischen Metallkationen und P_A -Atomen sind in den Typ II-Strukturen stärker und haben einen größeren Einfluss auf die Spin-Spin-Kopplungen der Kationen. Das bedeutet, dass die Rolle der Kationen für die Kopplung in den Strukturen in manchen Fällen signifikant sein kann und dieser Effekt elektrostatischer Natur ist. Aber auch die freien Anionen reproduzieren die relevanten besprochenen strukturellen Abhängigkeiten. Die Kopplungskonstanten hängen in besonderer Weise vom Diederwinkel $\alpha = d(P_A-P_B-P_B'-P_{A'})$ ab und sind somit hauptsächlich durch die geometrische Struktur in Lösung oder im Festkörper bestimmt. Die Ergebnisse unserer Berechnungen mit den Strukturparametern der Festkörperstrukturen bilden alle signifikanten Tendenzen für $J(P_A, P_{B'})$, $J(P_B, P_{B'})$, und $J(P_A, P_{A'})$ in NMR-Experimenten in Lösung ab. Dass die Strukturen in Lösung ähnlich denen im Festkörper sind, weist, wie schon vermutet wurde [1, 24], auf Kontaktionen-Paare in der Lösung hin. Die Struktur mit dem Diederwinkel α bei 0° (*syn*-periplanare Anordnung, Typ II) liefert einen großen negativen $J(P_B, P_{B'})$ -Wert (ca. -300 Hz), einen sehr kleinen positiven $J(P_A, P_{B'})$ -Wert und einen relativ großen, positiven $J(P_A, P_{A'})$ -Wert (von ca. +200 bis +300 Hz). Bei der Struktur mit einem Winkel α von 75° (Typ I) ist die Konstante $J(P_B, P_{B'})$ weniger negativ (ca. -125 Hz), $J(P_A, P_{B'})$ ist positiv und liegt bei 100 Hz und $J(P_A, P_{A'})$ ist sehr klein. Wir vermeiden es hier, Bezeichnungen wie $^2J(P_A, P_{B'})$ oder $^3J(P_A, P_{A'})$ zu benutzen, weil beide Kopplungen spürbare Through-Space-Anteile enthalten (siehe unten). Nur die Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J(P_A, P_B)$ ist mehr oder weniger von der Geometrie der Moleküle unabhängig: Für alle Systeme liegt sie im Bereich zwischen -310 und -340 Hz.

Tabelle 6.3: NPA-Ladungen für verschiedene strukturelle Anordnungen des $M_2P_4H_4$ -Modellkomplexes^[a]

Structure Atom:	M	P _A	P _B	H(P _A)	H(P _B)
“K ₂ P ₄ Mes ₄ ”	+0.887	-0.671	-0.139	-0.045	-0.034
“Na ₂ P ₄ Mes ₄ ”	+0.847	-0.678	-0.114	-0.025	-0.016
“Na ₂ P ₄ Ph ₄ ”	+0.831	-0.810	-0.018	+0.012	-0.051
“Na ₂ P ₄ tBu ₄ ”	+0.825	-0.789	-0.014	+0.016	-0.037

[a] B3PW91/IGLO-III (DZVP-Basis für M). Mittelwerte für fast symmetrisch äquivalente Positionen.

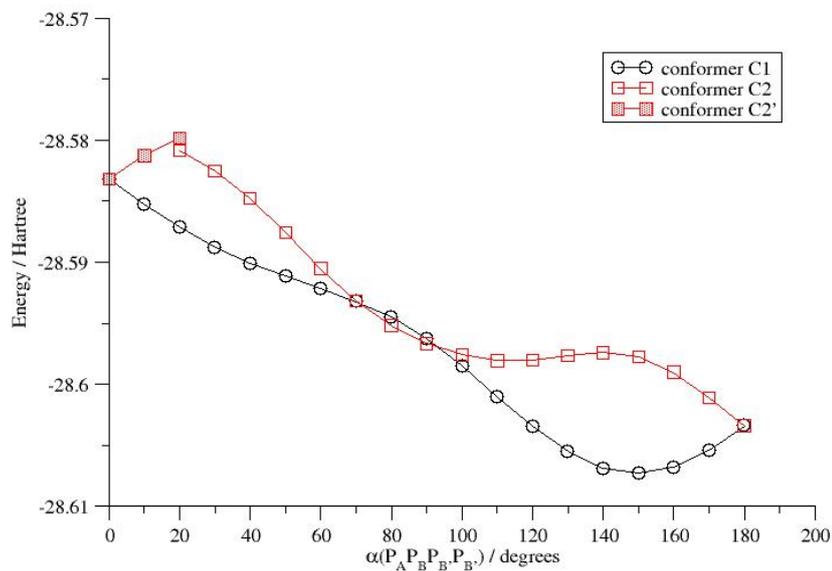
6.2.2 Untersuchungen zum Einfluss der Konformation

Wie oben gezeigt, sind wichtige strukturelle Effekte in der Spin-Spin-Kopplung auch im freien Anion $P_4H_4^{2-}$ (Tabelle 6.2) zu sehen. Daher könnte man das freie Anionenmodell für weitere Untersuchungen der Konformationsabhängigkeit der Kopplung verwenden. Wir führten eine Reihe von Berechnungen durch, bei denen der Winkel α in Schritten von 10° verändert wurde, β und γ wurden nicht fixiert und durch Strukturoptimierungen angepasst. Die Energien für die jeweiligen Strukturen sind in Abbildung 6.2a gezeigt. Abhängig davon, welches Vorzeichen für α am Anfang gewählt wurde, ergeben sich zwei unterschiedliche Konformationen: der Konformer C1 und der Konformer C2.

C1 entspricht den negativen Werten von α im R,R-Enantiomer. Das S,S-Enantiomer mit positiven α weist aber die gleichen Energien und die gleichen Kopplungskonstanten auf. Bei positiven α -Werten im R,R-Isomer wurde der andere C2-Konformer betrachtet. Dabei beobachtet man einen Anstieg der Energie (Abbildung 6.2a) und in der Spin-Spin-Kopplungskonstante (siehe unten) bei $\alpha=20^\circ$.

Abbildung 6.2b zeigt die Ergebnisse der Scans von β bei fixierten α -Winkeln (mit $\alpha=0^\circ$, 10° , 20° , 30°), dabei ist die Änderung der Konformationspräferenz zu sehen. Während α steigt, löst sich das erste Minimum (von uns C2' genannt, β bei -140°) auf und es entwickelt sich kontinuierlich das zweite Minimum (C2, β bei -100°). Bei der Kurve mit $\alpha=20^\circ$ ist die Energie für C2 niedriger als für den ersten Konformer und bei $\alpha=30^\circ$ verschwindet das erste Minimum komplett.

a)



b)

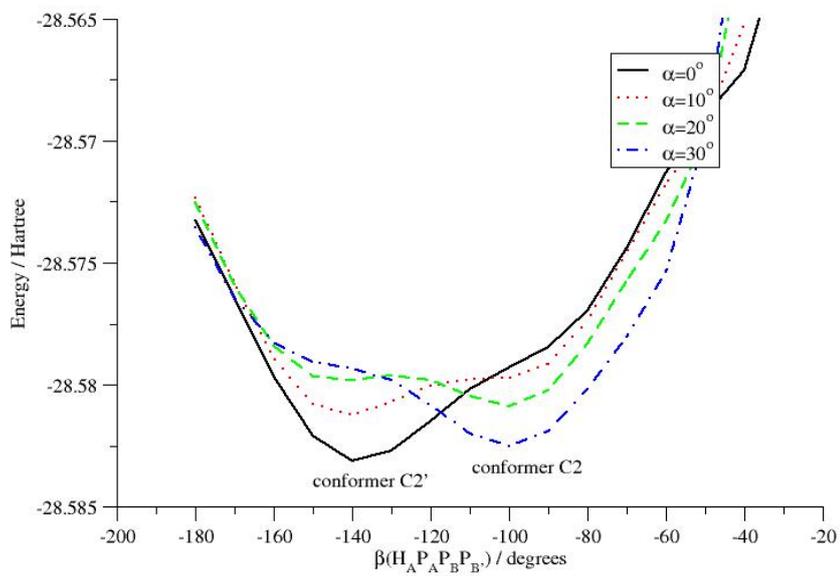


Abbildung 6.2: Entwicklung der Konformationsenergie des $P_4H_4^{2-}$ -Anions. a) Funktion in Abhängigkeit vom Diederwinkel $\alpha = d(P_A-P_B-P_B'-P_A')$. b) Minimum in $\beta = d(H[P_A]-P_A-P_B-P_B')$ für $\alpha = 20^\circ$. Die Bindungslänge und die übrigen Winkel wurden fixiert.

