

## Strukturbestimmung freier Moleküle durch Elektronenbeugung

VON CAND. REAL. A. ALMENNINGEN, PROF. DR. O. BASTIANSEN, DR. A. HAALAND UND

SIV. ING. H. M. SEIP

CHEMISTRY DEPARTMENT, UNIVERSITY OF OSLO (NORWEGEN)

*Die Intensitäten der von einem Gas gestreuten Elektronen lassen sich sowohl nach einem klassischen als auch nach einem quantenmechanischen Verfahren berechnen. Man erhält dabei Ausdrücke, deren Geltungsbereich experimentell feststellbar ist. Der Vergleich von errechneten Intensitäts- oder Radialverteilungskurven mit solchen, die aus Messungen erhalten werden, erlaubt die Bestimmung von Struktur und Schwingungsamplituden eines Moleküls. Bei diesem Prozeß hat sich die Methode der kleinsten Fehlerquadrate als sehr wirkungsvoll erwiesen. — Mit einer nach der Sektor-Mikrophotometer-Methode arbeitenden Apparatur ließ sich beispielsweise feststellen, daß in cis-1,3-Dibromcyclobutan die beiden Bromatome äquatoriale Lagen einnehmen. In Biphenyl-Derivaten sind die Ringebenen um ca. 45° gegeneinander verdreht. Im Di-(cyclopentadienyl)-beryllium liegt das Be-Atom auf der fünfzähligen Verbindungsachse zwischen den beiden parallelen planaren Ringen, jedoch mit verschiedenen Abständen zu den beiden Ringen.*

### 1. Einleitung

In einem Übersichtsartikel wurde 1959 der Elektronenbeugung für die Erforschung der Struktur von Gasmolekülen eine große Zukunft vorausgesagt [1]. Die Entwicklung in den vergangenen fünf Jahren hat diesen Optimismus bestätigt. Allerdings zeigt sich, daß Entwurf und Konstruktion moderner Elektronenbeugungsapparate unerwartet viel Zeit benötigen, gemessen an den relativ einfachen Grundlagen der Methode. Über die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung wurde kürzlich in einem aktuellen Artikel von *Spiridonow*, *Rambidi* und *Alekseev* berichtet [2]. Wir beschränken uns daher auf einen kurzen Überblick über die Theorie. Uns ist hier daran gelegen, die Hauptlinien der Entwicklung aufzuzeigen, und zwar an Hand eigener neuerer Arbeiten.

### 2. Zur Theorie

Für die Elektronenbeugung kann unter Annahme eines starren Moleküls die Intensität der gebeugten Elektronen näherungsweise durch Gleichung (1) beschrieben

werden. Der Ausdruck (1) entspricht einer klassischen Behandlung des Streuprozesses.

$$I_t(s) = \frac{K}{s^4} \left\{ \sum_i \left[ (Z_i - F_i)^2 + S_i \right] + \sum_{i,j} \left[ (Z_i - F_i)(Z_j - F_j) \frac{\sin R_{ij}s}{R_{ij}s} \right] \right\} = I_b(s) + I_m(s) \quad (1)$$

$s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta$

$\lambda$  = Wellenlänge

$\vartheta$  = Braggscher Winkel

$K$  = eine Konstante bei konstanter Elektronengeschwindigkeit

$Z_i$  = Ordnungszahl des  $i$ -ten Atoms

$F_i$  = Streufaktor des  $i$ -ten Atoms

$S_i$  = Faktor der inkohärenten Streuung des  $i$ -ten Atoms

$R_{ij}$  = Abstand des  $i$ -ten vom  $j$ -ten Atom

Nur der Term  $I_m(s)$  in Gl. (1) enthält Informationen über die Molekülstruktur. Abgesehen von der offensichtlich schlechten Annahme eines starren Moleküls (Diskussion siehe Seite 879), hängt die Gültigkeit des in Gl. (1) angegebenen Ausdrucks für  $I_m(s)$  von der Gültigkeit der klassischen Behandlung ab. Für eine bessere

[1] O. Bastiansen u. P. N. Skancke, Adv. chem. Physics, Vol. III, 323 (1960).

[2] V. P. Spiridonov, N. G. Rambidi u. N. V. Alekseev, J. Strukturchem. (russ.) 4, 779 (1963); J. Struct. Chem. (engl. Übersetzung) 4, 717 (1963).

Näherung muß das Intensitätsproblem quantenmechanisch behandelt werden.

Im folgenden werden die wichtigsten Formeln (vgl. [2–5]) ohne Beweis gebracht und die üblichen Näherungen diskutiert. Der differentielle Streuquerschnitt ist durch Gl. (2) definiert, wenn  $I_0$  die einfallende Inten-

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{I}{I_0} r^2 \quad (2)$$

sität am Streuzentrum und  $I(\vartheta, \varphi)$  die gestreute Intensität in der Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  im Abstand  $r$  vom Streuzentrum sind. Der Streuquerschnitt ist damit eine experimentell zugängliche Größe. Betrachtet man eine Streuung durch ein kugelsymmetrisches Kraftfeld  $V(r)$ , so muß die Schrödinger-Gleichung (3) gelöst werden.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (3)$$

Die Welle möge in Richtung der  $z$ -Achse einfallen. Der asymptotische Ausdruck ( $r \rightarrow \infty$ ) für  $\psi(r)$  lautet

$$\psi(r) = e^{ikz} + (1/r)e^{ikr}f(\vartheta); \quad k^2 = (8\pi^2m/\hbar^2)E, \quad (4)$$

wenn das Potential mit  $r$  schneller auf 0 abfällt, als das Coulomb-Feld. Aus Gleichung (4) erkennt man, daß sich die asymptotische Wellenfunktion aus der einfallenden ebenen Welle und aus einer gestreuten Welle zusammensetzt;  $f(\vartheta)$  wird als Streuamplitude bezeichnet. Für den differentiellen Streuquerschnitt gilt Gl. (5).

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 \quad (5)$$

Und für die Lösung von Gl. (3) folgt:

$$\psi(r) = e^{ikz} - \frac{2\pi m}{\hbar^2} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r') \psi(r') d\tau' \quad (6)$$

Geht in Gleichung (6)  $r$  gegen  $\infty$ , so erhält man beim Vergleich mit Gl. (4) den Ausdruck (7) für  $f(\vartheta)$ .

$$f(\vartheta) = -\frac{2\pi m}{\hbar^2} \int e^{-ik'\cdot r'} V(r') \psi(r') d\tau' \quad (7)$$

$\mathbf{k}'$  ist ein Vektor der Länge  $k$  in Richtung der gestreuten Welle. Eine Näherung für  $f(\vartheta)$  gewinnt man durch Vernachlässigung der gestreuten Welle in dem Ausdruck für  $\psi(r')$  [Gl. (4)]; diese Vernachlässigung ist als erste Bornsche Näherung bekannt [6]. Dann gilt Gl. (8)

$$f(\vartheta)_{\text{Born}} = -\frac{2\pi m}{\hbar^2} \int e^{-ik'\cdot r'} V(r') e^{ikz'} d\tau' \quad (8)$$

und bei Integration über alle Winkelparameter  $(\vartheta', \varphi')$  Gl. (9).

$$f(\vartheta)_{\text{Born}} = -\frac{8\pi^2m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r') \frac{\sin(sr')}{sr'} r'^2 dr' \quad (9)$$

[3] N. F. Mott u. H. S. W. Massey: The Theory of Atomic Collisions. Oxford University Press, London 1949.

