

Institut für Physik der Universität Augsburg
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften

**Experimentelle Elektronendichtestudien als Schlüssel
zum Verständnis chemischer und physikalischer
Eigenschaften in ausgewählten Modellsystemen**

Christoph Hauf

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Augsburg zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Augsburg 2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Universität Augsburg

Zweitgutachter: Prof. Dr. Henning Höppe
Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2014

für Jörg

und meine Eltern

What are the electrons really doing in molecules?

(Robert S. Mulliken, Titel der Dankesrede zur Verleihung des Gilbert N. Lewis Preises, 1960)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ii
Symbolverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Über die Natur aktivierter C–H- und Si–H-Bindungen	7
2.1 Die Konzepte der Quantum Theory of Atoms in Molecules	10
2.2 β -agostische Wechselwirkungen in Nickel-Alkyl Komplexen	18
2.3 Die Feinstruktur des Laplacefeldes und ihre Auswirkungen	26
2.4 Aktivierung von Si–H Bindungen in Ni-Silan Komplexen	35
3 Über die Reproduzierbarkeit von Ladungsdichtestudien	44
4 Über die elektronische Struktur von (btmgb)NiCl₂	52
4.1 Die magnetischen Eigenschaften von (btmgb)NiCl ₂	53
4.2 Zero Field Splitting und der atomare Graph	59
5 Über die quasi-eindimensionalen Carbide Sc₃TC₄	64
5.1 Ladungsdichtestudien an der isotypen Reihe Sc ₃ TC ₄	64
5.2 Supraleitung in quasi-eindimensionalem Sc ₃ CoC ₄	88
5.3 Bestimmung der Tieftemperaturstruktur von Sc ₃ CoC ₄	111
5.4 Reproduzierbarkeit experimenteller Ladungsdichtestudien II	126
6 Experimentelle Details	137
6.1 Röntgenbeugungsstudie an [(DCpH)Ni(d ^t pbe)] ⁺ [BF ₄] [−]	137
6.2 Röntgenbeugungsstudie an Ni(ⁱ Pr ₂ Im) ₂ (SiHMePh ₂)	147
6.3 Röntgenbeugungsstudie an TiCp ₂ CIPMe ₃	151
6.4 Röntgenbeugungsstudie an (btmgb)NiCl ₂	157
6.5 Präparation und physikalische Charakterisierung von Sc ₃ TMC ₄	162
6.6 Röntgenbeugungsstudie an Sc ₃ NiC ₄	163
6.7 Röntgenbeugungsstudien an Sc ₃ CoC ₄	166
6.8 Bestimmung der Tieftemperaturstruktur von Sc ₃ CoC ₄	170
7 Zusammenfassung	173

Abkürzungsverzeichnis

ADP	<i>Anisotropic Displacement Parameter</i>
ASOAP	<i>Asymmetric Oxidation Addition Product</i>
BCC	<i>Bonded Charge Concentration</i>
BCP	<i>Bond Critical Point</i>
BP	<i>Bond Path</i>
CC	<i>Charge Concentration</i>
CCP	<i>Cage Critical Point</i>
CD	<i>Charge Depletion</i>
CDW	<i>Charge Density Wave</i>
CP	<i>Critical Point</i>
DCD	<i>Dewar-Chatt-Duncanson</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMSA	<i>Difference between the Mean Square Displacement Amplitudes</i>
DOS	<i>Density Of States</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IAM	<i>Independent Atom Model</i>
IR	<i>Infra-Rot</i>
LICC	<i>Ligand Induced Charge Concentration</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
MPMS	<i>Magnetic Properties Measurement System</i>
NA	<i>Nuclear Attractor</i>
NBCC	<i>Non-Bonding Charge Concentration</i>
NIL	<i>Non Innocent Ligand</i>

NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PDF	<i>Probability Density Function</i>
PPMS	<i>Physical Properties Measurement System</i>
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>
RCP	<i>Ring Critical Point</i>
SOAP	<i>Symmetric Oxidation Addition Produkt</i>
TIP	<i>Temperature Independent Paramagnetism</i>
VSCC	<i>Valence Shell Charge Concentration</i>
VSEPR	<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>
ZFS	<i>Zero Flux Surface</i>
ZFSp	<i>Zero Field Splitting</i>

Symbolverzeichnis

$\rho(T)$	Temperaturabhängiger spezifischer elektrischer DC-Widerstand
$\chi(T)$	Temperaturabhängige molare magnetische DC-Suszeptibilität
$C(T)$	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität
$\rho(\mathbf{r})$	Totale Elektronendichteverteilung
$L(\mathbf{r})$	$= -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$; Negativer Laplaceoperator der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$
$\Delta\rho(\mathbf{r})$	Deformationsdichte

1 Einleitung

Die Vision, dass man „mittels Beobachtungen über die zerstreute [Röntgen]Strahlung imstande sein dürfte, die Elektronenanordnungen im Innern der Atome nach Zentimetern auszumessen“, wurde bereits 1915 durch P. Debye formuliert.^[1] Der experimentelle Nachweis, dass diese Idee tatsächlich realisierbar sein könnte, wurde zuerst 1920 durch W. H. Bragg erbracht: Bei einem Röntgenbeugungsexperiment an einem Diamant-Einkristall konnte der (222) Bragg-Reflex beobachtet werden¹, welcher systematisch ausgelöscht sein müsste, falls die Kohlenstoffatome in der Diamantstruktur exakt sphärisch symmetrisch wären.^[4] Aus dieser Beobachtung schloss Bragg, dass es notwendig sei, dass die Kohlenstoffatome entlang der vier Bindungen deformiert sein müssen.^[4]

In der Folge entwickelten sich weniger als ein Jahrzehnt nach den ersten Beugungsexperimenten mit Röntgenstrahlung an Einkristallen durch W. Friedrich, P. Knipping und M. von Laue im Jahr 1912 erste Konzepte und Vorstellungen, wie man die Elektronendichteverteilung in kristalliner Materie mit experimentellen Methoden bestimmen könnte.^[5] Allerdings stellt das von W. H. Bragg untersuchte Modellsystem Diamant aufgrund seiner hochsymmetrischen Kristallstruktur einen für Ladungsdichtestudien nahezu ideal geeigneten Spezialfall dar.

Und so vergingen noch gut 50 Jahre, bis Beugungsexperimente an Einkristallen einen allgemeinen Zugang zur Untersuchung der Verteilung der Elektronen in einem Kristall ermöglichten.^[6] Zunächst wurden kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugungsstudien verwendet, um Deformationsdichten zu bestimmen.^[7] Um die totale Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ ausschließlich basierend auf einem Röntgenbeugungsexperiment zu ermitteln, eignet sich in besonderer Weise der von Stewart vorgeschlagene Ansatz „rigider Pseudoatome“, der die Elektronendichteverteilung als Superposition der Beiträge von asphärischen Pseudo-Atomen auffasst.^[8] Diese können zum Beispiel im Rahmen des Hansen-Coppens Multipolformalismus beschrieben werden.^[9]

Die rasche Weiterentwicklung der verwendeten experimentellen Aufbauten seit den späten 1980er Jahren erlaubt es inzwischen, die für eine Ladungsdichtestudie nötigen qualitativ hochwertigen Daten in akzeptabler Zeit zu generieren. Moderne Flächendetektoren und die Verwendung von Röntgenquellen mit einer hohen Strahlungsintensität und Brillanz, wie einem Synchrotron der dritten Generation ermöglichen es sogar, die Sammlung eines hochaufgelösten, möglichst redundanten und vollständigen Datensatzes von Bragg-Reflexen innerhalb eines Tages durchzuführen.^[10]

¹ Neue Messungen zeigen, dass diese Beobachtung auf experimentellen Artefakten wie der Umweganregung beruht, die 1915 noch nicht bekannt waren.^[2,3]

Durch eine Multipol-Modellierung eines solchen Datensatzes ist sowohl die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ als auch die Verteilung der Deformationsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ zugänglich (für Details zur Multipol-Modellierung siehe Kap. 6.1). $\Delta\rho(\mathbf{r})$ stellt die Differenz zwischen $\rho(\mathbf{r})$ und der Elektronendichteverteilung des Promoleküls dar, einem Referenzsystem aus neutralen Atomen (im elektronischen Grundzustand) mit sphärisch-symmetrischer Elektronendichteverteilung. Ihre Untersuchung weist jedoch systematische Schwächen auf, weshalb sich die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ im Rahmen der von Richard F. W. Bader entwickelten Quantentheorie der Atome in Molekülen (engl.: *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM)) letztendlich durchsetzte und auch in dieser Arbeit verwendet wird (siehe Kap. 2.1 für eine Einführung in die QTAIM).^[11]

Eine solche Analyse ermöglicht einen direkten Zugang zu physikalischen Größen wie atomaren Ladungen oder Dipolmomenten und erlaubt eine detaillierte Untersuchung der chemischen Bindungssituation, insbesondere da die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ auch aus quantenchemischen Rechnungen erhältlich ist und somit kombinierte experimentelle und theoretische Studien möglich sind.^[12–16] Diese Fortschritte veranlassten Philip Coppens zu der Feststellung, dass Ladungsdichtestudien als eine verlässliche Technik angesehen werden können.^[12] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher Modellsysteme für verschiedene chemisch oder physikalisch motivierte Fragestellungen durch hochauflösende Röntgenbeugungsstudien mit anschließender Multipolmodellierung der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ und deren Analyse mittels der QTAIM untersucht.

Als Modellsystem wurde zunächst der β -agostische Komplex $[(\text{DCpH})\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})][\text{BF}_4]$ (**1**) (DCp = Dicyclopentadien; $\text{d}^t\text{pbe} = t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$) des späten Übergangsmetalls Nickel untersucht, um so die Natur aktivierter C–H Bindungen aufzuklären.^[17,18] Das Konzept der agostischen Wechselwirkung wurde 1983 von Brookhart und Green geprägt und ist nach einer gegenwärtigen phänomenologischen Definition durch Scherer und McGrady „*charakterisiert durch eine Verzerrung eines metallorganischen Liganden, wodurch eine C–H Bindung in engen räumlichen Kontakt mit einem Metallatom gebracht wird.*“^[19–21] Dadurch kann es zu einer deutlichen Aktivierung von C–H Bindungen kommen, welche üblicherweise aufgrund ihres unpolaren Charakters als chemisch inert angesehen werden.^[17] Somit können isolierbare agostische Komplexe als stabile Übergangszustände (*arrested intermediates*) auf dem Reaktionspfad diverser katalytischer Prozesse wie der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation angesehen werden, die eine C–H Aktivierung beinhalten.^[18,22,23] Agostische Komplexe bieten somit die Möglichkeit, die Kontrollparameter der C–H Aktivierung in Molekülen im Grundzustand mittels Röntgenbeugungsexperimenten zu untersuchen.^[18]

Prototypische Beispiele stabiler (β -)agostischer Komplexe von frühen Übergangsmetallen wurden bereits durch Green *et al.* hergestellt und in der Folge ausgiebig durch theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudien analysiert.^[24–29] So konnte durch Scherer *et al.* ein schlüssiges Bindungskonzept vorgestellt werden.^[29] Für agostische Komplexe später Übergangsmetalle hingegen fehlte ein solches Konzept bisher, weshalb die Kontrollparameter für die Aktivierung der C–H-Bindung noch unklar waren. Auch bei Übergangsmetall-Silan Komplexen, welche ein Kontinuum zwischen nur schwach aktivierten Si–H-Bindungen in σ -Komplexen und völlig gebrochenen Si–H-Bindungen in Silyl-Hydriden aufweisen, hat sich bislang in der Literatur noch kein einheitliches Bindungskonzept durchgesetzt.^[30] Stattdessen existieren verschiedene, meist nicht klar voneinander abgrenzbare Beschreibungen.^[30,31] Das Modellsystem $\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$ (**2**) (${}^i\text{Pr}_2\text{Im} = 1,3\text{-di-}i\text{so-propylimidazol-2-ylidene}$) ergänzt eine Reihe von Übergangsmetall-Silan Komplexen, die bereits im Vorfeld dieser Arbeit durch Scherer *et al.* untersucht wurden, um ein einheitliches Bindungskonzept für diese Verbindungen zu formulieren und so die Kontrollparameter für die Si–H Aktivierung aufzuklären.^[31–35]

Eine herausragende Rolle spielt dabei die topologische Analyse von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, dem Laplaceoperator der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$, in der Valenzschale der Übergangsmetalle in den betrachteten Modellsystemen. Das Laplacefeld wirkt dabei gleichsam als „Lupe“, welche imstande ist, selbst kleinste Änderungen der Elektronendichteverteilung der betrachteten Atome (zum Beispiel durch chemische Bindungsbildung) aufzuspüren. So führt die Analyse des Laplacefeldes $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ in der Valenzschale von chemisch gebundenen Atomen zu einem Satz kritischer Punkte, auch atomarer Graph genannt.^[11] Der atomare Graph spiegelt dabei die lokale elektronische Situation des Übergangsmetallatoms wieder, welche zugleich auch durch die Betrachtung der relevanten Molekülorbitale analysiert werden kann.^[36] Beide Betrachtungsweisen widersprechen sich dabei nicht, sondern ergänzen einander und „stellen lediglich zwei Seiten der gleichen Medaille dar.“^[18]

Inwieweit atomare Graphen im Rahmen experimenteller Ladungsdichtestudien reproduzierbar sind, war, im Gegensatz zu den topologischen Parametern der kovalenten Bindungen in organischen Verbindungen, bislang noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen.^[37,38] Sobald jedoch, wie im Rahmen dieser Arbeit, die atomare Graphen der relevanten Übergangsmetallatom mit den chemischen oder physikalischen Eigenschaften der untersuchten Modellsysteme korreliert werden sollen, ist dies unerlässlich.^[37,38] Der Komplex $\text{TiCp}_2\text{ClPMe}_3$ (**3**) (Cp=Cyclopentadienyl) dient daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit als molekulares, metallorganisches Referenzsystem, um auch die Reproduzierbarkeit atomarer Graphen zwischen unterschiedlichen Experimenten zu evaluieren.^[39]

Ferner wurde mit (btmgb)NiCl₂ (**4**) (btmgb=bis(tetramethylguanidino)benzol) auch eine Verbindung untersucht, die sowohl chemische wie auch physikalische Fragestellungen aufwirft.^[40] Durch eine kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudie wurde die chemische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem btmgb Liganden analysiert.^[40] Zudem stellte sich heraus, dass die Verbindung (btmgb)NiCl₂ keine trivialen magnetischen Eigenschaften aufweist.^[40] Anstelle eines paramagnetischen Verhaltens, das sich durch einen Curie-Weiss Ansatz beschreiben lässt, beobachtet man bei tiefen Temperaturen klare Indizien für eine deutliche Nullfeldaufspaltung (engl.: *Zero Field Splitting* (ZFSp)).^[40] Dieses Phänomen ist das Resultat einer schwachen, durch die Spin-Bahn Kopplung vermittelten Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins, und damit verbunden einer Mischung zwischen dem Grundzustand und angeregten Zuständen.^[41] Weiterhin ist in dieser Verbindung auch ein Einfluss des Liganden auf die magnetischen Eigenschaften des Gesamtkomplexes nicht auszuschließen.^[41,42]

Die Optimierung von Dichtefunktionaltheorie-Methoden zur akkuraten Berücksichtigung des Phänomens der Nullfeldaufspaltung ist dabei ein aktives Forschungsgebiet.^[43–45] Durch eine Analyse der experimentell bestimmten Ladungsdichteverteilung und deren Vergleich mit den durch quantenchemische Rechnungen erzielten Resultaten soll im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden, ob in der Verbindung (btmgb)NiCl₂ eine möglicherweise unvollständige Beschreibung der Nullfeldaufspaltung durch die verwendeten Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen vorliegt. Sofern akkurat durchgeführt, bietet sich eine experimentelle Ladungsdichtestudie an der Verbindung (btmgb)NiCl₂ dabei als gute Referenz für einen solchen Vergleich an, da sie bereits intrinsisch die Auswirkungen der Nullfeldaufspaltung auf die Elektronendichteverteilung enthält.

Schließlich wurden drei Vertreter der Verbindungsklasse der Seltenerd-Übergangsmetallcarbide, Sc₃FeC₄ (**5**), Sc₃CoC₄ (**6**) und Sc₃NiC₄ (**7**) untersucht.^[46–49] Durch Hoffmann *et al.* wurde bereits beobachtet, dass in allen drei Fällen lineare [MC₄]⁴⁻ (M= Fe, Co, Ni) Stränge, welche in einer Matrix aus Scandiumionen eingebettet sind, das charakteristische quasi-eindimensionale Strukturmotiv dieser isostrukturellen Verbindungsklasse darstellen.^[50] Diese Verbindungen bieten somit die Möglichkeit, die chemischen und physikalischen Konsequenzen einer schrittweisen Anhebung der Valenzelektronenzahl und damit einer Besetzung höher gelegener elektronischer Zustände zu untersuchen, ohne dass gleichzeitig eine Änderung der Struktur berücksichtigt werden muss.^[48] Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurde die Bindungssituation innerhalb der [MC₄]⁴⁻ Stränge in den Verbindungen Sc₃FeC₄ und Sc₃CoC₄ durch Rohmoser *et al.* mittels topologischer Analysen der Elektronendichteverteilung erfolgreich aufgeklärt.^[46]

Gleichzeitig erfolgte am Beispiel dieser beiden Verbindungen auch eine genaue Charakterisierung der Wechselwirkung der $[MC_4]^{4-}$ Stränge mit der sie umgebenden Scandium-Matrix.^[46] Diese Untersuchungen werden nun im Rahmen dieser Arbeit auf die isostrukturelle Verbindung Sc_3NiC_4 übertragen. Zudem wird anhand der Verbindung Sc_3CoC_4 die Reproduzierbarkeit von experimentellen Ladungsdichtestudien in dieser der Verbindungsklasse überprüft. Von hohem Interesse ist dabei die Frage, inwieweit sich entlang der Verbindungsreihe **5**, **6** und **7** die Art der chemischen Wechselwirkung und der elektronischen Struktur verändert. Dazu soll im Rahmen dieser Arbeit nun auch der atomare Graph des Nickelatoms bestimmt werden. Durch einen Vergleich mit den bereits durch Rohrmoser *et al.* bestimmten atomaren Graphen des Eisen- bzw. Cobaltatoms in Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 sollen so die Auswirkungen der Änderung der Elektronenzahl auf die lokale elektronische Struktur quantifiziert werden.^[46]

Diese Erkenntnisse können dann mit den durch Eickerling *et al.* durchgeführten Bandstrukturrechnungen sowie den physikalischen Eigenschaften der drei untersuchten Modellsysteme, im Speziellen den Transporteigenschaften, korreliert werden.^[47–49] Hierfür werden insbesondere der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$, die magnetische dc-Suszeptibilität $\chi(T)$ und die spezifischen Wärme $C(T)$ von **5**, **6** und **7** sowie ausgesuchten Mitgliedern der festen Lösungen $Sc_3Co_{1-x}Fe_xC_4$ und $Sc_3Co_{1-x}Ni_xC_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur T bestimmt.^[47,49]

Das Modellsystem Sc_3CoC_4 sticht aus dieser Reihe mit deutlich abweichenden physikalischen Eigenschaften hervor. So wird diese quasi-eindimensionale Verbindung als einzige in der Reihe der untersuchten Systeme bei Temperaturen unterhalb von 4.5 K supraleitend.^[47,51] Sc_3CoC_4 bietet sich somit als eines der wenigen bekannten Modellsysteme an, um das Phänomen der Supraleitung in quasi-eindimensionalen Materialien und deren mikroskopische Kontrollparameter gezielt zu untersuchen. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wird, ist das Auftreten der quasi-eindimensionalen Supraleitung in Sc_3CoC_4 untrennbar mit einem strukturellen Phasenübergang verbunden.^[47] Zur genaueren Untersuchung dieses Übergangs wurde Sc_3CoC_4 mittels Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten bei variablen Temperaturen untersucht, um die Tieftemperaturstruktur und ihren genauen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, speziell die niederdimensionale Supraleitung, zu bestimmen.^[49]

2 Über die Natur aktivierter C–H- und Si–H-Bindungen

Das Konzept der agostischen² Wechselwirkung wurde 1983 von Brookhart und Green (BG) erarbeitet, um die in den vierzig Jahren zuvor entdeckten und immer zahlreicher werdenden Verbindungen zu beschreiben, in denen eine verbrückende $M \cdots H-C$ Interaktion beobachtet wird, wobei M für gewöhnlich ein Übergangsmetall ist.^[19,20] Nach dem Bindungskonzept von BG ist die agostische Wechselwirkung als eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung aufzufassen, bei der die C–H-Bindung als Donator und ein geeignetes leeres Orbital am Metall als Akzeptor dienen.^[19,20] Die Präsenz einer $M \cdots H-C$ Wechselwirkung wurde dabei vornehmlich anhand spektroskopischer Methoden (Nuclear Magnetic Resonance (NMR)- und Infra-Rot (IR)-Spektroskopie) sowie durch die im Verlauf der Zeit immer zuverlässiger werdenden Einkristalldiffraktionsexperimente (sowohl mit Röntgenstrahlung, als auch mit Neutronen) abgeleitet.

Die agostische Wechselwirkung kann sich unter anderem durch aktivierte, d.h. elongierte C–H Bindungslängen, kurze $M-H$ Bindungslängen, einer Hochfeldverschiebung des 1H -NMR-Signals des agostischen Wasserstoffatoms, kombiniert mit einer verringerten $^1J_{(C-H)}$ Kopplungskonstante sowie einer reduzierten Frequenz der C–H Streckschwingung im IR-Spektrum äußern.^[19,20] Ist das Kohlenstoffatom der interagierenden C–H Bindung direkt an das Metall gebunden, spricht man von einer α -agostischen Wechselwirkung, ist noch ein weiteres Kohlenstoffatom zwischengeschaltet von β -agostisch, . . .^[19] Die Anwesenheit einer agostischen Wechselwirkung wird, wie in Abb.1, in Schemazeichnungen chemischer Formeln üblicherweise durch einen Halbpfel symbolisiert.

Das große Interesse an dieser Verbindungsklasse erklärt sich durch die Aktivierung von C–H Bindungen, die üblicherweise als chemisch inert angesehen werden. Eine solche Aktivierung ist Voraussetzung für zahlreiche, auch industriell relevante, katalytische Reaktionen wie der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation.^[22,23] Es werden in zahlreichen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen agostische Übergangszustände sowohl beim Kettenwachstum, wie auch beim Kettenabbruch vermutet, deren Art und Stärke einen hohen Einfluß auf Reaktionsablauf und -produkte ausüben können.^[24,52–55]

Diese Spezies sind jedoch meist kurzlebig und lassen sich deshalb häufig nur indirekt untersuchen. Isolierbare und damit durch Beugungsexperimente analysierbare agostische Komplexe können hingegen als „stabile Übergangszustände“ (*arrested intermediates*) angesehen werden, die systematische Untersuchungen über die mikroskopischen Kontrollparameter dieser Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand ermöglichen.^[18]

² Die Bezeichnung agostisch leitet sich vom altgriechischen $\acute{\alpha}\gamma\sigma\tau\acute{o}\zeta$, etwa einhaken, umklammern ab.

Nach dem Bindungskonzept von BG werden Auftreten und Stärke von agostischen Wechselwirkungen durch folgende Kontrollparameter bestimmt: am Metallatom M müssen (i) ein unbesetztes Orbital geeigneter Energie und Symmetrie, (ii) eine niedrige Koordinationszahl und (iii) 16 oder weniger Valenzelektronen vorliegen. M sollte zudem (iv) möglichst Lewis azide (positiv geladen) sein.^[19,20] Als ein Referenzsystem bei der Erstellung dieser Regeln diente ein prototypisches Beispiel eines gezielt synthetisierten und stabilen β -agostischen Komplexes eines frühen Übergangsmetalls, $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**8**) ($\text{dmpe}=\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$).^[25,26] Gemäß dem Bindungskonzept von BG müsste demnach auch das verwandte EtTiCl_3 , welches die obigen Regeln formal besser erfüllt als $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$, eine agostische Wechselwirkung aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall und legt nahe, dass diese Regeln die Natur der agostischen Wechselwirkung nur unzureichend beschreiben.^[18,56]

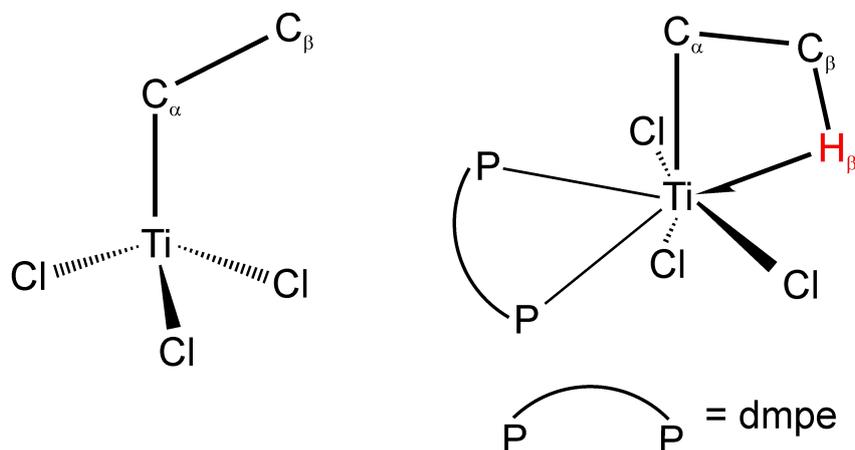


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Struktur von EtTiCl_3 und des β -agostischen Komplexes $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

$\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$, das entsprechende α -agostische Pendant $\text{MeTiCl}_3(\text{dmpe})$ und davon abgeleitete Modellsysteme wurden in der Folge durch theoretische und auch experimentelle Ladungsdichtestudien analysiert.^[21,24,27–29] So gelang es für agostische Komplexe früher Übergangsmetalle ein schlüssiges Bindungskonzept zu formulieren.^[21,29] Dabei ergab eine genaue Analyse der elektronischen Situation in der Valenzschale des Titanatoms, dass nicht die globale, sondern die lokale Lewis-Azidität entscheidenden Einfluss auf die Stärke der agostischen Wechselwirkung hat und ursächlich dafür verantwortlich ist, dass nur $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$, nicht aber EtTiCl_3 eine agostische Wechselwirkung aufweist.^[29] Die lokale Lewis-Azidität, lässt sich dabei besonders deutlich und elegant mittels des Laplaceoperators der Elektronendichteverteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, in Form einer lokalen Ladungsverarmungszone in der Valenzschale des Metallatoms visualisieren.^[18,29]

Für agostische Komplexe später Übergangsmetalle, die sich durch die Möglichkeit einer signifikanten $M \rightarrow (C-H)$ π -Rückbindung auszeichnen, fehlt bisher hingegen ein solches Konzept. Als ein entsprechendes Modellsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit der β -agostische Komplex $[(DCpH)Ni(d^t\text{pbe})][BF_4]$ (**1**) (DCp = Dicyclopentadien; $d^t\text{pbe} = t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$) (siehe Abb. 2) detaillierter untersucht.

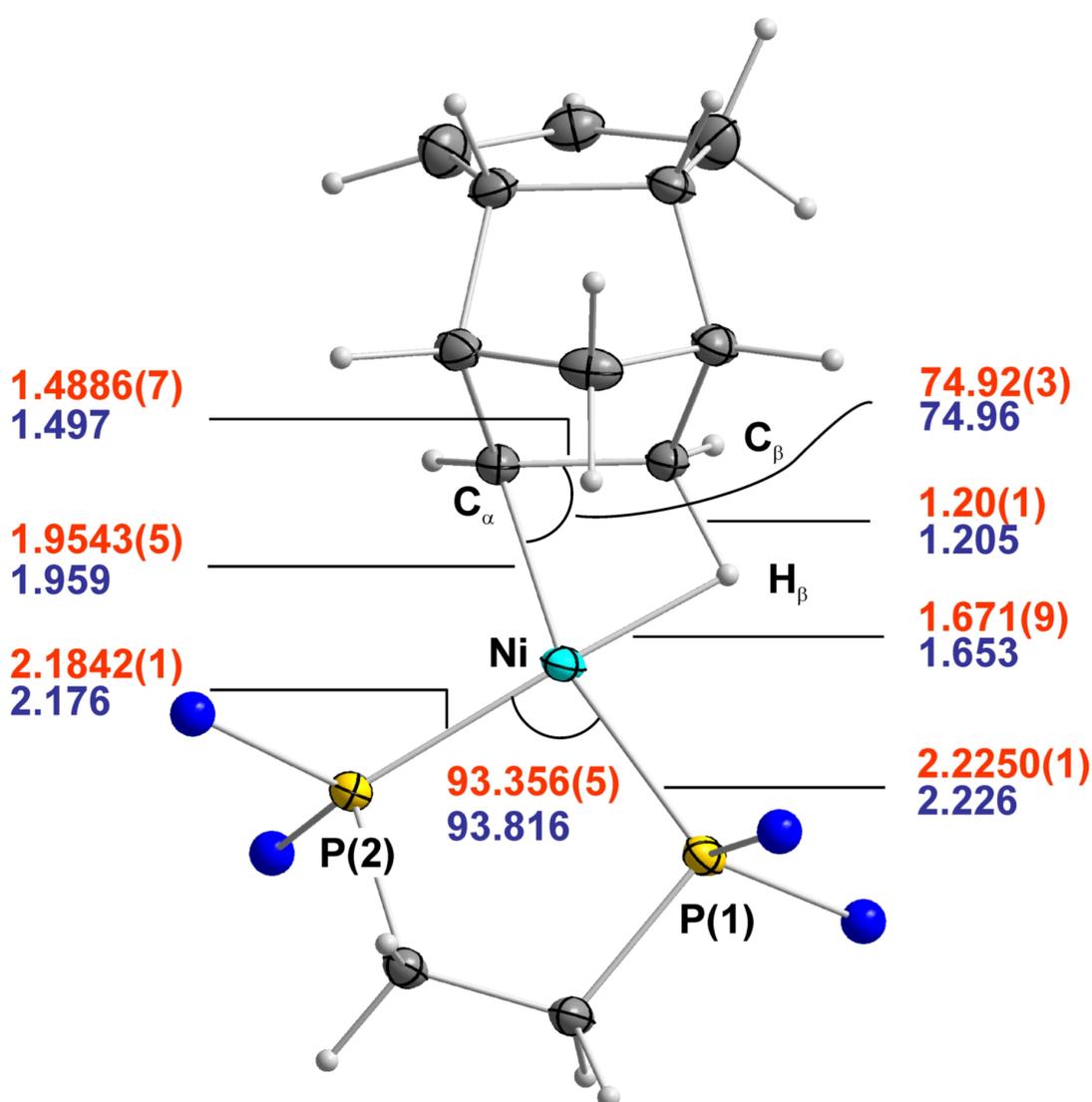


Abbildung 2: Ortep-Darstellung des Kations von **1** (50% Ellipsoide; $T = 100$ K) basierend auf einer Multipolverfeinerung (Details siehe Kap. 6.1); die *tert*-Butylgruppen sind durch blaue Kugeln repräsentiert; wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind angegeben (Experimentell bestimmte Werte in rot, Werte aus DFT-Rechnungen in blau)^[17]

Das Modellsystem **1** stellt eine modifizierte Form des ebenfalls β -agostischen Komplexes $[(C_2H_5)Ni(d^t\text{pbe})][BF_4]$ dar, der durch Spencer *et al.* beschrieben wurde.^[57] Dieser erwies sich für eine experimentelle Ladungsdichtestudie als nicht geeignet, da er eine deutliche Fehlordnung des Ethyl-Liganden aufweist. Dies wurde durch die Einführung des sterisch anspruchsvolleren DCpH-Liganden behoben. Die agostische Spezies lässt sich dabei erstaunlich einfach und gezielt durch eine Protonierung des entsprechenden olefinischen Komplexes mit HBF_4 oder $HBPh_4$ herstellen.^[17] Hierdurch wird ein gezielter Vergleich zwischen olefinischem Edukt und agostischem Produkt möglich.^[58]

In **1** wird die starke β -agostische Wechselwirkung bereits durch die relativ kurze Ni–H $_{\beta}$ Bindungslänge³ von 1.671(9) [1.653] Å und eine mit 1.20(1) [1.205] Å deutlich aktivierte C $_{\beta}$ –H $_{\beta}$ Bindung⁴ klar angezeigt.^[17] Weitere deutliche Signale sind ein spitzer $\angle MC_{\alpha}C_{\beta}$ Winkel von 74.92(3)[74.96]° und ein deutlich hochfeldverschobenes (1H)-NMR-Signal von H $_{\beta}$ ($\delta = -5.37$ [-5.62] ppm), wie durch das BG-Konzept postuliert.^[17]

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits veröffentlicht.^[17,18] Dabei wurde die untersuchte Verbindung durch Dr. Andreas Brück (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherer) synthetisiert und chemisch charakterisiert, während die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (engl.: *Density Functional Theory* (DFT)) auf BP86-skalar-ZORA/TZ2P Niveau durch Dipl. Phys. Verena Herz (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherer) durchgeführt wurden. Das hochaufgelöste Einkristalldiffraktionsexperiment wurde in Kooperation mit Dr. Dirk Leusser am Arbeitskreis von Prof. Dr. Dietmar Stalke an der Universität Göttingen ausgeführt.

2.1 Die Konzepte der Quantum Theory of Atoms in Molecules

Zunächst wird nun die QTAIM von Richard F. W. Bader am vorliegenden Beispiel von **1** in kompakter Form eingeführt.^[11,17] In Rahmen dieser Theorie wird eine detaillierte topologische Analyse der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ im zu untersuchenden System durchgeführt, um einen möglichst umfassenden Einblick in dessen elektronische Situation (z.B.: Charakterisierung chemischer Bindungen, Polarisierungseffekte an Übergangsmetallen, atomare Ladungen ...) zu erhalten. Die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ kann dabei sowohl durch eine Multipolverfeinerung gegen hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten, als auch aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden. Damit eignet sich die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung gemäß der QTAIM ideal für kombinierte Studien. Allerdings liegt im Rahmen dieser Dissertation der Fokus hauptsächlich auf experimentell gewonnenen Dichteverteilungen.

³ Hier und im folgenden sind theoretische Werte aus DFT-Rechnungen in eckigen Klammern angegeben.

⁴ Im Vergleich zu einer ungestörten C $_{sp^3}$ –H Bindung mit einer Länge von [1.095] Å.

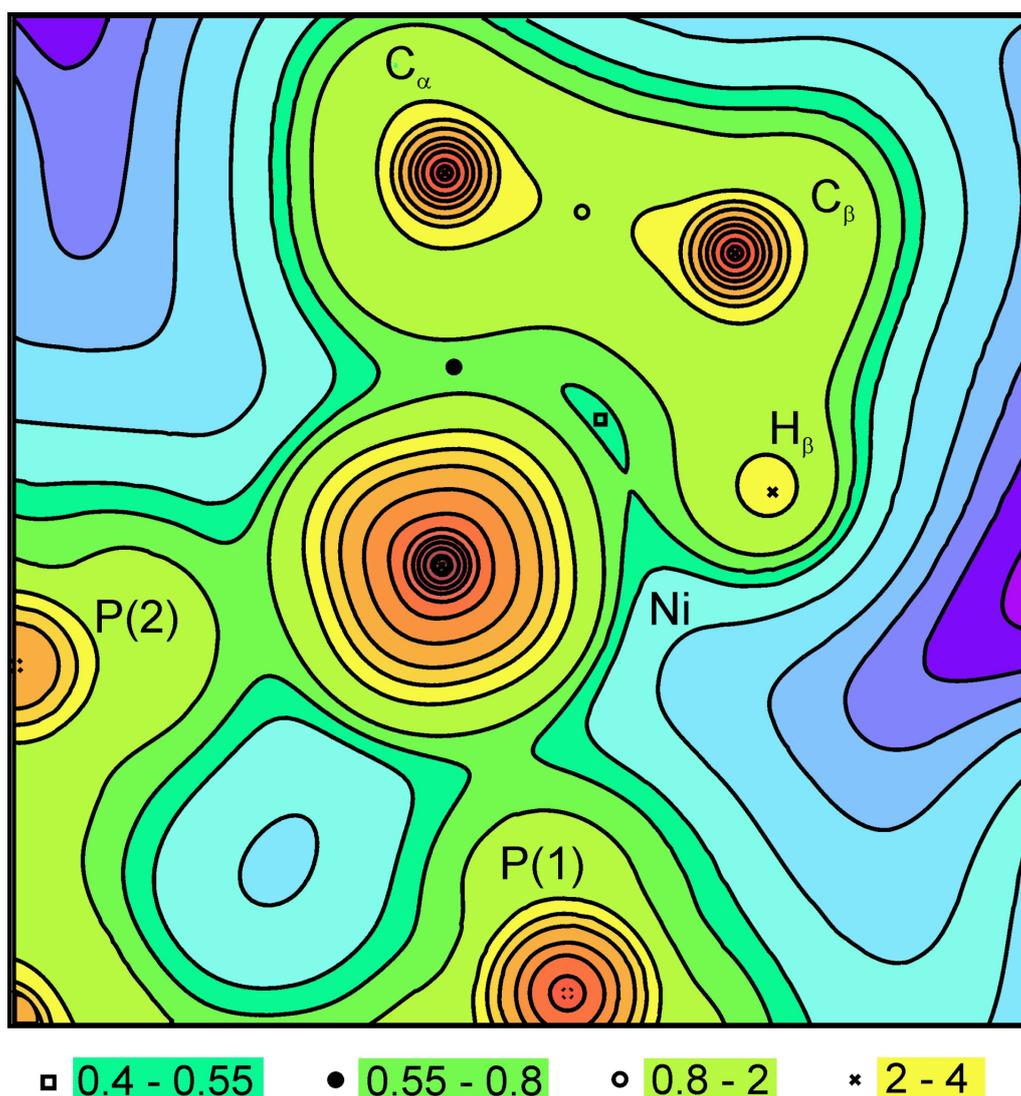


Abbildung 3: Konturkarte der totale Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene von **1**. Für die Werte der Konturlinien wurden die Standard QTAIM-Werte gewählt, $2 \cdot 10^{\pm n}, 4 \cdot 10^{\pm n}, 8 \cdot 10^{\pm n} \text{ e}/\text{\AA}^3$; $n = 0, 1, 2$ sowie eine Zusatzlinie bei $0.55 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde eine Kolorierung verwendet, für vier Farben ist in der Legende der Bereich von $\rho(\mathbf{r})$ in $\text{e}/\text{\AA}^3$ angegeben.

Wie man bereits an Abbildung 3 erkennen kann, bietet die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ selbst nur einen eher geringen Informationsgehalt. Beispielhaft ist hier eine Konturliniendarstellung der Elektronendichteverteilung in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene gezeigt, in Analogie zu topographischen Karten. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Karte zudem koloriert, mit blauen Farbtönen bei geringen Dichtewerten, hin zu Rot bei hohen Dichtewerten. Zusätzlich ist für vier Intervalle, welche die Bindungsregionen im Vierring charakterisieren, der Wertebereich von $\rho(\mathbf{r})$ angegeben.

Es ist offensichtlich, dass die totale Elektronendichteverteilung durch die sehr hohen Maxima an den Kernpositionen dominiert wird. Ansonsten ist die Elektronendichteverteilung in erster Näherung flach und weist keine ausgeprägte Substruktur auf, die deutlich auf die Lokalisierung von Elektronen zwischen zwei Bindungspartnern oder gar die Schalenstruktur der Atome hindeuten würde. Dies ist eine Folge der Dominanz der räumlich stark lokalisierten Kernelektronen gegenüber den diffus verteilten Valenzelektronen. Es lässt sich jedoch z. B. zwischen C_α und C_β eine Ladungsdichteanhäufung erahnen.

Zudem wird auch deutlich, dass sich der Dichtebeitrag eines Wasserstoffatoms in der Nähe zu einem Übergangsmetallatom im Vergleich zu dessen ausgeprägtem Maximum in Kernnähe eher gering ausnimmt, weswegen sich bei der bloßen Betrachtung der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ nur sehr schwach ausgeprägte Hinweise für die Existenz einer M –H Wechselwirkung ergeben. Diese Situation verschärft sich bei noch schwereren Metallatomen, wie zum Beispiel den Lanthanoiden, welche die Ladungsdichteverteilung dominieren, nochmals und erfordert bereits zur genauen Lokalisierung metallnaher Wasserstoffatome den Einsatz tiefster Temperaturen und/oder höchster Auflösungen.^[59]

Da also die totale Elektronendichteverteilung nur bedingt zur aussagekräftigen Analyse der elektronischen Struktur geeignet ist, wurden verschiedene Methoden entwickelt, um den Nachteil der Dominanz der Kernelektronen zu umgehen. Eine solche Methode ist die Betrachtung der Deformationsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})_{\text{PRO}}$ die sich ergibt, wenn man von der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ die Elektronendichteverteilung des Promoleküls $\rho(\mathbf{r})_{\text{PRO}}$ subtrahiert.^[9] Diese ergibt sich durch Verwendung nicht miteinander interagierender, also neutraler und sphärischer Atome (im elektronischen Grundzustand) auf den tatsächlichen atomaren Positionen, ähnlich einer Verfeinerung mit dem Modell unabhängiger Atome (engl.: *Independent Atom Model* (IAM)).

In Abbildung 4 ist eine Konturliniendarstellung der Deformationsdichte in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene von **1** dargestellt. Ihre deutlichere Strukturierung im Vergleich zur totalen Dichteverteilung ist sofort offensichtlich. So ergeben sich deutliche Hinweise auf die Präsenz chemischer Bindungen und auch der asphärischen Polarisation der Valenzelektronen. Es lässt sich zum Beispiel eine Region substanzieller Dichteanhäufung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C_α und C_β erkennen, ein Indiz für eine starke kovalente Bindung. Auch zwischen Ni und C_α ist eine, wenngleich geringere, Ladungsanhäufung als Zeichen einer deutlichen Bindung sichtbar. Allerdings sind diese Regionen nicht klar voneinander getrennt, sondern scheinen im Gegenteil miteinander zu verschmelzen, ein Charakteristikum, das bereits auf die delokalisierte Natur der Ni-Ligand Wechselwirkung über die gesamte agostische Einheit hindeutet, ähnlich wie in **8**.^[28,29]

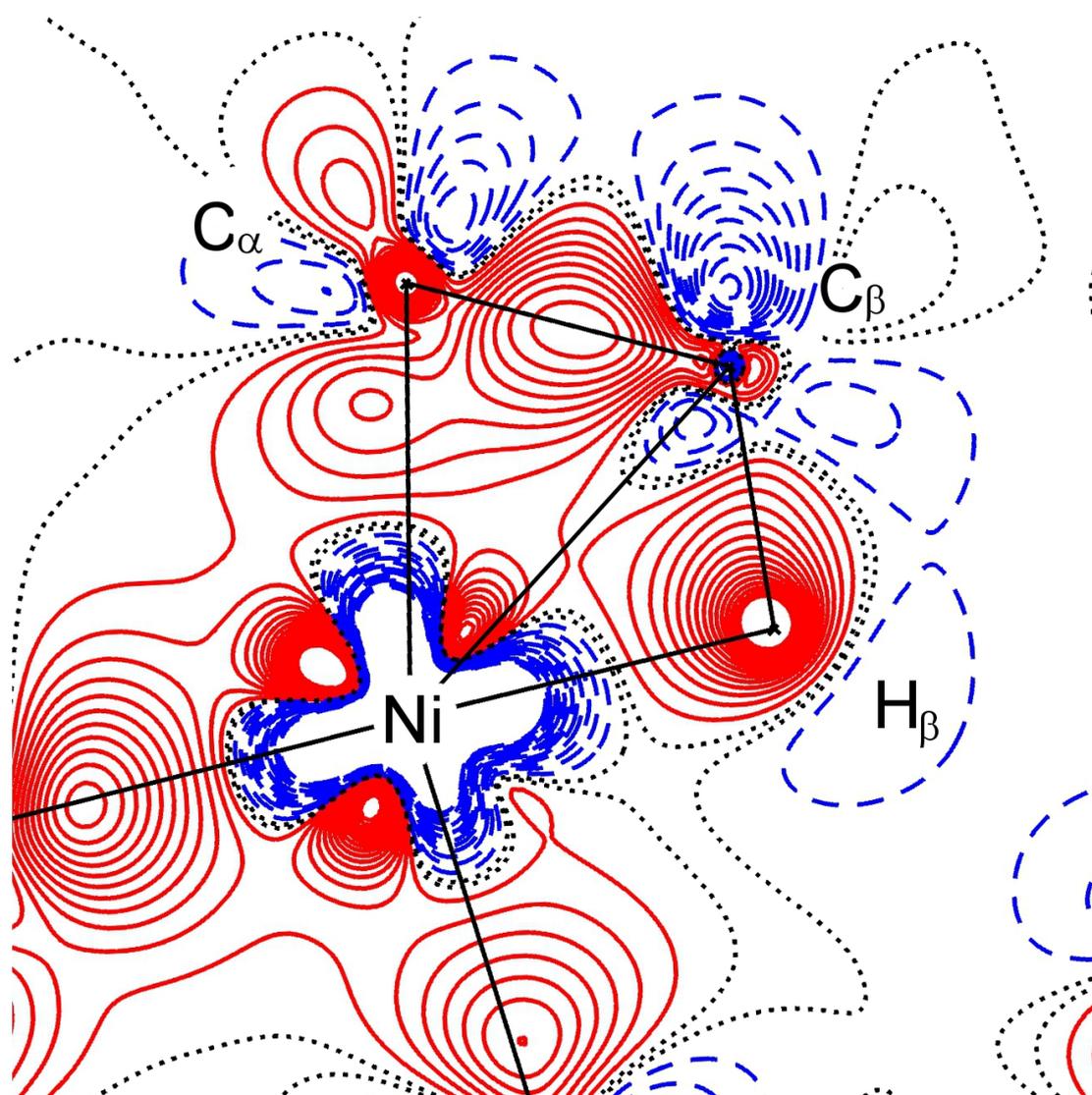


Abbildung 4: Konturkarte der Deformationsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ mit je 20 Konturlinien in ± 0.05 $e/\text{\AA}^3$ Inkrementen in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene von **1**. Hier wie auch in allen folgenden Konturkarten von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sind positive und negative Werte jeweils durch durchgezogene rote und gestrichelte blaue Linien dargestellt. Die Verbindungslinien, die in Richtung der Ligandatome zeigen, dienen nur der Orientierung.

In der Umgebung des Nickelatoms findet sich eine klare Strukturierung in je vier Zonen mit positiven/negativen $\Delta\rho(\mathbf{r})$ -Werten, ein Charakteristikum welches in Abschnitt 2.3 noch genauer diskutiert wird. Schließlich zeigt sich am agostischen Wasserstoffatom eine Deformation sowohl in Richtung des Kohlenstoffatoms C_β , als auch ins Zentrum des agostischen Fragments, aber nicht direkt in Richtung des Nickelatoms. Auch dies spiegelt die bereits angesprochene delokalisierte Natur der agostischen Bindung wider.

Aus der Analyse der Deformationsdichte lassen sich also bereits zahlreiche qualitative Aussagen treffen. In der Tat war dies bis ca. 1995 die gängige Methode zur Auswertung experimenteller Ladungsdichtestudien, um auf diese Weise chemische Bindungen zu klassifizieren.^[9,37,60,61] Allerdings ist die Deformationsdichte vom Referenzsystem abhängig. Um quantitative Aussagen zu ermöglichen, ist es daher günstiger die totale Elektronendichteverteilung zu verwenden, und sie einer topologischen Analyse zu unterziehen.

Das Fundament der topologischen Analyse der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ wurde durch Richard F. W. Bader in seiner wegweisenden Monographie „Atoms in Molecules - A Quantum Theory“ gelegt, und auch in gut verständlicher Form zum Beispiel in Paul Popeliers Monographie „Atoms in Molecules - An Introduction“ präsentiert.^[11,62] Die folgende kurze Einführung in die QTAIM orientiert sich an diesen beiden Werken. Ursprünglich zur Analyse von Elektronendichteverteilungen konzipiert, die durch quantenchemische Rechnungen gewonnen wurde, wandte man die QTAIM mit großem Erfolg ab ca. 1995 erstmals zur Analyse experimentell bestimmter Elektronendichteverteilungen an.^[28,63,64]

Um nun die vergleichsweise subtilen Signaturen chemischer Bindungen gegenüber den stark dominierenden Kernelektronen hervorzuheben, werden die erste und die zweite partielle räumliche Ableitung von der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ gewissermaßen als „Lupe“ eingesetzt. Die erste partielle räumliche Ableitung des 3D-Skalarfeldes $\rho(\mathbf{r})$ ergibt das Gradientenfeld⁵ $\nabla\rho(\mathbf{r})$:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_x \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{u}_y \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{u}_z \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (2.1)$$

In Abbildung 5 ist das Gradientenfeld $\nabla\rho(\mathbf{r})$ in **1** in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene dargestellt. Wie leicht zu erkennen ist, gehen von jedem Maximum in $\rho(\mathbf{r})$ (Attraktoren an den Kernpositionen) Gradientenpfade ab, die sich durch Aneinanderreihung der nach (2.1) konstruierten Vektorpfeile ergeben. Repräsentative Pfade sind in Abb. 5 durch rote Linien markiert. Sie stellen, ihrem Namen entsprechend, den Weg des steilsten Anstiegs oder Abfalls der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ dar. Aus Abbildung 5 wird ersichtlich, dass jeder Gradientenpfad an einem Maximum der Elektronendichteverteilung seinen Anfang nimmt, also in der Regel an einer Kernposition. Diese wirkt topologisch wie ein lokales Maximum, obwohl die korrekte Elektronendichteverteilung hier eine Spitze aufweist, die Ableitung also eigentlich nicht definiert ist. Betrachtet man ein freies Molekül, so wird ein Großteil der Pfade vom Molekül weg in die Unendlichkeit fortgesetzt.

⁵ $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ist demzufolge ein 3D-Vektorfeld mit den drei kartesischen Einheitsvektoren \mathbf{u}_x , \mathbf{u}_y und \mathbf{u}_z .

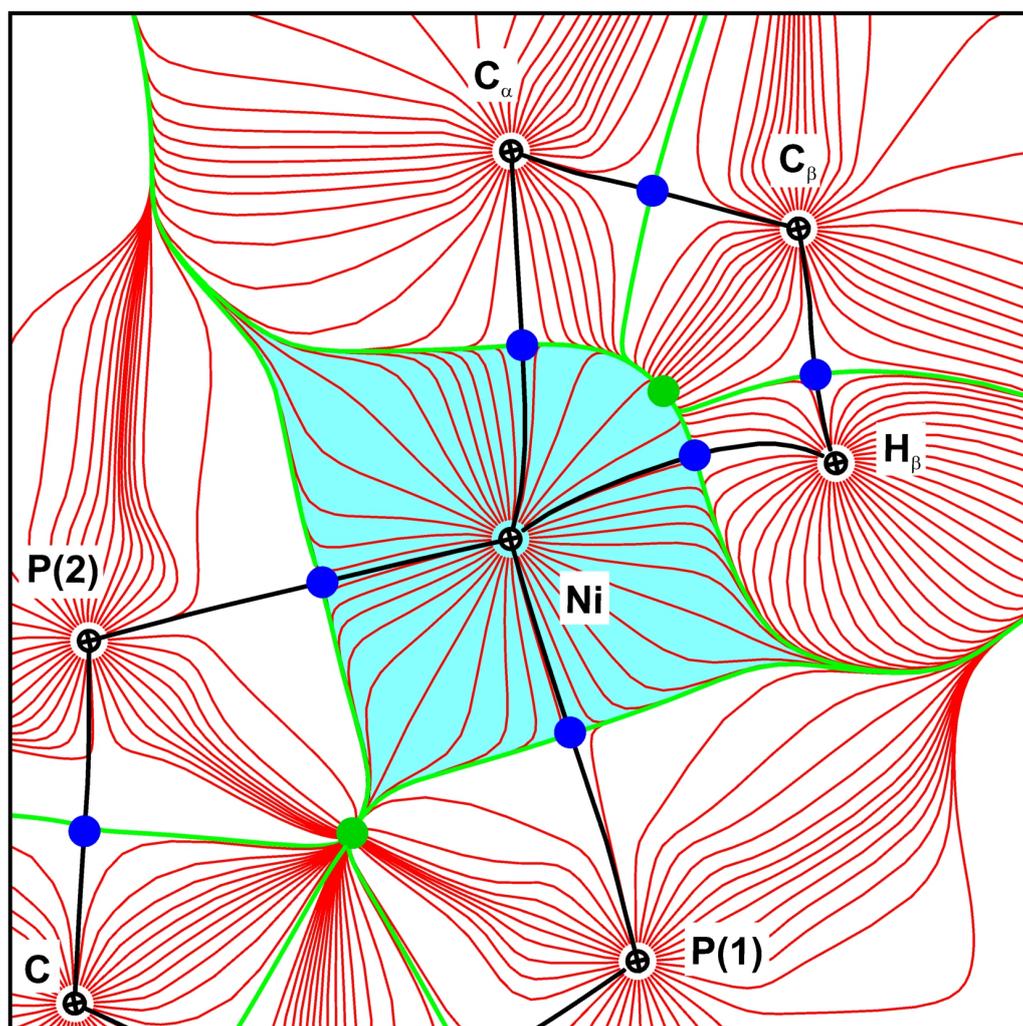


Abbildung 5: Gradientenfeld $\nabla\rho(\mathbf{r})$ in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene von **1**. BCPs $\hat{=}$ blaue Punkte, RCPs $\hat{=}$ grüne Punkte, Gradientenpfade $\hat{=}$ rote Linien, Bindungspfade $\hat{=}$ schwarze Linien, ZFS $\hat{=}$ grüne Linien. Das atomare Basin des Ni-Attraktors ist cyan unterlegt.

Ansonsten streben die Pfade Punkte im Raum an, die durch die Bedingung $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$ charakterisiert sind und als kritische Punkte (engl.: *Critical Point (CP)*) bezeichnet werden deren Positionen in Abb. 5 durch grüne und blaue Punkte gekennzeichnet sind. Diese werden über ihren Rang und ihre Signatur charakterisiert. Dazu wird die zweite partielle, räumliche Ableitung an den CPs gebildet, woraus sich die 3×3 Hesse-Matrix $H(\mathbf{r})$ ergibt. Durch Diagonalisieren erhält man die Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, die die Krümmung der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ entlang der drei Hauptkrümmungsachsen angeben (mit $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$).^[11,62] Der Rang der Matrix und somit der CPs, ergibt sich aus der Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte, während sich die Signatur aus der algebraischen Summe der Vorzeichen der Eigenwerte ergibt.

So ist die Krümmung entlang der Hauptachsen im Falle eines lokalen Maximums immer negativ; der Rang ist somit 3 und die Signatur -3. In fast allen Fällen finden sich solche Maxima in einem Molekül immer nur an den Kernpositionen, weswegen man von einem *Nuclear Attractor* (NA) spricht, in den sehr seltenen Fällen in denen dies nicht zutrifft, spricht man von einem *Non-Nuclear Attractor*. Da ein lokales Minimum in der Regel vollständig durch ein Molekül (z.B. der Mittelpunkt eines Fulleren-Moleküls) oder ein Fragment einer Festkörperstruktur umschlossen ist wird ein solcher (3,+3)-CP auch käfigkritischer Punkt (engl.: *Cage Critical Point* (CCP)) genannt.

Darüber hinaus ergeben sich noch zwei weitere Arten von Sattelpunkten. Im Falle eines (3,+1) kritischen Punktes, spricht man von einem ringkritischen Punkt (engl.: *Ring Critical Point* (RCP)), da dieser entlang zweier Hauptachsen ein Minimum darstellt, entlang der dritten jedoch ein Maximum. Dies entspricht z. B. der Situation im Mittelpunkt eines Phenyl-Ringes. In Abbildung 5 ist die Position der RCPs in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene im agostischen Kation von **1** durch grüne Punkte markiert.

Die letzte Klasse von kritischen Punkten wird durch zwei negative sowie einen positiven Eigenwert λ_i gekennzeichnet. Diese (3,-1) kritischen Punkte werden als bindungskritische Punkte (engl.: *Bond Critical Point* (BCP)) bezeichnet. Dies ist intuitiv durchaus eingängig, da sie den Endpunkt von genau zwei Gradientenpfaden darstellen und diese somit miteinander „verbinden“. Die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ ist an einem BCP minimal im Vergleich zu jedem anderem Punkt entlang der beiden Gradientenpfade und maximal in Relation zu den beiden anderen Hauptkrümmungsachsen. In Abbildung 5 sind BCPs in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene von **1** durch blaue Punkte markiert.

Die Kombination aus zwei Gradientenpfaden, die an einem gemeinsamen BCP enden, bezeichnet man entsprechend als einen Bindungspfad (engl.: *Bond Path* (BP)), sofern das betrachtete System sich im Grundzustand befindet. Sie sind in Abb. 5 durch schwarze Linien gekennzeichnet. Die Gesamtheit aller CPs und BP ergibt den molekularen Graph, der in Abbildung 6 (Seite 21) beispielhaft für das Kation in **1** gezeigt ist.

Laut Richard Bader „*ist die Existenz eines Bindungspfades zwischen zwei Atomen eine notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass diese Atome aneinander gebunden sind.*“^[65] „*Dabei ist jedoch ausdrücklich zu betonen, dass ein Bindungspfad NICHT notwendigerweise eine chemische Bindung repräsentiert.*“^[11,65] Speziell über diesen leicht misszuverstehenden Aspekt der QTAIM wird seit geraumer Zeit eine kontroverse und intensive Diskussion geführt.^[65-71] Dennoch ist das Konzept des Bindungspfades sehr nützlich wenn man vor der Frage steht, „*wo man in einem Molekül eine Bindungsstrich zeichnen sollte?*“ (engl.: „*Where To Draw the Line in Defining a Molecular Structure?*“)^[72]

Man kann nun in **1** alle, auch aufgrund klassischer Bindungskonzepte erwarteten Bindungspfade und damit einhergehenden BCPs finden (Abb. 5 und 6). Dies gilt sowohl für starke, kovalente Bindungen (C–H, C–C, C–P), als auch für die dative P→Ni Wechselwirkung. Darüber hinaus finden sich auch je ein Bindungspfad zwischen dem Nickelatom und sowohl C_α , als auch dem agostischen H_β . Dies ist ein klares Indiz für die Präsenz einer agostischen Wechselwirkung. Allerdings befindet sich der RCP im $NiC_\alpha C_\beta H_\beta$ Vierling von **1** relativ nahe dem Ni–H BCP. Dies ist ein erster Hinweis auf die topologische Instabilität des $M-H_\beta$ Bindungspfades (mehr dazu im Abschnitt 2.2).^[18]

Außerdem erkennt man in Abbildung 5, dass alle Gradientenpfade die von einem gemeinsamen (3,-3) kritischen Punkt ausgehen, ein sogenanntes Basin bilden, das beispielhaft für das Nickelatom mit der Farbe cyan unterlegt ist. Dieses wird durch die sogenannte *Zero Flux Surface* (ZFS) (grüne Linien in Abb. 5) begrenzt. Dieser Raum innerhalb der Fläche wird von keinem Gradientenpfad durchlaufen, der von einem anderen Attraktor ausgeht. Damit ist der Fluß Ψ des Vektorfeldes $\nabla\rho(\mathbf{r})$ durch die ZFS entsprechend dem Namen exakt Null.^[11] Auf diese Weise ergibt sich eine natürliche Partitionierung des Raums in atomare Basins Ω . Somit lassen sich auch ein atomares Volumen, eine atomare Energie und eine atomare Ladung $Q(\Omega)$ zwanglos durch eine Integration über das Basin bestimmen. Durch diese Aufteilung eines Moleküls in atomare Basins erhält man abgeschlossene Subsysteme, die namensgebenden „Atoms in Molecules“.^[11]

Basin Ω	$Q(\Omega)$ [e]	$L(\Omega)$ [$e/\text{\AA}^5$]
Ni	+0.28 [+0.39] ^a	1.6×10^{-3} [2.6×10^{-2}]
C_α	-0.55 [-0.16]	2.1×10^{-2} [1.3×10^{-2}]
C_β	-0.13 [-0.05]	6.8×10^{-2} [5.3×10^{-2}]
H_β	-0.01 [-0.07]	5.3×10^{-3} [2.9×10^{-3}]

Tabelle 3: Integrierte atomare Eigenschaften ausgewählter Basins in **1**

^a Gaussian03-Rechnungen auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau mit exp. Geometrie.^[17]

In Tabelle 3 sind ausgewählte atomare Ladungen $Q(\Omega)$ gegeben. Hier sticht besonders hervor, dass das agostische Proton H_β , im Widerspruch zum Konzept von BG, keinen ausgeprägten hydridischen Charakter aufweist.^[19,20] In Tabelle 3 ist auch der Wert von $L(\Omega) \equiv \int_\Omega \nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ angegeben. Bader zeigte, dass im Rahmen der QTAIM $L(\Omega) = 0$ gelten muss, woraus sich ein Maß für die numerische Genauigkeit der Integration ergibt. In der Praxis sind Werte um $\approx 5.0 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^5$ für Schweratome durch die in den Softwarepaketen implementierten Algorithmen erreichbar.^[11]

2.2 β -agostische Wechselwirkungen in Nickel-Alkyl Komplexen

Zur Charakterisierung von chemischen Bindungen lassen sich nun unter anderem die topologischen Eigenschaften an den BCPs heranziehen. Neben dem $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert sind dies vor allem der Laplace-Operator der totalen Elektronendichteverteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ sowie die Bindungselliptizität ϵ :

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.2)$$

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.3)$$

Die Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 , die die Krümmung der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ entlang der drei Hauptkrümmungsachsen angeben (mit $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) ergeben sich dabei, wie bereits geschildert, durch die Diagonalisierung der 3×3 Hesse-Matrix $H(\mathbf{r})$.^[11,62] Der $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ - und der ϵ -Wert können natürlich nicht nur an den BCPs bestimmt werden. Speziell ihre Analyse entlang des gesamten BP kann wertvolle Informationen über die zu untersuchende Bindung liefern.^[29]

Es ist zu erwarten, dass bei einer Bindung zwischen zwei Atomen die Bindungsordnung und der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert zu einem gewissen Grad miteinander korrelieren. Damit lassen sich mithilfe der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte Unterschiede zwischen den Bindungsstärken in einer Gruppe vergleichbarer Bindungen (z.B. C–C Bindungen) auf einfache und eingängige Weise klassifizieren. So finden sich für C–C Bindungen durch experimentelle Ladungsdichtestudien Werte von $\rho(\mathbf{r}_c) \approx 1.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für die Einfachbindung in Diamant, $\rho(\mathbf{r}_c) \approx 2.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für eine geschwächte Doppelbindung in einem Nickel-Olefin Komplex sowie $\rho(\mathbf{r}_c) \approx 2.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für die Dreifachbindung in einer Acetylen-Einheit, die an ein Silberatom koordiniert ist.^[2,58,73] Der $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert wiederum kann dabei helfen, eine Antwort auf die Frage zu liefern, ob eine Bindung eher kovalenter oder ionischer Natur ist. Der Laplace-Operator $\nabla^2\phi(\mathbf{r})$ eines Skalarfeldes $\phi(\mathbf{r})$ gibt an, wo dieses Feld lokal konzentriert ($\nabla^2\phi(\mathbf{r}) < 0$) oder verarmt ($\nabla^2\phi(\mathbf{r}) > 0$) ist.^[74,75] An einem BCP gilt nun im Fall einer kovalenten Bindung in der Regel $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$, ist die Bindung hingegen ionischer Natur, dann gilt $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$. Der Eigenwert λ_3 , der die Krümmung der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ entlang der Bindung angibt, ist per Definition positiv, die Eigenwerte λ_1 und λ_2 , welche die Krümmungen senkrecht zum Bindungspfad ausdrücken, entsprechend negativ. Im kovalenten Fall überwiegt nun der Beitrag der Eigenwerte λ_1 und λ_2 , da die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ in der Bindungsregion relativ zur Umgebung stärker konzentriert ist. Dagegen dominiert in ionischen Bindungen der Beitrag des Eigenwerts λ_3 .^[11]

Allerdings sollte das oben genannte Kriterium bei der Klassifizierung einer Bindung nicht alleine ausschlaggebend sein, sondern immer auch im Gesamtzusammenhang gesehen werden. Die intensive Debatte darüber wie die Bindungssituation in der oben angeführten AgC_2H_2 Einheit zu charakterisieren ist, bietet hier ein gutes Beispiel.^[73,76,77] Die Elliptizität ϵ schließlich kann als Maß der Zylindersymmetrie der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ am BCP interpretiert werden. Bei einer C–C Einfachbindung, wie zum Beispiel in Ethan, liegt am BCP Zylindersymmetrie der Elektronendichteverteilung vor, die Eigenwerte λ_1 und λ_2 sind also identisch, und die Elliptizität ϵ ist damit gleich Null. Vergleicht man nun diese Bindung mit der aromatischen C–C Bindung in Benzol oder der Doppelbindung in Ethen, so steigt der π -Bindungsanteil und damit die Asymmetrie der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ am BCP immer weiter an. Entsprechend ist nun auch die Elliptizität ϵ von Null verschieden und erreicht typische Werte von ≈ 0.2 bzw. ≈ 0.4 .^[14] Da bei einer Dreifachbindung, wie z. B. in Ethin, wiederum Zylindersymmetrie vorliegt, gilt hier entsprechend $\epsilon = 0$. Auch der interatomare Abstand lässt Rückschlüsse auf die Bindungsordnung zu, er unterliegt jedoch systematischen Fehlern⁶, falls er nur durch eine IAM-Verfeinerung bestimmt wird.

In Tabelle 4 sind die Bindungslänge d und die topologischen Parameter an den BCPs für ausgewählte Bindungen im agostischen Kation von **1** und dem RCP im $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ Viererling aufgelistet. Zunächst ist eine gute Übereinstimmung zwischen den DFT-Rechnungen und dem Experiment festzustellen, insbesondere bei der Bindungslänge und den $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werten. Im Fall der $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ - und ϵ -Werte können leichte Abweichungen auftreten. Allerdings können gerade diese Parameter sensibel auf Änderungen reagieren, weswegen diese Beobachtung nicht überinterpretiert werden sollten.

Zum einen muss hier die Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse berücksichtigt werden. So können schon die aus Multipol-Verfeinerungen gegen verschiedene Datensätze guter Qualität gewonnenen $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte von gut vergleichbaren Bindungen um bis zu $\pm 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bzw. $\pm 2.0 \text{ e}/\text{\AA}^5$ variieren.^[38,79] Die Frage der Reproduzierbarkeit von topologischen Werten wird jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit (siehe Kapitel 3 und 5.4) noch genauer behandelt. Zum anderen können die $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ - und ϵ -Werte entlang des BP stark variieren, so dass schon eine kleine Variation bei der Lokalisierung des BCPs ihren Betrag und sogar das Vorzeichen (der $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte) deutlich beeinflussen kann. Ein gutes Beispiel hierfür sind die stark polaren S–O Bindungen in K_2SO_4 .^[80]

⁶ Wie dem „asphericity shift“ in z. B. C–H oder O–H Bindungen, durch welchen Bindungslängen, die nur durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt werden, im Vergleich zu Neutronenbeugungsstudien systematisch zu kurz (bei Röntgenbeugungsstudien) bestimmt werden.^[78]

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Ni–C _α	Experiment	1.9543(5)	0.680(9)	7.5(1)	0.78
	Theorie ^a	1.959	0.735	4.0	0.21
C _α –C _β	Experiment	1.4886(7)	1.77(2)	-12.6(1)	0.11
	Theorie	1.497	1.700	-12.7	0.12
C _β –H _β	Experiment	1.20(1)	1.33(3)	-5.1(1)	0.15
	Theorie	1.205	1.387	-11.6	0.07
H _β –Ni	Experiment	1.671(9)	0.553(4)	6.2(1)	1.58
	Theorie	1.653	0.569	6.3	0.96
C _β –H _{β2}	Experiment	1.10	1.75(3)	-16.1(1)	0.02
	Theorie	1.095	1.886	-24.7	0.02
C _α –H _α	Experiment	1.10	1.78(3)	-17.2(1)	0.06
	Theorie	1.091	1.900	-25.1	0.01
RCP	Experiment	-	0.533	6.3	-
	Theorie	-	0.507	6.5	-
Ni(1)–P(1)	Experiment	2.2250(1)	0.587(8)	5.1(1)	0.03
	Theorie	2.226	0.615	3.2	0.07
Ni(1)–P(2)	Experiment	2.1842(1)	0.701(7)	5.9(1)	0.24
	Theorie	2.176	0.679	2.5	0.05

Tabelle 4: Topologische Parameter von ausgewählten CPs des agostischen Kations in **1**
^a Werte aus DFT-Rechnungen auf BP86-skalar-ZORA/TZ2P Niveau.^[17]

Unter Berücksichtigung dieser Varianz bestätigen die topologischen Werte der Bindungen außerhalb des NiC_αC_βH_β Vierrings die Erwartung an die Bindungssituation im agostischen Kation. Die P–C Bindungen im d^tpbe-Liganden weist den erwarteten Einfachbindungs-Charakter auf, auch für die C–C Brücke im d^tpbe-Liganden und die meisten C–C Bindungen im DCp-Fragment ergeben sich entsprechende topologische Parameter (siehe Abb. 6), die klar auf C–C Einfachbindungen schließen lassen.^[17] Lediglich eine C–C Bindung im Fünfring des DCp Liganden weist, wie erwartet, topologische Werte auf, die auf eine Doppelbindung schließen lassen ($\rho(\mathbf{r}_c) = 2.35(3)$ [2.31] e/Å³).^[17]

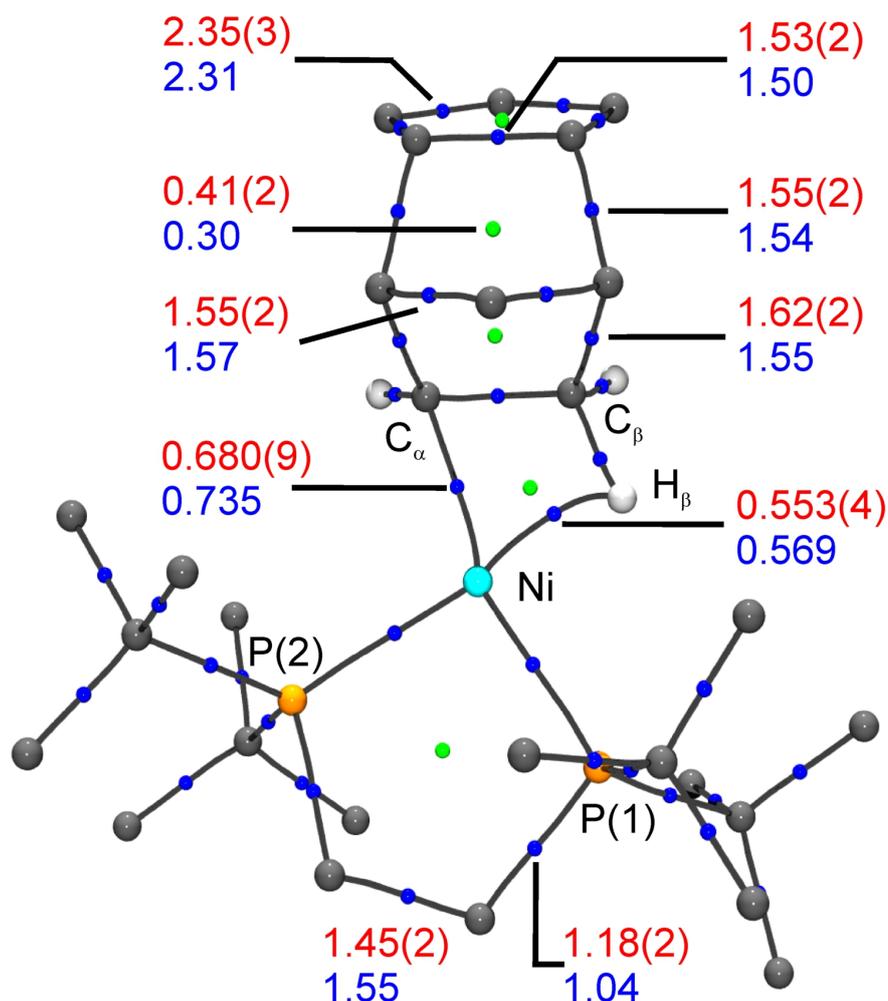


Abbildung 6: Molekularer Graph des agostischen Kations von **1**. BCPs $\hat{=}$ blaue Punkte; RCPs $\hat{=}$ grüne Punkte; BP $\hat{=}$ schwarze Linien. Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle H-Atome außer an C_α und C_β nicht gezeigt. Für ausgewählte CPs sind experimentell bestimmte (rot) und durch DFT-Rechnungen auf BP86-skalar-ZORA/TZ2P Niveau vorhergesagte Werte (blau) von $\rho(\mathbf{r}_c)$ in $e/\text{Å}^3$ angegeben.^[17]

Die C_α–C_β Bindung hingegen unterscheidet sich sowohl von einer C–C Einfach-, als auch einer C–C Doppelbindung, und weist mit $d_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta} = 1.4886(7) \text{ \AA}$ und $\rho(\mathbf{r}_c) = 1.77(2) e/\text{Å}^3$ partiellen Doppelbindungscharakter auf. Auch die Elliptizität am C–C BCC ($\epsilon = 0.11$) in **1** und ihre Abnahme im Vergleich zur verwandten Nickel-Olefin Verbindung ($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$)Ni(d^tpbe) **9** ($\epsilon = 0.25$) untermauern diese Beobachtung.^[58] Zudem spricht auch die kürzere C–C Bindungslänge in den Edukten (DCp)Ni(d^tpbe) (**10**) und **9** ($d_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta} = 1.436(3) \text{ \AA}$ bzw. $d = 1.4189(6) \text{ \AA}$) für eine moderate Schwächung der olefinischen Doppelbindung durch die Protonierung.^[17,58] Damit einhergehend wird im Olefin **9** ein höherer $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert am C–C BCP ($\rho(\mathbf{r}_c) = 2.107 e/\text{Å}^3$) beobachtet (siehe Abb. 7).^[58]

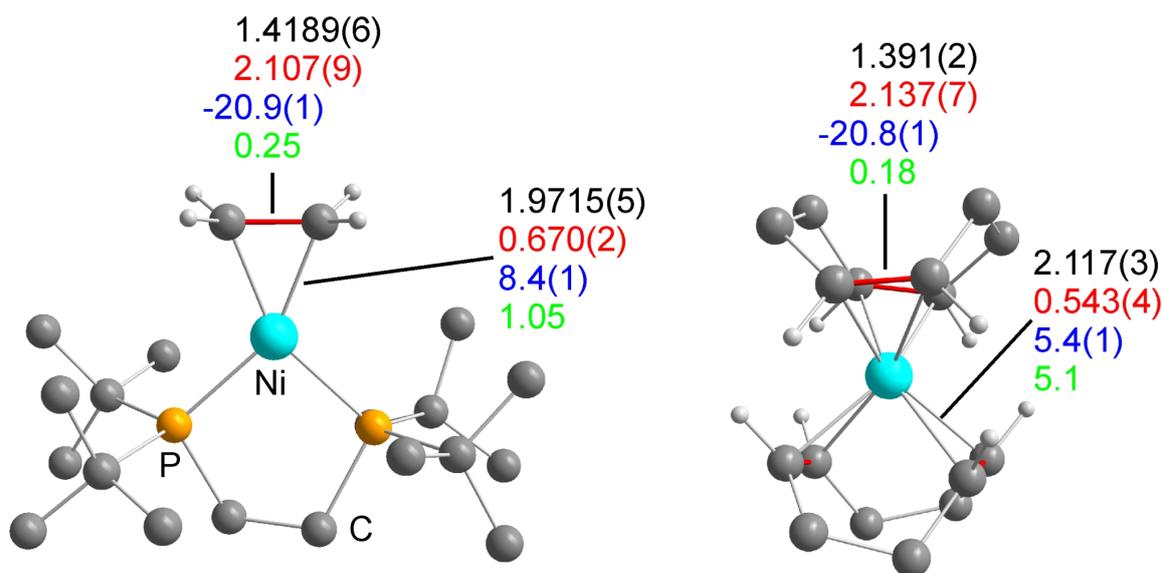


Abbildung 7: Kugel-Stab Darstellungen der Struktur von **9** (links) und **11** (rechts). Topologische Parameter an den C–C und Ni–C BCPs sind in der Reihenfolge d [Å], $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e/\text{Å}^3$], $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e/\text{Å}^5$] und ϵ angegeben. [58,63]

Da die topologischen Parameter der C–C, wie auch der Ni–C Bindungen im Alkyl **1** und im Olefin **9** trotzdem relativ ähnlich sind, spricht vieles für eng verwandte Bindungsszenarien. [17,58] Im Falle von **9**, **10** und der vergleichbaren Verbindung Ni(COD)₂ (**11**) (COD = Cyclooctadien) lässt sich die Wechselwirkung zwischen einem Olefin und einem Metallzentrum gut durch das *Dewar-Chatto-Duncanson* (DCD)-Modell mit seinen zwei Komponenten beschreiben. [58,63,81,82]

Aus einem besetzten und bindenden π -Orbital der C–C Einheit kommt es zur σ -Donation in ein unbesetztes d-Orbital geeigneter Symmetrie am Übergangsmetall (das d_{z^2} Orbital in Abb. 8), während die π -Rückbindung vom Metall zum Liganden durch die Interaktion zwischen einem unbesetzten und antibindenden π^* -Orbital des Liganden und dem besetzten d_{xz} Orbital am Metallatom hervorgerufen wird. Dadurch kommt es zu der in **9**, **10** und **11** beobachteten Aufweitung der C–C Doppelbindung gegenüber dem freien Olefin ($d_{C_\alpha-C_\beta} = 1.339(2)$ Å in freiem Ethylen [83]). Diese Schwächung wird dabei primär durch die Rückbindungskomponente hervorgerufen.