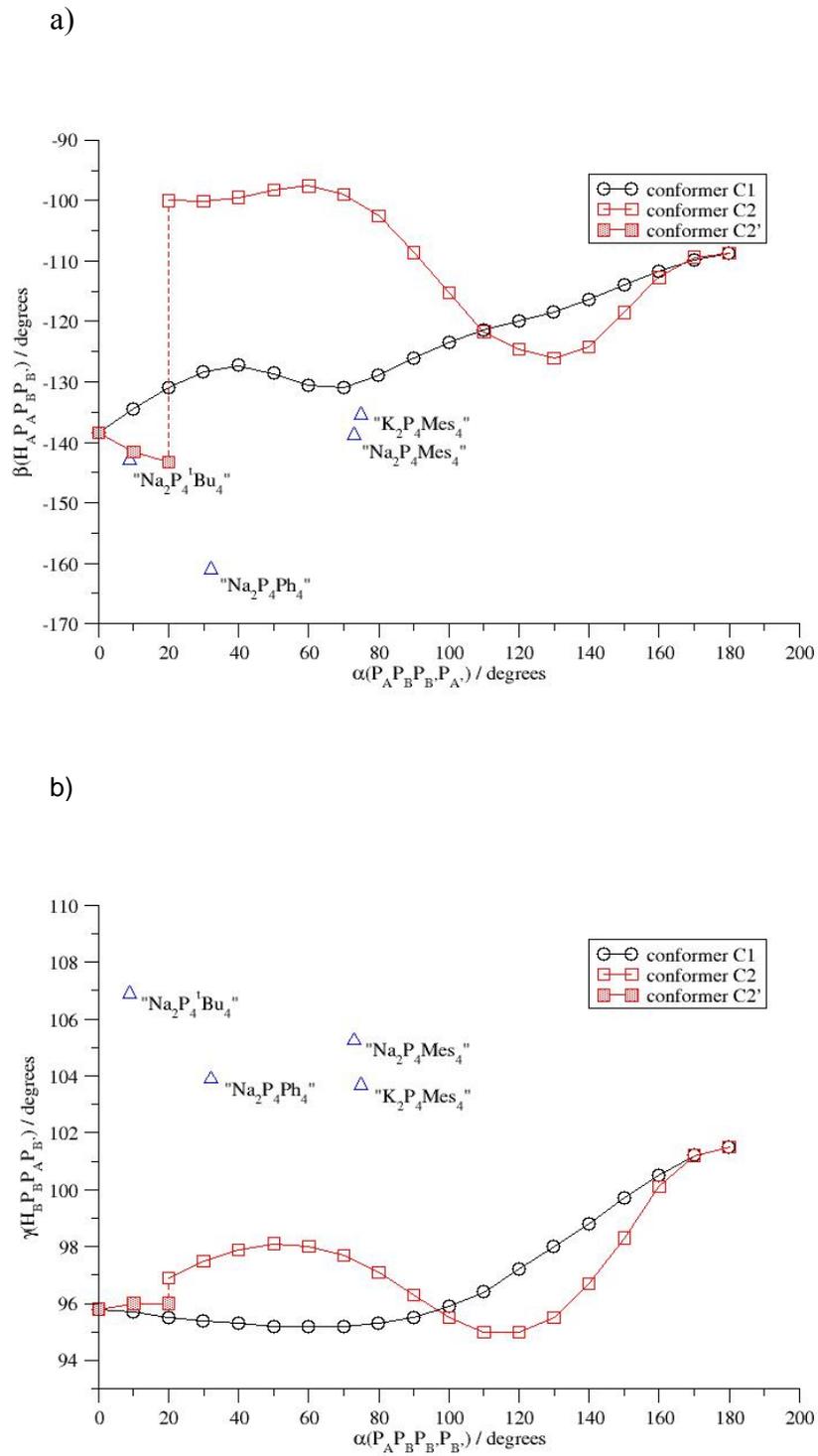


Abbildung 6.3: Abhängigkeit unterschiedlicher Diederwinkel untereinander

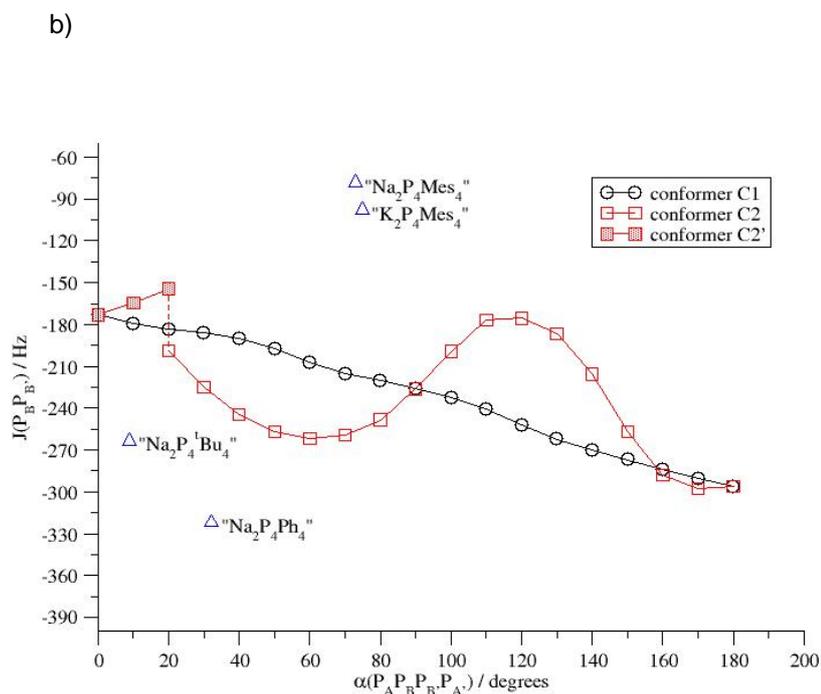
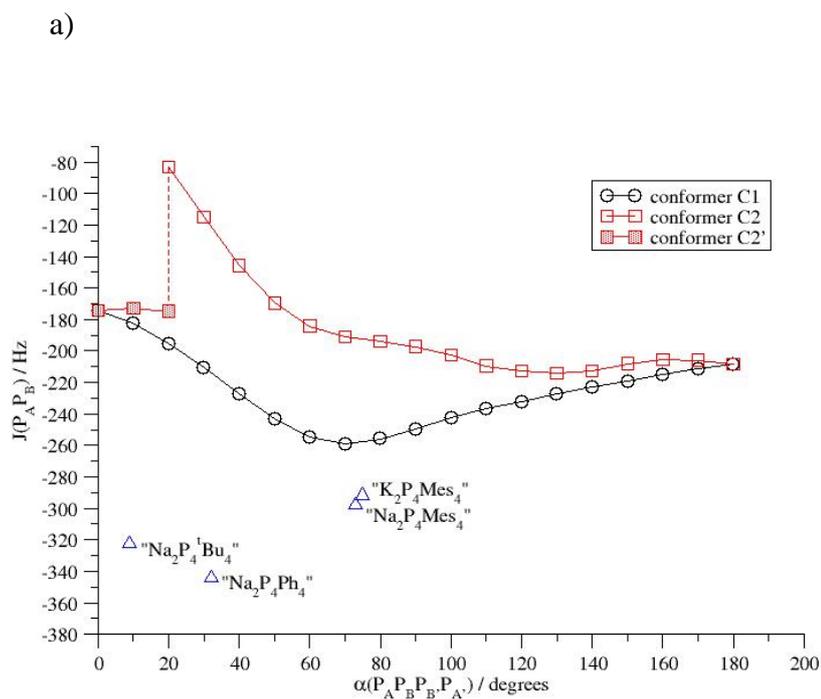
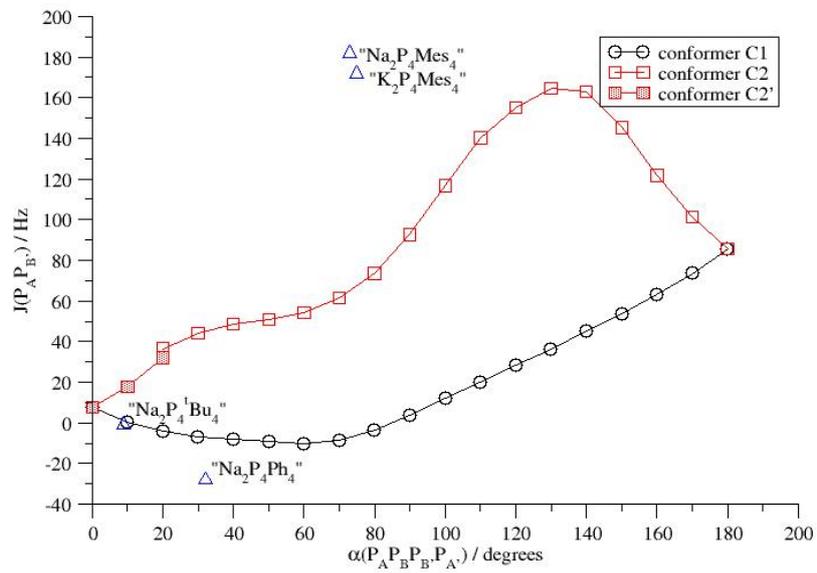