[4] L. I. Schiff: Quantum Mechanics. 2. Aufl. McGraw-Hill, New York 1955.

[5] E. Merzbacher: Quantum Mechanics. Wiley, New York 1961.

[6] M. Born, Z. Physik 38, 803 (1926).

Nun gehen wir zurück zu Gleichung (3) und separieren  $\psi(r)$  in Polarkoordinaten,

$$\psi(r) = R_l(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{u_l(r)}{r} Y_l^0(\vartheta) \quad (10)$$

wobei  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  die sphärischen Harmonischen darstellen. Aus Symmetriegründen kann  $\psi$  keine Funktion von  $\varphi$  sein, d. h.  $m=0$ .

Die Radialgleichung (11) lautet dann:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u_l(r) = 0 \quad (11)$$

Wenn die potentielle Energie  $V(r)$  oberhalb eines bestimmten Werts  $r=a$  vernachlässigt werden kann, lautet die Lösung für Gl. (11):

$$u_l(r)/r = A_l [\cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr)] \quad (r > a) \quad (12)$$

$j_l(kr)$  sind die sphärischen Bessel-Funktionen,  $n_l(kr)$  die sphärischen Neumann-Funktionen;  $A_l$  ist eine Konstante. Durch Substitution der asymptotischen Werte für  $j_l(kr)$  und  $n_l(kr)$  reduziert sich Gleichung (12) für  $r \rightarrow \infty$ , zu Gl. (13).

$$u_l(r)/r = (A_l/k r) \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) \quad (13)$$

Die Konstante  $\delta_l$  bedeutet physikalisch eine Phasenverschiebung. Wenn  $V(r)$  schneller gegen Null geht als  $1/r$ , so kann für  $r \rightarrow \infty$  Gleichung (11) in der Form (14) geschrieben werden. Wie man sieht, ist Gl. (13) die Lösung zu Gl. (14).

$$[-d^2/dr^2 - k^2] u_l(r) = 0 \quad (14)$$

Aus Gl. (10) folgt als allgemeine Lösung

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l R_l(r) P_l(\cos \vartheta) \quad (15)$$

worin  $P_l$  die Legendreschen Polynome bedeuten und  $a_l$  eine Konstante ist.

Durch Vergleich des asymptotischen Ausdrucks  $\psi(r)$  gemäß Gl. (15) mit Gl. (4) kann  $f(\vartheta)$  bestimmt werden. Stellt man  $e^{ikz}$  mit Legendreschen Polynomen (16) dar,

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{i^l}{2} j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \quad (16)$$

so findet man für  $f(\vartheta)$ :

$$f(\vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{e^{2i\delta_l-1}}{2ik} P_l(\cos \vartheta) \quad (17)$$

Die Phasenverschiebungen können nun durch Lösen von Gl. (11) für ein betrachtetes Potential bestimmt werden, indem man mit diesen Lösungen in Gl. (12) glatt (gemäß einer stetig differenzierbaren Kurve) auf  $r=a$  übergeht.

Gleichung (11) kann immer numerisch gelöst werden. Eine Näherungsformel (18) für  $\delta_l$  – gültig für  $\delta_l \ll 1$  – ist:

$$\delta_l \approx -\frac{8\pi^2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty [j_l(kr')]^2 V(r') r'^2 dr' \quad (18)$$

Man beachte, daß  $f(\vartheta)$  in der Form (17) komplex ist, während  $f(\vartheta)^{\text{Born}}$  reell ist.

$f(\vartheta)^{\text{Born}}$  kann auch mit Hilfe von Gl. 18 und der Näherung  $2i\delta_1$  für  $(e^{i\delta_1}-1)$  in Gl. (17) erhalten werden. Wenn man das aus der Ladungsverteilung eines Atoms berechnete Potential  $V(r')$  in Gl. (9) einführt, kommt man zu Formel (19),

$$f(\vartheta)^{\text{Born}} = (8\pi^2 me^2 / h^2) (Z - F(\vartheta)) s^2 \quad (19)$$

worin  $F(\vartheta)$  der in Gl. (1) eingeführte Atomstreuformfaktor ist. Es ist bemerkenswert, daß Gl. (19) mit dem Ergebnis der klassischen Behandlung identisch ist. Wenn man für die komplexe Funktion  $f(\vartheta)$  Gl. (20) schreibt,

$$f(\vartheta) = |f(\vartheta)| \cdot e^{i\eta(\vartheta)} \quad (20)$$

dann lautet der strukturabhängige Teil der von einem starren Molekül gestreuten Intensität:

$$I_m(s) = K \sum_{i,j} |f_i| \cdot |f_j| \cdot \frac{\sin(sR_{ij})}{sR_{ij}} \cdot \cos\{\eta_i(s) - \eta_j(s)\} \quad (21)$$

Unter Verwendung von  $f(\vartheta)^{\text{Born}}$  ist  $I_m(s)$  mit dem zweiten Term in Gl. (1) identisch. Daher gilt Gleichung (1) nur solange man die Bornsche Näherung zuläßt. Die Bornsche Näherung trifft am besten bei schnellen Elektronen und leichten Atomen zu. Gewöhnlich differieren  $|f(\vartheta)|$  und  $f(\vartheta)^{\text{Born}}$  nicht allzusehr; daher wird, wenn  $|Z_i - Z_j|$  groß ist, der größte Unterschied zwischen den Formeln (1) und (21) für  $I_m(s)$  durch den Cosinus-Faktor verursacht.

Aus den angeführten Formeln ist ersichtlich, daß eine Berechnung von  $f(\vartheta)$  wesentlich komplizierter ist als die von  $f(\vartheta)^{\text{Born}}$ .  $f(\vartheta)$ -Näherungswerte für viele Atome wurden durch *Ibers* und *Hoerni* [7] berechnet. Dabei wurde  $\delta_1$  aus Gl. (18) bestimmt, sofern  $\delta_1 \ll 1$ , andernfalls durch Anwendung der W.K.B.-Methode [4, 5]. In den meisten Fällen wurde das Thomas-Fermi-Potential benutzt.

*Bonham* und *Karle* haben jüngst  $f(\vartheta)$ -Werte für Uran, Fluor und Argon berechnet [8, 9]. Die erhaltenen  $\eta$ -Werte stimmten ziemlich gut mit denen von *Ibers* und *Hoerni* überein.

Der Term  $S_i$  als Teil des Untergrunds in Gleichung (1) ergab sich nicht aus unserer quantenmechanischen Betrachtung, da das Atom als Kraftfeld behandelt wurde. Die inkohärente Streuung wird von *Mott* und *Massey* berücksichtigt [3].

Die vorausgegangene Diskussion basiert auf der Annahme, daß Atome in Molekülen Kugelsymmetrie besitzen. Dies mag als grobe Näherung erscheinen, besonders für Moleküle, in denen ein großer Teil der Valenzelektronen der Atome an Bindungen teilnimmt. Diese Näherung wurde zuerst von *Massey* geprüft [10]. Jüngst berechneten *Bonham* und *Iijima* [11–13] die Streuung

[7] J. A. Ibers u. J. A. Hoerni, Acta crystallogr. 7, 405 (1954).