Eine Analyse der BP-Topologie zwischen der C₂ Einheit und dem Metall kann helfen, um zwischen dem Grenzfall einer rein elektrostatischen Wechselwirkung (T-förmige BP-Topologie), dem DCD-Modell (Dreiecks-förmige Topologie mit endozyklischen Ni–C Pfaden) und einem Metallacyclus (gleichschenkliges Dreieck) zu unterscheiden. [63]

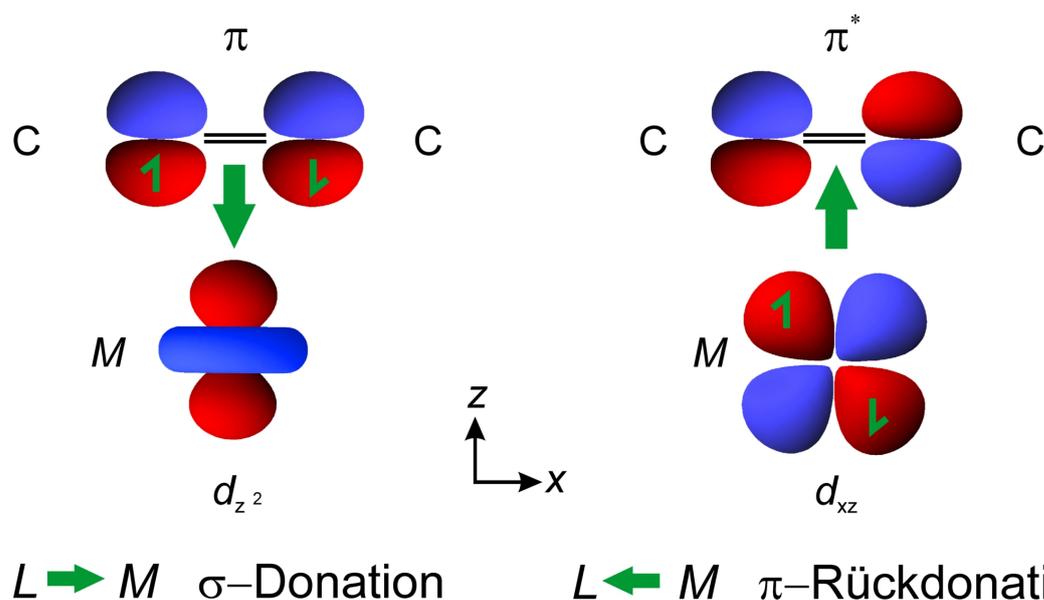


Abbildung 8: Schematische Darstellung der beiden Bindungskomponenten σ -Donation und π -Rückdonation zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einer C–C Doppelbindung und einem Metallzentrum M im Rahmen des DCD-Modells

Dadurch favorisierten Macchi *et al.* für **11** das DCD-Modell.^[63] Eine entsprechende Analyse durch Scherer *et al.* in **9** zeigte darüber hinaus, dass eine Analyse der $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Verteilung zusätzliche und verlässlichere Kriterien für diese Klassifikation liefern kann, und auch als Maß für den relativen Einfluss beider Komponenten dienen kann.^[58] Wie sich zeigt, kann sowohl in **9** als auch in **11** von einer deutlich kovalenten Wechselwirkung zwischen der olefinischen C_2 Einheit und dem Nickelatom im Rahmen des DCD-Modells gesprochen werden.^[58] Da die topologischen Parameter im Alkyl **1** relativ ähnlich sind, spricht vieles dafür, dass auch die Bindungsverhältnisse in **1** durch ein modifiziertes DCD-Modell beschrieben werden können.^[17,58]

Als deutliches Zeichen der agostischen Wechselwirkung ist in **1** die C_β – H_β Bindung stark geschwächt, was sowohl die Bindungslänge d , als auch der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert deutlich anzeigen. Mit $d = 1.20(1)$ [1.205] Å ist diese Bindung gegenüber einer ungestörten C_{sp^3} –H Bindung (z. B. C_α – H_α) um ≈ 0.11 Å deutlich elongiert. Damit einhergehend ist der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert im Vergleich mit einer nicht geschwächten Bindung (C_α – H_α) deutlich reduziert (1.33(2) [1.387] gegenüber 1.78(3) [1.900] $e/\text{Å}^3$).^[17] In **8**, einem Referenzsystem für einen β -agostischen Komplex eines frühen Übergangsmetalls hingegen signalisieren sowohl die Bindungslänge $d_{CH} = 1.13$ Å als auch der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert ($\rho(\mathbf{r}_c) = 1.54(5)$ [1.685] $e/\text{Å}^3$) eine lediglich moderate C–H Aktivierung und damit einhergehend eine schwächere M–H Wechselwirkung (Szenarien B oder C in Schema 9).^[21,28,29]

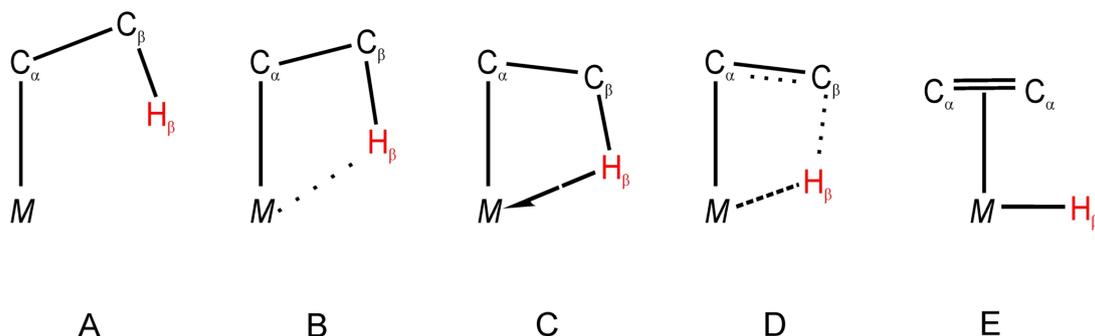


Abbildung 9: Mögliche Bindungsszenarien zwischen einem Übergangsmetall M und einer Ethyl-Einheit, von der Abwesenheit einer Interaktion (A), über eine agostische Wechselwirkung (C) bis zu einer vollständigen β -Eliminierung (E)

Die starke C–H Aktivierung in **1** ermöglichte es jedoch, die Position des agostischen Protons H_β im Rahmen der Multipolverfeinerung frei und stabil zu verfeinern. Dies ist ungewöhnlich, da die Verfeinerung der Position von Wasserstoffatomen normalerweise nur unter der Festlegung von d_{CH} auf einen Referenzwert (z. B. aus Neutronenbeugungsexperimenten) möglich ist und ansonsten meist instabil ist. So wurde bei der Verfeinerung der Positionen von H_α und $H_{\beta 2}$ als Randbedingung der C_α – H_α oder der C_β – $H_{\beta 2}$ Abstand auf 1.10 Å gesetzt. Durch die starke Reduzierung des $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wertes ist es hingegen in **1** möglich, in alternierenden Zyklen entweder die fraktionellen Koordinaten von H_β oder die bindungsgerichteten Dipole, welche die $H \rightarrow C$ bzw. $H \rightarrow Ni$ Ladungsverschiebung beschreiben, stabil zu verfeinern, ohne einen Wert für $d_{C_\beta-H_\beta}$ als Randbedingung vorzugeben. Stattdessen stimmen sowohl die Bindungslänge $d_{C_\beta-H_\beta}$ als auch der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert sehr gut mit den Vorhersage aus den DFT-Rechnungen überein. Die Existenz eines C_β – H_β -Bindungspfades ist auch als ein Indiz für eine β -agostische Wechselwirkung zu werten, da dieser im Falle einer vollständigen β -Eliminierung (Szenario E) nicht mehr erwartet werden würde. Stattdessen sprechen die Beobachtungen für ein Bindungsszenario mit stark geschwächter C_β – H_β -Bindung, aber noch nicht vollständig ausgebildeter Ni– H_β -Bindung (Szenario D). Entsprechend wird ein Ni– H_β -BP mit einem bemerkenswert hohem $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.553(4) [0.569] \text{ e}/\text{\AA}^3$) am BCP gefunden, es gibt jedoch auch deutliche Indizien, dass diese Bindung noch nicht ihre volle Stärke entwickelt hat (Szenario (E)). So wird in dem Komplex **2** eine nahezu vollständig ausgebildete Ni–H Bindung vorgefunden (siehe Kap. 2.4), welche durch eine kürzere Bindungslänge d_{NiH} (1.480(5) [1.479] gegenüber 1.671(9) [1.653] Å in **1**) sowie einen höheren $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.740(1) [0.904] \text{ e}/\text{\AA}^3$) und eine geringere Bindungs-Elliptizität ($\epsilon = 0.13 [0.08]$) charakterisiert wird.

Auch ist der Bindungspfad in **1** deutlich endozyklisch ausgebildet und damit einhergehend findet man, wie bereits erwähnt, relativ nahe zum Ni–H $_{\beta}$ BCP den ringkritischen Punkt des NiC $_{\alpha}$ C $_{\beta}$ H $_{\beta}$ Vierrings (Abb. 6 und 10). Folglich weist $\rho(\mathbf{r})$ an beiden CPs ($\rho(\mathbf{r}_{\text{RCP}}) = 0.533 [0.507] \text{ e}/\text{\AA}^3$) annähernd den gleichen Wert auf, zudem wird das flache Dichteprofil in ihrer Nähe auch deutlich durch die hohe Bindungselliptizität ($\epsilon = 1.58 [0.96]$) am Ni–H $_{\beta}$ BCP angezeigt. Selbst eine direkte Inspektion der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ wie in Abb. 3 zeigt dies deutlich. Dies spricht dafür, die Topologie der Elektronendichteverteilung im NiC $_{\alpha}$ C $_{\beta}$ H $_{\beta}$ Vierring in der Nähe zu einer Bindungskatastrophe einordnen. So wird ein Szenario bezeichnet bei dem ein BCP und ein RCP miteinander verschmelzen und sich gegenseitig und damit auch den entsprechenden BP topologisch auslöschen.^[11,62] Dies sollte aber nicht als Zeichen einer schwachen Wechselwirkung oder gar „struktureller“ oder „chemischer“ Instabilität gewertet werden, sondern eher als ein Hinweis auf die delokalisierte Natur der agostischen Bindung und wurde bereits zuvor im β -agostischen Komplex **8** und verwandten Modellverbindungen wie C $_2$ H $_5$ TiCl $_2^+$ beobachtet.^[18,21,27–29]

2.3 Die Feinstruktur des Laplacefeldes und ihre Auswirkungen

Durch die topologische Analyse von $\rho(\mathbf{r})$ im $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Vierring lässt sich also das Vorhandensein einer β -agostischen Wechselwirkung in **1** bestätigen. Diese erweist sich dabei als stärker als im β -agostischen Modellsystem **8** eines frühen Übergangsmetalls. Angezeigt wird dies durch das Vorhandensein eines $\text{M}-\text{H}_\beta$ Bindungspfades mit einem substanziellen $\rho(\mathbf{r}_c)$ am $\text{M}-\text{H}_\beta$ BCP, sowie eine stärkere C–H Aktivierung und damit einhergehend einem deutlich reduzierten $\rho(\mathbf{r}_c)$ am C– H_β BCP in **1**.

Die bisherige Analyse ergab jedoch noch keine mikroskopische Erklärung oder Kontrollparameter für die unterschiedliche Stärke der β -agostischen Wechselwirkung in beiden Modellsystemen **1** und **8**. Genau dies wäre aber zum umfassenden Verständnis und zur selektiven Manipulation katalytischer Prozesse wünschenswert.

Hier kann eine umfassendere Analyse des Laplacefeldes $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ helfen. Zum besseren Verständnis der agostischen Wechselwirkung in **1** dient insbesondere die topologische Analyse der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der Ebene des $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Vierrings. In dieser Ebene ist im Speziellen die unmittelbare Umgebung des Nickelatoms relevant, die in Abb. 10 für sowohl für die experimentell gewonnenen, als auch für die aus DFT-Rechnungen erhaltenen $L(\mathbf{r})$ -Kontourkarten gezeigt sind.

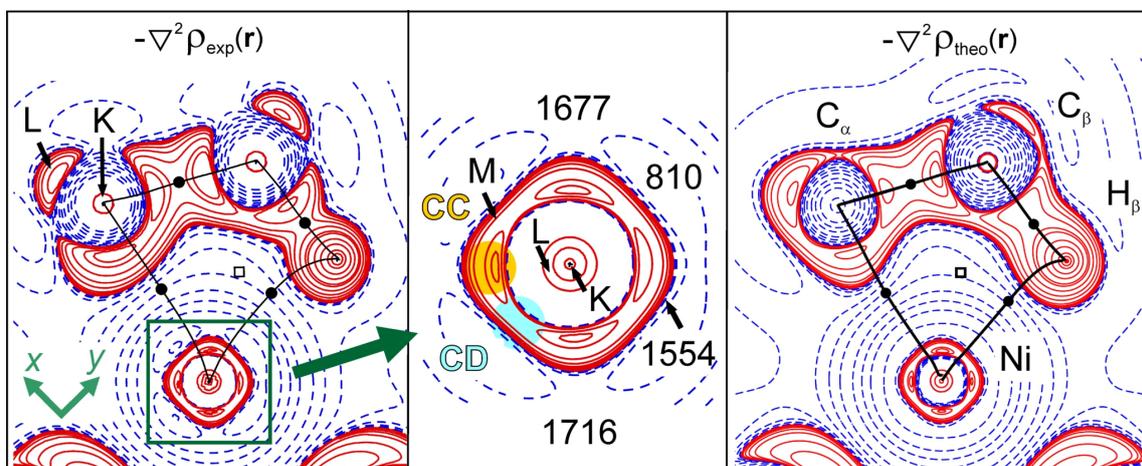


Abbildung 10: Experimentell bestimmte (links, Mitte) und aus DFT-Rechnungen (rechts) erhaltene $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Konturkarten in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ Ebene von **1**. Für die Konturkarten wurden die Standard QTAIM Werte (Extrawerte bei +15, +1200, +1500, keine Linie bei +800 $\text{e}/\text{\AA}^5$) verwendet. Hier wie auch in allen folgenden $L(\mathbf{r})$ -Konturkarten sind positive und negative $L(\mathbf{r})$ -Werte jeweils durch durchgezogene rote und gestrichelte blaue Linien dargestellt. BCPs werden durch gefüllte schwarze Kreise symbolisiert, RCPs durch offene Quadrate und BPs durch durchgezogene schwarze Linien. Die Position einer CC bzw. einer CD ist im mittleren Bild durch orange bzw. blaue Unterlegung markiert, die $L(\mathbf{r})$ -Werte an ausgewählten CCs / CDs sind in $\text{e}/\text{\AA}^5$ angegeben. ^[17]

In Abb. 10 erkennt man, dass das Laplacefeld $L(\mathbf{r})$, im Gegensatz zur Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$, dazu in der Lage ist, die Schalenstruktur von Atomen aufzulösen. Diese wird jeweils angezeigt durch aufeinander folgende Zonen mit $L(\mathbf{r}) > 0$ (rote Linien) und $L(\mathbf{r}) < 0$ (blaue Linien).^[84,85] So findet man zum Beispiel für C_α und C_β sowohl die K-, als auch die L-Schale und für das Nickelatom die K-, L- und M-Schale, nicht jedoch die N-Schale. Es zeigt sich jedoch, dass das Unvermögen des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ für Elemente mit $Z > 18$ die jeweils letzte Schale zu identifizieren durch den dominierenden Einfluss der Kern-nahen Elektronen verursacht wird.^[86] Daher ist es Konvention, die äußerste sichtbare Region mit positiven $L(\mathbf{r})$ -Werten als Ladungskonzentration der Valenzschale (engl.: *Valence Shell Charge Concentration* (VSCC)) zu bezeichnen.^[87]

Wie man in Abb. 10 deutlich sieht, ist die VSCC sowohl für C_α und C_β , aber gerade auch für das Nickelatom keineswegs kugelsymmetrisch, sondern weist eine prägnante Feinstruktur auf, die durch die Wechselwirkung eines Atoms mit seinen Bindungsnachbarn hervorgerufen wird. Auf diese Weise bilden sich in der VSCC einerseits lokale Maxima [(3,-3) CPs] aus, die als lokale Ladungskonzentrationszonen (engl.: *Charge Concentration* (CC)) bezeichnet werden. Andererseits findet man auch (3,+1) CPs, die entsprechend Ladungsverarmungszonen (engl.: *Charge Depletion* (CD)) genannt werden. Zudem werden auch entsprechende Sattelpunkte [(3,-1) CPs] gefunden. Die Gesamtheit aller kritischen Punkte in der VSCC wird oft auch als *atomarer Graph* bezeichnet.^[11]

Für Hauptgruppen-Elemente wie zum Beispiel C_α und C_β wird der atomare Graph in der Regel durch bindende Ladungskonzentrationen (engl.: *Bonded Charge Concentration* (BCC))⁷ geprägt, die entlang kovalenter Bindungen angeordnet sind (siehe Abb. 10). Diese Ladungskonzentrationen bieten auch eine physikalische Grundlage für das *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (VSEPR)-Konzept, das mit nur wenigen einfachen Regeln äußerst erfolgreich die Geometrie von Molekülen vorhersagt.^[88]

In Rahmen dieses empirischen Konzepts wird angenommen, dass sich gepaarte Elektronen, sowohl bindende wie auch nicht-bindende, um ein Zentralatom dergestalt anordnen, dass ihre gegenseitige Abstoßung minimiert wird. Daraus folgt die stabilste Molekülgeometrie. Es lässt sich zeigen, dass es in der Regel eine sehr große Übereinstimmung zwischen der Anzahl und Anordnung der im VSEPR-Konzept angenommenen und nicht vermessbaren Elektronenpaare einerseits und den experimentell bestimmbaren Ladungskonzentrationen in der VSCC dieses Atoms andererseits gibt. Diese Beobachtung liefert somit eine physikalische Grundlage des VSEPR-Konzepts.^[72,75,89,90]

⁷ Gegebenenfalls finden sich zudem nicht-bindende Ladungskonzentrationszonen (engl.: *Non-Bonding Charge Concentration* (NBCC)), die freien Elektronenpaaren entsprechen.

Darüber hinaus kann man auch zahlreiche nicht-VSEPR Molekülgeometrien, insbesondere in Übergangsmetall-Komplexen, rationalisieren, wenn man die Maxima der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der VSCC des Übergangsmetallatoms in Betracht zieht.^[91] Dies ist speziell bei d^0 -Übergangsmetallkomplexen der Falle. Hier lässt sich zeigen, dass die in der VSCC vorliegenden Ladungskonzentrationen durch die kovalenten Bindungen zu den Liganden hervorgerufen werden und somit folgerichtig als ligandeninduzierte Ladungskonzentrationen (engl.: *Ligand Induced Charge Concentration (LICC)*) bezeichnet werden.^[29,91,92] Diese LICCs können im Rahmen eines erweiterten VSEPR Konzepts als *stereochemisch* aktive Zentren ähnlich wie Elektronenpaare wirken und damit die genaue Anordnung von Liganden um ein d^0 -Übergangsmetallatom dirigieren.^[29,91,92]

Falls jedoch d -Elektronen in der Valenzschale des Übergangsmetallatoms vorliegen, so dominiert deren Einfluss ganz entscheidend den atomaren Graph. Dieser wird dann vornehmlich durch die genaue Koordinationsumgebung des Metallatoms geprägt und lässt sich in bestimmten Fällen auch verblüffend gut mittels der Ligandenfeldtheorie erklären. So zeigt sich zum Beispiel in d^6 -Komplexen mit einer oktaedrischen Koordinationsumgebung wie *cis*-HMn(CO)₄PPh₃, Cr(CO)₆, Cp⁺Mn(CO)₂(SiFPh₂)(H) oder Mn(CO)₆⁺ ein atomarer Graph mit sechs Ladungsverarmungszonen entlang der Metall-Ligand Bindungen und eine würfelförmige Anordnung von acht Ladungskonzentrationszonen.^[32,36,72,93,94]

Dieser atomare Graph lässt sich in erster Näherung durch die Ligandenfeldtheorie erklären. In diesem Fall nimmt man an, dass die sechs d -Elektronen die drei nichtbindenden t_{2g} -Orbitale besetzen, während die beiden leicht antibindenden e_g -Orbitale unbesetzt bleiben. Diese beiden, nämlich das d_{z^2} -Orbital und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zeigen dabei genau in Richtung der sechs Liganden. Damit lassen sich die sechs Ladungsverarmungszonen durch die Nichtbesetzung der e_g -Orbitale erklären, während sich die acht Konzentrationszonen als kombinierter Effekt der besetzten t_{2g} -Orbitale verstehen lassen.^[36,72,93,94]

Auch im Falle von d^8 -Komplexen, die wie das β -agostische Modellsystem **1** eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie aufweisen, lässt sich der atomare Graph mittels der Ligandenfeldtheorie in erster Näherung sehr gut erklären. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 11 illustriert. Die acht Elektronen besetzen nach der Ligandenfeldtheorie alle d -Orbitale am Metallatom, mit Ausnahme des energetisch am höchsten liegenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Dieses ist dabei genau auf die vier koordinierenden Liganden hin ausgerichtet. So erklären sich die vier stark ausgeprägten äquatorialen Ladungsverarmungszonen, die in x bzw. y Richtung angeordnet sind sowie die entsprechenden, ebenfalls stark ausgeprägten vier äquatorialen Ladungskonzentrationen. Daneben findet sich in der axialen Richtung eine Region, in der das Laplacefeld $L(\mathbf{r})$ eher schwach strukturiert ist.

Quadratisch planarer d^8 -Komplex

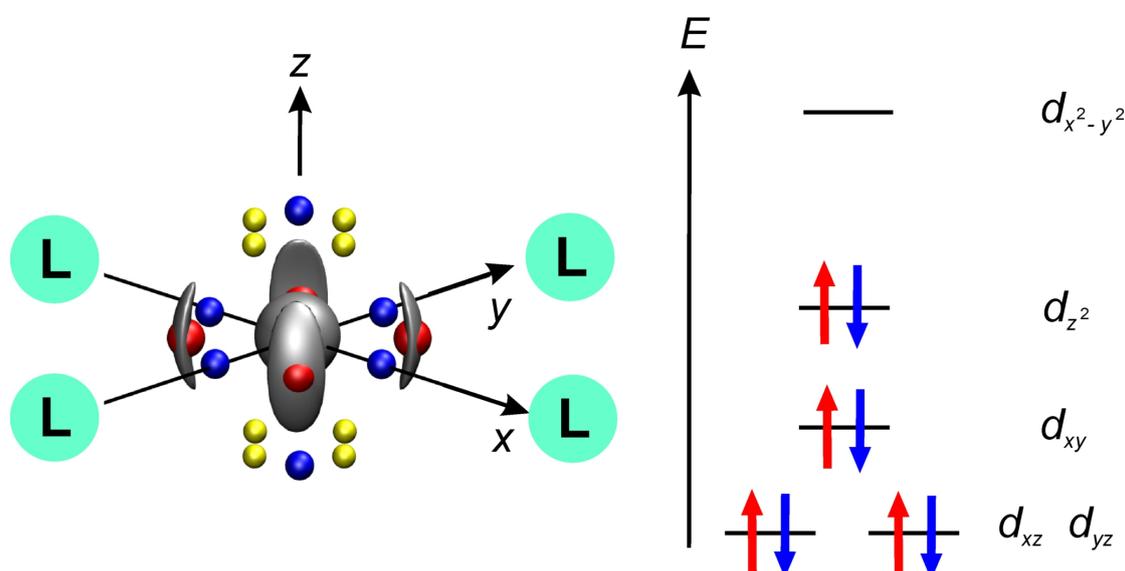


Abbildung 11: Schematische Korrelation zwischen dem atomaren Graph eines quadratisch planaren d^8 -Komplexes und der Besetzung der d-Orbitale am Metallatom; die Positionen der CCs, CDs und der (3,-1) Sattelpunkte sind mit roten, blauen bzw. gelben Kugeln gekennzeichnet. Die CCs sind auch durch eine Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ markiert.^[48]

Wie in Abbildung 11 schematisch dargestellt, finden sich oftmals je zwei CDs entlang der z -Achse, die von je vier Sattelpunkten mit nur unwesentlich höheren $L(\mathbf{r})$ -Werten umgeben sind.⁸ Diese Anordnung ist aber topologisch labil und kann durch kleine Störungen der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ (z.B.: Änderung von Methode oder Basissatz bei DFT-Rechnungen, Valenzkonfiguration oder lokale Symmetrie bei Multipolverfeinerungen) verändert werden. So können sich zum Beispiel durch die Verschmelzung der CD und den vier SPs drei schwach ausgeprägte und nahe beieinander liegende Sattelpunkte ergeben. Der atomare Graph kann somit durch die Anzahl der jeweils vorhandenen kritischen Punkte charakterisiert werden, im obigen Fall zum Beispiel mit der Angabe [4,8,6]. Dabei wird zuerst die Anzahl V an (3,-3) kritischen Punkten (den CCs), dann die Anzahl E an (3,-1) kritischen Punkten (den Sattelpunkten) und zuletzt die Anzahl F an (3,+1) kritischen Punkten (den CDs) in der VSCC angegeben.^[72] Der atomare Graph lässt sich dabei als Polyeder auffassen, mit V Ecken (Vertexes), E Kanten (Edges) und F Flächen (Faces) und erfüllt somit die Euler-Regel $V - E + F = 2$.^[72]

⁸ So wurde im d^8 -Modellsystem $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ in z -Richtung je eine CD ($L(\mathbf{r}) = 882 \text{ e}/\text{\AA}^5$) und vier SPs ($L(\mathbf{r}) = 1136 \text{ e}/\text{\AA}^5$) gefunden, während die äquatorialen CDs und CCs mit $549 \text{ e}/\text{\AA}^5$ bzw. $1642 \text{ e}/\text{\AA}^5$ deutlich ausgeprägter sind.^[95]

Im Falle des Nickelatoms in **1** ergibt sich aus der experimentellen Ladungsdichtestudie, wie in Abb. 10 und 12 gut zu erkennen, ein atomarer Graph, der in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ Ebene je vier deutlich ausgeprägte CCs und CDs aufweist.^[17] Ein entsprechendes Ergebnis ergibt sich auch aus den DFT-Rechnungen.^[17,18] Die CDs sind dabei in Richtung der Bindungspartner des Nickelatoms, insbesondere H_β , ausgerichtet, genau wie durch das auf der Ligandenfeldtheorie aufbauende Bild vorhergesagt.

Gegenüber jeder dieser CDs weisen die entsprechenden Ligandenatome wiederum je eine auf das Nickelatom hindeutende CC auf, wodurch sich eine „Schlüssel-Schloss“ Situation ergibt, die für Metall-Ligand Interaktionen charakteristisch ist.^[17,72,94] Dieses Szenario kann als Interaktion zwischen einem Zentrum mit starken lokalen Lewis-aziden Eigenschaften und einer Region, welche als Lewis-Base fungiert, verstanden werden.^[17,62,72,94] Die Rolle des Lewis-aziden Zentrums spielt dabei eine Ladungsverarmungszone, die einem „Loch“ in der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung entspricht. Das dazu passende Maximum des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ (also eine CC) stellt dann die Lewis Base dar.⁹

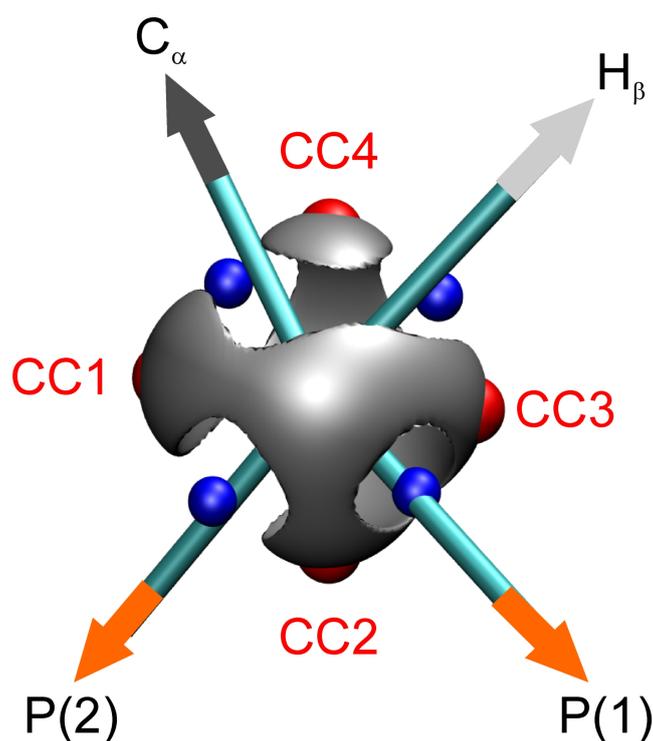


Abbildung 12: Isooberflächendarstellung der experimentell bestimmten $L(\mathbf{r})$ -Verteilung um das Nickelatom in **1**. $L(\mathbf{r}) = 1275 \text{ e}/\text{\AA}^5$; die Position der äquatorialen CCs und CDs in der VSCC des Nickelatoms ist durch rote bzw. blaue Kugeln markiert.

⁹ So lässt sich zum Beispiel auch die Bildung dativer Bindungen in den Addukten von Lewis-aziden Fragmenten wie H_3B und basischen Fragmenten wie NH_3 auf bildliche Weise erklären.^[11,62]

Es lassen sich aber in Abb. 12 auch subtile Unterschiede zwischen der Vorhersage der DFT-Rechnungen und den experimentell bestimmten Resultaten erkennen. So findet sich hier in axialer Richtung nicht nur je eine Ladungsverarmungszone, sondern auch jeweils ein schwach ausgeprägtes Maximum in der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung sowie fünf anstelle von vier (3,-1) Sattelpunkten. Aus den DFT-Rechnungen hingegen ergibt sich ein Szenario mit einer axialen CD und vier SPs.^[17] Wie bereits erwähnt, ist das Laplacefeld $L(\mathbf{r})$ in dieser Region schwach strukturiert und reagiert sensibel auf mögliche Unzulänglichkeiten des Experiments, weshalb diese Differenzen nicht überbewertet werden sollten.

Darüber hinaus sollte auch die Vorhersagekraft der Ligandenfeldtheorie nicht überschätzt werden. So nimmt diese in quadratisch planaren d^8 -Komplexen ein besetztes d_{z^2} -Orbital an, wodurch sich auch in axialer Richtung zwei deutliche Ladungskonzentrationszonen ergeben sollten.^[48] Dies ist jedoch im Widerspruch zur tatsächlich beobachteten Topologie des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ mit einer schwach ausgeprägten axialen Ladungsverarmungszone.^[48] Daher ist es für eine weiterführende Korrelation unumgänglich auch die umfassendere Theorie der Molekülorbitale (engl.: *Molecular Orbital (MO)s*) zu Rate zu ziehen.

So konnte zum Beispiel durch eine Analyse der relevanten MOs in dem mit **1** eng verwandten Nickel-Olefin Komplex $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})$ der atomare Graph des Nickelatoms interpretiert werden.^[58] In dieser Verbindung geht man formal von 10 d-Elektronen am Nickelatom aus und würde mit dem obigen Ansatz, beruhend auf der Ligandenfeldtheorie, zunächst eine im Wesentlichen sphärisch symmetrische VSCC erwarten. Dies steht jedoch sowohl zu den experimentellen Ergebnissen, als auch zu den Vorhersagen durch DFT-Rechnungen im Widerspruch. Beide weisen übereinstimmend je vier stark ausgeprägte CCs und CDs in der NiC_2 -Ebene auf.^[58,92]

Dieses Szenario lässt sich jedoch durch eine Zerlegung des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in die Beiträge der einzelnen an der Metall-Olefin Interaktion beteiligten MOs schlüssig erklären. Demnach wird der atomare Graph des Nickelatoms vor allem durch das Molekülorbital geprägt, welches die Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindungskomponente im Rahmen des DCD-Modells beschreibt (siehe Abb. 8).^[58,92] Ordnet man die Ligandenatome in x und y Richtung an, so entspricht der Hauptbeitrag am Metallatom zu diesem MO dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.^[58,92] Da durch die π -Rückbindung Ladung vom Metall zum Liganden verschoben wird, kommt es so zur Ausbildung der charakteristischen vier äquatorialen CDs, denen die vier Ligandatome gegenüberstehen. Die Ausprägung der Konzentrations- und Verarmungszonen ist dabei der Schlüssel zur Einschätzung, ob eher die π -Rückbindung oder die σ -Donation bei der Ausbildung der Metall-Olefin Interaktion die entscheidende Rolle spielen.^[58,92]

Auch in **1** wird sowohl durch das Experiment, als auch durch die DFT-Rechnungen ein charakteristischer atomarer Graph mit je vier Ladungsverarmungs- und Ladungskonzentrationszonen in der $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Ebene vorgefunden (siehe Abb. 10 und 12). Es liegt daher nahe, ein dem Dewar-Chatt-Duncanson Modell verwandtes Bindungsszenario mit einer dominanten $\text{Ni} \rightarrow \text{Ligand} \pi$ -Rückbindung anzunehmen. Dies wird in der Tat durch die Betrachtung der relevanten MOs im Modell-Kation $[\text{EtNi}]^+$ bestätigt, die schematisch in Abbildung 13 dargestellt sind.^[17,18] Neben der π -Rückbindung und der Metall \leftarrow Ligand σ -Donation des klassischen CDC-Modells in Übergangsmetall-Olefin Komplexen (siehe Abb. 8) beobachtet man zusätzlich noch eine dritte relevante Komponente, welche den Charakter einer Metall \leftarrow Ligand π -Donation aufweist.^[17,18]

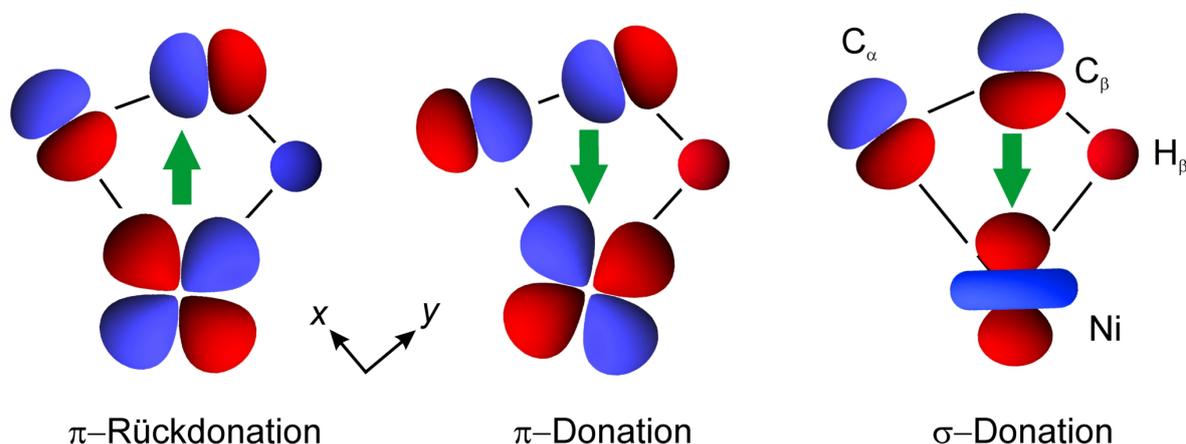


Abbildung 13: Schematische Darstellung der drei entscheidenden Bindungskomponenten im Modell-Kation $[\text{EtNi}]^+$ zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen der agostischen Ethyl-Einheit und dem Nickelatom. Übernommen aus Ref. 17 und 18.

Die Metall \leftarrow Ligand σ -Donation, deren zugehöriges Molekülorbital schematisch in Abbildung 13 auf der rechten Seite gezeigt ist, liefert auch die Ursache für den scheinbar instabilen $M\text{-H}_\beta$ Bindungspfad in **1**. Ähnlich wie in klassischen CDC-Übergangsmetall-Olefin-Komplexen wie $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})$, wird die Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem unbesetzten d-Orbital am Metallzentrum durch das Innere des Rings vermittelt und führt dort in beiden Fällen zu einer Dichteanhäufung.^[17,18,58,63] Dadurch entsteht insgesamt eine recht flache Dichteverteilung und der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert am RCP unterscheidet sich nur wenig von den entsprechenden Werten der BCPs.^[17,18,58,63] Die sich so ergebende Nähe zu einer Bindungskatastrophe ist somit kein Zeichen einer schwachen Bindung, sondern reflektiert in der QTAIM-Betrachtung lediglich die delokalisierte Natur der agostischen Bindung, wie sie durch das MO-Bild offenbart wird.^[18]

Damit unterscheidet sich die β -agostische Wechselwirkung in **1** und dem Modellkomplex $[\text{EtNi}]^+$ von der in entsprechenden Verbindungen mit frühen Übergangsmetallen wie **8** oder dem entsprechenden Modellkomplex $[\text{EtCa}]^+$.^[17,18,29] In diesen wird die agostische Wechselwirkung im Wesentlichen nur durch ein einziges MO vermittelt, das ein über die gesamte agostische Einheit delokalisiertes Elektronenpaar der M-C $_{\alpha}$ Bindung darstellt.^[17,18,29] Dieses weist zwar für die C–C Bindung antibindende, für die C–H Bindung aber bindende Charakteristik auf.^[17,18,29] Dies erklärt die typischerweise nur moderate Aktivierung der C–H Bindung (0.03Å in $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$) in β -agostischen Verbindungen der frühen Übergangsmetalle.^[17,18,29] Wie anhand des Modellkomplexes $[\text{EtNi}]^+$ gezeigt, weist im Falle der späten Übergangsmetalle die Ni \rightarrow Ligand π -Rückbindung hingegen einen stark antibindenden Anteil in der C–H Region auf (siehe Abb. 13) und ist somit hauptsächlich für die Aktivierung dieser Bindung verantwortlich.

Neben dem charakteristischen atomaren Graphen mit je vier ausgeprägten Ladungskonzentrations- und Verarmungszonen in der äquatorialen Ebene lässt sich die Natur des prägenden Orbitals auch direkt aus den Multipol-Populationskoeffizienten ableiten. Nach der Methode von Holladay *et al.* ergibt sich so eine Besetzung des metallzentrierten $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitals von 1.62(2) e, die im Vergleich mit den anderen Orbitalen, welche mit ≈ 2 Elektronen besetzt sind,¹⁰ eine signifikante Ladungsverarmung darstellt.^[17,96] Dabei wurde während der Verfeinerung ein Koordinatensystem verwendet, bei welchem die x -Achse des lokalen Koordinatensystems in Richtung C $_{\alpha}$ und die y -Achse in Richtung H $_{\beta}$ zeigen. Dieser Befund stimmt mit einem dominanten Ni \rightarrow Ligand π -Rückbindungsanteil aus einem $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbital in ein C–H antibindendes Ligandorbital überein. Die Depopulation des $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitals wird dabei klar durch die entsprechend angeordneten Ladungsverarmungszonen entlang der x - und y -Achsen reflektiert. Die Ergebnisse der beiden Betrachtungsweisen, dem MO-Bild, wie auch der Analyse von $L(\mathbf{r})$, stehen somit im hervorragenden Einklang miteinander und ergänzen sich gegenseitig bestens.

Folglich bietet sich die Möglichkeit, mikroskopische Kontrollparameter für das Ausmaß der Aktivierung der C–H-Bindung zu formulieren. Diese wird vornehmlich durch den C–H antibindenden Charakter der Ni \rightarrow Ligand π -Rückbindung verursacht, deren Präsenz durch die charakteristische Feinstruktur des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in der NiC $_{\alpha}$ C $_{\beta}$ H $_{\beta}$ -Ebene signalisiert wird. Deren stärkere Ausprägung sollte demnach mit einer stärkeren C–H Aktivierung korreliert sein. Der atomare Graph wiederum wird entscheidend durch Art und Anordnung der Liganden geprägt.

¹⁰ Zur Anpassung der Radialfunktion des Nickelatoms wurde während der Multipolverfeinerung für das Nickelatom eine $4d^13d^9$ Start-Konfiguration mit 10 Valenzelektronen verwendet.

Durch eine geschickte Wahl der Liganden auf der der agostischen Einheit abgewandten Seite des Metallatoms, sollte es somit möglich sein, die Ausprägung der Ladungsverarmungszonen und somit das Ausmaß der C–H Aktivierung gezielt zu manipulieren. Von besonderem Interesse im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Katalyse wäre eine weitere Verstärkung der C–H Aktivierung bis hin zum Bruch der C–H Bindung unter Ausbildung einer stabilen M–H Bindung.

Neben der Verknüpfung der C–H Aktivierung mit dem atomaren Graphen des Nickelatoms als Kontrollparameter, bietet dieser auch die Möglichkeit ein weiteres bislang noch nicht erklärtes Phänomen zu verstehen. Dabei handelt es sich um das ^1H -NMR-Signal des agostischen Wasserstoffatoms, das gemäß dem BG-Konzeptes hochfeldverschoben sein sollte ($\delta \leq 0$ ppm). In **1** ist dies auch tatsächlich der Fall ($\delta = -5.37$ ppm), nicht jedoch im Prototyp eines β -agostischen Komplexes mit einem frühen Übergangsmetall $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ ($\delta = 2.7$ ppm).^[17,97] Dabei wird die Hochfeldverschiebung im Rahmen des BG-Konzepts durch einen Ladungsübertrag auf das agostische Wasserstoffatom erklärt, für das folglich ein hydridischer Charakter postuliert wird.^[19,20] Dies wird jedoch durch die atomaren Ladungen nicht bestätigt. Vielmehr liegen die agostischen Wasserstoffatome wie in **1** in der Regel eher neutral vor (siehe Tabelle 3).^[17,18] Die Ladung liefert somit keine schlüssige Erklärung für die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

Anhand des atomaren Graphen wurde hingegen eine einfache empirische Regel aufgestellt: demnach wird für das ^1H -NMR-Signal eines agostischen Wasserstoffatoms welches sich in der Molekülebene befindet, immer dann eine starke Hochfeldverschiebung beobachtet, wenn sich dieses gegenüber einer starken Ladungsverarmungszone am Metallatom befindet wie in **1**.^[17,18] Zeigt das agostische Wasserstoffatom jedoch auf einen Sattelpunkt oder gar eine Ladungskonzentrationszone wird stattdessen eine starke Tieffeldverschiebung beobachtet.^[17,18] Dieser zunächst empirischen Regel wurde in der Zwischenzeit durch eine Analyse der Stromdichteverteilung¹¹ eine fundierte Grundlage gegeben.^[95]

Es zeigt sich, dass eine umfassende topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ im Rahmen der QTAIM der Molekülorbitaltheorie weder widerspricht, noch diese vollständig ersetzen kann. Vielmehr zeigt sich gerade bei der Untersuchung der Feinstruktur des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$, dem atomaren Graphen, dass beide Betrachtungsweisen als zwei Seiten derselben Medaille angesehen werden können.^[17,18] Somit ergeben sich aus diesem Zusammenspiel in den betrachteten Modellsystemen zahlreiche wertvolle Einblicke in deren chemische und physikalische Eigenschaften und ihrer Kontrollparameter.

¹¹Die Stromdichteverteilung kann zum Beispiel aus DFT-Rechnungen gewonnen werden.

2.4 Aktivierung von Si–H Bindungen in Ni-Silan Komplexen

In diesem Abschnitt werden nun die Methoden, die im vorangegangenen Kapitel zur Untersuchung der Aktivierung von C–H Bindungen und deren Kontrollparameter verwendet wurden, auch auf Systeme mit aktivierten Si–H Bindungen ausgeweitet. Dazu wurde der d^8 Silan-Komplex $\text{Ni}(^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$ (**2**) ($^i\text{Pr}_2\text{Im} = 1,3\text{-di-}i\text{isopropylimidazol-2-ylidene}$) des späten Übergangsmetalls Nickel durch ein hochaufgelöstes Einkristalldiffraktionsexperiment untersucht. Die molekulare Struktur von **2** ist in Abbildung 14 dargestellt.

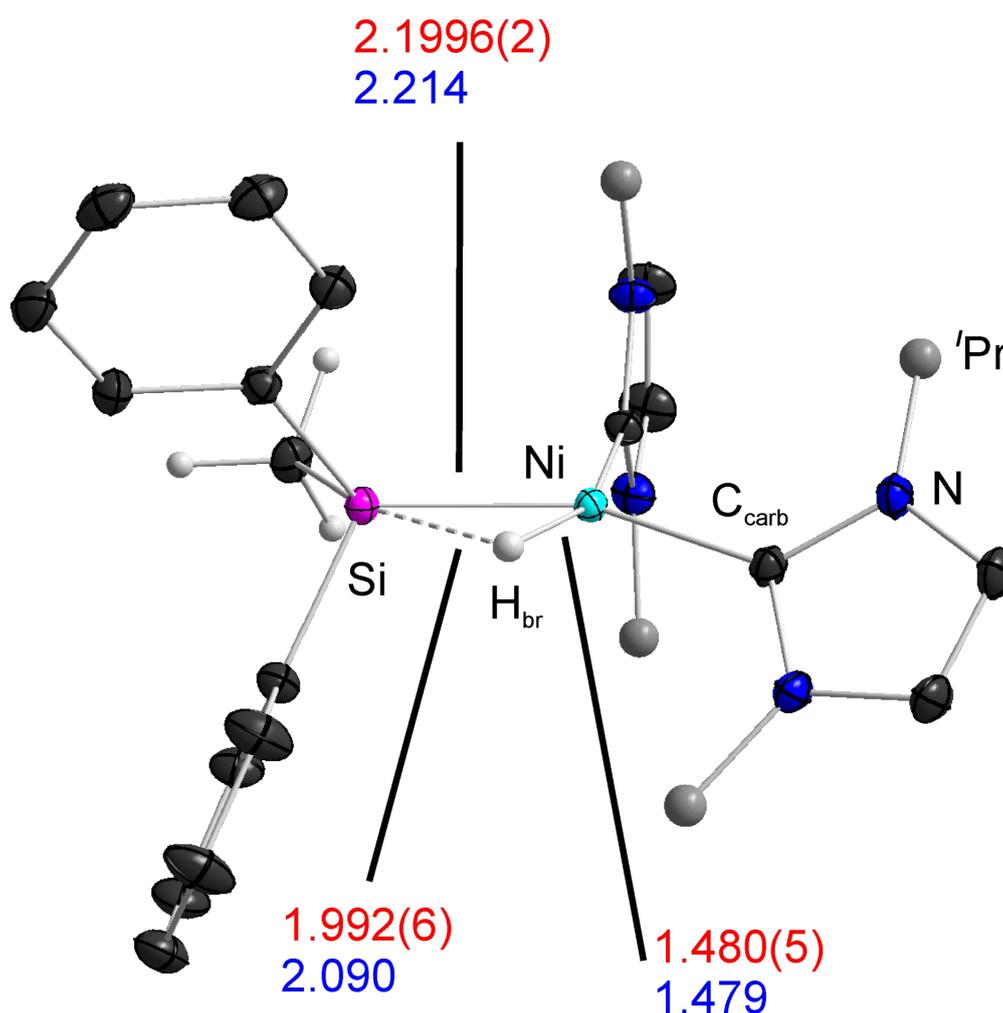


Abbildung 14: Ortep-Darstellung von **2** (50% Ellipsoide; $T = 100$ K) basierend auf einer Multipolverfeinerung; es sind nur die relevanten Wasserstoffatome gezeigt und die Isopropylgruppen sind durch dunkelgraue Kugeln repräsentiert; ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben (Experimentell bestimmte Werte in rot, Werte aus DFT-Rechnungen auf PBE0-skalar-ZORA/TZ2P-Niveau in blau)^[34]

Dieses Modellsystem vervollständigt eine kleine Reihe verwandter Übergangsmetall-Silan Komplexe, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}_2)$ (**12**) und $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiFPh}_2)(\text{H})$ (**13**), welche bereits zuvor durch experimentelle Ladungsdichtestudien untersucht wurden, um die genaue Art der chemischen Bindungsverhältnisse im $M\text{-Si-H}_{\text{br}}$ Dreiring zu analysieren.^[31–33]

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits vorab veröffentlicht.^[34] Dabei wurde **2** durch Thomas Zell und David Schmidt am Arbeitskreis von Prof. Dr. Udo Radius an der Universität Würzburg synthetisiert und chemisch charakterisiert,^[35] während die DFT-Rechnungen auf PBE0-skalar-ZORA/TZ2P-Niveau durch Dr. José-Enrique Barquera-Lozada mit dem Programmpaket ADF durchgeführt wurden. Das hochaufgelöste Einkristalldiffraktionsexperiment wurde in Kooperation mit Dr. Sandra Altmannshofer am Arbeitskreis von Prof. Dr. Dietmar Stalke an der Universität Göttingen durchgeführt. Wie man in Abbildung 14 gut erkennen kann, liegt das Nickelatom in **2**, ähnlich wie in **1**, in erster Näherung in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung vor. Anstelle des chelatisierenden $d^t\text{pbe}$ Liganden wurden jedoch in diesem Fall mit ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ zwei N -Heterocyclische Carbene eingesetzt. Da diese nicht miteinander verknüpft sind, kommt es zu einer leichten Verzerrung der Koordinationsumgebung des zentralen Nickelatoms und die koordinierenden Kohlenstoffatome der ${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ -Liganden liegen leicht ober- bzw. unterhalb der Ebene des $\text{Ni-Si-H}_{\text{br}}$ Dreirings. Dabei fällt auf, dass sich in **1** und **2** die stärkere $M\text{-L}$ Bindung¹² auf der gegenüberliegenden Seite von H_{br} befindet.^[34,47]

H_{br} wiederum weist mit dem Nickelatom eine bemerkenswert gut ausgebildete Ni-H Bindung auf, die sowohl aufgrund ihrer relativ kurzen Bindungslänge $1.480(5)$ [1.479] Å, als auch einer substanziellen Dichteanhäufung am BCP ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.740(1)$ [0.904] $\text{e}/\text{Å}^3$) als klassische Metall-Hydrid Bindung aufgefasst werden kann. Dafür spricht auch der nahezu lineare Bindungspfad (siehe Abb. 15) und eine kaum von Null abweichende Elliptizität am BCP (0.13 [0.08]). Dieses Szenario ist mit der bereits stark ausgebildeten Mn-H_{br} Bindung in $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiFPh}_2)(\text{H})$ ($d_{\text{Mn-H}} = 1.570$ [1.548] Å; $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.75(1)$ [0.79] $\text{e}/\text{Å}^3$) vergleichbar und steht im klaren Gegensatz zur Natur der β -agostischen Ni-H Bindung in **1**, die in den vorangegangenen Abschnitten genauer untersucht wurde. Dort wurden mit einem stark gebogenen Bindungspfad und einer sehr hohen Bindungselliptizität ϵ am $M\text{-H}$ BCP klare Indizien für die Nähe zu einer Bindungskatastrophensituation gefunden. Zudem ist die Ni-H_β Bindung in diesem Fall deutlich länger ($d = 1.671(9)$ [1.653] Å) und weist entsprechend auch einen niedrigeren $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert auf ($\rho(\mathbf{r}_c) = 0.553(4)$ [0.569] $\text{e}/\text{Å}^3$). Die noch nicht voll ausgebildete Ni-H_β Bindung in **1** geht daher einher mit einer zwar bereits deutlich geschwächten, aber trotzdem immer noch intakten $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ Bindung.

¹² Dies wird in **2** durch ein kürzeres d_{M-L} von $1.8878(3)$ [1.877] Å vgl. mit $1.9520(3)$ [1.921] Å angezeigt

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Ni–Si	Experiment	2.19963(9)	0.612(9)	1.5(1)	0.3
	Theorie ^a	2.214	0.613	-1.3	0.11
Si–H _{br}	Experiment	1.992(6)	0.39 ^b	—	—
	Theorie	2.090	0.38	—	—
Ni–H _{br}	Experiment	1.480(5)	0.740(1)	7.7(1)	0.13
	Theorie	1.479	0.904	3.4	0.08
Si–C _{Me}	Experiment	1.9158(3)	0.87(1)	-3.6	0.00
	Theorie	1.907	0.783	2.1	0.02
Si–C _{Ph}	Experiment	1.9124(3)	0.835(9)	-2.6(1)	0.12
	Theorie	1.909	0.779	2.6	0.07
Ni–C _{NHC1}	Experiment	1.9520(3)	0.784(4)	7.8(1)	0.17
	Theorie	1.921	0.787	8.5	0.11
Ni–C _{NHC2}	Experiment	1.8878(3)	0.902(1)	8.6(1)	0.16
	Theorie	1.877	0.862	9.4	0.13

Tabelle 5: Topologische Parameter von ausgewählten bindungskritischen Punkten in **2**^a Die Theoriewerte stammen aus DFT-Rechnungen auf PBE0-skalar-ZORA/TZ2P-Niveau.^b Statt des BCPs wurde das Minimum von $\rho(\mathbf{r})$ zwischen den Si und H_{br} Atomen gewählt.

Im Gegensatz zur stark geschwächten C _{β} –H _{β} Bindung in **1** weist die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ in **2** auf einen Bruch Si–H_{br} Bindung hin. Deutlich wird dies an einem fehlenden BCP und damit auch einem fehlenden Bindungspfad zwischen dem Siliziumatom und dem „verbrückenden“ Wasserstoffatom H_{br}, wie in Abbildung 15 zu erkennen. Damit unterscheidet sich die topologische Situation in **2** auf den ersten Blick von den anderen beiden bereits zuvor durch Scherer *et al.* mittels experimentellen Ladungsdichtestudien untersuchten Übergangsmetall-Silan Komplexen Cp₂Ti(PMe₃)(SiH₂Ph₂) (**12**) und Cp’Mn(CO)₂(SiFPh₂)(H) (**13**), in welchen jeweils ein Si–H_{br} BCP mit zugehörigem Bindungspfad gefunden wird. [31–33]

Allerdings zeigt in diesen beiden Fällen die räumliche Nähe des Si–H_{br} bindungskritischen Punktes zum Ni–Si–H_{br} ringkritischen Punkt, zusammen mit hohen Bindungselliptizitäten deutlich die große Nähe zu einer Bindungskatastrophe auf.^[31–33] Offenbar führte eine solche in **2** zur gegenseitigen Auslöschung dieser beiden kritischen Punkte. Dies kann als ein extremer Fall der Aktivierung der Si–H_{br} Bindung angesehen werden. In Übereinstimmung mit dem fehlenden Bindungspfad ist die Si–H_{br} Bindungslänge von 1.992(6) [2.090] Å sowohl im Vergleich zu einer ungestörten Si–H Bindung¹³, als auch zu den aktivierten Si–H_{br} Bindungen in den Modellverbindungen **12** und **13** mit 1.842(11) [1.829] Å bzw. 1.806 [1.779] Å deutlich aufgeweitet.^[31–34]

Dennoch gibt es auch Anzeichen dafür, dass eine schwache Rest-Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und dem verbrückenden Wasserstoffatom verbleibt. So ist die Si–H_{br} Bindungslänge trotz der großen Aufweitung dennoch deutlich kürzer als der Referenzwert von ≈ 2.5 Å, welcher typischerweise für klassische Silyl-Hydride beobachtet wird.^[30,31,34] Diese stellen den formalen Endpunkt der Si–H Bindungsaktivierung dar. Da der Si–H_{br} Bindungspfad ausgelöscht ist, lässt sich die Topologie der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ lediglich entlang der direkten Verbindungslinie zwischen den beiden Atomen analysieren. Auf diese Weise erhält man den minimalen $\rho(\mathbf{r})$ -Wert von 0.39 [0.38] e/Å³ entlang der Si–H_{br}-Verbindungslinie.^[34] Dieser Wert ist größenordnungsmässig gut vergleichbar zu den topologischen Eigenschaften der Si–H_{br} BCPs in den Komplexen **12** und **13**, in welchen noch intakte Si–H_{br} Bindungspfade beobachtet werden, und sich entsprechend $\rho(\mathbf{r})$ -Werte von 0.45(1) [0.51] e/Å³ bzw. 0.53(4) [0.57] e/Å³ ergeben.^[31–33]

Gleichzeitig mit der abnehmenden Stärke der Si–H_{br} Bindung nimmt entlang der Reihe der drei Modellsysteme (**12**, **13** und **2**) die Stärke der M–Si Bindung kontinuierlich zu. Dies wird durch eine Abnahme der Bindungslänge (2.598(1) \rightarrow 2.3509(2) \rightarrow 2.1996(2) Å) und einer Zunahme der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte (0.363(6) \rightarrow 0.51(3) \rightarrow 0.612(9) e/Å³) klar angezeigt.^[31–34] Aufgrund dieser Charakteristika ließe sich **2**, sofern man die remanente Si–H Wechselwirkung vernachlässigt, als Nickel-Silyl-Hydrid Verbindung klassifizieren. Die Ni–H Bindungslänge ($d_{\text{Ni-H}} = 1.480(5)$ Å) ist mit der in klassischen Metallhydriden vergleichbar¹⁴ und die Ni–Si Bindungslänge ($d_{\text{Ni-Si}} = 2.19963(9)$ Å) stimmt mit der in typischen Übergangsmetall-Silyl Verbindungen überein¹⁵ oder ist sogar noch kürzer. Somit ergibt sich im Modellsystem **2**, ähnlich wie in dem von Bader *et al.* eingehend untersuchten Übergangsmetall-Silan Komplex Cp’Mn(CO)₂(SiCl₃)(H) die Frage „Wo man in diesem Molekül einen Bindungsstrich zeichnen sollte?“^[72]

¹³ z. B.: $d_{\text{Si-Ht}} = 1.552(11)$ [1.514] Å in Cp₂Ti(PMe₃)(SiH₂Ph₂)^[31]

¹⁴ z. B.: $d_{\text{Ni-H}} = 1.46(3)$ Å in [Cp*Ni(PEt₃)H] (Cp* = C₅Me₅)^[98]

¹⁵ z. B.: $d_{\text{Ni-Si}} = 2.2390(8)$ Å in (dippe)Ni(SiCl₃)Cl (dippe = 1,2-bis(diisopropylphosphanyl) ethane)^[99]

Um die Natur der Wechselwirkung zwischen den beiden Fragmenten $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2]$ und $[\text{SiHMePh}_2]$ in **2** genauer zu untersuchen, bietet sich erneut die detaillierte Untersuchung des atomaren Graphen des Nickelatoms an. In Abbildung 15 ist daher zunächst eine Konturkarte der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der NiSiH_{br} Ebene von **2** dargestellt. Dies zeigt, dass der atomare Graph des Nickelatoms beim Vergleich der experimentell gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen sehr gut übereinstimmt.

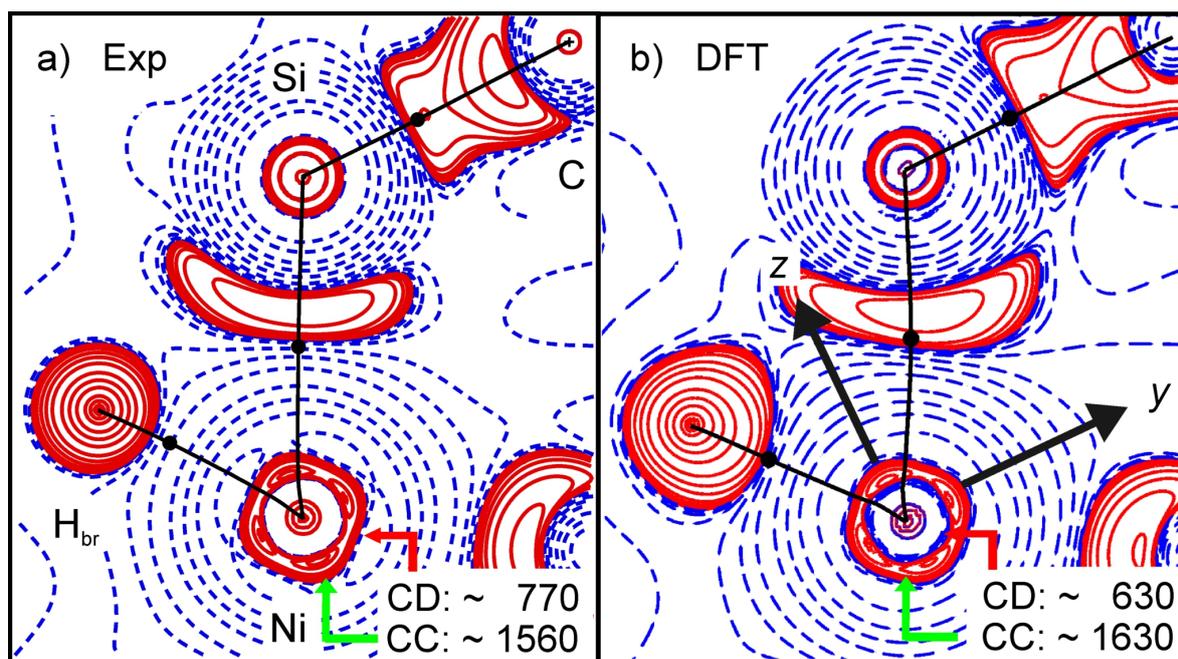


Abbildung 15: Konturkarte der experimentell (links) und der durch DFT-Rechnungen (rechts) bestimmten $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der NiSiH_{br} Ebene von **2**. Für die Konturkarten wurden die Standard QTAIM Werte verwendet (mit Extrawerten bei +1100, +1400, keine Linie bei +800 $\text{e}/\text{\AA}^5$). BCPs werden durch gefüllte schwarze Kreise symbolisiert, RCPs durch offene Quadrate und BPs durch durchgezogene schwarze Linien. Der mittlere Wert von $L(\mathbf{r})$ an den CCs / CDs in der VSCC des Nickelatoms in $\text{e}/\text{\AA}^5$ ist angegeben. Das verwendete lokale Koordinatensystem am Nickelatom ist in (b) definiert.

Wie in **1** wird dabei der atomare Graph des Nickelatoms durch vier charakteristische Ladungskonzentrations- und Verarmungszonen dominiert und das verbrückende Wasserstoffatom befindet sich jeweils gegenüber einer klar ausgeprägten Ladungsverarmungszone. Auch wenn in **2** die Koordinationsumgebung des Nickelatoms leicht verzerrt ist, kann man dennoch in guter Näherung in beiden Fällen von quadratisch planaren d^8 -Komplexen sprechen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme weisen kristallines **2** und verwandte Nickel-Silan Verbindungen mit zwei *N*-Heterocyclischen Carbenliganden diamagnetische Eigenschaften auf.^[35]

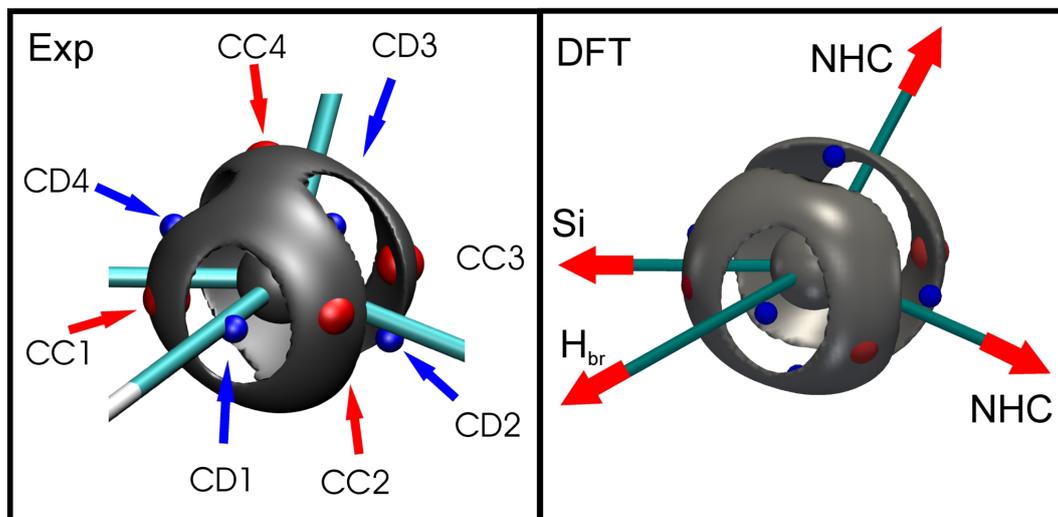


Abbildung 16: Experimentell bestimmte (links) und aus DFT-Rechnungen erhaltene (rechts) Isooberflächendarstellung des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ um das Nickelatom in **2**. $L(\mathbf{r}) = 1200 \text{ e}/\text{\AA}^5$; die Position der CCs und CDs in der VSCC des Nickelatoms sind durch rote bzw. blaue Kugeln markiert. Die Blickrichtung ist in beiden Fällen nahezu identisch.

In Abbildung 16 ist zusätzlich eine Isooberflächendarstellung der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der Umgebung des Nickelatoms gezeigt. Diese bestätigt dass zwischen dem Experiment und den DFT-Rechnungen eine gute Übereinstimmung besteht und deratomare Graph des Nickelatoms durch vier Ladungskonzentrations- und Verarmungszonen in der Ni-Si-H_{br} Ebene dominiert wird.

Zur Korrelation des atomaren Graphen mit der Natur der relevanten Molekülorbitale wird zur Konsistenz mit früheren Untersuchungen an Cp'Mn(CO)₂(SiCl₃)(H) und in Cp'Mn(CO)₂(SiFPh₂)(H) das in den Abbildung 15b und 17 gezeigte lokale Koordinatensystem am Nickelatom gewählt.^[32,33,100] Bei dieser Orientierung sind die CCs im wesentlichen entlang und die CDs entsprechend zwischen den y - und z -Achsen angeordnet. Die CDs sind daher mit der Depopulation des metallzentrierten d_{yz} -Atomorbitals verknüpft.¹⁶^[34,96] Eine Analyse der MOs, welche aus dem DFT-Rechnungen erhalten wurden zeigt, dass im wesentlichen drei unterschiedliche MOs an der bindenden Wechselwirkung im Ni-Si-H_{br} Dreiring beteiligt sind. Sie sind schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Dabei trägt die Metall → Ligand π -Rückbindung signifikant zur bindenden Wechselwirkung innerhalb des Ni-Si-H_{br} Dreiringes bei (HOMO-4; Abb. 17 Mitte).

¹⁶ Aus den Multipol-Populationskoeffizienten ergibt sich eine Besetzung des d_{yz} -Atomorbitals von 1.55(1) e, eine signifikante Verringerung im Vergleich mit den anderen Orbitalen welche mit ≈ 2 Elektronen besetzt sind. Zur Anpassung der Radialfunktion wurde dabei während der Multipolverfeinerung für das Nickelatom eine $3d^{10}$ Start-Konfiguration mit 10 Valenzelektronen verwendet.

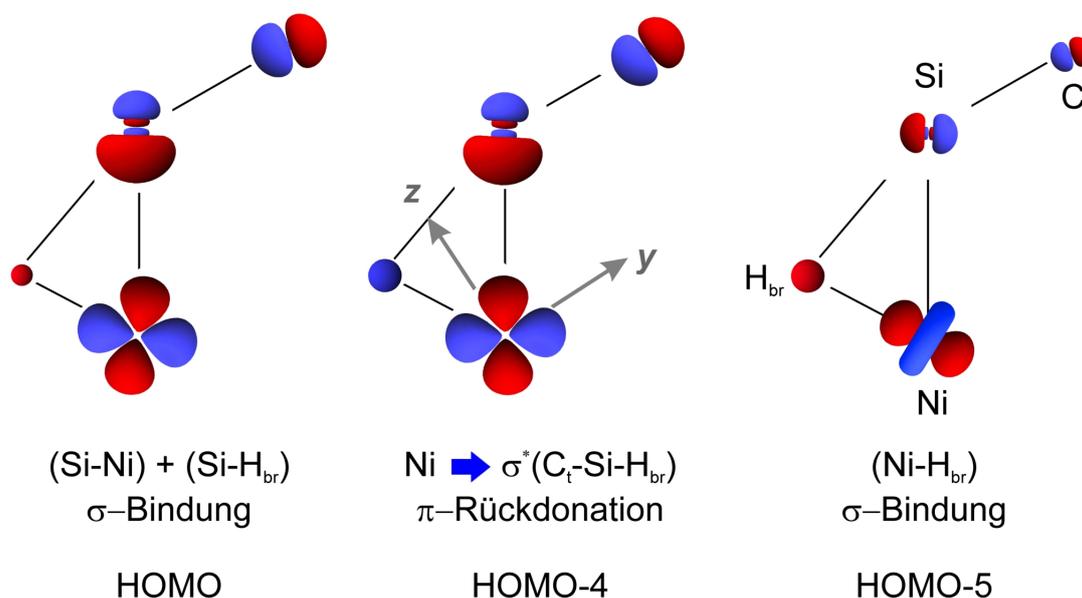


Abbildung 17: Schematische Darstellung der drei entscheidenden Molekülorbitale in **2** zur Beschreibung der Wechselwirkung im Ni-Si-H_{br} Dreiring. Entstanden in Kooperation mit Dr. José-Enrique Barquera-Lozada.^[34]

Auf diese Weise kommt es zu einem Ladungsübertrag aus dem metallzentrierten d_{yz} -Atomorbital in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO)) des freien Liganden. Das resultierende MO trägt somit gleichzeitig sowohl zur Ausbildung der Ni–Si als auch zur Ni–H_{br} Bindung bei, weist aber Si–H_{br} antibindenden Charakter auf.^[34]

Damit ist dieses MO hauptsächlich für die starke Si–H Aktivierung verantwortlich, analog zur Situation in **1**, wo die Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung C–H _{β} antibindenden Charakter aufweist und einen vergleichbaren atomaren Graphen am Metallzentrum hervorruft. Entsprechend befindet sich in beiden Fällen das relevante Wasserstoffatom gegenüber einer CD am Metall, was trotz der nahezu neutralen Ladung von H _{β} in **1** ($Q_{\text{H}} = -0.01$ e) bzw. H_{br} in **2** ($Q_{\text{H}} = -0.08$ e) zu einem stark hochfeldverschobenen ¹H-NMR-Signal ($\delta(^1\text{H}) = -8.95$ ppm in **2**) führt.^[17,18,34,95]

Neben der Ni \rightarrow L π -Rückbindung spielen zwei weitere Molekülorbitale im Ni-Si-H_{br} Dreiring eine Rolle. Eines davon (HOMO-5 Abb. 17 rechts) weist vornehmlich einen σ (M–H_{br}) bindenden Charakter auf und trägt neben der Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung zu der ausgeprägten M–H_{br} Bindung bei. Die Si–Ni Bindung hingegen wird zusätzlich zur Ni \rightarrow Ligand π -Rückbindung durch den Beitrag des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO); Abb. 17 links) gestärkt.

Darüber hinaus weist das HOMO auch noch $\sigma(\text{Si-H}_{\text{br}})$ bindenden Charakter auf.¹⁷ Somit ist dieses Molekülorbital für die verbleibende Si–H_{br} Wechselwirkung verantwortlich und verhindert die Vollendung der oxidativen Addition der Si–H Bindung an das Metallatom. Dies wird auch durch eine Betrachtung des Delokalisierungsindex $\delta(\text{Si,H})$ in **2** und weiteren vergleichbaren Modellsystemen unterstützt.^[101] Der Delokalisierungsindex $\delta(\text{A,B})$ ist mit der Anzahl der Elektronenpaare korreliert, welche sich die beiden Atome A und B gemeinsam teilen.^[102] Er kann aber leider nur aus quantenchemischen Rechnungen¹⁸ gewonnen werden, da hierfür nicht nur die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ selbst, sondern auch die Paardichte $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ benötigt wird, welche aus experimentellen Ladungsdichtestudien nicht zugänglich ist.^[102]

Dieser topologische Index ist zur Klassifizierung von Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen hilfreich, denn er kann prinzipiell zwischen jedem beliebigen Paar von Atomen berechnet werden, welche nicht notwendigerweise durch einen Bindungspfad verbunden sein müssen. Auf diese Weise ergibt sich für **2** ein Delokalisierungsindex $\delta(\text{Si,H}) = 0.18$, der einerseits in Übereinstimmung mit der Abwesenheit eines Bindungspfades signifikant geringer ist als in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}_2)$ ($\delta(\text{Si,H}) = 0.33$), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}_2)$ ($\delta(\text{Si,H}) = 0.27$) oder $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiFPh}_2)(\text{H})$ ($\delta(\text{Si,H}) = 0.28$), aber andererseits deutlich größer ist als $\delta(\text{Si,H})$ in Silyl-Hydriden, für welche ein Wert von $\delta(\text{Si,H}) \approx 0.04$ charakteristisch ist.^[34] Der $\delta(\text{Si,H})$ Delokalisierungsindex erweist sich somit als ein zuverlässigerer Indikator des Aktivierungsgrades der Si–H Bindung als die Bindungslänge, $\rho(\mathbf{r}_c)$ oder die An- oder Abwesenheit eines Bindungspfades.

Dieses Phänomen beruht in diesem Fall nicht nur auf der geschwächten Si–H Bindung, sondern ist darüber hinaus auch die Folge der delokalisierten Natur der bindenden Wechselwirkungen im Ni–Si–H_{br} Dreiring. An dieser sind vor allem drei Multizentren-Molekülorbitale beteiligt, ähnlich dem Bindungsszenario in dem schon zuvor behandelten β -agostischen Komplex **1**. Dies führt zu einer sehr flachen Elektronendichteverteilung im Ni–Si–H_{br} Dreiring und als Folge hiervon zu einer Bindungskatastrophe, welche den Si–H Bindungspfad auslöscht.¹⁹ Das Zusammenspiel der drei Bindungskomponenten lässt sich auch sehr gut am $\angle \text{Si,Ni,H}$ Winkel ablesen, welcher mit $62.0(2)^\circ [62.5^\circ]$ einen Kompromiss zwischen den optimalen $\angle \text{Si,Ni,H}$ Winkeln für die Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung von jeweils 90° und der $\sigma(\text{M-H}_{\text{br}})$ -Bindung von 45° darstellt.^[34]

¹⁷ In der theoretischen $L(\mathbf{r})$ Karte (Abb. 15) wird dies zudem durch eine Quadrupol-artige Deformation von H_{br} angezeigt, welche jedoch im Verlauf der Multipolverfeinerung nicht verfeinert werden konnte.

¹⁸ Für Details zur Berechnung von $\delta(\text{Si,H})$ in **2** und den verwandten Modellsystemen siehe Ref. 34.

¹⁹ Die auch auf diese Weise enthüllte substanzielle Schwächung der Si–H_{br} Bindung äußert sich zudem auch darin, dass es wie auch in **1** möglich war die Position von H_{br} im Rahmen der Multipolverfeinerung frei zu optimieren, ohne feste Bindungslängen als Randbedingungen vorzugeben.^[17,34]

Entlang der Reihe der untersuchten $d^2 \rightarrow d^6 \rightarrow d^8$ Modellsysteme $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}_2)$ (**12**), $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiFPh}_2)(\text{H})$ (**13**) und $\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$ (**2**) nimmt also simultan die Stärke der Si–H_{br} Bindung kontinuierlich ab, während die M–H_{br} und vor allem die M–Si Bindung fortlaufend an Stärke gewinnen. Da sich dieser Prozess in den ersten beiden Modellsystemen noch in einer frühen bis mittleren Phase befindet, wurden diese als *Produkte einer asymmetrischen oxidativen Addition* (engl.: *Asymmetric Oxidation Addition Product* (ASOAP)) klassifiziert.^[31–33] Die im Rahmen dieser Arbeit genauer untersuchte Verbindung **2** hingegen befindet sich am Ende dieses kontinuierlichen Spektrums, weist jedoch noch eine remanente Si–H Wechselwirkung auf und wurde daher nicht als klassisches Silyl-Hydrid, sondern als *Produkt einer symmetrischen oxidativen Addition* (engl.: *Symmetric Oxidation Addition Produkt* (SOAP)) eingeordnet.^[34]

Die Unterschiede lassen sich im wesentlichen durch den unterschiedlichen Grad der Metall \rightarrow Ligand π -Rückbindung in den einzelnen Modellsystemen verstehen. Diese Wechselwirkung lässt sich durch eine genaue Analyse des atomaren Graphen des Übergangsmetallatoms nachweisen und trägt, wie die MO-Analyse zeigt, sowohl zur Ni–Si, als auch zur Ni–H_{br} Bindung bei, weist aber Si–H_{br} antibindenden Charakter auf, und nimmt entlang der der Reihe **12** \rightarrow **13** \rightarrow **2** kontinuierlich zu.