Abbildung 6.4: Berechnete Karplus-Kurven für die P-P-Kopplungskonstante in Abhängigkeit vom Diederwinkel α (P_A - P_B - P_B - $P_{A'}$). Kreise und Quadrate zeigen die Ergebnisse für die teilloptimierten freien Anionen $P_4H_4^{2-}$. Dreiecke zeigen die experimentellen Strukturen. a) $J(P_A, P_B)$; b) $J(P_B, P_{B'})$; c) $J(P_A, P_{B'})$; d) $J(P_A, P_{A'})$.

c)



d)

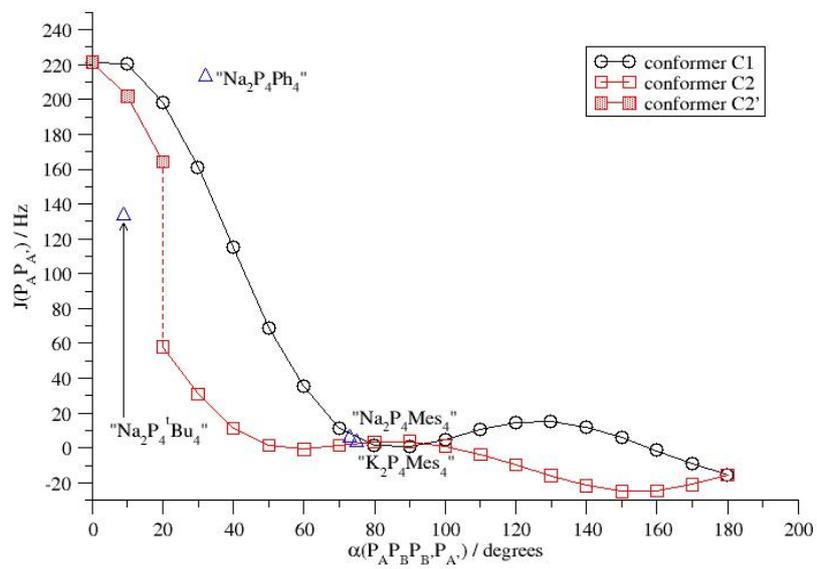


Abbildung 6.4: Fortsetzung

Die Werte von β und γ als Funktionen von α sind in Abbildung 6.3 a und b dargestellt. Zum Vergleich sind hier auch die experimentellen Werte der vier Strukturen abgebildet. In Abbildung 6.3a zeigen drei von vier Strukturen die β -Werte für die C2'- ("Na₂P₄tBu₄") oder C1-Konformationskurve ("Na₂P₄Mes₄" und "K₂P₄Mes₄"), wobei der experimentelle β -Diederwinkel für "Na₂P₄Ph₄" viel negativer ist als z.B. für die berechneten Werte der beiden Kurven. Die experimentellen γ -Werte liegen etwa 10° höher als die der entsprechenden berechneten Strukturen. Der Grund dieser Abweichungen zwischen den berechneten Konformationskurven für das kleine P₄H₄²⁻-Modell und den experimentellen Ergebnissen sind hauptsächlich auf sterische Effekte der organischen Substituenten sowie auf Umgebungseffekte bei den „realen Systemen“ zurückzuführen. Außerdem werden die Spin-Spin-Kopplungskonstanten durch die Unterschiede in der Struktur beeinflusst, wie im Folgenden erläutert wird.

Die Karplus-Kurven von α (Abbildung 6.4) zeigen relativ kleine Veränderungen für $J(P_A, P_B)$, hauptsächlich im Bereich von -180 bis -280 Hz (Abbildung 6.4a ; unter $\alpha=40^\circ$ ist die C2-Kurve wahrscheinlich kein realistisches Modell). Normalerweise würde man für die Einbindungskopplung eine stärkere Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Diederwinkel erwarten. Genauso wie für $J(P_A, P_B)$ befinden sich die Werte von $J(P_B, P_B')$ zwischen -150 und -300 Hz (Abbildung 6.4b). Die experimentellen Werte für $J(P_A, P_B)$ (siehe die Ergebnisse für die freien Anionen in Tabelle 6.2) liegen im Vergleich zu den Kurven deutlich höher, bedingt durch die größeren Werte von γ . Die $J(P_B, P_B')$ -Kopplungen der "experimentellen" Konformationen zeigen entweder etwas zu negative Werte für Typ II oder etwas zu positive für Typ I.

Die $J(P_A, P_B')$ -Kopplung in Abbildung 6.4c demonstriert nicht nur für α sondern auch für β eine sehr starke Abhängigkeit von der Konformation. Die experimentellen Strukturen liegen entweder ganz nah an der C1-Kurve (Typ II, "Na₂P₄tBu₄" und "Na₂P₄Ph₄") oder weichen sehr stark in die positive Richtung ab (Type II, "Na₂P₄Mes₄" and "K₂P₄Mes₄"). Wie es scheint, ist $J(P_A, P_B')$ für kleine α -Winkel generell gering und hängt nicht sehr stark von der Substituentenkonformation ab. Für größere α -Winkel spielt diese Konformation (in dem Fall höchstwahrscheinlich γ ; zum Vergleichen Abbildung 6.4b) eine größere Rolle. Die $J(P_A, P_A')$ -Kopplung (Abbildung 6.4d) zeigt wesentliche Abweichungen für kleine α -Werte, sinkt aber schnell im Bereich bei 0 Hz (α über 40°) und bleibt relativ konstant für

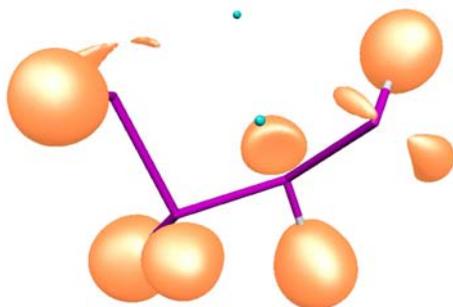
größere α -Werte. Die experimentellen Werte für Typ I (“Na₂P₄Mes₄” und “K₂P₄Mes₄”) sind hier sehr klein und werden durch die Varianz in β und γ nicht stark beeinflusst. Im Gegensatz dazu ist die Kopplung für “Na₂P₄tBu₄” zu schwach und für die Struktur “Na₂P₄Ph₄” liegen die Werte stark über der Kurve des Konformers C1 (Abbildung 6.4d). Diese Ergebnisse zeigen die entscheidende Rolle der Strukturen von P₄R₄²⁻ für die Spin-Spin-Kopplung, wobei der Diedewinkel α des Phosphorgerüsts das wichtigste Strukturmerkmal ist. Die Substituentenkonformationen beeinflussen die Kopplung auch durch die β - und γ -Diederwinkel. Die Unterschiede in der Bindungstopologie der Typen I und II (Abbildung 6.1) sind nur indirekt von Bedeutung. Ihre Einwirkung auf die Kopplung basiert hauptsächlich auf der von ihnen bedingten Konformation der Anionen zusammen mit sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten. Genauso ist die elektrostatische Wechselwirkung der Metallkationen für den vorherrschenden FC-Mechanismus der Spin-Spin-Kopplung nur von nebensächlicher Bedeutung (siehe $J(P_A, P_{A'})$ beim Typ II, Tabelle 6.2).