[8] R. A. Bonham u. J. Karle, J. physic. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 6 (1962).

[9] J. Karle u. R. A. Bonham, J. chem. Physics 40, 1396 (1964).

[10] H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. (London) A 129, 616 (1930).

[11] T. Iijima u. R. A. Bonham, Acta crystallogr. 16, 1061 (1963).

[12] R. A. Bonham u. T. Iijima, J. physic. Chem. 67, 2266 (1963).

[13] T. Iijima u. R. A. Bonham, J. physic. Chem. 67, 2769 (1963).

am  $H_2$  aus näherungsweise Molekül-Wellenfunktionen und die am  $H_2^+$  aus den exakten Molekül-Wellenfunktionen. Beim Vergleich der Ergebnisse mit den aus Gl. (1) berechneten Intensitäten ergab sich, daß eine Bindung für kleine Streuwinkel (bei  $H_2^+$  für  $s < 5$ ) die Intensität schwächt; dies kann aber durch Legen eines geeigneten Untergrunds für kleine  $s$ -Werte weitgehend ausgeglichen werden. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Einfluß der Bindung gewöhnlich ohne schwerwiegende Fehler vernachlässigt werden kann.

Wir wollen nun zu der Frage zurückkehren, wie weit Atomschwingungen die Intensität beeinflussen. Wenn  $P(r)dr$  die Wahrscheinlichkeit bedeutet, mit der ein interatomarer Abstand zwischen  $r$  und  $(r + dr)$  vorliegt, so folgt aus Gl. (1) für ein zweiatomiges Molekül

$$s^2 I_m(s) = \text{const} (Z_1 - F_1) (Z_2 - F_2) \int_0^\infty P(r) \frac{\sin(rs)}{r} dr \quad (22)$$

oder durch Fourier-Transformation

$$P(r)/r = \text{const.} \int_0^\infty \frac{s^2 I_m(s)}{(Z_1 - F_1) (Z_2 - F_2)} \sin(rs) ds = \text{const.} \int_0^\infty I(s) \sin(rs) ds. \quad (23)$$

Nimmt man die Schwingungen als harmonisch an, dann ist  $P(r)$  eine Gauß-Kurve, und durch Integration von Gl. (22) erhält man eine Näherungsformel für die Intensität; im Fall mehratomiger Moleküle Gl. (24).

$$I_m(s) = \frac{K}{s^4} \sum_{i,j} (Z_i - F_i) (Z_j - F_j) \frac{\sin(R_{ij}s)}{R_{ij}s} \exp\left(-\frac{1}{2}u_{ij}^2 s^2\right) \quad (24)$$

$u_{ij}$  ist die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude (mittlere Abweichung).

Für den Fall anharmonischer Schwingungen kann man die Näherung (25) verwenden [14–16].  $\kappa_{ij}$  ist eine für

$$I_m(s) = \frac{K}{s^4} \sum_{i,j} (Z_i - F_i) (Z_j - F_j) \frac{\sin\{s(R_{ij} - s^2 \kappa_{ij})\}}{R_{ij}s} \exp\left(-\frac{1}{2}u_{ij}^2 s^2\right) \quad (25)$$

die Anharmonizität charakteristische Konstante; sie ist für die meisten Bindungen sehr klein und ihre Bestimmung aus Elektronenbeugungsdaten ist schwierig. Da  $\kappa$  gleichwohl eng mit  $R_{ij}$  in Beziehung steht, sollte man es in die Rechnungen einbeziehen, sofern es aus spektroskopischen Daten geschätzt werden kann. Gleichung (25) zeigt, daß die Anharmonizität mit zunehmendem  $s$  ein Ansteigen der Wellenlänge der Intensitätsfunktion bewirkt, wie es von *Bartell* am  $CH_4$  gezeigt wurde [17].

### 3. Experimentelles

In Übereinstimmung mit Gleichung (1) ist das Beugungsmuster monochromatischer Elektronen, die an einem Gas gestreut wurden, durch diffuse konzentrische Ringe charakterisiert, die einem sehr steilen Untergrund

[14] L. S. Bartell, J. chem. Physics 23, 1219 (1955).

[15] Y. Morino, Y. Nakamura u. T. Iijima, J. chem. Physics 32, 643 (1960).

[16] K. Kuchitsu u. L. S. Bartell, J. chem. Physics 35, 1945 (1961).

[17] L. S. Bartell, K. Kuchitsu u. R. J. de Neui, J. chem. Physics 35, 1211 (1961).

überlagert sind. Der Faktor  $1/s^4$  ist für den steilen Abfall verantwortlich. Die konzentrischen Ringe entsprechen der molekularen Intensität [Gl. (24)], sind also der für die Molekülstruktur interessierende Teil der Gesamtintensität. Ein mikrophotometrisches Abtasten eines solchen Beugungsmusters ist zum Herleiten der molekularen Intensität nicht geeignet. Die meisten neueren Arbeiten über Elektronenbeugung an Gasen basieren daher auf der „Sektor-Mikrophotometer-Methode“. Ein rotierender Sektor wird in der Nähe der photographischen Platte angebracht, seine Achse fällt mit dem einfallenden Strahl zusammen. Der Sektor gleicht den steilen Abfall der Gesamtintensität mit zunehmendem Streuwinkel aus. In unserer Apparatur [18] entspricht der Abschirmeffekt des gebräuchlichen Sektors einer Multiplikation der Intensitätskurve mit einem Faktor ungefähr proportional  $s^3$ , ausgenommen für kleine Streuwinkel, für die die Öffnung größer ist. Obwohl der steile Untergrund eines ohne Sektor aufgenommenen Diagramms von Verbindung zu Verbindung wegen des Faktors  $(Z_i - F_i)^2$  Gl. (1) wechselt, erwies es sich nun als zweckmäßig und ausreichend, einen Standardsektor bekannter Form zu benutzen.

Für die Sektor-Korrektur ist es nötig, die Sektoröffnung unter dem Mikroskop auszumessen. Die Photometerkurven mit und ohne Sektor hergestellter Streudiagramme unterscheiden sich auffallend: Die Photometerkurve eines ohne Sektor aufgenommenen Diagramms wird fast völlig von der rasch abfallenden Untergrundintensität beherrscht; die Beugungsringe gehen praktisch verloren; hingegen zeigt die Photometerkurve eines mit Sektor hergestellten Diagramms deutliche Maxima und Minima.

Für eine quantitative Wiedergabe der Intensitätskurve muß besondere Sorgfalt bei der Auswahl der photographischen Emulsionen, beim Entwickeln und bei der Ableitung der Schwärzungskorrektur aufgewendet werden; gegenwärtig werden Kodak-B40-Platten verwendet. Entwickelt wird in einem thermostatisierten Gefäß unter sorgfältig kontrolliertem mechanischem Rühren. Die Schwärzungskorrektur wird regelmäßig neu bestimmt. Die photographische Platte schwingt während des Photometrierens um das Zentrum des Diagramms. Dadurch wird das durch die Korngröße und durch Unregelmäßigkeiten in der Emulsion verursachte Rauschen vermindert.