Damit zeigt auch das Beispiel von $\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$, dass eine detaillierte Inspektion des atomaren Graphen äußerst hilfreich dabei ist, die mikroskopischen Kontrollparameter der Si–H bzw. C–H Aktivierung aufzuklären. Im nächsten Kapitel soll nun die Frage der Reproduzierbarkeit von experimentellen Ladungsdichtestudien genauer untersucht werden. Nur wenn die atomaren Graphen von Übergangsmetallen zuverlässig bestimmt werden können ist es zulässig sie mit den chemischen und auch physikalischen Eigenschaften der untersuchten Modellsystemen zu verknüpfen.

3 Über die Reproduzierbarkeit von Ladungsdichtestudien

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass durch eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ eine Fülle von Informationen gewonnen wird, die zur Klärung chemischer und physikalischer Fragestellungen beiträgt. Allerdings ist es für solche Korrelationen notwendig, dass die Elektronendichteverteilung ein hohes Maß an Genauigkeit und Präzision aufweist. Die Frage der Reproduzierbarkeit experimenteller Ladungsdichtestudien war demzufolge im Laufe der Zeit immer wieder Gegenstand der Forschung. So wurde zum Beispiel 1984 im Rahmen eines IUCr Projekts an Oxalsäure-Dihydrat die Vergleichbarkeit der Resultate aus verschiedenen Laboren überprüft, die jeweils unterschiedliche experimentelle Aufbauten und Auswertungsmethoden anwandten.^[37]

Der Vergleich der verschiedenen Deformationsdichteverteilungen $\Delta\rho(\mathbf{r})$, die im Rahmen dieses Projekts bestimmt wurden, ergab, dass die chemisch relevanten Charakteristika qualitativ reproduzierbar sind.^[37] Diese Charakteristika sind vor allem die Dichteanhäufungen im Bereich der starken kovalenten Bindungen bzw. der freien Elektronenpaare. Für diese Maxima wurde zwischen den verschiedenen experimentellen Resultaten eine vergleichbare Höhe gefunden, mit einer mittleren Abweichung von $\approx 0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$.^[37]

Zur Kalibrierung des auch in Exp. 2 (siehe unten) verwendeten Aufbaus wurde Oxalsäure Dihydrat im Rahmen dieser Arbeit erneut vermessen. In Abbildung 18 ist die so erzielte Deformationsdichte gezeigt, die qualitativ sehr gut mit den im Rahmen des IUCr Projekts erzielten Resultaten übereinstimmt. Dessen Autoren stellten aber auch fest, dass die genaue Gestalt der Dichteanhäufungen und ihr präziser Fundort Abweichungen unterworfen sein können, weshalb sie vor einer Überinterpretation kleiner Details warnten.^[37]

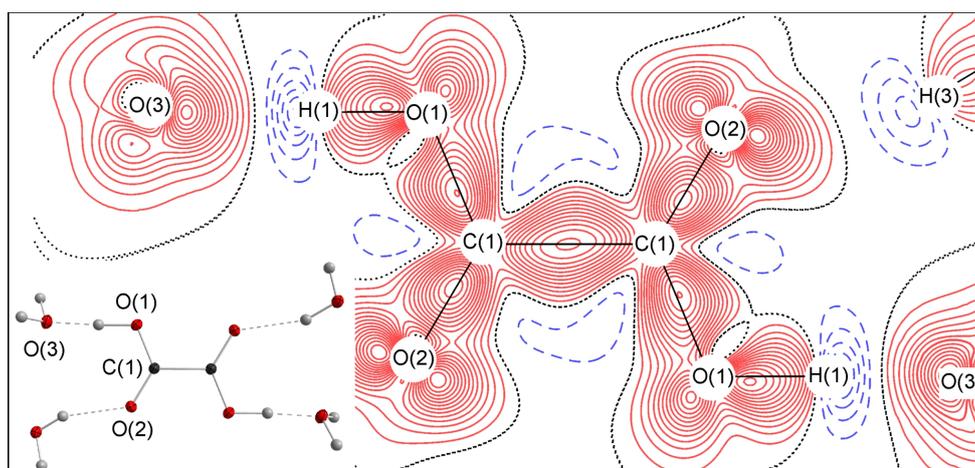


Abbildung 18: Konturlinienkarte von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ in der Molekülebene von Oxalsäure-Dihydrat; je 20 Konturlinien in $\pm 0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ Inkrementen (siehe Abb. 4 auf Seite 13 für mehr Details).

Auch als die QTAIM standardmäßig zur topologischen Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ zum Einsatz kam, wurde die Vergleichbarkeit verschiedener experimenteller Ergebnisse überprüft, insbesondere die der $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $L(\mathbf{r}_c)$ -Werten an relevanten BCPs. So diente zu Beispiel das Hexapeptid cyclo-(D,L-Pro)₂-(L-Ala)₄ Monohydrat als Testobjekt und wurde im Rahmen einer Studie mit zwei unterschiedlichen experimentellen Aufbauten (rotierende Anode bzw. Synchrotron) vermessen.^[38] Durch den Vergleich der experimentell gewonnenen Resultate untereinander konnten Richtwerte für die Reproduzierbarkeit topologischer Werte, insbesondere von $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$, angegeben werden. Demnach sind $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte im Falle von starken kovalenten Bindungen mit einer Abweichung von $\approx 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte mit $\approx 2.0 \text{ e}/\text{\AA}^5$ reproduzierbar.^[38] Dies wurde auch durch weitere Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bestätigt.^[103]

Zudem wurde kürzlich durch Kamiński *et al.* Oxalsäure Dihydrat erneut vermessen, wobei 13 unabhängige Experimente durchgeführt wurden.^[104] Im Rahmen dieser Studie konnten durch die große Anzahl an Experimenten nochmals zuverlässigere Angaben zur Reproduzierbarkeit gemacht werden. Für die starken kovalenten intramolekularen Bindungen konnten die oben genannten Angaben für die topologischen Indizes $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ im Wesentlichen bestätigt werden.^[104] Darüber hinaus wurde die Reproduzierbarkeit anderer Eigenschaften, die auf der Elektronendichteverteilung basieren, wie integrierte atomare Ladungen, Dipol- und Quadrupolmomente oder auf dem elektrostatischen Potential beruhen, erstmals detailliert untersucht.^[104]

Die Reproduzierbarkeit des atomaren Graphen eines Übergangsmetalls wurde bislang jedoch kaum untersucht. Farrugia und Evans haben am Beispiel von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ diese Fragestellung eingehender untersucht und benannten eine Reihe von Faktoren die Einfluss auf den atomaren Graph haben können.^[36] Sie stellten unter anderem fest, dass die Wahl der lokalen Symmetrie am Metallzentrum und die daraus folgenden Auswahlregeln für die Multipol-Populationsparameter einen erheblichen Einfluss auf die genaue gegenseitige Anordnung und sogar die Zahl der kritischen Punkte des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in der VSCC haben können.^[36] Als eine weitere mögliche Fehlerquelle wurden unter anderem die bei der Multipolmodellierung verwendeten radialen Dichtefunktionen genannt. Dies konnte jedoch von den Autoren durch eine Verfeinerung von statischen Strukturparametern weitgehend ausgeschlossen werden. Aber auch bei atomaren Graphen, die durch DFT-Rechnungen gewonnen wurden, stellten die Autoren mitunter eine Abhängigkeit von der genauen Wahl des verwendeten Basissatzes oder der Methode fest.^[36] Als weitere mögliche Einflussgröße wurde eine ungenügende Beschreibung der anisotropen thermischen Bewegung der Atome genannt, ohne dies jedoch genauer zu untersuchen.

Es wurde auch die Abhängigkeit der atomaren Graphen von den Details der Datenprozessierung oder der Datenqualität untersucht. Dazu wurde unterschiedliche Software zur Datenreduktion eingesetzt, ohne jedoch einen merklichen Einfluss auf die untersuchten atomaren Graphen festzustellen.^[36] Eine graduelle Verschlechterung der Datenqualität wurde anhand eines Datensatzes aus statischen Strukturparametern simuliert, zu dem ein ansteigendes Niveau statistischen Rauschens hinzugefügt wurde. Dadurch gelangten Farugia *et al.* zu der Feststellung, *dass es im Falle ungenügender Datenqualität schwierig sein kann, verlässliche atomare Graphen aus experimentellen Daten zu erhalten.*^[36]

Bereits in Kapitel 2 wurde der atomare Graph des Nickelatoms zur Beantwortung der Frage nach dem genauen Bindungsmodell in β -agostischen Verbindungen später Übergangsmetalle herangezogen.^[17] Außerdem wird auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit immer wieder auf den atomaren Graphen der relevanten Atome zurückgegriffen, um die chemischen oder physikalischen Eigenschaften der untersuchten Modellsysteme besser zu verstehen. Dafür ist es jedoch unerlässlich, dass die Reproduzierbarkeit des zugrunde liegenden atomaren Graphen außer Zweifel steht.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von experimentellen Ladungsdichtestudien genauer zu überprüfen, wurde daher das metallorganische Modellsystem $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ (**3**) (Cp=Cyclopentadien) ausgewählt. Auf der Basis zweier qualitativ hochwertiger Datensätze von unterschiedlichen experimentellen Aufbauten ergab sich die Gelegenheit nicht nur die Reproduzierbarkeit der $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte zu überprüfen, sondern auch die des atomaren Graphen des Titanatoms.^[31]

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bisher nicht veröffentlicht.^[105] Der Komplex **3** wurde durch Dr. Andreas Obenhuber synthetisiert und chemisch charakterisiert, die DFT-Rechnungen auf PBE0-skalar-ZORA/TZ2P-Niveau (Geometrieoptimierung auf BP86/TZ2P-Niveau) wurden durch Dr. José-Enrique Barquera-Lozada durchgeführt. Experiment 1 wurde in Kooperation mit Dr. Daniel Kratzert (AK Stalke) an der Universität Göttingen, Experiment 2 wurde am Lehrstuhl CPM ausgeführt. Für Details zu beiden Experimenten und den jeweils verwendeten Aufbauten siehe Abschnitt 6.3.

Die Struktur des untersuchten Modellsystems $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ ist in der Abbildung 19 dargestellt. Zudem sind die wichtigsten Bindungslängen aus den beiden verschiedenen Experimenten und aus den DFT-Rechnungen mit angegeben. Eine sehr gute Übereinstimmung der zwei Experimente untereinander ist sofort erkennbar. Darüber hinaus stimmen die Bindungslängen sehr gut mit den Vorhersagen der DFT-Rechnungen überein. Im Falle der C–C und P–C Bindungslängen ist dabei jeweils der minimale und der maximale Wert aus den beiden Experimenten angegeben.

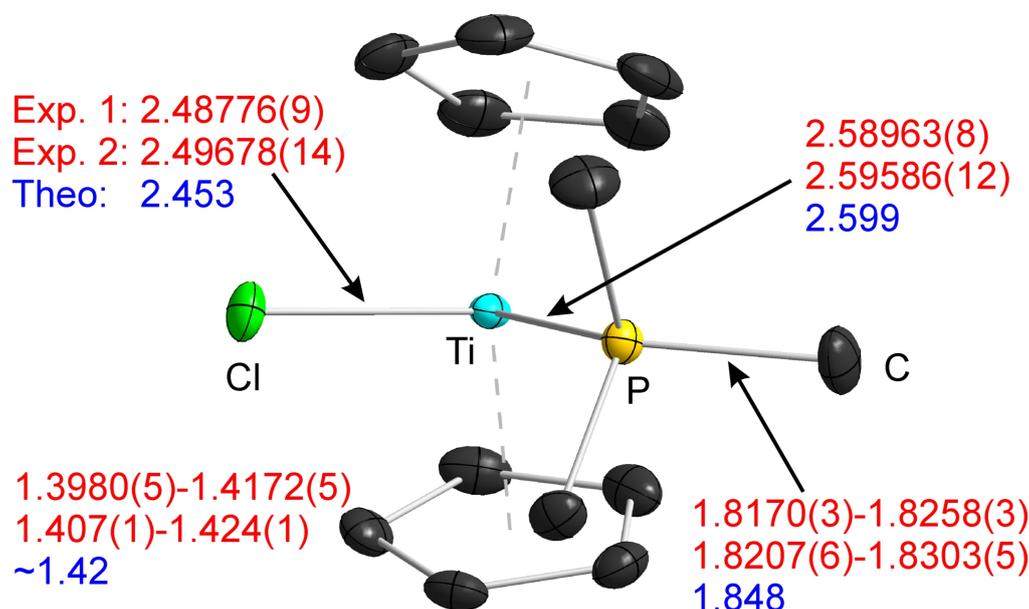


Abbildung 19: Ortep-Darstellung von **3** (50% Ellipsoide) basierend auf Exp. 1. Alle Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Experimentell bestimmte (rot; Experiment 1 oben, Experiment 2 unten) und aus DFT-Rechnungen auf PBE0-skalar-ZORA/TZ2P-Niveau erhaltene (blau) Bindungslängen sind in Å angegeben.

Auch für die topologischen Parameter an den BCPs findet man eine sehr gute Übereinstimmung der zwei verschiedenen Experimente untereinander. Dies ist sehr gut in Tabelle 6 zu erkennen, in der die entsprechenden Werte der Bindungslängen, von $\rho(\mathbf{r}_c)$ und $L(\mathbf{r}_c)$ sowie der Bindungselliptizität ϵ angegeben sind. Es zeigt sich, dass die topologischen Parameter nicht nur im Falle von starken kovalenten Bindungen recht gut reproduzierbar sind, sondern auch bei schwächeren Wechselwirkungen. Zudem stimmen die topologischen Parameter auch sehr gut mit den Vorhersagen der DFT-Rechnungen überein.

Eine deutlich von 0 verschiedene Bindungselliptizität ($\epsilon \approx 0.25$), die Bindungslänge d (≈ 1.41 Å) und der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert (≈ 2.1 e/Å³) klassifizieren die C–C Bindungen in den Cyclopentadien-Ringen wie erwartet als aromatisch. Dabei ist die Abweichung der individuellen $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte von den Mittelwerten mit (≈ 0.1 e/Å³) klein genug, um die aromatischen Bindungen sicher von einer Einfachbindung ($\rho(\mathbf{r}_c) \approx 1.55$ e/Å³) oder einer Doppelbindung ($\rho(\mathbf{r}_c) \approx 2.35$ e/Å³) zu unterscheiden. Experimentelle Ladungsdichtestudien sind somit ausreichend reproduzierbar, um starke, kovalente Bindungen korrekt zu klassifizieren. Die Ti–C Bindungen werden durch eine niedrige, aber reproduzierbare, $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte ($\rho(\mathbf{r}_c) \approx 0.3$ e/Å³) sowie kleine und positive $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte charakterisiert.

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]
C-C	Exp. 1	1.3980(5) – 1.4172(5)	2.07(2) – 2.17(1)	-15.9 – -18.3
	Exp. 2	1.407(1) – 1.424(1)	2.10(3) – 2.16(3)	-18.0 – -20.0
	Theorie	1.42(1)	1.946 – 2.009	-17.3 – -18.5
Ti-C	Exp. 1	2.3592(3) – 2.4076(3)	0.30(1) – 0.31(1)	4.2 – 4.4
	Exp. 2	2.3656(4) – 2.4123(5)	0.31(1) – 0.32(1)	4.0 – 4.2
	Theorie	2.38	0.301 – 0.347	3.1 – 3.2
Ti-P	Exp. 1	2.58963(8)	0.28	3.1
	Exp. 2	2.59586(12)	0.30	3.0
	Theorie	2.599	0.34	2.2
P-C	Exp. 1	1.8170(3) – 1.8258(3)	1.13(1) – 1.18(1)	-5.1 – -5.4
	Exp. 2	1.8207(5) – 1.8303(5)	1.07(3) – 1.11(3)	-6.4 – -6.5
	Theorie	1.848	1.069 – 1.087	-7.7 – -8.2
Ti-Cl	Exp. 1	2.48776(9)	0.24	4.1
	Exp. 2	2.49678(14)	0.20	3.7
	Theorie	2.453	0.37	3.9

Tabelle 6: Topologische Werte an ausgewählten kritischen Punkten in **3**. Theoriewerte wurden durch DFT-Rechnungen auf dem PBE0-skalar-ZORA/TZ2P Niveau erhalten.

Die stark erhöhte Elliptizität an den Ti–C BCPs ist dabei ein starkes Indiz dafür, dass die Ti–Cp Interaktionen durch die Nähe zu einer Bindungskatastrophe ausgezeichnet wird. Die Nähe zu einer Bindungskatastrophe wird auch durch einen nur geringen Unterschied der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte an den BCPs und den RCPs der MCC-Dreiringe angezeigt. Dadurch ist es leicht möglich, dass durch kleinste Störungen der Elektronendichteverteilung eine Bindungskatastrophe eintritt und ein oder mehrere Bindungspfade eliminiert werden. Eine geringer als erwartete Anzahl an BPs wird folglich bei der Koordination von Cp-Ringen an Metallatome häufig vorgefunden.^[106,107] Deshalb sollte in der Regel bei M –Cp Interaktionen die Zahl der gefundenen Bindungspfade nicht als einziges Kriterium verwendet werden um die Haptizität des Liganden zu bestimmen.^[106,107]

Abgesehen davon bestätigt sich, dass im Rahmen von experimentellen Ladungsdichtestudien nicht nur Bindungslängen, sondern auch die topologischen Parameter an den kritischen Punkten der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ in hohem Maße reproduzierbar sind. Es ergeben sich im gewählten Modellsystem $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ für die $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte experimentelle Unsicherheiten von ($\approx 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) bzw. ($\approx 1 - 2 \text{ e}/\text{\AA}^5$). Dabei gelten diese Werte nicht nur für starke kovalente Bindungen, sondern auch für die schwächeren Metall-Ligand Wechselwirkungen. Dieses Maß an Reproduzierbarkeit ist dabei hoch genug, um eine sichere Klassifizierung von Bindungsstärken zu ermöglichen.

Der hohe Grad an Reproduzierbarkeit gilt aber nicht nur für $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte, sondern auch für die Feinstruktur des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in der VSCC des Metallatoms, wie in Abbildung 20 zu sehen ist. Zur Darstellung der Details in drei Dimensionen wird hier eine Isooberflächendarstellung mit zwei verschiedenen $L(\mathbf{r})$ -Werten gewählt; ein niedrigerer Wert, der durch eine transparente graue Oberfläche angezeigt wird und ein höherer Wert um die prominenten Maxima besser anzuzeigen. Dafür wird eine blaue Oberfläche verwendet. Auf eine zusätzliche Markierung der Positionen kritischen Punkten durch gefärbte Kugeln wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

In allen drei Fällen sind übereinstimmend die gleichen qualitativen Charakteristika des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in der VSCC des Titanatoms sichtbar. So sind in der Isooberflächendarstellung in Abbildung 20 bei dem niedrigeren $L(\mathbf{r})$ -Wert ($195 \text{ e}/\text{\AA}^5$) entlang einer Achse in der TiP-Cl-Ebene zwei stark ausgeprägte Ladungskonzentrationen (CC1 und CC2) und dazwischen ein Torus-artiges Gebilde zu erkennen. Durch die Wahl eines höheren $L(\mathbf{r})$ -Wertes für die Isooberflächendarstellung wird deutlich, dass auch dieser Torus eine Substruktur aufweist. So werden in allen Fällen in der Cl-Ti-P-Ebene zwei weitere deutlich erkennbare Ladungskonzentrationszonen (CC3 und CC4) gefunden. Während in den Resultaten der DFT-Rechnungen keine weiteren CCs beobachtet werden, ergeben sich aus beiden Experimenten zwei zusätzliche schwach ausgeprägte axiale Ladungskonzentrationszonen (CC5 und CC6).

Method	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
Exp. 1	353	348	306	236	229	229
Exp. 2	365	351	337	235	239	239
Theorie	289	283	246	242	—	—

Tabelle 7: $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte in $\text{e}/\text{\AA}^5$ an den (3, -3) CPs in der VSCC des Titanatoms in **3**.

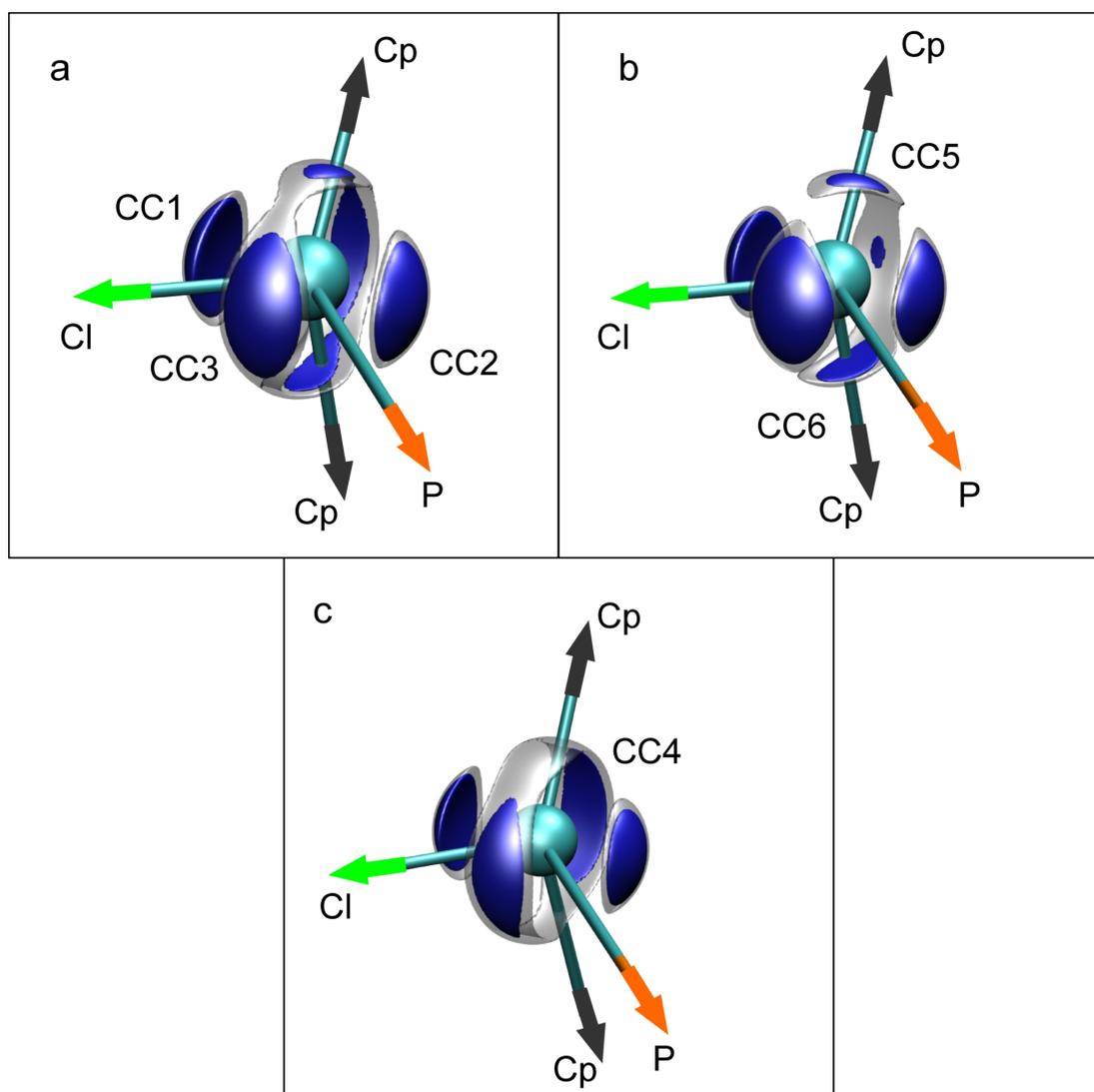


Abbildung 20: Isooberflächendarstellung von $L(\mathbf{r})$ um das Titanatom in $\text{Cp}_2\text{TiClPMe}_3$; a) Experiment 1, b) Experiment 2, c) DFT-Rechnungen; $L(\mathbf{r}) = 195$ (grau, transparent), 217 (blau) $e/\text{\AA}^5$.

In Tabelle 7 sind die konkreten $L(\mathbf{r})$ -Werte an den Maxima angegeben. Diese bestätigen, dass CC1 und CC2 in allen Fällen die ausgeprägtesten Ladungskonzentrationszonen sind, während CC4, CC5 und CC6 in beiden Experimenten kaum voneinander zu unterscheiden sind. Tatsächlich weisen auch die beiden Sattelpunkte zwischen den drei CCs mit $L(\mathbf{r}) = 219 e/\text{\AA}^5$ bzw. $L(\mathbf{r}) = 207 e/\text{\AA}^5$ eine nur minimal niedrigere Höhe auf. Und auch die benachbarten CDs weisen mit einer durchschnittlichen $L(\mathbf{r})$ -Werten von $\approx 100\text{-}150 e/\text{\AA}^5$ keinen besonders großen Kontrast zu den CCs auf. Daher sollten die kleinen Unterschiede zwischen den Experimenten und der DFT-Rechnung nicht überbewertet werden.

Zudem fällt auf, dass die Höhe aller CCs durch die DFT-Rechnung etwas geringer vorhergesagt wird, als in den Experimenten beobachtet. Wie jedoch im Kapitel 5.4 anhand des Modellsystems Sc_3CoC_4 erläutert werden wird, kann dieser Unterschied in vielen Fällen auf den κ Parameter zurückgeführt werden. Der κ Parameter beschreibt bei der Multipolmodellierung die radiale Expansion oder Kontraktion der asphärischen Valenzdichte und ist normalerweise der am schwierigsten frei zu verfeinernde Parameter. Die konkreten $L(\mathbf{r})$ -Werte der CCs sind jedoch stark mit dem κ Parameter korreliert und können bereits durch geringfügige Änderungen dieses Parameters um 10 bis 20 % variieren (siehe Kapitel 5.4). Daher sollte den absoluten $L(\mathbf{r})$ -Werten an den CCs nicht zu viel Aussagekraft zugeschrieben werden.

Insgesamt gesehen weist der atomare Graph beim Vergleich der beiden durchgeführten Experimente ein hohes Maß an Vergleichbarkeit auf. Dies zeigt, dass es zulässig und sinnvoll ist, die Lage der stark ausgeprägten Zonen lokaler Ladungskonzentration bzw. Verarmung in der Valenzschale eines Übergangsmetalls und seine chemischen Bindungssituation zu korrelieren. Eine wichtige Voraussetzung ist dabei eine ausreichend hohe Qualität der experimentellen Ladungsdichtestudie. Nur bei schwach ausgeprägten Charakteristika scheint angesichts der momentan erreichbaren Güte der experimentellen Ergebnisse noch etwas Vorsicht geboten.

Um die Frage der Reproduzierbarkeit atomarer Graphen noch eingehender zu untersuchen wäre eine noch größere Anzahl unabhängiger Experimente sinnvoll. Zum einen würde so die Verlässlichkeit der getroffenen Aussagen weiter erhöht. Zum anderen ließe sich bei einer hinreichend großen Anzahl an verschiedenen Experimenten auch der mögliche Einfluss der unterschiedlichen experimentellen Aufbauten oder des Datenreduktionsprozesses genauer bestimmen. Zudem ist es notwendig, vergleichbare Studien auch an anderen Modellsystemen durchzuführen, die andere Arten von experimentellen Herausforderungen bieten. Ein Schritt in dieser Richtung ist die Untersuchung der Festkörperverbindung Sc_3CoC_4 in Kapitel 5.4. Nur so lässt sich die Frage nach der Reproduzierbarkeit atomarer Graphen von Übergangsmetallatomen in einer umfassenderen Weise klären.

4 Über die elektronische Struktur von (btmgb)NiCl₂

Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, dass kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudien wertvolle und reproduzierbare Beiträge zur Klärung chemischer Fragestellungen leisten können, wird nun in der Folge ein Beispiel betrachtet, in dem eine physikalische Fragestellung im Fokus steht. Im vorliegenden Fall wurde die Verbindung (btmgb)NiCl₂ (**4**) (btmgb=bis(tetramethylguanidino)benzol) (siehe Abb. 21) sowohl hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur, als auch ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits vorab veröffentlicht.^[40] Dabei wurde im Rahmen einer Kooperation die untersuchte Verbindung durch Dr. Pascal Roquette (Arbeitskreis Prof. Dr. Himmel) synthetisiert und chemisch charakterisiert, während die DFT-Rechnungen auf dem PBE/PBE/6-311+G(d,p) Niveau durch Verena Herz (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherer) durchgeführt wurden.

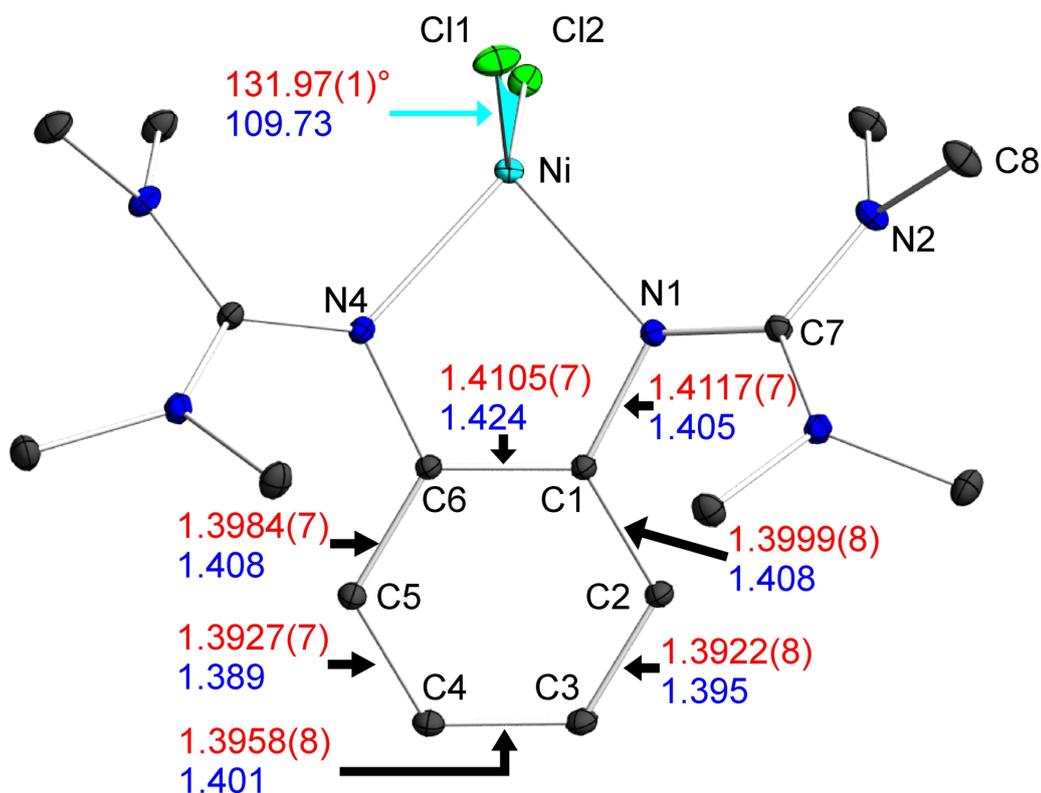


Abbildung 21: Ortep-Darstellung (50% Ellipsoide) von **4** bei $T = 7$ K basierend auf einer Multipolverfeinerung. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Für ausgewählte Bindungslängen und den \angle Cl-Ni-Cl Winkel sind experimentell bestimmte (rot) und durch DFT-Rechnungen vorhergesagte (blau) Werte angegeben.^[40]

Durch eine kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudie an **4** wurde zum einen die Nickel–Ligand Interaktion und im speziellen die σ - und π -Donationskapazität des btmgb Liganden charakterisiert. Auf diese Weise dient (btmgb)NiCl₂ als Referenzsystem für Untersuchungen des katalytischen Potentials von Nickelverbindungen mit btmgb und strukturell verwandten Liganden.^[108] So wurde bereits anhand des Modellsystems [(btmge)Ni(CH₃)]⁺ (btmge=bis(tetramethylguanidino)ethylen) durch DFT-Rechnungen das katalytische Potential für die Polymerisation von α -Olefinen untersucht, mögliche zugrunde liegende Mechanismen formuliert und deren entscheidende Übergangszustände analysiert.^[108]

Da sich die beiden Guanidin-Einheiten außer über einen Benzolring unter anderem auch mit Ethylen-, Naphtalen- oder Biphenyleinheiten verbrücken lassen, bieten sich mannigfaltige Variationsmöglichkeiten zur Feinabstimmung von potentiellen Kontrollparametern der Nickel–Ligand Interaktion, wie zum Beispiel dem Bisswinkel des chelatisierenden Liganden.^[40,109] So ergibt sich das Potential, die lokale elektronische Situation und damit auch die katalytischen Eigenschaften des Metallzentrums gezielt zu beeinflussen. Diese Fragestellung wurde bereits im Rahmen einer anderen Dissertation behandelt.^[108] Daher liegt nun hier der Fokus auf einer weiteren Besonderheit des Modellsystems (btmgb)NiCl₂, nämlich dessen ungewöhnliche magnetische Eigenschaften und deren mögliche Auswirkungen auf die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ in der Umgebung des Nickelatoms.

4.1 Die magnetischen Eigenschaften von (btmgb)NiCl₂

Wie man in Abbildung 21 gut erkennen kann, ist das Nickelatom in **4** tetraedrisch koordiniert und liegt als Ni^{II} formal in einer d⁸-Konfiguration vor. Daraus ergibt sich ein Triplett Grundzustand mit einem Gesamtdrehimpuls $J=S=1$. Der Gesamtbahndrehimpuls L wäre somit gequencht ($L = 0$), ein für 3d-Übergangsmetallkomplexe durchaus gängiges Phänomen und nur der Gesamtspin S liefert einen Beitrag zu J . Dies wird durch die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ bestätigt. Dazu trägt man die $\chi^{-1}(T)$ -Werte nach Berücksichtigung des Diamagnetismus der Kernelektronen und eines temperaturunabhängigen paramagnetischen Beitrag (engl.: *Temperature Independent Paramagnetism* (TIP)) gegen die Temperatur T auf. Im Falle eines paramagnetischen Verhaltens, das sich über einen gewöhnlichen Curie-Weiss Ansatz mit $\chi(T) + \chi_{\text{DIA}} - \text{TIP} = C/(T - \Theta_{\text{CW}})$ beschreiben lässt, ergibt sich dann eine lineare Temperaturabhängigkeit. Dies ist für Temperaturen oberhalb von 50 K in der Tat der Fall, wie man in Abbildung 22 sieht.

Durch die Bestimmung der Steigung m einer Regressionsgeraden lässt sich die Curie-Konstante C und damit das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmen, für das auch

$$\mu_{\text{eff}} = g(JLS)\sqrt{J(J+1)}\mu_{\text{B}} \quad (4.1)$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_{B} und dem Landé-Faktor $g(JLS)$ gilt.

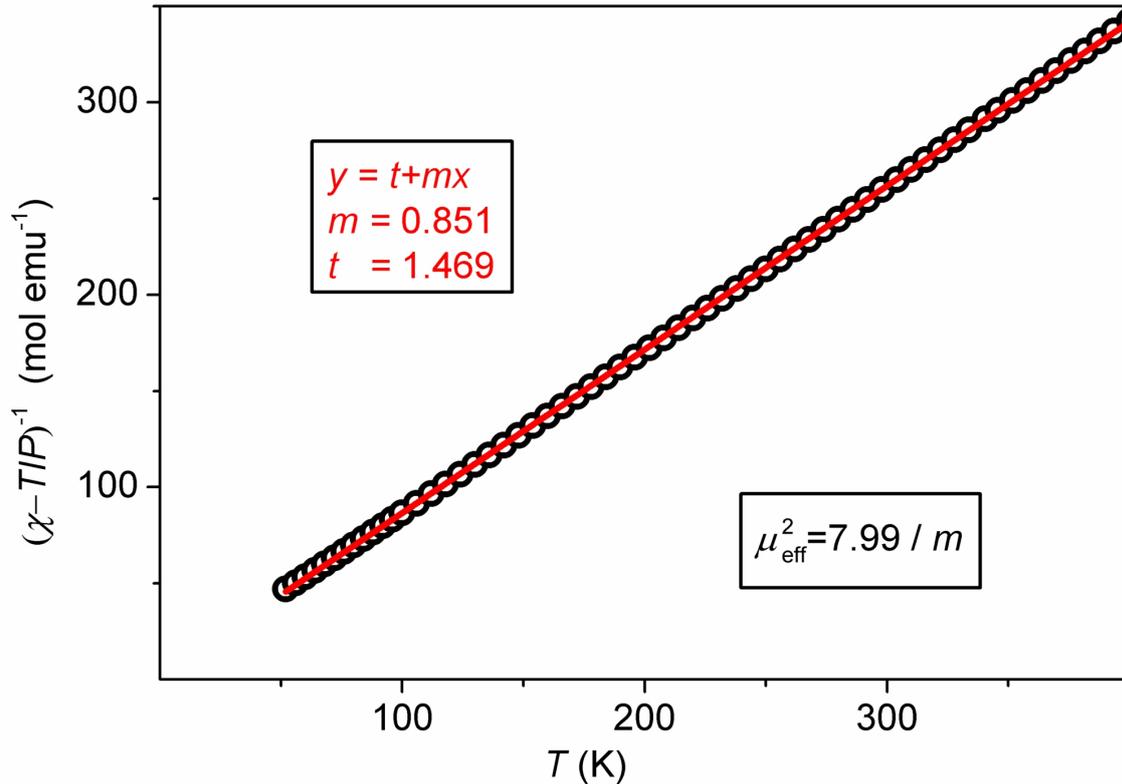


Abbildung 22: Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ bei einem angelegtem äußeren Magnetfeld $H = 10$ kOe von 4 zusammen mit einem linearen Fit (rote Linie, $y=t+mx$).

Für 4 ergibt sich aus der Steigung m der Regressionsgeraden an die $\chi^{-1}(T)$ -Kurve ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.06\mu_{\text{B}}$, das recht gut mit dem nach (4.1) erwarteten Moment $\mu_{\text{eff}} = 2.83\mu_{\text{B}}$ übereinstimmt, wenn man die „Spin-Only“-Näherung mit $J=S=1$ und einem gequenchem Beitrag des Bahndrehimpulses verwendet. Damit bestätigt sich das Vorliegen eines Triplett-Grundzustandes, der zwei ungepaarte Spins in den drei t_2 Orbitalen des tetraedrisch koordiniert Ni^{II} aufweist. Die Abweichung zwischen gemessenem und erwartetem Wert für μ_{eff} liegt dabei deutlich innerhalb des Bereiches, der üblicherweise für Ni^{II} gefunden wird und zeigt auch auf, dass die simplizistische „Spin-Only“-Näherung bei 3d Übergangsmetallen nicht immer exakt erfüllt sein muss.

Dies macht deutlich, dass der Magnetismus von **4** durch den Ni^{II}-Beitrag dominiert wird, während der Einfluss des btmgb-Liganden vernachlässigbar scheint. Dies spricht eindeutig gegen eine Charakterisierung von btmgb als „nicht-unschuldiger“ Ligand (engl.: *Non-Innocent Ligand Non Innocent Ligand* (NIL)). In einem solchen Fall kann das magnetische Moment des Metallatoms teilweise oder ganz durch einen radikalischen Liganden kompensiert werden.^[42,110–112]

Ein solches Szenario kann natürlich zum einen durch die Bestimmung und Analyse der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität aufgedeckt werden. Zum anderen bietet sich in zweizähligen Liganden wie btmgb, die einen zentralen C₆-Ring mit delokalisierten π -Elektronen enthalten, die Möglichkeit durch die Bestimmung der C–C Bindungslängen NIL-Verhalten aufzudecken. Ist dies der Fall, so kommt es zu einer systematischen Störung des aromatischen Systems unter Bildung von unterscheidbaren C–C Doppel- und Einfachbindungen, was eine Klassifizierung des Liganden durch die Analyse der Bindungslängen erlaubt.^[42,110–112]

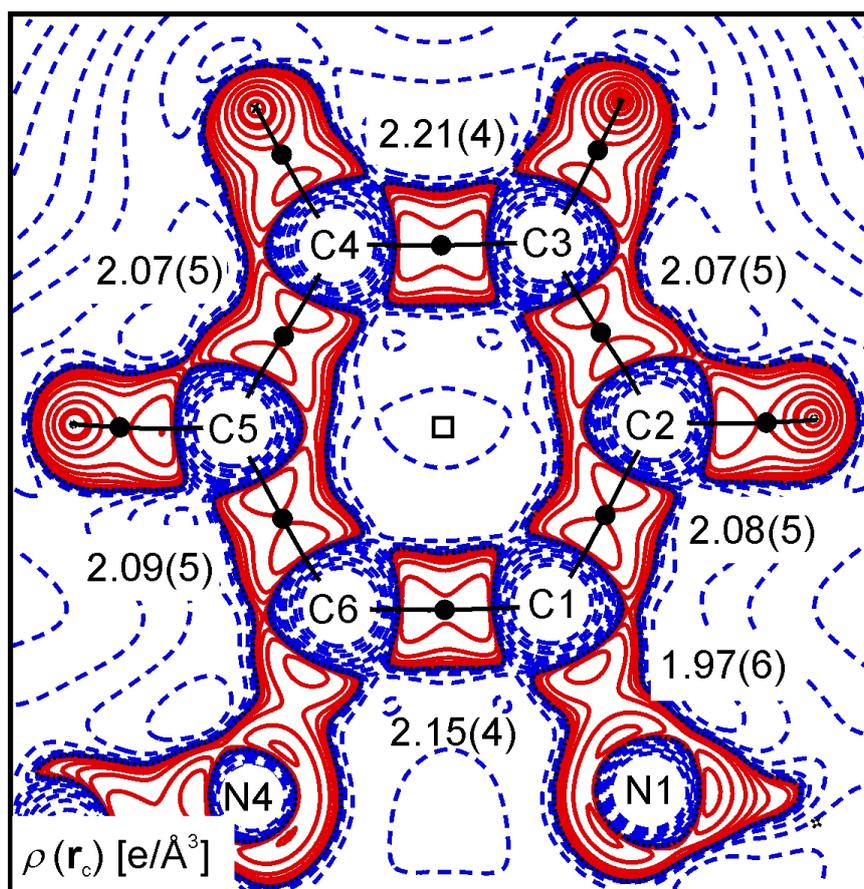


Abbildung 23: Konturkarte der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung mit Standard QTAIM-Werten in der C₆-Ringebene in (btmgb)NiCl₂ und $\rho_{\text{exp}}(\mathbf{r}_c)$ -Werte ausgewählter BCPs (schwarze Kreise).

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Ni-Cl(1)	Experiment	2.2563(2)	0.54(1)	6.3(1)	0.05
	Theorie ^a	2.283	0.47	4.8	0.03
Ni-Cl(2)	Experiment	2.2468(2)	0.56(1)	7.0(1)	0.09
	Theorie	2.211	0.56	6.0	0.07
Ni-N(1)	Experiment	1.9961(4)	0.56(2)	6.7(1)	0.10
	Theorie	2.010	0.58	8.7	0.06
Ni-N(4)	Experiment	1.9888(5)	0.60(1)	8.9(1)	0.14
	Theorie	2.011	0.58	8.7	0.06
N(1)-C(1)	Experiment	1.4117(7)	1.97(6)	-15.9(2)	0.16
	Theorie	1.405	1.95	-18.6	0.09
C(1)-C(6)	Experiment	1.4105(7)	2.15(4)	-22.3(1)	0.22
	Theorie	1.424	1.98	-18.3	0.23
C(1)-C(2)	Experiment	1.3999(7)	2.08(5)	-18.9(2)	0.19
	Theorie	1.408	1.99	-18.4	0.22
C(2)-C(3)	Experiment	1.3922(8)	2.07(5)	-17.3(2)	0.12
	Theorie	1.395	2.02	-18.9	0.21
C(3)-C(4)	Experiment	1.3958(8)	2.21(4)	-25.0(1)	0.17
	Theorie	1.401	2.02	-19.0	0.20
N(1)-C(7)	Experiment	1.3245(7)	2.58(7)	-30.3(3)	0.30
	Theorie	1.337	2.29	-23.6	0.21
C(7)-N(2)	Experiment	1.3555(7)	2.26(6)	-18.4(3)	0.22
	Theorie	1.369	2.12	-21.2	0.23
N(2)-C(8)	Experiment	1.4497(7)	1.79(6)	-15.8(3)	0.13
	Theorie	1.462	1.72	-20.5	0.23

Tabelle 8: Topologische Parameter von ausgewählten BCPs in **4**.

^a Werte aus DFT-Rechnungen auf PBEPBE/6-311+G(d,p) Niveau.

Sowohl die Bindungslängen, als auch eine topologische Analyse des C₆-Ring sprechen jedoch gegen eine Einstufung von btmgb als ein NIL (siehe Tabelle 8). Im Rahmen der Standardabweichung sind die Bindungslängen im Sechsring mit $\approx 1.40 \text{ \AA}$ nahezu identisch und es findet sich für den $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert ein Mittelwert $\approx 2.1 \text{ e/\AA}^3$ (siehe Abb. 23). Beides sind klare Indizien für normale und ungestörte aromatische Bindungen. Die individuellen $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte streuen etwas stärker als die Bindungslängen, ohne jedoch auf eine deutliche Störung des π -Systems hinzuweisen. Dies deckt sich auch gut mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen. Auch eine Analyse der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der C₆-Ringebene (siehe Abb. 23) unterstützt diese Einstufung, da sich ebenfalls keine Störung des π -System unter Ausbildung von unterscheidbaren C–C Einfach- und Doppelbindungen erkennen lässt.

Unterhalb von $\approx 50 \text{ K}$ weicht die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ in (btmgb)NiCl₂ jedoch deutlich von einem konventionellen Curie-Weiss Verhalten ab, wie in Abbildung 24 gut zu erkennen ist. Hier gibt die blaue gestrichelte Linie den erwarteten Verlauf an, den die $\chi^{-1}(T)$ -Kurve in einem solchem Fall auch bei tiefen Temperaturen aufweisen müsste. Stattdessen sättigt die $\chi^{-1}(T)$ -Kurve bei einer Temperatur von $\approx 6 \text{ K}$. Da ein Einfluss des btmgb Liganden auf die magnetischen Eigenschaften des Komplexes bereits ausgeschlossen wurde, wäre ein solches Verhalten durch eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Momenten benachbarter Moleküle zu erklären. Dagegen spricht aber der große Ni–Ni Abstand von $d \geq 6.5 \text{ \AA}$.

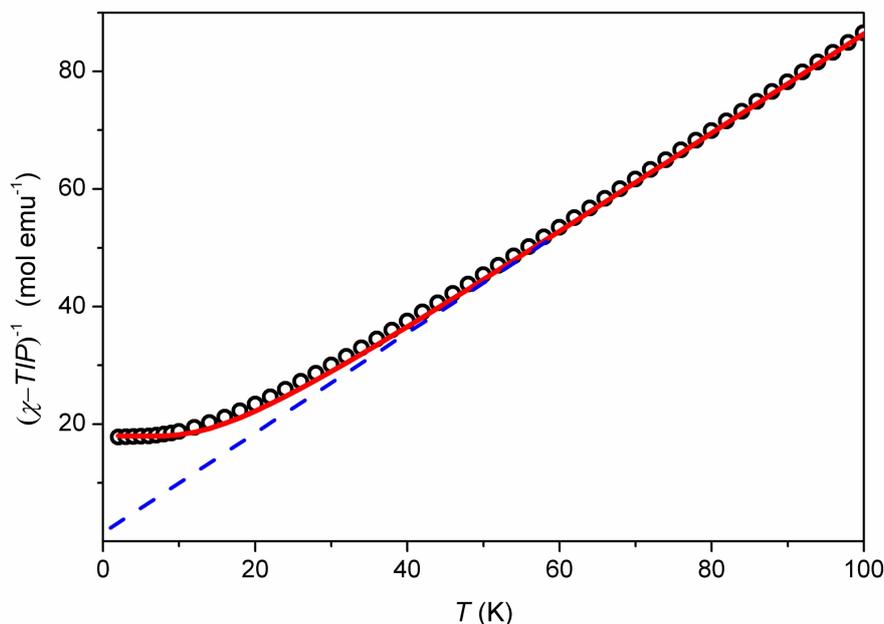


Abbildung 24: $\chi^{-1}(T)$ -Kurve bei $H = 10 \text{ kOe}$ von **4** zusammen mit einem Fit (rote Linie) nach Gleichung 4.3. Die gestrichelte blaue Linie entspricht dem Fit aus Abbildung 22.

Stattdessen lässt sich der Verlauf der $\chi^{-1}(T)$ -Kurve gut nachvollziehen, wenn man das Phänomen der Nullfeldaufspaltung (engl.: *Zero Field Splitting* (ZFS)) berücksichtigt. Dieses Phänomen beschreibt die Aufhebung der Entartung der magnetischen Zustände m_j auch ohne äußeres Magnetfeld B , wie in Abbildung 25 dargestellt.^[41] Stattdessen liegt zwischen den Niveaus $m_{j=0}$ und $m_{j\pm 1}$ selbst in diesem Fall bereits eine Energielücke der Größe D vor.²⁰ Die Ursache für das Vorliegen der Nullfeldaufspaltung liegt in einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Spins, die über die Spin-Bahn-Kopplung übermittelt wird und somit auf einem relativistischen Effekt beruht.^[41]

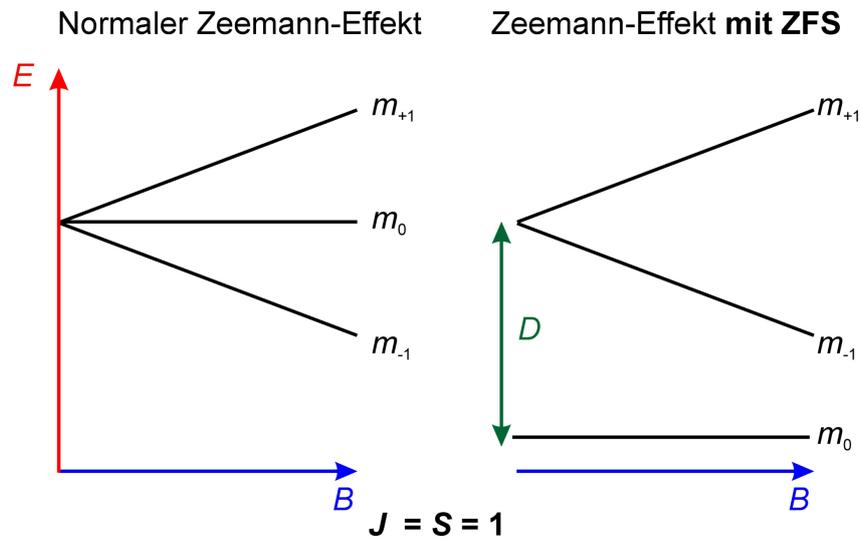


Abbildung 25: Normale Zeemann Aufspaltung der magnetischen Zustände durch ein äußeres Magnetfeld B im Falle $J = S = 1$ (links) und beim Vorliegen einer Nullfeldaufspaltung (rechts). Der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter D gibt die Größe der Energielücke zwischen den Niveaus $m_{j=0}$ und $m_{j\pm 1}$ für $B = 0$ an.

Die in (btmgb)NiCl₂ in guter Näherung vorliegenden Grundvoraussetzungen für das Vorkommen einer Nullfeldaufspaltung sind zum einen ein Gesamtspin $S \geq 1$ und zum anderen ein gequenchter Bahndrehimpuls, also $L = 0$ und somit $J = S$.^[41] Mit diesen Voraussetzungen lässt sich ein Hamilton-Operator formulieren, der auch die Nullfeldaufspaltung explizit berücksichtigt:^[41]

$$\hat{H} = D \cdot \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + \frac{\mu_B g}{\mu_0} (B_0 \cdot \hat{S}) \quad (4.2)$$

wobei D der axiale ZFSp Parameter ist, \hat{S} der Spin Operator, μ_B das Bohr Magneton, μ_0 die Permeabilität des Vakuums, g der Landé-Faktor und B_0 das äußere Magnetfeld.

²⁰ Dies erklärt auch, warum es bei ESR-Messungen nicht möglich ist ein ausreichendes Signal von (btmgb)NiCl₂ zu erhalten; ein weiteres klares Indiz für das Vorliegen von ZFSp.

Der erste Term beschreibt den Beitrag der axialen Nullfeldaufspaltung, der zweite Term den Beitrag des gewöhnlichen Langevin-Paramagnetismus im Spin-Only Fall, während ein möglicher Beitrag einer rhombischen Nullfeldaufspaltung vernachlässigt wird.^[41] Daraus lässt sich für den in (btmgb)NiCl₂ in guter Näherung vorliegenden Fall $J = S = 1$ folgende Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität berechnen:^[41]

$$\chi_m = \frac{2N_A\mu_B^2}{3k_B(T - \Theta_{CW})} g^2 \frac{e^{-D/k_B T} + 2\frac{k_B T}{D}(1 - e^{-D/k_B T})}{(1 + 2e^{-D/k_B T})} + TIP \quad (4.3)$$

wobei N_A die Avogadrokonstante, k_B die Boltzmannkonstante und Θ_{CW} die aus dem normalen Curie-Weiss Gesetz bekannte Curie-Weiss Temperatur sind.

Eine theoretische Anpassung der experimentell bestimmten $\chi^{-1}(T)$ -Werte durch diese Gleichung ist in Abbildung 24 gezeigt. Dabei waren D , g , TIP und Θ_{CW} die optimierten Parameter. So ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen der gemessenen Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität und der entsprechenden theoretischen Anpassung (durchgezogene rote Linie in Abb. 24), als dies mit einem modifizierten Curie-Weiss-Ansatz (gestrichelte blaue Linie in Abb. 24) möglich ist. Dabei erhält man für Θ_{CW} einen vernachlässigbaren Wert von -0.01 K, ein weiteres Indiz für die Abwesenheit von merklichen antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den magnetischen Momenten der Nickelatome. Der auf diese Weise bestimmte Landé-Faktor $g = 2.16$, wie auch der axiale ZFSp Parameter $D = 29.2 \text{ cm}^{-1}$ sind gut vergleichbar mit den Ergebnissen die für andere Ni^{II} Komplexe mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie bei Berücksichtigung der gefundenen Nullfeldaufspaltung erhalten wurden.^[41,113,114] Dies trifft auch auf die ebenfalls untersuchten und strukturell eng verwandten Nickel-Bisguanidin Komplexe mit einem modifizierten Rückgrat des Liganden zu.^[40,109]

4.2 Zero Field Splitting und der atomare Graph

Eine mögliche Auswirkung der in (btmgb)NiCl₂ festgestellten Nullfeldaufspaltung lässt sich bei einer Gegenüberstellung zwischen der experimentell bestimmten und der durch DFT-Rechnungen vorhergesagten molekularen Struktur erkennen. Während die meisten Bindungslängen und -winkel, als auch nahezu alle topologischen Parameter sehr gut übereinstimmen (siehe Tabelle 8), ergibt sich in der Cl-Ni-Cl Einheit sich eine deutliche Diskrepanz. Für den \angle Cl-Ni-Cl Winkel ergibt sich aus der Multipolverfeinerung gegen die bei 9 K gesammelten Beugungsdaten ein Wert von $131.97(1)^\circ$. Aus den DFT-Rechnungen erhält man hingegen einen sehr viel kleineren Wert von 109.73° , also nahezu einen idealen Tetraederwinkel.^[40]

Eine alternative Ursache für die beobachteten Abweichungen des experimentell bestimmten Wertes des \angle Cl-Ni-Cl Winkel von den Vorhersagen der DFT-Rechnungen könnten starke H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenbindungen sein, die in der Kristallstruktur zu einer Verzerrung führen, die in den DFT-Rechnungen an einem isolierten Molekül natürlich nicht berücksichtigt würden. Selbst der kürzeste Cl-H Kontakt in der Kristallstruktur ist jedoch mit 2.85 Å vergleichsweise lang.²¹ Dies spricht gegen eine merkliche H \cdots Cl-Interaktion im Festkörper, die damit als Ursache für die unterschiedlichen \angle Cl-Ni-Cl Winkel unwahrscheinlich ist. Ähnliche Werte für den \angle Cl-Ni-Cl Winkel ($\approx 130^\circ$ aus dem Einkristallbeugungsexperiment; $\approx 109^\circ$ aus DFT-Rechnungen²²) ergeben sich dabei auch im Falle von verwandten Nickel-Guanidin Komplexen, die eine Nullfeldaufspaltung aufweisen.^[40,109]

Eine weitere Diskrepanz zwischen den DFT-Rechnungen und den Resultaten der experimentellen Ladungsdichtestudie findet sich bei der detaillierten topologischen Analyse des Laplacefeldes in der Umgebung des Nickelatoms, wie in Abbildung 26 anhand einer Isooberflächendarstellung der entsprechenden $L(\mathbf{r})$ -Verteilungen ersichtlich. Aus den DFT-Rechnungen ergibt sich ein atomarer Graph mit acht klar getrennten lokalen Ladungskonzentrationszonen, die in etwa auf den Ecken eines Würfels um das Nickelatom herum angeordnet sind. Die Positionen dieser acht Ladungskonzentrationszonen werden in Abbildung 26 durch die blaue Isooberfläche angedeutet ($L(\mathbf{r}) = 1600 \text{ e}/\text{Å}^5$).

Ein teilweise vergleichbares Arrangement der Ladungsverarmungszonen wird auch in der experimentell gewonnenen $L(\mathbf{r})$ -Verteilung vorgefunden. Es ergeben sich jedoch in diesem Fall nur sechs Ladungskonzentrationszonen in einer näherungsweise oktaedrischen Anordnung um das Nickelatom herum. Anstelle der vier CCs, die in den Resultaten der DFT-Rechnungen gefunden wurden und in Abb. 26 mit roten Pfeilen markiert sind, weist der durch die experimentelle Ladungsdichtestudie bestimmte atomare Graph jedoch nur zwei stark ausgeprägten Konzentrationszone auf, die in Abb. 26 mit violetten Pfeilen markiert sind. Zudem unterscheidet sich die Orientierung der beiden atomaren Graphen geringfügig, wie in Abbildung 26 gut zu erkennen ist. Dies ist eine Folge davon, dass der experimentell bestimmte Wert des \angle Cl-Ni-Cl Winkel deutlich von dem durch die DFT-Rechnungen vorhergesagten idealen Tetraederwinkel abweicht.

Da sich jedoch im (btmgb)-Liganden weder anhand der Bindungslängen oder -winkel, noch über die topologischen Eigenschaften der untersuchten kovalenten Bindungen weitere signifikante Diskrepanzen zwischen den Resultaten der experimentellen Ladungsdich-

²¹ Dies entspricht circa der Summe der van der Waals Radien (Cl: 1.75Å, H: 1.20Å).

²² Diese Beobachtung ist weitgehend unabhängig von der Wahl von Basissatz oder Methode.

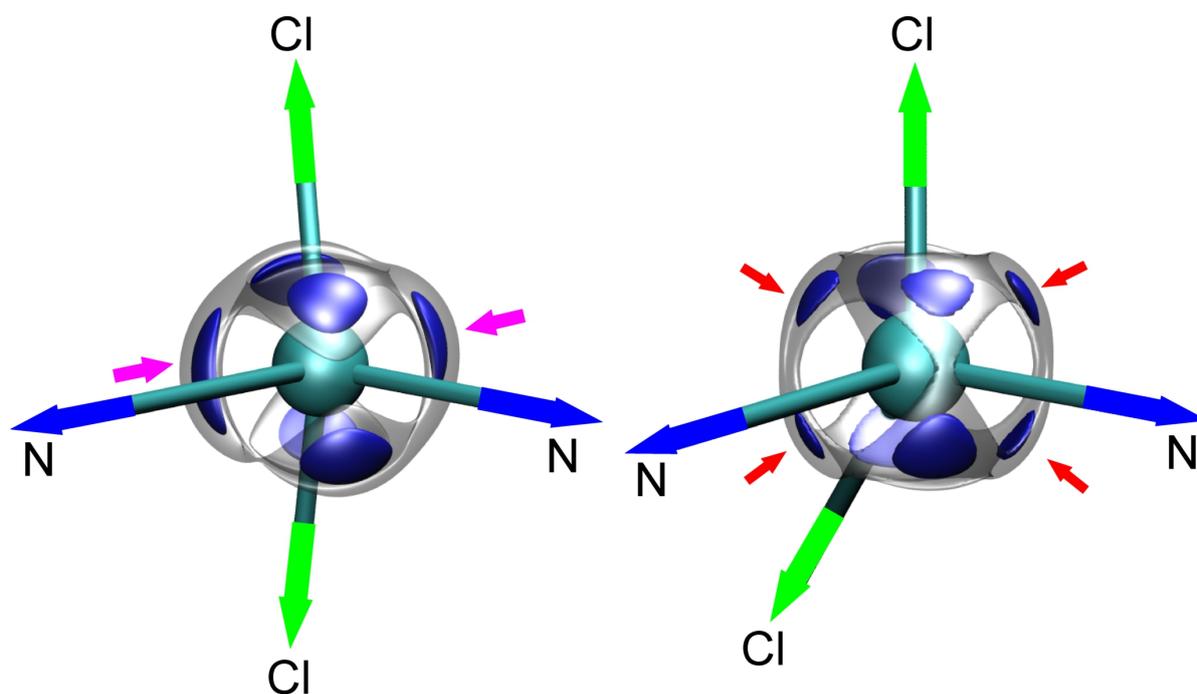


Abbildung 26: Isooberflächendarstellung der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung um das Nickelatom in (btmgb)NiCl₂. links $L_{\text{exp}}(\mathbf{r}) = 1100$ (grau, transparent), 1700 (blau) $e/\text{\AA}^5$; rechts $L_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = 1250$ (grau), 1600 (blau) $e/\text{\AA}^5$

testudie und den Ergebnissen der DFT-Rechnungen nachweisen lassen (siehe zum Beispiel Tabelle 8 sowie Abbildung 21), scheinen die verwendeten DFT-Methoden zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in dem Modellsystem (btmgb)NiCl₂ grundsätzlich gut geeignet zu sein.

Es ist daher möglich, dass lediglich die unvollständige Berücksichtigung des Phänomens der Nullfeldaufspaltung bei den hier diskutierten DFT-Rechnungen zu den Abweichungen zwischen dem experimentell bestimmten atomaren Graph des Nickelatoms und den theoretischen Vorhersagen beiträgt. Denn es ist gut möglich, dass der elektronische Grundzustand des hier untersuchten Modellsystems (btmgb)NiCl₂ durch die verwendeten Implementierungen der Dichtefunktionaltheorie nicht vollständig korrekt beschrieben werden kann.^[43–45]

Somit bietet sich (btmgb)NiCl₂ als ein Modellsystem an, anhand dessen methodische Verbesserungen zur umfassenderen Beschreibung des Phänomens der Nullfeldaufspaltung im Rahmen von DFT-Rechnungen z. B. durch neue DFT-Funktionale für quantenchemische Rechnungen überprüft werden können.^[43–45] Da die experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ bereits intrinsisch die Auswirkungen der Nullfeldaufspaltung enthält, kann sie dafür als geeignete Referenz dienen.

So ist seit 2013 im Programmpaket ADF die Option gegeben, eine mögliche Nullfeldaufspaltung zu berücksichtigen.^[115] Allerdings ist es hier noch nicht möglich, gleichzeitig zur Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung auch die Molekülgeometrie zu relaxieren. Somit kann aktuell nicht überprüft werden, ob auf diese Weise ein mit den experimentellen Resultaten übereinstimmender atomarer Graph des Nickelatoms, sowie der korrekte \angle Cl-Ni-Cl Winkel in der resultierenden Grundzustandgeometrie erreicht wird.

Neben dem bloßen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten verschiedener quantenchemischer Rechnungen gibt es auch die Möglichkeit die gemessenen Intensitäten der Braggreflexe als Randbedingungen bei der Optimierung der Wellenfunktion einzusetzen, das sogenannte *X-Ray Constrained Wavefunction Fitting*.^[116,117] Da die gemessenen Intensitäten der Braggreflexe den Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die Elektronendichteverteilung bereits intrinsisch enthalten, bietet sich auch hier eine Möglichkeit in Zukunft die Auswirkungen der Nullfeldaufspaltung genauer zu untersuchen.

Neben der Analyse Elektronendichteverteilung wäre auch die die Betrachtung der Spindichteverteilung in (btmgb)NiCl₂ von Interesse. So wird üblicherweise die Differenz zwischen den beiden Elektronendichteverteilungen bei Berücksichtigung ihrer Spinquantenzahl („Spin Up“ oder „Spin Down“) bezeichnet. Experimentell lässt sie sich unter anderem durch Beugungsexperimente mit polarisierten Neutronen an Einkristallen in einem Magnetfeld bestimmen. Durch die Bestimmung der Änderungsrate der Polarisationsrichtung der Neutronen für jeden Bragg-Reflex lässt sich so der Beitrag der ungepaarten und diffus verteilten Valenzelektronen bestimmen.

Auf diese Weise könnte man ebenfalls untersuchen, ob der btmgb Ligand in (btmgb)NiCl₂ tatsächlich kein NIL-Verhalten zeigt. Andernfalls würde man nicht nur in der unmittelbaren Umgebung des Nickelatoms eine von Null verschiedene Spindichteverteilung finden, sondern auch im C₆-Ring des btmgb Liganden. Zudem ließe sich durch Neutronenbeugungsexperimente die Spindichteverteilung am Metallzentrum bestimmen, die mit der Besetzung der t_2 Orbitale des tetraedrisch koordinierten Ni^{II} durch zwei ungepaarte Spins korreliert ist. Darüber hinaus gibt es auch die Möglichkeit eine kombinierte Bestimmung der Spin- und Ladungsdichteverteilungen durch eine simultane Multipolverfeinerung gegen zwei Datensätze durchzuführen. Diese werden dann mittels Einkristalldiffraktion sowohl mit Röntgenstrahlung als auch mit polarisierten Neutronen gewonnen.^[118] Auf diese Weise würde man einen Zugang zu einer noch umfassenderen und zuverlässigeren Charakterisierung des Referenzsystems (btmgb)NiCl₂ erhalten. Leider ist es für Beugungsexperimente mit Neutronen im Allgemeinen erforderlich, genügend große und dennoch qualitativ hochwertige Einkristalle zur Verfügung zu haben.

Typischerweise sind hier Kantenlängen von mehreren Millimetern bis Zentimetern notwendig, was im Falle von (btmgb)NiCl₂ bislang noch nicht mit der notwendigen Qualität gelang. Sollte dies jedoch in Zukunft möglich sein, könnten simultan die atomaren Graphen sowohl der Elektronendichteverteilung, als auch der Spindichteverteilung experimentell bestimmt werden.

5 Über die quasi-eindimensionalen Carbide Sc_3TC_4

5.1 Ladungsdichtestudien an der isotypen Reihe Sc_3TC_4

In diesem Kapitel werden die ternären Seltenerd-Übergangsmetallcarbide Sc_3TC_4 ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) näher betrachtet. Diese Verbindungen bilden eine isotype Reihe, aber nur eines ihrer Mitglieder, Sc_3CoC_4 , weist bei tiefen Temperaturen supraleitende Eigenschaften auf. Durch die Betrachtung der experimentell bestimmten Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ sollen dabei die mikroskopischen Kontrollparameter der physikalischen Eigenschaften dieser Modellsysteme bestimmt werden, im Speziellen die der Supraleitung. Hierdurch wird eine Korrelation von Realraumeigenschaften wie der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ oder der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung und Eigenschaften des Impuls- oder reziproken Raums, wie zum Beispiel der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ angestrebt. Inwieweit $N(E_F)$ in der isotypen Reihe Sc_3TC_4 wiederum von der Anzahl an d-Elektronen des Übergangsmetalls T abhängt, ist dabei eine der zentralen Fragen dieses Kapitels, da zahlreiche physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit σ , die magnetische Suszeptibilität χ oder die spezifische Wärme c von Art und Anzahl der Zustände an der Fermikante abhängen. Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zum Teil bereits vorab veröffentlicht. Dies gilt insbesondere für die ersten Ladungsdichtestudien an Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 , die nicht im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind. [15,46,47,49] Einige der untersuchten Verbindungen wurde im Rahmen einer Kooperation durch Mitglieder des Arbeitskreis von Prof. Dr. Pöttgen in Münster synthetisiert. Die periodischen DFT-Rechnungen wurden durch Dr. Manuel Presnitz und Dr. Georg Eickerling (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherer) durchgeführt.

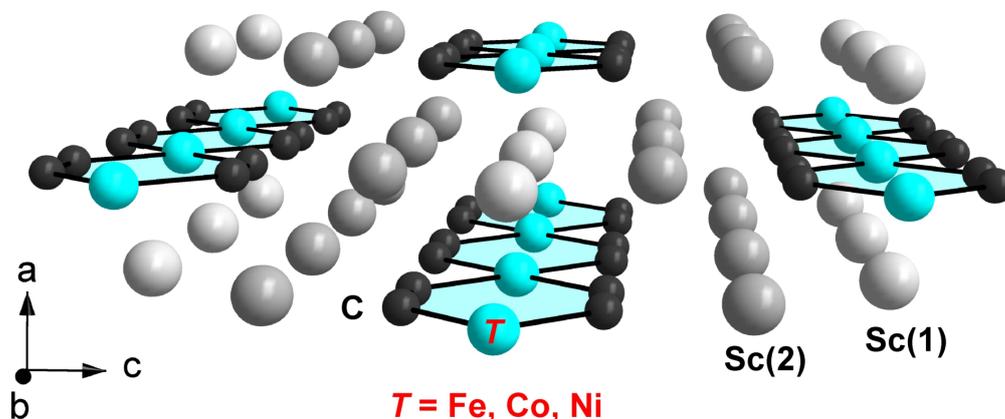


Abbildung 27: Kugel-Stab Modell der Struktur von Sc_3TC_4 ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) bei 300 K; Blickrichtung ungefähr entlang der kristallographischen b -Achse.

In Abb.27 ist ein Kugel-Stab Modell der Kristallstruktur dargestellt, die alle drei Verbindungen Sc_3FeC_4 (5), Sc_3CoC_4 (6) und Sc_3NiC_4 (7) bei Raumtemperatur aufweisen.^[50] Eng verwandte Strukturtypen werden zudem für $T = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$ gefunden, die jedoch bereits bei 300 K oder nur wenig tieferen Temperaturen subtile Modifikationen des Sc_3FeC_4 Strukturtyps aufweisen.^[50,119,120] Diese betreffen im Speziellen das charakteristische Strukturmotiv des Sc_3FeC_4 Strukturtyps, nämlich die parallelen und quasi-eindimensionalen $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten. Diese durchziehen die Kristallstruktur parallel zur kristallographischen b -Achse und sind in eine Matrix aus Scandiumatomen eingebettet.

Neben diesen quasi-eindimensionalen $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten bietet die große Klasse der ternären Seltenerd-Übergangsmetallcarbide einen reichhaltigen Fundus an weiteren Strukturmotiven der $[\text{TC}_x]$ Polyanionen. In YCoC liegen zum Beispiel eindimensionale, in eine Yttrium-Matrix eingebettete C–Co–C Ketten vor, die in dieser Verbindung jedoch nicht parallel zueinander verlaufen (Abb. 28 a).^[121] Auch in Y_2FeC_4 beobachtet man quasi-eindimensionale $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten, diese weisen jedoch eine andere Art der T – (C_2) Verknüpfung als in Sc_3TC_4 auf. Denn in Y_2FeC_4 dient lediglich ein einzelnes Kohlenstoffatom einer (C_2) -Einheit als Verbrückung zwischen zwei Eisenatomen (Abb. 28 b).^[122]

Ein zweidimensionales $[\text{TC}_x]$ Polyanion liegt zum Beispiel in ScCoC_2 vor. Hier liegt ein quadratisch-planares Gitter der Cobaltatome vor, während die (C_2) -Einheiten abwechselnd ober- und unterhalb der Co-Quadrate angeordnet sind (Abb. 28 c).^[123] Für andere Vertreter der RTC_2 -Familie hingegen sind $T(\text{C}_2)$ -Ebenen charakteristisch, die in einer Seltenerdmatrix eingebettet sind, wie zum Beispiel LaNiC_2 oder CeNiC_2 .^[124,125] (C_3) -Einheiten schließlich finden sich zum Beispiel in $\text{Sc}_5\text{Re}_2\text{C}_7$, oder Sc_3C_4 , in letzterem Strukturtyp liegen sowohl (C_1) -, als auch (C_2) - und sogar (C_3) -Einheiten vor.^[126,127]

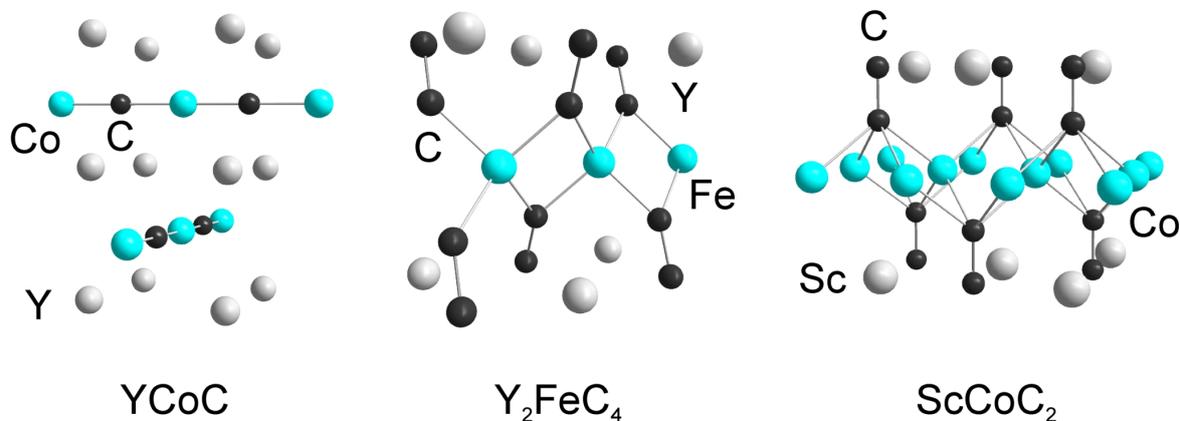


Abbildung 28: Kugel-Stab Modelle der charakteristischen Struktur motive von a) YCoC , b) Y_2FeC_4 und c) ScCoC_2

So abwechslungsreich wie die verschiedenen unterschiedlichen bekannten Kristallstrukturen sind auch die beobachteten physikalischen Eigenschaften der ternären Seltenerd-Übergangsmetallcarbide. So weisen zum Beispiel die drei isostrukturellen Verbindungen ScTC_2 ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) laut Pöttgen *et al.* im wesentlichen ein relativ schwaches und temperaturunabhängiges paramagnetisches Verhalten auf. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes aller drei Verbindungen stimmt gut mit der von stark dotierten Halbleitern überein, welche relativ kleine Bandlücken von ≈ 0.03 eV aufweisen.^[123]

In den isotypen und metallisch leitenden Verbindungen $R_2\text{FeC}_4$ ($R = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) wurden hingegen lediglich in Y_2FeC_4 Hinweise auf mögliches supraleitendes Verhalten unterhalb von $T_c = 3.6$ K gefunden, nicht jedoch im gleichfalls unmagnetischen Lu_2FeC_4 , während zum Beispiel in Er_2FeC_4 paramagnetisches Verhalten beobachtet wird, welches gut mit der Präsenz magnetischer Er^{3+} -Ionen übereinstimmt.^[122] Es ist jedoch im Falle von Y_2FeC_4 noch nicht gänzlich geklärt, ob das supraleitende Verhalten nicht auch von einer geringen Verunreinigung durch die supraleitende Verbindung YC_2 ($T_c = 3.75$ K) herrühren könnte.^[128]

Auch in der Verbindungsklasse RTC_2 beobachtet man in Abhängigkeit von der Natur des Seltenerd-Metall R sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Während zum Beispiel in der Verbindung LaNiC_2 supraleitendes Verhalten unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 2.7$ K beobachtet wird, durchläuft die isostrukturelle paramagnetische Verbindung CeNiC_2 bei einer Temperatur von $T_N = 18$ K einen antiferromagnetischen Phasenübergang.^[124,124,125,129]

Schließlich lässt sich auch in den isotypen Verbindungen RCoC ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), deren Kristallstruktur durch lineare C–Co–C Ketten charakterisiert wird, durch die Wahl des Seltenerd-Metall beeinflusst, welche physikalischen Eigenschaften beobachtet werden. Während für $R = \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er bei Temperaturen unterhalb von 6.8 K, 7.5 K und 4.0 K Phasenübergänge hin zu antiferromagnetischer Ordnung beobachtet werden, trifft dies auf das unmagnetische YCoC nicht zu.^[130] Diese Verbindung wird stattdessen durch einen ungewöhnlich hohen Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma = 14.0$ mJ/K²mol charakterisiert, was auf eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ hinweist.^[130]

Bemerkenswert an YCoC ist zudem, dass bei Temperaturen oberhalb von 1.5 K bislang keine Anzeichen für einen Phasenübergang gefunden werden konnten, obwohl bereits Hoffmann *et al.* vermuteten, dass die linearen C–Co–C Ketten bei tiefen Temperaturen eine Peierls-Verzerrung durchlaufen könnten.^[121,130] Die Ergebnisse neuester Messungen deuten darauf hin, dass ein derartiger Übergang bei einer Temperatur von ≈ 500 mK stattfinden könnte.^[131]

Die Synthese und Charakterisierung von Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 durch Strukturanalysen wurde erstmals 1986 durch Tsokol' *et al.* beschrieben und später durch Pöttgen *et al.* mittels Einkristalldiffraktionsstudien und der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften ergänzt.^[50,132] Dabei wurden auch die (nahezu) isostrukturellen Carbide mit $T = \text{Ni, Ru, Rh, Os}$ und Ir erstmals hergestellt und untersucht.^[50] Insbesondere wurden alle Verbindungen dabei durch die Bestimmung der magnetischen ac-Suszeptibilität für $T > 2 \text{ K}$ auch auf mögliche Supraleitfähigkeit hin überprüft, jedoch durchgängig mit einem diesbezüglich negativen Ergebnis.^[50] Wie sich jedoch zeigen wird, ist zumindest die Cobaltverbindung bei tiefen Temperaturen supraleitend.