6.2.3 ELF-Analysen

Um die oben beschriebenen Effekte genauer zu untersuchen, führten wir eine weitere Analyse mit den Realraumfunktionen durch. Die Plots der ELF in Abbildung 6.5 zeigen unter anderem die Lokalisierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen. Wir nehmen an, dass die relative Position der beiden freien Elektronenpaare am P_A und am P_{B'} eine wichtige Rolle für die Konformationsabhängigkeit von $J(P_A, P_{B'})$ durch die Through-Space-Wechselwirkung zwischen den drei Elektronenpaaren spielt (siehe [25, 26], Kapitel 3). Die relative Orientierung der freien Elektronenpaare an P_B und P_{B'} kann eine Auswirkung auf den Through-Space-Teil der Spin-Spin-Kopplung $J(P_B, P_{B'})$ haben. Genauso könnten die relativen Positionen der vier freien Elektronenpaare an P_A und P_{A'} die Konformationsabhängigkeit der Through-Space-Komponente $J(P_A, P_{A'})$ bestimmen. Diese Vermutungen passen sehr gut zu den Ergebnissen. In der „gauche“-Konformation der “Na₂P₄Mes₄”-Struktur ($\alpha = 73^\circ$) sind die Positionen P_A- und P_{A'}-Elektronenpaare ungünstig für die Through-Space-Wechselwirkung, die für P_A und P_{B'} möglich ist. In der fast syn-periplanaren “Na₂P₄Ph₄”-Struktur ($\alpha = 32^\circ$) ist das Bild umgekehrt: Die freien

Elektronenpaare sind günstig für die $P_A-P_{B'}$ - und ungünstig für die $P_A-P_{A'}$ -Kopplung orientiert (Abbildung 6.5).

a)



b)

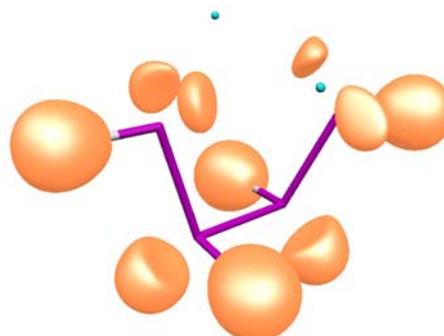


Abbildung 6.5: Isoflächen-Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF= 0.9406). a) “Na₂P₄Mes”. b) “Na₂P₄Ph₄”.

Das stimmt gut mit den experimentellen und den berechneten Ergebnissen überein: mit der großen $J(P_A, P_{B'})$ und der kleinen $J(P_A, P_{A'})$ für die “Na₂P₄Mes₄”-Struktur sowie mit der kleinen $J(P_A, P_{B'})$ und der großen $J(P_A, P_{A'})$ für die “Na₂P₄Ph₄”-Struktur (Tabelle 6.2). Die syn-periplanare Orientierung von zwei freien Elektronenpaaren an P_B und $P_{B'}$ in den Typ-II-Strukturen (Abbildung 6.5b) können zu signifikanten Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden freien Elektronenpaaren für $J(P_B, P_{B'})$ führen, während die zwei Paare eine schlechte räumliche Überlappung bei den Typ-I-Strukturen aufweisen. Als Folge ist für die Typ-II-Systeme die B, B' -Kopplung deutlich negativer (Tabelle 6.2).

6.2.4 Visualisierung der Kopplungspfade mit CED

Um einen zusätzlichen Nachweis für diese Interpretation durch den Through-Space-Beitrag zur Kopplungskonstante zu erhalten, führten wir die Analyse mit der Kopplungsenergiedichte (CED) durch (Kapitel 2, Abschnitt 2.5).

Konsistent mit der Interpretation der ELF-Visualisierung bestätigen die CED-Isoflächen-Abbildungen für $J(P_A, P_{B'})$, $J(P_A, P_{A'})$, und $J(P_B, P_{B'})$ in Abbildung 6.6 die Erklärung durch die Through-Space-Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Phosphor-Elektronenpaaren für $J(P_A, P_{A'})$ in der “Na₂P₄Ph₄”-Struktur (Abbildung 6.6d, $\alpha = 32^\circ$) und

für $J(P_A, P_{B'})$ in der “ $Na_2P_4Mes_4$ ”-Struktur (Abbildung 6.6a, $\alpha = 73^\circ$). Die CED für $J(P_A, P_{A'})$ in der syn-periplanaren “ $Na_2P_4Ph_4$ ”-Struktur in Abbildung 6.6d ist vergleichbar mit dem Plot für ein organisches cis-Bisphosphin (Fig. 3 in [25]), bei dem ein signifikanter Through-Space-Beitrag zu $J(P, P)$ festgestellt wurde. Wenn für die graphische Darstellung die gleichen CED-Isflächen für die „ungünstigen“ Konformationen ($J(P_A, P_{A'})$ in der “ $Na_2P_4Mes_4$ ”-Struktur – Abbildung 6.6c und $J(P_A, P_{B'})$ in der “ $Na_2P_4Ph_4$ ”-Struktur – Abbildung 6.6b), gewählt wurden, sind die CED-Peaks sehr klein entsprechend den niedrigen Kopplungskonstanten in diesen Fällen. In Abbildung 6.7a erlaubt die Verwendung der kleineren Werte der CED für die Isoflächen-Darstellung es auch, die schwach ausgeprägten Through-Space-Pfade zu beobachten (vgl. Abbildung 6.7c). Die restlichen sehr kleinen Spin-Spin-Kopplungskonstanten können als eine Kombination von kleinen Through-Space- und ebenso kleinen Through-Bond-Beiträgen betrachtet werden. Für Abbildung 6.7b wurden die größeren Werte der Isoflächen verwendet, um die Oszillationen der CED für den syn-periplanaren Fall von Abbildung 6.6d darzustellen. Diese Visualisierung lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Through-Space-Kopplung grundsätzlich dominiert, der Through-Bond-Beitrag ist aber im Fall der 3J -Kopplung für $J(P_A, P_{A'})$ nicht zu vernachlässigen ist.

Die CED-Isflächen für $J(P_B, P_{B'})$ sind in Abbildung 6.6e für die “ $Na_2P_4Mes_4$ ”-Struktur (Typ I) und in Abbildung 6.6f für die “ $Na_2P_4Ph_4$ ”-Struktur (Type II) dargestellt. In beiden Fällen sind der positive Through-Bond-Beitrag (blaue Isofläche) und der negative Through-Space-Beitrag (rote Isofläche) deutlich zu sehen. Für das syn-periplanare Arrangement der Phosphor-Elektronenpaare im Typ II (vgl. Abbildung 6.5b) wird der negative Beitrag deutlich bedeutender und das führt zu einer negativeren Kopplungskonstante (Abbildung 6.6f, Tabelle 6.2).

Die Analyse durch Visualisierung der ELF und der CED erlaubt es, die strukturellen Abhängigkeiten der Spin-Spin-Kopplungskonstanten $J(P_A, P_{A'})$, $J(P_A, P_{B'})$ und $J(P_B, P_{B'})$ durch die Abhängigkeit der Through-Space-Wechselwirkung von der relativen Position der Phosphor-Elektronenpaare zu erklären.