Die Idealbedingung, eine punktförmige Streuregion, kann experimentell natürlich nicht verwirklicht werden; jedes in ein Vakuum ausströmende Gas verteilt sich über ein endliches Volumen. Um eine optimale Annäherung an den idealen Streupunkt und gleichzeitig eine genügende Gasdichte zu erzielen, muß man besonders auf die Form des Gasdüse achten. Grundsätzlich soll der Elektronenstrahl so nahe wie möglich an die Düsen Spitze herangebracht werden, doch ohne daß er das Metall berührt. Schon das geringste Streifen führt zur Beugung am Metall. Um die Gasdichte in der Kammer allgemein niedrig zu halten, wird eine Kühlfalle mit flüssiger Luft dicht bei der Düse angebracht.

Der Abstand zwischen Streupunkt und photographischer Platte kann in der Osloer Apparatur [18] von einigen cm bis zu etwa 50 cm variiert werden. In den meisten Fällen werden drei Standard-Abstände verwendet, nämlich etwa 48, 19 und 12 cm. Sie umfassen den  $s$ -Bereich von 1,25 bis  $21 \text{ \AA}^{-1}$ , von 7 bis  $45 \text{ \AA}^{-1}$  und von 15 bis  $65 \text{ \AA}^{-1}$ . Für jede Distanz wird eine Aufnahmeserie untersucht, obgleich die Aufnahmen aus

12 cm Entfernung nicht immer nötig sind. Jede Distanz läßt optimale Beobachtungen nur in einem begrenzten  $s$ -Bereich zu, und die große Überlappung ist nötig, um je zwei Kurven mit genügender Genauigkeit auf einen Maßstab zu bringen. Ein Maßstabsfehler wird die Bestimmung der Kernabstände nicht nennenswert beeinflussen, jedoch die  $u$ -Werte.

Der äußere Teil der Intensitätskurve ist einerseits wichtig zur Auflösung sehr ähnlicher Bindungslängen. Andererseits ist im äußeren Teil der Beitrag von Abständen nicht gebundener Kerne wegen der Molekülschwingungen verringert; die sehr langen Kernabstände mit großen Schwingungsamplituden tragen nur zum inneren Teil der Intensitätskurve bei. Um diesen inneren Kurventeil zu verbessern, wurde soeben eine neue Beugungskammer in Betrieb genommen, die Aufnahmen noch bei zwei Metern Abstand zwischen Streupunkt und photographischer Platte erlaubt. Diese Kammer ermöglicht Intensitätsuntersuchungen bis herab zu  $s = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  und sollte zu einer beträchtlich genaueren Kenntnis des  $s$ -Bereichs von 1 bis  $5 \text{ \AA}^{-1}$  beitragen.

Der langwierigste Teil der Messungen ist das Ablesen der Photometerkurve und die routinemäßige Bestimmung der molekularen Intensitätskurve. An Einrichtungen zur direkten Übernahme der photometrischen Daten auf Band oder Lochkarte, wird in mehreren Laboratorien gearbeitet.

Der hoffnungsvollste Ausblick ist die Heranziehung von Zählverfahren zur Aufnahme von Streuintensitäten. Dadurch würden die lästigen und ungenauen Schritte der photographischen Aufnahme, des Photometrierens und Ablesens der Photometerkurve wegfallen. Die numerische Ausgabe des Zählers würde sich auch zu einer Mechanisierung des gesamten Rechnungsgangs eignen. Schließlich müßte es möglich sein, durch ausreichend langes Zählen die molekulare Intensität für alle Streuwinkel zu bestimmen. Bei Verwendung photographischer Aufnahmen geht die Intensität in den meisten Fällen jenseits von  $s = 60 \text{ \AA}^{-1}$  verloren.

#### 4. Berechnungsmethoden

Eine Molekülstruktur läßt sich bestimmen, indem man die beobachtete Intensität  $I_m$  oder die Fourier-Transformierte mit den entsprechenden theoretischen Kurven vergleicht.

Eine Radialverteilungsfunktion kann man gemäß Gl. (26) definieren.

$$\sigma(r)/r = \int_0^\infty s^5 \varphi(s) I_m(s) \sin(rs) ds \quad (26)$$

Die Radialverteilungsfunktion hängt von der Wahl der moderierenden Funktion  $\varphi(s)$  ab. Mit Gl. (27) folgt aus

$$\varphi(s) = 1/(1 - F_1/Z_1) (1 - F_2/Z_2) \quad (27)$$

Gl. (23) für ein zweiatomiges Molekül

$$\sigma(r)/r \sim P(r)/r, \quad (28)$$

wobei  $P(r)$  die radiale Wahrscheinlichkeitsfunktion ist. Bei einem vielatomigen Molekül kann das zu einem definierten intermolekularen Abstand  $R_{ij}$  gehörende Maximum der Radialverteilungskurve durch Wahl eines  $\varphi(s)$  in der Form (28) dargestellt werden. Gewöhnlich wählt man

$$\varphi(s) = \frac{e^{-ks^2}}{(1 - F_m/Z_m)(1 - F_n/Z_n)} \quad (29)$$

[18] O. Bastiansen, O. Hassel u. F. Risberg, Acta chem. scand. 9, 232 (1955).

und führt für  $I_m$  den Näherungsausdruck aus Gl. (24) ein. Dann folgt Gl. (30).

$$\sigma(r)/r = \int_0^\infty s^3 I_m(s) \cdot \varphi(s) \sin(rs) ds$$

$$= \int_0^\infty I(s) e^{-ks^2} \sin(rs) ds \quad (30)$$

wobei

$$I(s) = \text{const.} \cdot \sum_{ij} \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{R_{ij}} \frac{(1-F_i/Z_i) (1-F_j/Z_j)}{(1-F_m/Z_m) (1-F_n/Z_n)} \sin(R_{ij}s) \exp(-1/2 u_{ij}^2 s^2) \quad (31)$$

Die Summierung in Gl. (31) erstreckt sich über alle verschiedenen Abstände im Molekül, wobei  $n_{ij}$  angibt, wie oft ein gleicher Abstand auftritt. Zur Vereinfachung definiert man einen Satz Normalkurven  $N_{ij}(\rho)$ :

$$\sigma(r)/r = \sum_{ij} \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{R_{ij}} N_{ij}(R_{ij}-r) \quad (32)$$

Aus Gl. (30) und (31) folgt die Beziehung (33)

$$N_{ij}(\rho) = \text{const.} \cdot \int_0^\infty \frac{(1-F_i/Z_i) (1-F_j/Z_j)}{(1-F_m/Z_m) (1-F_n/Z_n)} \cos(\rho s) \exp[-s^2(1/2 u_{ij}^2 + k)] ds \quad (33)$$

Wenn  $m$  und  $n$  die gleiche Atomart wie  $i$  und  $j$  symbolisieren, kann man Gl. (33) rechnerisch integrieren und erhält für  $N_{ij}(\rho)$  eine Gaußsche Kurve. Da die Streufaktoren gewöhnlich etwa die gleiche Form nach Gl. (34) haben, folgt, daß die anderen Banden auch ungefähr die Form einer Gaußschen Kurve haben. Andernfalls kann die Kurve  $N_{ij}(\rho)$  durch numerische Integration von Gl. (33) bestimmt werden.