Die Sc_3TC_4 Verbindungen eignen sich nicht nur aufgrund ihrer sehr nahe verwandten Kristallstrukturen als ideale Modellsysteme, um durch eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichteverteilung mikroskopische Kontrollparameter ihrer physikalischen Eigenschaften zu eruieren.^[46,47,50] Sie lassen sich außerdem vergleichsweise einfach und reproduzierbar durch das gemeinsame Aufschmelzen der reinen Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in einem Lichtbogenofen herstellen (siehe Abschnitt 6.5 ab Seite 162).^[50] Die Edukte werden dabei nahezu vollständig in das gewünschte Produkt umgesetzt, mit Massenverlusten von weniger als 1% und in der Regel ohne unerwünschte Nebenprodukte. Dies wurde durch standardmäßig durchgeführte Röntgen-Pulverdiffraktionsstudien mit anschließenden Rietveld-Verfeinerungen verifiziert (siehe z. B. Abb 29).^[133]

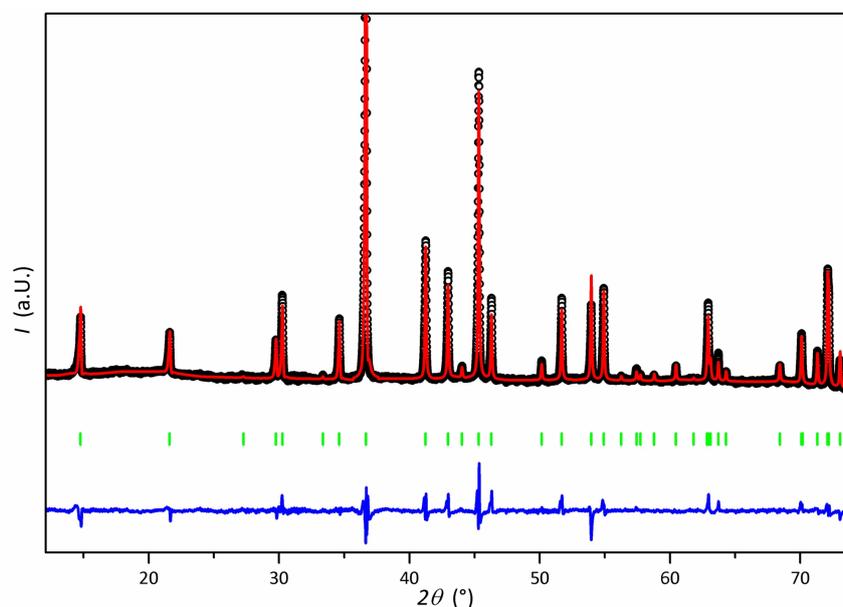


Abbildung 29: Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung am Beispiel von Sc_3CoC_4 ; schwarz bzw. rot: gemessenes bzw. simuliertes Diffraktogramm; grün: Position der Bragg-Reflexe; blau: Differenz-Diffraktogramm, in dem keine zusätzlichen Bragg-Reflexe ersichtlich sind.

Außerdem ergeben sich auf diese Weise Schmelzlinge, deren stark glänzende Oberflächen auf eine hohe Kristallinität hindeuten (siehe Abb. 30 a) und aus denen insbesondere im Falle von Sc_3CoC_4 zahlreiche kristalline Nadeln herauswachsen (Abb. 30 b). Die Whisker erwiesen sich als ideale Quelle für Einkristalle höchster Qualität wie sie für Ladungsdichtestudien notwendig sind. Sie sind zudem unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit. So konnten an einem Sc_3CoC_4 Einkristall, der im Verlauf von vier Jahren wiederholt vermessen wurde, keine Anzeichen für eine Zersetzung festgestellt werden. Es stellt sich zudem heraus, dass auf diese Weise auch feste Lösungen mit zwei Übergangsmetallen T wie z. B. $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ problemlos synthetisierbar sind, mittels derer der genaue Einfluss der Anzahl der d-Elektronen noch präziser ermittelt werden kann.

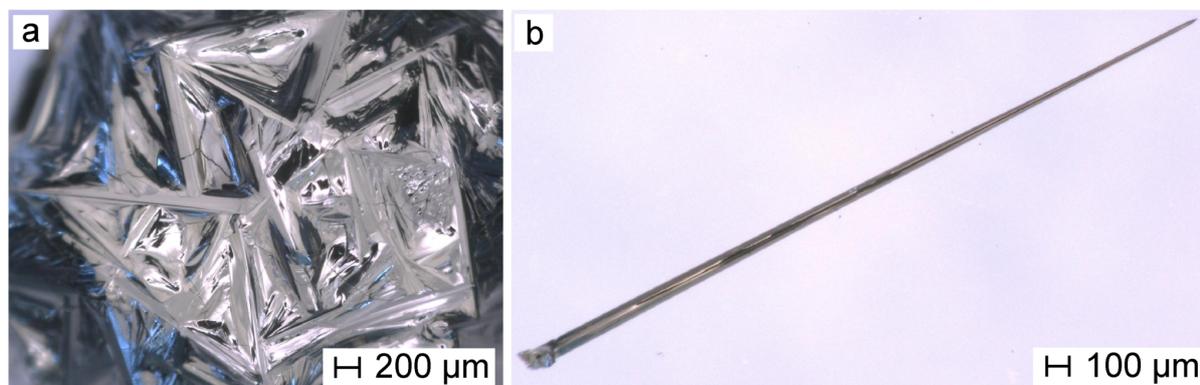


Abbildung 30: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines Sc_3CoC_4 Schmelzlings (links) und einer abgebrochenen kristallinen Nadel (rechts); angefertigt am Anwendungszentrum für Material- und Umweltforschung der Universität Augsburg.

Allerdings existieren bei dieser Verbindungsklasse auch eine Reihe von potentiellen Hindernissen, welche die akkurate Durchführung von experimentellen Ladungsdichtestudien erschweren können. So ist die Schwächung eines Röntgenstrahls durch Absorption bei seinem Weg durch einen Kristall in grober Näherung proportional zu Z^4 . Aufgrund des großen Anteils von Atomen mit einer hohen Ordnungszahl Z in Sc_3TC_4 ist die Absorption selbst bei Verwendung von Ag- K_α -Strahlung relativ hoch. Diese Problematik verschärft sich bei der für Standard-Laborquellen typischen Mo- K_α -Strahlung. Zudem muss bei Kristallen hoher Qualität sekundäre Extinktion berücksichtigt werden. Diese schwächt durch Mehrfachstreuung im Kristall vornehmlich die Intensität der starken Bragg-Reflexe mit kleinen Beugungswinkeln ab. Genau diese Reflexe tragen jedoch gleichzeitig einen erheblichen Anteil der Information über die asphärische Deformation der Atome. Eine entsprechende Korrektur beider Phänomene ist somit unerlässlich.

Schließlich erschwert auch das ungünstige Verhältnis der Anzahl von Valenzelektronen zu Rumpfelektronen (34 / 80 pro Formeleinheit Sc_3CoC_4) die Durchführung experimenteller Ladungsdichtestudien. Da die Kernelektronen durch die Ausbildung von chemischen Bindungen nicht oder nur äußerst schwach beeinflusst werden, ist ihr Beitrag zur totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ im Wesentlichen sphärisch symmetrisch. Bei einer hohen Anzahl von Kernelektronen wie im Falle von Scandium oder den Übergangsmetallen überwiegt dieser Anteil den asphärischen Beitrag der Valenzelektronen und erschwert die korrekte Multipol-Modellierung. Nichtsdestotrotz gelang es für alle drei Modellsysteme qualitativ hochwertige Datensätze zu sammeln und damit aussagekräftige Ladungsdichtestudien durchzuführen, deren Ergebnisse nun im Folgenden vorgestellt werden.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ⁻³]	Raumgruppe
Sc_3FeC_4	3.3689(10)	4.3818(10)	12.0959(10)	178.56(7)	<i>Immm</i>
Sc_3CoC_4	3.3935(10)	4.3687(10)	11.9851(10)	177.68(7)	<i>Immm</i>
Sc_3CoC_4 ^a	3.39483(3)	4.37484(4)	11.9971(1)	178.179(3)	<i>Immm</i>
Sc_3NiC_4	3.4114(8)	4.3911(8)	11.923(3)	178.60(7)	<i>Immm</i>

Tabelle 9: Zellkonstanten, Zellvolumen und Raumgruppe aus Einkristalldiffraktionsexperimenten für **5**, **6** und **7**. ^a Zweitstudie im Rahmen dieser Arbeit. ^[46–49]

In Tabelle 9 sind die Zellkonstanten und die Zellvolumina sowie die Raumgruppen für Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 angegeben. Auf den ersten Blick fällt eine sehr hohe Ähnlichkeit aller Parameter zwischen den drei Verbindungen auf. Deswegen ist es nicht besonders überraschend, dass im Rahmen einer vollständigen Kristallstrukturbestimmung identische Strukturtypen gefunden werden. Im Falle von Sc_3CoC_4 werden hier, wie auch im folgende zwei unabhängig voneinander gemessene hochaufgelöste Einkristalldatensätze miteinander verglichen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse abschätzen zu können. Der bereits zuvor am Arbeitskreis von Prof. Dr. Pöttgen an der Universität Münster vermessene Datensatz, der im Folgenden als Experiment 1 bezeichnet wird, soll dabei als Referenz dienen. ^[46] Anhand eines neuen Sc_3CoC_4 Einkristalls wurde zudem eine vergleichbare Messung am Lehrstuhl CPM durchgeführt, welche im Folgenden als Experiment 2 oder als Zweitstudie bezeichnet wird. Die Überprüfung des atomaren Graphen des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 wird dann speziell im Kapitel 5.4 behandelt, wo auch im Detail auf die einzelnen Experimente eingegangen wird.

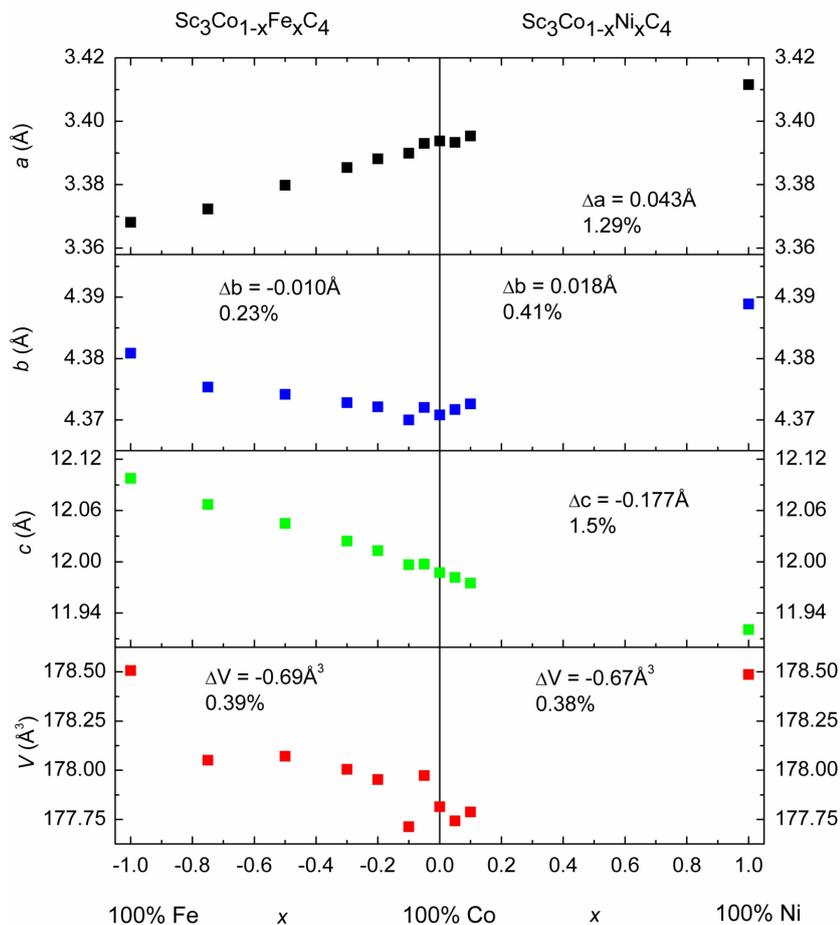


Abbildung 31: Abhängigkeit der Zellkonstanten a , b , c und V vom Dotierungsgrad x in den festen Lösungen $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$; durch Rietveldverfeinerungen an Röntgen-Pulverdiffraktionsdaten bestimmt. ^[49]

Auf den zweiten Blick lassen sich subtile Trends nachweisen. So nimmt die Zellkonstante a von **5** über **6** hin zu **7** linear um ca. 1% zu, während die Zellkonstante c entlang der Reihe ebenfalls linear um ca. 1% abnimmt. Die Zellkonstante b hingegen zeigt ein V-förmiges Verhalten und weist im Falle von Sc_3CoC_4 ein Minimum auf. Da sich die Veränderungen von a und c in etwa die Waage halten, ergibt sich auch für das Zellvolumen eine entsprechende V-förmige Abhängigkeit vom Übergangsmetall. Zusätzlich wurden durch Rietveldverfeinerungen von Pulverdiffraktionsdaten nicht nur die Zellkonstanten der drei reinen Verbindungen **5**, **6** und **7** ermittelt, sondern auch, wie in Abbildung 31 gezeigt, für eine Reihe von repräsentativen Beispielen der festen Lösungen $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$. Die Abhängigkeit der Zellkonstanten vom Dotierungsgrad x untermauert auf klare und deutliche Weise die bereits gefundenen subtilen Trends. ^[49]

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Fe–C	Experiment	2.1074(6)	0.59	5.3	0.01
	Theorie ^a		0.55	4.5	0.11
C–C	Experiment	1.4498(11)	1.75	-9.8	0.27
	Theorie		1.77	-14.8	0.00
Sc(1)–C	Experiment	2.3780(4)	0.28	3.9	2.75
	Theorie		0.30	4.2	2.60
Sc(2)–C	Experiment	2.3631(6)	0.35	3.6	1.41
	Theorie		0.33	3.5	0.59
Sc(2)-(C ₂) RCP	Experiment	—	0.34	4.0	—
	Theorie	—	0.31	4.6	—
Fe ₂ -C ₄ RCP	Experiment	—	0.14	0.8	—
	Theorie	—	0.05	0.4	—
Co–C	Experiment	2.0886(4)	0.58	5.4	0.17
	Theorie		0.57	3.8	0.08
C–C	Experiment	1.4539(8)	1.81	-12.0	0.09
	Theorie		1.77	-15.0	0.00
Sc(1)–C	Experiment	2.3761(3)	0.30	3.4	10.71
	Theorie		0.31	3.7	2.36
Sc(2)–C	Experiment	2.3576(4)	0.34	4.0	2.35
	Theorie		0.33	3.5	0.59
Sc(2)-(C ₂) RCP	Experiment	—	0.33	4.0	—
	Theorie	—	0.31	4.5	—
Co ₂ -C ₄ RCP	Experiment	—	0.14	0.9	—
	Theorie	—	0.13	1.3	—

Tabelle 10: Bereits zuvor veröffentlichte topologische Parameter ausgewählter CPs in **5** und **6** (Experiment 1). ^a Werte aus periodischen DFT-Rechnungen mit dem WIEN2K Programm unter Verwendung der experimentell bestimmten Geometrie. ^[46]

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Ni–C	Experiment	2.094(1)	0.52	5.1	0.09
	Theorie ^a		0.56	3.5	0.15
C–C	Experiment	1.4561(13)	1.69	-9.2	0.09
	Theorie		1.75	-14.6	0.01
Sc(1)–C	Experiment	2.3813(8)	0.30	3.7	5.41
	Theorie		0.31	3.6	1.82
Sc(2)–C	Experiment	2.3692(7)	0.35	3.0	11.26
	Theorie		0.34	3.6	0.65
Sc(2)-(C ₂) RCP	Experiment	—	0.35	3.0	—
	Theorie	—	0.32	4.6	—
Ni ₂ -C ₄ RCP	Experiment	—	0.14	0.9	—
Co–C	Experiment	2.0923(3)	0.53	5.2	0.41
	Theorie		0.57	3.8	0.0
C–C	Experiment	1.4537(4)	1.85	-8.7	0.20
	Theorie		1.77	-15.0	0.00
Sc(1)–C	Experiment	2.3778(2)	0.34	3.5	6.45
	Theorie		0.31	3.7	2.36
Sc(2)–C	Experiment	2.3596(4)	0.25	3.8	0.48
	Theorie		0.33	3.5	0.59
Sc(2)-(C ₂) RCP	Experiment	—	0.21	5.0	—
	Theorie	—	0.31	4.5	—
Co ₂ -C ₄ RCP	Experiment	—	0.12	0.9	—
	Theorie	—	0.13	1.3	—

Tabelle 11: In Rahmen dieser Arbeit neu bzw. durch die Zweitstudie erneut bestimmte topologische Parameter ausgewählter CPs in **7** und **6**. ^a Werte aus periodischen DFT-Rechnungen mit dem WIEN2K Programm unter Verwendung der experimentell bestimmten Geometrie. ^[47,49]

Die hohe Ähnlichkeit spiegelt sich auch durch gut miteinander vergleichbare C–C, Sc–C und T–C Bindungslängen in den drei Verbindungen wider (Tabellen 10 und 11), die untereinander allenfalls recht subtile Unterschiede aufweisen. Zudem zeigt sich auch für die Bindungslängen in Sc_3CoC_4 ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit zwischen den zwei unabhängigen Experimenten (für Detail siehe Kapitel 5.4 und 6.7).

Das V-förmige Verhalten der T–C Bindungslänge lässt sich mit den Zellkonstanten b und c korrelieren, da die $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten in der entsprechenden kristallographischen Ebene liegen, während sich eine ähnliche Abhängigkeit für die Sc–C Bindungen nicht finden lässt. Charakteristisch ist jedoch, dass die Sc(1)–C Bindungen stets länger sind als die Sc(2)–C Bindungen, ein subtiler Hinweis auf eine leicht unterschiedliche Interaktion. Der Verlauf der C–C Bindungslänge, die entlang der Reihe **5**, **6** und **7** geringfügig zunimmt, widerspricht zwar einer Korrelation mit den Zellparametern, lässt sich jedoch durch die genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse erklären.^[49]

Eine Unterscheidung zwischen **5**, **6** und **7** wird neben dem identischen Strukturtyp auch durch die sehr ähnliche Elektronenzahl Z der Übergangsmetalle erschwert, denn Röntgenstrahlen werden bei einem Diffraktionsexperiment an der gesamten Elektronenhülle eines Atoms gebeugt. Daraus ergibt sich folglich eine kaum unterscheidbare Streukraft, ausgedrückt über den atomaren Formfaktor $f(\theta)$. Dieses sogenannte „Coloring Problem“ äußert sich zum Beispiel dadurch, dass es im Rahmen einer IAM-Verfeinerung von Sc_3CoC_4 Einkristall-Daten möglich ist, im verwendeten Strukturmodell Co vollständig durch Ni zu ersetzen, bei nur geringfügig schlechteren kristallographischen Gütewerten. Somit ist es bei einer Standard IAM-Verfeinerung ohne a priori Kenntnis der Art des Metalls so gut wie unmöglich zu entscheiden, ob ein Kristall von **5**, **6** oder **7** vermessen wurde.^[46]

Die große Ähnlichkeit der drei Modellsysteme untereinander wird auch durch die in den Tabellen 10 und 11 aufgelisteten topologischen Parameter ausgewählter CPs, in Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 untermauert.^[46–49] Die Lage der einzelnen kritischen Punkte ist in Abbildung 33 genauer gezeigt, die einen Ausschnitt aus dem molekularen Graph von Sc_3CoC_4 dargestellt. Die beiden Experimente an Sc_3CoC_4 erlauben zudem eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit der $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte, wie bereits in Kapitel 3. So lassen sich $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte mit einer Genauigkeit von $\approx 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ reproduzieren, während für die $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte eine Grenze von $\approx 1 - 2 \text{ e}/\text{\AA}^5$ abgeschätzt wird.

Wie man den Tabellen 10 und 11 entnehmen kann, lassen innerhalb dieser groben Grenzen somit auch die $\rho(\mathbf{r}_c)$ - und die $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte keine wirklich sichere Unterscheidung zwischen **5**, **6** und **7** zu. Dies ist im Einklang mit dem sich abzeichnenden Bild von drei im Wesentlichen isotypen Verbindungen, mit weitgehend identischen Bindungsverhältnissen.

Sowohl die Bindungslängen ($\approx 1.453 \text{ \AA}$) als auch die $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte ($\approx 1.8 \text{ e/\AA}^3$) legen in allen drei Modellsystemen die Existenz einer C–C Bindung mit einer Stärke zwischen einer C–C-Doppelbindung und einer C–C-Einfachbindung nahe.^[48] Sie sind damit sehr gut vergleichbar mit der $\text{C}_\alpha\text{–C}_\beta$ Bindung im agostischen Komplex **1** aus Kapitel 2.2. Im Falle einer Dreifachbindung, wenn man die (C_2) -Einheit als Acetylen-Derivat ansieht, würde man jedoch eine kürzere Bindungslänge ($d \approx 1.21 \text{ \AA}$) und einen höheren $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert ($\approx 2.8 \text{ e/\AA}^3$) erwarten.^[73] Auch die T–C Bindungen sind in **5**, **6** und **7** sehr ähnlich und sind sowohl aufgrund der Bindungslängen ($\approx 2.09 \text{ \AA}$), als auch aufgrund von der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte ($\approx 0.55 \text{ e/\AA}^3$) mit der etwas stärkeren Ni– C_α Bindung in **1** ($d = 1.9543(5) \text{ \AA}$, $\rho(\mathbf{r}_c) = 0.68 \text{ e/\AA}^3$) vergleichbar. Auch der Vergleich mit der formalen Co–C Doppelbindung in YCoC, die durch eine kürzere Bindungslänge ($d = 1.825 \text{ \AA}$) charakterisiert wird, spricht für moderat kovalente T–C Einfachbindungen.^[48,121]

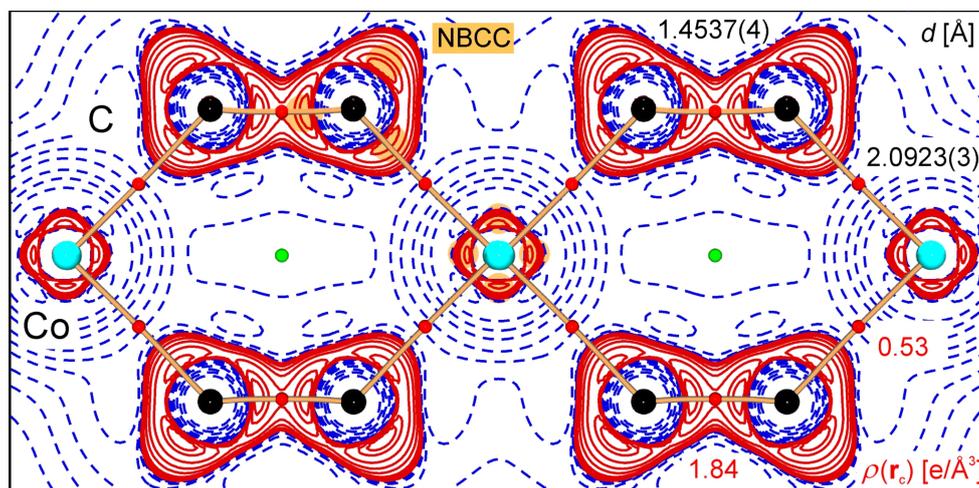


Abbildung 32: $L(\mathbf{r})_{\text{EXP}}$ Konturkarte der Zweitstudie an Sc_3CoC_4 in der $T(\text{C}_2)_2$ Ebene, mit QTAIM-Standards. (siehe Abb. 10) mit Extralinien bei +15 und +1000, keine bei +800 e/\AA^5) Rote bzw. grüne Kugeln kennzeichnen BCPs und RCPs, goldene Linien die BPs.

Dies wird durch eine Analyse von $L(\mathbf{r})$ in der $T(\text{C}_2)_2$ Ebene unterstützt, in Abbildung 32 beispielhaft für **6** dargestellt. In der Valenzschale der Cobaltatome sind je vier Zonen der Landungskonzentration (CCs) bzw. Landungsverarmung (CDs) deutlich sichtbar, während die Kohlenstoffatome in der betrachteten Ebene durch drei CCs charakterisiert sind. Je zwei CCs der C_2 -Einheiten sind in einem bereits zuvor beschriebenen Schlüssel-Schloss Szenario auf die Landungsverarmungszonen an den Cobaltatomen hin ausgerichtet. Die anderen CCs lassen sich entweder als BCC (entlang der C–C Bindung ausgerichtet) oder als freie Elektronenpaare (engl.: *Non-Bonding Charge Concentrations* (NBCC)) klassifizieren. Dabei ergeben sich zwischen den CCs jeweils ungefähr 120° Winkel.

Neben diesen recht ausgeprägten T - C Bindungen werden zudem auch schwächere Bindungen zwischen den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten und der umgebenden Scandium-Matrix gefunden. Interessanterweise erlaubt der molekulare Graph von **5**, **6** oder **7** (in Abb. 33 am Beispiel von Sc_3CoC_4) eine Unterscheidung zwischen der Interaktion der beiden kristallographisch unabhängigen Sc-Atome mit der (C_2) -Einheit. Während im Falle des Sc(1)-Atoms in allen drei Modellsystemen ein T-förmiger Bindungspfad gefunden wird, ergibt sich im Fall von Sc(2) jeweils eine dreiecksförmige Topologie, in der zwei individuelle BPs vom Scandiumatom zur (C_2) -Einheit vorliegen.

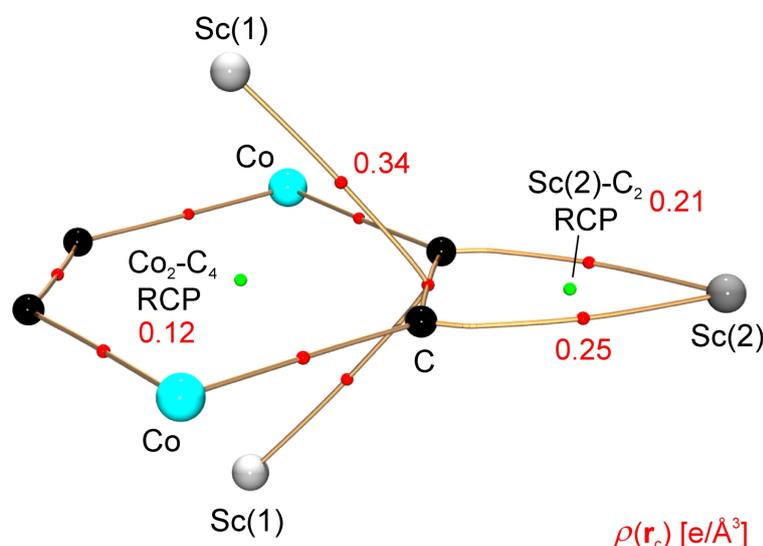


Abbildung 33: Ausschnitt aus dem molekularen Graph von **6**, bestimmt durch die Zweitstudie. Rote bzw. grüne Kugeln kennzeichnen BCPs und RCPs, goldene Linien die BPs.

Unter diesem Blickwinkel wäre die $\text{Sc}(1)$ - (C_2) Bindung als elektrostatisch zu klassifizieren, während die $\text{Sc}(2)$ - (C_2) Bindung einen kleinen kovalenten Anteil aufweisen sollte. ^[46,58,73] Dies wird durch die etwas höhere $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte und die leicht kürzeren Bindungslängen im Falle der $\text{Sc}(2)$ - (C_2) Bindungen im Vergleich zu $\text{Sc}(1)$ unterstützt. Allerdings zeigt ein Vergleich zwischen den $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werten an den BCPs und am RCP in der $\text{Sc}(2)$ - (C_2) Region, dass diese sich in allen drei Modellsystemen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Entsprechend weist auch die stark erhöhte Elliptizität ϵ an den BCPs auf eine sehr flache Elektronendichteverteilung hin. Dies ist eine Situation, in der bereits kleine Störungen die Bindungspfad-Topologie von einem Extrem in ein anderes verändern können. ^[17,46,48] Auch wenn die $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte der Sc - (C_2) Bindungen mit $\approx 0.3 \text{ e}/\text{\AA}^3$ signifikant niedriger als im Falle der T - C Bindungen mit $\approx 0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ist, so sind diese Interaktionen nicht gänzlich vernachlässigbar, wie auch eine Analyse der atomaren Ladungen zeigt.

Bei einem rein ionischen Bild würde man $[\text{TC}_4]_n^{9n-}$ Polyanionen eingebettet in eine Matrix aus Sc^{3+} Ionen und rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen beiden erwarten. Aber sowohl die experimentell bestimmten, als auch die durch periodische DFT-Rechnungen gewonnenen atomaren Ladungen, die in Tabelle 12 aufgelistet sind, widersprechen diesem Bild deutlich. So weicht die durchschnittliche Ladung Q_{AIM} der Scandiumatome mit $\approx +1.3$ [$+1.6$] e deutlich von dem formal erwarteten Wert $+3$ e ab.^[46,47] Entsprechend gilt dies auch für die $[\text{TC}_4]$ Polyanionen, die eine Ladung von ≈ -4.0 [-4.8] e aufweisen, deutlich weniger, als in einem rein ionischen Bild erwartet wird.^[46,47]

Dabei scheinen sich auf den ersten Blick erneut alle drei Modellsysteme kaum zu unterscheiden, mit nahezu identischen Ladungen Q_{AIM} der (C_2) -Einheiten und einer nur geringfügigen Variation bei den Sc-Atomen. Lediglich bei den Ladungen der Übergangsmetallatome T ist eine gewisse Tendenz sichtbar, da die Ladung Q_{AIM} von Fe zu Ni sukzessive abnimmt.^[46,47] Dennoch ist das Übergangsmetallatom in allen drei Fällen im Wesentlichen neutral. Damit kann man für die Übergangsmetallatome Fe, Co und Ni eine formale $3d^8$, $3d^9$ bzw. $3d^{10}$ Elektronenkonfiguration annehmen. Dabei ist zusätzlich festzustellen, dass sich auch die atomaren Ladungen in Sc_3CoC_4 beim Vergleich der beiden betrachteten Experimente als sehr gut reproduzierbar erweisen (Tabelle 12).

	$Q_{\text{AIM}} T$ [e]	$Q_{\text{AIM}} C$ [e]	$Q_{\text{AIM}} \text{Sc}(1)$ [e]	$Q_{\text{AIM}} \text{Sc}(2)$ [e]
Sc_3FeC_4	0.50 [0.15] ^a	-0.99 [-1.31]	1.47 [1.60]	1.01 [1.61]
Sc_3CoC_4	0.27 [0.07]	-1.06 [-1.29]	1.33 [1.61]	1.35 [1.62]
Sc_3CoC_4 ^b	0.28 [0.07]	-1.04 [-1.29]	1.36 [1.61]	1.24 [1.62]
Sc_3NiC_4	0.14 [0.05]	-1.02 [-1.21]	1.12 [1.58]	1.37 [1.60]

Tabelle 12: Atomare Q_{AIM} -Ladungen der kristallographisch unabhängigen Atome in **5**, **6** und **7**. ^a Werte aus periodischen DFT-Rechnungen mit dem WIEN2K Programm unter Verwendung der experimentell bestimmten Geometrie. ^b Zweitstudie im Rahmen dieser Arbeit (siehe auch Kapitel 5.4)^[46–49]

Außerdem erscheinen **5**, **6** und **7** nicht nur bei der Betrachtung der topologischen Eigenschaften der Elektronendichteverteilung kaum voneinander unterscheidbar. Auch bei der Betrachtung der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung, die deutlich sensitiver auf kleine Änderungen in der elektronischen Situation reagiert sind auf den ersten Blick kaum Unterschiede festzustellen. Beispielhaft sind in den Abbildungen 34 und 35 Konturkarten der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der $\text{TC}_2\text{Sc}(2)$ Ebene für alle drei Modellsysteme gezeigt.

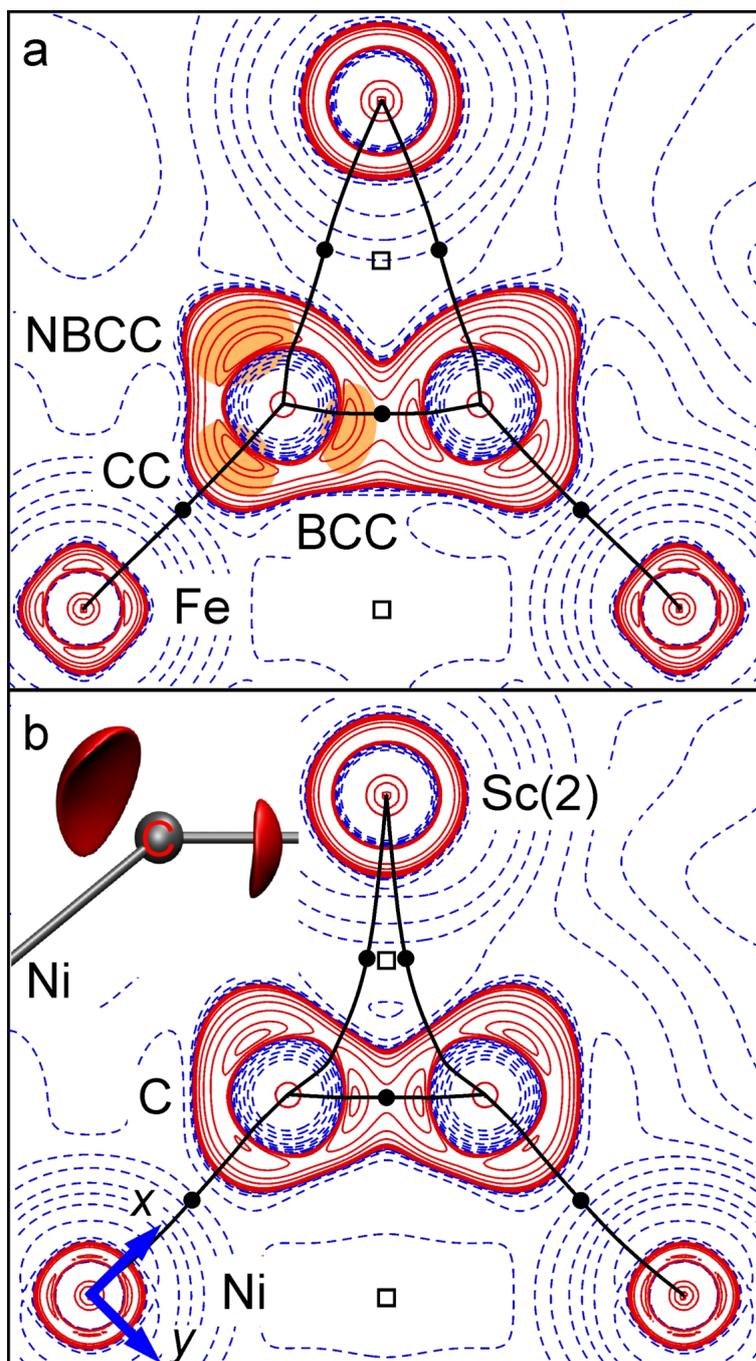


Abbildung 34: Konturkarten der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der $\text{TC}_2\text{Sc}(2)$ Ebene von a) Sc_3FeC_4 (übernommen aus Ref. 46) und b) Sc_3NiC_4 . Für die Konturkarten wurden die Standard QTAIM Werte verwendet (Extrawert $+1200$ (b), dafür keine Linie bei $+800 \text{ e}/\text{\AA}^5$ (b)). BCPs werden durch gefüllte schwarze Kreise symbolisiert, RCPs durch offene Quadrate und BPs durch durchgezogene schwarze Linien. Das lokale Koordinatensystem, das für die Übergangsmetalle verwendet wird ist in b) gezeigt. In a) sind die im Text verwendeten Benennungen der CCs um die Kohlenstoffatome definiert. Das Inset zeigt eine $L(\mathbf{r})_{\text{EXP}}$ Isokonturkarte um das Kohlenstoffatome in Sc_3NiC_4 mit $L(\mathbf{r}) = 17 \text{ e}/\text{\AA}^5$.

Gut zu erkennen ist, dass es zwischen den beiden unabhängigen Experimenten an Sc_3CoC_4 (Abb. 35) keine signifikanten Unterschiede gibt, wie dies ja auch bei den topologischen Eigenschaften an den kritischen Punkten der Fall ist. Lediglich in der $\text{Sc}(2)$ -(C_2) Bindungsregion sind geringfügige Unterschiede erkennbar. So weist diese in einem der beiden Experimente leicht endozyklische Bindungspfade auf, im anderen leicht exozyklische (siehe Abb. 35). Aber diese Region befindet sich, wie bereits geschildert, in der Nähe zu einer Bindungskatastrophenszenario und selbst minimale Änderungen der Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ können starke Änderungen der Bindungspfadtopologie hervorrufen. Ob daher der Trend einer leicht exozyklischen BP-Topologie in Sc_3FeC_4 hin zu einer deutlich endozyklischen in Sc_3NiC_4 bedeutsam ist, kann nur eine Reproduktion der Experimente an beiden Verbindungen abschließend klären.

Ansonsten sind zwischen den beiden Experimenten an Sc_3CoC_4 , wie auch zwischen den drei unterschiedlichen Sc_3TC_4 Verbindungen nur marginale Unterschiede festzustellen. In allen drei Fällen weist die Valenzschale der $\text{Sc}(2)$ Atome in der betrachteten Ebene keine merkliche Strukturierung auf, während in der Valenzschale der Kohlenstoffatome die bereits diskutierten drei CCs deutlich sichtbar sind. Dies wird durch Isooberflächendarstellung der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der Umgebung der Kohlenstoffatome (siehe Insets in Abb. 34 und 35) bestätigt. Dabei wird mit $L(\mathbf{r}) \approx 22 \text{ e}/\text{\AA}^5$ für die BCCs ein $L(\mathbf{r})$ -Wert gefunden, wie er auch für die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ Bindung im β -agostischen Ni-Komplex **1** charakteristisch ist. Zudem weist die NBCCs sowohl in Sc_3CoC_4 als auch in Sc_3NiC_4 eine signifikante Asymmetrie senkrecht zur TC_4 -Ebene auf. Zusammengenommen ergibt sich so ein Bild weitgehend identischer Bindungsverhältnisse mit einem Kohlenstoffatomen in einer Situation zwischen einer sp^2 - und einer sp^3 -Hybridisierung in allen drei Modellsystemen.^[47,48] Übereinstimmend damit ist auch die bereits anhand der topologischen Parameter am C-C BCP getroffene Einschätzung einer C-C Bindung mit einer Stärke zwischen einer C-C-Doppelbindung und einer C-C-Einfachbindung.

Die Übergangsmetallatome, die in sehr guter Näherung eine quadratisch planare Koordinationsumgebung aufweisen, werden in der betrachteten äquatorialen Ebene jeweils durch ein sehr deutlich ausgeprägtes Polarisationsmuster in der VSCC charakterisiert. Dieses Polarisationsmuster besteht in allen drei Verbindungen aus je vier Ladungsverarmungszonen, die entlang der x - und y -Achsen ausgerichtet sind. Dazwischen finden sich je vier Ladungskonzentrationsszonen. Die vier Ladungsverarmungszonen deuten wie bereits für Sc_3CoC_4 beschrieben, nach einem Schlüssel-Schloss Prinzip auf eine der CCs der C_2 -Einheiten hin. Diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 2.3 als charakteristisch für kovalente Metall-Ligand Wechselwirkungen diskutiert.

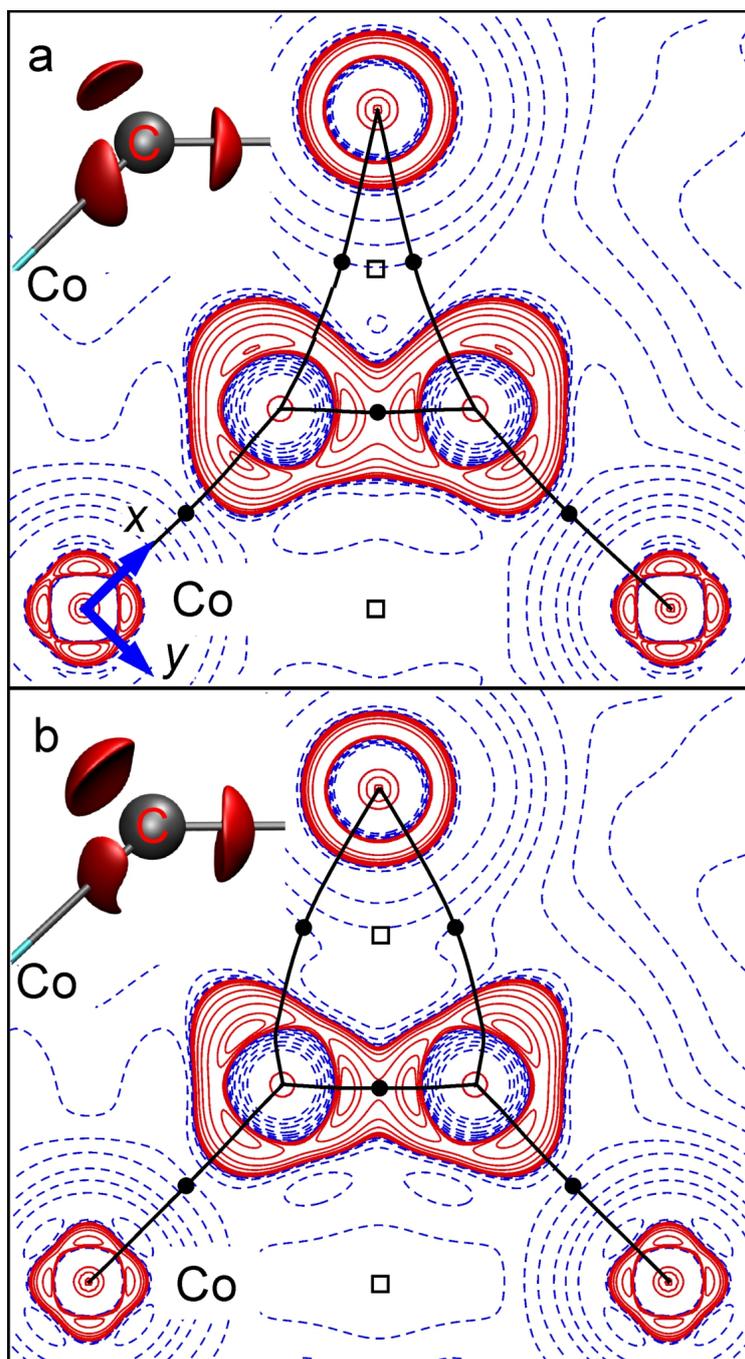


Abbildung 35: Konturkarten der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der $\text{TC}_2\text{Sc}(2)$ Ebene von Sc_3CoC_4 . (a) (übernommen aus Ref. 46); b) Zweitstudie im Rahmen dieser Arbeit). Für die Konturkarten wurden die Standard QTAIM Werte verwendet (Extrawerte +15 und +1000, keine Linie bei +800 $\text{e}/\text{\AA}^5$). BCPs werden durch gefüllte schwarze Kreise symbolisiert, RCPs durch offene Quadrate und BPs durch durchgezogene schwarze Linien. Das lokale Koordinatensystem, das für die Übergangsmetalle verwendet wird ist in a) gezeigt. Die Insets zeigen $L(\mathbf{r})_{\text{EXP}}$ Isokonturkarten um die Kohlenstoffatome mit $L(\mathbf{r}) = 17 \text{ e}/\text{\AA}^5$.

Für die Übergangsmetalle wurde dabei ein lokales Koordinatensystem verwendet, bei dem die z -Achse senkrecht zu den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten orientiert ist und die x und y -Achsen jeweils in Richtung eines Kohlenstoffatoms zeigen, wie in den Abbildungen 34 und 35 zu sehen ist. Somit ist dieses Koordinatensystem im Vergleich zu den Achsen der orthorhombischen Einheitszelle um 45° gedreht. [47,48]

Entlang der Reihe $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ fällt bei der Analyse der Topologie des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ auf, dass der atomare Graph in der äquatorialen Ebene in Sc_3CoC_4 am stärksten und in Sc_3NiC_4 am schwächsten ausgeprägt ist. Dies ist im Einklang mit den formalen $3d^8$, $3d^9$ bzw. $3d^{10}$ Elektronenkonfigurationen der Übergangsmetalle. Demzufolge kann man im Falle des Nickelatoms eine voll gefüllte $3d$ -Schale annehmen, aus der formal eine unpolarisierte, sphärisch symmetrische VSCC folgen sollte. Tatsächlich wird diese nur aufgrund der Ni–C Bindungen schwach polarisiert.

Ein tieferes Verständnis der drei untersuchten Modellsysteme ergibt sich durch die Betrachtung der gesamten atomaren Graphen der drei verschiedenen Übergangsmetalle. In Abbildung 36 sind Isokonturkarten der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung in der Umgebung der drei Übergangsmetalle gezeigt. Zudem ist die Position der CCs durch rot gefärbte Kugeln, die der CDs durch blau gefärbte Kugeln und die der SPs durch gelb gefärbte Kugeln markiert. Auf eine Darstellung der Sattelpunkte wurde hier im Falle von Sc_3NiC_4 aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Erst diese Darstellungsart macht es aufgrund der individuellen atomaren Graphen eindeutig möglich, zwischen Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 zu unterscheiden. Zunächst einmal bestätigt sich der Eindruck, der bei der Analyse der äquatorialen Ebene gewonnen wurde. Alle drei atomaren Graphen werden prinzipiell durch vier CCs in dieser Ebene geprägt. Jedoch zeigt die dreidimensionale Darstellung, dass im Falle von Sc_3NiC_4 je zwei dieser CCs aufgespalten sind (in CC3 - 6). Diese liegen sich aus Symmetriegründen gegenüber. Zwei der scheinbaren Maxima in der äquatorialen Ebene sind somit lediglich Sattelpunkte. Eine andere Wahl des Isokonturwertes (dargestellt in transparentem grau) jedoch zeigt auf, dass diese Substrukturierung relativ schwach ausgeprägt ist.

Dies wird auch durch die konkreten $L(\mathbf{r})$ -Werte an den kritischen Punkten bestätigt (siehe Tabelle 13). Im Gegensatz dazu sind die äquatorialen CCs in Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 stark ausgeprägt. Der bedeutendste Unterschied ergibt sich jedoch bei Betrachtung der axialen Region. Während diese in Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 durch einen schwach ausgeprägten Sattelpunkt bzw. zwei eher flache Ladungsverarmungszonen geprägt ist, weist Sc_3FeC_4 hier überraschenderweise zwei durchaus deutlich ausgeprägte axiale Ladungskonzentrationszonen VSCC_{ax} auf.

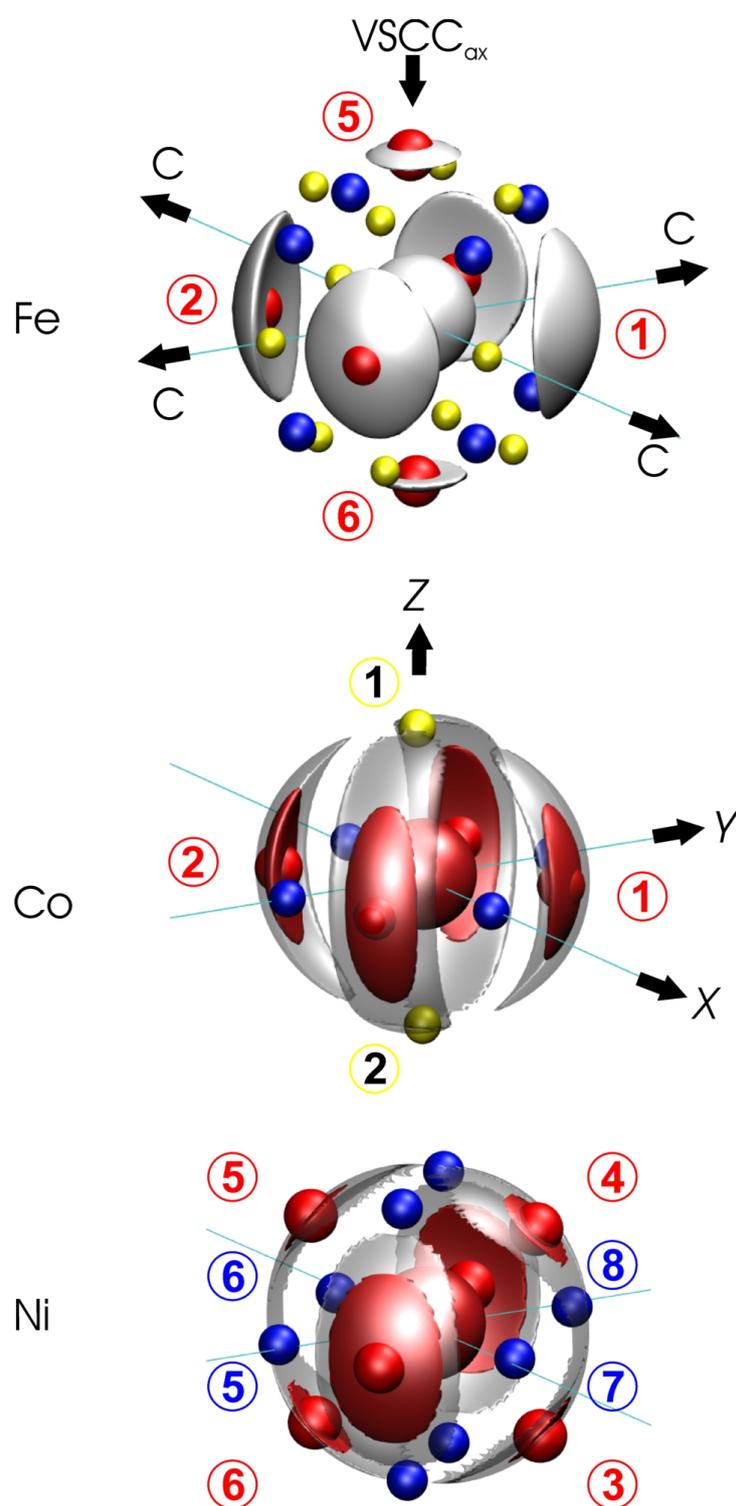


Abbildung 36: Isokonturkarten der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung um das Übergangsmetallatom in **5**, **6** (Zweitstudie im Rahmen dieser Arbeit) und **7**; $L(\mathbf{r}) = 777, 975$ [1200] und 1277 [1301] $e/\text{\AA}^5$; rote Kugeln markieren die Positionen von CCs, blaue Kugeln die von CDs.^[47]

In Tabelle 13 sind die individuellen $L(\mathbf{r}_c)$ Werte an den kritischen Punkten für alle drei Übergangsmetalle aufgelistet. Im Falle von **6** wurden die Ergebnisse der Zweitstudie verwendet. Daraus wird ersichtlich, dass die axialen Ladungskonzentrationszonen CC5 und CC6 im Falle von Sc_3FeC_4 zwar schwächer ausgeprägt sind als diejenigen in der äquatorialen Ebene, sich aber dennoch deutlich von den sie umgebenden CDs und Sattelpunkten (SP5 - 8 und SP9 - 12) unterscheiden. Dies zeigt, dass es unwahrscheinlich ist, dass diese herausstechende Besonderheit des atomaren Graphen des Eisenatoms nur Resultat einer Unzulänglichkeit des Multipolmodells oder des verwendeten Datensatzes ist.

Im Gegensatz dazu ergibt sich aus den Ergebnissen der Zweitstudie in der axialen Region des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 , wie in Abbildung 36 gut zu sehen, je zwei Sattelpunkte (SP1 und SP2). In ihrer Umgebung finden sich zusätzlich noch je zwei CDs und unmittelbar neben diesen vier weitere Sattelpunkte, deren $L_{\text{EXP}}(\mathbf{r}_c)$ Werte sich jedoch voneinander kaum unterscheiden ($L_{\text{CD}}(\mathbf{r}_c) = 965 \text{ e}/\text{Å}^5$; $L_{\text{SP}}(\mathbf{r}_c) = 966 \text{ e}/\text{Å}^5$). In Abbildung 36 sind diese kritischen Punkte daher nicht gezeigt. Dieses Szenario, mit mehreren nahe beieinander liegenden und kaum unterscheidbaren CPs, die kurz davor stehen sich gegenseitig auszulöschen, zeigt klar wie schwach die Strukturierung von $L(\mathbf{r})$ in diesem Bereich ist. Dies wird in Abschnitt 5.4 noch genauer betrachtet und ist in ähnlicher Weise auch in Sc_3NiC_4 der Fall, wie in Abbildung 36 anhand der beiden leicht unterschiedlichen Isokonturwerte 1277 (rot) und 1313 (transparentes grau) illustriert.

Zudem weist die Tatsache, dass in **5**, **6** und **7** die vier individuellen $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte der äquatorialen CCs und CDs nicht identisch sind (Tabelle 13) darauf hin, dass nur in erster Näherung lokale D_{4h} Symmetrie angenommen werden kann. Tatsächlich erkennt man, dass der Winkel $\angle \text{CTC}$ zwischen zwei in Kettenrichtung aufeinander folgenden, (C_2) -Einheiten nicht exakt 90° ist, sondern leicht davon abweicht (88.14° ($T=\text{Fe}$), 88.57° ($T=\text{Co}$) bzw. 88.98° ($T=\text{Ni}$)).

Somit erweist sich die Analyse der atomaren Graphen der Übergangsmetalle T in Sc_3TC_4 als einziges zuverlässiges Mittel diese drei isotypen Verbindungen voneinander zu unterscheiden. Dabei weicht insbesondere der atomare Graph des Eisenatoms, für das man formal eine $3d^8$ Elektronenkonfiguration annehmen kann, von den Erwartungen der Ligandenfeldtheorie ab. Nach dieser sollte man, wie zum Beispiel in Kapitel 2.3 gezeigt, für ein quadratisch planar koordiniertes $3d^8$ -Übergangsmetall in der äquatorialen Ebene je vier stark ausgeprägte CCs und CDs erwarten. Es werden jedoch keineswegs axiale CCs vorhergesagt, sondern flache Verarmungszonen. Dies zeigt erneut (siehe auch Kapitel 2.3), dass die Ligandenfeldtheorie für die Vorhersage dieser Details zu stark vereinfachend ist, da kovalente Bindungsverhältnisse in den untersuchten Modellsystemen vorliegen.

Atom	CC#	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	CD#	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	SP#	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]
Fe	CC1	1092	CD1	588	SP1	650
	CC2	1092	CD2	588	SP2	650
	CC3	1002	CD3	588	SP3	650
	CC4	1002	CD4	588	SP4	640
	CC5	847	CD5	588	SP5 - 12	693
	CC6	847	CD6	588		
			CD7	588		
				CD8	588	
Co	CC1	1451	CD1	480	SP1	971
	CC2	1451	CD2	480	SP2	971
	CC3	1432	CD3	480		
	CC4	1432	CD4	480		
Ni	CC1	1392	CD1	1270		
	CC2	1392	CD2	1270		
	CC3	1329	CD3	1270		
	CC4	1329	CD4	1270		
	CC5	1329	CD5	1207		
	CC6	1329	CD6	1207		
			CD7	1207		
			CD8	1207		

Tabelle 13: $L(\mathbf{r}_c)$ Werte an den kritischen Punkten in der VSCC der Übergangsmetallatome in **5**, **6** und **7**. Für die Nummerierung siehe Abbildung 36. Im Falle von Sc_3CoC_4 wurden sowohl in Abbildung 36, als auch in Tabelle 13 die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zweitstudie verwendet. Für einen Vergleich aller drei Experimente siehe Kapitel 5.4. Ein detaillierter Vergleich dieser beiden Experimente, wie auch mit den bereits zuvor publizierten Resultaten, ist in Abschnitt 5.4 dargestellt, mit speziellem Augenmerk auf die Reproduzierbarkeit des atomaren Graphen.^[46,47,49]

Dagegen entspricht der atomare Graph des Cobaltatoms (das eine formale $3d^9$ Elektronenkonfiguration aufweist) interessanterweise recht gut diesen Vorhersagen. Der atomare Graph des Nickelatoms in Sc_3NiC_4 hingegen ist nur sehr schwach ausgeprägt. Dies ist weitgehend in Übereinstimmung mit einer formalen $3d^{10}$ Elektronenkonfiguration, also einer quasi voll gefüllten Schale. In diesem Fall sollte sich eigentlich eine sphärisch symmetrische VSCC ergeben. Tatsächlich weist diese als auffallendste Charakteristika vier Ladungsverarmungszonen in x bzw. y Richtung auf, jeweils in Opposition zu einer CC der vier koordinierenden (C_2)-Einheiten.

Wie bereits gezeigt können alle drei Modellsysteme als isotyp angesehen werden, da sie nicht nur den gleichen Kristallstrukturtyp aufweisen, sondern auch sehr ähnliche Bindungslängen und zudem sehr gut vergleichbare topologische Parameter an den BCPs. Der einzige Unterschied zwischen ihnen ist die sukzessiv ansteigende Anzahl der d-Elektronen in der Valenzschale des Übergangsmetallatoms. Diese ist somit die entscheidende Ursache der unterschiedlichen atomaren Graphen. Somit bietet sich entlang der Reihe **5**, **6** und **7** die einzigartige Möglichkeit, den Wandel des atomaren Graphen in Abhängigkeit der Anzahl an d-Elektronen zu untersuchen, ohne gleichzeitig eine signifikante Änderung der Koordinationsgeometrie berücksichtigen zu müssen.^[17,48] In metallorganischen Verbindungen hingegen lässt sich dies nur sehr selten bewerkstelligen.

Die auf diese Weise im Realraum aufgezeigten Unterschiede in der lokalen elektronischen Struktur lassen sich auch durch eine Analyse der Bandstrukturen von Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 , einer Eigenschaft des reziproken oder Impulsraumes nachweisen. Dabei erweist sich eine Untersuchung der elektronischen Zustandsdichte (engl.: (*Density Of States* (DOS))) als besonders geeignet, da hier die Beiträge der einzelnen Atome (T , C , $\text{Sc}(1)$, $\text{Sc}(2)$) und sogar der einzelnen Zustandstypen (s , p oder d -Zustände) auf übersichtliche Weise und zudem getrennt darzustellen sind. Die periodischen DFT-Rechnungen, welche die im folgenden analysierten Zustandsdichten ergaben, wurden von Dr. Georg Eickerling durchgeführt, es werden hier nur die wichtigsten Ergebnisse kompakt vorgestellt.^[47,48]

In Abbildung 37 ist beispielhaft die partielle Zustandsdichte in Sc_3CoC_4 in der Umgebung der Fermi-Energie E_F gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, dominieren unmittelbar unter und direkt an der Fermi-Kante die Beiträge der $3d$ -Zustände des Übergangsmetallatoms, hier von Cobalt. Dies ist auch bei den anderen beiden untersuchten isotypen Verbindungen der Fall.^[47,48] Die Beiträge der Kohlenstoffatome finden sich bei noch niedrigeren Energien, während, wie in Abbildung 37 gut zu sehen ist, die $3d$ Beiträge beiden kristallographisch unterschiedlichen Scandiumatome erst bei Energien deutlich über der Fermi-Energie dominieren.

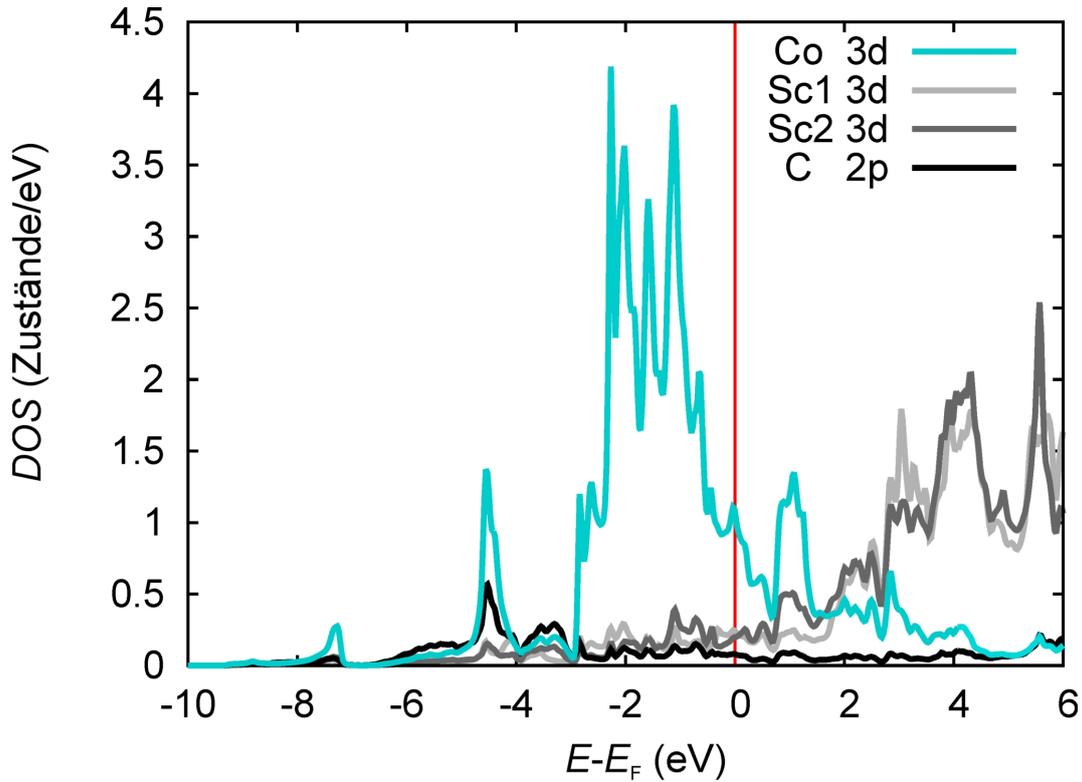


Abbildung 37: Partielle Zustandsdichte (DOS) der 3d-Zustände des Cobaltatoms und der beiden Scandiumatome sowie den 2p-Zuständen des Kohlenstoffatoms in Sc_3CoC_4 (Mitte) im Energiebereich von -10 bis +6 eV um die Fermienergie E_F . Die Position von E_F ist durch eine senkrechte schwarze Linie gekennzeichnet. Die periodischen DFT-Rechnungen wurden von Dr. Georg Eickerling durchgeführt.

Eine genauere Analyse des Beitrags der fünf unterschiedlichen 3d-Zustände der Übergangsmetallatome zur gesamten Zustandsdichte ist in Abbildung 38 gezeigt. Dabei wurde das bereits zuvor eingeführte lokale Koordinatensystem verwendet, bei dem die z -Achse senkrecht zu den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten orientiert ist und die x und y -Achsen jeweils in Richtung eines Kohlenstoffatoms zeigen.^[47,48]

Die Beiträge der 3d-Zustände des Übergangsmetallatoms zu den deutlichen Peaks bei ≈ -4.5 eV und bei $\approx +1$ eV (in Sc_3CoC_4) weisen dabei in allen drei Verbindungen vor allem $d_{x^2-y^2}$ artigen Charakter auf, wie in Abbildung 38 gut zu sehen. Bei den gleichen Energien werden zudem auch Beiträge der $2p_{x,y}$ -Zustände der Kohlenstoffatome beobachtet. Zusammengenommen ergeben diese die Signatur der bindenden und antibindenden T -C Wechselwirkungen.^[47,48] Dabei liegen letztere Zustände oberhalb der Fermienergie und sind somit unbesetzt. Dies ist direkt mit den charakteristischen äquatorialen Ladungsverarmungszonen in den atomaren Graphen allen drei Verbindungen korreliert.

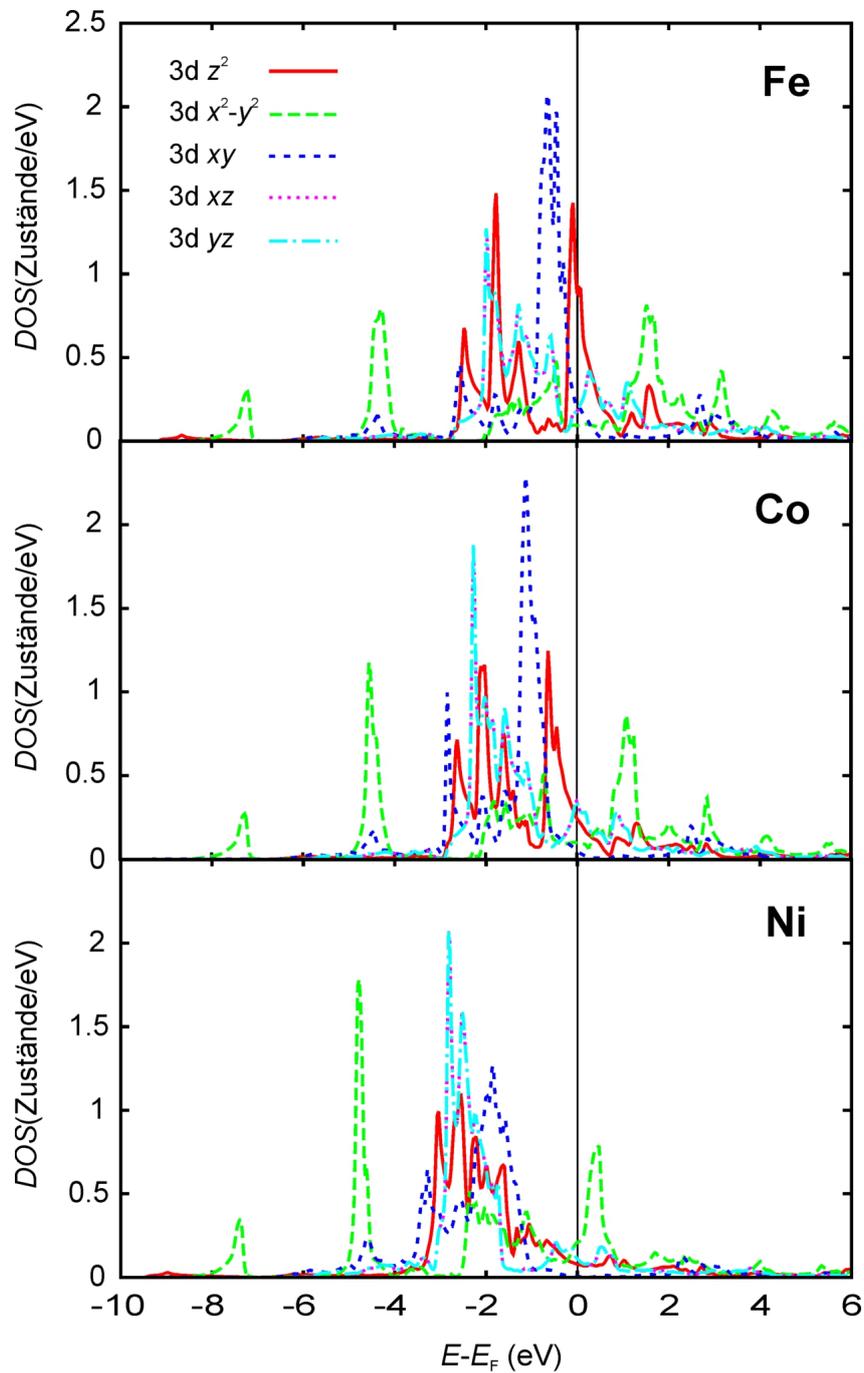


Abbildung 38: Partielle Zustandsdichte der einzelnen 3d-Zustände des Übergangsmetalls T für Sc_3FeC_4 (oben), Sc_3CoC_4 (Mitte) und Sc_3NiC_4 (unten) im Energiebereich von -10 bis +6 eV um die Fermienergie E_F . Die Position von E_F ist durch eine senkrechte schwarze Linie gekennzeichnet. Abbildung adaptiert aus Referenz [44]. Die periodischen DFT-Rechnungen wurden von Dr. Georg Eickerling durchgeführt.

Die übrigen 3d-Zustände der Übergangsmetalle T , die in allen drei Verbindungen knapp unterhalb der Fermienergie E_F liegen, weisen dagegen vornehmlich nichtbindenden Charakter auf.^[47,48] Hier zeigt sich der Effekt der schrittweisen Verschiebung von E_F durch die Zunahme der Valenzelektronenanzahl von **5** über **6** nach **7** am deutlichsten, wie in Abbildung 38 sehr gut zu sehen ist. So liegt in Sc_3NiC_4 oberhalb E_F im Wesentlichen nur der $d_{x^2-y^2}$ artige Beitrag zur antibindenden T -C Wechselwirkung. Alle anderen 3d-Zustände des Nickelatoms sind so gut wie vollständig besetzt. Dies stimmt mit der sich kaum von Null unterscheidenden atomaren Ladung des Nickelatoms ($Q_{\text{AIM}} = 0.14 [0.05] e$) und der sich daraus formal ergebenden $3d^{10}$ Valenzkonfiguration überein. Entsprechend ist auch der atomare Graph des Nickelatoms nur schwach strukturiert. So finden sich zwar die mit der T -C Wechselwirkung verknüpften vier äquatorialen CDs, deren $L(\mathbf{r}_c)$ Werte sich aber nur kaum von den entsprechenden CCs unterscheiden (siehe Tabelle 13).

Im Gegensatz dazu weist der atomare Graph des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 eine deutlich stärkere Strukturierung in der äquatorialen Ebene auf, was durch die $L(\mathbf{r}_c)$ Werte der entsprechenden CCs und CDs deutlich wird (siehe Tabelle 13). Entsprechend liegt hier im Vergleich zu Sc_3NiC_4 eine größere Anzahl an 3d-Zuständen oberhalb der Fermikante. Dies gilt dabei insbesondere für die $d_{x^2-y^2}$ artigen Beiträge, wie in Abbildung 38 gut zu erkennen ist. Damit kommt es in Sc_3CoC_4 im Vergleich zu Sc_3NiC_4 auch zu einer geringeren Besetzung der antibindenden Zustände der T -C Wechselwirkung und gleichzeitig zu einer geringeren Ladungsdonation von Metall 3d-Zuständen in C-C antibindende Zustände.^[47,48] Dies äußert sich auch in geringfügig kürzeren C-C und T -C Bindungslängen in **6** (1.4537(4) bzw. 2.0923(3) Å) im Vergleich zu **7** (1.4561(13) bzw. 2.094(1) Å) und entsprechenden $\rho(\mathbf{r}_c)$ Werten (siehe Tabelle 11).

Für das Eisenatom weist die partielle Zustandsdichte als charakteristisches Merkmal direkt an der Fermienergie einen scharfen Peak auf, der vornehmlich den d_{z^2} artigen Zuständen zugeordnet werden kann. Diese sind sowohl in Sc_3CoC_4 als auch in Sc_3NiC_4 nahezu voll besetzt und befinden sich in der Mehrzahl deutlich unterhalb der Fermikante. Sc_3FeC_4 hingegen weist direkt oberhalb der Fermikante unbesetzte d_{z^2} Zustände auf. Die Schärfe dieses Peaks ist auf die sehr geringe Dispersion der entsprechenden Leitungsbänder zurückzuführen, was auf eine starke Lokalisierung der d_{z^2} artigen Zuständen hinweist.^[47,48] Diese charakteristische Eigenart scheint die tieferliegende elektronische Ursache für die zwei zusätzlichen Ladungskonzentrationen in axialer Richtung im atomaren Graph des Eisenatoms zu sein. Somit unterscheidet sich Sc_3FeC_4 sowohl im Realraum (atomarer Graph) als auch im reziproken Raum (DOS) klar von den beiden anderen isotypen Carbiden.^[47,48]

5.2 Supraleitung in quasi-eindimensionalem Sc_3CoC_4

Im vorherigen Kapitel wurden durch die Analyse der atomaren Graphen der Übergangsmetallatome die klaren Unterschiede zwischen den lokalen elektronischen Strukturen von Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 aufgezeigt. Diese Unterschiede korrelieren dabei gut mit den Änderungen in den jeweiligen elektronischen Bandstrukturen der drei Modellsysteme. Im Folgenden werden diese Verbindungen durch eine Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften weiter untersucht.

Zunächst wird nun als Ausgangspunkt Sc_3NiC_4 betrachtet, anschließend werden beispielhaft einzelne Verbindungen der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ diskutiert, um dann Sc_3CoC_4 genauer zu untersuchen, die interessanteste Verbindung der Reihe. Deren Eigenschaften werden dann im weiteren Verlauf denen einzelner Verbindungen der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ und dem Endpunkt der Reihe Sc_3FeC_4 gegenübergestellt.

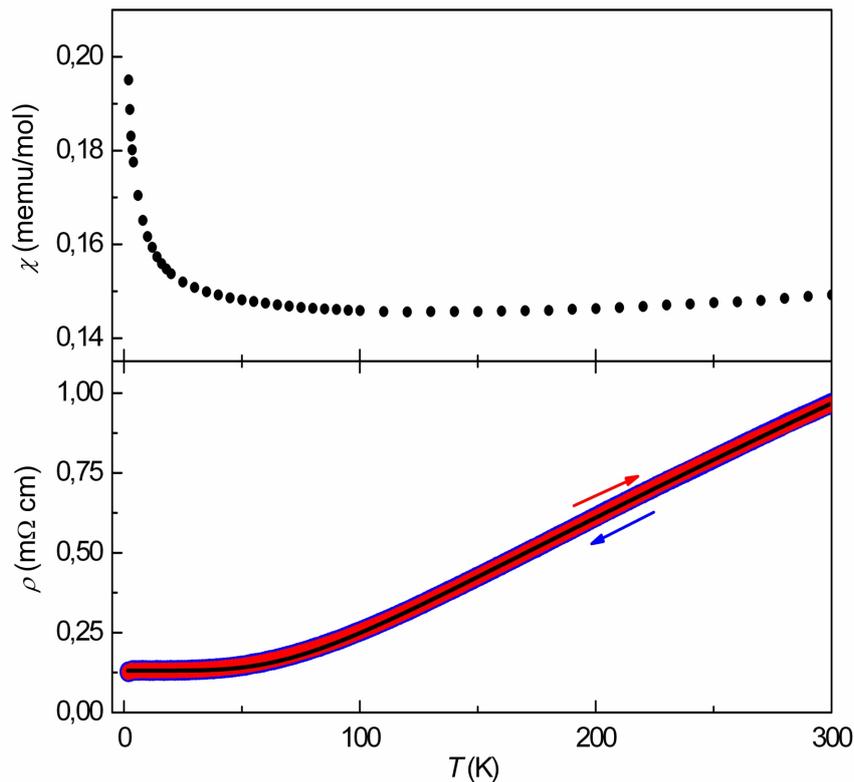


Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit von $\chi(T)$ bei einem äußeren Magnetfeld $H = 10$ kOe und $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2 K, blau: 2K \rightarrow 300 K; die Richtung der jeweiligen Temperaturänderung wird auch durch entsprechend gefärbte Pfeile angegeben) in **7**. Die schwarze Linie ergibt sich aus einem Fit der $\rho(T)$ -Messwerte gemäß Gleichung (5.1).

In Abbildung 39 ist die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ und der temperaturabhängige spezifische Widerstand $\rho(T)$ von Sc_3NiC_4 über einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit beider physikalischer Größen charakterisiert diese Verbindung als einen gängigen metallischer Leiter. So nimmt der spezifische Widerstand zwischen 300 K und 100 K linear ab und sättigt bei tiefen Temperaturen.^[134] Dabei ist zwischen den Messungen bei abnehmender Temperatur (blau) und zunehmender Temperatur (rot) kein Unterschied festzustellen, die Temperaturabhängigkeit der $\rho(T)$ -Kurven ist also reversibel. Wie Abbildung 39 zeigt, lassen sich die Daten sehr gut durch mit einem Bloch-Grüneisen Modell gemäß:

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{4B}{\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (5.1)$$

beschreiben.^[135] Dabei ist ρ_0 der durch Defektstreuung verursachte Restwiderstand bei tiefsten Temperaturen, Θ_D die Debye-Temperatur und B eine materialabhängige Konstante, die im Wesentlichen von der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ abhängt. Der Exponent n wird nach der Art des dominanten Streuprozesses gewählt.^[136,137] Für Elektron-Phonon Streuung gilt $n = 5$, für Elektron-Elektron Streuung $n = 2$ und falls beide Prozesse eine Rolle spielen, so werden die einzelnen Beiträge gemäß der Matthiessen-Regel zum Gesamtwiderstand aufaddiert.