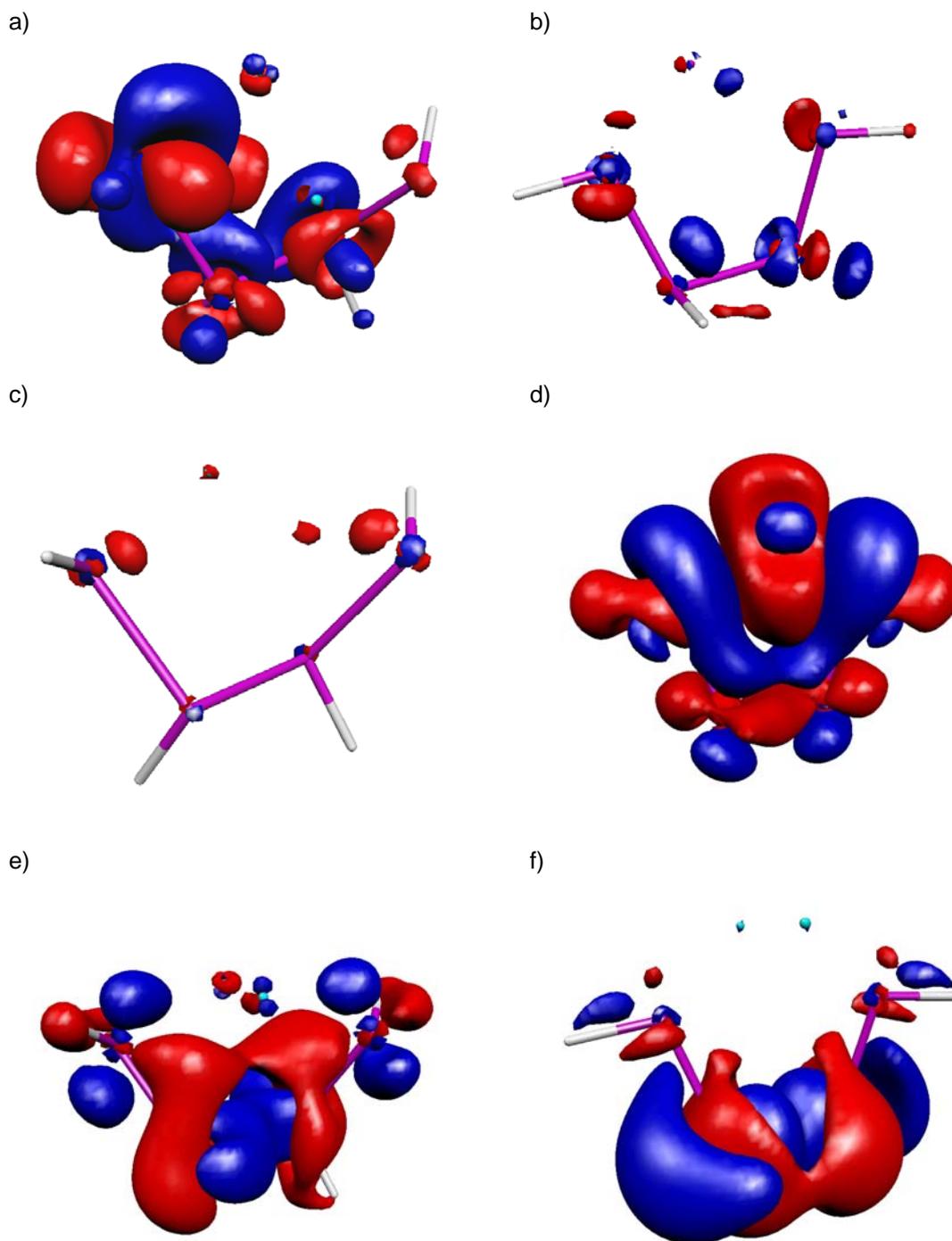


Abbildung 6.6: Isoflächen-Darstellung der Kopplungsenergiedichte (CED, blaue und rote Flächen zeigen positive bzw. negative CED). a) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Mes}$ ”, $J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ (CED= ± 1.0). b) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ”, $J(\text{P}_A, \text{P}_B)$ (CED= ± 1.0). c) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Mes}$ ”, $J(\text{P}_A, \text{P}_{A'})$ (CED= ± 0.5). d) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ”, $J(\text{P}_A, \text{P}_{A'})$ (CED= ± 0.5). e) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Mes}_4$ ”, $J(\text{P}_B, \text{P}_B')$ (CED= ± 1.0) f) “ ${}^{\text{Na}}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ”, $J(\text{P}_B, \text{P}_B')$ (CED= ± 1.0).

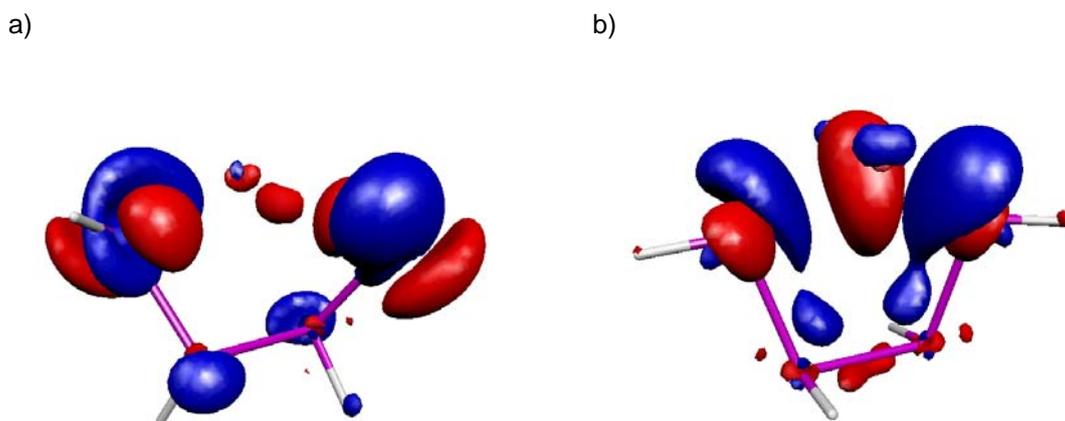


Abbildung 6.7: Weitere CED-Isoflächen-Abbildungen für $J(P_A, P_{A'})$ (blaue und rote Flächen zeigen positive bzw. negative CED). a) “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Mes}$ ”, $J(P_A, P_{A'})$ (CED= ± 0.1). b) “ $\text{Na}_2\text{P}_4\text{Ph}_4$ ”, $J(P_A, P_{A'})$ (CED= ± 2.5).

6.3 Fazit

In dieser Studie wurde anhand eines experimentellen Beispiels für vier Alkali-Metall-Tetraphosphane-1,4-Diide als Grundlage für die quantenchemischen Berechnungen Folgendes gezeigt:

- Die Strukturen, bestehend aus Kontaktionenpaaren und Alkali-Metallkationen sowie $\text{P}_4\text{R}_4^{2-}$, sind tatsächlich in der Lösung vorhanden. Dafür spricht die gute Übereinstimmung zwischen der auf Basis der experimentellen Strukturen berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstante $J(P,P)$ und den NMR-Ergebnissen in Lösung.
- Der Einfluss der Metallkationen auf die $J(P,P)$ -Kopplung ist hauptsächlich strukturell, weil die Anionenkonformation zum Teil durch die Wechselwirkung mit den Kationen bestimmt wird. Der elektrostatische Einfluss der Kationen ist zwar zu berücksichtigen, spielt aber eine untergeordnete Rolle. Ein Beitrag zu den untersuchten Kopplungen durch die kovalente P-M-Bindung wurde nicht festgestellt. Das Ergebnis gilt auch für die anderen Kontakt-Ionenpaar-Orientierungen. Die gleichen Argumente gelten auch für die Spin-Spin-Kopplung der Wasserstoffbindungen [27-29].

-
- Die Konformationsabhängigkeit von $J(P_B, P_{B'})$, $J(P_A, P_{B'})$ und $J(P_A, P_{A'})$ lässt sich durch Through-Space-Kopplung erklären. Sie wird durch die relative Orientierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen bestimmt. Dies wurde graphisch mit Hilfe der Realraumfunktionen CED und ELF gezeigt. Unseres Wissens nach ist dies für die Oligophosphane und Oligophosphanide die erste klare Bestätigung der bisherigen stillschweigenden Annahme [30-32], dass die freien Elektronenpaare am Phosphor in die Spin-Spin-Kopplung einbezogen sind.