$$\frac{(1-F_i/Z_i) (1-F_j/Z_j)}{(1-F_m/Z_m) (1-F_n/Z_n)} \approx 1 \quad (34)$$

Die gleiche Technik kann man anwenden, wenn komplexe Streufaktoren verwendet werden. Dabei tritt der Faktor (34') im Integranden auf.

$$\cos \{ \eta_i(s) - \eta_j(s) \} = \cos \{ \Delta \eta_{ij}(s) \} \quad (34')$$

Man kann den Quotienten, der die  $F$ -Werte enthält, auch durch eine Reihe (35) darstellen, wobei  $C$ ,  $a_n$  und  $b_n$  Konstanten sind. Die Normalkurve ist dann eine Summe Gaußscher Kurven.

$$C + \sum_n a_n e^{-b_n s^2} \quad (35)$$

Ähnlich kann man für komplexe Streufaktoren mit Beziehung (36) für die Normalkurve einen analytischen Ausdruck gewinnen [19]. (Der Einfluß der komplexen Streufaktoren wird in Abschnitt 6 besprochen.)

$$\Delta \eta_{ij}(s) \approx a + bs + cs^2 \quad (36)$$

Aus Gl. (28) folgt, daß für  $k = 0$  im Fall harmonischer Schwingungen  $\sigma(r)$  genau wie  $P(r)$  symmetrisch ist. Auch wenn die Phasenverschiebung in Gl. (33) eingeführt wird, sollte immer noch die Normalkurve in  $\sigma(r)/r$

symmetrisch sein. Dieser offensichtliche Widerspruch ist auf die Näherung für  $I_m$  in der Ableitung für Gl. (33) zurückzuführen. Der aus dem Bandenmaximum der  $\sigma(r)/r$ -Kurve bestimmte Abstand wird mit  $r_m(1)$  bezeichnet [14]. Der Bandenschwerpunkt wird mit  $r_g(1)$  bezeichnet, während der entsprechende Parameter in der  $\sigma(r)$ -Kurve  $r_g$  oder  $r_g(0)$  lautet. Man kann zeigen, daß

$$r_g \approx r_g(1) + u_g^2/r_e, \quad (37)$$

wobei  $r_e$  der tatsächliche Gleichgewichtsabstand ist. Die Differenz von  $r_g$  zu  $r_g(1)$  kann für C-C-Bindungen 0,001 bis 0,002 Å betragen und mehr als 0,005 für C-H-Bindungen. Es ist schwierig, eine exakte Beziehung zwischen  $r_g$  und  $r_e$  aufzustellen, obwohl man für einfache Moleküle gute Näherungen erhalten kann [16, 20–22]. Die experimentelle Radialverteilungskurve gemäß Gl. (30) erfordert Intensitätsdaten für  $s = 0$  bis  $s = \infty$ . Experimentelle Werte hat man aber nur für einen endlichen Bereich. Der Einfluß der oberen Integrationsgrenze kann durch den eingeführten Dämpfungsfaktor kompensiert werden; die untere Integrationsgrenze wird die Nulllinie in der Radialverteilungskurve beeinflussen. Andererseits kann man für den inneren Bereich der Intensitätskurve theoretische Werte heranziehen.

Mit der ersten gewonnenen Radialverteilungskurve wird ein grobes Modell hergeleitet. Mit Hilfe von theoretischen Kurven lassen sich der Untergrund der Intensität und die Nulllinie in der Radialverteilungskurve (oder die innere Bande der experimentellen Intensitätskurve) näher festlegen. Man kann eine vollständige Strukturbestimmung nach einem Iterationsverfahren für die Radialverteilungskurven durchführen; oft aber kommt man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die Intensitätsdaten leichter zum Endergebnis. Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird von mehreren Autoren kritisch behandelt [23–25].

Es muß noch auf einige Probleme hingewiesen werden, beispielsweise darauf, mit welchem Gewicht die einzelnen Daten zu berücksichtigen sind. Wenn man – wie üblich – die photometrischen Kurven kopiert und dabei stets etwas glättet, so können die Intensitätskurven in einem Intervall ein bißchen zu hoch oder zu niedrig ausfallen, während der zufällige Fehler recht klein sein wird. Durch dieses Glätten wird die Korrelation der Daten untereinander größer. Als Folgen davon darf die Gewichtsmatrix nicht mehr als diagonal angenommen werden, allerdings wird dies gewöhnlich getan, und sogar dann ist es schwierig, deren genaue Form festzulegen. Wenn man viele Filme unabhängig so auswertet, findet man eine empirische Gewichtsfunktion, allerdings mühsam. Das Gewicht  $W$  sollte mindestens eine Funktion von  $s$  sein, vielleicht gemäß Abbildung 1; Funktionen nach Abbildung 1 werden häufig verwendet. Wahrscheinlich sollte das Gewicht  $W$  aber auch eine Funktion der Neigung der photometrischen Kurve sein. Das Glätten erhöht die Genauigkeit der Parameterbestimmung, da grobe Abweichungen und zufällige Fehler verringert werden, aber es macht die Fehlerabschätzung undurch-

[20] A. Reitan, Acta chem. scand. 12, 785 (1958).

[21] L. S. Bartell u. K. Kuchitsu, J. physic. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 20 (1962).

[22] K. Kuchitsu u. L. S. Bartell, J. physic. Soc. Japan 17, Suppl. B-II, 23 (1962).

[23] O. Bastiansen, L. Hedberg u. K. Hedberg, J. chem. Physics 27, 1311 (1957).

[24] K. Hedberg u. M. Iwasaki, Acta crystallogr. 17, 529 (1964).

[25] A. Almennigen, O. Bastiansen, R. Seip u. H. M. Seip, Acta chem. scand. 18, 2115 (1964).

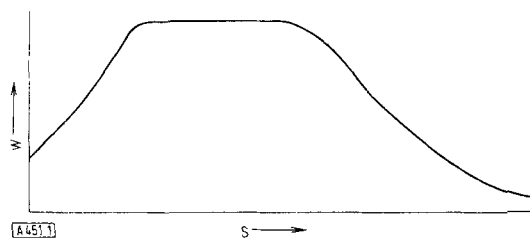


Abb. 1. Beispiel einer Gewichtsfunction, wie sie bei Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf Intensitätsdaten verwendet wird.

sichtig, indem die Standardabweichungen in unrealistischer Weise reduziert werden. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate kleiner ausfallen als man nach freier Abschätzung vermutet. Man kann daher die Daten jeder Aufnahme unabhängig auswerten, um die Fehlerabschätzungen zu kontrollieren.

Für weniger komplizierte Moleküle liefert die Näherungsmethode der kleinsten Fehlerquadrate ohne große Mühe die beste Abschätzung der Parameter; für kompliziertere Moleküle verbessert man so nur einige Parameter.

Die Methode funktioniert auch dann gut, wenn die Näherung (34) nicht zutrifft und man die Phasenverschiebung nicht vernachlässigen darf. Selbstverständlich kommt man auch durch Vergleich experimenteller und theoretischer Radialverteilungskurven zum Ziel. Jedoch kann man u-Werte für nicht Gaußsche Banden nicht unmittelbar aus den experimentellen Radialverteilungskurven erhalten. Wenn man die Normalkurven durch numerische Integration bestimmt hat, so müssen die Rechnungen für eine Serie von u-Werten vorgenommen werden; den exakten Wert erhält man durch Vergleich experimenteller und theoretischer Kurven.