Im vorliegenden Fall ist eine sehr gute theoretische Anpassung an die $\rho(T)$ -Messwerte mit $n = 5$ möglich. Damit ist Sc_3NiC_4 als metallischer Leiter charakterisiert, in welchem die Elektron-Phonon Streuung dominiert. Der Restwiderstand ist mit $0.135 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ höher als in sehr guten elektrischen Leitern wie Kupfer, Silber oder Gold, in welchen Werte von unter $1 \mu\Omega \text{ cm}$ erreicht werden.^[138] Dies ist auf die, im Gegensatz zu einer einkristallinen Probe, erhöhte Anzahl von Defekten in den polykristallinen Sc_3TC_4 Proben zurückzuführen, die den Restwiderstand erhöhen. Die experimentelle Bestimmung des spezifischen Widerstands an einkristallinen Proben war bislang im Falle von Sc_3NiC_4 aufgrund der geringen Größe der verfügbaren Einkristalle bislang noch nicht möglich.

Die sehr gute theoretische Anpassung an die $\rho(T)$ -Messwerte durch ein Bloch-Grüneisen Modell ist auch ein Indiz dafür, dass Sc_3NiC_4 im untersuchten Temperaturbereich keinen Phasenübergang durchläuft, der durch eine anomale Abweichung von der theoretischen Anpassung gemäß Gleichung (5.1), sowie möglicherweise durch ein irreversibles Verhalten angezeigt werden würde. Zudem konnten für $T > 2 \text{ K}$ keinerlei Anzeichen für das Auftreten von Supraleitung gefunden werden. Zusammengenommen charakterisieren diese Beobachtungen Sc_3NiC_4 eindeutig als gewöhnlichen metallischen Leiter.

Auch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ unterstützt diese Hypothese, da auch sie keine erkennbaren Anomalien aufweist, die zum Beispiel auf einen Phasenübergang hindeuten. Die $\chi(T)$ -Kurve wird stattdessen im Wesentlichen durch ein Verhalten geprägt, welches sich bei tiefen Temperaturen ($T < 100$ K) gut durch ein einfaches Curie-Gesetz erklären lässt. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} , gewonnen durch eine Analyse der inversen magnetischen Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ (siehe beispielsweise Kapitel 4) weist mit $\approx 0.05 \mu_{\text{B}}$ einen sehr kleinen Wert auf, was dafür spricht, dass der beobachtete Paramagnetismus durch eine sehr geringe Menge an magnetischen Verunreinigungen (weniger als ein 0.1 Massenprozent) erklärbar ist.

Der aus theoretischen Anpassung an die $\rho(T)$ -Messwerte erhaltene Wert für die Debye-Temperatur $\Theta_{\text{D}} = 463$ K stimmt, im Rahmen der Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messmethoden, auch recht gut mit der Analyse der temperaturabhängigen spezifischen Wärme $C(T)$ überein. In Abbildung 40 ist die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von $C(T)/T$ in Sc_3NiC_4 sowie eine Modellierung des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen zu $C(T)/T$ dargestellt. Dieser wurde durch ein einfaches Debye-Einstein Modell berechnet, in dem eine Debye Temperatur sowie vier unterschiedliche Einstein-Terme verwendet wurden, um die akustischen und optischen Phononen-Moden zu modellieren. Durch eine theoretische Anpassung dieses Modells gegen die experimentellen Daten erhält man $\Theta_{\text{D}} = 313$ K und zwei Einstein Temperaturen $\Theta_{\text{E1}} = 276$ K und $\Theta_{\text{E2}} = 485$ K zur näherungsweisen Beschreibung des Beitrags der beiden kristallographisch unabhängigen Scandiumatome. Zudem erhält man zwei weitere Parameter $\Theta_{\text{E3}} = 487$ K und $\Theta_{\text{E4}} = 1085$ K zur Beschreibung des Beitrags der Kohlenstoffatome.

Die spezifische Wärmekapazität $C(T)$ lässt sich in normalen Metallen bei Temperaturen deutlich unterhalb der Debye Temperatur als Summe $C(T) = \gamma T + \beta T^3$ des linear von der Temperatur abhängigen elektronischen Beitrags und dem kubisch von T abhängigen phononischen Beitrags beschreiben.^[134] Durch die Auftragung von $C(T)/T$ über T^2 ergibt sich so für den Fall normalen metallischen Verhaltens eine Gerade, deren Steigung dabei β entspricht, während sich aus dem Achsenabschnitt der Sommerfeld-Koeffizient γ bestimmen lässt.^[134] So ergibt sich in Sc_3NiC_4 $\gamma = 7.25$ mJ/K²mol, ein Wert der mit den in normalen Metallen bestimmten Werten gut vergleichbar ist und auch für den Fit der $C(T)/T$ -Messwerte in Abbildung 40 verwendet wurde.^[47,48,134]

Der Sommerfeld-Koeffizient γ charakterisiert dabei den Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärmekapazität $C(T)$ und ist direkt proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante N_{EF} .^[134] Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist N_{EF} eng mit der Art des Übergangsmetalls T in den Verbindungen Sc_3TC_4 ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) korreliert.

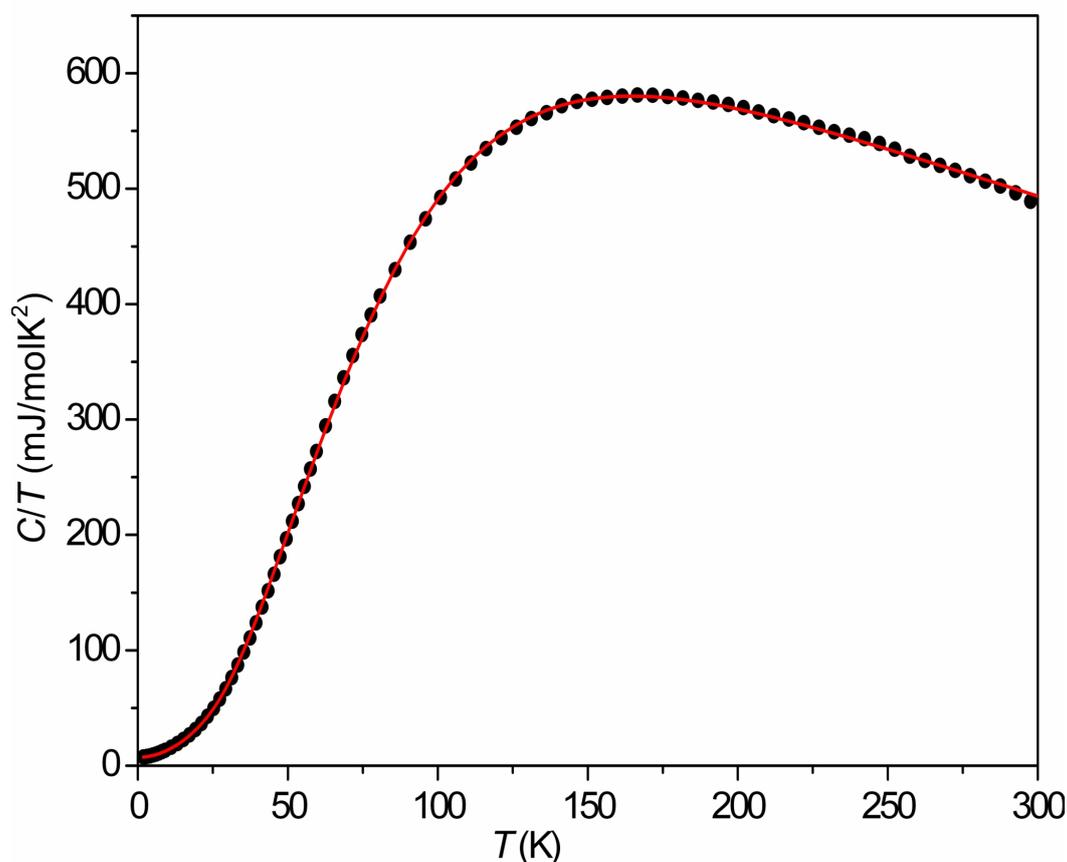


Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit von $C(T)/T$ in **7**. Die rote Linie ergibt sich aus einer theoretischen Anpassung des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen durch ein einfaches Debye-Einstein Modell (siehe Seite 90).

In Abbildung 40 ist dabei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten $C(T)/T$ -Daten und der theoretischen Anpassung zu beobachten. Auch dies spricht deutlich für ein normales metallisches Verhalten in Sc_3NiC_4 , bei dem sich die spezifische Wärmekapazität allein durch die Beiträge der Gitterschwingungen und der Leitungselektronen beschreiben lässt und keinen nachweisbaren Phasenübergang im gesamten untersuchten Temperaturbereich anzeigt.

Sc_3NiC_4 stellt somit innerhalb der Sc_3TC_4 Verbindungen das Referenzsystem für normales metallisch leitendes Verhalten dar. Insbesondere konnten hier innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls keinerlei Anzeichen auf einen strukturellen Phasenübergang, das Auftreten magnetischer Ordnung oder supraleitendes Verhalten beobachtet werden. Im Folgenden wird nun die feste Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ betrachtet, um die Änderung der physikalischen Eigenschaften bei einer abnehmenden Anzahl von d-Elektronen in den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten zu untersuchen.

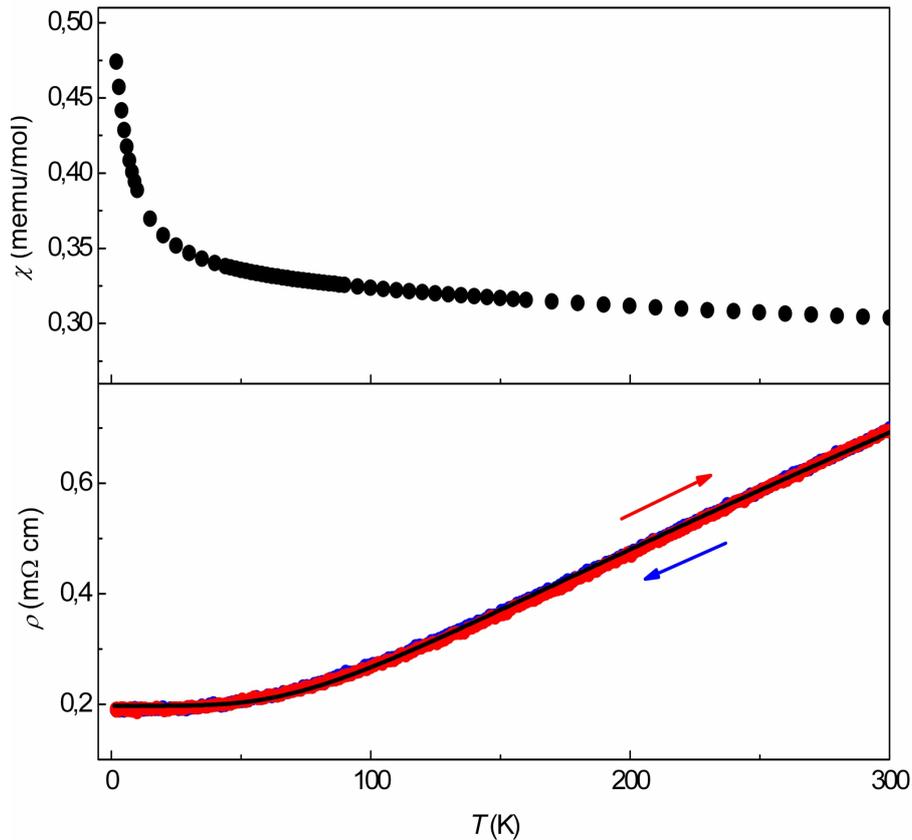


Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{C}_4$. Die schwarze Linie ergibt sich aus einer theoretischen Anpassung der $\rho(T)$ -Messwerte gemäß Gleichung (5.1).

Dabei zeigt sich zum Beispiel in $\text{Sc}_3\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_4$ dass das von Sc_3NiC_4 gezeigte metallisch leitende Verhalten auch bei einer sehr weitgehenden Substitution von Nickel durch Cobalt beibehalten wird (siehe Abb. 41). So lässt sich die $\rho(T)$ -Messkurve zumindest in groben Zügen weiterhin mithilfe eines Bloch-Grüneisen Modells beschreiben, und die so erhaltene Debye-Temperatur $\Theta_D = 465$ K unterscheidet sich kaum vom entsprechenden Wert in Sc_3NiC_4 . Dies ist im Einklang mit dem Befund, dass **6** und **7** als isotyp anzusehen sind und eine Substitution des Übergangsmetalls auch die Art der chemischen Bindungen und somit das Phononenspektrum weitgehend unbeeinflusst lässt.

Auch die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ weist weiterhin eine Temperaturabhängigkeit auf, die sich für $T < 100$ K gut durch ein einfaches Curie-Gesetz mit einem kleinen effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} \approx 0.1 \mu_B$ erklären lässt. Dies spricht auch hier dafür, dass der beobachtete Paramagnetismus durch kleinste Mengen an magnetischen Verunreinigungen verursacht wird.

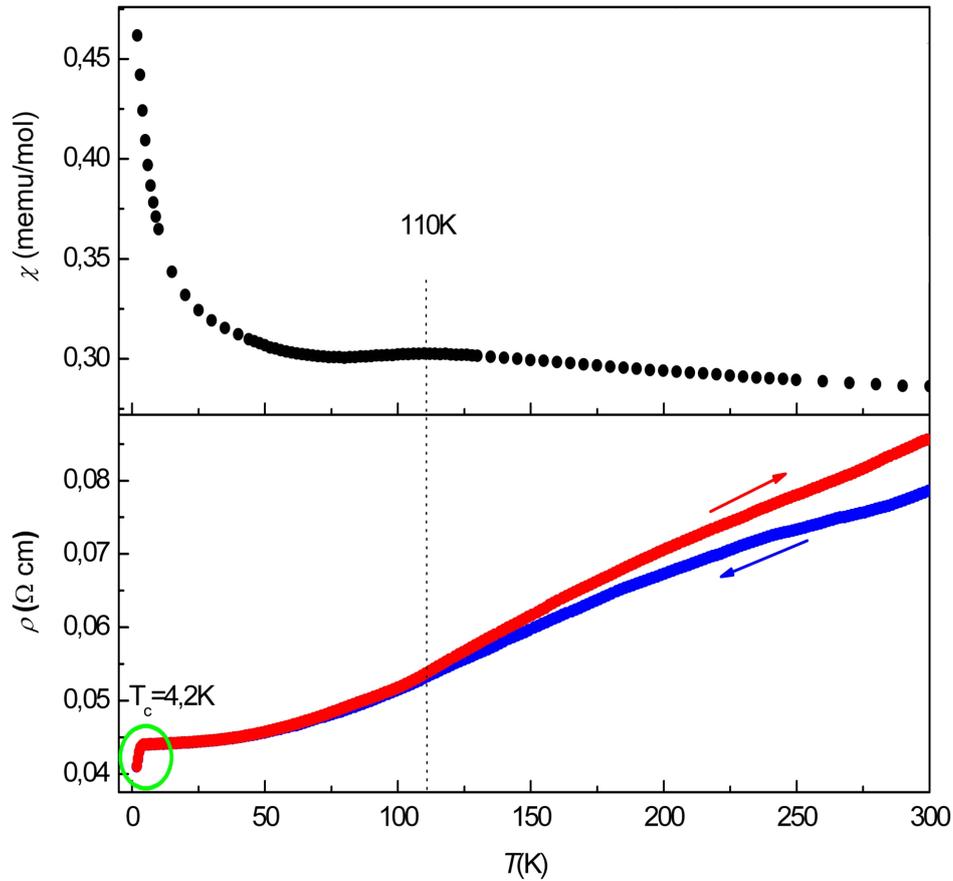


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$ ($H = 0$ Oe; rot: $300\text{K} \rightarrow 2\text{K}$, blau: $2\text{K} \rightarrow 300\text{K}$; die Richtung der jeweiligen Temperaturänderung wird auch durch entsprechend gefärbte Pfeile angegeben).

Wie in Abbildung 42 gut zu sehen ist, lassen sich in der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften $\chi(T)$ und $\rho(T)$ der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ Verbindungen deutliche Abweichungen vom bislang beobachteten rein metallischen Verhalten feststellen, sobald der Anteil an Nickel in den Proben weiter auf einen Wert von 5% verringert wird. Die Temperaturabhängigkeit der magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ weist nun, neben dem bislang beobachteten Curie-artigen Verhalten bei tiefen Temperaturen (mit $\mu_{\text{eff}} \approx 0.1 \mu_{\text{B}}$), zusätzlich eine Anomalie mit einem schwach ausgeprägten lokalem Maximum bei ≈ 110 K und einem ebenso schwach ausgeprägten lokalem Minimum bei ≈ 75 K auf. Dieser Befund spiegelt sich auch in den $\rho(T)$ -Messwerten wider, denn die beiden Kurven der Messung (rot: $300\text{K} \rightarrow 2\text{K}$, blau: $2\text{K} \rightarrow 300\text{K}$) divergieren ungefähr bei der Temperatur des lokalen Maximums der $\chi(T)$ -Daten. Es wird also im Gegensatz zu den bislang betrachteten Proben ein irreversibles Verhalten der $\rho(T)$ -Messwerte beobachtet.

Zusätzlich lässt sich in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$ bei tiefen Temperaturen ein weiterer bedeutender Unterschied zum normalen metallischen Verhalten feststellen. So lässt sich bei einer Temperatur unterhalb von ≈ 4.2 K der Beginn eines abrupten Abfalls der $\rho(T)$ -Kurve beobachten. Dies spricht für das Einsetzen von supraleitendem Verhalten in der Verbindung $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$.

Die in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$ beobachteten Anomalien werden signifikant verstärkt, wenn man Nickel vollständig durch Cobalt substituiert. Dies zeigt sich in Abbildung 43 deutlich anhand der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ und der magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ in Sc_3CoC_4 . Der spezifische Widerstand zeigt nun innerhalb des Messzyklus (300 K \rightarrow 2 K \rightarrow 300 K) ein ausgeprägtes nicht-reversibles Verhalten oberhalb von ≈ 60 K, das mit einer sehr ausgeprägten Stufe in der magnetischen Suszeptibilität um ≈ 70 K zusammenfällt. Unterhalb dieser Stufe lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität durch ein Curie-Gesetz mit $\mu_{\text{eff}} \approx 0.1 \mu_{\text{B}}$ beschreiben. Zudem ist ein lokales Maximum bei ≈ 140 K erkennbar. Bei einer vergleichbaren Temperatur von ≈ 140 K lässt sich diese Anomalie auch in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ von Sc_3CoC_4 wiederfinden.

Wird der Messzyklus zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ und der magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$, wie in den Abbildungen 44 und 45 gezeigt, mehrfach durchlaufen, lassen sich die Anomalien bei ≈ 70 K und ≈ 140 K noch deutlicher herausarbeiten. Der gesamte Zyklus wurde insgesamt zweimal komplettiert und die einzelnen Abschnitte sind in Abb. 44 und 45 durchnummeriert. Die während der Abkühlphasen (300 K \rightarrow 2 K) des Messzyklus bestimmten $\rho(T)$ - und $\chi(T)$ -Werte sind in den Abbildungen 44 und 45 durch blaue Kreise dargestellt, die während der Aufwärmphasen (2 K \rightarrow 300 K) bestimmten Messwerte durch rote Kreise. Dadurch zeigt sich, dass beim mehrfachen Durchlaufen der Anomalie bei ≈ 70 K der spezifische Widerstand $\rho(T)$ von Sc_3CoC_4 sukzessive ansteigt.

Dies ist ein klares Indiz auf irreversible Änderungen der untersuchten Probe, wie sie zum Beispiel mit einem strukturellen Phasenübergang einhergehen können. Auch die Temperaturabhängigkeit der magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ unterstützt diese Hypothese. Es ergibt sich zwischen den Heiz- und Kühlzyklen ein hysteretisches Verhalten im Temperaturbereich 60 – 75 K. Im Gegensatz zum spezifischen Widerstand ergeben sich aber aus allen vier Messungen sehr gut übereinstimmende Messwerte für die magnetische Suszeptibilität in den Temperaturbereichen zwischen 2 – 60 K sowie 150 – 300 K. Diese Beobachtungen deuten klar darauf hin, dass Sc_3CoC_4 bei einer Übergangstemperatur von ≈ 70 K einen strukturellen Phasenübergang durchläuft.

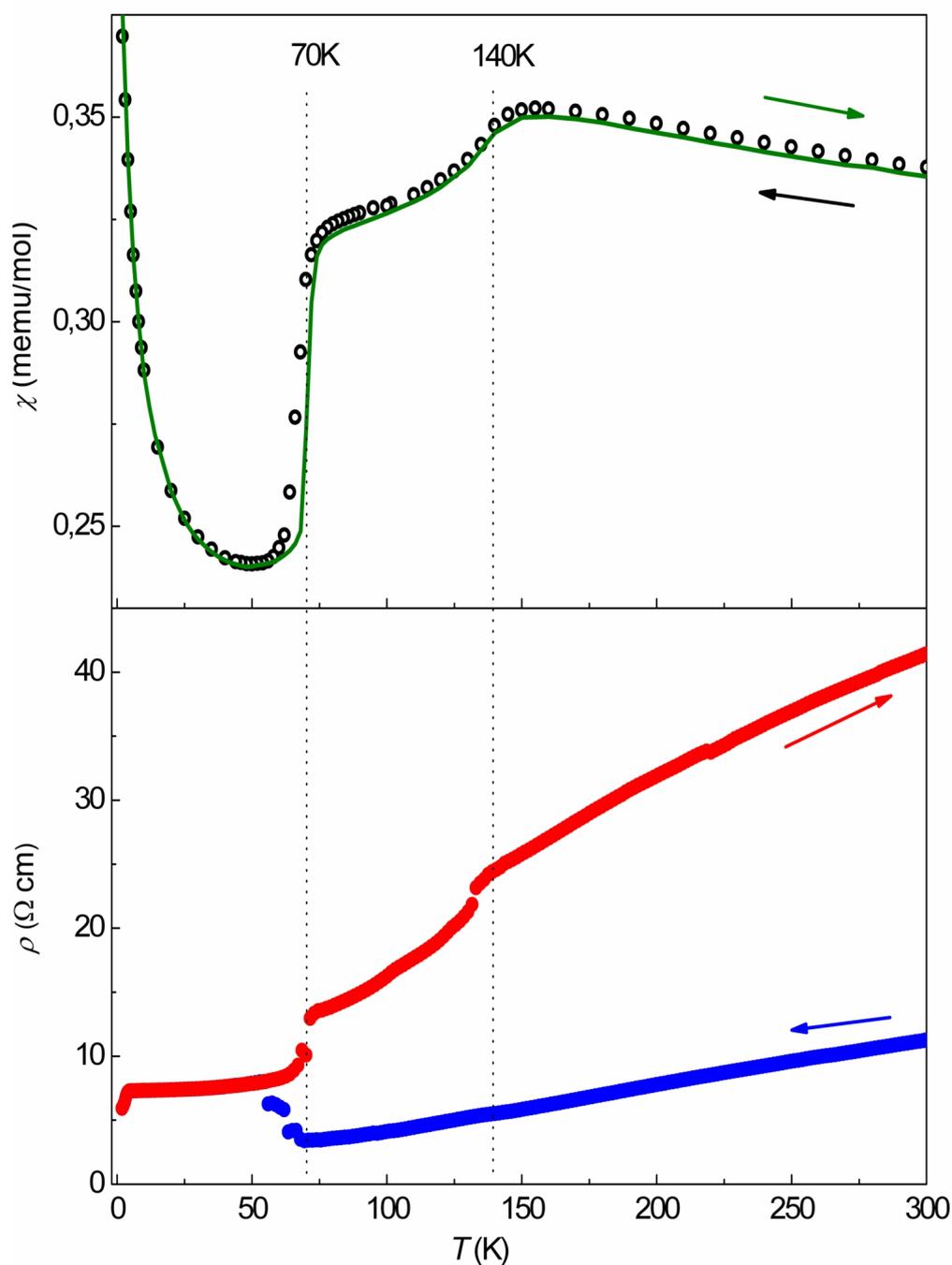


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe; schwarze Kreise: 300K \rightarrow 2K, grüne Linie: 2K \rightarrow 300K; die Richtung der jeweiligen Temperaturänderung wird auch durch entsprechend gefärbte Pfeile angegeben) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K die Richtung der jeweiligen Temperaturänderung wird auch durch entsprechend gefärbte Pfeile angegeben) in Sc_3CoC_4 . Der strukturelle Phasenübergang bei $T \approx 70$ K ist durch einen markanten Abfall der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ und ein irreversibles Verhalten des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ gekennzeichnet (senkrechte gestrichelte Linie).

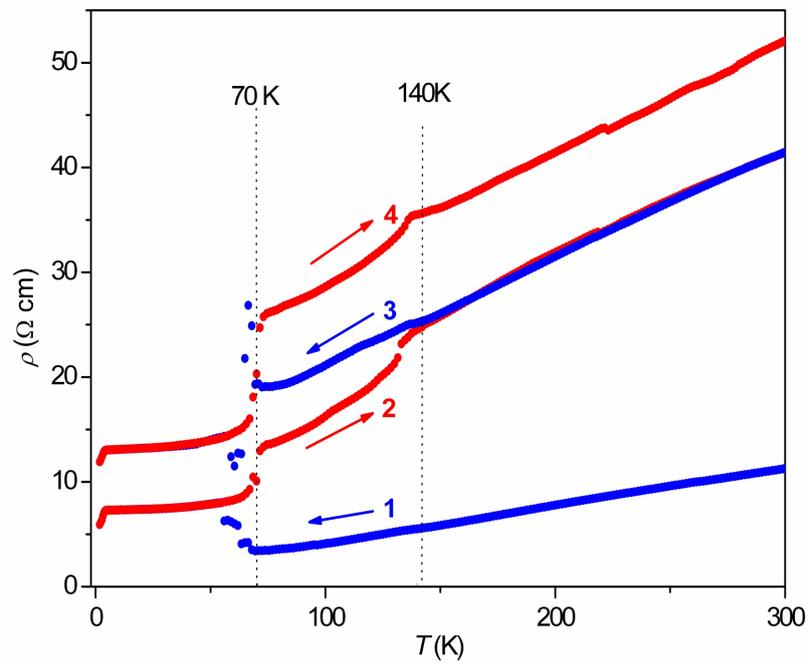


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe) in Sc_3CoC_4 im Verlauf mehrerer durchnummerierter Heiz- und Kühlzyklen.

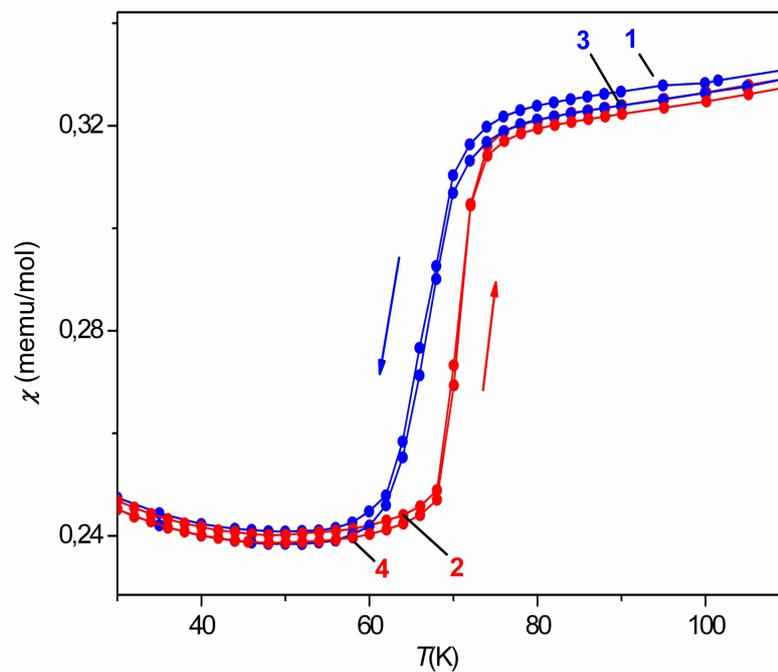


Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) in Sc_3CoC_4 im Verlauf mehrerer durchnummerierter Heiz- und Kühlzyklen.

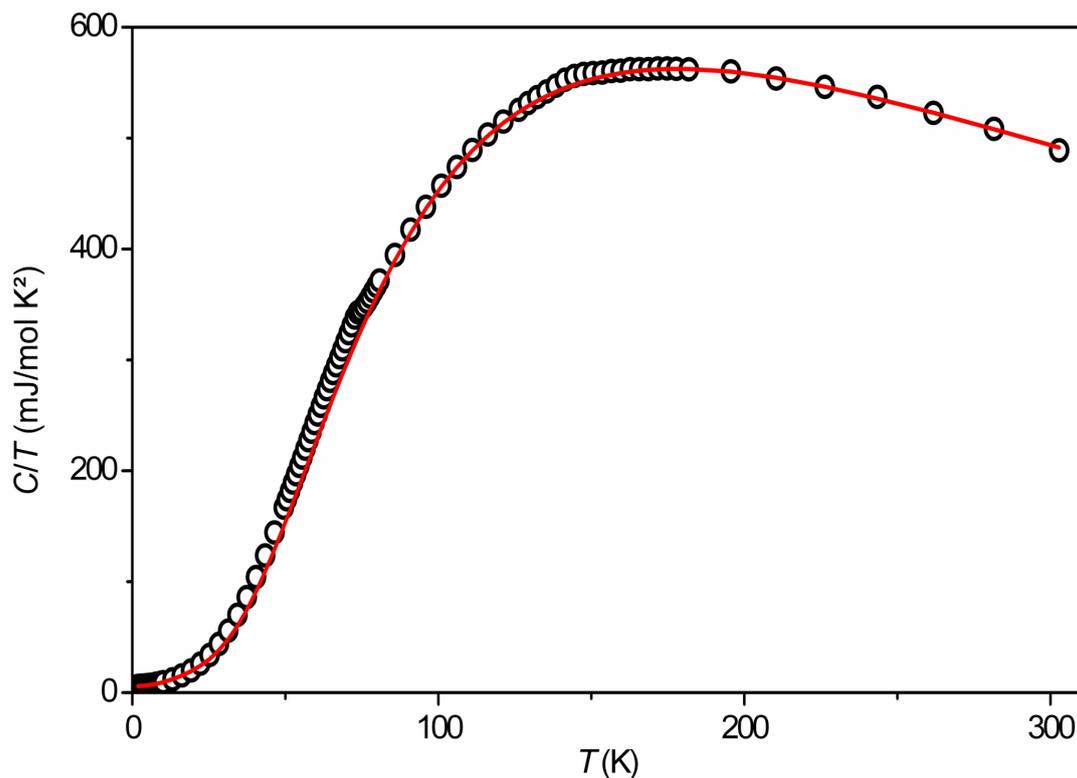


Abbildung 46: Temperaturabhängigkeit von $C(T)/T$ in Sc_3CoC_4 . Die rote Linie ist eine theoretische Anpassung des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen zu $C(T)/T$ durch ein einfaches Debye-Einstein Modell (siehe Text S. 90).

Da die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ ober- und unterhalb dieser Temperatur nicht von der thermischen Vorgeschichte der Probe abhängt, muss dieser Phasenübergang mikroskopisch gesehen reversibel sein. Dem entgegen spricht die deutliche Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Vorgeschichte der Probe klar für eine dauerhafte makroskopische Veränderung der Probe beim Durchlaufen des Phasenübergangs. Speziell bei strukturellen Phasenübergängen bei denen sich zum Beispiel das Kristallsystem ändert,²³ kann der damit einhergehende Stress zu einer Vermehrung von Störstellen in den polykristallinen Proben führen. Dies hat dann eine irreversible Zunahme des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ zur Folge. Die Hypothese eines strukturellen Phasenübergangs wird auch durch die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität $C(T)$ von Sc_3CoC_4 gestützt. Wie in Abbildung 46 gut zu erkennen ist, weichen die $C(T)/T$ -Messwerte in den Temperaturbereichen um ≈ 70 K und ≈ 140 K von der Vorhersage des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen zu $C(T)/T$ ab.

²³ Dies kann gegebenenfalls von einer möglichen Verzwilligung begleitet werden.

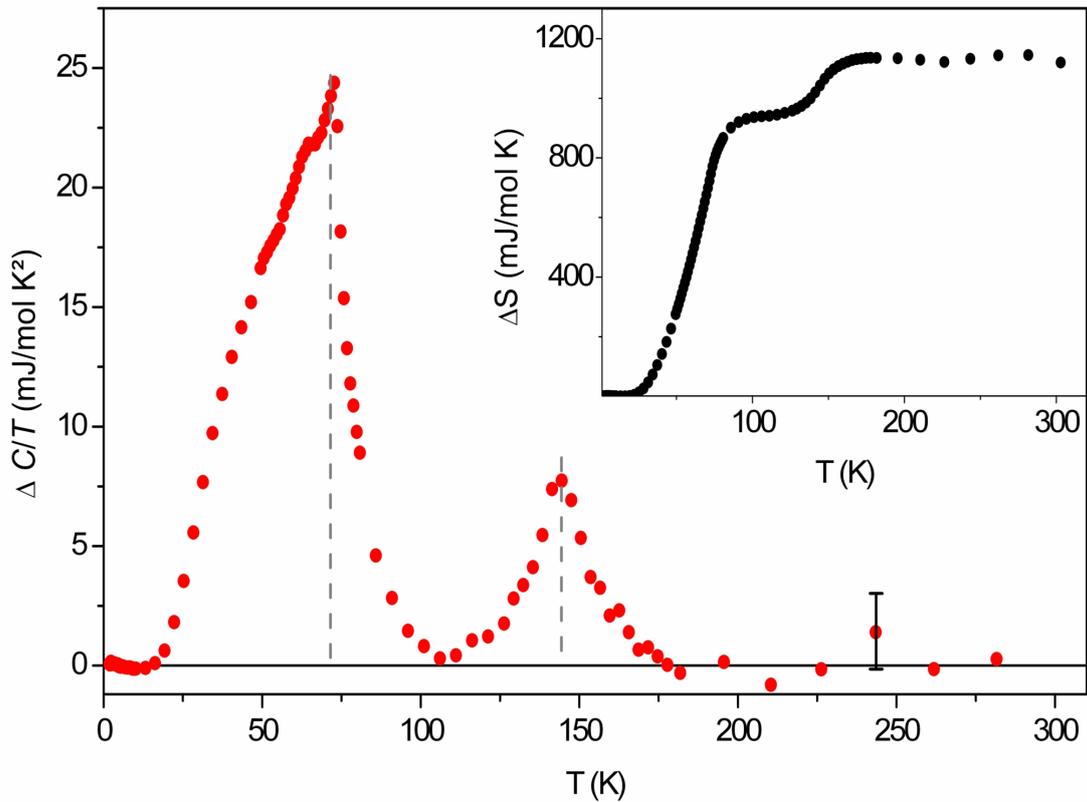


Abbildung 47: Die Temperaturabhängigkeit der Differenz $\Delta C(T)/T$ zwischen den $C(T)/T$ -Messwerten in Sc_3CoC_4 und der in Abb. 46 gezeigten theoretische Anpassung durch ein einfaches Debye-Einstein Modell. Im Einschub ist die Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung $\Delta S(T)$ gezeigt.

Die Bestimmung des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen zur spezifischen Wärmekapazität von Sc_3CoC_4 wurde, wie bereits im Falle von Sc_3NiC_4 , mithilfe eines einfachen Debye-Einstein Modells durchgeführt, das eine Debye Temperatur sowie vier unterschiedliche Einstein-Terme berücksichtigte. Aus dem theoretischen Anpassung dieses Modells gegen die experimentell bestimmten Daten erhält man $\Theta_D = 376$ K, $\Theta_{E1} = 275$ K, $\Theta_{E2} = 447$ K, $\Theta_{E3} = 598$ K, $\Theta_{E4} = 997$ und $\gamma = 5.65$ mJ/K²mol.^[47,48] In Übereinstimmung mit der Isotypie der beiden Verbindungen sind diese Werte im Rahmen der experimentellen Unsicherheit recht gut mit den entsprechenden Ergebnissen für Sc_3NiC_4 vergleichbar.²⁴ Durch die Betrachtung der $\Delta C(T)/T$ -Kurve, der Differenz zwischen den $C(T)/T$ -Messwerten und dem Fit des Beitrags der Phononen und der Leitungselektronen, sind die Abweichungen besser zu erkennen. In Abbildung 47 sind bei ≈ 70 K und ≈ 140 K deutlich zwei Maxima in der $\Delta C(T)/T$ -Kurve zu erkennen.

²⁴ $\Theta_D = 313$ K, $\Theta_{E1} = 276$ K, $\Theta_{E2} = 485$ K, $\Theta_{E3} = 487$ K, $\Theta_{E4} = 1085$ und $\gamma = 7.25$ mJ/K²mol

Diese fallen mit den entsprechenden Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des spezifischen Widerstands von Sc_3CoC_4 zusammen. Dabei fällt auf, dass die Anomalie bei ≈ 70 K auch in der $\Delta C(T)/T$ -Kurve deutlicher ausgeprägt ist als jene bei ≈ 140 K. Dies wird auch anhand der Temperaturabhängigkeit der Entropieänderung $\Delta S(T)$ deutlich, die in Abbildung 47 als Einschub gezeigt ist. Die $\Delta S(T)$ -Kurve ergibt sich dabei durch Integration über die $\Delta C(T)/T$ -Werte. So beobachtet man bei ≈ 70 K und ≈ 140 K in der $\Delta S(T)$ -Kurve zwei Stufen mit einer Höhe von ≈ 900 mJ/K mol und ≈ 200 mJ/K mol.^[48] Dies ist der Größenordnung nach mit anderen Phasenübergängen vergleichbar, die nur minimale Änderungen der Kristallstruktur hervorrufen.^[139]

Wie in Abschnitt 5.3 durch ausführliche Diffraktionsexperimente gezeigt wird, ist die Anomalie bei ≈ 70 K in der Tat auf eine subtile Änderung der Kristallstruktur zurückzuführen. Deren elektronische Konsequenzen werden in diesem Abschnitt noch genauer untersucht. Die zweite Anomalie bei ≈ 140 K lässt sich hingegen vermutlich dem Phänomen einer Spindichtewelle oder einer Ladungsdichtewelle (engl.: *Charge Density Wave* (CDW)) zuordnen.^[47,140] Diese Phänomene können als eine langwellige Modulation der Spin- oder der Ladungsdichte verstanden werden, während die nuklearen Positionen unverändert bleiben. Die Wellenlänge der Modulation kann ein Vielfaches der Gitterkonstanten sein (kommensurable CDW), oder auch nicht (inkommensurable CDW). Eine CDW tritt bevorzugt in Materialien mit niederdimensionaler Leitfähigkeit und Struktur wie zum Beispiel NbSe_3 oder TaS_2 auf.^[141–143] Sie äußert sich dort ebenfalls durch Anomalien in den physikalischen Eigenschaften, die mit denen, die in Sc_3CoC_4 bei ≈ 140 K gefunden werden vergleichbar sind.^[141–143]

Eine CDW kann darüber hinaus aber auch durch Elektronen- oder Röntgendiffraktionsexperimente an Einkristallen nachgewiesen werden. Bei einer Rekonstruktion des reziproken Raums können beim Vorliegen einer CDW neben den normalen Bragg-Reflexen zusätzliche Satelliten-Reflexe nachgewiesen werden.^[141–143] Aus deren genauen Positionen lässt sich dann die Wellenlänge der Modulation der Ladungsdichte ableiten. Um eine CDW sicher gegen einen strukturellen Phasenübergang abzugrenzen sind zusätzliche Neutronendiffraktionsexperimente an Einkristallen zu empfehlen. Da bei einer CDW im Gegensatz zu einem strukturellen Phasenübergang die Position der Atomkerne keiner Änderung unterworfen ist, werden in diesem Fall keine Satelliten-Reflexe erwartet. Erschwert wird diese Nachweismethode dadurch, dass die bei einer CDW erwartenden Satelliten-Reflexe bei Röntgendiffraktionsexperimente in der Regel schwach sind. Um sie eindeutig nachzuweisen werden folglich sehr lange Belichtungszeiten benötigt.

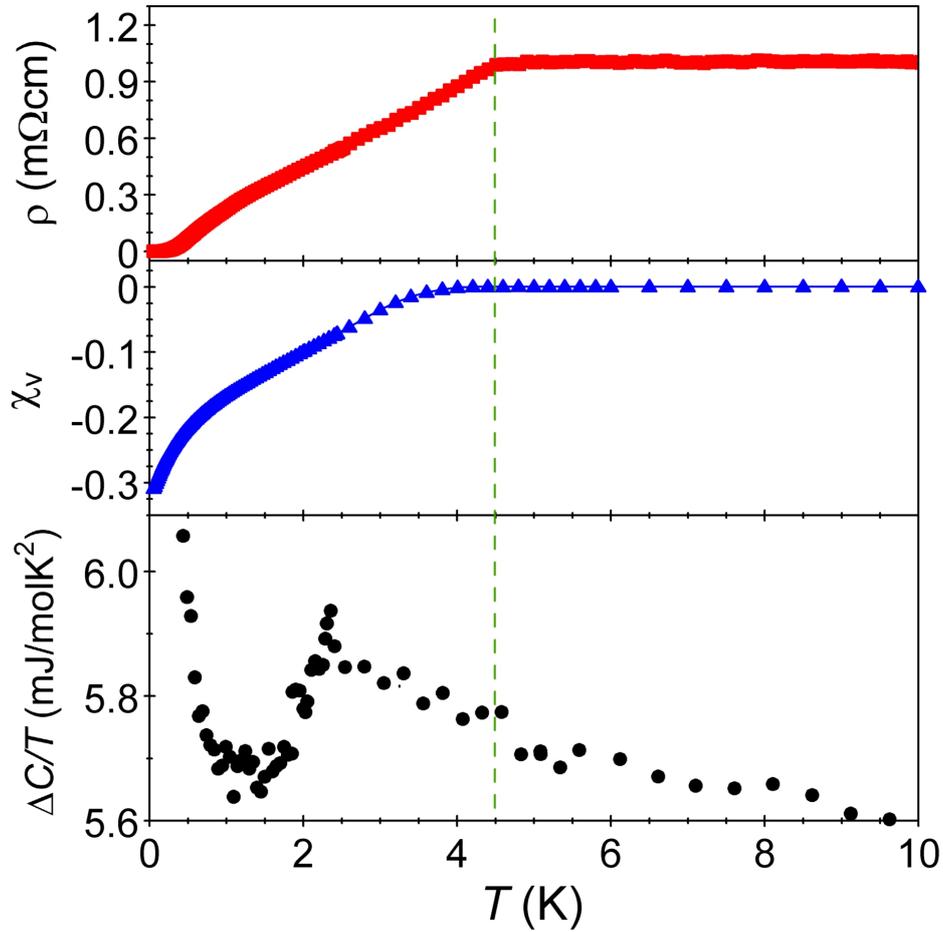


Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ (oben), der Volumenssuszeptibilität $\chi_v(T)$ (Mitte) und von $\Delta C(T)/T$ (unten) bei tiefen Temperaturen, die das Einsetzen der Supraleitung in Sc_3CoC_4 unterhalb von $T_c^{\text{onset}} = 4.5$ K anzeigen. (Entstanden in Kooperation mit Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt.^[47])

Neben diesen Anomalien bei höheren Temperaturen weisen die physikalischen Eigenschaften aber auch für $T < 10$ K eine deutliche und unerwartete Abweichung vom normalen metallischen Verhalten auf. Wie in Abbildung 48 gezeigt, geht Sc_3CoC_4 unterhalb einer kritischen Temperatur von $T_c^{\text{onset}} = 4.5$ K in einen supraleitenden Zustand über. Dieser Übergang zeichnet sich jedoch durch eine Reihe von Besonderheiten aus. Zwar fällt der spezifische Widerstand $\rho(T)$ auf einen Wert von Null ab, was eine klassische Signatur des supraleitenden Zustands darstellt.^[47,51] Dies ist jedoch erst nach einem relativ breiten Temperaturintervall $\Delta T \approx 4$ K bei einer Temperatur von ≈ 0.25 K der Fall.^[47,51] Und auch die Volumenssuszeptibilität $\chi_v(T)$ weicht von dem Verhalten ab, das einen klassischen Supraleiter kennzeichnet.

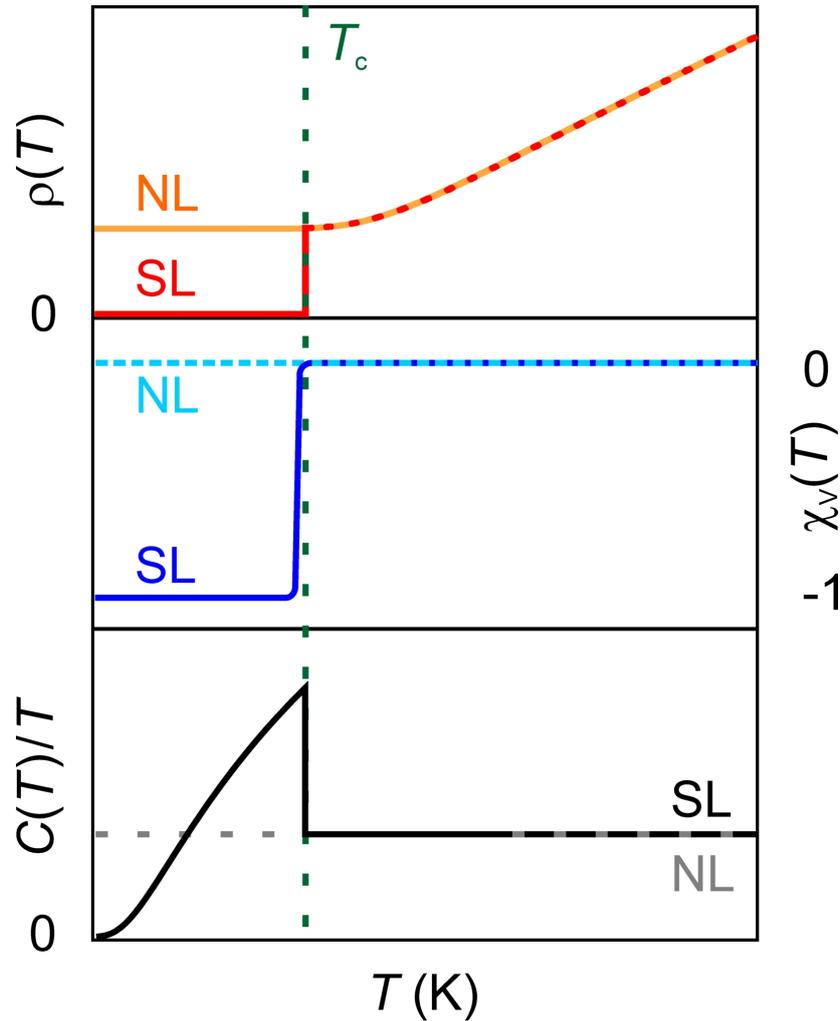


Abbildung 49: Schematische Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ (oben), der Volumenssuszeptibilität $\chi_V(T)$ (Mitte) und von $\Delta C(T)/T$ (unten) für einen klassischen BCS-Supraleiter (SL) und einen Normalleiter (NL).^[51,144,145]

Zwar nimmt die Volumenssuszeptibilität²⁵ nach dem supraleitenden Übergang wie erwartet negative Werte an, die für die diamagnetischen Eigenschaften in diesem Zustand kennzeichnend sind. Aber selbst bei den tiefsten zugänglichen Temperaturen von 50 mK erreicht die Volumenssuszeptibilität nicht den idealen Wert von -1, der vollständig diamagnetisches Verhalten der supraleitenden Probe anzeigen würde.^[146] Dennoch weist diese Beobachtung darauf hin, dass die Supraleitung nicht nur ein Oberflächen-Phänomen ist, sondern das gesamte Probenvolumen betrifft, denn bei einer Temperatur von 50 mK wird immerhin eine Abschirmung des externen Magnetfeldes von 30% erreicht.^[51]

²⁵ Umrechnung der molaren Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}^{\text{CGS}}$ in CGS-Einheiten in χ_V^{SI} : $\chi_V^{\text{SI}} = 4\pi 10^{-6} \chi_V^{\text{CGS}} = 4\pi 10^{-6} \chi_{\text{mol}}^{\text{CGS}} \frac{\rho}{M}$ mit der molaren Masse M und der Dichte ρ .

Auch die Anomalie in der $\Delta C(T)/T$ -Kurve stellt zwar ein Indiz für supraleitendes Verhalten von Sc_3CoC_4 unterhalb von $T_c^{\text{onset}} = 4.5$ K dar, weist andererseits aber auch auf eine ungewöhnliche Natur des supraleitenden Zustandes hin. Nach der klassischen BCS-Theorie der Supraleitung wird bei der kritischen Temperatur ein Sprung im elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme erwartet, gefolgt von einem Abfall auf null, wie es in Abbildung 49 schematisch dargestellt ist.^[145] Stattdessen beobachtet man ein breites Maximum ohne ausgeprägten Sprung bei T_c^{onset} .

Vergleichbare Diskrepanzen zu den Erwartungen der BCS-Theorie wurden auch in dem bereits bekannten und ausführlich untersuchten eindimensionalen Supraleiter SN_x beobachtet.^[51,147,148] SN_x zeichnet sich zudem durch eine Kristallstruktur mit einem quasi-eindimensionalen Motiv aus, so wie in Sc_3CoC_4 .^[148,149] Damit liegt die Vermutung nahe, dass auch das quasi-eindimensionale Carbid Sc_3CoC_4 unterhalb von 4.5 K in einen Zustand quasi-eindimensionaler Supraleitung übergeht.^[51] Es wäre dann ein mögliches Modellsystem, anhand dessen dieses seltene Phänomen genauer untersucht werden könnte.

Leider war es aufgrund der sehr geringen Größe der zur Verfügung stehenden Einkristalle bislang noch nicht möglich, den spezifischen Widerstand $\rho(T)$ richtungsabhängig zu vermessen. Nur wenn auf diese Weise eine klare Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften nachgewiesen werden könnte, ist es zweifelsfrei möglich von einem quasi-eindimensionalen Supraleiter zu sprechen. Neueste Entwicklungen in der Instrumentierung zeigen, dass dies schon in Zukunft möglich sein könnte.^[150]

Bereits die feste Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ liefert dabei einen Hinweis darauf, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten und der Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs T_S einerseits und dem Auftreten und der kritischen Temperatur der Supraleitung andererseits geben muss. Im Falle von Sc_3NiC_4 und $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{C}_4$ konnten beide Phänomene im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Erst bei einer weiteren Verringerung des Nickelanteils konnten in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$ Indizien für das Auftreten des strukturellen Phasenübergangs bei $T_S \approx 100$ K gefunden werden. Damit einhergehend konnte unterhalb einer kritischen Temperatur $T_c^{\text{onset}} \approx 4.2$ K der Beginn supraleitenden Verhaltens detektiert werden. In Sc_3CoC_4 hingegen ist die Signatur des strukturellen Phasenübergangs zum einen deutlicher ausgeprägt, zum anderen liegt T_S mit ≈ 70 K niedriger als in $\text{Sc}_3\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$. Diese Beobachtung korreliert mit der geringfügig höheren kritischen Temperatur $T_c^{\text{onset}} = 4.5$ K. Durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ von ausgewählten Mitgliedern der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ soll diese Beziehung weiter untersucht werden.

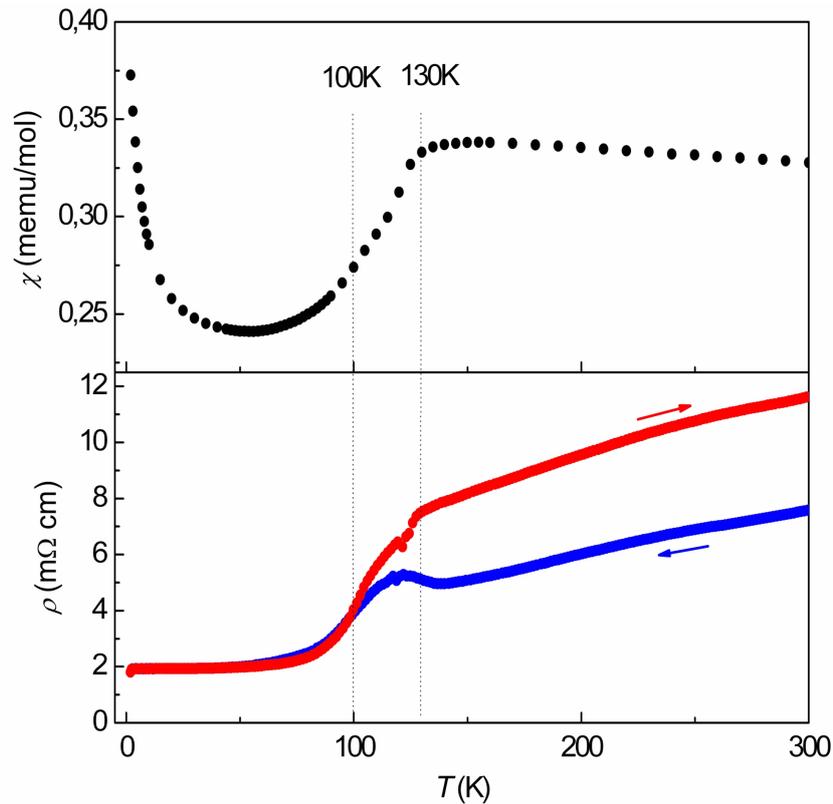


Abbildung 50: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K; die Richtung der jeweiligen Temperaturänderung wird hier und in den folgenden Abbildungen auch durch entsprechend gefärbte Pfeile angegeben) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$.

Auch bei einer geringfügigen Substitution von Cobalt durch Eisen beobachtet man zunächst noch supraleitende Eigenschaften der $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ Verbindungen bei tiefen Temperaturen. Wie in Abbildung 50 am Beispiel vom Substitutionsgrad $x = 0.05$ zu sehen ist, führt dies jedoch zu einer Erniedrigung der Sprungtemperatur T_c und man beobachtet lediglich noch den Beginn eines schwach ausgeprägten Abfalls des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 2.8$ K, der den Eintritt in den supraleitenden Zustand signalisiert. Zugleich weisen auch die Signaturen des strukturellen Phasenübergangs bei ≈ 100 K und der Ladungsdichtewelle bei ≈ 130 K in der Temperaturabhängigkeit der untersuchten physikalischen Eigenschaften in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{C}_4$ deutliche Veränderungen auf. So weist die Temperaturabhängigkeit der magnetische Suszeptibilität nun lediglich eine einzige breite Stufe von ≈ 60 K bis ≈ 130 K auf. Der Beginn des irreversiblen Verhaltens in der $\rho(T)$ -Kurve bei $T \approx 100$ K lässt zudem darauf schließen, dass die Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs T_S durch die Cobalt-Substitution von ≈ 70 K in Sc_3CoC_4 auf ≈ 100 K erhöht wurde.

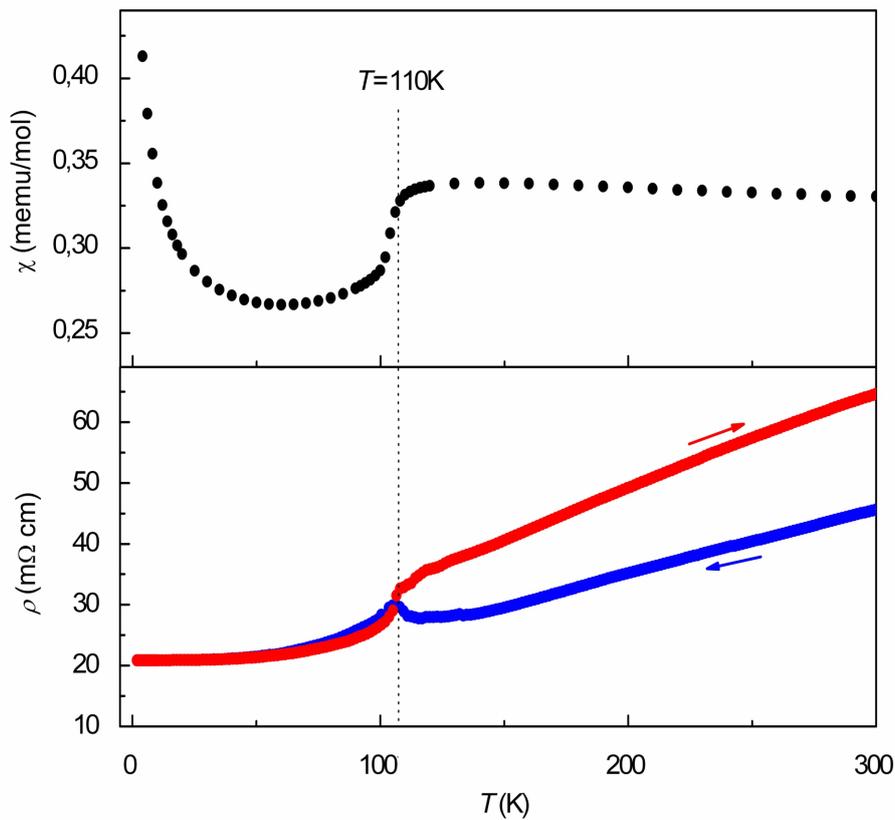


Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{C}_4$.

Wie die Abbildungen 51 bis 55 deutlich zeigen, werden diese Trends durch eine stärkere Substitution von Cobalt durch Eisen fortgesetzt. Diese führt in der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur T_S , bei der diese Verbindungen einen strukturellen Phasenübergang durchlaufen²⁶, von 70 K ($x = 0.0$) über 100 K ($x = 0.05$) und 110 K ($x = 0.1$) auf ≈ 125 K ($x = 0.2$). Für Substitutionsgrade $x \geq 0.3$ hingegen ist die Signatur des strukturellen Phasenübergangs in den vermessenen physikalischen Eigenschaften der untersuchten $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ -Proben nicht mehr sicher nachweisbar und es wird nur noch metallisch leitendes Verhalten beobachtet.

Damit einhergehend lassen sich für Substitutionsgrade $x \geq 0.1$ in der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ im untersuchten Temperaturbereich $T > 2$ K keinerlei Anzeichen für das Auftreten eines supraleitenden Zustands bei tiefen Temperaturen oder das Auftreten einer CDW bei Temperaturen oberhalb des strukturellen Phasenübergangs mehr beobachten.

²⁶ T_S wurde dabei durch den Beginn des nicht-reversiblen Verhaltens in den $\rho(T)$ -Kurven bestimmt.

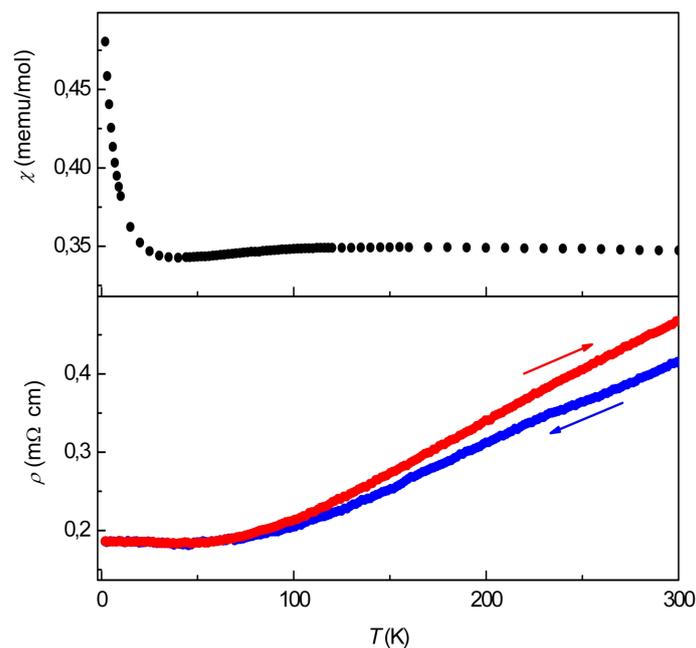


Abbildung 52: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{C}_4$.

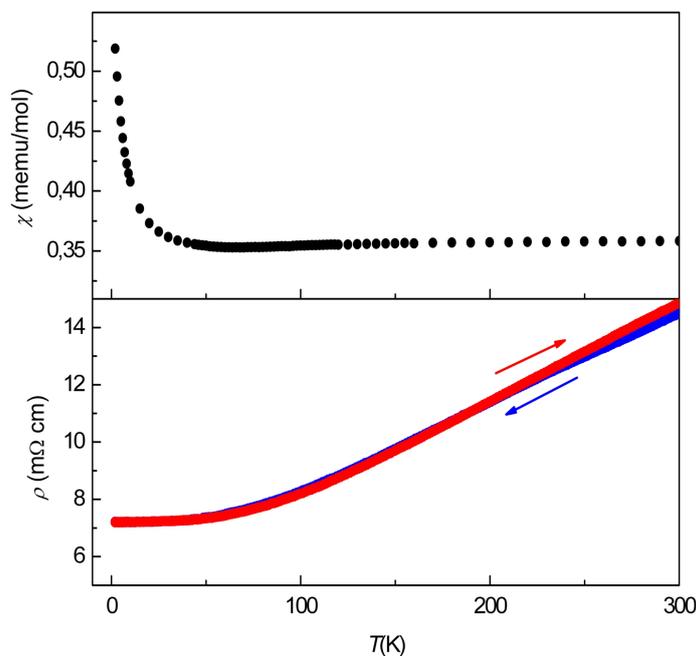


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{C}_4$.

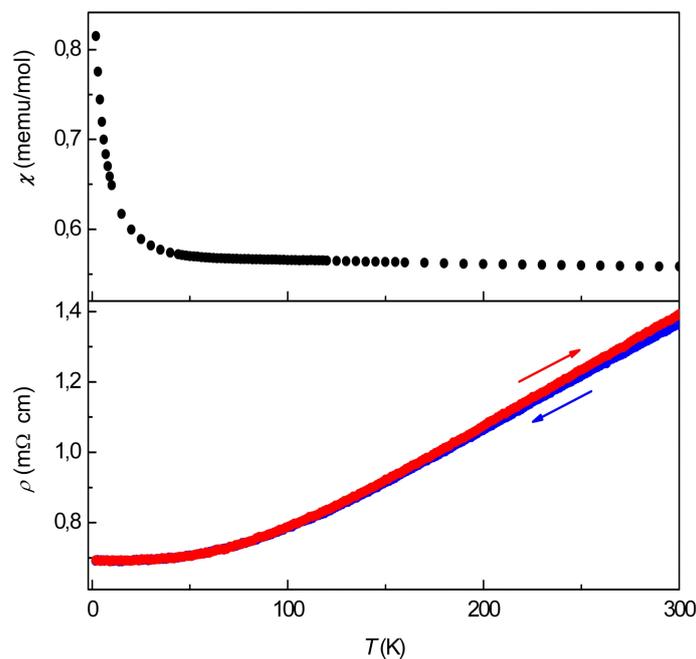


Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{C}_4$.

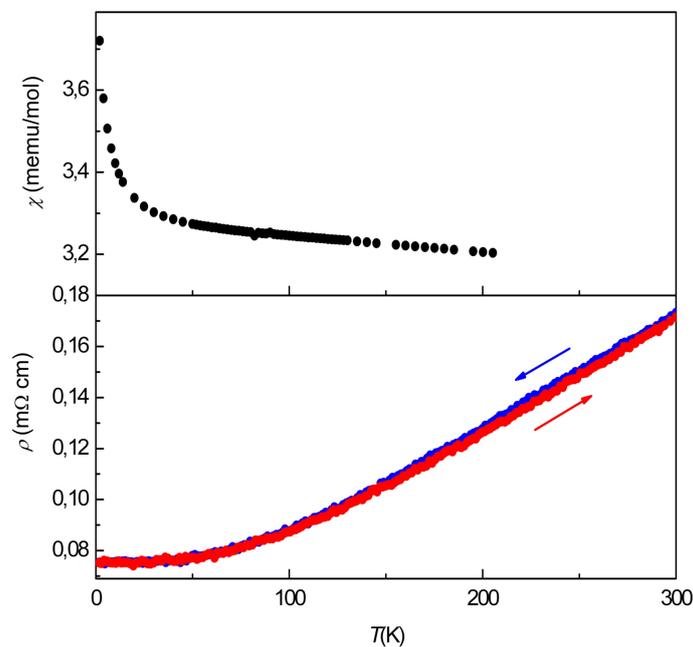


Abbildung 55: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: 300K \rightarrow 2K, blau: 2K \rightarrow 300K) in $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{C}_4$.

Wie in Abbildung 56 zu sehen, unterscheidet sich Sc_3FeC_4 , der Endpunkt der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$, von den Verbindungen mit den Substitutionsgraden $x = 0.5$ und $x = 0.75$ durch ein schwach ausgeprägtes Plateau in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands $\rho(T)$, welches bei einer Temperatur von ≈ 70 K beobachtet wird. Das für den strukturellen Phasenübergang charakteristische nicht-reversible Verhalten der beiden $\rho(T)$ -Messkurven kann jedoch nicht beobachtet werden. Zudem ist auch kein signifikanter Abfall der magnetischen Suszeptibilität festzustellen, lediglich ein schwach ausgeprägtes lokales Maximum, ebenfalls bei einer Temperatur von ≈ 70 K.

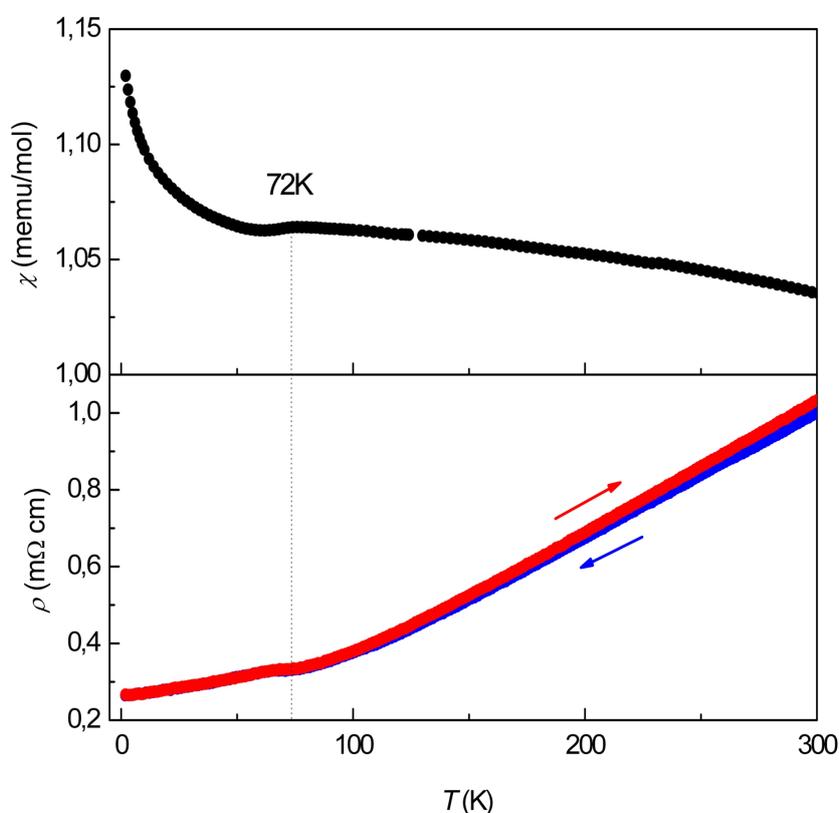


Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ ($H = 10$ kOe) und des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ ($H = 0$ Oe; rot: $300\text{K} \rightarrow 2\text{K}$, blau: $2\text{K} \rightarrow 300\text{K}$) in Sc_3FeC_4 .

Aufgrund dieser Beobachtungen ist daher sehr wahrscheinlich, dass Sc_3FeC_4 , im Gegensatz zu Sc_3CoC_4 , keinen strukturellen Phasenübergang durchläuft. Es wird bislang vermutet, dass es stattdessen bei einer Temperatur von ≈ 70 K zum Auftreten einer Ladungsdichtewelle kommt. Diese Hypothese muss in Zukunft jedoch noch durch weitere Experimente untermauert werden. Geeignet wären hier unter anderem temperaturabhängige Einkristalldiffraktionsexperimente mit Röntgenstrahlung und Neutronen.

Anhand der spezifischen Wärmekapazität der einzelnen Mitglieder der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ lässt sich darüber hinaus ein deutlicher Hinweis darauf gewinnen, dass die Zustandsdichte an der Fermikante durch einen zunehmenden Anteil an Eisen kontinuierlich erhöht wird. Dies deckt sich mit den periodischen DFT-Rechnungen, aus welchen sich nur im Falle von Sc_3FeC_4 in der unmittelbaren Umgebung von E_F ein sehr scharfer und deutlich ausgeprägter Peak ergibt, welcher die Zustandsdichte in diesem Energieintervall dominiert (siehe Abschnitt 5.1).^[46,47] Dies unterscheidet Sc_3FeC_4 klar von Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 .

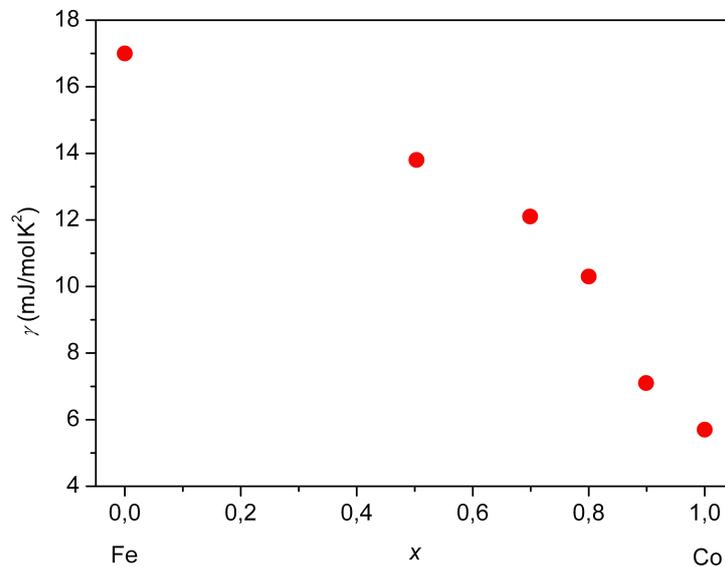


Abbildung 57: Abhängigkeit des Sommerfeldkoeffizienten γ vom Substitutionsgrad x in der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$.

Der Sommerfeld-Koeffizient γ charakterisiert dabei den Beitrag der Leitungselektronen zur spezifische Wärmekapazität $C(T)$ und ist direkt proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante N_{E_F} .^[134] Eine Erhöhung von N_{E_F} demzufolge mit einem Anstieg des Sommerfeld-Koeffizienten γ verbunden. So unterscheidet sich der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme in Sc_3NiC_4 und Sc_3CoC_4 mit $\gamma = 7.7 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ und $\gamma = 5.7 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ nur geringfügig. In der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ ergibt sich jedoch in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad x der in der Abbildung 57 gezeigte kontinuierlicher Anstieg bis hin zu $\gamma = 17.0 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ im Falle der Verbindung Sc_3FeC_4 .^[47] Dies ist ein deutliches Indiz für eine Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante infolge der Substitution von Cobalt durch Eisen.

Dies stimmt gut mit den in Abbildung 38 dargestellten Ergebnissen der periodischen DFT-Rechnungen zur partiellen Zustandsdichte der einzelnen 3d-Zustände des Übergangsmetalls in den drei Modellverbindungen überein. Nur für Sc_3FeC_4 ergibt sich ein deutlicher Peak bei der Fermienergie E_F , der d_{z^2} artigen Zuständen des Übergangsmetallatoms zugeordnet werden kann.^[46,47] Diese müssen aufgrund der Schärfe des Peaks stark lokalisiert sein und können, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, mit den axialen CCs des Eisenatoms in Verbindung gebracht werden, dem herausstechenden Merkmal von Sc_3FeC_4 .^[46,47]

Zusammengenommen ergibt sich aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften $\chi(T)$, $\rho(T)$ und $C(T)$ von ausgewählten Mitgliedern der festen Lösungen $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Supraleitung bei Temperaturen unterhalb von 4.5 K und der Präsenz eines strukturellen Phasenübergangs bei Temperaturen oberhalb von 70 K. Ausgehend von der Muttersubstanz Sc_3CoC_4 lassen sich nur für Dotierungsgrade $x < 0.1$ beide Phasenübergänge beobachten. Bei höheren Dotierungsgraden lässt sich oberhalb der messtechnisch zugänglichen Temperatur von 2 K kein supraleitender Übergang beobachten. Einhergehend damit werden auch die Signaturen, die dem strukturellen Phasenübergang zugeordnet werden, kontinuierlich schwächer.

Dabei weisen die Endpunkte der festen Lösungen, Sc_3NiC_4 und Sc_3FeC_4 , gängiges metallisch leitendes Verhalten auf. In Sc_3FeC_4 werden zudem Hinweise auf das Auftreten einer Ladungsdichtewelle, nicht jedoch auf einen supraleitenden Übergang oder einen ausgeprägten strukturellen Phasenübergang beobachtet. Dies zeigt, dass das Auftreten des strukturellen Phasenübergangs sehr wahrscheinlich mit der Anzahl der Valenzelektronen an den Übergangsmetallatomen zusammenhängt. Diese kontrolliert auch, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, die atomaren Graphen der Übergangsmetallatome im Realraum, oder entsprechend dazu die Art und Größe der Beiträge der einzelnen 3d-Zustände des Übergangsmetalls zur elektronischen Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie im Impulsraum. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen wird nun im nächsten Abschnitt die Natur des Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 bei ≈ 70 K genauer untersucht. Insbesondere werden hierfür Beugungsexperimente genutzt, die imstande sind, das Auftreten eines strukturellen Phasenübergangs zweifelsfrei zu identifizieren.

Dies ist von hohem Interesse, da Sc_3CoC_4 aufgrund der bisherigen Ergebnisse als ein mögliches Modellsystem zur Untersuchung des bislang eher seltenen Phänomens der quasi-eindimensionalen Supraleitung infrage kommt. Zwar ist die dafür charakteristische hohe Anisotropie der physikalischen Eigenschaften, speziell der spezifischen Leitfähigkeit bislang noch nicht experimentell bestätigt worden.

Die Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften Sc_3CoC_4 bei tiefen Temperaturen mit denen von bekannten Modellsystemen die einen (quasi-)eindimensionalen supraleitenden Zustand aufweisen, wie zum Beispiel SN_x liefern jedoch deutliche Indizien auf eine ungewöhnliche (und wahrscheinlich quasi-eindimensionale) Art der Supraleitung in Sc_3CoC_4 .^[51] Im Gegensatz zu anderen quasi-eindimensionalen Supraleitern sticht Sc_3CoC_4 als Modellsystem hervor, da sich dessen Valenelektronenanzahl durch die Substitution des Übergangsmetalls gezielt variieren lässt und sich dadurch dessen supraleitende Eigenschaften gezielt beeinflussen lassen. Aufbauend auf den hier vorgestellten Ergebnissen hat daher in der Zwischenzeit die detailliertere Charakterisierung der genauen Natur der Supraleitung in Sc_3CoC_4 begonnen.

Hierzu wurden eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Größen von Sc_3CoC_4 vermessen, unter anderem die DC-Magnetisierung^[51], der AC-Widerstand^[150] oder die Relaxation des magnetischen Flusses.^[151] Dadurch wurde Sc_3CoC_4 bei tiefen Temperaturen als Modellsystem mit deutlichen Indizien auf die eindimensionale Natur des supraleitenden Zustands beschrieben.^[150] Ein wichtiger nächster Schritt in der Zukunft wäre es, an Einkristallen den spezifischen Widerstand und die magnetischen Suszeptibilität richtungsabhängig zu vermessen, um auf diese Weise eine Anisotropie der supraleitenden Eigenschaften nachzuweisen. Nur wenn dies gelingt, kann zweifelsfrei von einem quasi-eindimensionalen Supraleiter gesprochen werden.

5.3 Bestimmung der Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, ist das Einsetzen der Supraleitung in den quasi-eindimensionalen Carbiden Sc_3TC_4 in hohem Maße mit der Präsenz eines Phasenübergangs korreliert, der in Sc_3CoC_4 durch charakteristische Anomalien der physikalischen Eigenschaften in den $\rho(T)$ -, $\chi(T)$ - und $C(T)$ -Kurven bei ≈ 70 K angezeigt wird. Die Natur dieses Phasenübergangs wird nun in diesem Abschnitt geklärt.

Das irreversible Verhalten von $\rho(T)$ ist ein erstes Indiz darauf, dass sich im Verlauf des Phasenübergangs die Kristallstruktur von Sc_3CoC_4 ändert. Ein weiteres Indiz das für einen strukturellen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen spricht, liegt in den ungewöhnlich anisotropen Auslenkungsparametern des Cobaltatoms. So ist bei Raumtemperatur der Auslenkungsparameter U_{11} ($0.00685(3) \text{ \AA}^2$), welcher die Auslenkung senkrecht zum Verlauf der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten beschreibt (siehe Abb. 58) mehr als doppelt so groß wie die beiden anderen Hauptachsenelemente U_{22} und U_{33} ($0.00347(3) \text{ \AA}^2$ bzw. $0.00343(3) \text{ \AA}^2$).^[49] Im Vergleich dazu finden sich in Sc_3NiC_4 deutlich weniger voneinander abweichende ADPs des Nickelatoms ($U_{11} = 0.00510(9) \text{ \AA}^2$; $U_{22} = 0.00361(10) \text{ \AA}^2$; $U_{33} = 0.00365(11) \text{ \AA}^2$).^[47] Im Falle dieser Verbindung werden hier keine Anzeichen für einen Phasenübergang für $T > 2$ K beobachtet.