Literaturverzeichnis

Einleitung

- [1] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.
- [2] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2574.
- [3] D. L. Beveridge, in *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation* (Ed.: G. A. Segal), Plenum Press, New York, **1977**, 163.
- [4] O. L. Malkina, in *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications* (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, 305.
- [5] C. J. Jameson, A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5684.
- [6] A. Soncini, P. Lazzeretti, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7165.
- [7] O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Angew. Chem.* **2003**, 42, 4335.
- [8] J. Kowalewski, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1982**, 12.
- [9] R. H. Contreas, J. C. Facelli, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, 27, 255.
- [10] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1*, Pergamon, Oxford, **1967**.
- [11] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [12] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [13] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit.* **1997**, 31, 110.
- [14] A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuss, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 185.
- [15] M. Kaupp, A. Patrakov, R. Reviakine, O. L. Malkina, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2773.
- [16] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, A. V. Arbouznikov, M. Kaupp, B. Schimmelpfennig, I. Malkin, M. Repinský, S. Komorovský, P. Hrobarik, E. Malkin, T. Helgaker, K. Ruud, MAG-ReSpect (Version 2.1), **2007**.

Kapitel 1

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., **1996**.
- [2] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.
- [3] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.
- [4] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [6] E. W. Weisstein, *Euler-Lagrange Differential Equation*, MathWorld--A Wolfram Web Resource.
- [7] L. H. Thomas, *Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [8] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.* **1927**, 6, A1133.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [10] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev. B* **1951**, 81, 385.
- [12] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [15] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 1665.
- [16] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800.
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [19] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1053.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [23] J. Harris, *Phys. Rev. A* **1984**, 29, 1648.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [25] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [26] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.

- [27] M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 251.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
- [29] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6264.
- [30] R. T. Sharp, G. K. Horton, *Phys. Rev.* **1953**, 90, 317.
- [31] J. D. Talman, W. F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **1976**, 14, 36.
- [32] A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 8.
- [33] J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. J. Ernzerhof, *Chem. Phys.* **2003**, 118, 1068.
- [34] H. Bahmann, A. Rodenberg, A. V. Arbuznikov, M. J. Kaupp, *Chem. Phys.* **2007**, 126, 011103.
- [35] A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 440, 160.
- [36] A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 442, 496.

Kapitel 2

- [1] L. D. Landau, E. M. Lifshits, *Course of Theoretical Physics. Vol. III. Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory*, **1958**.
- [2] D.L.Beveridge, in *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation* (Ed.: G. A. Segal), Plenum Press, New York, **1977**, 163.
- [3] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, Heidelberg, **1989**.
- [4] J. Kowalewski, *Progr. NMR Spectroscopy* **1977**, 11.
- [5] J. Kowalewski, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1982**, 12.
- [6] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, **1994**.
- [7] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, A. V. Arbouznikov, M. Kaupp, B. Schimmelpfennig, I. Malkin, M. Repinský, S. Komorovský, P. Hrobarik, E. Malkin, T. Helgaker, K. Ruud, MAG-ReSpect (Version 2.1), **2007**.
- [8] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 221, 91.
- [9] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, in *Density Functional Calculations, Vol. 1* (Eds.: P. P. Politzer, J. M. Seminario), Elsevier, **1995**.

-
- [10] J. Kowalewski, A. Laaksonen, B. Roos, P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2896.
- [11] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5320.
- [12] G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1986**, *107*, 417.
- [13] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293.
- [14] T. Helgaker, M. Pecul, in *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications* (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, 305.
- [15] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- [16] V. Sychrovsky, J. Gräfenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.
- [17] R. Reviakine, Dissertation, Slovak Academy of Sciences (Bratislava), **2002**.
- [18] S. A. Perera, H. Sekino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2186.
- [19] J. Geertsen, J. Oddershede, G. E. Scuseria, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1987**, *21*, 475.
- [20] O. L. Malkina, *Unpublished results, DFT with Perdew-86 exchange-correlation functional, IGLO-III basis set.*
- [21] E. Duval, S. Koide, *Phys. Lett.* **1964**, *8*, 314.
- [22] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- [23] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1.
- [24] O. L. Malkina, in *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications* (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, 305.
- [25] O. L. Malkina, D. R. Salahub, V. G. Malkin, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8793.
- [26] S. J. Wilkens, W. M. Westler, J. L. Markley, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12026.
- [27] C. J. Jameson, A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5684.
- [28] A. Sconcini, P. Lazzeretti, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7165.
- [29] L. Malkina Olga, G. Malkin Vladimir, *Angew. Chem. (International ed. in English)* **2003**, *42*, 4335.
- [30] M. Kaupp, M. Buehl, V. G. Malkin, Editors, *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, **2004**.

- [31] D. R. Davis, R. P. Lutz, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 246.
[32] M. Barfield, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1.
[33] R. H. Contreras, J. E. Peralta, *Prog. NMR. Spectrosc.* **2000**, *37*, 321.

Kapitel 3

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
[2] C. J. Jameson, A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5684.
[3] T. Keith, R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 185.
[4] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., **1996**.
[5] G. M. Fichtenholz, *Differential- und Integralrechnung*, Harri Deutsch, **2000**.
[6] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TOPMOD package, Universite Pierre et Marie Curie, **1997**.
[7] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
[8] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit.* **1997**, *31*, 110.
[9] A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuss, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 185.
[10] A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, *27*, 585.
[11] A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 1915.
[12] C. F. v. Weizsäcker, *Z. Phys.* **1935**, *96*, 431.
[13] Y. Tal, R. F. W. Bader, *Int. J. Quant. Chem* **1978**, *12*, 153.
[14] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892.
[15] K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4956
[16] H. Schmider, R. P. Sagar, V. H. Smith, Jr., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8627.
[17] H. L. Schmider, A. D. Becke, *J. Mol. Struct.* **2000**, *527*, 51.

Kapitel 4

- [1] D. R. Davis, R. P. Lutz, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 246.
- [2] M. Barfield, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1.
- [3] R. H. Contreras, J. E. Peralta, *Prog. NMR. Spectrosc.* **2000**, 37, 321.
- [4] O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42, 4335.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., K. N. K. T. Vreven, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [6] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TOPMOD package, Universite Pierre et Marie Curie, **1997**.
- [7] M. Kohout, DGBAS 3.0, Dresden, **2005**.
- [8] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892.
- [9] C. J. Jameson, A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5684.
- [10] L. Malkina Olga, G. Malkin Vladimir, *Angew. Chem.* **2003**, 42, 4335.
- [11] D. R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarsky, I. Papai, A. St-Amant, J. Ushio, in *Density Functional Methods in Chemistry* (Eds.: J. Labanowsky, J. Andzelm), Springer: New York, **1991**.
- [12] A. St-Amant, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 387.

-
- [13] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, in *Density Functional Calculations, Vol. 1* (Eds.: P. P. Politzer, J. M. Seminario), Elsevier, **1995**.
- [14] J. M. Perez-Jorda, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6520.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [16] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [18] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [20] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 23* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [21] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions*, University of Alberta (Edmonton), **1971**.
- [22] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.0, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000**.
- [23] J. O. Friedrich, R. E. Wasylishen, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3707.
- [24] D.L.Beveridge, in *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation* (Ed.: G. A. Segal), Plenum Press, New York, **1977**, 163.

Kapitel 5

- [1] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, A. V. Arbouznikov, M. Kaupp, B. Schimmelpfennig, I. Malkin, M. Repinský, S. Komorovský, P. Hrobarik, E. Malkin, T. Helgaker, K. Ruud, MAG-ReSpect (Version 2.1), **2007**.
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [3] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 23* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [4] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions*, University of Alberta (Edmonton), **1971**.

-
- [5] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.0, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000**.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., K. N. K. T. Vreven, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785
- [8] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [10] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [11] D.L.Beveridge, in *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation* (Ed.: G. A. Segal), Plenum Press, New York, **1977**, 163.
- [12] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit.* **1997**, *31*, 110.
- [13] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*.
- [14] S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* (Ed.: P. O. Löwdin), Academic, New York, **1966**, pp. 253.