Die Beispiele in Abschnitt 5 zeigen, daß Radialverteilungskurven dann schwer zu deuten sind, wenn mehrere sehr ähnliche Abstände auftreten. Eine Bande, die aus zwei nur wenig getrennten Gaußschen Kurven zusammengesetzt ist, ist selbst nahezu eine Gaußsche Kurve. Dies kann man an Gl. (42) erkennen, wonach der Intensitätsbeitrag für zwei nur geringfügig verschiedene Abstände durch eine gedämpfte Sinuskurve wiedergegeben wird (mittlerer Abstand multipliziert mit einem Cosinusterm). Für kleine Werte des Arguments, ist der Cosinusterm einer Exponentialfunktion sehr ähnlich; für größere Werte des Arguments ist er von einer Exponentialfunktion aber sehr verschieden. Beispielsweise wird für  $(r_2 - r_1) = 0,1 \text{ \AA}$  der Cosinusterm zu Null bei  $s = \pi/(r_2 - r_1) = 31,4 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Cosinusterm wirkt sich in einem bestimmten Bereich ähnlich wie eine zusätzliche Dämpfung aus; und dieser Bereich wird um so größer, je kleiner die Abstandsdifferenz ist. Eine Serie von r- und u-Werten kann daher dann zu einer guten Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Radialverteilungskurven führen, wenn die Abstandsdifferenz zunimmt, während die beiden u-Werte gleichsinnig abnehmen. Der äußere Bereich der Intensitätskurve ist zur Ermittlung ähnlicher Abstände sehr wichtig. Es ist daher vernünftig, eine ungedämpfte Radialverteilungskurve zu berechnen, oder sogar die Intensitätsdaten mit einer Antidämpfungsfunktion zu multiplizieren, z. B.  $\exp[-\alpha(s_{\max} - s)]$ , wobei  $\alpha$  eine Konstante ist. Ähnliches erreicht man durch Korrelationsmethoden [26].

Die Faltung der Funktionen  $f(t)$  und  $g(t)$  ist definiert als

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot g(t - \tau) dt \quad (38)$$

Wenn  $g(t)$  und  $f(t)$  gleich sind, bezeichnet man  $\varphi(\tau)$  als Eigenkorrelationskoeffizient; andernfalls heißt  $\varphi(\tau)$  Kreuzkorrelationskoeffizient. Da sich die molekulare Intensitätskurve aus Sinusfunktionen zusammensetzt, muß die Eigenkorrelationsfunktion selbstverständlich für  $2\pi n/R_{ij}$  ( $n$  ist eine ganze Zahl) Maxima haben. Mit der cosinus-fouriertransformierten Eigenkorrelationsfunktion erhält man dann ein Spektrum, dessen Maxima den interatomaren Abständen entsprechen. Zur Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion ist es sinnvoll,  $g(t)$  als gedämpfte oder ungedämpfte Sinusschwingung anzunehmen.

Da man experimentelle Daten nur über einen endlichen Bereich erhalten kann, läßt sich Gl. (38) nicht ohne Modifizierung für Strukturbestimmungen verwenden. Für ein kleines Intervall kann man die Funktion (39) definieren.

$$\varphi(\tau) = 2\alpha \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} f(t) \cdot g(t - \tau) e^{-2\alpha(t_{\max} - t)} dt \quad (39)$$

Hier bedeuten  $t_{\max}$  und  $t_{\min}$  die experimentellen Grenzwerte. Die Konstante  $\alpha$  wird so gewählt, daß

$$e^{-2\alpha(t_{\max} - t_{\min})} \ll 1. \quad (40)$$

Das zugehörige Spektrum lautet:

$$G(\omega) = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha\tau} \varphi(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau. \quad (41)$$

Derart berechnete Spektren  $G(\omega)$  führen zu einer besseren Auflösung der Banden als die übliche Radialverteilungskurve. Dies liegt daran, daß die Intensitätsdaten für große s-Werte in der Spektren-Berechnung ein größeres Gewicht haben als in einer Sinus-Fouriertransformation der Intensitätsdaten. Da die Fehler in  $I(s)$  für Intensitätsdaten bei hohen s-Werten größer sind als für den Mittelbereich (vgl. Abb. 1), muß man einen Kompromiß zwischen hoher Auflösung und Fehlergröße schließen.

## 5. Anwendung auf Strukturprobleme

Die klassischen Untersuchungen zur Elektronenbeugung an Gasen und Dämpfen konzentrierten sich fast ausschließlich auf die Bestimmung der räumlichen Struktur der Moleküle. Im Laufe von 35 Jahren ist nun eine Präzisionsmethode entstanden, die es durchaus mit anderen Strukturbestimmungsmethoden aufnimmt und heute auch zur Erforschung intramolekularer Bewegungen dient. Für einfache Moleküle werden intramolekulare Bewegungen näherungsweise gut durch harmonische Schwingungen beschrieben. Auf diese Weise erhält man die u-Werte (die Amplituden) leicht aus Elektro-

[26] M. Traetteberg u. R. A. Bonham, J. chem. Physics 42, 587 (1965).

nenbeugungen und kann sie mit Werten vergleichen, die aus Schwingungsspektren berechnet wurden. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung gut. Bei der Approximation durch harmonische Schwingungen sollten die Banden der Radialverteilungskurve wenigstens für die Bindungsabstände ziemlich symmetrisch sein, sie sollten Gauß-Kurven entsprechen, wenn die richtige modifizierende Funktion  $\varphi(s)$  angewendet wurde. Bei genauer Prüfung der Banden zeigt sich jedoch oft eine leichte Abweichung von der strengen Symmetrie: Für kurze Abstände, speziell für die Bindungsabstände, sind die Flanken der Kurven zu kurzen Abständen hin etwas steiler; für die längeren Abstände zwischen nicht gebundenen Atomen ist oft das Gegenteil der Fall. Diese Asymmetrie bei Banden für Bindungsabstände hängt zweifellos mit der Anharmonizität der Schwingungen zusammen. Obwohl der Effekt klein und seine quantitative Interpretation schwierig ist, werden Untersuchungen dieser Anharmonizität Auskunft über Potentialkurven geben können. Die Asymmetrie der Banden, die zu Abständen zwischen nicht unmittelbar verbundenen Atomen gehören, hängt oft mit komplizierteren intramolekularen Bewegungen zusammen. So führen der sogenannte „Schrumpfeffekt“ [27–29] und gehinderte intramolekulare Torsionsschwingungen zu einer solchen Asymmetrie.