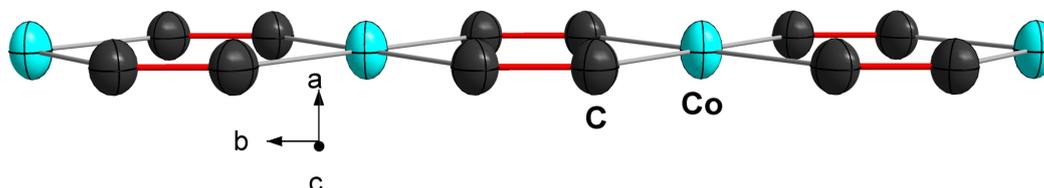


Abbildung 58: ORTEP-Darstellung eines $T(\text{C}_2)_2$ -Kettenausschnitts und der Kristallachsen in Sc_3CoC_4 bei 300 K mit 99.99% Ellipsoiden zur Verdeutlichung der Anisotropie der ADPs des Cobaltatoms.

Aufgrund der deutlich kovalenten T - C Bindungen ist die Beweglichkeit der Übergangsmetallatome in der Ebene der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten in beiden Fällen im Vergleich zur senkrechten Richtung erheblich herabgesetzt, U_{22} und U_{33} sind somit kleiner als U_{11} . Dessen hoher Wert in Sc_3CoC_4 kann deshalb als Hinweis darauf verstanden werden, dass das Cobaltatom stark um seine Ruhelage schwingt. Eine asymmetrische Auslenkung würde dabei unmittelbar zum Verlust der Siegelsymmetrie führen. Dabei ist zu beachten, dass die anisotropen Auslenkungsparameter der anderen kristallographisch unabhängigen Atome (C , $\text{Sc}(1)$, $\text{Sc}(2)$) in beiden Verbindungen keine vergleichbaren Anomalien aufweisen.

Die Vermutung, dass Sc_3CoC_4 bei ≈ 70 K einen strukturellen Phasenübergang durchläuft, wird auch bei Blick auf die isoelektronischen Verbindungen Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 , sowie die höheren Homologen von Sc_3FeC_4 , Sc_3RuC_4 und Sc_3OsC_4 erhärtet. In allen vier Verbindungen kommt es entweder knapp unterhalb der Raumtemperatur zu strukturellen Phasenübergängen, oder sie liegen bereits in einer vom Sc_3TC_4 -Strukturtyp abweichenden „Tiefemperaturstruktur“ vor.^[119,120] Nur Sc_3NiC_4 weicht davon ab und zeigt bislang keinerlei Indizien für einen solchen Phasenübergang. Auch die physikalischen Eigenschaften in Sc_3FeC_4 weisen lediglich Anomalien auf, die auf das Auftreten einer CDW, nicht jedoch eines strukturellen Phasenübergangs hindeuten.

Wie in Abbildung 59 gut zu sehen ist, weisen die bekannten Tiefemperatur-Strukturen von Sc_3RuC_4 und Sc_3OsC_4 gegenüber Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 charakteristische Unterschiede auf.^[119,120] Dabei ist die zugrunde liegende „Hochtemperaturstruktur“ mit dem Strukturtyp von Sc_3TC_4 ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) identisch.^[119,120] Dies lässt sich durch die verschiedenen Möglichkeiten des Abbaus von Symmetrie erklären, die ausgehend von der Raumgruppe $Immm$ im Sc_3TC_4 Strukturtyp vorliegen (siehe Abb. 59).

Hier liegt an der Position des Übergangsmetallatoms lokale mmm Punktsymmetrie vor, mit einer Spiegelebene (m_1) in der Ebene der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten sowie zwei Spiegelebenen senkrecht dazu (m_2 und m_3 ; siehe Abb. 59). Im Verlauf des Phasenübergangs werden zwei dieser Spiegelebenen abgebaut. In beiden Pfaden des Symmetrieabbaus ist m_1 betroffen, zudem je eine der beiden dazu senkrechten Spiegelebenen. So bleibt in **LT**- Sc_3RuC_4 und **LT**- Sc_3OsC_4 die Spiegelebene m_2 erhalten, in Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 die Ebene m_3 (siehe Abb. 59). In beiden Fällen ergibt sich für die Tiefemperaturstruktur dieselbe monokline Raumgruppe $C2/m$, die eine nicht-isomorphe Subgruppe von $Immm$ ist, allerdings können beide Strukturen bereits durch ihre Zellkonstanten unterschieden werden (siehe Abb. 59). In beiden Tiefemperaturmodifikationen wird das ursprüngliche Zellvolumen aufgrund des Symmetrieabbaus von $\approx 185 \text{ \AA}^3$ auf $\approx 370 \text{ \AA}^3$ verdoppelt.^[119,120]

Die genauen kristallographischen Details der Symmetriereduktion im Verlauf des Übergangs sind in Abbildung 59 schematisch als ein sogenannter Bärnighausen-Stammbaum dargestellt. Ausgehend von der Kristallstruktur in der Raumgruppe $Immm$ kommt es in beiden Fällen zuerst durch *translationsgleiche* Übergänge mit Indizes t_2 in die monoklinen Raumgruppen $I12/m1$ bzw. $I112/m$ zu einem Abbau von Symmetrie. Danach folgt ein *isomorpher* Übergang hin zu den Raumgruppen $A12/m1$ bzw. $B112/m$ mit einer entsprechenden Transformation der Einheitszelle. Nach dem Übergang zur konventionellen Aufstellung in die Raumgruppe $C12/m1$ erhält man die beiden voneinander leicht unterschiedlichen Tiefemperaturstrukturen.^[119,120]

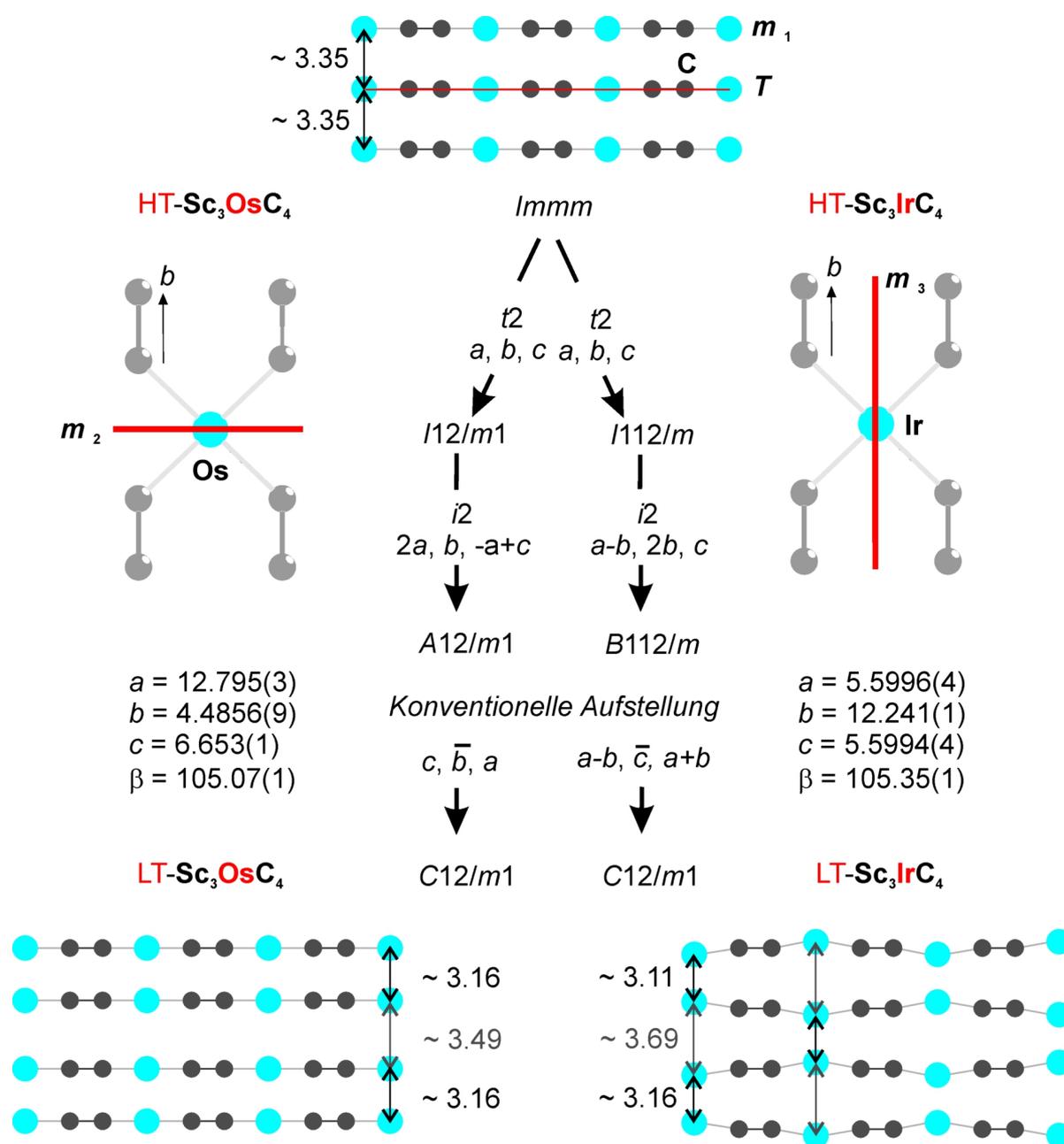


Abbildung 59: Gruppe-Untergruppe Beziehungen für den Abbau der Symmetrie in Sc_3OsC_4 und Sc_3IrC_4 (HT- Sc_3IrC_4 bislang noch nicht beobachtet) ausgehend von der Raumgruppe $Immm$ in die Raumgruppe $C2/m$. Dabei wird in beiden Fällen die Spiegelebene m_1 sowie eine der beiden anderen senkrecht dazu stehenden Ebenen (m_2 oder m_3) abgebaut, was zu zwei unterschiedlichen Variationsmustern der $T-T$ Abstände führt. Die Zellkonstanten bei konventioneller Aufstellung der Raumgruppen sowie die $T-T$ Abstände sind in Å angegeben, der monokline Winkel in $^\circ$.

Es zeigt sich, dass nur die Lagen der Übergangsmetalle von diesem Phasenübergang signifikant beeinflusst werden. Wie die Bindungslängen anzeigen sind weder die starken und kovalenten C–C Bindungen noch die Sc–C Interaktionen merklich betroffen, auch wenn aufgrund des Abbaus der Spiegelebenen nun je zwei kristallographisch unabhängige Kohlenstoffatome und drei bzw. vier kristallographisch unabhängige Scandiumatome in der Kristallstruktur vorliegen. Dies gilt auch für die partiell kovalenten T–C Bindungen.^[119,120] Betrachtet man jedoch die T–T Abstände zwischen den entlang der kristallographischen *a*-Achse (in der HT-Struktur) übereinander gestapelten $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten, so findet man in der Hochtemperaturstruktur immer einen mittleren Abstand von ≈ 3.35 Å, weitgehend unabhängig von der Wahl des Übergangsmetalls.^[119,120]

In den jeweiligen Tieftemperaturstrukturen ergeben sich jedoch zwei unterschiedliche Muster, nach welchen die T–T Abstände verändert werden. In den Gruppe 8 Verbindungen Sc_3RuC_4 und Sc_3OsC_4 kommt es zur Verschiebung der gesamten $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten gegeneinander, so dass sich, wie in Abbildung 59 gut sichtbar, paarweise entweder kurze (≈ 3.16 Å) oder lange (≈ 3.49 Å,) Abstände zwischen den Ketten ergeben, die für sich genommen weitgehend ungestört sind. In Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 hingegen beobachtet man eine paarweise Verschiebung der Übergangsmetallatome ober- bzw. unterhalb der Kettenebene so dass sich zwischen zwei benachbarten Ketten alternierend lange (≈ 3.69 Å) und kurze (≈ 3.11 Å) T–T Abstände ergeben. Damit einhergehend kommt es zu einer Störung der zuvor planaren quasi-eindimensionalen $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten hin zu einer leicht Zick-Zack-artigen Substruktur.^[119,120]

Eine zu Sc_3IrC_4 vergleichbare Tieftemperaturstruktur wird demzufolge auch für Sc_3CoC_4 unterhalb des Phasenübergangs bei ≈ 70 K erwartet. Dafür spricht auch die ähnliche Signatur, durch welche die Phasenübergänge in Sc_3RuC_4 und Sc_3CoC_4 in deren physikalischen Eigenschaften angezeigt werden, wie in Abbildung 60 gut zu sehen ist. So sind in Sc_3RuC_4 geringfügig unterhalb der kristallographisch und durch Differential Scanning Calometrie bestimmten Übergangstemperatur von 223 K in den $\rho(T)$ - und $\chi(T)$ -Kurven Anomalien zu erkennen.^[120] Allerdings sind diese schwächer ausgeprägt als in Sc_3CoC_4 . Deutlich sichtbar ist der Übergang jedoch in der spezifischen Wärme und äußert sich in der $C(T)/T$ -Kurve durch ein lokales Maximum, ebenfalls knapp unterhalb von 223 K. Nach Abzug des Phononenbeitrags, der erneut durch ein einfaches Debye-Einstein Modell beschrieben wurde, verbleibt in der Differenzkurve $\Delta C(T)/T$ eine klare Anomalie bei (≈ 215 K). Diese ist zudem im Hinblick sowohl auf ihren energetischen Beitrag (≈ 25 mJ/mol K²) als auch der Änderung der Entropie während des Übergangs $\Delta S(T)$ (≈ 1 J/mol K) gut mit den Beobachtungen im Falle von Sc_3CoC_4 vergleichbar.

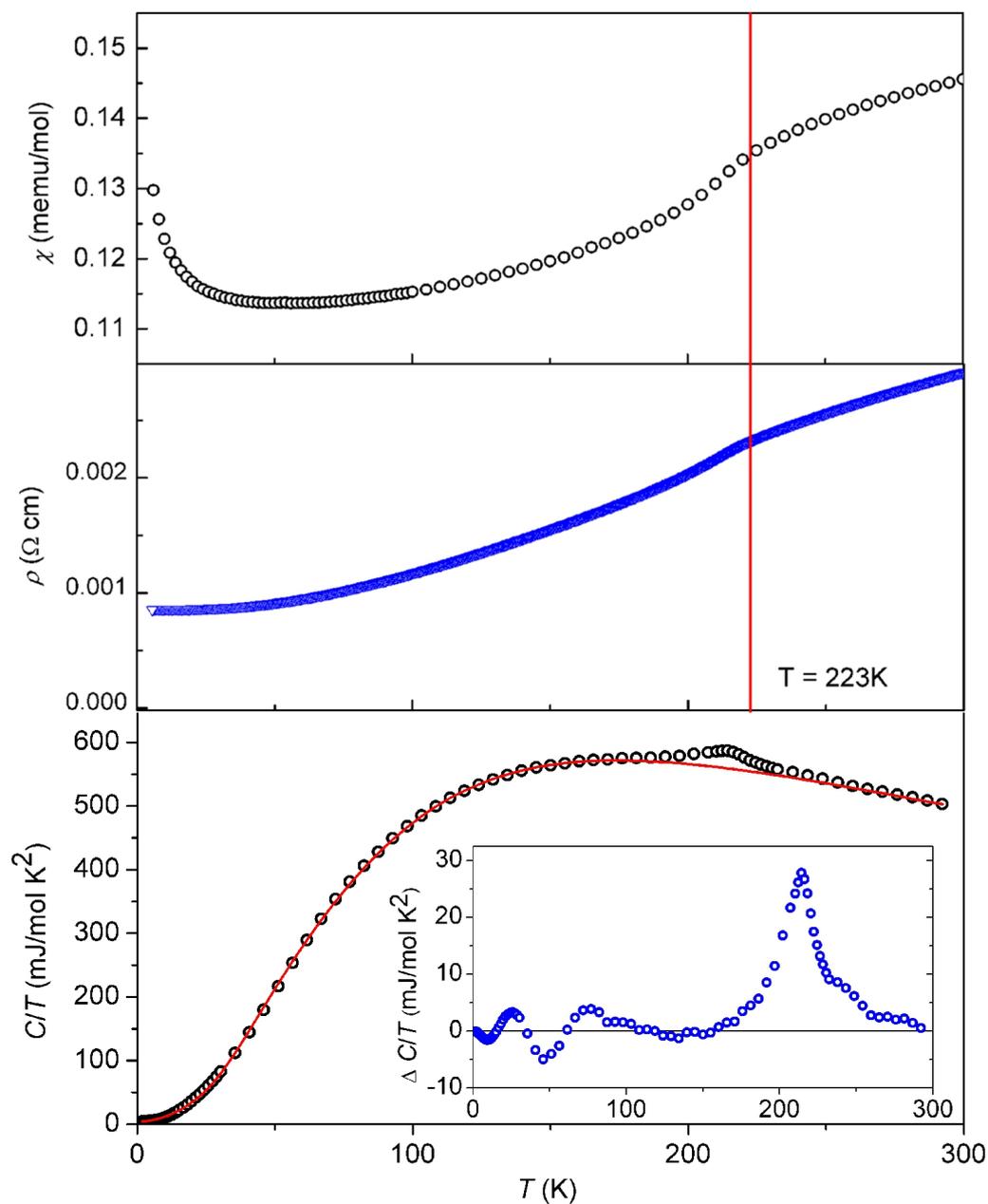


Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$, des spezifischen Widerstands $\rho(T)$ und von $C(T)/T$ in Sc_3RuC_4 . Die rote Linie ist ein Fit des Phononenbeitrags durch ein einfaches Debye-Einstein Modell (siehe Text S. 90). Im Einschub ist die Differenz $\Delta C(T)/T$ dargestellt.

Ein weiterer Hinweis auf einen strukturellen Phasenübergang bei ≈ 70 K in Sc_3CoC_4 ergibt sich durch Röntgen-Pulverdiffraktionsstudien. Diese Experimente wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Dirk Johrendt (LMU München) durchgeführt. Wie in Abbildung 61, die einen Ausschnitt aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von Sc_3CoC_4 in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, zu erkennen ist, ergeben sich auf den ersten Blick keine wesentlichen Änderungen durch den vermuteten Phasenübergang.

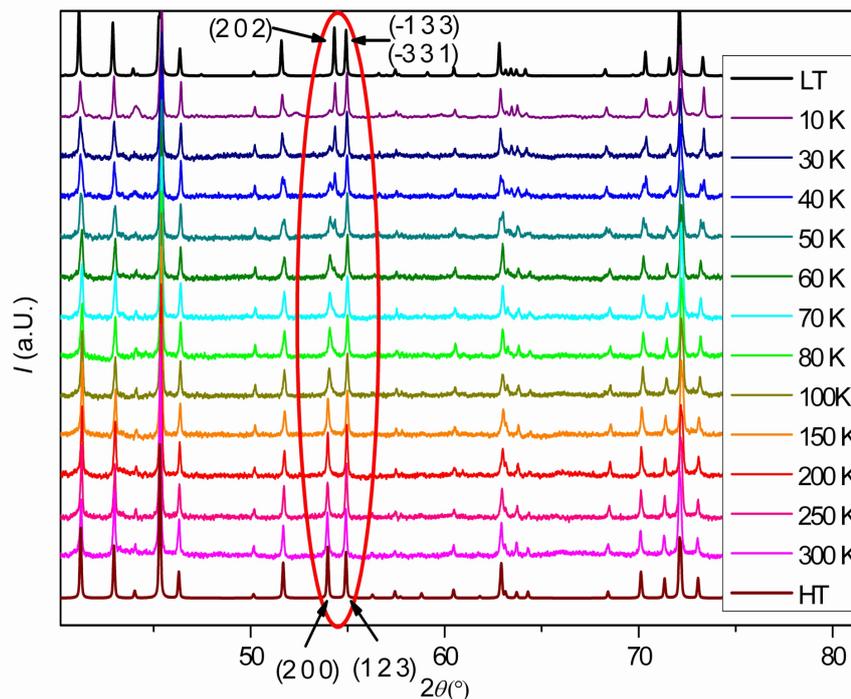


Abbildung 61: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Sc_3CoC_4 in Abhängigkeit von der Temperatur. Bestimmt mit einer Guinier Camera G670 der Firma Huber ($\lambda = 1.54056$ Å); in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Dirk Johrendt, LMU München. HT und LT bezeichnen die unter Verwendung der Hoch- bzw. Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 simulierten Diffraktogramme. Die Miller-Indizes ausgewählter Reflexe sind angegeben.

Die simulierten Diffraktogramme (HT bzw. LT in Abb. 61) wurden auf Basis der Struktur von Sc_3CoC_4 bei 300 K sowie einer Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 (LT- Sc_3CoC_4) erstellt. Letztere entspricht der Kristallstruktur von Sc_3IrC_4 . Die Diffraktogramme weisen nur subtile Unterschiede auf, da die wesentliche Änderung dieses strukturellen Übergangs auf einer kleinen Versetzung der Cobaltatome beruht. Lediglich bei genauerer Betrachtung der Region um 54° (in Abb. 61 rot markiert) ist eine subtile Änderung im Bereich des (2 0 0)-Reflexes (HT-Struktur) [(2 0 2)-Reflexe in der (LT-Struktur)] zu sehen, dessen Position bei sinkender Temperatur leicht zu größeren Beugungswinkeln verschoben wird.

Da sich die Röntgen-Pulverdiffraktionstudien als nicht aussagekräftig genug heraus stellen, um einen strukturellen Phasenübergang bei ≈ 70 K in Sc_3CoC_4 sowie die genaue Art der potentiellen Tieftemperaturstruktur zweifelsfrei zu bestätigen, wurden auch Neutronen-Pulverdiffraktionsexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen bei variablen Temperaturen sind in Abbildung 62 dargestellt, wiederum zusammen mit simulierten Diffraktogrammen der Hoch- und Tieftemperaturstruktur (HT bzw. LT).

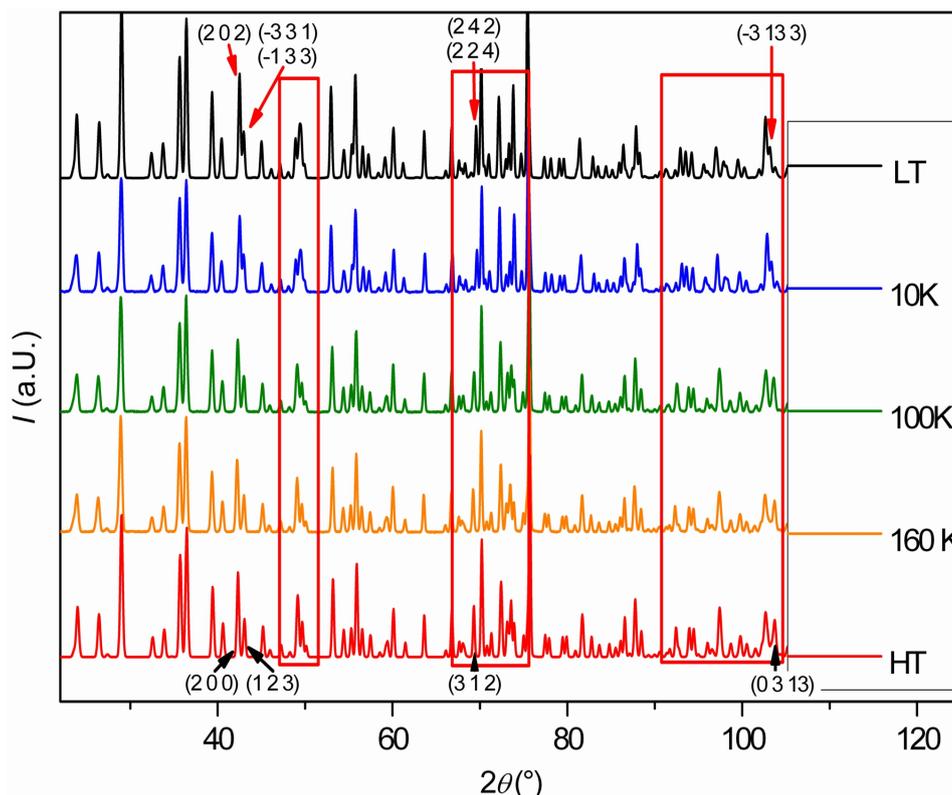


Abbildung 62: Neutronen-Pulverdiffraktogramme von **6** in Abhängigkeit von der Temperatur. Bestimmt mit thermischen Neutronen ($\lambda = 1.225$ Å) auf dem Pulverdiffraktometer 3T2 am LLB-Orphée Reaktor (Saclay, Frankreich) in Kooperation mit Dr. Florence Porcher. HT und LT bezeichnen die, unter Verwendung der Hoch- bzw. Tieftemperaturstruktur von **6** simulierten Diffraktogramme. Die Miller-Indizes ausgewählter Reflexe sind angegeben^[49]

Hier zeigen sich keinerlei Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen bei 160 K (oberhalb der ersten Anomalie in den $\chi(T)$ - und $C(T)/T$ -Kurven bei ≈ 140 K) und 100 K (zwischen den beiden Anomalien in den $\chi(T)$ - und $C(T)/T$ -Kurven, die beide sehr gut dem simulierten HT-Diffraktogramm entsprechen). Das Diffraktogramm bei 10 K jedoch unterscheidet sich recht deutlich von den anderen beiden und weist eine gute Übereinstimmung mit dem LT-Diffraktogramm auf. Die deutlichsten Unterschiede zwischen beiden Strukturen werden durch die roten Markierungen in Abbildung 62 deutlich gemacht.

Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen strukturellen Phasenübergang bei einer Temperatur zwischen 100 K und 10 K. Die bei ≈ 140 K beobachtete Anomalie hingegen geht nicht mit signifikanten Änderungen der (nuklearen) Kristallstruktur einher, passend zur Einstufung als Ladungsdichtewelle. Um den genauen Typ der möglichen Tieftemperaturstruktur zu verifizieren, wurde eine Rietveld-Verfeinerung gegen die Daten, die bei 10 K auf dem 3T2-Diffraktometer mit thermischen Neutronen gesammelt wurden, durchgeführt. Dabei wurde wiederum ein auf der Sc_3IrC_4 Struktur basierendes Modell der Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 (LT- Sc_3CoC_4) angenommen.^[49]

Abbildung 63 zeigt das Ergebnis dieser Verfeinerung. Zuerst ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Diffraktogrammen festzustellen, ein deutliches Indiz für das Vorliegen des LT- Sc_3CoC_4 -Strukturtyps bei 10 K. Ferner werden außer den so vorhergesagten nuklearen Bragg-Reflexen keinerlei weitere Reflexe beobachtet, insbesondere keine, die einer möglichen magnetischen Überstruktur zuzuordnen wären. Dies ließ sich auch durch Pulverdiffraktionsstudien mit kalten Neutronen am G41-Diffraktometer am LLB-Orphée Reaktor bestätigen.^[49]

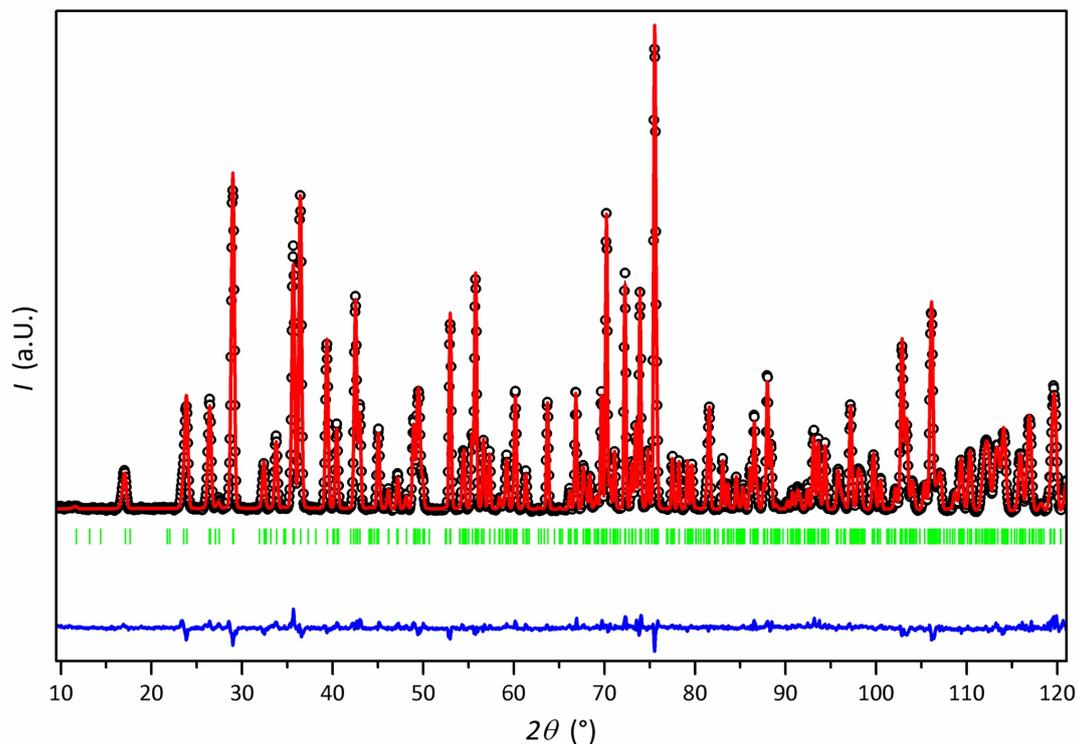


Abbildung 63: Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung gegen die Daten die bei 10 K an einer Sc_3CoC_4 -Pulverprobe aus dem 3T2-Diffraktometer gemessen wurden. Experimentell bestimmte Datenpunkte sind rot eingezeichnet, berechnete in schwarz, die Differenz aus beiden in blau. Die Position aller Bragg-Reflexe von LT- Sc_3CoC_4 ist in grün markiert.^[49]

Allerdings lässt sich auch zeigen, dass eine nur unwesentlich schlechtere Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Diffraktogrammen erzielt wird, wenn eine Rietveldverfeinerung mit dem Hochtemperatur-Strukturtyp durchgeführt wird, sofern die orthorhombische Elementarzelle relaxiert wird. Dies ist möglich, da sich die Diffraktogramme der Hoch- und Tieftemperatur-Strukturtypen nur wenig unterscheiden, wie in Abbildung 62 gut zu sehen ist. Daher kann das Ergebnis der in Abbildung 63 gezeigten Rietveld-Verfeinerung zwar als starkes Indiz auf das Vorliegen des LT- Sc_3CoC_4 -Strukturtyps bei 10 K angesehen werden, nicht aber als ein zweifelsfreier Beweis.

Röntgen-Diffraktionsexperimente an Einkristallen hingegen erwiesen sich als geeignet, um diese Frage zu klären. Es wurde zunächst ein Experiment bei 9 K unter Verwendung eines ARS-4K Kryostaten (Firma *Advanced Research System Inc.*) durchgeführt, der auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Huber montiert wurde. So konnte das Vorliegen der vermuteten Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 bestätigt werden.^[47] Die Einkristalle von Sc_3CoC_4 , welche aus den bereits beschriebenen Nadeln (siehe Abb. 30) gewonnen wurden, erwiesen sich jedoch als nicht groß genug, um mit dem verwendeten Aufbau eine ausreichende Streukraft zur Verfügung zu stellen. Da die zu erwartenden zusätzlichen Bragg-Reflexe, die durch den strukturellen Phasenübergang hervorgerufen werden, von niedriger Intensität sind²⁷, konnte nur eine ausreichende Datenqualität erzielt werden.

Daher wurde ein zweites Experiment durchgeführt, diesmal unter Verwendung eines neuen Diffraktometers am Lehrstuhl CPM, dessen herausragende Charakteristik die Benutzung einer Ag- $I\mu\text{S}$ Microfocus-Röntgenquelle mit Silber als Anodenmaterial ist. Die Details dieses Diffraktometers werden in Kapitel 5.4 noch eingehender beschrieben. Die Flußdichten des feinen Ag- $I\mu\text{S}$ Röntgenstrahls (FWHM $\approx 100\mu\text{m}$, dies entspricht circa der maximalen Kristallabmessung) und des Strahls, der von der FR 591 Drehanode der Firma Bruker (MoK_α Strahlung; $\lambda=0.71073\text{ \AA}$) des im ersten Experiment verwendeten Aufbaus erzeugt wurde, sind dabei größenordnungsmässig vergleichbar. Zur Kühlung des Kristalls auf $\approx 8\text{ K}$ wurde ein Helijet der Firma Oxford Diffraction verwendet.

Dieser ermöglicht bei der Verwendung eines 100 l Dewars als Speicher des flüssigen Heliums eine maximale Messdauer von ≈ 30 Stunden, ohne dass parasitäre Bragg-Reflexe, wie bei Verwendung des Displex-Kryostaten durch das polykristalline Beryllium, erzeugt werden. Die limitierte Messdauer im Vergleich zum Aufbau des ersten Experiments wird durch die Verwendung der AgK_α -Strahlung und damit der höheren möglichen Auflösung bei gleicher Gerätekonfiguration, der hohen Flußdichte des Strahls sowie der Verwendung eines CCD-Detektors anstelle einer Imaging-Plate mehr als kompensiert.

²⁷ Wie anhand der Ergebnisse der Pulverdiffraktionsstudien gut zu sehen ist.

In beiden Experimenten konnte nach der Rekonstruktion des reziproken Raums aus den gewonnenen Daten, in Abbildung 64 für das zweite Experiment (Ag-I μ S) am Beispiel der $h0l$ -Ebene (LT-Struktur) gezeigt, neben den Bragg-Reflexen, die aufgrund der orthorhombischen Hochtemperatur-Elementarzelle erwartet werden (in Abb. 64 mit blauen Kreisen markiert), zusätzliche Bragg-Reflexe gefunden werden.

Je eine Hälfte dieser Reflexe (in Abbildung 64 mit roten oder grünen Kreisen markiert) lässt sich zusammen mit den HT-Struktur Reflexen mit einer monoklinen Zelle indizieren ($a = 5.5319(5) \text{ \AA}$, $b = 12.0109(2) \text{ \AA}$, $c = 5.5322(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.8046(9)^\circ$, $C 2/m$), die der Sc_3IrC_4 Struktur entspricht.^[49,119] Die Präsenz der anderen Superstrukturreflexe ist ein klares Indiz auf eine Verzwilligung des Einkristalls beim Durchlaufen des strukturellen Phasenübergangs. Die beiden beobachteten Domänen sind dabei durch das Zwillingsgesetz ($h \rightarrow l$; $k \rightarrow -k$; $l \rightarrow h$) miteinander verbunden.

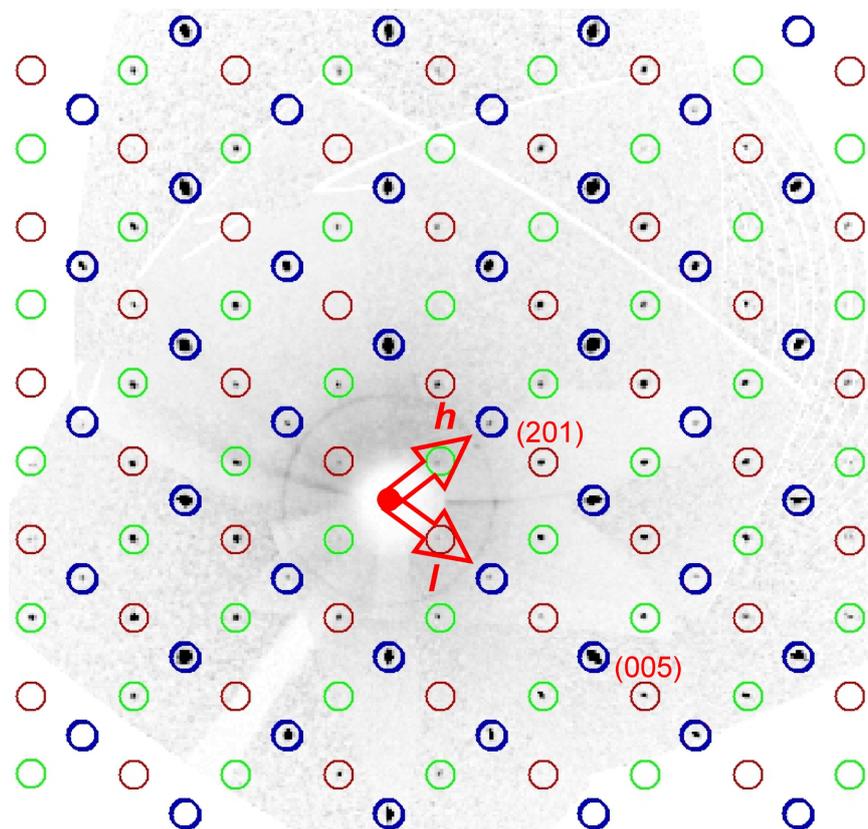


Abbildung 64: $h0l$ -Ebene (LT-Struktur) des reziproken Raums des Experiments mit der Ag-I μ S Quelle. In rot sind alle Reflexe markiert, die zu Domäne 1 gehören (zudem sind auch die reziproken Achsen sowie die Indizes ausgewählter Überstrukturreflexe für diese Domäne angegeben), in grün alle Reflexe von Domäne 2, in blau alle diejenigen, die zu beiden Domänen gehören. Letztere sind auch diejenigen Reflexe, die auch in der Hochtemperaturstruktur vorzufinden sind.

Eine solche pseudo-merohedrische Verzwilligung ist aufgrund des translationsgleichen Symmetrieabbaus im Verlauf des Übergangs von der Raumgruppe $Immm$ zur Untergruppe $C12/m1$ möglich (siehe Abb. 59) und wurde im Verlauf der Datenreduktion und der Strukturverfeinerung berücksichtigt.^[47,49,119] Diese systematische Verzwilligung ist auch der Grund dafür, weshalb eine experimentelle Ladungsdichtestudie der Tieftemperaturmodifikation von Sc_3CoC_4 nicht durchgeführt wurde. Dafür wäre es unerlässlich, das genaue Verhältnis der Volumina der beiden Domänen zu bestimmen, um die Intensität der überlappenden Reflexe mit der entsprechenden Präzision aufzuteilen.

Zwar wurde pseudo-merohedrische Verzwilligung durch einen entsprechenden Parameter während der Strukturverfeinerung berücksichtigt, dieser konnte jedoch nur anhand der nicht überlappenden Reflexe bestimmt werden, welche aber von eher niedriger Intensität sind. Daher ist das Volumenverhältnis nicht hinreichend genau genug bestimmbar, um eine experimentelle Ladungsdichtestudie der Tieftemperaturmodifikation durchzuführen. Die Genauigkeit reicht aber für eine Bestimmung der Kristallstruktur aus. Aus diesem Grund konnte bislang auch keine experimentelle Ladungsdichtestudie an Sc_3RhC_4 oder Sc_3IrC_4 durchgeführt werden, da in diesen Fällen bereits bei Raumtemperatur die mit der Tieftemperatur-Modifikation einhergehende Verzwilligung vorliegt.^[119]

Zur Erhöhung der Verlässlichkeit wurden bei der Erstellung des finalen Strukturmodells der Tieftemperatur-Modifikation von Sc_3CoC_4 nicht nur die Daten des zweiten Röntgenbeugungsexperiments verwendet, sondern auch die bereits zuvor diskutierten Ergebnisse der Neutronenbeugungsstudie am 3T2-Diffraktometer.^[49] Eine kombinierte Verfeinerung des finalen Strukturmodells gegen beide Datensätze wurde mit dem Programm JANA2006 durchgeführt, für Details siehe Kapitel 6.8.^[49,152] Auf diese Weise lassen sich die jeweiligen Vorzüge von Pulver- und Einkristalldiffraktionsstudien kombinieren.

So lassen sich durch eine Rietveldverfeinerung gegen die Daten aus einer Pulverdiffraktionsstudie die Zellparameter akkurater bestimmen, zudem spielt in diesem Fall die pseudo-merohedrische Verzwilligung der Kristallite keine Rolle. (Röntgen-)Einkristalldiffraktionsstudien sind hingegen zum Beispiel bei der Bestimmung der Raumgruppe hilfreicher, außerdem sind die Braggreflexe dreidimensional aufgelöst. Deshalb kann eine deutlich größere Zahl an unabhängigen, nicht-überlappenden Reflexen als bei Pulverbeugungsstudien bestimmt werden. Somit erzielt man ein gutes Reflex zu Parameter Verhältnis für eine stabile Least-Squares Verfeinerung. Zudem konnte aufgrund der Verwendung von $\text{Ag}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung auch innerhalb der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit ein hochaufgelöster Datensatz ($\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) mit nahezu 100 % Vollständigkeit bestimmt werden.

Auf diese Weise konnte ein zufriedenstellendes Strukturmodell der Tieftemperaturmodifikation von Sc_3CoC_4 bei 9(3) K erstellt werden, das als Kugel-Stab Modell in Abbildung 65 dargestellt ist. Wie bereits zuvor vermutet, teilt es viele Charakteristika mit dem schon diskutierten Sc_3IrC_4 Strukturtyp. Im Speziellen ist auch in LT- Sc_3CoC_4 eine Versetzung der Cobaltatome über bzw. unter die Ebene der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten zu erkennen. Daraus ergeben sich, wie auch in Sc_3IrC_4 , paarweise kürzere und längere Co–Co Abstände zwischen zwei in der kristallographischen a Richtung (der HT-Struktur) übereinander liegenden $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten, in Abbildung 65 durch rote und blaue Doppelpfeile angedeutet. Während in der Hochtemperatur-Struktur der Co–Co Abstand zwischen zwei übereinander liegenden Ketten stets $3.394(1)$ Å beträgt, ergeben sich bei 9 K individuelle Co–Co Abstände von $3.1556(1)$ Å bzw. $3.5948(2)$ Å.

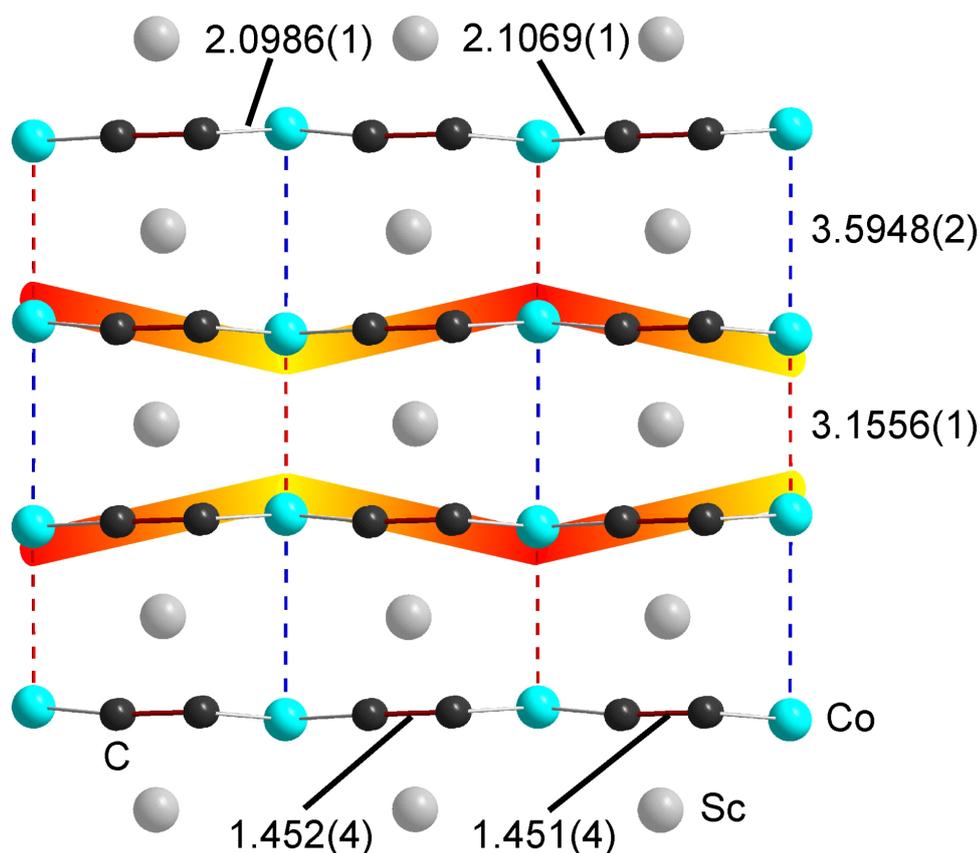


Abbildung 65: Kugel-Stab Modell der Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 bei 9 K. Blickrichtung senkrecht zur Ebene der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten, entlang der kristallographischen b -Achse. Die abwechselnd kurzen und langen Co–Co Abstände sind in Å angegeben und durch gestrichelte rote und blaue Linien markiert.

Diese T - T Abstände sind gut mit denen im Sc_3IrC_4 Strukturtyp vergleichbar. Entsprechend ergibt sich auch in $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ ein Zick-Zack Muster der $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten, das in der Seitenansicht in Abbildung 65 hervorgehoben wird. Abgesehen von diesem charakteristischen Strukturmotiv ergeben sich nur geringfügige Änderungen. So erlaubt der Symmetrieabbau von zwei Spiegelebenen (die Position der verbliebenen Spiegelebene ist in Abb. 65 gekennzeichnet) zwar nun je zwei unterschiedliche C-C und T-C Bindungslängen in den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit erweisen sich diese als jeweils nahezu identisch. Zudem unterscheiden sich die C-C Bindungslängen mit $\approx 1.4506 \text{ \AA}$ auch nicht signifikant von denen in der Hochtemperaturphase ($1.4537(4) \text{ \AA}$), wie für ausgeprägte kovalente Bindungen auch zu erwarten ist. Dies gilt aber auch für die deutlich schwächeren, eher ionischen geprägten Sc-C Interaktionen. Die Co-C Bindungen sind hingegen in $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ mit $2.0986(1) \text{ \AA}$ bzw. $2.1069(1) \text{ \AA}$ geringfügig gegenüber $\text{HT-Sc}_3\text{CoC}_4$ elongiert ($2.0923(3) \text{ \AA}$).^[49]

Durch die Diffraktionsexperimente konnte somit gezeigt werden, dass Sc_3CoC_4 bei einer Temperatur von $\approx 10 \text{ K}$ in einer Tieftemperaturmodifikation vorliegt. Die genaue Übergangstemperatur konnte auf diese Weise bis jetzt aber noch nicht genau bestimmt werden. Aufgrund der Anomalien in den $\chi(T)$ -, $\rho(T)$ - und speziell den $C(T)/T$ -Messkurven ist zu vermuten, dass diese bei $\approx 70 \text{ K}$ liegt, was auch durch die Neutronen-Beugungsexperimente bei verschiedenen Temperaturen (siehe Abb. 62) nahe gelegt wird. Temperaturabhängige Einkristall-Diffraktionsexperimente mit Neutronen und Röntgenstrahlung mit einer anschließenden genauen Inspektion des Reziproken Raums sollten trotz der zu erwartenden geringen Intensität der Überstrukturreflexe einen deutlicheren Hinweis auf die genaue Übergangstemperatur geben. Auf diese Weise könnte in Zukunft auch die genaue Natur der zweiten Anomalie bei $\approx 140 \text{ K}$ aufgeklärt werden, die bislang tentativ als Ladungsdichtewelle charakterisiert wurde.

Da sich aufgrund der pseudo-merohedrischen Verzwilligung eine experimentelle Ladungsdichtestudie der Tieftemperaturmodifikation als nicht durchführbar erwies, konnten deren elektronische und phononische Eigenschaften nur durch periodische DFT-Rechnungen genauer untersucht werden. Dies geschah in Kooperation mit Dr. Georg Eickerling und die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits in Teilen veröffentlicht.^[49] Auf diese Weise ist ein Vergleich zwischen den elektronischen Strukturen der Hoch- und Tieftemperaturphase von Sc_3CoC_4 möglich. Durch eine Gegenüberstellung mit Sc_3FeC_4 , welches im untersuchten Temperaturbereich, wie gezeigt, keinen strukturellen Phasenübergang durchläuft, lassen sich die Kontrollparameter, welche über die An- oder Abwesenheit des Phasenübergangs entscheiden, spezifizieren.

Grundsätzlich lässt sich die herausragende Veränderung der Kristallstruktur von Sc_3CoC_4 beim Durchlaufen des Phasenübergangs als Peierls-Verzerrung der bei Raumtemperatur äquidistanten $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Ketten ansehen.^[153] Wie in Abbildung 65 sehr gut zu erkennen ist, bilden sich in der Tieftemperaturstruktur alternierende kurze und lange Co-Co Abstände aus, in enger Analogie zur eindimensionalen Wasserstoffkette.^[153] Auch dieses theoretische Beispiel durchläuft eine Peierls-Verzerrung, welche in alternierenden kurzen und langen H-H Abständen resultiert. Entsprechend sind in beiden Fällen die Auswirkungen der Verzerrung auf die Bandstruktur vergleichbar.

Dies zeigt sich besonders deutlich bei einer Analyse der Beiträge der d_z^2 und p_z -artigen Zustände²⁸ zu den Bändern entlang eines k -Pfades im Reziproken Raum, der parallel zu den $T \cdots T$ -Ketten verläuft.^[49] Wie in Abbildung 66 schematisch dargestellt, liegt das Band zu dem die nichtbindenden d_z^2 -artigen elektronischen Zuständen beitragen in Sc_3FeC_4 oberhalb der Fermienergie E_F . Diese Zustände bleiben daher unbesetzt und sind von den bindenden Zuständen durch eine Energielücke getrennt. Im Gegensatz dazu führt die erhöhte Valenzelektronenzahl in $\text{HT-Sc}_3\text{CoC}_4$ dazu, dass die nichtbindenden d_z^2 -artigen Zustände mit ≈ 0.4 Elektronen teilweise besetzt sind.^[49]

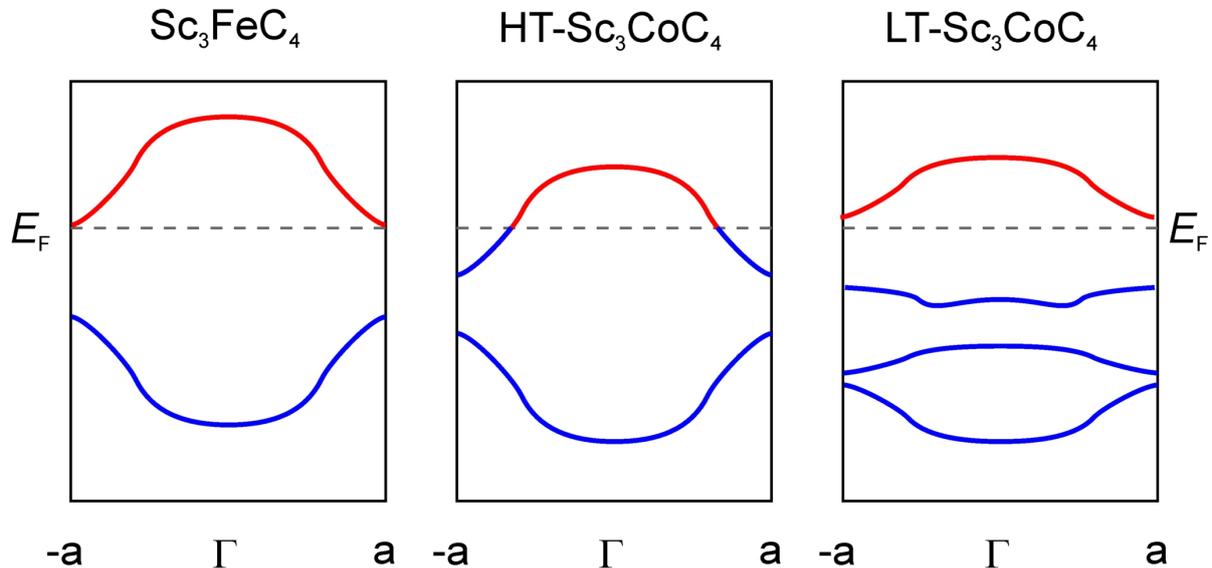


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Beitrags der d_z^2 -artigen Zustände zur Bandstruktur von Sc_3FeC_4 , $\text{HT-Sc}_3\text{CoC}_4$ und $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ entlang eines k -Pfades im Reziproken Raum welcher parallel zu den $T \cdots T$ -Ketten verläuft. Besetzte Zustände unterhalb von E_F sind blau dargestellt, unbesetzte Zustände oberhalb von E_F in rot^[49]

²⁸ Die z -Richtung verläuft dabei senkrecht zu den $T(\text{C}_2)_2$ -Ketten.

Damit sind wie in der eindimensionalen Wasserstoffkette die elektronischen Voraussetzungen für eine Peierls-Verzerrung gegeben. Beim dem durch diese Verzerrung initiierten Übergang hin zu $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ bildet sich entsprechend eine Energielücke um die Fermienergie E_F aus. Dabei spaltet sich das teilweise besetzte Band der nichtbindenden d_z^2 -artigen Zustände auf. So bildet sich ein besetztes Band der bindenden Zustände und ein unbesetztes Band der nichtbindenden Zustände. Dies ist mit der Situation ähnlich wie im Fall der eindimensionalen Wasserstoffkette. Zudem bilden sich aus dem energetisch tieferliegenden Band ebenfalls zwei Bänder, welche beide vollständig besetzt sind.^[49] Diese Verdoppelung ist in Übereinstimmung mit der kristallographisch nachgewiesenen Verdoppelung des Volumens der Einheitszelle, und kann, wie zum Beispiel von Roald Hoffmann gezeigt, als „Rück-Faltung“ (engl.: „*folding back*“) der betrachteten Bänder in der halb so großen Brillouin-Zone verstanden werden.^[154,155]

Damit ähneln sich die elektronische Strukturen von $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ und Sc_3FeC_4 , denn in beiden Fällen befinden sich die nichtbindenden d_z^2 -artigen Zuständen komplett oberhalb der Fermienergie. Dies scheint die tiefere Ursache dafür zu sein, dass nur $\text{HT-Sc}_3\text{CoC}_4$, nicht aber Sc_3FeC_4 eine Peierls-Verzerrung durchläuft, da nur in ersterem die elektronischen Voraussetzungen dafür gegeben sind.^[49] Dies wird auch durch die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der festen Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ untermauert, welche bereits im Abschnitt 5.2 vorgestellt wurde. Hier zeigt sich klar, dass für Substitutionsgrade $x > 0.3$ weder Indizien für das Auftreten von Supraleitung im betrachteten Temperaturbereich erkennbar sind, noch für einen strukturellen Phasenübergang.

Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem Befund, dass in $\text{HT-Sc}_3\text{CoC}_4$ das Leitungsband mit ≈ 0.4 Elektronen besetzt ist.^[49] Somit führt eine Loch-Dotierung von Sc_3CoC_4 in der feste Lösung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ dazu, dass auch hier ab einem gewissen Punkt die die elektronischen Voraussetzungen für eine Peierls-Verzerrung nicht länger gegeben sind.^[49]

Damit ist die Valenzelektronenzahl ein Parameter, der das Auftreten des Phasenübergangs kontrolliert, der wiederum, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, eine unabdingbare Voraussetzung für die Beobachtung der supraleitenden Eigenschaften in $\text{LT-Sc}_3\text{CoC}_4$ ist.

5.4 Reproduzierbarkeit experimenteller Ladungsdichtestudien II

Bereits in Kapitel 3 wurde die Reproduzierbarkeit von topologischen Parametern und im Speziellen von atomaren Graphen bei der Durchführung von experimentellen Ladungsdichtestudien behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass selbst die relativ sensibel auf kleinen Änderungen im Multipolmodell oder der Datenqualität reagierenden atomaren Graphen verlässlich bestimmt werden können. Dies erlaubt eine Verknüpfung mit chemischen oder physikalischen Eigenschaften der betrachteten Modellsysteme. Allerdings wurde in Kapitel 3 ein metallorganisches Modellsystem untersucht. In Festkörperverbindungen wie Sc_3TC_4 jedoch liegen völlig andere Herausforderungen bei der Durchführung einer aussagekräftigen experimentellen Ladungsdichtestudie vor. So liegen in der Regel eher kleine Einkristalle vor ($< 100 \mu\text{m}$), während ein spezielles Augenmerk auf die Korrektur der meist erheblichen Absorptions- und Extinktionseffekte gelegt werden muss.

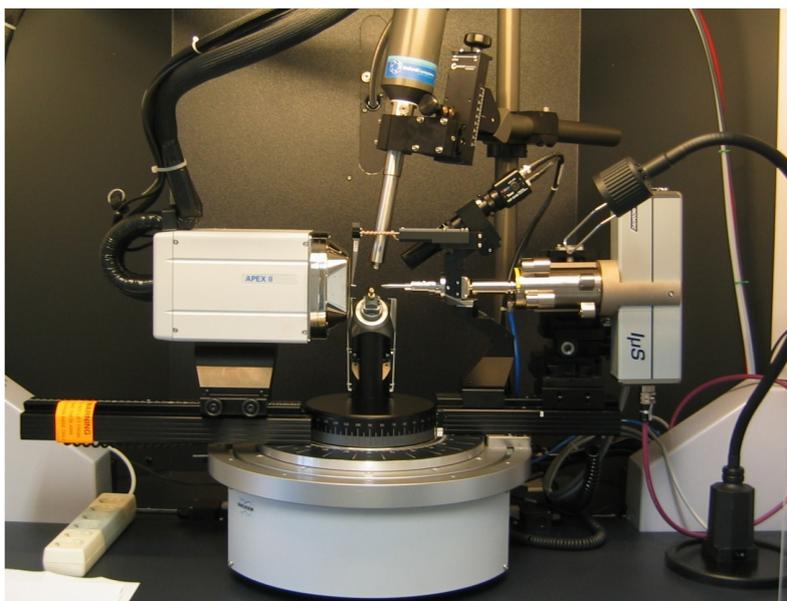


Abbildung 67: Ansicht des Ag-I μ S-Dreikreis-Diffraktometers am Lehrstuhl CPM

Speziell für hochaufgelöste Messungen mit diesem Anforderungsprofil steht am Lehrstuhl CPM seit November 2009 ein neues Dreikreis-Diffraktometer der Firma Bruker zur Verfügung, welches in Abbildung 67 dargestellt ist. Dieses Diffraktometer verwendet eine neuartige Quelle für Röntgenstrahlung, eine Microsource mit Silber als Anodenmaterial der Firma Inncoatec und bietet den großen Vorteil, eine mit konventionellen Drehanoden vergleichbare Strahlbrilliance zur Verfügung zu stellen, und dabei jedoch ähnlich wartungsarm und platzsparend wie eine *sealed-tube* Röntgenröhre zu sein.

Die hohe Brillianz wird durch einen stark kollimierten Elektronenstrahl in der Röhre in Kombination mit einer Montel-Spiegeloptik zur Monochromatisierung und Fokussierung der Röntgenstrahlung erzielt, wodurch ein sehr feiner Röntgenstrahl ($\approx 0,1 \text{ mm } \varnothing$) erzeugt wird. Dies ermöglicht Messungen an extrem kleinen Kristallen mit Kantenlängen von $< 50 \mu\text{m}$. Durch die Verwendung von Silber als Anodenmaterial und der dadurch im Vergleich zu Molybdän deutlich kürzeren Wellenlänge ($\lambda(\text{Ag-K}\alpha) = 0.56087 \text{ \AA}$) kann eine deutlich höhere Auflösung erzielt werden ($\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$). Der Vorteil davon ist in Abb. 68 illustriert, welche ein Beugungsbild des Sc_3CoC_4 -Referenzkristalls zeigt. Bei einem Kristall-Detektor Abstand $\Delta x = 40 \text{ mm}$ und einem Detektor Offset $2\theta = -34^\circ$ lässt sich der gesamte Auflösungsbereich bis $\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer einzigen Konfiguration des Geräts vermessen.

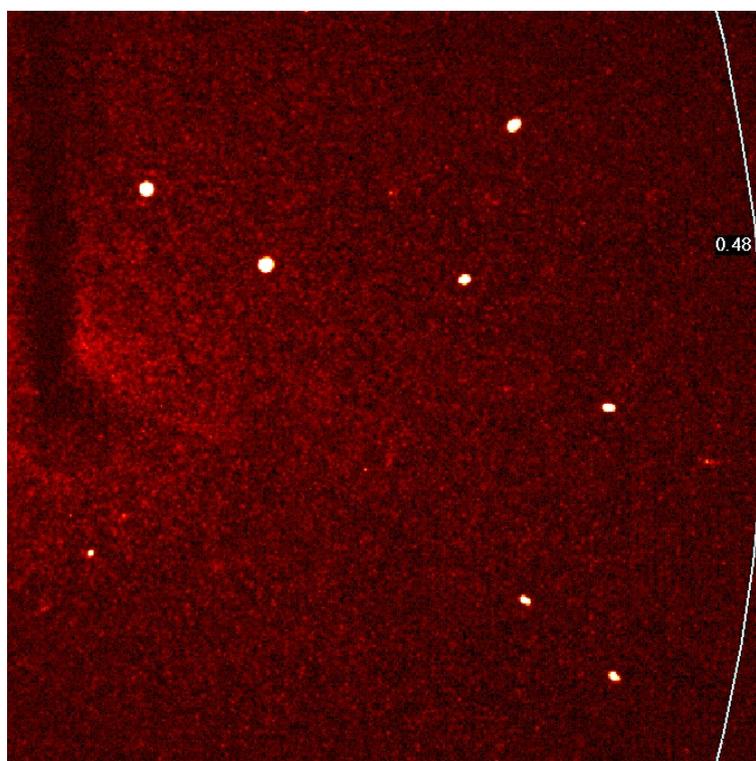


Abbildung 68: Beugungsbild des Sc_3CoC_4 -Referenzkristalls auf dem Ag- $I\mu\text{S}$ -Dreikreis-Diffraktometer bei einem Kristall-Detektor Abstand $\Delta x = 40 \text{ mm}$, einem Detektor Offset $2\theta = -34^\circ$, einem Rotationswinkel $\Delta\varphi = 0.5^\circ$ und einer Belichtungszeit von 20 Sekunden.

So konnte mit dem Ag- $I\mu\text{S}$ Aufbau anhand des Sc_3CoC_4 -Referenzkristalls innerhalb von nur 58 Stunden ein sehr hochwertiger Datensatz ($\sin \theta_{\text{max}}/\lambda = 1.388 \text{ \AA}^{-1}$, 23618 gemessene Reflexe, 1176 davon unabhängig, Redundanz 19.8, Vollständigkeit 100% $R_{\text{int}} = 0.0355$) bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu dauerte die Messung des Datensatzes für die bereits vor dieser Arbeit publizierte Ladungsdichtestudie an Sc_3CoC_4 auf einem CAD4-Diffraktometer mit einem Einzelzählrohr und Mo- K_α -Strahlung zwölf Tage ($\sin \theta_{max}/\lambda = 1.322 \text{ \AA}^{-1}$, 6755 gemessene Reflexe, 1013 davon unabhängig, Redundanz 6.67, Vollständigkeit 100% $R_{\text{int}} = 0.0321$).^[46]

Darüber hinaus werden bei der Verwendung von Ag- K_α -Strahlung die Auswirkung von Absorption und Extinktion gemindert, da diese Effekte mit abnehmender Wellenlänge systematisch kleiner werden. Diese Charakteristika zeigen klar, dass dieses Gerät gut für hochauflösende Messungen an Einkristallen von anorganischen Materialien geeignet ist, da diese, im Gegensatz zu vielen metallorganischen und organischen Verbindungen, auch ohne Kühlung bis zu sehr hohen Beugungswinkeln eine ausreichende Intensität der Bragg-Reflexe aufweisen (selbst bei kleinsten Kristallen), andererseits jedoch meist hohe durch Absorption und Extinktion charakterisiert sind.

Genau dies ist die Situation bei der Untersuchung von Sc_3CoC_4 . So liegt bei der Verwendung von Mo- K_α -Strahlung ein relativ hoher linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 9.83 \text{ mm}^{-1}$ vor, der bei Ag- K_α -Strahlung hingegen lediglich noch halb so groß ist $\mu = 5.02 \text{ mm}^{-1}$. Zudem weisen speziell die Einkristalle, unter anderem auch der Sc_3CoC_4 -Referenzkristall, welche sich äußerst einfach aus kristallinen Nadeln (siehe Abb. 30) gewinnen lassen, eine erhebliche Extinktionsproblematik auf. So wird die Intensität der starken Reflexe (2 0 0) und (0 2 0) selbst bei der Verwendung von Ag- K_α -Strahlung durch sekundäre Extinktion noch um mehr als 15% geschwächt.

Dennoch erweist sich Sc_3CoC_4 als gut geeignet zur Herstellung eines Referenzkristalls, um die Reproduzierbarkeit von experimentellen Ladungsdichtestudien, wie auch die Leistungsfähigkeit des Ag- $\text{I}\mu\text{S}$ -Aufbaus, zu testen. Die kristallinen Nadeln, welche sehr reproduzierbar bereits bei der Synthese entstehen, sind eine Quelle für hochqualitative, wenn auch kleine (Querschnittfläche $\approx 30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$) Einkristalle. Diese erweisen sich ferner von allen Sc_3TC_4 -Einkristallen am unempfindlichsten gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit.

Zudem deuten die Gütewerte der ursprünglichen drei CAD4-Messungen an Sc_3TC_4 -Einkristallen am Arbeitskreis von Prof. Dr. Pöttgen an der Universität Münster darauf hin, dass der Sc_3CoC_4 -Datensatz die höchste Qualität von allen drei aufwies. Somit ergibt sich hier der anspruchsvollste Test für die Leistungsfähigkeit des Ag- $\text{I}\mu\text{S}$ -Aufbaus. Schließlich ist Sc_3CoC_4 , als einzige Sc_3TC_4 -Verbindung in welcher es bei tiefen Temperaturen zum Auftreten von Supraleitung kommt, das interessanteste Modellsystem um die Reproduzierbarkeit des atomaren Graphen des Übergangsmetallatoms zu überprüfen.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des atomaren Graphen des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 und der Zuverlässigkeit des neuen Ag- $I\mu\text{S}$ -Diffraktometers wurden daher zwei neue Experimente durchgeführt. Der bereits zuvor am Arbeitskreis von Prof. Dr. Pöttgen an der Universität Münster mittels eines CAD4-Diffraktometers unter Verwendung von bei Mo- K_α -Strahlung vermessene Datensatz, der im Folgenden als **Experiment 1** bezeichnet wird, soll dabei als Referenz dienen.^[46] Anhand eines neuen Sc_3CoC_4 Einkristalls wurde zunächst eine vergleichbare Messung mithilfe des neuen Ag- $I\mu\text{S}$ -Diffraktometers am Lehrstuhl CPM an der Universität Augsburg durchgeführt, welche im Folgenden als **Experiment 2** bezeichnet wird. Zudem wurde mit dem identischen Einkristall in der gleichen Orientierung auf einem im Wesentlichen baugleichen Ag- $I\mu\text{S}$ -Diffraktometer am Arbeitskreis von Prof. Dr. Stalke an der Universität Göttingen eine dritte Messung durchgeführt, die im Folgenden als **Experiment 3** bezeichnet wird.

In den beiden letzten Fällen wurde zur besseren Vergleichbarkeit eine identische Messstrategie und der gleiche Datenreduktionsprozess gewählt. Die beiden Diffraktometer unterschieden sich lediglich durch ihren Detektortyp. Zwar wurde in beiden Fällen ein APEX2 CCD-Detektor verwendet, welcher aber im Falle von **Experiment 2** nicht speziell im Hinblick auf die verwendete Ag- K_α -Strahlung optimiert wurde, sondern der für die häufiger verwendete Mo- K_α -Strahlung. Nur im Falle von **Experiment 3** wurde ein Detektor verwendet, welcher laut Hersteller speziell für die Verwendung von Ag- K_α -Strahlung angepasst wurde.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Detektortypen ist die höhere Quanteneffizienz der angepassten Version. Dies wird durch eine dickere Konversionsschicht erreicht, welche Röntgenquanten in sichtbares Licht umwandelt, welches vom CCD-Chip detektiert wird. Diese Erhöhung der Quanteneffizienz wird andererseits durch eine unerwünschte Verbreiterung der Reflexprofile erkauft.

Dennoch lassen sich mithilfe beider experimenteller Aufbauten sehr gute Resultate erzielen. Die sehr gute Datenqualität wird hierbei zum Beispiel durch den in allen drei Fällen sehr niedrigen internen Mittelungswert R_{int} angezeigt (Exp. 1: 0.0321; Exp. 2: 0.0355; Exp. 3: 0.0268;). Aber auch die in allen drei Fällen sehr flache Restelektronendichteverteilung $\Delta\rho$ nach der Multipolmodellierung ($\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{min}}$; Exp. 1: -0.246/+0.286, Exp. 2: -0.207/+0.219, Exp. 3: -0.195/+0.147 e/Å³) ist ein klares Zeichen dafür, dass die beiden Ag- $I\mu\text{S}$ -Datensätze von mindesten ebenso guter Qualität sind wie der Referenzdatensatz. Neben der identischen Messstrategie und Datenreduktion in Exp. 2 und Exp. 3 wurde dabei zur Vergleichbarkeit der Resultate in allen drei Fällen eine weitgehend identische Verfeinerungsstrategie angewandt (für Details siehe Abschnitt 6.7).

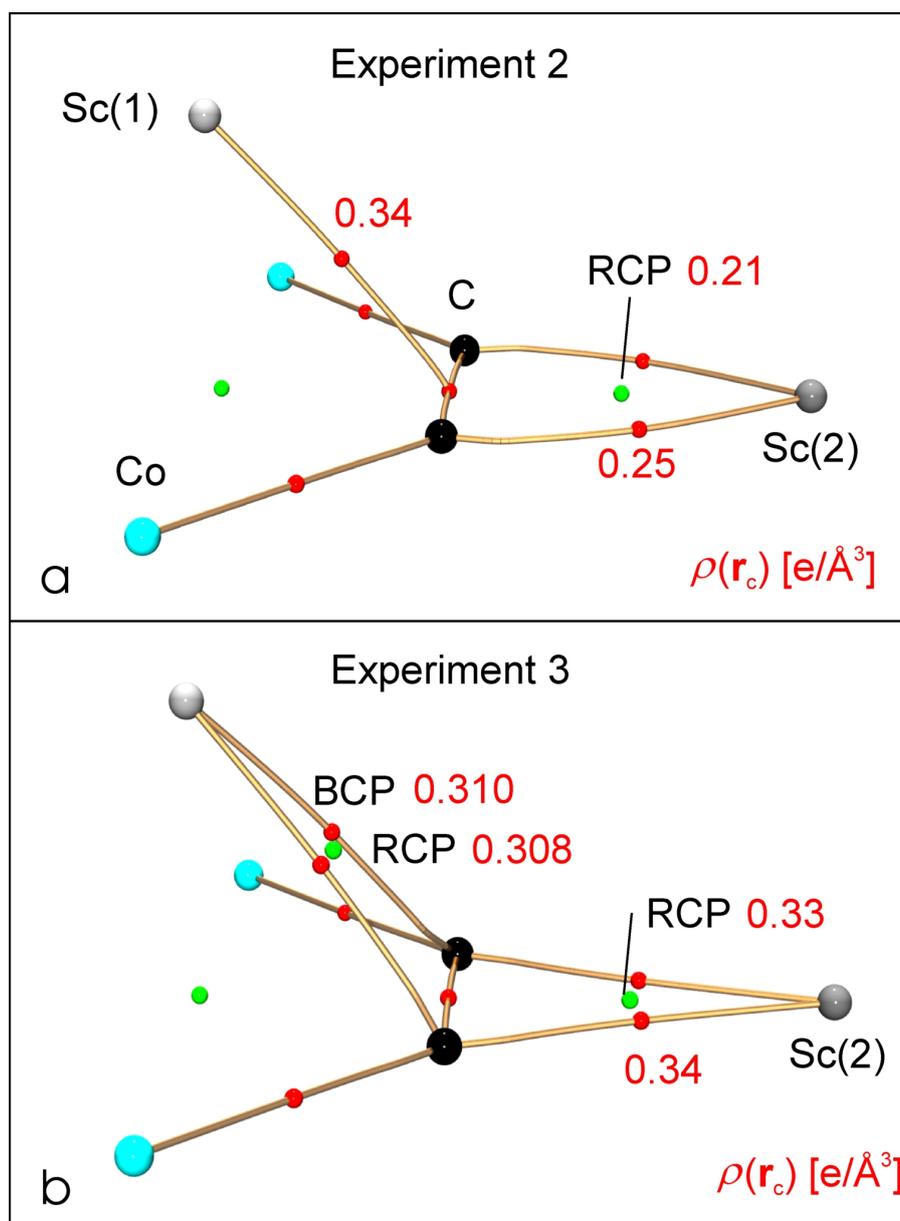


Abbildung 69: Ausschnitte aus den molekularen Graphen von **6** von a) Exp. 2 und b) Exp. 3. Rote bzw. grüne Kugeln kennzeichnen BCPs und RCPs, goldene Linien die BPs.

In Abbildung 69 sind Ausschnitte aus den molekularen Graphen von Exp. 2 und Exp. 3 dargestellt. Diese geben bereits einen ersten Hinweis auf die grundsätzlich gute Vergleichbarkeit der Resultate, aber auch auf ihre Limitationen. Dies betrifft speziell die Bindungspfade der unterschiedlichen Sc-C₂ Wechselwirkungen. Wie gut zu erkennen ist, ergibt sich im Falle von Sc(1) aus Exp. 3 eine V-förmige Sc(1)-C Bindungspfadtopologie, während in den anderen beiden Fällen ein T-förmiger Bindungspfad gefunden wird.^[46,49]

Andererseits sind für Exp. 2 auf den ersten Blick leicht konvexe $\text{Sc}(2)\text{-C}$ Bindungspfade erkennbar, im Gegensatz zu den Exp. 1 und Exp. 3, sowie eine V-förmige Bindungspfadtopologie anstelle einer T-förmigen in Exp. 3. Eine genauere Analyse ergibt jedoch, dass die tatsächlichen Unterschiede zwischen den drei Experimenten geringer sind als auf den ersten Blick anzunehmen. So ergibt sich zum Beispiel zwischen den $\text{Sc}(1)\text{-C}$ BCPs und dem RCP gerade einmal ein Unterschied von $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für die $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte. Dies ist, wie noch gezeigt wird, deutlich kleiner als die experimentelle Unsicherheit der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte. Damit ist der Übergang zu einer V-förmigen Bindungspfadtopologie insignifikant, da bereits kleinste Änderungen in der Datenqualität in dieser Region mit einer sehr flachen Elektronendichteverteilung zu einer Bindungskatastrophe führen können.

Dies trifft in ähnlicher Weise auch im Falle der $\text{Sc}(2)\text{-C}_2$ Bindungsregion zu. Wie Tabelle 14 zu entnehmen ist, liegen die $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte der BCPs und des RCP in Exp. 2 geringfügig niedriger als in den beiden anderen Experimenten, welche sehr gut mit den Vorhersagen aus den periodischen DFT-Rechnungen übereinstimmen. Jedoch ist in diesem Fall auch der $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert des RCPs im Vergleich am geringsten, was konsistent ist mit dem Übergang zu einer konvexen Bindungspfadtopologie in Exp. 2.

Abgesehen von diesen insignifikanten Unterschieden wurde gezeigt, dass sich für die relevanten Bindungen sehr gut vergleichbare topologische Parameter an den kritischen Punkten ergeben, wie in Tabelle 14 zu sehen ist. Diese stimmen zudem exzellent mit den Vorhersagen überein, die sich aus periodischen DFT-Rechnungen ergeben. Lediglich der $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Wert am C-C BCP wird durch alle drei Experimente systematisch unterschätzt, wengleich in unterschiedlichem Ausmaß. Es lässt sich jedoch anhand von Multipolverfeinerungen gegen statische Strukturaktoren²⁹ zeigen, dass dieses Phänomen höchstwahrscheinlich auf kleinen systematischen Unzulänglichkeiten des normalen Hansen-Coppens Formalismus beruht.

Davon abgesehen sind die $\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte mit einer Unsicherheit von $\approx \pm 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ reproduzierbar und die $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ -Werte mit einer Unsicherheit von $\approx \pm 2.0 \text{ e}/\text{\AA}^5$ reproduzierbar, was sehr gut vergleichbar mit den Ergebnissen ist, welche bereits in Kapitel 3 mittels des metallorganischen Referenzsystems $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ erzielt wurden. Bemerkenswert ist, dass die so erhaltene experimentelle Unsicherheit größer ist als die Unterschiede, die sich zwischen den jeweiligen topologischen Parametern von Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 an den betrachteten kritischen Punkten ergeben (siehe Tabellen 10 und 11). Diese Beobachtung bestätigt die frühere Aussage, dass es unmöglich ist, alleine anhand der topologischen Parameter sicher zwischen den drei isotypen Verbindungen zu unterscheiden.

²⁹ Statische Strukturaktoren lassen sich aus den periodischen DFT-Rechnungen gewinnen.