Kapitel 6

- [1] R. Wolf, A. Schisler, P. Lönnecke, C. Jones, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3277.
- [2] M. Kaupp, A. Patrakov, R. Reviakine, O. L. Malkina, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2773.
- [3] M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 743.
- [4] M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2307.
- [5] M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1073.
- [6] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., K. N. K. T. Vreven, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [8] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [9] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [10] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [11] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, A. V. Arbouznikov, M. Kaupp, B. Schimmelpfennig, I. Malkin, M. Repinský, S. Komorovský, P. Hrobarik, E. Malkin, T. Helgaker, K. Ruud, MAG-ReSpect (Version 2.1), **2007**.

-
- [12] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [13] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [14] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91* (Eds.: P. Ziesche, H. Eschring), Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671.
- [16] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800.
- [17] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 560.
- [18] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 23 (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [19] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [20] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.0, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000**.
- [21] S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, 54, 766.
- [22] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TOPMOD package, Université Pierre et Marie Curie, **1997**.
- [23] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub, in *Density Functional Calculations*, Vol. 1 (Eds.: P. P. Politzer, J. M. Seminario), Elsevier, **1995**.
- [24] D. K. M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 227.
- [25] O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Angew. Chem.* **2003**, 42, 4335.
- [26] O. L. Malkina, in *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications* (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, pp. 305.
- [27] J. E. Del Bene, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6820.
- [28] D. L. Bryce, R. E. Wasylishen, *J. Mol. Struct.* **2002**, 602-603, 463.
- [29] W. D. Arnold, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12835.
- [30] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 499, 89.
- [31] M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 847.

-
- [32] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, W. Hoenle, H. Borrmann, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1564.

Zusammenfassung

Aussagekräftige Interpretationen für NMR Spin-Spin-Kopplungskonstanten zu finden, ist eine große Herausforderung. Dafür wurden in den letzten Jahren mehrere Ansätze entwickelt, die sich in zwei Klassen unterteilen lassen: Die erste basiert auf der Zerlegung der Konstante in Beiträge verschiedener Arten von Molekülorbitalen, die andere beruht auf der Darstellung der Konstante als dreidimensionales Integral der ortsabhängigen Kopplungsenergiedichte. Letztere Eigenschaftsdichte ist eine Realraumfunktion und hat deshalb gegenüber Orbital-basierten Methoden den Vorteil der Invarianz bezüglich unitärer Transformationen der Basis (Kapitel 2).

Die vorliegende Arbeit basiert auf einem von Olga Malkina und Vladimir Malkin vorgeschlagenen Ansatz zur Visualisierung der Spin-Spin-Kopplung mit Hilfe der von ihnen eingeführten Realraumfunktionen Kopplungsenergiedichte (coupling energy density, CED) und Kopplungsdeformationsdichte (coupling deformation density, CDD). In erster Linie wurde hier, ausgehend von diesen Funktionen, eine quantitative Analysenmethode für die Pfade der Spin-Spin-Kopplung entwickelt, in das quantenchemische Programmpaket MAG-ReSpect implementiert und anhand der Spin-Spin-Kopplung in N_2 und CH_4 getestet. Die Methode wurde nachfolgend zur Untersuchung der Eigenschaften von Kopplungsdichten am Beispiel von Alkanen validiert. Außerdem wurden die CED und CDD zur Studie der $J(^{31}P, ^{31}P)$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten und ihrer Konformationsabhängigkeit in Tetraphosphan-1,4-Diiden $[M(L)_x]_2[P_4R_4]$ eingesetzt.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten quantitativen Analyse der Spin-Spin-Kopplung im Realraum, ihrer Implementierung in MAG-ReSpect sowie der numerischen Randbedingungen der Methode beschäftigt sich Kapitel 4. Der Ansatz basiert auf der Integration der CED und CDD in den chemisch relevanten Bereichen der Moleküle (Bassins), die freien Elektronenpaaren, Bindungen und Atomrümpfen entsprechen. Die Bassins werden durch die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (electron localization function, ELF) definiert. Zur Validierung der Methode dienten zunächst die beiden kleinen Testmoleküle N_2 und CH_4 . Die Ergebnisse zeigen, dass die Genauigkeit der Raumaufteilung stark durch das verwendete orthogonale äquidistante

Gitter begrenzt wird. Insbesondere die Größe der Box und die Schrittweite des Gitters spielen eine wichtige Rolle. Die dadurch auftretenden Fehler sind aber deutlich kleiner als die Bassinbeiträge selbst. Es ist möglich, die Fehler quantitativ abzuschätzen, zu minimieren und unter Kontrolle zu halten. Bei der Analyse ist zu beachten, dass die CDD und insbesondere die CED eine komplexere Topologie als die ELF aufweisen. Sie nehmen innerhalb eines Lokalisierungsbereiches sowohl positive als auch negative Werte an, die sich bei der Integration über ein Bassin gegenseitig kompensieren. Deshalb ist der Beitrag eines Lokalisierungsbereichs kleiner als die durchschnittlichen absoluten Werte der CDD oder CED innerhalb desselben Bereiches. Die Bassinbeiträge insgesamt können ebenfalls positive oder negative Werte annehmen. Ihre Aufsummierung ergibt im Fall von CDD immer null, für die CED ergibt sich der Wert der reduzierten Spin-Spin-Kopplungskonstante.

In Kapitel 5 wurde die $^1J(C,C)$ -Kopplung in der Reihe der n -Alkane von Ethan bis Pentan mit der in Kapitel 4 vorgestellten Methode analysiert. Insbesondere sollte hier die Transferierbarkeit der lokalen Beiträge untersucht werden. Daher wurden die Alkane als gut lokalisierte Systeme herangezogen. Die Kopplungskonstanten innerhalb der Reihe variieren nur schwach, weil sich die chemische Umgebung der gekoppelten Kohlenstoffatome kaum ändert. Diese Moleküle sind daher ein gutes Beispiel, um die Eigenschaften der Kopplungsdichten, wie ihre Reorganisation durch Substituenteneffekte, und die Transferierbarkeit der Bassinbeiträge zu untersuchen. Die berechneten CDD und CED zeigen eine deutlich zunehmende Polarisierung mit zunehmender Kettenlänge. Ihre absoluten Amplituden steigen von Ethan zu Pentan, während die Gesamtintegrale über den ganzen Raum (nahezu) konstant bleiben. Die Beiträge der Bassins steigen kontinuierlich in der Reihe von Molekülen. So ist der Beitrag des zentralen C-C-Bindungsbassins für Pentan mehr als doppelt so groß als für Ethan. Diese Beobachtungen und die damit zusammenhängende schlechte Transferierbarkeit der Bassinbeiträge lassen sich durch eine zunehmende Polarisierung der Elektronendichte der größeren Systeme durch das von den magnetischen Momenten der gekoppelten Kerne induzierte Feld erklären. Genauere Analysen zeigten, dass die Darstellung der Spin-Spin-Kopplung im Hilbertraum durch die Zerlegung in Beiträge lokalisierter Molekülorbitale eine deutlich andere ist als die Darstellung im Realraum durch die Integration der CDD in den ELF-Bassins.