Als einfaches interessantes Beispiel zur Interpretation einer Radialverteilungskurve wurde das *cis*-1,3-Dibromcyclobutan gewählt [30]. In Abbildung 2 stellt

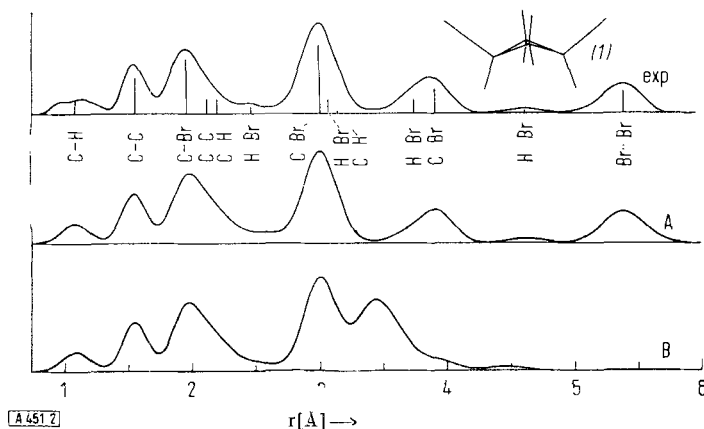


Abb. 2. Experimentelle (exp.) und theoretische Radialverteilungskurven (A und B) für *cis*-1,3-Dibromcyclobutan (Dämpfungsfaktor:  $k = 0,0036 \text{ Å}^2$ ). Kurve A: c,c-Konformation; Kurve B: a,a-Konformation.

die obere Kurve die experimentelle Radialverteilungskurve für *cis*-1,3-Dibromcyclobutan dar. Man erkennt insgesamt acht Maxima, die leicht zu identifizierenden Kernabständen entsprechen. Die Fläche unter jeder Bande ist annähernd proportional der Zahl gleicher Abstände, dem Produkt der Ordnungszahlen der Atome und umgekehrt proportional deren Abstand. In diesem

[27] A. Almennigen, O. Bastiansen u. T. Munthe-Kaas, *Acta chem. scand.* 10, 261 (1956).

[28] A. Almennigen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, *Acta chem. scand.* 13, 1699 (1959).

[29] A. Almennigen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, *Acta chem. scand.* 15, 1557 (1961).

[30] Zur Bestimmung der Strukturparameter und zur Konformationsanalyse: O. Bastiansen u. L. Walle, unveröffentlicht.

Fall ist die Zahl der Kernabstände, die man direkt aus der Radialverteilungskurve erhalten kann, für die Bestimmung aller Parameter der geometrischen Struktur des Moleküls ausreichend. Sowohl die Bindungsabstände als auch die längeren Abstände, welche die Valenzwinkel festlegen, können direkt aus der Kurve abgelesen werden. Das mit der Abweichung des Kohlenstoffgerüsts von der Planarität zusammenhängende Konformationsproblem [31, 32] ist ohne weiteres entschieden. Die Abweichung von der Planarität macht die beiden C–X Bindungen jedes C-Atoms geometrisch verschieden, ähnlich wie in den Cyclohexanen. In unserem Molekül (1) bevorzugen die Bromatome die „äquatoriale“ Lage gegenüber der „axialen“. Man erkennt dies leicht durch Vergleich der experimentellen Radialverteilungskurve mit den beiden theoretischen, die ebenfalls in Abbildung 2 eingezeichnet sind.

*cis*-1,3-Dibromcyclobutan hat nur eine einzige einigermaßen starre Konformation, und die Radialverteilungskurve ermöglicht eine rasche und genaue Bestimmung der Molekülgeometrie und der u-Werte. Für ein solches Molekül kann man auch, ausgehend von den Intensitätsdaten, sehr gut nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte verfeinern. In Fällen wie dem Cyclooctan versagt diese unmittelbare Methode [33]: Bindungslängen und Valenzwinkel können leicht aus der Radialverteilungskurve erhalten und nach der Methode der kleinsten Quadrate verbessert werden; die Untersuchung von Konformationsproblemen aber ist sehr mühsam. Da der innere Teil der Radialverteilungskurve nur zur Bestimmung von Bindungslängen und Valenzwinkeln brauchbar ist, muß der äußere Bereich ab etwa  $2,9 \text{ Å}$  untersucht werden. Die obere Kurve in Abbildung 3 ist wieder die experimentelle Radialverteilungskurve. Die Kurven A bis E sind theoretisch ermittelt (ihr innerer Teil ist stets gleich). Die Kurven A bis D geben Beispiele für „starre“ Konformationen, d. h. Mo-

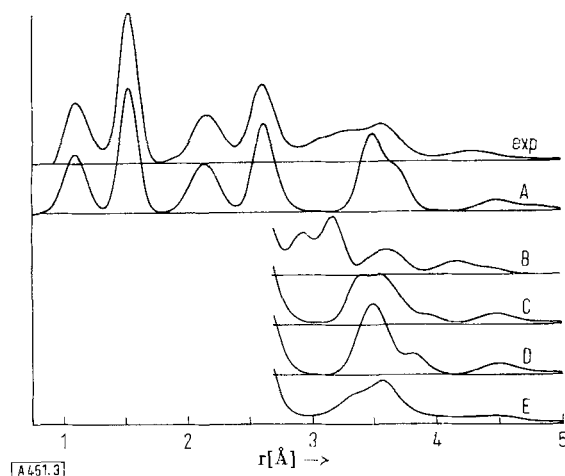


Abb. 3. Experimentelle (exp.) und theoretische Radialverteilungskurven (A bis E) für Cyclooctan (Dämpfungsfaktor:  $k = 0,0015 \text{ Å}^2$ ). Die Kurven A bis D entsprechen verschiedenen „starren“ Konformationen. Kurve E gehört zu einer nicht-starren Konformation.

[31] J. D. Dunitz u. V. Schomaker, *J. chem. Physics* 20, 1703 (1952).

[32] A. Almennigen, O. Bastiansen u. P. N. Skancke, *Acta chem. scand.* 15, 711 (1961).

[33] A. Almennigen, O. Bastiansen u. Harald Jensen, unveröffentlicht.

delle, für welche die intramolekulare Bewegung auf Schwingungen kleiner Amplituden beschränkt ist. Keine dieser Kurven stimmt befriedigend mit der experimentellen überein, und die Prüfung einer großen Zahl von Konformationen scheint eine einzelne „starre“ Konformation auszuschließen. Weiterhin läßt sich zeigen, daß es unmöglich ist, bei Kombination einer nur kleinen Zahl verschiedener „starrer“ Konformationen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungskurve zu erreichen. Die einzige Lösung scheint in der Kombination einer ganzen Serie von Konformationen zu bestehen, die auf einer kontinuierlichen Variation der Verdrehungsparameter beruht. Eine auf der Grundlage eines solchen nicht-starren Modells berechnete Radialverteilungskurve ist Kurve E. Die Möglichkeit, daß in der Tat eine einzige Gleichgewichtskonformation existiert, ist hiermit nicht ausgeschlossen. Es ist lediglich gezeigt, daß bei 40 °C eine große Zahl von Konformationen mit etwa der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt. Dieser Sachverhalt kann auch durch behinderte Torsionsschwingungen großer Amplitude beschrieben werden.