Bindung	Methode	d [Å]	$\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	ϵ
Co–C	Experiment 1	2.0886(4)	0.58	5.4	0.17
	Experiment 2	2.0923(3)	0.53	5.2	0.41
	Experiment 3	2.0913(3)	0.54	5.3	0.09
	Theorie ^a		0.57	3.8	0.08
C–C	Experiment 1	1.4539(8)	1.81	-12.0	0.09
	Experiment 2	1.4537(4)	1.84	-8.7	0.20
	Experiment 3	1.4545(4)	1.81	-10.4	0.06
	Theorie		1.77	-15.0	0.00
Sc(1)–C	Experiment 1	2.3761(3)	0.30	3.4	10.71
	Experiment 2	2.3778(2)	0.34	3.5	6.45
	Experiment 3	2.3771(2)	0.31	3.9	5.19
	Theorie		0.31	3.7	2.36
Sc(2)–C	Experiment 1	2.3576(4)	0.34	4.0	2.35
	Experiment 2	2.3596(4)	0.25	3.8	0.48
	Experiment 3	2.3594(3)	0.34	3.9	1.70
	Theorie		0.33	3.5	0.59
Sc(2)-(C ₂) RCP	Experiment 1	—	0.33	4.0	—
	Experiment 2	—	0.21	5.0	—
	Experiment 3	—	0.33	4.0	—
	Theorie	—	0.31	4.5	—
Co ₂ -C ₄ RCP	Experiment 1	—	0.14	0.9	—
	Experiment 2	—	0.12	0.9	—
	Experiment 3	—	0.14	0.9	—
	Theorie	—	0.13	1.3	—

Tabelle 14: Vergleich der topologischen Parameter ausgewählter CPs aus den drei verschiedenen Experimenten an **6**. ^a Werte aus periodischen DFT-Rechnungen mit dem WIEN2K Programm unter Verwendung der experimentell bestimmten Geometrie.^[47,49]

Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, ist eine solche Unterscheidung zwischen Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 nur anhand einer vergleichenden Analyse der jeweiligen atomaren Graphen des Übergangsmetallatoms sicher möglich. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die charakteristischen Merkmale der atomaren Graphen sehr gut reproduzierbar sind. In Kapitel 3 wurde diese Frage mit Hilfe des metallorganischen Referenzsystems $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ positiv beantwortet. Hier soll dies nun anhand der drei experimentellen Ladungsdichtestudien an Sc_3CoC_4 für den atomaren Graphen des Cobaltatoms überprüft werden.

Abbildung 70 zeigt eine Isokonturkarte des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ in der Umgebung des Cobaltatoms für alle drei Experimente sowie das Resultat der periodischen DFT-Rechnungen. Zudem ist die Position der stark ausgeprägten vier Ladungsverarmungszonen und vier Ladungskonzentrationszonen in der äquatorialen Koordinationsebene durch blaue und rote Kugeln angezeigt. Diese sind das charakteristische Merkmal, das Sc_3CoC_4 von den beiden anderen isotypen Verbindungen unterscheidet.

Wie sehr gut zu erkennen ist, ist dieses charakteristische und stark ausgeprägte Muster in allen vier Fällen zu finden. In keinem Fall konnten zusätzliche Ladungskonzentrationszonen aufgefunden werden, weder in axialer Richtung, so wie in Sc_3FeC_4 , noch durch eine etwas subtilere Aufspaltung einer oder mehrerer der vier äquatorialen CCs wie es in Sc_3NiC_4 der Fall ist. In Tabelle 15 sind zudem die konkreten $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte der einzelnen äquatorialen CCs und CDs aufgelistet, von denen immer je zwei aufgrund lokaler *mmm* Symmetrie identisch sein müssen und daher nicht explizit aufgelistet sind. Dies zeigt, dass sich Experiment 1 nicht durch die Art des atomaren Graphen, wohl aber durch die deutlich unterschiedlichen $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte aus dem Rahmen fällt. Die beiden anderen Experimente und die DFT-Rechnungen stimmen hier viel besser überein.³⁰

Es lässt sich jedoch, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, zeigen, dass dieses Phänomen im Wesentlichen auf den κ'' -Parameter zurückzuführen ist. Dieser Parameter hat einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte und nimmt nach der finalen Multipolverfeinerung gegen den Datensatz aus Experiment 1 einen Wert von 1.77 an, welcher sich sehr deutlich von dem Ausgangswert 1.00 unterscheidet. Im Falle der beiden anderen Experimente hingegen nimmt κ'' deutlich geringere und sehr gut miteinander übereinstimmende Werte von 1.28 bzw. 1.29 an. Verfeinert man den κ'' -Parameter bei einer Verfeinerung gegen den Datensatz aus Experiment 1 hingegen nicht, sondern verwendet stattdessen einen festen Wert von 1.27, so stimmen die $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte wie in Tabelle 15 gezeigt (Experiment 1') viel besser mit den beiden anderen Experimenten überein.

³⁰ Dies gilt auch für DFT-Rechnungen mit anderen Programmpaketen als WIEN2K, z. B. CRYSTALS.

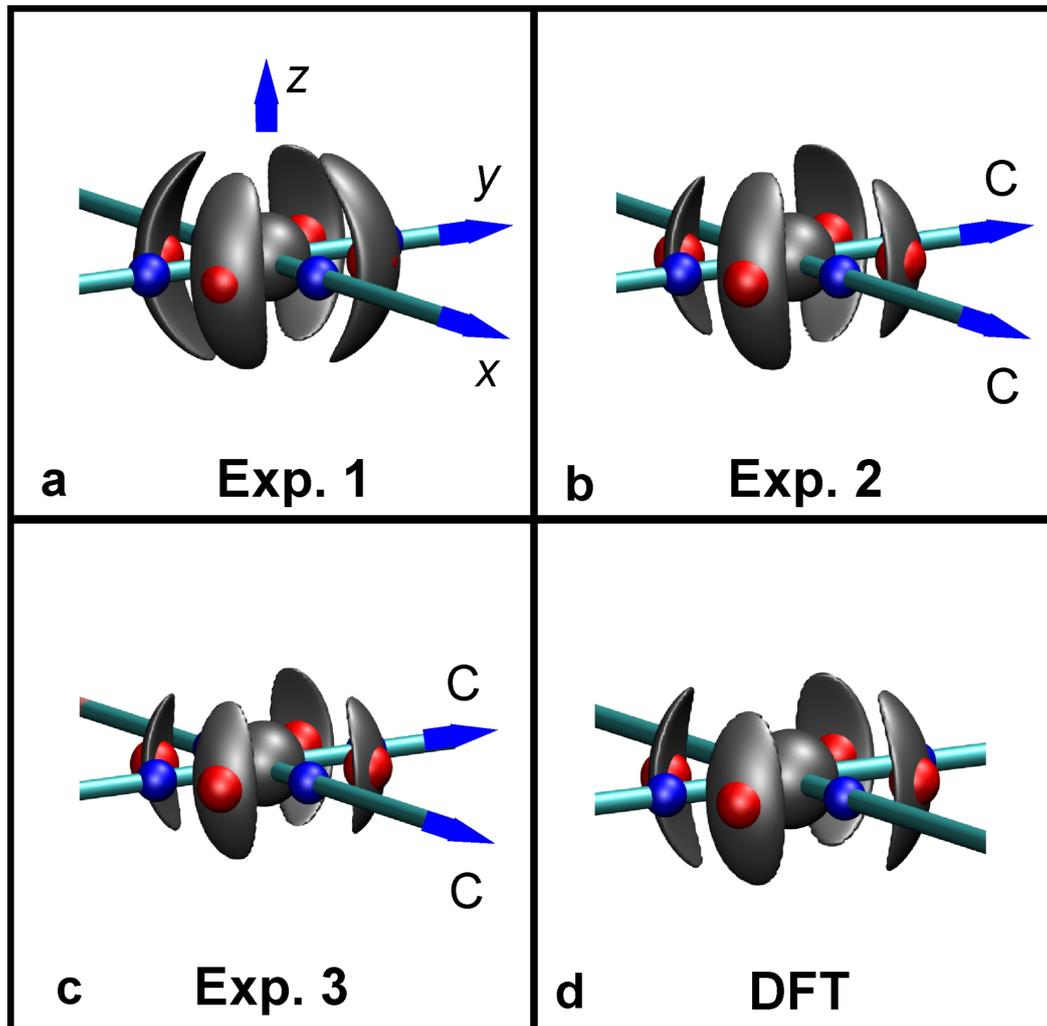


Abbildung 70: Isokonturkarten des Laplacefeldes $L(\mathbf{r})$ um das Cobaltatom in Sc_3CoC_4 der verschiedenen Experimente (a-c) und aus periodischen DFT-Rechnungen (d) ; $L(\mathbf{r}) = 1100 \text{ e}/\text{\AA}^5$; rote und blaue Kugeln markieren die Positionen von äquatorialen CCs und CDs.

Die Erfahrung zeigt, dass der κ'' -Parameter bei den allermeisten Multipolverfeinerung der bei weitem instabilste und am schwierigsten zu konvergierende Parameter ist. So ist es in der Regel nur bei einer herausragenden Datenqualität sinnvoll diesen frei zu verfeinern. Die Ergebnisse zeigen, dass dies am ehesten im Falle von Exp. 2 und 3 gerechtfertigt ist und $\kappa'' \approx 1.28$ ein geeigneter Wert für das Cobaltatom in Sc_3CoC_4 ist. Unter Verwendung dieser Randbedingung kann eine ausgesprochen gute Übereinstimmung zwischen allen drei Experimenten untereinander, wie auch im Vergleich mit den periodischen DFT-Rechnungen erzielt werden, wie Tabelle 15 deutlich zeigt. Dies bestätigt den anhand von Abbildung 70 gewonnenen qualitativen Eindruck.

Atom	$\text{CC}_{\text{equ}}\#$	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	$\text{CD}_{\text{equ}}\#$	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]	CP_{ax}	$L(\mathbf{r}_c)$ [e/Å ⁵]
Experiment 1	$\text{CC}_{\text{equ}}(1)$	2031	$\text{CD}_{\text{equ}}(1)$	185	CP_{ax}	917
	$\text{CC}_{\text{equ}}(2)$	1841	$\text{CD}_{\text{equ}}(2)$	185		
Experiment 1'	$\text{CC}_{\text{equ}}(1)$	1379	$\text{CD}_{\text{equ}}(1)$	574	CP_{ax}	986
	$\text{CC}_{\text{equ}}(2)$	1374	$\text{CD}_{\text{equ}}(2)$	574		
Experiment 2	$\text{CC}_{\text{equ}}(1)$	1451	$\text{CD}_{\text{equ}}(1)$	480	CP_{ax}	971
	$\text{CC}_{\text{equ}}(2)$	1432	$\text{CD}_{\text{equ}}(2)$	480		
Experiment 3	$\text{CC}_{\text{equ}}(1)$	1378	$\text{CD}_{\text{equ}}(1)$	599	CP_{ax}	1031
	$\text{CC}_{\text{equ}}(2)$	1337	$\text{CD}_{\text{equ}}(2)$	599		
Theorie	$\text{CC}_{\text{equ}}(1)$	1424	$\text{CD}_{\text{equ}}(1)$	540	CP_{ax}	950
	$\text{CC}_{\text{equ}}(2)$	1422	$\text{CD}_{\text{equ}}(2)$	540		

Tabelle 15: $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte an den kritischen Punkten in der VSCC des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 aus den vier unterschiedlichen Experimenten und den periodischen DFT-Rechnungen.

Die hohe Reproduzierbarkeit gilt jedoch im strengen Sinne nur für die äquatorialen CCs und CDs des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 , welche die dominanten und im Vergleich zu Sc_3FeC_4 und Sc_3NiC_4 charakteristischen Merkmale des atomaren Graphen sind. Die axiale Region des Cobaltatoms hingegen ist etwas weniger zuverlässig reproduzierbar, wie eine genauere Analyse zeigt. Zwar ist aus Tabelle 15 ersichtlich, dass die kritischen Punkte, die sich exakt auf der z -Achse in der axialen Region befinden, im Vergleich zwischen den verschiedenen Experimenten recht gut übereinstimmende $L(\mathbf{r}_c)$ -Werte aufweisen. Jedoch wechselt die Art dieser kritischen Punkte von Experiment zu Experiment.

So erhält man im Falle von Experiment 1 zwei axiale Ladungsverarmungszonen auf der z -Achse ($L(\mathbf{r}_c) = 917 \text{ e/Å}^5$), welche von je vier geringfügig höheren Sattelpunkten umgeben sind ($L(\mathbf{r}_c) = 952 \text{ e/Å}^5$). Diese sind, wie auch für die weiteren Experimente, der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 70 nicht explizit gezeigt. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass die Polarisation der axialen Region vergleichsweise schwach ausgeprägt ist.

Deshalb ist es wenig verwunderlich, dass bereits eine geringfügige Änderung wie die Fixierung des κ'' -Parameter in Experiment 1' oder eine zweite Messung auf einem anderen Diffraktometer wie in Experiment 2 zu einer anderen Topologie der axialen Region führt. In Experiment 1' wie auch in Experiment 2 liegen nun direkt auf der z -Achse zwei Sattelpunkte, welche aufgrund der lokalen mmm Symmetrie eine identische Höhe aufweisen ($L(\mathbf{r}_c) = 971.2 \text{ e}/\text{\AA}^5$). In deren unmittelbarer Nachbarschaft liegen je zwei nur unwesentlich niedrigere Ladungsverarmungszonen ($L(\mathbf{r}_c) = 965.6 \text{ e}/\text{\AA}^5$), die ihrerseits von je zwei Sattelpunkten von de facto nicht unterscheidbarer Höhe ($L(\mathbf{r}_c) = 965.7 \text{ e}/\text{\AA}^5$) umgeben sind. Im Wesentlichen findet sich also in beiden Experimenten je ein sehr schwach ausgeprägter Sattelpunkt auf der z -Achse. Dies ist genau die Vorhersage, die sich aus den DFT-Rechnungen ergibt ($L(\mathbf{r}_c) = 950 \text{ e}/\text{\AA}^5$). Aus Experiment 3 ergibt sich wiederum eine identische Situation wie im Falle von Experiment 1, also eine zentrale CD, umgeben von vier Sattelpunkten.

Abgesehen von der topologisch labilen axialen Region sind also die charakteristischen und dominanten Merkmale des atomaren Graphen des Cobaltatoms in Sc_3CoC_4 , die vier äquatorialen CCs und CDs, sowohl qualitativ in Bezug auf ihre Position und Form, als auch qualitativ hinsichtlich ihrer Höhe zwischen verschiedenen Experimenten sehr gut reproduzierbar. Damit erweisen sich die atomaren Graphen der Übergangsmetallatome als ein zuverlässiges Kriterium zur Unterscheidung der drei Modellsysteme Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 untereinander. Diese unterscheiden sich durch die anwachsende Anzahl an Valenzelektronen, was zu einer kontinuierlichen Anhebung der Fermienergie E_F führt. Die Natur der besetzten und unbesetzten 3d-Zustände der Übergangsmetallatome in der unmittelbaren Umgebung der Fermienergie E_F wiederum korreliert mit den unterschiedlichen atomaren Graphen.

6 Experimentelle Details

6.1 Röntgenbeugungsstudie an $[(\text{DCpH})\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})]^+[\text{BF}_4]^-$

Probenpräparation. $[(\text{DCpH})\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})]^+[\text{BF}_4]^-$ **1** (DCp = Dicyclopentadien; $\text{d}^t\text{pbe} = t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2t\text{Bu}_2$) wurde in der Arbeitsgruppe durch Dr. Andreas Brück hergestellt. Kristalle von ausreichend hoher Qualität für eine Ladungsdichtestudie konnten durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine DME-Lösung der Verbindung gewonnen werden. Details der Synthese, sowie Daten zur Elementaranalytik, Massenspektroskopie und NMR-Spektroskopie finden sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201006065>.^[17]

Datensammlung. Die Kristallselektion und die Datensammlung wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stalke an der Universität Göttingen durchgeführt. Zur Selektion eines geeigneten Einkristalls wurde eine speziell gestaltete Präparationsumgebung verwendet. Diese kombiniert ein Polarisationsmikroskop zur Kristallselektion mit einem X-Temp 2 System, das die Präparation unter Inertgas-Bedingungen bei gleichzeitiger, optionaler Kühlung der Kristalle erlaubt.^[156,157] Ferner steht die Möglichkeit zur Verfügung, einen geöffneten SCHLENK-Kolben mit getrocknetem Argon / Stickstoff zu spülen, um so die Probe vor Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff zu schützen. Bei Bedarf besteht auch die Möglichkeit die Probengefäße zu kühlen. Eine ausführliche Beschreibung der Präparationsumgebung befindet sich in der Dissertation von Dr. Ulrike Flierler.^[158]

Es wurde ein quaderförmiger transparenter, gelber Kristall der Größe $0.061 \times 0.084 \times 0.170$ mm ausgewählt und mittels perfluorierten Polyethers auf einen MITEGEN Cryo Loop präpariert. Dieser war auf einer magnetischen Halterung befestigt und wurde mittels eines magnetischen Goniometerkopfs auf dem D8 Goniometer eines Bruker SMART-APEX Diffraktometers montiert. Die Probe wurde mittels eines „Open flow“ KRYOFLEX Systems, das mit flüssigem Stickstoff betrieben wurde auf 100 K schockgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung wurden mit MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt, die durch eine Bruker TXS-Mo Drehanode in Kombination mit einer INCOATEC Helios Spiegeloptik erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mittels eines APEX2 Detektors unter Verwendung von 0.3° ω - und φ -Scans bei Kristall zu Detektor Abständen von 40 mm / 50 mm und Belichtungszeiten zwischen 8 s und 120 s pro Bild. Die Bruker APEX2 Programm Suite wurde zur Steuerung der gesamten Messung wie auch zur Bestimmung der Zellkonstanten und der zugehörigen Orientierungsmatrix verwendet.

Datenreduktion. Die Kristalldaten zu Verbindung **1** sind in Tabelle 16 aufgelistet. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten 20 Bilder des ersten Datensatzes bestimmt und später bei der Integration weiter verfeinert. Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrix wurde mit SAINT 7.86 durchgeführt und ergab insgesamt 282609 gemessene Reflexe.^[159] Nach der Integration wurden mit dem Programm SADABS 2008/2 die Daten skaliert und basierend auf abgezeichneten Kristallflächen eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min}=0.876$, $T_{\max}=0.956$].^[160] Nachdem statistisch stark fehlerbehaftete Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 282120 Reflexe (37567 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F)=0.0346$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $3^\circ < 2\theta < 112^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.167 \text{ \AA}^{-1}$) zu 94,6% vollständig war.

Neben gemittelten bzw. ungemittelten hkl-Dateien, die für eine Strukturlösung und anschließende IAM-Strukturverfeinerung mit SHELXL-97^[161,162] geeignet sind, lässt sich durch SADABS auch eine hkl-Datei erstellen, deren Format den Anforderungen des XD2006 Programmpakets genügt.^[163] Allerdings sind in diesem Fall die systematisch ausgelöschten Reflexe noch in der hkl-Datei enthalten, und mussten durch ein von MSc. Andreas Fischer entwickeltes Perl-Skript vor Beginn der Multipolverfeinerung entfernt werden.

IAM-Verfeinerung. Anhand der systematisch ausgelöschten Reflexe (0kl: $k+l=2n+1$, h0l: $h=2n+1$, h00: $h=2n+1$, 0k0: $k=2n+1$, 00l: $l=2n+1$) wurde die Raumgruppe als $Pna2_1$ bestimmt (Int. Tables No. 33). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR 92 gelöst, wobei sämtliche Schweratompositionen identifiziert wurden.^[164] Anschließend wurde mit dem Programm SHELXL-97 eine IAM-Verfeinerung durchgeführt, in deren Rahmen alle Atome als sphärisch symmetrisch und elektrisch neutral behandelt werden.^[161] Es wurden für alle nicht-Wasserstoffatome anisotrope Schwingungsparameter (engl.: Anisotropic Displacement Parameter (ADP)) eingeführt, um deren thermische Bewegung zu beschreiben. Die Position aller Wasserstoffatome konnten nach diesem Schritt durch eine Differenz-Fourier Synthese bestimmt werden, insbesondere die des agostischen Wasserstoffatoms.

Um jedoch für die anschließende Multipolverfeinerung ein möglichst zuverlässiges Startmodell zu erhalten wurde auf eine freie Verfeinerung der Koordinaten und isotropen Schwingungsparameter der Wasserstoffatome weitgehend verzichtet. Stattdessen wurden die Positionen durch den Einsatz von „HFIX“-Kommandos geometrisch festgelegt, die isotropen Schwingungsparameter wurden über ein „Riding-Model“ an die ADPs des entsprechenden Kohlenstoffatoms angepasst [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}2}) / 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}3})$].

Kristallparameter	
Empirische Formel:	$C_{28}H_{53}BF_4NiP_2$
Formelgewicht [a.m.u]:	597.14
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / gelb / transparent
Kristallgröße [mm]:	0.061 x 0.084 x 0.170
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pna2_1$ (Int. Tables No. 33)
a [Å]:	19.106(3)
b [Å]:	16.648(2)
c [Å]:	9.385(1)
V [Å ³]:	2985.2
Z :	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	1.329
$F(000)$:	1280.0
μ [mm ⁻¹]:	0.798 (Mo K_α)
Messparameter	
Gerät:	TXS-Mo APEX2 (AK Stalke)
λ [Å]:	0.71073
T [K]:	100
Scanzeit [s]:	8 - 120
Scanbreite [°] / Messmodus:	0.3 ω - und φ -Scans
Gemessen Reflexe:	282120
Unabhängige Reflexe:	37567

Tabelle 16: Kristallographische Daten zu $[(DCpH)Ni(d^t\text{pbe})]^+ [BF_4]^-$

Lediglich die Position und der isotrope Schwingungsparameter des agostischen Wasserstoffatoms wurden frei verfeinert. Die Verfeinerung von 389 Parametern gegen alle 33376 unabhängigen Reflexe mit $\sin\theta/\lambda \leq 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0963$ und $\text{GooF} = 1.044$. Für den Flack Parameter ergab sich ein Wert von $-0.007(3)$, was als ein starkes Indiz gelten kann, dass die richtige absolute Struktur bestimmt wurde.^[165]

Multipolverfeinerung. Aufbauend auf der so gewonnenen Struktur wurde nun durch ein Multipolmodell eingeführt, um die asphärische Deformation der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ zu beschreiben. Die folgende detaillierte Beschreibung gilt im westlichen auch für die weiteren hier besprochenen experimentellen Ladungsdichtestudien.

Nach Stewart lässt sich die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ an jedem Ort \mathbf{r} in einem Kristall als Superposition der Ladungsdichteverteilung von asphärischen Pseudoatomen ρ_j an den nuklearen Koordinaten \mathbf{R}_j beschreiben.^[8]

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (6.1)$$

Die Pseudoatomdichte ρ_j ergibt sich nach dem Hansen-Coppens (HC) Formalismus aus einer Multipolentwicklung:^[9]

$$\rho_j(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa'^3 \rho_v(\kappa' \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa''^3 R_l(\kappa'' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \phi) \quad (6.2)$$

Im HC-Formalismus wird die die Pseudoatomdichte in drei Terme aufgespalten: Der erste Term beschreibt den Beitrag der Kernelektronen, der zweite Term den der sphärischen Valenzelektronen und der dritte Term den der asphärischen Valenzelektronen.

Dabei wird die Anzahl an Elektronen in Kern bzw. Valenz über die Besetzungsfaktoren P_c und P_v bestimmt. Im Rahmen einer Multipolverfeinerung wird die Anzahl an Kernelektronen pro Atom in der Regel fest gehalten, während P_v verfeinert wird. Dadurch wird der Ladungstransfer zwischen einzelnen Pseudoatomen ermöglicht, wobei jedoch in der Regel als Randbedingung verlangt wird, dass die Ladung der asymmetrischen Einheit genau Null sein soll.

Der radiale Skalierungsparameter κ' beschreibt die Expansion / Kontraktion ($\kappa' < 1$ / $\kappa' > 1$) der sphärischen Valenzdichte, diese geht in der Regel mit einer Änderung der Valenzladung einher. So führt die Aufnahme von Elektronen durch die Valenzschale dazu, dass diese normalerweise radial expandiert. Dieses Kriterium ist eine Möglichkeit die physikalische Plausibilität der verfeinerten Parameter zu überprüfen.

Der dritte Term beschreibt die asphärische Deformation der atomaren Ladungsdichteverteilung und setzt sich aus einem Radialanteil und einem Winkelabhängigen Anteil zusammen. Der radial variierende Anteil setzt sich aus einem Expansions-/Kontraktionsparameter κ'' , und einer Slater-artigen knotenfreien Single- ζ Dichtefunktion R_l . Während R_l für jedes l individuell gewählt wird, wird aus Konvergenzgründen üblicherweise nur ein einziger κ'' -Parameter verwendet. Der Winkelabhängige Anteil setzt sich aus den Dichtefunktionen $d_{lm\pm}(\theta, \phi)$, die sich von den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} ableiten, und den diesen zugeordneten und verfeinerbaren Besetzungsfaktoren $P_{lm\pm}$ zusammen. So erhält man die namesgebenden Multipole, die durch das entsprechende l charakterisiert werden (Monopol ($l=0$), Dipol ($l=1$), Quadrupol ($l=2$), ...).

In einer „konventionellen“ Multipolverfeinerung wird der Beitrag der Kernelektronen zur gesamten atomaren Dichte nicht verfeinert, da angenommen wird, dass diese sich weitgehend inert auf Veränderungen in der Valenzschale reagieren. Aktuelle Untersuchungen zeigen jedoch, dass auch die Anpassung des Kernbeitrags notwendig sein kann, insbesondere bei äußerst hochaufgelösten Datensätzen (z.B.: $\sin \theta_{\max}/\lambda \geq 1.4 \text{ \AA}^{-1}$).^[2] In diesen Fällen kann ein erweitertes Multipolmodell herangezogen werden, bei dem für einzelne Kernschalen ebenfalls die Möglichkeit der Expansion/Kontraktion, sowie des Ladungstransfers gegeben ist, und sogar unter Umständen eine Polarisierung dieser Schalen in Analogie zum dritten Term des Hansen-Coppens Modells.

Die deutlichen Verbesserungen (signifikant flachere Restelektronendichteverteilung, bessere Gütewerte), die sich durch die Anwendung eines solchen erweiterten Modells ergeben, sind z. B. bei der Verfeinerung gegen Strukturdaten, die aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen wurden deutlich sichtbar.^[2] Da jedoch experimentelle Daten selten Auflösungen von $\sin \theta_{\max}/\lambda \geq 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ aufweisen, sind aussagekräftige Untersuchungen bei denen ein erweitertes Multipolmodell angewandt wurde zurzeit noch eher selten.^[2,166]

Im besten Modell für **1** wurden für alle Wasserstoffatome lediglich bindungsgerichtete Dipole eingeführt ($l_{\max} = 1$), bei allen Kohlenstoffatomen wurde die Multipolentwicklung auf Octupolniveau abgebrochen ($l_{\max} = 3$), bei allen anderen Atomen bei $l_{\max} = 4$. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden durch Slater-artige Funktionen konstruiert, die aus relativistischen Dirac-Fock Wellenfunktionen abgeleitet wurden, während für den Radialanteil Single- ζ Slater Funktionen mit energieoptimierten Exponenten verwendet wurden.^[167,168] Dafür wurde die in XD2006 implementierte Datenbank von Su, Coppens und Macchi verwendet.^[163] Der Kernanteil wurde zu allen Zeiten fest beibehalten. Der genauen Wahl der Valenzkonfiguration von Nickel wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und insgesamt vier verschiedene Möglichkeiten analysiert: $[3d^8]$, $[4s^2 3d^8]$, $[4s^1 3d^9]$ und $[3d^{10}]$. Im finalen Modell wurde die Konfiguration $[4s^1 3d^9]$ gewählt, da diese zu der besten Kombination von niedrigen Gütewerten, einer nflachen Restelektronendichteverteilung, geringer Korrelation zwischen den verfeinerten Parametern und physikalisch sinnvollen Parametern (κ' , κ'' , Monopolladungen, etc.) führte.

Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller nicht-Wasserstoffatome wurden gleichzeitig mit den Multipolparametern gegen sämtliche Daten mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Nach einer nochmaligen IAM-Verfeinerung durch XD2006 wurden zunächst die Besetzungsfaktoren der sphärischen Valenzschale und die κ' Parameter für alle nicht-Wasserstoffatome dem Modell als zusätzliche frei Parameter hinzugefügt, anschließend schrittweise die höheren Multipolordnungen für die Schweratom.

Nachdem die jeweiligen Maxima in der Multipolentwicklung erreicht waren, wurden die fraktionellen Koordinaten der Wasserstoffatome unter der Bedingung eines festen C-H Abstands (1.10 Å für H-C_{sp3}, 1.08 Å für H-C_{sp2}) verfeinert, die isotropen Schwingungsparameter unter Beibehaltung des im IAM-Modell verwendeten „Riding“-Modell angepasst und zudem bindungsgerichtete Dipole eingeführt. Dazu wurden die *z*-Achsen der lokalen Koordinatensysteme so definiert, dass sie zu dem Kohlenstoffatom zeigen, an welches das jeweilige Wasserstoffatom gebunden ist. In den finalen Verfeinerungszyklen des Multipolmodells wurden die so relaxierten Koordinaten aus Konvergenzgründen nicht verfeinert.

Das agostische Wasserstoffatom wurde gesondert behandelt. Hier wurden zwei bindungsgerichtete Dipole eingeführt, einer in Richtung des β -Kohlenstoffatoms, ein zweiter in Richtung des Nickelatoms. Die fraktionellen Koordinaten konnten frei verfeinert werden, allerdings nicht gleichzeitig mit den Dipol-Populationsparametern, da dies zu erheblichen Korrelationen dieser Parameter führte. Stattdessen wurde eine blockweise Verfeinerungsstrategie verwendet, bei der jeweils entweder Koordinaten oder Dipol-Parameter verfeinert wurden. Im finalen Verfeinerungszyklus wurden die Koordinaten des agostischen Wasserstoffatoms variiert.

Eine Analyse der Güte des so erreichten Modells durch eine Inspektion der Restelektroendichteverteilung zeigte insbesondere im [BF₄]⁻ Anion noch vorhandene Schwächen auf. Eine weitergehende Untersuchung, insbesondere der ADPs, führte zur Entdeckung einer leichten Fehlordnung dieser Einheit. Zur Auflösung dieser Diskrepanz zwischen Modell und Experiment wurden anharmonische Beiträge zum Schwingungsverhalten der oben genannten Atome berücksichtigt, indem die Koeffizienten 3. und 4. Ordnung in der Gram-Charlier Entwicklung verfeinert wurden. Da Multipolpopulations-Parameter und Gram-Charlier Koeffizienten bei gleichzeitiger Verfeinerung in der Regel stark miteinander korrelieren, was zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen kann, wurde eine blockweise Verfeinerungsstrategie angewandt, bei der in jedem Zyklus immer nur eine Parameterklasse variiert wurde. Insgesamt wurde so jede Klasse zweimal verfeinert, danach wurden die Gram-Charlier Koeffizienten auf den so gewonnenen Werten festgehalten.^[169]

Ob die so erhaltenen Gram-Charlier Koeffizienten physikalisch sinnvoll sind wurde durch einen Analyse der thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (engl.: *Propability Density Function* (PDF)) überprüft. Im Prinzip ist eine negative PDF stets unphysikalisch, solange jedoch nur Regionen mit kleinen Absolutwerten (im Vergleich zu den positiven Absolutwerten der PDF) in größerer Entfernung der Kernposition vorliegen, ist auch dies noch akzeptabel.

Zur Modellierung der leichten Fehlordnung im $[\text{BF}_4]^-$ Anion wurde zudem angenommen das alle vier Fluoratome chemisch äquivalent sind. Ohne diese Bedingung, bei freier Verfeinerung vier individueller Fluoratome, nahmen einige Multipolpopulations-Parameter unphysikalisch hohe Werte an. Auch Strategien bei denen versucht wurde die Fehlordnung durch ein Aufspalten der Fluor-Positionen zu berücksichtigen konvergierten entweder überhaupt nicht, oder nur mit unphysikalischen Resultaten. Da im finalen Modell die Restelektronendichteverteilung im $[\text{BF}_4]^-$ Anion nur unwesentlich höher ist, als bei einer individuellen Verfeinerung der Fluoratome, und zudem auch die $\angle\text{FBF}$ Winkel mit $108.03(7)^\circ$ bis $111.29(8)^\circ$ in der Nähe des erwarteten Tetrahederwinkels von 109.5° liegen wurde die obige Strategie gewählt. Zudem stellte sich heraus, dass die Charakteristika der Ladungsverteilung im agostischen Kation unabhängig von der Wahl der Modellierung des BF_4^- Anions de facto unverändert blieben.

Zur Reduktion der Anzahl der unabhängigen, frei verfeinerten Populationsparameter wurden im finalen Modell eine Reihe von chemischen Randbedingungen eingeführt: Bei drei Kohlenstoffatomen im Fünfring des DCp-Liganden wurde angenommen, dass sie auf einer lokalen Spiegelebene liegen, deren Lage durch den Fünfring definiert wird. Entsprechend wurde das lokale Koordinatensystem dieser drei Atome so definiert, dass dessen z -Achse senkrecht auf der Ringebene steht. Damit konnten alle Multipolpopulations-Parameter $P_{lm\pm}$ mit einem ungeraden m fest auf null gesetzt werden.

In einem speziellen Verfeinerungszyklus gegen Ende der Multipolmodellierung wurde eine Verfeinerung dieser Parameter zugelassen, um die Gültigkeit der Annahme lokaler Symmetrie zu überprüfen. Dabei wichen die nun frei verfeinerten Parameter nur insignifikant von Null ab, was die Validität der obigen Annahme bestätigt. Dieselbe Verfahrensweise wurde auch bei allen anderen chemisch motivierten Randbedingungen angewandt. So wurden bei allen Kohlenstoffatomen in den *tert*-Buthyl Gruppen lokale C_{3v} Symmetrie angenommen. Außerdem wurden alle Wasserstoffatome und die drei Methyl-Kohlenstoffatome innerhalb einer *tert*-Buthyl Gruppe jeweils als chemisch äquivalent betrachtet. Schließlich wurden auch jeweils die beiden Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen des DCpH-Liganden als untereinander äquivalent angesehen.

Individuelle κ' Parameter zur Anpassung des Anteils der sphärischen Valenzdichte für alle chemisch nicht äquivalenten Atome verwendet, insgesamt 12. Der κ' Parameter für alle Wasserstoffatome wurde zu allen Zeiten auf dem Standardwert von 1.20 belassen. Zusätzlich wurden zur Beschreibung der Expansion/Kontraktion der Radialanteils der asphärischen Valenz κ'' -Parameter eingeführt. Diese wurden für die Nickel-, Phosphor- und Fluoratome aus Konvergenzgründen nicht frei verfeinert.

Sie wurden stattdessen auf feste Werte gesetzt, die durch eine Inspektion der Restelektronendichteverteilung optimiert wurden, unter der Bedingung physikalisch sinnvoller Multipol- und κ' -Parameter. Für Bor und Kohlenstoff wurden die κ'' -Parameter auf dem Standardwert von 1.0 belassen und auf dem Standardwert von 1.2 für alle Wasserstoffatome. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurde zu allen Zeiten vorausgesetzt, dass die asymmetrische Einheit elektroneutral ist. Es wurde zudem überprüft, ob eine isotrope Extinktionskorrektur zu einer Verbesserung des Modells führen würde, mit negativem Ergebnis.

Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Gütewerte erzielt: $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.039$ und $Goof=1.883$ bei einer Verfeinerung von 705 Parametern gegen 30581 beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin \theta/\lambda \leq 1.11 \text{ \AA}^{-1}$, $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 43.4$) Eine Auflistung aller verfeinerten Parameter des finalen Modells findet sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201006065>.^[17]

Eine Differenz-Fouriersynthese auf Basis des finalen Multipolmodells ergab eine flache Restelektronendichteverteilung ($\Delta\rho_{\text{min}} = -0.232 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{max}} = +0.324 \text{ e/\AA}^3$; $\sin \theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) die keine besondere Charakteristika aufwies. Abbildung 71 zeigt eine Isokonturdarstellung der Restelektronendichteverteilung $\Delta\rho(\mathbf{r})$. Deutlich zu erkennen ist, dass im agostischen Kation nur in der Nähe des Nickelatoms eine positive Restelektronendichte gefunden wird, wobei jedoch der sehr geringe Wert der Iso-Oberfläche von $+0.17 \text{ e/\AA}^3$ beachtet werden muss. Der höchste $\Delta\rho(\mathbf{r})$ -Wert in der Nähe des Nickelatoms beträgt $+0.22 \text{ e/\AA}^3$ für $\sin \theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$. Außerdem ist in Abbildung 71 weitere Restelektronendichte in den $[\text{BF}_4]^-$ Einheiten zu erkennen. $\Delta\rho(\mathbf{r})$ bleibt jedoch auch hier unterhalb eines niedrigen absoluten Wertes von $+0.33 \text{ e/\AA}^3$.

Auch eine Inspektion des Skalierungsfaktors $\sum F_o/\sum F_c$ gegen die Auflösung zeigt nur geringe Abweichungen vom Idealwert 1, in der Regel weniger als $\pm 2\%$. Lediglich bei höchsten Auflösungen zeigt sich, dass die experimentellen Daten systematisch, aber geringfügig, schwächer sind als vorhergesagt ($\sum F_o/\sum F_c < 1$). Laut Zhurov *et al.* deuten Abweichungen von weniger als $\pm 2\%$ auf eine sehr gute Datenqualität und ein adäquates Multipolmodell hin, wobei auch Abweichungen von weniger als $\pm 5\%$ noch akzeptabel sind.^[170] Diese Tatsachen deuten zusammen mit den Gütewerten auf eine erfolgreiche Modellierung des asphärischen Anteils der Elektronendichte hin, insbesondere im agostischen Kation. Zudem wurde der „Hirschfeld rigid bond test“ als Teil des Programmmoduls XDLSM von XD2006 auf die im finalen Verfeinerungszyklus gewonnenen atomaren Auslenkungsparameter angewandt, um die akkurate Trennung von thermischen Schwin-

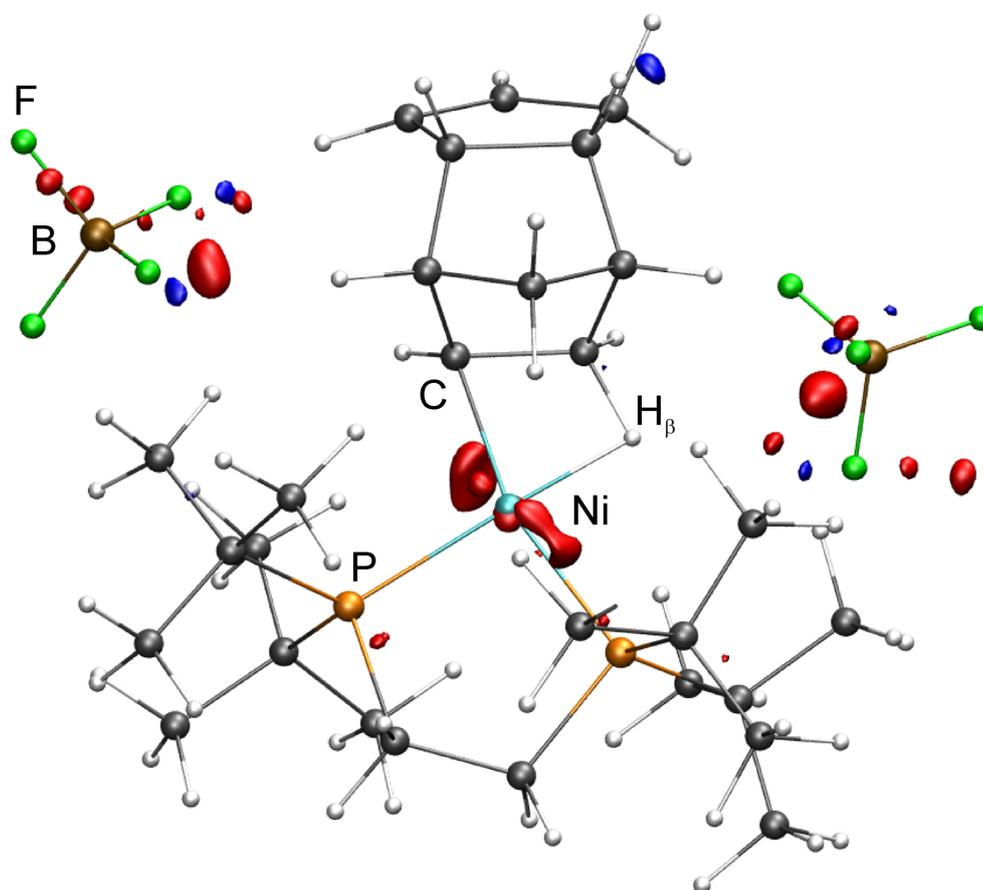


Abbildung 71: Isokonturdarstellung der Restelektronendichteverteilung $\Delta\rho$ in **1** ($-0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in blau, $0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in rot)

gungen und des asphärischen Anteils der statischen Elektronendichte zu überprüfen.^[171] Im Rahmen dieses Test wird angenommen das eine Bindung zwischen zwei Atomen einen „rigiden“ Charakter aufweist, und dass das Schwingungsverhalten der beiden Atome entlang der Bindung deshalb sehr ähnlich sein sollte. Um diese Annahme zu überprüfen wurde die Differenz der quadratisch gemittelten Schwingungsamplituden (engl.: *Difference between the Mean Square Displacement Amplitudes (DMSA)*) für alle Schweratom-Bindungen berechnet. Mit Ausnahme der B-F Bindungen in der leicht fehlgeordneten $[\text{BF}_4]^-$ Einheit liegt die DMSA unter dem von Hirschfeld vorgeschlagenem Limit von $1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$, ab dem eine zuverlässige Dekonvolution angenommen werden kann.^[171] Lediglich für die Bindungen Ni-C(5), C(1)-C(2) und C(2)-C(3) wird dieser Wert geringfügig

überschritten.

Alle Verfeinerungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programmmodul XDLSM des Programmpakets XD2006 durchgeführt.^[163] Die zu minimierende Größe war $\epsilon = \sum w_1 (|F_o| - k |F_c|)^2$ mit dem Skalierungsfaktor k und dem Wichtungsschema $w_1 = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Verfeinerung wurde als konvergiert betrachtet, sobald das maximale Verhältnis zwischen der Änderung eines Parameters und dessen Standardabweichung kleiner als 10^{-9} wurde. Zur topologischen Analyse wurden mit dem Programmmodul XDPROP kritische Punkte gesucht, Bindungspfade bestimmt, und mittels TOPINT auch die atomaren Bassins ermittelt, um die Bader-Ladungen und die integrierte Source-Funktion an definierten Referenzpunkten zu berechnen.

6.2 Röntgenbeugungsstudie an $\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$

Datensammlung. $\text{Ni}({}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$ (**2**) (${}^i\text{Pr}_2\text{Im}$ = 1,3-di-*isopropylimidazol*-2-ylidene) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Udo Radius nach der bereits zuvor veröffentlichten Syntheseroute hergestellt.^[35] Die Kristallselektion und die Datensammlung wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stalke auf dem zuvor beschriebenen TXS-Mo APEX2 Diffraktometer an der Universität Göttingen durchgeführt. Zur Selektion eines geeigneten Einkristalls wurde eine speziell gestaltete Präparationsumgebung verwendet.^[156,157] Es wurde ein quaderförmiger transparenter, oranger Kristall der Größe $0.131 \times 0.205 \times 0.256$ mm ausgewählt und mittels perfluorierten Polyethers auf einen MITEGEN Cryo Loop präpariert. Die Datensammlung erfolgte mittels eines APEX2 Detektors unter Verwendung von 0.3° ω - und φ -Scans bei einem Kristall zu Detektor Abstand von 70 mm und Belichtungszeiten zwischen 2 s und 120 s pro Bild mithilfe der Bruker APEX2 Programm Suite zur Steuerung und Auswertung der gesamten Messung.

Datenreduktion. Die Kristalldaten zu Verbindung **2** sind in Tabelle 17 aufgelistet. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten 20 Bilder des ersten Datensatzes bestimmt und später bei der Integration weiter verfeinert. Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrix wurde mit SAINT 7.86 durchgeführt und ergab insgesamt 217255 gemessene Reflexe.^[159] Nach der Integration wurden mit dem Programm SADABS 2008/2 die Daten skaliert und basierend auf abgezeichneten Kristallflächen eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min}=0.888$, $T_{\max}=0.934$].^[160] Nachdem statistisch stark fehlerbehaftete Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 215197 Reflexe (31274 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F)=0.0257$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $2.88^\circ < 2\theta < 98.52^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.066 \text{ \AA}^{-1}$) zu 99.1% vollständig war.

IAM-Verfeinerung. Anhand der systematisch ausgelöschten Reflexe wurde die Raumgruppe als $P2_1/n$ bestimmt. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR 92 gelöst.^[164] Anschließend wurde mit dem Programm SHELXL-97 eine IAM-Verfeinerung durchgeführt, in deren Rahmen zunächst für alle nicht-Wasserstoffatome anisotrope Schwingungsparameter eingeführt wurden.^[161] Die Position aller Wasserstoffatome konnten nach diesem Schritt durch eine Differenz-Fourier Synthese bestimmt werden, im finalen Modell jedoch wurden ideale geometrische Positionen und ein „Riding-Model“ verwendet, mit Ausnahme des verbrückenden Wasserstoffatoms. Die Verfeinerung von 347 Parametern gegen alle 31274 unabhängigen Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.066 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0879$ und $\text{GooF} = 1.078$.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	$C_{31}H_{46}N_4NiSi$
Formelgewicht [a.m.u]:	561.52
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / orange / transparent
Kristallgröße [mm]:	0.131 x 0.205 x 0.256
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Int. Tables No. 14)
a [Å]:	9.8715(5)
b [Å]:	28.3159(15)
c [Å]:	11.4967(6)
β [°]:	105.0960(10)
V [Å ³]:	3102.7(3)
Z :	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	1.202
$F(000)$:	1208.0
μ [mm ⁻¹]:	0.69 (Mo K_α)
Messparameter	
Gerät:	TXS-Mo APEX2 (AK Stalke)
λ [Å]:	0.71073
T [K]:	100
Scanzeit [s]:	2 - 120
Scanbreite [°] / Messmodus:	0.3 ω - und φ -Scans
Gemessen Reflexe:	215197
Unabhängige Reflexe:	31274

Tabelle 17: Kristallographische Daten zu $Ni(^iPr_2Im)_2(SiHMePh_2)$

Multipolverfeinerung. Aufbauend auf der so gewonnenen Struktur wurde nun durch ein Multipolmodell eingeführt. Im besten Modell für **4** wurde die Multipolentwicklung bei den Nickel und Siliziumatomen auf Hexadecapolniveau ($l_{max} = 4$) abgebrochen, bei allen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen auf Octupolniveau ($l_{max} = 3$) während bei allen Wasserstoffatomen ein bindungsgerichteter Dipol eingeführt wurde. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden mittels der in XD2006 implementierten Datenbank von Volkov und Macchi modelliert.^[163] Für die Valenzkonfiguration von Nickel wurden vier verschiedene Möglichkeiten analysiert: $[3d^8]$, $[4s^23d^8]$, $[4s^13d^9]$ und die im finalen Modell gewählte Konfiguration $[3d^{10}]$.

Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller nicht-Wasserstoffatome wurden gleichzeitig mit den Multipolparametern gegen sämtliche Daten mit $\sin \theta / \lambda \leq 1.066 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Nach einer nochmaligen IAM-Verfeinerung durch XD2006 wurden zunächst die Besetzungsfaktoren der sphärischen Valenzschale und die κ' Parameter für alle nicht-Wasserstoffatome dem Modell als zusätzliche freie Parameter hinzugefügt. Dann wurden zunächst schrittweise die höheren Multipolordnungen für die Schweratome zur Verfeinerung hinzugefügt. Nachdem so das Maximum in der Multipolentwicklung erreicht waren, wurden die fraktionellen Koordinaten der Wasserstoffatome unter der Bedingung eines festen C-H Abstands (1.10 Å für H-C_{sp3}, 1.08 Å für H-C_{sp2}) verfeinert, unter des im IAM-Modell verwendeten „Riding“-Modell [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp2}}) / 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp3}})$] angepasst und außerdem bindungsgerichtete Dipole eingeführt.

Das verbrückende Wasserstoffatom wurde gesondert behandelt. Hier wurden zwei bindungsgerichtete Dipole eingeführt, einer in Richtung des Silizium, ein zweiter in Richtung des Nickelatoms. Die fraktionellen Koordinaten konnten frei verfeinert werden, allerdings nicht gleichzeitig mit den Dipol-Populationsparametern. Stattdessen wurde eine blockweise Verfeinerungsstrategie verwendet, bei der jeweils entweder Koordinaten oder Dipol-Parameter verfeinert wurden. Im finalen Verfeinerungszyklus wurden die Koordinaten des verbrückenden Wasserstoffatoms variiert.

Eine Inspektion der Restelektronendichteverteilung zeigte insbesondere einem Phenylring noch eine leichten Fehlordnung dieser Einheit auf. Zur Auflösung dieser Diskrepanz zwischen Modell und Experiment wurden anharmonische Beiträge zum Schwingungsverhalten der oben genannten Atome berücksichtigt, indem die Koeffizienten 3. und 4. Ordnung in der Gram-Charlier Entwicklung verfeinert wurden. Multipolpopulationsparameter und Gram-Charlier Koeffizienten wurden, wie zuvor beschrieben, blockweise verfeinert. Zudem ergab sich ein signifikanter positiver Peak ($\Delta\rho_{\text{=}} + 1.82 \text{ e/\AA}^3$) in einer geringen Entfernung (0.74 Å) zum Nickelatom. Dieser rührt vermutlich durch die Kokristallisation der trans-Modifikation von **2** her, die durch NMR-Experimente in Lösung detektiert wurde. Diese Verunreinigung konnte durch ein zweites Nickelatom mit einem Besetzungsfaktor von 0.007 erfolgreich modelliert werden.^[34]

Zur Reduktion der Anzahl der unabhängigen, frei verfeinerten Populationsparameter wurden chemischen Randbedingungen eingeführt: Bei drei Atomen in den beiden Phenylringen sowie den Fünfringen der Carbenliganden wurde angenommen, dass sie auf einer lokalen Spiegelebene liegen. Zudem wurde angenommen, dass beide Phenylringe und beide Carbenliganden jeweils als chemisch äquivalent betrachtet werden können. Außerdem wurde für alle Methylgruppen lokale C_{3v} Symmetrie angenommen.

Je 5 individuelle κ' - und κ'' -Parameter wurden zur Anpassung des Radialanteils der sphärischen und asphärischen Valenzdichte für alle chemisch nicht äquivalenten Atome verwendet. Aber nur für das Nickel- und das Siliziumatome wurde κ'' frei verfeinert. Es wurde zu allen Zeiten vorausgesetzt, dass die asymmetrische Einheit elektroneutral ist. Eine isotrope Extinktionskorrektur führte nicht zu einer Verbesserung des Modells.

Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Gütewerte erzielt: $R_1 = 0.020$, $wR_2 = 0.0360$ und $Goof=2.22$ bei einer Verfeinerung von 558 Parametern gegen 28356 beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.066 \text{ \AA}^{-1}$, $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 43.4$) Eine Auflistung aller verfeinerten Parameter des finalen Modells findet sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201200525>.^[34] Eine Differenz-Fouriersynthese ergab eine flache Restelektro-
nendichteverteilung ($\Delta\rho_{\text{min}} = -0.298 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{max}} = +0.291 \text{ e/\AA}^3$; $\sin\theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$), die keine besondere Charakteristika aufweist (siehe Abbildung 72).

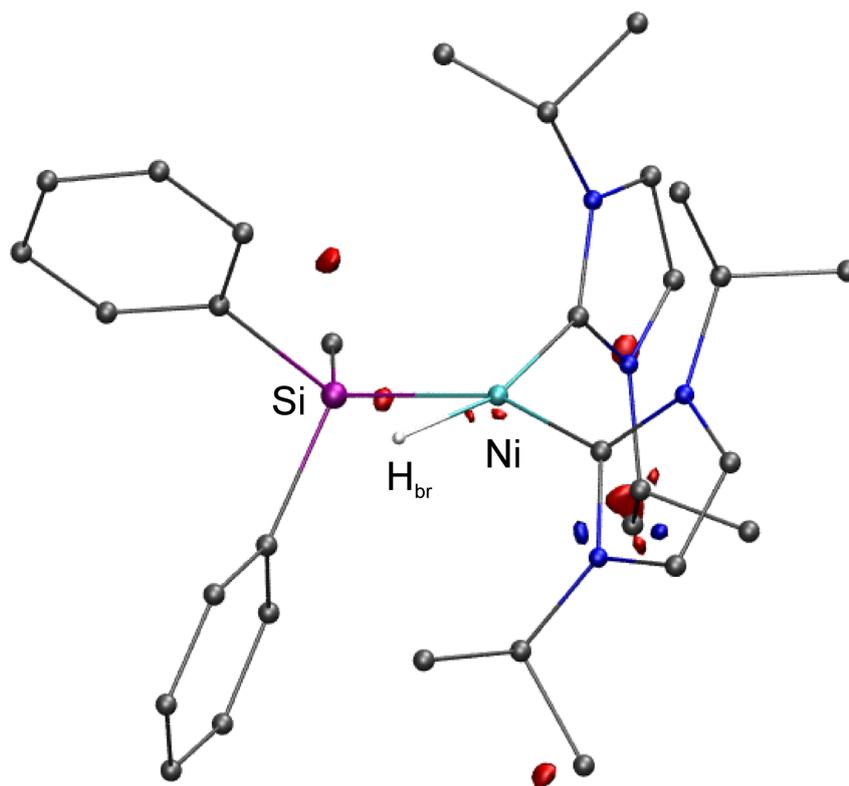


Abbildung 72: Isokonturdarstellung der Restelektro-
nendichteverteilung $\Delta\rho$ in **2** (-0.18 e/\AA^3 in blau, 0.18 e/\AA^3 in rot)

6.3 Röntgenbeugungsstudie an $\text{TiCp}_2\text{CIPMe}_3$

Probenpräparation. $\text{TiCp}_2\text{CIPMe}_3$ (**3**) (Cp=Cyclopentadienyl) wurde in der Arbeitsgruppe durch Dr. Andreas Obenhuber und M. Sc. Petra Meixner nach Literaturangaben synthetisiert.^[172] Kristalle von ausreichend hoher Qualität für eine Ladungsdichtestudie konnten aus einer auf -30°C gekühlten Toluol-Lösung gewonnen werden.

Datensammlung. Es wurden zwei Datenätze an **3** gemessen, damit ein Vergleich zur Reproduzierbarkeit von Ladungsdichtestudien in metallorganischen Komplexen durchgeführt werden konnte. Ein Datensatz wurde bei 100K auf dem TXS-Mo APEX2 Diffraktometer des Arbeitskreises von Prof. Dr. Stalke an der Universität Göttingen vermessen, dass auch für die Röntgenbeugungsstudie an **1** verwendet wurde. Es wurde ein blockartiger transparenter, grüner Kristall der Größe $0.148 \times 0.181 \times 0.234$ auf der in Abschnitt 6.1 beschriebene Präparationsumgebung ausgewählt, und mittels perfluorierten Polyethers auf ein MITEGEN cryo loop präpariert. Die Probe wurde mittels einer „Open flow“ Kühlung (*Kryoflex*), die mit flüssigem Stickstoff betrieben auf 100 K schockgekühlt. Die finale Datensammlung und deren Auswertung wurden mit dem bereits ab Seite 137 beschriebenen experimentellen Aufbau durchgeführt.

Ein weiterer Datensatz wurde an einem anderen Kristall mit dem Huber-Vierkreisdiffraktometer des Arbeitskreises von Prof. Dr. Scherer ebenfalls bei 100 K vermessen. Dafür wurde in einer Argon-Handschuhbox unter Zuhilfenahme eines Polarisationsmikroskops ein quaderförmiger transparenter, grüner Kristall der Größe $0.1 \times 0.25 \times 0.45$ mm ausgewählt, und mittels perfluorierten Polyethers auf ein MITEGEN cryo loop präpariert und mittels eines Goniometerkopfes auf einem Huber Vierkreisdiffraktometer montiert. Die Probe wurde mittels einer „Open flow“ Kühlung (*Oxford Cryosystems*), die mit flüssigem Stickstoff betrieben wurde auf 100 K gekühlt. Die finale Datensammlung wurden mit MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt, die durch eine Bruker FR 591 Drehanode in Kombination mit einem Graphit-Monochromator erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte durch einen MAR345 IP-Detektor mit von 1.0° φ -Scans bei Kristall zu Detektor Abständen zwischen 160 mm und 220 mm, und Belichtungszeiten zwischen 60 s und 1800 s pro Bild.

Datenreduktion Experiment 1. Die Kristalldaten zu Verbindung **3** sind in Tabelle 18 aufgelistet. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten 50 Bilder des ersten Datensatzes bestimmt und später bei der Integration weiter verfeinert. Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrix wurde mit SAINT 7.86 durchgeführt und ergab insgesamt 412564 gemessene Reflexe.^[159] Nach der Integration wurden mit dem Programm SADABS 2008/2 die Daten skaliert.

Gleichzeitig wurde basierend auf abgezeichneten Kristallflächen eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min}=0.8482$, $T_{\max}=0.9084$].^[160] Nachdem statistisch fehlerbehaftete Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 409964 Reflexe (19528 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F)=0.0327$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $2,61^\circ < 2\theta < 111.74^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.165 \text{ \AA}^{-1}$) zu 99.7% vollständig war.

Datenreduktion Experiment 2. Nach der Integration von 191737 Reflexen des auf dem Huber Vierkreisdiffraktometer gemessenen Datensatzes mit Eval14, wurden mit dem Programm SORTAV die einzelnen Datensätze skaliert und eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min} = 0.750$, $T_{\max} = 0.800$].^[173,174] Nachdem sowohl statistisch fehlerbehaftete, als auch systematisch ausgelöschte Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 177078 Reflexe (16532 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F)=0.0303$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $2.61^\circ < 2\theta < 116.79^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.20 \text{ \AA}^{-1}$) zu 82.4% vollständig war.^[175] (91.1% im Winkelbereich von $2,61^\circ < 2\theta < 104.2^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$)) Auf die, im Vergleich, niedrigere Redundanz und Vollständigkeit bei der Messung auf dem Huber Vierkreisdiffraktometer wird später (Seite 158) noch genauer eingegangen. Im Folgenden sind Angaben zu diesem Experiment in eckigen Klammern angegeben.

IAM-Verfeinerung. Anhand der systematisch ausgelöschten Reflexe (hk0: $h=2n+1$, h0l: $l=2n+1$, 0kl: $k=2n+1$, h00: $h=2n+1$, 0k0: $k=2n+1$, 00l: $l=2n+1$) wurde die Raumgruppe als *Pbca* bestimmt (Int. Tables No. 61). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR 92 gelöst.^[164] Anschließend wurde mit dem Programm SHELXL-97 eine IAM-Verfeinerung durchgeführt.^[161] Im Zuge dieser Strukturverfeinerung wurden zunächst für alle nicht-Wasserstoffatome anisotrope Schwingungsparameter (ADP) eingeführt, um deren thermische Bewegung zu beschreiben. Die Position aller Wasserstoffatome konnten nach diesem Schritt durch eine Differenz-Fourier Synthese bestimmt werden, im finalen Modell jedoch wurden ideale geometrische Positionen und ein „Riding-Model“ verwendet. Die Verfeinerung von 148 Parametern gegen alle 15377 [14474] unabhängigen Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0313$, [0.0357] $wR_2 = 0.08887$ [0.1084] und GooF = 1.134 [1.112]

Multipolverfeinerung. Aufbauend auf der so gewonnenen Struktur wurde nun ein Multipolmodell eingeführt, um die asphärische Deformation der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ zu beschreiben. Bei der Multipol-Verfeinerung der beiden individuellen Datensätze wurde darauf geachtet, dass in beiden Fällen ein identisches Modell (chemische Äquivalenz, lokale Symmetrie) und eine identische Verfeinerungsstrategie verwendet wurde.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	C ₁₃ H ₁₉ PClTi
Formelgewicht [a.m.u]:	289.6
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / grün / transparent
Kristallgröße [mm]:	0.148 × 0.181 × 0.234 [0.1 × 0.25 × 0.45]
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>Pbca</i> (Int. Tables No. 61)
<i>a</i> [Å]:	15.544(1) [15.690(1)]
<i>b</i> [Å]:	14.756(1) [14.880(1)]
<i>c</i> [Å]:	12.064(1) [12.1641(8)]
<i>V</i> [Å ³]:	2766.86 [2839.92]
<i>Z</i> :	8
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	1.39 [1.36]
<i>F</i> (000):	1208.0
μ [mm ⁻¹]:	0.90 [0.88] (Mo K α)
Messparameter	
Gerät:	TXS-Mo APEX2 [Huber 4-Kreisdiffraktometer]
λ [Å]:	0.71073
<i>T</i> [K]:	100
Scanzeit [s]:	2 - 120 [60 - 1800]
Scanbreite [°] / Messmodus:	0.3 ω - und φ -Scans [1.0 φ -Scans]
Gemessen Reflexe:	412564 [191737]
Unabhängige Reflexe:	19528 [16532]

Tabelle 18: Kristallographische Daten zu TiCp₂ClPMe₃

Im besten Modell für **3** wurde die Multipolentwicklung bei Titan, Chlor und Phosphor auf Hexadecapolniveau ($l_{max} = 4$) abgebrochen, bei Kohlenstoff auf Octupolniveau ($l_{max} = 3$), während bei allen Wasserstoffatomen ein bindungsgerichteter Dipol eingeführt wurde. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden anhand der in XD2006 implementierte Datenbank von Volkov und Macchi konstruiert.^[163] Der genauen Wahl der Valenzkonfiguration von Titan wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und insgesamt vier verschiedene Möglichkeiten analysiert: [3d²], [4s²3d²⁸], [4s¹3d³] und [3d⁴]. Im finalen Modell wurde die Konfiguration [3d⁴] gewählt.

Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller nicht-Wasserstoffatome wurden gleichzeitig mit den Multipolparametern gegen sämtliche Daten mit $\sin \theta / \lambda \leq 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Nach einer nochmaligen IAM-Verfeinerung durch XD2006 wurden zunächst die Besetzungsfaktoren der sphärischen Valenzschale und die κ' Parameter für alle nicht-Wasserstoffatome dem Modell als zusätzliche frei Parameter hinzugefügt. Dann wurden zunächst schrittweise die höheren Multipolordnungen für die Schweratome zur Verfeinerung hinzugefügt und bis zur Konvergenz verfeinert.

Nachdem so die jeweiligen Maxima in der Multipolentwicklung erreicht waren, wurden die fraktionellen Koordinaten der Wasserstoffatome unter der Bedingung eines festen C-H Abstands (1.10 Å für H-C_{sp3}, 1.08 Å für H-C_{sp2}) verfeinert. Zudem wurden die isotropen Schwingungsparameter unter Beibehaltung des im IAM-Modell verwendeten „Riding“-Modell [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp2}}) / 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp3}})$] angepasst und außerdem bindungsgerichtete Dipole eingeführt. In den finalen Verfeinerungszyklen des Multipolmodells wurden die so relaxierten Koordinaten aus Konvergenzgründen nicht verfeinert.

Eine Analyse des so erreichten Modells durch eine Inspektion der Restelektronendichteverteilung zeigte einige noch vorhandene Schwächen auf. So wurde insbesondere in einem der Cp-Ringe noch eine substantielle Restelektronendichte vorgefunden, die Ähnlichkeit zu bereits früher beschriebenen Charakteristika der Restelektronendichteverteilung in Systemen mit anharmonischen Schwingungen aufwies.^[176] Zur Auflösung dieser Diskrepanz zwischen Modell und Experiment wurden anharmonische Beiträge zum Schwingungsverhalten der oben genannten Atome berücksichtigt, indem die Koeffizienten 3. und 4. Ordnung in der Gram-Charlier Entwicklung verfeinert wurden.

Es wurde eine blockweise Verfeinerungsstrategie angewandt, bei der in jedem Zyklus immer nur entweder Multipolpopulationsparameter oder Gram-Charlier Koeffizienten variiert wurde. Insgesamt wurde so jede Klasse zweimal verfeinert, danach wurden die Gram-Charlier Koeffizienten auf den so gewonnenen Werten festgehalten (siehe auch S. 142).^[169] Nach dieser Prozedur stellte sich heraus, dass auch, wenngleich in deutlich geringerem Ausmaß im anderen Cp-Ring Anharmonizität vorliegt, ebenso beim Chloratom. Daher wurde auch bei diesen Atomen eine Verfeinerung der Gram-Charlier Koeffizienten nach obigem Muster durchgeführt. Durch eine Analyse der thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit PDF, wie auf Seite 142 beschrieben, wurde sichergestellt, dass die so erhaltenen Gram-Charlier Koeffizienten physikalisch sinnvoll sind.

Zur Reduktion der Anzahl der unabhängigen, frei verfeinerten Populationsparameter wurden im finalen Modell eine Reihe von chemischen Randbedingungen eingeführt: Beim Titanatom wurde angenommen, dass es auf einer lokalen Spiegelebene liegt, deren La-

ge durch Ti, P und Cl definiert wird. So wurden bei allen Kohlenstoffatomen in der Methyl-Gruppe lokale C_{3v} Symmetrie angenommen. Außerdem wurden alle Wasserstoffatome innerhalb Methyl-Gruppe als chemisch äquivalent betrachtet. Schließlich wurden auch jeweils die fünf Kohlenstoff- und Wasserstoffatome eines Cp-Rings als untereinander äquivalent angesehen.

Individuelle κ' Parameter zur Anpassung des Anteils der sphärischen Valenzdichte für alle chemisch nicht äquivalenten Atome verwendet, insgesamt 6. Der κ' Parameter für alle Wasserstoffatome wurde zu allen Zeiten auf dem Standardwert von 1.20 belassen. Zusätzlich wurden zur Beschreibung der Expansion/Kontraktion der Radialanteils der asphärischen Valenz κ'' -Parameter eingeführt. Dieser wurde für Titan frei verfeinert. Für Phosphor, Chlor und Kohlenstoff wurden die κ'' -Parameter auf dem Standardwert von 1.0 belassen und auf dem Standardwert von 1.2 für alle Wasserstoffatome. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurde zu allen Zeiten vorausgesetzt, dass die asymmetrische Einheit elektroneutral ist. Es wurde zudem überprüft, ob eine isotrope Extinktionskorrektur zu einer Verbesserung des Modells führen würde. Dies war nur bei Experiment 1 der Fall.

Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Güterwerte erzielt: $R_1 = 0.0154$ [0.0233], $wR_2 = 0.0326$ [0.0675] und $Goof = 3.28$ [2.12] bei einer Verfeinerung von 260 [258] Parametern gegen 12262 [12614] beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin \theta/\lambda \leq 1.05$ [1.10] \AA^{-1} , $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 47.2$ [48.9])

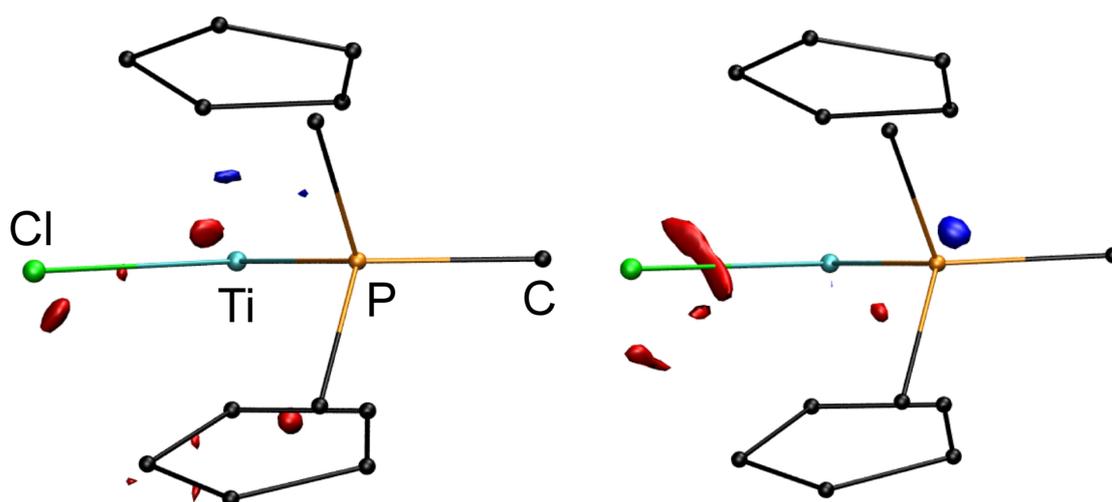


Abbildung 73: Isokonturdarstellung der Restelektronendichtenverteilung $\Delta\rho(\mathbf{r})$ in **3** für den Mo-TXS APEX2 Datensatz (links; $-0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in blau, $0.17 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in rot) und den Huber Vierkeisdiffraktometer Datensatz (rechts; $-0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in blau, $0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in rot)

Differenz-Fouriersynthesen auf Basis des finalen Multipolmodells ergaben flache Restelektronendichtverteilungen ($\Delta\rho_{\min} = -0.197 \text{ e}/\text{\AA}^3$ [-0.236], $\Delta\rho_{\max} = +0.187 \text{ e}/\text{\AA}^3$ [0.225] für $\sin\theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) die keine besondere Charakteristika aufwiesen. Abbildung 73 zeigt eine Isokonturdarstellung von $\Delta\rho(\mathbf{r})$ der beiden Messungen. Deutlich zu erkennen ist, dass im Wesentlichen nur in der Nähe des Titan- und des Chloratoms Restelektronendichte gefunden wird, wobei jedoch die sehr geringen Werte der Iso-Oberfläche beachtet werden müssen. In Übereinstimmung mit den oben genannten Gütewerten deutet auch $\Delta\rho(\mathbf{r})$ darauf hin, dass die Qualität des ersten Datensatzes geringfügig besser ist, aber innerhalb normalerweise zu erwartenden Abweichungen zwischen zwei Experimenten.

6.4 Röntgenbeugungsstudie an (btmgb)NiCl₂

Probenpräparation. (btmgb)NiCl₂ (**4**) (btmgb = bis(tetramethylguanidino)benzene) wurde von Dr. Pacal Roquette in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Himmel an der Universität Heidelberg hergestellt. Kristalle von ausreichend hoher Qualität für eine Ladungsdichtestudie konnten aus einer gekühlten CH₃CN-Lösung gewonnen werden. Details der Synthese, sowie Daten zur Elementaranalytik, Massenspektroskopie, und IR-, bzw. NMR-Spektroskopie finden sich in einer bereits vorab veröffentlichten Publikation.^[40]

Datensammlung. Die Kristallselektion wurde in einer Argon-Handschuhbox unter Zuhilfenahme eines Polarisationsmikroskops durchgeführt. Es wurde ein quaderförmiger transparenter grüner Kristall der Größe 0.23 × 0.30 × 0.49 mm ausgewählt, und mittels APIEZON-Fett über der Spitze einer Metallnadel angebracht. Diese wurde in einem 4K-Displex Kryostaten ARS-4K (Firma *Advanced Research System Inc.*) montiert, welcher mit einem geschlossenen Helium-Kreislauf ausgestattet ist.

Der Kristall wurde mittels dieses Kryostaten bei maximaler Kühlleistung auf 7(1) K gekühlt. Da zum Erreichen dieser Temperatur die Probenumgebung unter Hoch-Vakuum gehalten werden muss, wurde diese durch zwei halboffene Zylinder aus polykristallinem Beryllium abgeschlossen. Diese verursachen jedoch unerwünschte zusätzliche Bragg-Streuung, die sich auf den einzelnen Bildern als Debye-Scherrer-Ringe bemerkbar macht. Dadurch können die zu vermessenden Bragg-Reflexe der Probe teilweise kontaminiert werden.

Um diesen Fehler bestmöglich zu korrigieren wurde jedes Bild zweimal mit den exakt gleichen Messparametern vermessen, einmal mit dem Kristall im Primärstrahl, und ein zweites Mal nachdem der Kristall mittels eines Mikroschrittmotors von *Attocube-Systems* aus dem Strahl translatiert wurde. Diese Translation ist mit einer Genauigkeit von ±0.1 nm reproduzierbar. Nach der Messung wurden die beiden so gewonnenen Bilder voneinander abgezogen, um so im Differenzbild die vom Beryllium herrührenden Reflexe zu eliminieren. Der gesamte Aufbau und die geschilderte Vorgehensweise wurden im Rahmen einer früheren Doktorarbeit von Dr. Georg Eickerling optimiert und bereits zuvor im Rahmen einer erfolgreichen Ladungsdichtestudie eingesetzt.^[73,92]

Alle Voruntersuchungen des Kristalls sowie die finale Datensammlung wurden auf einem Huber Vierkeisdiffraktometer mit MoK_α Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å) durchgeführt, die durch eine Bruker FR 591 Drehanode in Kombination mit einem Graphit-Monochromator erzeugt wurde. Die Datensammlung erfolgte mittels eines MAR345 IP-Detektors unter Verwendung von 1.0° φ -Scans bei Kristall zu Detektor Abständen zwischen 160 mm und 220 mm, und Belichtungszeiten zwischen 30 s und 1200 s pro Bild.

Datenreduktion. Die Kristalldaten zu Verbindung 4 sind in Tabelle 19 aufgelistet. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten 20 Bilder des ersten Datensatzes bestimmt und später bei der Integration weiter verfeinert. Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrix wurden mit dem Programmpaket EVAL-14 durchgeführt und ergab insgesamt 92047 gemessene Reflexe.^[173]

Bei Datensätzen mit einem Detektoroffset von $2\theta > \pm 20^\circ$ wurde zur Verbesserung des Integrationsergebnisses eine „Zwillings“-Integration verwendet. Dabei wurde die $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ Aufspaltung der Reflexe bei hohen Beugungswinkeln berücksichtigt, indem nicht der gesamte Reflex zusammen integriert wurde, sondern der $K_{\alpha 1}$ - und der $K_{\alpha 2}$ Reflex getrennt. Damit kann eine zu große Integrationsbox vermieden werden, aufgrund der neben der eigentlichen Reflexintensität auch substanzielle Intensität aus Untergrundspixeln zur Gesamtintensität aufaddiert wird. Dazu wurde für beide Reflexe die gleiche Orientierungsmatrix verwendet, und die Zellparameter im Verhältnis von $\lambda_{K_{\alpha 1}}/\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0.9939881$ für Mo- K_{α} skaliert. Die Integrationsergebnisse für die separaten $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ Reflexe wurden in einer HKL-Datei mit dem Standards HKLF5 Format gespeichert. Danach wurden zusammengehörige $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ Reflexe durch ein von Dr. Manuel Presnitz geschriebenes PERL-Script wieder zusammengeführt. Diese Methode wurde bereits im Rahmen einer Ladungsdichtestudie erfolgreich auf Daten desselben Aufbaus angewandt.^[73]

Nach der Integration wurden mit dem Programm SORTAV die einzelnen Datensätze skaliert und eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min} = 0.745(3)$, $T_{\max} = 0.795(3)$].^[174] Nachdem sowohl statistisch stark fehlerbehaftete, als auch systematisch ausgelöschte Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 77857 Reflexe (20276 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F) = 0.0248$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $3.09^\circ < \theta < 57.71^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.189 \text{ \AA}^{-1}$) zu 71.6% vollständig war.^[175] (83.9% im Winkelbereich von $3.09^\circ < \theta < 45.29^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$)).

Die vergleichsweise niedrige Redundanz und Vollständigkeit für den gesamten Datensatz ergeben sich aus den Hochwinkeldaten. Diese weisen eine eher niedrigere Werte für Redundanz und Vollständigkeit auf als Daten bei kleinen Beugungswinkeln (98.6% Vollständigkeit und 10.5 fache Redundanz für $d > 0.791 \text{ \AA}^{-1}$). Eine Ursachen dafür sind Einschränkungen der Messstrategie bei hohen Beugungswinkeln durch die massive Eulerwiege des Diffraktometers, insbesondere bei Benutzung des Displex-Aufsatzes. Da zudem die Belichtungszeit bei hohen Beugungswinkeln mit 1200 sec pro Bild sehr lange ist, und zudem jedes Bild zur Untergrundkorrektur zweimal gemessen werden muss, lässt sich dieses Problem wenn überhaupt, nur unter erheblichem Zeitaufwand ansatzweise beheben. Eine ähnliche Situation ergab sich bereit bei einer früheren Ladungsdichtestudie.^[73]

Kristallparameter	
Empirische Formel:	$C_{16}H_{28}Cl_2N_6Ni$
Formelgewicht [a.m.u]:	434.05
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / grün / transparent
Kristallgröße [mm]:	$0.23 \times 0.30 \times 0.49$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Int. Tables No. 14)
a [Å]:	14.0938(3)
b [Å]:	10.7922(3)
c [Å]:	14.3135(5)
β [°]:	112.812(2)
V [Å ³]:	2006.81(10)
Z :	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	1.4366(1)
$F(000)$:	912.0
μ [mm ⁻¹]:	1.245 (Mo K_α)
Messparameter	
Gerät:	Huber 4-Kreisdiffraktometer mit MAR345 IP Detektor
λ [Å]:	0.71073
T [K]:	7
Scanzeit [s]:	30 - 1200
Scanbreite [°] / Messmodus:	1.0 φ -Scans
Gemessen Reflexe:	92047
Unabhängige Reflexe:	20276

Tabelle 19: Kristallographische Daten zu (btmgb)NiCl₂

IAM-Verfeinerung. Anhand der systematisch ausgelöschten Reflexe wurde die Raumgruppe als $P2_1/n$ bestimmt. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR 92 gelöst.^[164] Anschließend wurde mit dem Programm SHELXL-97 eine IAM-Verfeinerung durchgeführt, in deren Rahmen zunächst für alle nicht-Wasserstoffatome anisotrope Schwingungsparameter eingeführt wurden.^[161] Die Position aller Wasserstoffatome konnten dann durch eine Differenz-Fourier Synthese bestimmt werden. Anschließend wurden ihre fraktionellen Koordinaten und ein isotroper Schwingungsparameter frei verfeinert. Die Verfeinerung von 338 Parametern gegen alle 14050 unabhängigen Reflexe mit $\sin \theta / \lambda \leq 1.00 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0388$, $wR_2 = 0.0835$ und $\text{GooF} = 1.244$.