In der in Kapitel 6 vorgestellten Untersuchung wurden experimentelle NMR-Daten für vier Alkalimetall-Tetraphosphan-1,4-Diide zum Ausgangspunkt für quantenchemische Untersuchungen der $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ Spin-Spin-Kopplungskonstanten in diesen Systemen genommen. Dieses Anwendungsbeispiel zeigt, wie quantenchemische Methoden die Interpretation der Spin-Spin-Kopplungskonstante erleichtern. Die gute Übereinstimmung zwischen den auf Basis von experimentellen Strukturen berechneten Spin-Spin-Kopplungskonstanten und den Lösungs-NMR-Ergebnissen zeigte, dass die postulierten, aus Kontaktionenpaaren zwischen Alkali-Metallkationen und $\text{P}_4\text{R}_4^{2-}$ -Anionen bestehenden Strukturen auch in Lösung erhalten bleiben. Der Einfluss der Metallkationen auf die PP-Kopplung ist hauptsächlich strukturell. Die Kationen beeinflussen zum Teil die Konformation der Anionen. Ihr elektrostatischer Einfluss auf die Kopplung spielt eine untergeordnete Rolle. Die Phosphor-Metall-Bindungen spielen ebenfalls keine nennenswerte Rolle bei der Übertragung der Kopplungsinformation. Dieses Ergebnis lässt sich für andere Arten von Kontaktionenpaaren verallgemeinern, und eine ähnliche Argumentation ist auch für Kopplungen über Wasserstoffbrückenbindungen von Interesse. Der wichtigste Einfluss auf die meisten der Kopplungskonstanten wird durch die Konformation der substituierten Tetraphosphan-1,4-Diid-Dianionen gegeben. Diese ließ sich in erster Linie auf einen wichtigen „through-space“-Kopplungsmechanismus zurückführen, der stark von der relativen Orientierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen abhängt. Dies wurde graphisch mit Hilfe der CED und der ELF demonstriert und ist für Oligophosphane und Oligophosphanide die erste klare Bestätigung der bislang stillschweigenden Annahme, dass die freien Elektronenpaare am Phosphor in die Spin-Spin-Kopplung einbezogen sind. Derartige Analysen sollten auch in anderen Fällen zur Untersuchung der Spin-Spin-Kopplungspfade sowie zur Aufklärung der Konformationsabhängigkeit von Spin-Spin-Kopplungskonstanten dienen können.

Summary

It is a challenging problem to find a meaningful and transparent interpretation of NMR spin-spin coupling. In recent years several approaches have been developed to solve the problem, which can be divided into two classes: the first kind of approach is based on the decomposition of the spin-spin coupling constant in terms of molecular orbital contributions, the second on the representation of the constant as a three-dimensional integral of a position-dependent coupling density. Such a coupling density is a real-space function. Therefore the latter approach has an advantage over the orbital-based methods in being invariant with respect to unitary transformation of the basis (see Section 2).

The present work is based on the approach of Olga Malkina and Vladimir Malkin to the visualisation of the spin-spin coupling using two real-space functions: coupling energy density (CED) and coupling deformation density (CDD). First of all, a method for quantitative analysis of the spin-spin coupling using the CED and CDD was developed and implemented in the MAG-ReSpect program suite. The method was validated for spin-spin coupling in the molecules N_2 and CH_4 . Then the method was used for the analysis of the properties of the CED and CDD functions of spin-spin coupling in alkanes. Finally, the real-space functions were employed to study the dependency of the $J(^{31}P, ^{31}P)$ -spin-spin coupling constants in tetraphosphane-1,4-diides $[M(L)_x]_2[P_4R_4]$ on the molecular conformation.

The method developed for the quantitative analysis of the spin-spin coupling in real space, its implementation in MAG-ReSpect and the factors affecting numerical accuracy are described in Section 4. The approach is based on the integration of CED and CDD over chemically-relevant regions in the molecule (domains or basins) like lone pairs, bonds and atom core regions. The basins are defined by topological analysis of the electron localisation function (ELF). To validate the method, it has been applied to analysis of couplings in the small molecules N_2 and CH_4 . The calculations show that the accuracy of the method is restricted by the quality of the orthogonal equidistant grid used. In particular, the size of the box and the grid step have large effects. However, these inaccuracies turn out to be significantly smaller than the contributions from the corresponding basins. It is

possible to quantitatively estimate the errors and to hence to minimize them. For this analysis it is important to keep in mind that the coupling densities display a more complicated topology than the ELF itself, and can be both positive and negative within the same basin. As a result, there is significant cancellation between positive and negative regions when integrating over the basins. For this reason, the net contribution of a domain to the CED or CDD is smaller than the average absolute values of the CED or the CDD over that domain. Furthermore, the individual basin contributions can be either positive or negative. Summation over all basins always yields zero for CDD and the value of the reduced spin-spin coupling constant for CED.

In Section 5 $^1J(\text{C,C})$ spin-spin coupling for the series of *n*-alkanes from ethane to butane has been analysed using the method presented in Section 4. The analysis focused particularly on the transferability of the local contributions. Alkanes are systems with well-localised electrons. The spin-spin coupling constant varies very little, because the chemical environment of the coupled atoms remains essentially the same. Therefore the systems present a good example for studying certain properties of spin-spin coupling densities, such as their redistribution caused by substituent effects and the transferability of contributions from structurally similar basins. An increase in polarisation with alkane size is observed in the calculated CDD and CED. Their absolute amplitudes rise from ethane to pentane although the integral over the whole space remains almost constant. The basins' contributions increase continuously over this series. The contribution of the basin corresponding to the CC-bond between the coupled carbon atoms in pentane is almost twice that of the same basin in ethane. This effect and the poor transferability it represents can be explained by the increased polarizability of the electron density of the larger systems. More detailed analyses show that the picture of spin-spin coupling obtained in Hilbert space by decomposition into localized molecular orbital contributions looks significantly different to the picture given by decomposition into the real-space basin contributions gotten by integration of CDD over ELF-basins.

In Section 6 the experimental NMR-data for four tetraphosphane-1,4-diides were used as a basis for the quantum chemical investigation of spin-spin coupling $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ in these systems. This study showed how quantum chemical methods can simplify the interpretation of the spin-spin-coupling constant. The good agreement between the

computed $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ couplings based on experimental solid-state structures and the solution NMR data indicates that the experimentally-characterized solid state structures of contact ion pairs consisting of alkali metal cations and $\text{P}_4\text{R}_4^{2-}$ -anions are conserved in solution. The influence of the metal cations on the $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ couplings is mainly of structural character, while their electrostatic effects are notable, but of secondary importance. We could not identify any contributions to the couplings through covalent P-M bonds. This is an important result that will also be relevant to many other contact ion pair arrangements, and similar considerations pertain to the interrelations between spin–spin couplings across hydrogen bonds. The significant, characteristic conformational dependence of three of the four $J(\text{P},\text{P})$ couplings is due to through-space coupling, which depends on the relative orientation of appropriate free electron pairs on phosphorus. This has been shown graphically, by using a combination of the CED and ELF real-space functions. To our knowledge, in the area of oligophosphanes and oligophosphanides this is the first clear verification of the implicit, frequently-made assumption that the free electron pairs on phosphorus are involved in spin-spin coupling. We expect that similar analyses will also help to shed light on coupling pathways and conformational dependences of spin–spin couplings in many other cases.

Danksagung

Vor allem möchte ich meinem Lehrer und Doktorvater Martin Kaupp sehr herzlich für die jederzeitige wissenschaftliche und menschliche Unterstützung sowie die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen danken.

Olga Malkina und Vladimir Malkin danke ich für die Ideen, die die Arbeit inspiriert haben. Ihre Unterstützung war mir immer eine große Hilfe.

Alexei Arbuznikov danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen über die in der Arbeit behandelten Themen. Es war mir immer eine große Freude, von seinem umfangreichen Wissen zu lernen.

Mein besonderer Dank gilt Roman Reviakine für sein Expertenwissen und seine Hilfsbereitschaft bei der Arbeit mit MAG- ReSpect Code.

Mein Bruder Anatoly hat mich besonders in der Abschlussphase mit seinen Ideen und Besprechungen des Textes unterstützt. Dafür danke ich ihm.

Christian Remenyi und Sebastian Riedel danke ich für das kritische Lesen des Manuskriptes.

Meiner Freundin Kathleen danke ich für ihre große Hilfe und ihre Geduld beim Zusammenschreiben der Arbeit.

Der Arbeitsgruppe Kaupp danke ich für die schöne Arbeitsatmosphäre, den Spaß an der Zusammenarbeit und das gemeinsamen Zeitverbringen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die an mich geglaubt haben und immer für mich da waren.

Zum Schluss möchte ich mich bei der Deutschen Bahn AG bedanken. Ohne ihr freundliches Personal, ausgezeichneten Kaffeeservice und die vielen Steckdosen wäre das Zusammenschreiben der Arbeit mir viel schwerer gefallen.