Multipolverfeinerung. Aufbauend auf der so gewonnenen Struktur wurde nun durch ein Multipolmodell eingeführt. Im besten Modell für **4** wurde die Multipolentwicklung bei allen nicht-Wasserstoffatomen auf Hexadecapolniveau ($l_{max} = 4$) abgebrochen, während bei allen Wasserstoffatomen ein bindungsgerichteter Dipol eingeführt wurde. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden mittels der in XD2006 implementierten Datenbank von Volkov und Macchi modelliert.^[163] Für die Valenzkonfiguration von Nickel wurden vier verschiedene Möglichkeiten analysiert: $[3d^8]$, $[4s^23d^8]$, $[3d^{10}]$ und die im finalen Modell gewählte Konfiguration $[4s^13d^9]$.

Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller nicht-Wasserstoffatome wurden gleichzeitig mit den Multipolparametern gegen sämtliche Daten mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Nach einer nochmaligen IAM-Verfeinerung durch XD2006 wurden zunächst die Besetzungsfaktoren der sphärischen Valenzschale und die κ' Parameter für alle nicht-Wasserstoffatome dem Modell als zusätzliche freie Parameter hinzugefügt. Dann wurden zunächst schrittweise die höheren Multipolordnungen für die Schweratome zur Verfeinerung hinzugefügt. Nachdem so das Maximum in der Multipolentwicklung erreicht waren, wurden die fraktionellen Koordinaten der Wasserstoffatome unter der Bedingung eines festen C-H Abstands (1.09 \AA für H-C_{sp^3} , 1.07 \AA für H-C_{sp^2}) verfeinert, unter Beibehaltung der isotropen Schwingungsparameter des IAM-Modells, und zudem wurden bindungsgerichtete Dipole eingeführt.

Eine Analyse dieses Modells ergab eine substantielle Restelektronendichteverteilung in der Nähe eines Chloratoms. Indem die Koeffizienten 3. und 4. Ordnung in der Gram-Charlier Entwicklung für dieses Atom gegen alle Daten verfeinert wurden, ergab sich eine signifikante Verbesserung des Modells. Zur Vermeidung starker Korrelationen zwischen Multipolpopulations-Parametern und Gram-Charlier Koeffizienten, die sich bei gleichzeitiger Verfeinerung ergeben können, wurde eine blockweise Verfeinerungsstrategie angewandt, bei der in jedem Zyklus immer nur eine Parameterklasse variiert wurde danach wurden die Gram-Charlier Koeffizienten auf den so gewonnenen Werten festgehalten.^[169]

Zur Reduktion der Anzahl der unabhängigen, frei verfeinerten Populationsparameter wurden eine Reihe von chemischen Randbedingungen eingeführt: Bei den Kohlenstoffatomen im C_6 -Ring wurde angenommen, dass sie auf einer lokalen Spiegelebene liegen, deren Lage durch den Sechsring definiert wird. Entsprechend wurde das lokale Koordinatensystem dieser drei Atome so definiert, dass dessen z -Achse senkrecht auf der Ringebene steht. Damit konnten alle Multipolpopulations-Parameter $P_{lm\pm}$ mit einem ungeraden m fest auf null gesetzt werden. So wurden bei allen Kohlenstoffatomen in den Methylgruppen lokale C_{3v} Symmetrie angenommen.

Außerdem wurde angenommen, dass entlang einer Linie zwischen den Mittelpunkten des Phenylrings in dem Nickelatom eine 2-zählige Achse durch das Molekül verläuft, so dass die entsprechenden Atompaaire als chemisch äquivalent angesehen werden konnten. Insgesamt 9 individuelle κ' Parameter zur Anpassung des Anteils der sphärischen Valenzdichte für alle chemisch nicht äquivalenten Atome verwendet. Zusätzlich wurden zur Beschreibung der Expansion/Kontraktion der Radialanteils der asphärischen Valenz des Nickelatoms κ'' -Parameter eingeführt, und in einem Verfeinerungszyklus frei verfeinert. Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Gütewerte erzielt: $R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0302$ und $Goof=2.344$ bei einer Verfeinerung von 501 Parametern gegen 13201 beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin\theta/\lambda \leq 1.00 \text{ \AA}^{-1}$, $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 26.4$) Eine Auflistung aller verfeinerten Parameter findet sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200901479>.^[40] Eine Differenz-Fouriersynthese auf Basis des finalen Multipolmodells ergab eine flache Restelektronendichteverteilung ($\Delta\rho_{\text{min}} = -0.357 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.404 \text{ e/\AA}^3$ für $\sin\theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) die, wie in Abbildung 74 zu erkennen, keine besondere Charakteristika aufwies.

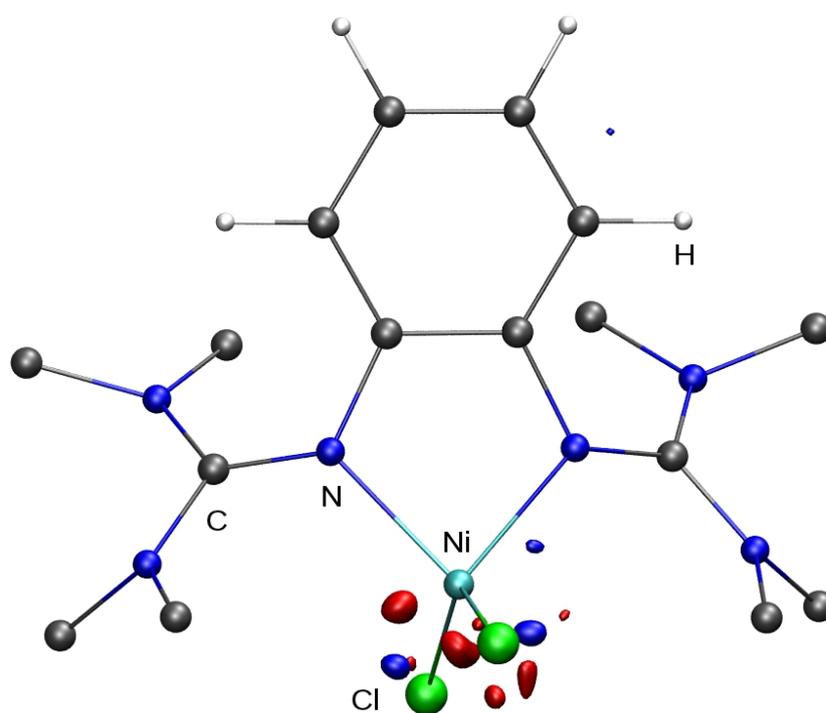


Abbildung 74: Isokonturdarstellung der Restelektronendichteverteilung $\Delta\rho$ in in 4 (-0.3 e/\AA^3 in blau, 0.3 e/\AA^3 in rot)

6.5 Präparation und physikalische Charakterisierung von Sc_3TMC_4

Probenpräparation. Die Synthese der Carbide Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 sowie der Mischreihen $\text{Sc}_3\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$, $\text{Sc}_3\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Rh}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_4$ wurde beginnend von den reinen Elementen in einem Lichtbogenofen durchgeführt. Dazu wurden die reinen Elemente (siehe Tab. 20) in den gewünschten stöchiometrischen Mengen abgewogen.

Element	Lieferant	Lieferform	Reinheit
Scandium	Ames	Stücke	99.98%
Scandium	Chempur	Stücke	99.9%
Kohlenstoff	Alfa Aesar	Stangen (Graphit)	99.9995%
Cobalt	Alfa Aesar	Stangen	99.995%
Eisen	Aldrich Chem. Co.	Stangen	99.99%
Nickel	Chempur	Pellets	99.995%
Rhodim	Georgi	Kugeln	99.95%

Tabelle 20: Verwendete Elemente mit Lieferant, Lieferform und Reinheit

Zur Synthese wurde ein Lichtbogenofen der Firma Bühler verwendet, der mehrfach evakuiert und mit Argon gespült wurde, und für den Aufschmelzvorgang mit einer Argonathmosphäre von ≈ 500 mbar gefüllt wurde. Um eine möglichst große Homogenität der Schmelzlinge zu erreichen wurden diese 3–5 mal gewendet und erneut aufgeschmolzen. Nach der Synthese wurden die Schmelzlinge gewogen, um den Masseverlust im Vergleich zu Einwaage zu bestimmen. Dieser blieb in beinahe allen Fällen unter 1%. Danach wurden die Proben in Argon gefüllten Handschuboxen aufbewahrt und bearbeitet. Durch Röntgenpulverdiffraktionstudien auf einem Siemens D5000 Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer bzw. einer Huber Guinier Camera G670, welche beide mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=1.54056$ Å) arbeiten, wurde die Identität und Phasenreinheit der Proben überprüft. Die Stöchiometrie der hergestellten Proben, zumindest im Hinblick auf die Verhältnisse der Metalle untereinander, wurde auch durch ICP (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) überprüft. Dazu wurde das Vista-MPX der Firma Varian verwendet. Zuvor wurden die zu untersuchenden Proben in einer HNO_3 -Lösung durch eine MLS ETHOS plus Mikrowelle der Firma MLS GmbH bei 230 °C in Lösung gebracht. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch CHNS-Elementaranalytik wurde versucht, es ergab sich jedoch eine relativ große Streuung der Resultate, vermutlich hervorgerufen durch den hohen Schmelzpunkt der Proben.

Magnetische Suszeptibilität. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Sc_3TC_4 Proben wurde im Temperaturbereich zwischen 1.8 K $< T < 400$ K mit einem kommerziell erhältlichen *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS) System von QUANTUM DESIGN vermessen. In diesem Fall wird die dc-Suszeptibilität bestimmt. Für den Temperaturbereich 0.05 K $< T < 2.5$ K wurde ein He³-He⁴-Entmischungskryostat verwendet, in Kombination mit einem speziell konstruierten Messaufbau, der die ac-Suszeptibilität bestimmt. Die Absolutwerte der Tieftemperatur-Suszeptibilität ergab sich durch einen Abgleich der Daten im Überlappbereich (1.8 K $< T < 2.5$ K)

Spezifische Wärme. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Sc_3TC_4 Proben wurde im Temperaturbereich zwischen 1.8 K $< T < 400$ K mit einem kommerziell erhältlichen *Physical Properties Measurement System* (PPMS) System von QUANTUM DESIGN vermessen. Für den Temperaturbereich 0.05 K $< T < 2.5$ K wurde ein He³-He⁴-Entmischungskryostat verwendet. Es wurde in beiden Fällen die konventionelle Relaxationsmethode verwendet.

Elektrischer Widerstand. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Sc_3TC_4 Proben wurde im Temperaturbereich zwischen 1.8 K $< T < 400$ K mit einem kommerziell erhältlichen PPMS System von QUANTUM DESIGN mittels der Vierpunkt-Methode vermessen. Da die genauen geometrischen Parameter der für diese Messungen verwendeten Proben aufgrund deren meist irregulärer Form nur schwer zu bestimmen waren, sind die Absolutwerte des so berechneten spezifischen Widerstandes mit substantieller Unsicherheit behaftet. Außerdem können während der Messung magnetische Felder bis zu einer Stärke von 9 T angelegt werden. Für den Temperaturbereich 0.05 K $< T < 2.5$ K wurde ein He³-He⁴-Entmischungskryostat verwendet.

6.6 Röntgenbeugungsstudie an Sc_3NiC_4

Datensammlung. Sc_3NiC_4 (7) Einkristalle wurde nach der zuvor geschilderten Methode in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pöttgen an der Universität Münster hergestellt. Es wurde ein quaderförmiger, metallisch glänzender grauer Kristall der Größe $0.02 \times 0.04 \times 0.045$ mm von ausreichend hoher Qualität für eine Ladungsdichtestudie aus dem zerstoßenen, getemperten Schmelzling ausgewählt, und mit einem transparenten Lack auf eine dünne Nadel aus Quarzglas angebracht. Die finale Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur (293 K) mit einem Szintillations-Detektor auf einem automatisierten Vierkreis-Diffraktometer(CAD4) der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pöttgen unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter MoK_α Strahlung.

Datenreduktion. Die Kristalldaten von **7** sind in Tabelle 21 aufgelistet. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED und X-SHAPE durchgeführt [$T_{\min} = 0.4225$], $T_{\max} = 0.6291$].^[177] Es ergab sich für 8364 Reflexe (1018 unabhängige Reflexe) ein interner Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F) = 0.0724$, wobei der Datensatz im Winkelbereich von $1.0^\circ < \theta < 70.0^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.322 \text{ \AA}^{-1}$) zu 100% vollständig war.

Kristallparameter

Empirische Formel:	Sc ₃ NiC ₄
Formelgewicht [a.m.u]:	241.61
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / grau / metallisch glänzend
Kristallgröße [mm]:	0.02 × 0.04 × 0.045
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>Immm</i> (Int. Tables No. 71)
<i>a</i> [Å]:	3.4114(8)
<i>b</i> [Å]:	4.3911(8)
<i>c</i> [Å]:	11.923(3)
<i>V</i> [Å ³]:	178.60(7)
<i>Z</i> :	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	4.493
<i>F</i> (000):	230.0
μ [mm ⁻¹]:	10.38 (Mo K $_{\alpha}$)

Messparameter

Gerät:	CAD4 4-Kreisdiffraktometer mit Szintillationszähler
λ [Å]:	0.71073
<i>T</i> [K]:	293(2)
Gemessen Reflexe:	8364
Unabhängige Reflexe:	1018

Tabelle 21: Kristallographische Daten zu Sc₃NiC₄

IAM-Verfeinerung. Für die IAM-Verfeinerung wurden die fraktionellen Koordinaten aus einer früheren Publikation übernommen, und für alle Atome anisotrope Schwingungsparameter eingeführt.^[50,161] Die Verfeinerung von 18 Parametern gegen alle 607 unabhängigen Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0350$ und $\text{Goof} = 1.066$.

Multipolverfeinerung. Aufbauend auf der so gewonnenen Struktur wurde nun ein Multipolmodell eingeführt. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit früheren Multipol-Verfeinerungen an Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 zu erreichen wurde im Rahmen dieser Verfeinerung ein sehr ähnliches Multipolmodell (inklusive der Wahl der lokalen Koordinatensysteme) und eine ähnliche Verfeinerungsstrategie gewählt.^[46] Im besten Modell wurde die Multipolentwicklung bei allen Atomen auf Hexadecapolniveau ($l_{max} = 4$) abgebrochen, außer Kohlenstoff bei dem nur ein $l_{max} = 3$ (Octupolniveau) verwendet wurde. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden mittels der in XD2006 implementierten Datenbank von Su, Coppens und Macchi modelliert.^[163]

Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller Atome wurden zusammen mit den Multipolparametern gegen alle Daten mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert. Nach einer nochmaligen IAM-Verfeinerung durch XD2006 wurden zunächst die Besetzungsfaktoren der sphärischen Valenzschale und die κ' Parameter für Atome dem Modell als zusätzliche freie Parameter hinzugefügt. Dann wurden zunächst schrittweise die höheren Multipolordnungen für die Schweratome zur Verfeinerung hinzugefügt. Durch die entsprechende Wahl der lokalen Koordinatensysteme konnte für Ni eine lokale mmm -Symmetrie angenommen werden, ebenso für Sc(1), für Sc(2) $mm2$ und für C lokale m -Symmetrie, wie auch in Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 .^[46]

Individuelle κ' Parameter zur Anpassung des Anteils der sphärischen Valenzdichte für alle kristallographisch unabhängigen Atome verwendet, insgesamt 4. Der κ'' Parameter für alle Scandiumatome wurde auf dem fixen Wert von 1.20 gesetzt, und der der Kohlenstoffatome auf den fixen Wert 0.9, in Analogie zu Sc_3FeC_4 und Sc_3CoC_4 .^[46] Zusätzlich wurden für das Nickelatoms κ'' -Parameter eingeführt, und in einem Verfeinerungszyklus frei verfeinert. Aus Konvergenzgründen wurde dieser Parameter im finalen Verfeinerungszyklus jedoch nicht verfeinert, wie auch die κ' Parameter der Scandiumatome, die auf einen festen Wert gesetzt wurden.

Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Gütewerte erzielt: $R_1 = 0.0187$, $wR_2 = 0.0212$ und $Goof=1.361$ bei einer Verfeinerung von 42 Parametern gegen 554 beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin \theta/\lambda \leq 1.10 \text{ \AA}^{-1}$, $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 13.2$) Eine Auflistung aller verfeinerten Parameter des finalen Modells findet sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200904956>.^[47] Eine Differenz-Fouriersynthese auf Basis des finalen Multipolmodells ergab eine Restelektronendichteverteilung mit ($\Delta\rho_{\text{min}} = -0.438 \text{ e/\AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.387 \text{ e/\AA}^3$ für $\sin \theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) die keine besondere Charakteristika aufwies.

6.7 Röntgenbeugungsstudien an Sc_3CoC_4

Probenpräparation. Sc_3CoC_4 (**6**) Einkristalle wurde in der Arbeitsgruppe durch Aufschmelzen der Elemente hergestellt, für Details siehe Abschnitt 6.5. Es ergaben sich Schmelzlinge, deren stark glänzende Oberflächen eine hohe Kristallinität aufwiesen, und aus denen insbesondere zahlreiche Whisker heraus wuchsen (Abb. 30b auf Seite 68). Diese Whisker erwiesen sich als ideale Quellen für qualitativ hochwertige Einkristalle.

Datensammlung. Es wurden an einem einzigen Kristall in nahezu gleicher Orientierung zwei Datensätze auf zwei weitgehend identischen Diffraktometern mit einer identischen Messstrategie gemessen. Es wurde ein quaderförmiger, metallisch glänzender grauer Kristall der Größe $0.04 \times 0.05 \times 0.08$ mm von ausreichend hoher Qualität aus einem Whisker herausgeschnitten und mittels perfluorierten Polyethers auf ein MITEGEN croy loop präpariert und mit einem Goniometerkopf auf zwei Bruker SMART-APEX Diffraktometer mit D8 Goniometern montiert. Beide Geräte benutzen eine Silber Incoatec Microfocus Source (Ag- $I\mu\text{S}$) mit einer Quazar Spiegeloptik zur Erzeugung von monochromatischer, fokussierter Ag- K_α -Strahlung ($\lambda=0.56087$ Å).

Die Geräte unterschieden sich nur in einem Punkt: Das Diffraktometer in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Scherer verwendete einen APEX II Detektor, der nicht speziell auf die Ag- K_α -Strahlung optimiert wurde, im Gegensatz zum Diffraktometer in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stalke an der Universität Göttingen. Die Datensammlung erfolgte unter Verwendung von 0.5° ω - und φ -Scans bei einem Kristall zu Detektor Abstand von 40 mm und Belichtungszeiten zwischen 20 s und 60 s pro Bild. Die Bruker APEX2 Programm Suite wurde zur Steuerung der Messung wie auch zur Bestimmung der Zellkonstanten und der Orientierungsmatrix verwendet.

Datenreduktion. Die Kristalldaten zu beiden Datensätzen an **6** sind in Tabelle 22 aufgelistet. Im Folgenden werden alle Werte der Messung in Göttingen in eckigen Klammern angegeben, sofern sie sich von der ersten Messung unterscheiden. Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrix wurde mit SAINT 7.86 durchgeführt und ergab insgesamt 23624 [23580] gemessene Reflexe.^[159] Nach der Integration wurden mit dem Programm SADABS 2008/2 die Daten skaliert und eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt [$T_{\min} = 0.7639$ [0.7424], $T_{\max} = 0.8304$ [0.8859]], basierend auf abgezeichneten Kristallflächen.^[160]

Nachdem statistisch fehlerbehaftete Reflexe ausgeschlossen wurden, ergab sich für 23618 [23579] Reflexe (1176 [1184] unabhängige Reflexe) ein Mittelungswert von $R_{\text{int}}(F)=0.0355$ [0.0267], wobei der Datensatz im Winkelbereich von $2^\circ < 2\theta < 95.8$ [95.8] $^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.322$ [1.322] Å $^{-1}$) zu 100.0 [100.0]% vollständig war.

IAM-Verfeinerung. Für die IAM-Verfeinerung wurden die fraktionellen Koordinaten aus einer früheren Publikation übernommen, und für alle Atome anisotrope Schwingungsparameter eingeführt.^[46,47,50,161] Die Verfeinerung von 18 [18] Parametern gegen alle 1016 [1010] unabhängigen Reflexe mit $\sin\theta/\lambda \leq 1.322 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.0122$ [0.0119], $wR_2 = 0.0311$ [0.0282] und $\text{Goof} = 1.203$ [1.190]. Die beiden Datensätze wurden zur Vergleichbarkeit mit einer früheren Messung bei $\sin\theta/\lambda \leq 1.322 \text{ \AA}^{-1}$ geschnitten.^[46]

Kristallparameter

Empirische Formel:	Sc_3CoC_4
Formelgewicht [a.m.u]:	241.85
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / grau / metallisch
Kristallgröße [mm]:	$0.04 \times 0.05 \times 0.08$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>Immm</i> (Int. Tables No. 71)
a [Å]:	3.39483(3) [3.39329(5)]
b [Å]:	4.37484(4) [4.37384(6)]
c [Å]:	11.9971(1) [11.9946(2)]
V [Å ³]:	178.179(3) [178.021(4)]
Z :	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	4.51
$F(000)$:	228
μ [mm ⁻¹]:	5.01 (Ag K $_{\alpha}$)

Messparameter

Gerät:	Ag-I μ S APEX2 (AK Scherer; AK Stalke)
λ [Å]:	0.56087
T [K]:	293(2)
Scanzeit [s]:	20s - 60s
Scanbreite [°] / Messmodus:	0.5 ω - und φ -Scans
Gemessen Reflexe:	23618 [23579]
Unabhängige Reflexe:	1176 [1184]

Tabelle 22: Kristallographische Daten zu Sc_3CoC_4

Multipolverfeinerung. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit einer früheren Multipolverfeinerung, sowie der Datensätze untereinander zu erreichen, wurde für alle Verfeinerungen ein identisches Multipolmodell (inklusive der Wahl der lokalen Koordinatensysteme) und eine identische Verfeinerungsstrategie gewählt.^[46,47]

Die Multipolentwicklung bei allen Atomen auf Hexadecapolniveau ($l_{max} = 4$) abgebrochen. Kern- und sphärische Valenzdichte wurden mittels der in XD2006 implementierten Datenbank von Su, Coppens und Macchi modelliert.^[163] Zur Vergleichbarkeit wurde in allen Fällen eine $[4s^23d^7]$ Valenzkonfiguration des Cobaltatoms gewählt. Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Schwingungsparameter aller Atome wurden zusammen mit den Multipolparametern gegen alle Daten mit $\sin \theta/\lambda \leq 1.32 \text{ \AA}^{-1}$ verfeinert, um die Ergebnisse der Verfeinerungen möglichst vergleichbar mit der bereits durchgeführten Ladungsdichtestudie zu halten.^[46]

Durch die entsprechende Wahl der lokalen Koordinatensysteme konnte für Ni eine lokale mmm -Symmetrie angenommen werden, ebenso für Sc(1), für Sc(2) $mm2$ und für C lokale m -Symmetrie. Individuelle κ' Parameter zur Anpassung des Anteils der sphärischen Valenzdichte für alle kristallographisch unabhängigen Atome verwendet, insgesamt 4. Der κ'' Parameter für alle Scandiumatome wurde auf dem fixen Wert von 1.2 gesetzt, und auf den fixen Wert 0.9.^[46] Zusätzlich wurden zur Beschreibung der Expansion/Kontraktion der Radialanteils der asphärischen Valenz des Nickelatoms κ'' -Parameter eingeführt, und frei verfeinert. Aus Konvergenzgründen wurden die κ' Parameter der Scandiumatome im finalen Verfeinerungszyklus jedoch nicht verfeinert.

Es wurde zudem überprüft, ob eine isotrope Extinktionskorrektur (Becker-Coppens Typ 1) zu einer Verbesserung des Modells führen würde, was in der Tat bei beiden Datensätzen der Fall war.^[178,179] Zudem wurden die Reflexe (2 0 0) und (0 2 0) von der Verfeinerung ausgeschlossen, da sie besonders stark von Extinktion betroffen waren. Bei der Verfeinerung des früher gemessenen CAD-4 Datensatzes war es nicht notwendig isotrope Extinktion explizit zu berücksichtigen.^[46] Dieser Unterschied ergibt sich vermutlich dadurch, dass der Einkristall für letztere Messung aus einem zerschlagenen und zuvor gesinterten Schmelzling gewonnen wurde, während der Einkristall für die Ag-I μ S Messungen vorsichtig aus einem hochkristallinen Whisker geschnitten wurde.

Durch diese Verfeinerungsstrategie wurden im finalen Modell schließlich die folgenden Gütewerte erzielt: $R_1 = 0.0091$ [0.0085], $wR_2 = 0.0217$ [0.0143] und $Goof=1.956$ [1.6565] bei einer Verfeinerung von 56 [56] Parametern gegen 989 [979] beobachtete Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin \theta/\lambda \leq 1.32 \text{ \AA}^{-1}$, $N_{ref}/N_{var} = 17.7$ [17.5]) Eine vollständige Auflistung aller verfeinerten Parameter, findet sich für die erste Messung in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201200517>.^[49] Eine Differenz-Fouriersynthese auf Basis des finalen Multipolmodells ergab eine flache Restelektronendichteverteilung mit ($\Delta\rho_{min} = -0.207 \text{ e/\AA}^3$ [-0.195], $\Delta\rho_{max} = 0.219 \text{ e/\AA}^3$ [0.147] für $\sin \theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) die keine besondere Charakteristika aufwies.

6.8 Bestimmung der Tieftemperaturstruktur von Sc_3CoC_4

Datensammlung. Ein erstes Strukturmodell für die Tieftemperaturphase von Sc_3CoC_4 basierend auf Einkristalldiffraktionsexperimenten bei 9 K auf dem Huber Vierkreisdiffraktometer wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt und bereits veröffentlicht.^[47] Im Folgenden sollen nun die experimentellen Details für eine deutlich akkuratere Aufklärung der Tieftemperaturstruktur geschildert werden. Es wurde eine kombinierte Verfeinerung von zwei Datensätzen durchgeführt, die durch ein Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment, sowie eine Pulverdiffraktionstudie mittels thermischer Neutronen bei einer Temperatur von ≈ 10 K gewonnen wurden.

Für das Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment wurde ein quaderförmiger, metallisch glänzender grauer Kristall der Größe $0.021 \times 0.038 \times 0.092$ mm von ausreichend hoher Qualität aus einem Whisker herausgeschnitten und mittels perfluorierten Polyethers auf ein MITEGEN croy loop präpariert und mit einem Goniometerkopf auf das D8 Goniometer eines Bruker SMART-APEX Diffraktometers montiert. Es wurde eine Silber Incoatec Microfocus Source (Ag- $I\mu\text{S}$) mit einer Quazar Spiegeloptik zur Erzeugung von monochromatischer, fokussierter Ag- K_α -Strahlung ($\lambda=0.56087$ Å) benutzt. Zur Kühlung des Kristalls auf die gewünschte Temperatur von 8(2) K wurde ein Helijet von Oxford Diffraction verwendet. Die Datensammlung mittels eines APEX2 Detektors erfolgte unter Verwendung von 0.5° und 1.0° ω -Scans bei einem Kristall zu Detektor Abstand von 50 mm und Belichtungszeiten zwischen 80 s und 120 s pro Bild. Die Bruker APEX2 Programm Suite wurde zur Steuerung der Messung, wie auch zur Bestimmung der Zellkonstanten und der Orientierungsmatrix verwendet.

Die Neutronenbeugungsexperimente an Pulverproben von **6** wurden am Orphée-Reaktor des Laboratoire Léon Brillion in Saclay (Frankreich) durchgeführt. Dazu wurde wie in Abschnitt 6.5 beschrieben insgesamt 2.4 g **6** hergestellt. Diese Proben wurden in einer Handschubbox unter Ar-Schutzgas gemörsert und gesiebt, um eine einheitliche Korngröße von $\approx 40\mu\text{m}$ sicherzustellen. Zur Kontrolle der Phasenreinheit der Pulverprobe wurde eine Huber Guinier Camera G670 (Cu- K_α -Strahlung ($\lambda=1.54056$ Å)) verwendet. Zusätzlich wurde an einigen größeren Bruchstücken der hergestellten Schmelzlinge $\chi(T)$ bestimmt, um eine Übereinstimmung mit früheren Messungen an **6** zu überprüfen.

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen Neutronenbeugungsexperimente an den Pulverdiffraktometern G41 (kalte Neutronen; $\lambda=2.423$ Å) und 3T2 (thermische Neutronen; $\lambda=1.225$ Å) durchgeführt. Beide Geräte sind Zwei-Achsen-Diffraktometer mit gasgefüllten BF_3 bzw. ^3He -Neutronendetektoren und die Temperaturregelung erfolgte jeweils durch einen Kryostaten.

Datenreduktion. Die Kristalldaten der Tieftemperaturphase von **6** sind in Tabelle 23 aufgelistet. Bei der Datenreduktion des Einkristall-Röntgenbeugungsexperiments wurde eine erste Orientierungsmatrix anhand der ersten 50 Bilder des ersten Datensatzes bestimmt und später bei der Integration weiter verfeinert. Da sich bei dem Phasenübergang nicht nur die Raumgruppe ändert, sondern es zudem noch zu einer merohedrischen Verzwilligung kommt ist eine Zwillingsintegration notwendig (siehe auch Abb. 64). Die Orientierungsmatrix der ersten Domäne konnte direkt bestimmt werden, die zweite Orientierungsmatrix ergab sich durch die Anwendung des entsprechenden Zwillingsgesetzes ($h \rightarrow l$; $k \rightarrow -k$; $l \rightarrow h$).

Kristallparameter	
Empirische Formel:	Sc ₃ CoC ₄
Formelgewicht [a.m.u]:	241.85
Kristallform und Farbe:	quaderförmig / grau / metallisch
Kristallgröße [mm]:	0.021 × 0.038 × 0.092
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Int. Tables No. 12)
<i>a</i> [Å]:	5.5319(5)
<i>b</i> [Å]:	12.0109(2)
<i>c</i> [Å]:	5.5322(4)
β [°]:	104.8046(9)
<i>V</i> [Å ³]:	355.37(4)
<i>Z</i> :	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]:	4.52
<i>F</i> (000):	456
μ [mm ⁻¹]:	5.03 (Ag K α)
Messparameter	
Gerät:	Ag-I μ S APEX2
λ [Å]:	0.56087
<i>T</i> [K]:	8(2)
Scanzeit [s]:	80 - 120
Scanbreite [°] / Messmodus:	0.5° und 1.0° ω -Scans
Gemessen Reflexe:	6402
Unabhängige Reflexe:	1486

Tabelle 23: Kristallographische Daten zur Tieftemperaturphase von Sc₃CoC₄

Die Integration der Daten sowie die Verfeinerung der Orientierungsmatrizen wurde mit SAINT 7.86 durchgeführt und ergab insgesamt 6402 gemessene Reflexe (1486 unabhängig), davon 2161 exklusiv von Domäne 1, 2145 exklusiv von Domäne 2 und 2096 Reflexe, die zugleich beiden Domänen angehören (siehe auch Abb. 64).^[159] Nach der Integration wurden mit dem Programm TWINABS 2008/4 die Datensätze skaliert und eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt und schließlich 2702 Reflexe in einer Standard HKLF5-Datei ausgegeben.^[180] Der Datensatz war im Winkelbereich von $5.36^\circ < 2\theta < 68.2^\circ$ ($\sin \theta_{\max}/\lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) zu 97.1% vollständig.

IAM-Verfeinerung. Es wurde mit dem Programm JANA2006 eine kombinierte IAM-Verfeinerung gegen zwei Datensätze durchgeführt, bei der das bereits publizierte Strukturmodell als Startpunkt gewählt wurde.^[47,152] Es wurde sowohl der Datensatz aus dem Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment bei 8 K (siehe oben) verwendet, als auch die Ergebnisse des Neutronenbeugungsexperiments bei 10 K auf dem 3T2-Pulverdiffraktometer $4.5^\circ < 2\theta < 121.0^\circ$; $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$

Im Zuge einer Rietveld-Verfeinerung dieses Datensatzes wurden die Zellkonstanten angepasst, in Kombination mit einem Parameter, um mögliche Nullpunktabweichungen zu korrigieren. Der Untergrund wurde durch ein Legendre-Polynom 7. Ordnung beschrieben. Zur Beschreibung der Peakform wurde eine Funktion des pseudo-Voigt Typs eingesetzt, wobei drei Gauss-Profilparameter sowie zwei Lorentz-Profilparameter verfeinert wurden. Zusätzlich wurden zwei Parameter eingeführt um die Peak-Asymmetrie zu korrigieren, dies geschah nach der Divergenz-Methode. Der Bereich $4.5^\circ < 2\theta < 10.0^\circ$ wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen.

Bei der gleichzeitigen Verfeinerung des Einkristalldatensatzes wurde die vorhandene (merohedrische) Verzwilligung durch die Verfeinerung eines Parameters zur Beschreibung des Volumenanteils der zweiten Zwillingsdomäne berücksichtigt, dieser betrug im finalen Modell 35.1%. Zudem wurde ein Parameter zur Beschreibung der isotropen Extinktion (Typ 1, Gaussartig) verfeinert. Im Zuge dieser Strukturverfeinerung wurden für alle Atome (außer den Kohlenstoffatomen) anisotrope Schwingungsparameter eingeführt, um deren thermische Bewegung zu beschreiben.

Die Verfeinerung von 33 Parametern gegen alle 1174 unabhängigen Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ konvergierte mit $R_1 = 0.041$, $wR = 0.048$ und $\text{GooF} = 1.345$. Die gleichzeitige Rietveldverfeinerung von 49 Parametern gegen den Bereich $10.0^\circ < 2\theta < 121.0^\circ$ konvergierte mit $R_p = 0.0246$, $R_{wp} = 0.0314$ und $\text{GooF} = 0.97$. Eine vollständige Auflistung aller verfeinerten Parameter, findet sich in den elektronisch verfügbaren zusätzlichen Informationen unter: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201200517>.^[49]

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die topologische Analyse der totalen Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ mittels der von Richard F. W. Bader entwickelten Quantentheorie der Atome in Molekülen (engl.: *Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)*) verwendet, um chemisch oder physikalisch motivierte Fragestellungen in geeigneten Modellsystemen zu untersuchen. Die Ladungsdichteverteilungen wurden dabei im Rahmen des Hansen-Coppens Formalismus durch Multipol-Modellierungen gegen hochaufgelöste Datensätze aus Einkristalldiffraktionsexperimenten gewonnen.

Zunächst wurde der β -agostische Komplex $[(\text{DCpH})\text{Ni}(\text{d}^t\text{pbe})][\text{BF}_4]$ (**1**) des späten Übergangsmetalls Nickel untersucht, um die Natur aktivierter C–H Bindungen aufzuklären. Während für β -agostische Komplexe früher Übergangsmetalle durch Scherer *et al.* bereits ein schlüssiges Konzept zum Verständnis dieser Wechselwirkung vorgelegt wurde, war dies für Komplexe später Übergangsmetalle M bis jetzt nicht der Fall.^[29] Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte experimentelle Ladungsdichtestudie bestätigt die Erkenntnisse, die durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen gewonnen wurden.^[17,18] Diese zeigen, dass die agostische Wechselwirkung im Falle des Modellsystems **1** durch ein modifiziertes Dewar-Chat-Duncanson-Modell beschrieben werden kann: Neben der $M \rightarrow$ Ligand π -Rückbindung und der $M \leftarrow$ Ligand σ -Donation beobachtet man zusätzlich eine $M \leftarrow$ Ligand π -Donationskomponente.^[17,18]

Dabei ist die $M \leftarrow$ Ligand σ -Donation durch die signifikante Anhäufung von Elektronendichte innerhalb des $\text{NiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Vierrings für die *topologische* Instabilität des Ni–H $_\beta$ Bindungspfades verantwortlich.^[17,18] Diese ist somit kein Zeichen einer schwachen Bindung, sondern charakteristisch für die delokalisierte M -Ligand Wechselwirkung. Die dominante Rolle der $M \rightarrow$ Ligand π -Rückbindung hingegen äußert sich durch einen charakteristischen atomaren Graphen des Nickelatoms. Der atomare Graph lässt sich durch eine Analyse der Topologie des negativen Laplacefeldes $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ in der Valenzschale des Metallatoms gewinnen und beschreibt die charakteristische räumliche Anordnung der kritischen Punkte der $L(\mathbf{r})$ -Verteilung. Im Falle des quadratisch-planar koordinierten Nickelatoms in **1** weist der atomare Graph in der äquatorialen Ebene vier stark ausgeprägte Ladungsverarmungszonen in Richtung der vier Ligandatome auf und dazwischen vier ausgeprägte Ladungskonzentrationszonen. Dies ist ein klares Zeichen für die Depopulation des $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitals am Nickelatom durch Elektronendonation in ein Ni–H bindendes und C–H antibindendes Ligandenorbital. Dies äußert sich durch die Aktivierung der C $_\beta$ –H $_\beta$ Bindung bei gleichzeitiger Ausbildung eines Ni–H $_\beta$ Bindungspfades.

Damit unterscheidet sich die Bindungssituation in **1** deutlich von der in d^0 -Systemen, wie dem Komplex $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**8**), in denen nur ein einziges Molekülorbital signifikant zur agostischen $M-L$ Wechselwirkung beiträgt. Die nodale Struktur dieses Molekülorbitals ist kompatibel zur Beobachtung eines atomaren Graphen des Titanatoms in Komplex **8**, welcher keine ausgeprägte Ladungsverarmungszone gegenüber dem agostischen H_β -Atom aufweist, im Gegensatz zum topologischen Szenario am Nickelatom in **1**, dessen atomarer Graph durch die $\text{Ni} \rightarrow \text{Ligand } \pi$ -Rückbindung geprägt wird.^[17,18,29] Der atomare Graph des Metallzentrums erweist sich so als die tiefere Ursache für die empirische Beobachtung, dass „nur dann (...) eine substanzielle C-H Aktivierung beobachtet werden, wenn sich das (β -)agostische Wasserstoffatom und eine Ladungsverarmungszone am Metall gegenüberstehen“.^[17,18] Der atomare Graph des Metallzentrums wird dabei sowohl durch dessen Koordinationsgeometrie und d-Elektronenanzahl als auch durch koordinierenden Liganden beeinflusst. Dadurch bietet sich die Möglichkeit die agostische Wechselwirkung gezielt zu manipulieren. Da agostische Intermediate in den Reaktionsmechanismen vieler katalytischer Prozesse wie der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation als wichtige Zwischenverbindungen angenommen werden, kann der atomare Graph ein Kontrollparameter beim Design neuer Katalysatoren sein.^[18,22,23]

Neben der Natur aktivierter C-H-Bindungen in agostischen Komplexen wurden auch aktivierte Si-H Bindungen in Übergangsmetall-Silan Komplexen analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit diente dabei $\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{SiHMePh}_2)$ (**2**) als geeignetes Modellsystem. Es bildet neben den bereits zuvor durch Scherer *et al.* analysierten Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)(\text{SiH}_2\text{Ph}_2)$ (**12**) und $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiFPh}_2)(\text{H})$ (**13**) das dritte Mitglied einer Reihe von Übergangsmetall-Silan Komplexen, die durch experimentelle Ladungsdichtestudien untersucht wurden, um ein einheitliches Bindungskonzept zu formulieren.^[31-34]

Durch eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung wurde gezeigt, dass sich die Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum M und dem Silan-Liganden in den drei Modellsystemen nicht grundlegend voneinander unterscheidet, jedoch einem kontinuierlichen Wandel unterliegt.^[31-34] Entlang der Reihe **12** \rightarrow **13** \rightarrow **2** nimmt die Stärke der Si-H_{br} Bindung ab, gleichzeitig gewinnen die M -H_{br} und vor allem die M -Si Bindung an Stärke. Da sich dieser Prozess in den Verbindungen **12** und **13** noch in einer frühen bis mittleren Phase befindet, wurden diese als *Produkte einer asymmetrischen oxidativen Addition* klassifiziert.^[31-33] Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Verbindung **2** hingegen befindet sich eher am Ende dieses kontinuierlichen Spektrums, weist aber noch eine schwache Si-H Wechselwirkung auf und wurde daher nicht als klassisches Silyl-Hydrid, sondern als *Produkt einer symmetrischen oxidativen Addition* eingeordnet.^[34]

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (engl.: *Density Functional Theory* (DFT)) zeigen, dass in allen drei Modellsystemen die $M \rightarrow$ Ligand π -Rückbindung eine entscheidende Komponente der Metall-Ligand-Wechselwirkung im charakteristischen M -H_{br}-Si Dreiring darstellt.^[31-34] Diese Komponente trägt dabei sowohl zur M -Si, als auch zur M -H_{br} Bindung bei, weist aber Si-H_{br} antibindenden Charakter auf.^[31-34] Die Aktivierung der Si-H Bindung wird dabei simultan zur schrittweisen Erhöhung der Anzahl der d-Elektronen am Metallzentrum M kontinuierlich verstärkt.^[31-34] Die dominante Rolle der $M \rightarrow$ Ligand π -Rückbindung wird dabei auch in **2** durch einen charakteristischen atomaren Graph des quadratisch-planar koordinierten Nickelatoms angezeigt. Dieser weist vier stark ausgeprägte Ladungsverarmungszonen in der Ni-H_{br}-Si Ebene auf, welche den vier Ligandatomen gegenüberstehen. Dies trifft im Speziellen auf das Wasserstoffatom der aktivierten Si-H_{br} Bindung zu, in Analogie zum β -agostischen Komplex **1**.

Sobald der atomare Graph eines Übergangsmetallatoms mit den chemischen oder physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindung korreliert werden soll, ist es unerlässlich, dass er sich durch unterschiedliche experimentelle Ladungsdichtestudien reproduzierbar bestimmen lässt. Das dies grundsätzlich möglich ist, konnte in Kapitel 3 anhand des Referenzsystems TiCp₂ClPMe₃ (**3**) gezeigt werden. Dies setzt natürlich eine ausreichend hohe Qualität der experimentellen Ladungsdichtestudien voraus. Das diese hohe Qualität im Rahmen von sorgfältig durchgeführten Messungen mit modernen Einkristalldiffraktometern erreicht werden kann, wird durch die in Kapitel 3 vorgestellten Ergebnisse gezeigt. Damit sind diese Ergebnisse eine wichtige Grundlage für die Verwendung des atomaren Graphen als zuverlässigen Schlüssel zum Verständnis der chemischen oder physikalischen Eigenschaften kristalliner Materie.

Darauf aufbauend wurde in Kapitel 4 mit (btmgb)NiCl₂ (**4**) eine Verbindung untersucht, welche paramagnetische Eigenschaften aufweist, die sich nicht durch einen Curie-Weiss Ansatz beschreiben lassen. Stattdessen weist die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ zusätzlich ein Verhalten auf, dass auf die Präsenz einer deutlichen Nullfeldaufspaltung hindeutet. Dieses Phänomen ist die Folge einer schwachen, durch die Spin-Bahn-Kopplung vermittelten Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins am Metallatom.^[41] Die Nullfeldaufspaltung könnte möglicherweise zu den signifikanten Unterschieden zwischen den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Ladungsdichtestudie und den Resultaten von DFT-Rechnungen beitragen. So weist der Cl-Ni-Cl Winkel eine Differenz von mehr als 20° zwischen der Vorhersage der DFT-Rechnungen und dem experimentell bestimmten Wert auf. Aber auch die entsprechenden atomaren Graphen des Nickelatoms unterscheiden sich deutlich.

Die Topologie der Elektronendichteverteilung liefert jedoch keinen Hinweis auf einen konkurrierenden Einfluss des Liganden auf die magnetischen Eigenschaften von **4**. Es ist daher möglich, dass eine unvollständige Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung bei den verwendeten DFT-Methoden zu diesen Differenzen beiträgt. Die Optimierung von DFT-Methoden zur besseren Berücksichtigung des Phänomens der Nullfeldaufspaltung ist ein aktives Forschungsgebiet.^[43–45] In diesem Zusammenhang bietet sich die experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung in (btmgb)NiCl₂ als Referenz an, da sie bereits intrinsisch die Auswirkungen der Nullfeldaufspaltung beinhaltet. Damit könnten in der Zukunft methodische Verbesserungen zur umfassenderen Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung im Rahmen von DFT-Rechnungen, zum Beispiel durch neue DFT-Funktionale, überprüft werden.

Schließlich wurden in Kapitel 5 die drei Seltenerd-Übergangsmetallcarbide Sc₃FeC₄ (**5**), Sc₃CoC₄ (**6**) und Sc₃NiC₄ (**7**) mittels experimenteller Ladungsdichtestudien untersucht. Durch Hoffmann *et al.* wurde bereits zuvor gezeigt, dass alle drei Verbindungen bei 300 K im gleichen Strukturtyp vorliegen.^[50] Darüber hinaus belegen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Ladungsdichtestudien zusammen mit den durch Rohrmoser *et al.* erzielten Resultaten, dass auch die Topologie der Elektronendichteverteilung in den drei Modellsystemen eine hohe Ähnlichkeit aufweist.^[46–48] Das charakteristische Strukturmotiv dieser drei Modellsysteme sind lineare [MC₄]⁴⁻ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) Stränge, in denen [C₂]²⁻ Einheiten über die annähernd neutralen Metallatome kovalent verbrückt sind.^[46,47,50] Diese Stränge sind durch partiell kovalente, aber im Vergleich zur M -C Wechselwirkung deutlich schwächere Sc-(C₂) Bindungen in eine Sc-Matrix eingebettet und damit in erster Näherung voneinander entkoppelt.^[46,47] Die Kristallstruktur von **5**, **6** und **7** weist also einen ausgeprägten quasi-eindimensionalen Charakter auf.^[46,47]

Trotz dieser Ähnlichkeit unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften von Sc₃FeC₄, Sc₃CoC₄ und Sc₃NiC₄ dennoch deutlich voneinander. So zeigt Sc₃NiC₄ über den gesamten untersuchten Temperaturbereich metallisches Verhalten und verbleibt in seiner Raumtemperaturstruktur. Sc₃CoC₄ hingegen durchläuft beim Abkühlen bei einer Temperatur von ≈ 140 K eine Ladungsdichtewelle, bei der Übergangstemperatur $T_S \approx 70$ K einen strukturellen Phasenübergang und wird unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 4.5$ K supraleitend. Sc₃FeC₄ wiederum weist im untersuchten Temperaturbereich keine Anzeichen auf einen strukturellen Phasenübergang auf; es unterscheidet sich jedoch von Sc₃NiC₄ durch einen höheren Sommerfeld-Koeffizienten γ . Um diese Unterschiede besser zu verstehen, wurde durch eine topologische Analyse des Laplacefeldes $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ die lokale elektronische Struktur in der Valenzschale der Übergangsmetallatome genauer untersucht.

Auf diese Weise wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Ladungsdichtestudien in Kombination mit den durch Rohrmoser *et al.* erzielten Resultaten deutlich, dass sich die atomaren Graphen der drei Übergangsmetalle charakteristisch unterscheiden.^[46–48] Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch für das Modellsystem Sc_3CoC_4 eingehend überprüft, ob auch in dieser Verbindungsklasse der atomare Graph des Übergangsmetalls reproduzierbar durch experimentelle Ladungsdichtestudien bestimmt werden kann.

So konnte gezeigt werden, dass der atomare Graph des Cobaltatoms durch experimentelle Ladungsdichtestudien sehr gut reproduzierbar bestimmt werden kann. Dies gilt speziell für die vier sehr stark ausgeprägten äquatorialen Ladungskonzentrations- und Verarmungszonen die sich so auch aus periodischen DFT-Rechnungen ergeben.^[49] Diese sind dabei die charakteristischen Merkmale des atomaren Graphen, der als einziges eine sichere Unterscheidung zwischen Sc_3CoC_4 und den beiden anderen isotypen Seltenerd-Übergangsmetallcarbiden Sc_3FeC_4 und Sc_3NiC_4 ermöglicht.^[49]

Da die drei Modellsysteme Sc_3FeC_4 , Sc_3CoC_4 und Sc_3NiC_4 bei Raumtemperatur den gleichen Kristallstrukturtyp aufweisen, kommt als Ursache für die unterschiedlichen atomaren Graphen vor allem die Variation der Valenzelektronenzahl durch den Austausch von Fe durch Co oder Ni in Betracht. Dadurch werden schrittweise höherenergetische elektronische Zustände besetzt und somit die Fermikante angehoben.^[46–48] Die Änderung des Charakters der Zustände an der Fermikante spiegelt sich wiederum in den atomaren Graphen der Übergangsmetallatome und ihren unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wieder.^[46–48]

Die Substitutionsreihen $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_4$ in denen Cobalt nur partiell ersetzt wird zeigen, dass die Valenzelektronenzahl und die physikalischen Eigenschaften der Sc_3TC_4 Verbindungen miteinander verknüpft sind. Bereits durch eine geringe Substitution von Cobalt durch Eisen oder Nickel wird die Temperatur T_S , bei welcher der strukturelle Phasenübergang beobachtet wird, sukzessive zu höheren Werten hin verschoben.^[49] Ab einem Substitutionsgrad $x \geq 0.3$ werden dann keine Anzeichen für einen strukturellen Phasenübergang mehr beobachtet.^[49]

Gleichzeitig lässt sich schon für Substitutionsgrade $x > 0.1$ oberhalb einer Temperaturen $T > 2$ K kein supraleitender Übergang mehr nachweisbar.^[49] Dies ist ein Indiz für einen Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen.^[48,49] In der Folge wurde die genaue Art des strukturellen Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 bei $T_S \approx 70$ K durch Diffraktionsexperimente analysiert. Diese zeigten, dass Sc_3CoC_4 eine mit den höheren Homologen Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 vergleichbare Tieftemperaturstruktur aufweist.^[47,48,119]

Ausgehend von der Hochtemperaturstruktur von Sc_3CoC_4 in der orthorhombischen Raumgruppe $Immm$ wird die Tieftemperaturstruktur in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ durch einen translationsgleichen, gefolgt von einem isomorphen Übergang erreicht.^[48,119] Der translationsgleiche Übergang führt dabei zu einem Symmetrieabbau und bedingt eine pseudo-merohedrische Verzwilligung der Kristalle. Diese verhindert bislang eine Untersuchung der Tieftemperaturphase durch experimentelle Ladungsdichtestudien. Durch hochaufgelöste Röntgen-Diffraktionsexperimente an Pulverproben könnte dieses Problem jedoch in Zukunft umgangen werden. Denn mit den seit Kurzem zur Verfügung stehenden experimentellen Aufbauten ist es prinzipiell möglich, durch solche Studien sehr zuverlässige Elektronendichteverteilungen zu gewinnen.^[2,181,182]

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch, ein Strukturmodell der Tieftemperaturphase von Sc_3CoC_4 zu erstellen. Dieses zeigt, dass der strukturelle Phasenübergang im Wesentlichen als Peierls-Verzerrung der bei Raumtemperatur äquidistanten $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Ketten angesehen werden kann, die senkrecht zu den $[\text{MC}_4]^{4-}$ Strängen verlaufen. Eine Analyse der elektronischen Strukturen der Hoch- und der Tieftemperaturphase von Sc_3CoC_4 mittels periodischer DFT-Rechnungen durch Eickerling *et al.* konnte inzwischen eine Erklärung dafür liefern, dass in den Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{C}_4$ mit einem Substitutionsgrad $x \geq 0.3$ keine Anzeichen für einen strukturellen Phasenübergang beobachtet werden. Denn durch die Verringerung der Valenzelektronenzahl in den $[\text{MC}_4]^{4-}$ Strängen sind in diesen Verbindungen die elektronischen Voraussetzungen für die Peierls-Verzerrung nicht länger gegeben.^[49]

Zwar konnte die eindimensionale Natur der Supraleitung in Sc_3CoC_4 bislang noch nicht zweifelsfrei bewiesen werden. Dennoch liefert die genaue Analyse der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$, der magnetischen dc-Suszeptibilität $\chi(T)$ und auch der spezifischen Wärme $c(T)$ deutliche Indizien für eine ungewöhnliche Art der Supraleitung in dem quasi-eindimensionalen System Sc_3CoC_4 .^[51] Diese physikalischen Eigenschaften von Sc_3CoC_4 sind gut vergleichbar mit den Charakteristika des bereits bekannten und gut untersuchten quasi-eindimensionalen Supraleiters SN_x .^[51] Damit wiederum bietet sich Sc_3CoC_4 als ideales Modellsystem an, um das bislang eher seltene Phänomen der quasi-eindimensionalen Supraleitung und dessen mögliche Kontrollparameter (Valenzelektronenzahl, Kristallstruktur, Phononenspektrum) systematisch zu untersuchen.^[47,49,150]

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Dissertation gezeigt werden, dass experimentelle Elektronendichtestudien sich als geeignete, zuverlässige und vielseitige Schlüssel für ein verbessertes Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften anbieten.

Sie können damit insbesondere einen Einblick in die jeweils entscheidenden Kontrollparameter liefern, was in der Zukunft beim Design neuer Materialien mit spezifischen Eigenschaften von großer Bedeutung sein wird. Dabei erweist sich insbesondere der atomare Graph als ein wichtiges und reproduzierbares Mittel, um die relevanten Details in der Topologie der Elektronendichteverteilung aufzudecken. Damit stellen experimentelle Elektronendichtestudien einen ersten Schritt zur Beantwortung der eingangs von Robert S. Mulliken gestellten Frage „*What are the electrons really doing in molecules?*“ dar.

Literatur

- [1] P. Debye, *Annalen der Physik* **1915**, *351*, 809–823.
- [2] A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B. B. Iversen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 13061–13071.
- [3] M. Renninger, *Zeitschrift für Physik* **1937**, *106*(3–4), 141–176.
- [4] S. W. H. Bragg, *Proceedings of the Physical Society of London* **1920**, *33*, 304–311.
- [5] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Annalen der Physik* **1913**, *346*, 971–988.
- [6] B. Dawson, *Proceedings of the Royal Society of London* **1967**, *A298*, 264–288.
- [7] P. Coppens, *Science* **1967**, *158*, 1577–1579.
- [8] R. F. Stewart, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 565–574.
- [9] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **1978**, *34*, 909–921.
- [10] T. Koritsánszky, R. Flaig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* **1998**, *279*, 356–358.
- [11] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Clarendon Press, **1990**.
- [12] P. Coppens, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 681–6811.
- [13] T. S. Koritsánszky, P. Coppens, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1583–1628.
- [14] *The quantum theory of atoms in molecules : from solid state to DNA and drug design*, (Herausgegeben von C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [15] *Modern Charge-Density Analysis*, (Herausgegeben von C. Gatti, P. Macchi), Springer Netherlands, Dordrecht; New York, **2012**.
- [16] *Structure and Bonding - Electron Density and Chemical Bonding*, (Herausgegeben von D. Stalke), Springer, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [17] W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2845–2849.
- [18] W. Scherer, V. Herz, C. Hauf, in *Structure and Bonding - Electron Density and Chemical Bonding*, Bd. 146, (Herausgegeben von D. Stalke), Springer, Berlin Heidelberg, **2012**, S. 159–208.
- [19] M. Brookhart, M. L. Green, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *250*, 395–408.
- [20] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Bd. 36, (Herausgegeben von S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc., **1988**, S. 1–124.

- [21] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 178–1806.
- [22] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 426–426.
- [23] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1708–1710.
- [24] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, *1982*, 1410–1411.
- [25] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1982**, *1982*, 802–803.
- [26] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, *1986*, 1629–1637.
- [27] P. Popelier, G. Logothetis, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *555*, 101–111.
- [28] W. Scherer, W. Hieber, M. Spiegler, P. Sirsch, G. Sean McGrady, A. J. Downs, G. Sean McGrady, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, *98*, 2471–2472.
- [29] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 6057–6070.
- [30] J. Y. Corey, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 863–1071.
- [31] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 6092–6096.
- [32] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chemical Communications* **2006**, *28*, 2986–2988.
- [33] G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [34] C. Hauf, P. Meixner, J. Barquera-Lozada, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2013**.
- [35] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 1852–1854.
- [36] L. J. Farrugia, C. Evans, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 8834–8848.
- [37] P. Coppens, J. Dam, S. Harkema, D. Feil, R. Feld, M. S. Lehmann, R. Goddard, C. Krüger, E. Hellner, H. Johansen, F. K. Larsen, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, E. N. Maslen, E. D. Stevens, *Acta Crystallographica Section A* **1984**, *40*, 184–195.
- [38] B. Dittrich, T. Koritsánszky, M. Grosche, W. Scherer, R. Flaig, A. Wagner, H. G. Krane, H. Kessler, C. Riemer, A. M. M. Schreurs, P. Luger, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 721–727.

- [39] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf, U. Thewalt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *297*, 159 – 169.
- [40] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [41] R. Boča, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 757 – 815.
- [42] N. Muresan, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *Dalton Trans.* **2007**, *2007*, 4390–4398.
- [43] F. Neese, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 164112–164117.
- [44] S. Zein, F. Neese, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7976–7983.
- [45] S. Zein, C. Duboc, W. Lubitz, F. Neese, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 134–142.
- [46] B. Rohrmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, C. Vogt, R. Pöttgen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9356–9365.
- [47] W. Scherer, C. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. Rodewald, A. Hammerschmidt, C. Vogt, R. Pöttgen, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1578–1582.
- [48] W. Scherer, G. Eickerling, C. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, V. Eyert, R. Pöttgen, in *Modern Charge-Density Analysis*, (Herausgegeben von C. Gatti, P. Macchi), Springer Netherlands, Dordrecht; New York, **2012**, S. 359–385.
- [49] G. Eickerling, C. Hauf, E.-W. Scheidt, L. Reichardt, C. Schneider, A. Muñoz, S. Lopez-Moreno, A. Humberto Romero, F. Porcher, A. Gilles, R. Pöttgen, W. Scherer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 1985–1995.
- [50] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *99*, 134 – 139.
- [51] E.-W. Scheidt, C. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling, W. Scherer, *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, *273*, 012083.
- [52] D. T. Lavery, J. J. Rooney, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, *79*, 869–878.
- [53] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 933–946.
- [54] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5517–5525.
- [55] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 154–162.
- [56] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406–4412.

- [57] F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 1991, 1601–1603.
- [58] W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, 309–312.
- [59] N. Meyer, J. Jenter, P. W. Roesky, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2009**, 4693–4695.
- [60] P. Coppens, R. Boehme, P. F. Price, E. D. Stevens, *Acta Crystallographica Section A* **1981**, 37, 857–863.
- [61] D. Zobel, P. Luger, W. Dreissig, T. Koritsánszky, *Acta Crystallographica Section B* **1992**, 48, 837–848.
- [62] P. Popelier, *Atom in Molecules - An Introduction*, Prentice Hall, **2000**.
- [63] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 1447–1455.
- [64] R. Bianchi, C. Gatti, V. Adovasio, M. Nardelli, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **1996**, 52(3), 471–478.
- [65] R. F. W. Bader, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 10391–10396.
- [66] J. Cioslowski, S. T. Mixon, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 4382–4387.
- [67] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 2889–2895.
- [68] R. F. W. Bader, *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 2896–2901.
- [69] J. Poater, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 2902–2905.
- [70] R. F. W. Bader, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114(28), 7431–7444.
- [71] R. F. W. Bader, *Foundations of Chemistry* **2011**, 13, 11–37.
- [72] R. F. W. Bader, C. F. Matta, F. Cortés-Guzmán, *Organometallics* **2004**, 23, 6253–6263.
- [73] A. Reisinger, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 8295–8298.
- [74] P. Morse, H. Feshbach, *Methods of theoretical physics*, McGraw-Hill, **1953**.
- [75] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106(6), 1594–1605.
- [76] A. Krapp, G. Frenking, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 7796–7797.
- [77] D. Himmel, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 7798–7801.

- [78] Y. Tomiie, *Journal of the Physical Society of Japan* **1958**, *13*(9), 1030–1037.
- [79] A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **2000**, *56*, 252–258.
- [80] M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y.-S. Chen, C. Gatti, D. Stalke, B. B. Iversen, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 8607–8616.
- [81] J. Chatt, L. A. Duncanson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2939–2947.
- [82] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, 4456–4460.
- [83] J. M. Dowling, B. P. Stoicheff, *Canadian Journal of Physics* **1959**, *37*, 703–721.
- [84] R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 3320–3329.
- [85] R. F. W. Bader, H. Essén, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 1943–1960.
- [86] G. Eickerling, M. Reiher, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 286–296.
- [87] R. F. Bader, R. J. Gillespie, F. Martín, *Chemical Physics Letters* **1998**, *290*, 488–494.
- [88] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1957**, *11*, 339–380.
- [89] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 7329–7336.
- [90] R. J. Gillespie, *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 742–750.
- [91] G. S. McGrady, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling, W. Scherer, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 4921–4934.
- [92] G. Eickerling, Dissertation, Universität Augsburg, **2006**.
- [93] Y. A. Abramov, L. Brammer, W. T. Klooster, R. M. Bullock, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*(24), 6317–6328.
- [94] P. Macchi, A. Sironi, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *238–239*, 383–412.
- [95] J. E. Barquera-Lozada, A. Obenhuber, C. Hauf, W. Scherer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 4304–4315.
- [96] A. Holladay, P. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **1983**, *39*, 377–387.
- [97] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 3762–3772.
- [98] P. L. Holland, R. A. Andersen, R. G. Bergman, J. Huang, S. P. Nolan, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 12800–12814.

- [99] E. E. Smith, G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2010**, *29*, 6527–6533.
- [100] D. L. Lichtenberger, *Organometallics* **2003**, *22*(8), 1599–1602.
- [101] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 304–314.
- [102] J. Poater, M. Solà, M. Duran, X. Fradera, *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *107*, 362–371.
- [103] S. Grabowsky, R. Kalinowski, M. Weber, D. Förster, C. Paulmann, P. Luger, *Acta Crystallographica Section B* **2009**, *65*, 488–501.
- [104] R. Kamiński, S. Domagala, K. N. Jarzemska, A. A. Hoser, W. F. Sanjuan-Szklarz, M. J. Gutmann, A. Makal, M. Malińska, J. M. Bąk, K. Woźniak, *Acta Crystallographica Section A* **2014**, *70*, 72–91.
- [105] D. Upper, *Journal of Applied Behavior Analysis* **1974**, *7*, 497.
- [106] L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*(3), 1251–1268.
- [107] S. Mebs, M. A. Chilleck, S. Grabowsky, T. Braun, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11647–11661.
- [108] P. Roquette, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2010**.
- [109] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 4770–4782.
- [110] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, B. Sarkar, W. Kaim, J. van Slageren, C. Duboc, J. Fiedler, *Dalton Trans.* **2008**, *2008*, 1355–1365.
- [111] E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herebian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wiegardt, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 204–224.
- [112] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [113] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 4467–4476.
- [114] H. R. Jimnez, J. Salgado, J. M. Moratal, I. Morgenstern-Badarau, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 2737–2741.
- [115] T. C. SCM, *ADF2013*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2013**.
- [116] D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, *Acta Crystallographica Section A* **2001**, *57*(1), 76–86.
- [117] D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, *Acta Crystallographica Section A* **2001**, *57*, 87–100.

- [118] M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte, M. Souhassou, *Acta Crystallographica Section A* **2012**, *68*(6), 675–686.
- [119] C. Vogt, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sciences* **2005**, *7*, 1003 – 1009.
- [120] C. Vogt, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, G. Eickerling, M. Presnitz, V. Eyert, W. Scherer, R. Pöttgen, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6436–6451.
- [121] R. Hoffmann, J. Li, R. A. Wheeler, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6600–6602.
- [122] M. Gerss, W. Jeitschko, L. Boonk, J. Nientiedt, J. Grobe, E. Mörsen, A. Leson, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, *70*, 19 – 28.
- [123] R. Pöttgen, W. Jeitschko, U. Wortmann, M. E. Danebrock, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 633–637.
- [124] W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao, Y. Y. Chen, *Physica C: Superconductivity* **1996**, *266*, 138 – 142.
- [125] W. Lee, H. Zeng, Y. Chen, Y. Yao, J. Ho, *Solid State Communications* **1997**, *102*, 433 – 436.
- [126] R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Zeitschrift für Naturforschung Section B* **1992**, *47*, 358–364.
- [127] R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 427–431.
- [128] K. Wachtmann, Dissertation, Universität Münster, **1995**.
- [129] V. K. Pecharsky, L. L. Miller, K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 497–502.
- [130] K. Suzuki, T. Murayama, M. Eguchi, *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, *317-318*, 306 – 310.
- [131] C. Kolotzek, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2013**.
- [132] A. Tsokol, O. I. Bodak, E. P. Marusin, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 788–790.
- [133] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2*, 65–71.
- [134] N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, **1976**.
- [135] E. Grüneisen, *Annalen der Physik* **1933**, *408*, 530–540.
- [136] H. Michor, S. Berger, M. El-Hagary, C. Paul, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, G. Giester, *Physical Review B* **2003**, *67*(22), 224428.
- [137] A. Pikul, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Czopnik, H. Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, Y. Grin, *Physical Review B* **2003**, *67*(22), 224417.
- [138] N. Singh, J. Singh, S. Prakash, *physica status solidi (b)* **1977**, *79*, 787–794.

- [139] S. Jakob, H. Muller, D. Johrendt, S. Altmannshofer, W. Scherer, S. Rayaprol, R. Pöttgen, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3833–3838.
- [140] G. Eickerling, Habilitationsschrift, Universität Augsburg, **2014**.
- [141] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 1129–1181.
- [142] S. Srivastava, B. Avasthi, *Journal of Materials Science* **1992**, *27*(14), 3693–3705.
- [143] J. Tideman, O. Singh, A. Curzon, R. Frindt, *Philosophical Magazine* **1974**, *30*, 1191–1194.
- [144] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review* **1957**, *108*, 1175–1204.
- [145] B. Mühlischlegel, *Zeitschrift für Physik* **1959**, *155*(3), 313–327.
- [146] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **1933**, *21*, 787–788.
- [147] R. L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 577–579.
- [148] A. J. Banister, I. B. Gorrell, *Advanced Materials* **1998**, *10*(17), 1415–1429.
- [149] M. Goehring, D. Voigt, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1956**, *285*(3-6), 181–190.
- [150] M. He, D. Shi, P. L. Tse, C. H. Wong, O. Wybranski, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, W. Scherer, P. Sheng, R. Lortz, *arXiv:1211.5430* .
- [151] M. Baenitz, E.-W. Scheidt, K. Lüders, W. Scherer, *Physics Procedia* **2012**, *36*, 698–703.
- [152] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [153] R. Peierls, *Annalen der Physik* **1930**, *396*, 121–148.
- [154] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding*, VCH Publishers, **1988**.
- [155] J. K. Burdett, *Progress in Solid State Chemistry* **1984**, *15*, 173–255.
- [156] T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 615–619.
- [157] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.
- [158] U. Flierler, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [159] Bruker-AXS, *SAINT v 7.68*, Bruker-AXS, Madison (WI) USA, **2008**.
- [160] G. M. Sheldrick, *SADABS v 2008/2*, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen Deutschland, **2008**.

- [161] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen Deutschland, **1997**.
- [162] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112–122.
- [163] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsánszky, *XD2006 (version 5.4.2) - a computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental or theoretical structure factors.*, **2006**.
- [164] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343–350.
- [165] H. D. Flack, *Acta Crystallographica Section A* **1983**, *39*, 876–881.
- [166] J. Overgaard, C. Jones, D. Dange, J. A. Platts, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8418–8426.
- [167] Z. Su, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **1998**, *54*, 646–652.
- [168] E. Clementi, D. L. Raimondi, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2686–2689.
- [169] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. I. Stash, A. A. Pinkerton, *Acta Crystallographica Section A* **2011**, *67*, 160–173.
- [170] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton, *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41*, 340–349.
- [171] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 239–244.
- [172] S. K. Ignatov, N. H. Rees, B. R. Tyrrell, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 4991–4999.
- [173] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 220–229.
- [174] R. H. Blessing, *Acta Crystallographica Section A* **1995**, *51*, 33–38.
- [175] R. H. Blessing, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 421–426.
- [176] K. Meindl, R. Herbst-Irmer, J. Henn, *Acta Crystallographica Section A* **2010**, *66*, 362–371.
- [177] STOE & Cie GmbH, Darmstadt Germany, *X-RED32; Vers. 1.10, X-SHAPE, Vers. 2.05; program package for crystal shape refinement*, **2004**.
- [178] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **1974**, *30*(2), 129–147.
- [179] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **1974**, *30*(2), 148–153.
- [180] G. M. Sheldrick, *TWINABS v 2008/4*, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen Deutschland, **2008**.

-
- [181] T. Straasø, J. Becker, B. B. Iversen, J. Als-Nielsen, *Journal of Synchrotron Radiation* **2013**, *20*, 98–104.
- [182] N. Bindzus, T. Straasø, N. Wahlberg, J. Becker, L. Bjerg, N. Lock, A.-C. Dippel, B. B. Iversen, *Acta Crystallographica Section A* **2014**, *70*, 39–48.

Liste der Publikationen

Charge Scaling Effect in Ionic Liquids from the Charge Density Analysis of *N,N*-dimethylimidazolium methylsulfate

W. Beichel, N. Trapp, C. Hauf, O. Kohler, G. Eickerling, W. Scherer und I. Krossing *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3143-3146.

Probing the Zintl-Klemm Concept: A combined experimental and theoretical charge density study of the Zintl phase CaSi

I. M. Kurylyshyn, T. F. Fässler, A. Fischer, C. Hauf, G. Eickerling, M. Presnitz und W. Scherer *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3029-3032.

On the Control Parameters of the Quasi-One Dimensional Superconductivity in Sc_3CoC_4

G. Eickerling, C. Hauf, E.-W. Scheidt, L. Reichardt, Ch. Schneider, A. Muñoz, S. Lopez-Moreno, A. H. Romero, F. Porcher, G. André, R. Pöttgen, und W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639* 1985-1995.

Remanent Si-H Interactions in Late Transition Metal Silane Complexes

C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, und W. Schere, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013** *639* 1996-2004.

A Unifying Bonding Concept for Metal Hydrosilane Complexes

W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser und D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 6092-6096.

On the Chemical Shifts of Agostic Protons

J. E. Barquera-Lozada, A. Obenhuber, C. Hauf und W. Scherer, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4304-4315.

On the Nature of β -Agostic Interactions - A Comparison between the Molecular Orbital and Charge Density Picture

W. Scherer, V. Herz und C. Hauf, *Struct. Bond.*, **2012**, *146*, 159-208.

On the Interplay Between Real and Reciprocal Space Properties

W. Scherer, G. Eickerling, C. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, V. Eyert und R. Pöttgen, *Modern Charge-Density Analysis*, C. Gatti and P. Macchi (eds.), **2012**, 359-385, Springer Netherlands.

The Nature of β -Agostic Bonding in Late-Transition-Metal Alkyl Complexes

W. Scherer, V. Herz, A. Brück, C. Hauf, F. Reiner, S. Altmannshofer, D. Leusser und D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2845-2849.

Possible Indicators for Low Dimensional Superconductivity in the Quasi-1D Carbide Sc_3CoC_4

E.-W. Scheidt, C. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling und W. Scherer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2011**, *273*, 012083.

Superconductivity in Quasi One-Dimensional Carbides

W. Scherer, C. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. Rodewald, A. Hammerschmidt, Ch. Vogt und R. Pöttgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1578-1582.

On the Electronic Structure of Ni(II) Complexes Featuring Chelating Bisguanidine Ligands

P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt und W. Scherer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 1336-1350.

Ceramic Methyltrioxorhenium

R. Herrmann, K. Tröster, G. Eickerling, C. Helbig, C. Hauf, R. Miller, F. Mayr, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt und W. Scherer, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4779-4788.

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer und Mentor Prof. Dr. Wolfgang Scherer; dafür dass er mich bereits als Student jederzeit förderte und mein Interesse am weiten Feld der Ladungsdichteanalyse geweckt hat, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit dort meine Promotion durchführen zu dürfen, für die exzellente Betreuung während dieser Zeit durch eine große Hilfsbereitschaft bei Fragen und die vielen regen Diskussionen, welche diese Arbeit immer neu voran brachten.

Bei Herrn Prof. Dr. Henning Höpfe bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt bedanke ich mich für seine große Unterstützung dieser Arbeit, vor allem bei physikalischen Fragestellungen.

Bei Herrn Prof. Dr. Georg Eickerling bedanke ich mich für seine stets große Hilfsbereitschaft bei Fragen zu Kristallographie, quantenchemischen Rechnungen und Computerproblemen.

Herrn Prof. Dr. Dietmar Stalke (Universität Göttingen) und seinen Mitarbeitern Frau Dr. Sandra Altmannshofer, Herrn Dr. Dirk Leusser und Herr Dr. Daniel Kratzert danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung von hochauflösenden Röntgendiffraktionsexperimenten an der Universität Göttingen.

Herrn Prof. Dr. Udo Radius (Universität Würzburg) und seinen Mitarbeitern danke ich für die Bereitstellung von Kristallen und die Kooperation im Rahmen eines gemeinsamen Projektes zur Untersuchung von Nickel-Silan Komplexen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen (Universität Münster) und seinen Mitarbeitern danke ich für die Bereitstellung von Kristallen und die Kooperation im Rahmen eines gemeinsamen Projektes zur Untersuchung der Sc_3TMC_4 Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. Hans Jörg Himmel (Universität Heidelberg) und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. Pascal Roquette danke ich für die Bereitstellung von Kristallen und die Kooperation im Rahmen eines gemeinsamen Projektes zur Untersuchung von Nickel-Guanidin Komplexen.

Insbesondere möchte ich mich bei den Technikern des Lehrstuhls CPM, Herrn Oliver Kohler, Herrn Willi Tratz, Frau Martina Falb, Frau Andrea Mohs, Frau Charlotte Rödde und Frau Michaela Rackel für ihre schnelle und umfassende Hilfe und Rat bei Computerproblemen, Messungen, Synthesen und vielem mehr bedanken.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Florian Reiner, Herrn Dr. Michael Herzinger, Herrn Dr. Christian Gold, Herrn Dr. Andrew Dunbar und Herrn Dr. José Enrique Barquera-Lozada danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und Ideen, ihrer Hilfe bei physikalischen Messungen und für die jederzeit angenehme und entspannte Büroatmosphäre sowie der schönen Zeit außerhalb der Universität.

Bei Herrn Andreas Fischer, Frau Lena Reichardt, Herrn Christian Schneider und Herrn Michael Aumüller, welche von mir während ihrer Bachelorarbeiten mit betreut wurden, bedanke ich für die Mitarbeit an Teilen der hier präsentierten Projekte.

Außerdem bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden, Diplomanden und Masterstudenten für das ausgezeichnete Arbeitsklima am Lehrstuhl CPM: Herrn Kilian Batke, Herr Dr. Andreas Brück, Herrn Dr. Marek Fronc, Herrn Dr. Venkatesha Hathwar, Herrn Christoph Kolotzek, Frau Petra Meixner, Herr Dr. Andreas Obenhuber, Herrn Dr. Manuel Presnitz, Frau Verena Peyker, Herrn Ludwig Peyker, Herrn Dominik Schmitz, Herrn Martin Uffinger, Herrn Dr. David Wolstenholme und Herrn Oliver Wybranski

Mein besonderer Dank gilt Frau Ursula Fischer für Ihre äußerst zuverlässige und schnelle Erledigung aller organisatorischen und administrativen Aufgaben.

Schließlich gilt mein besonderer Dank Jörg und meiner Familie, die mich jederzeit unterstützt und ermutigt haben.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Christoph Hauf
Geburtsdatum: 12.08.1981
Geburtsort: Lindenberg im Allgäu

Schulbildung

1988 - 1992: Grundschule Simmerberg
1992 - 2001: Gymnasium Lindenberg

Studium

2002 - 2007: Diplom-Studiengang „Physik“ an der Universität Augsburg
Sept. 2007: Diplomarbeit am Lehrstuhl Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg bei Herrn Prof. Dr. Scherer mit dem Thema: „Design der elektronischen Eigenschaften von Hybridmaterialien auf Molybdänoxidbasis“
2008 - 2013: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Scherer
2008 - 2014: Promotion am Lehrstuhl Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Scherer

18. Dezember 2014