Es gibt viele Beispiele für intramolekulare Bewegung mit gleicher Kompliziertheit wie in Cyclooctan. Man muß in diesen Fällen annehmen, daß die intramolekulare Bewegung in eine Torsionsschwingung und in die Schwingung eines hypothetischen Moleküls ohne Torsion zerlegt werden kann, welche als Gerüstschwingung bezeichnet wird. Ein wichtiges Beispiel bietet die intramolekulare Bewegung im Biphenyl und seinen Derivaten. Man konnte zeigen, daß in der Gasphase die beiden Ringebenen von Biphenylen einen Winkel von ca. 45° gegeneinander aufweisen [34–37]. Frühere Elektronenbeugungsexperimente wiesen deutlich auf eine ziemlich große Torsionsamplitude hin, lieferten jedoch keine quantitative Information über die Amplitude. Ein jüngster Erfolg, der auf der Untersuchung des größten Br–Br-Abstands von 3.3'-Dibrombiphenyl und 3.5.3'.5'-Tetrabrombiphenyl beruht, ist ermutigend [38]. Diesem Abstand entspricht ein wohldefiniertes isoliertes Maximum in der Radialverteilungskurve bei  $r \approx 9,2 \text{ \AA}$ . Die Bande ist asymmetrisch, nämlich nach längeren Abständen hin beträchtlich steiler. Um die Gerüstschwingung abzuschätzen, wurde ein ähnliches Molekül – 3.5.4'-Tribrombiphenyl – mit großem Br–Br-Abstand, der nicht von Torsionsschwingungen abhängt, untersucht. Dieses Molekül hat einen langen 3-Br-4'-Br-Abstand von  $r = 9,65 \text{ \AA}$ . Die zugehörige Bande ist weniger unsymmetrisch und weniger breit als die für den langen Br–Br-Abstand der beiden ersten Biphenyl-Derivate. Durch Vergleich der u-Werte für die langen Br–Br-Abstände wurde die Amplitude des Torsionswinkels abgeschätzt; eine vorläufige Rechnung ergab ca. 20°. Das Ergebnis gilt unter der Annahme, daß die Amplitude der Gerüstschwingung für den 3-Br-3'-Br-

Abstand die gleiche ist wie für den 3-Br-4'-Br-Abstand in der Bezugssubstanz. Außerdem ist die Amplitude der Torsionsschwingung sehr empfindlich gegen Fehler in den u-Werten.

Wenn zwei oder drei weitgehend starre Konformationen nebeneinander auftreten, sind die Konformationsprobleme weniger kompliziert. Klassische Beispiele dafür gibt es bei den Cyclohexan-Derivaten. So zeigen trans-1,2-Dibrom-, trans-1,4-Dibrom- und trans-1,4-Dichlorcyclohexan jeweils zwei leicht erkennbare Konformationen [39,40]; andere Beispiele sind die 1,2-Dihalogenäthane [41]. Diese Moleküle können trans- und gauche-Konfiguration annehmen. In 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dibromäthan (Abb. 4) überwiegt die trans-Form; dieser

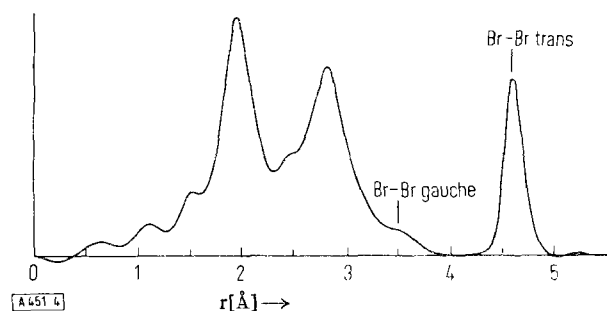


Abb. 4. Experimentelle Radialverteilungskurve für 1,2-Dibromäthan (Dämpfungsfaktor:  $k = 0,0036 \text{ \AA}^2$ ).

Befund steht in Einklang mit früheren Ergebnissen der Elektronenbeugung [42,43] und mit spektroskopischen Studien [44,45]. Die Bromverbindung liegt bei 20 °C zu  $89 \pm 5 \%$  in der trans-Konformation vor; die Chlorverbindung zu  $73 \pm 7 \%$ , was mit dem von Ainsworth und Karle [43] gefundenen Wert übereinstimmt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformationen beträgt nach Elektronenbeugungs-Untersuchungen für die Brom- und Chlorverbindung 1630 bzw. 890 cal/Mol und nach den spektroskopischen Befunden 1700 bzw. 1140 cal/Mol.

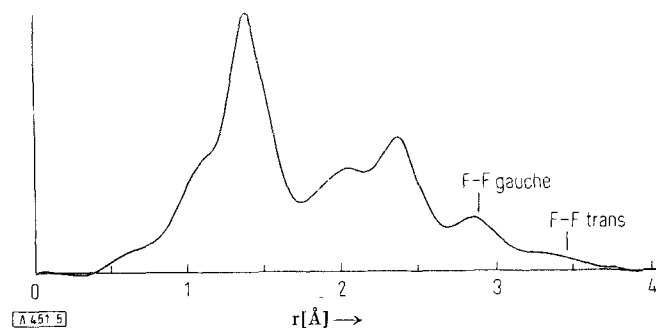


Abb. 5. Experimentelle Radialverteilungskurve für 1,2-Difluoräthan. (Dämpfungsfaktor:  $k = 0,0036 \text{ \AA}^2$ ).

[34] O. Bastiansen, Acta chem. scand. 3, 408 (1949).

[35] O. Bastiansen, Acta chem. scand. 4, 926 (1950).

[36] O. Bastiansen, Acta chem. scand. 6, 205 (1952).

[37] A. Almenningsen u. O. Bastiansen, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. 1958, Nr. 4.

[38] A. Almenningsen, O. Bastiansen u. Anne Holme, unveröffentlicht.

[39] O. Bastiansen u. O. Hassel, Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 6, 96 (1946).

[40] V. Atkinson u. O. Hassel, Acta chem. scand. 13, 1737 (1959).

[41] A. Almenningsen, O. Bastiansen u. J. Brunvoll, unveröffentlicht.

[42] O. Hassel u. H. Viervoll, Acta chem. scand. 1, 149 (1947).

[43] J. Ainsworth u. J. Karle, J. chem. Physics 20, 425 (1952).

[44] K. Kuratani, T. Mizawara u. S. Mizushima, J. chem. Physics 21, 1411 (1952).

[45] S. Mizushima: Structure of Molecules and Internal Rotation. Academic Press, New York 1954.

[46] P. Klæboe u. J. Rud Nielsen, J. chem. Physics 33, 1764 (1960).



In 1,2-Difluoräthan hingegen scheint die gauche-Form vorzuherrschen. Das läßt sich leicht an Hand der experimentellen Radialverteilungskurve zeigen (Abb. 5), wo die F-F-Abstände für gauche- und trans-Form zu erkennen sind. Nach der Elektronenbeugung ist der Anteil der gauche-Konfiguration sogar größer als 67 Prozent, die der Energiegleichheit der beiden Konformationen entsprechen. Spektroskopische Befunde von *Klaeboe* und *Rud Nielsen* [46] stimmen qualitativ mit diesen Ergebnissen überein. Allerdings fanden diese Autoren eine Energiedifferenz von 0, während nach der Elektronenbeugung ein Energieunterschied von 590 bis 1420 cal/Mol zugunsten der gauche-Konformation resultiert.

Durch Elektronenbeugung wurden jüngst die Molekülstrukturen zweier Sandwich-Verbindungen Di(cyclopentadienyl)-beryllium ( $C_5H_5)_2Be$  [47] und Dibenzolchrom ( $C_6H_6)_2Cr$  [48] bestimmt. Aus der experimentellen Radialverteilungskurve in Abbildung 6, Kurve A,

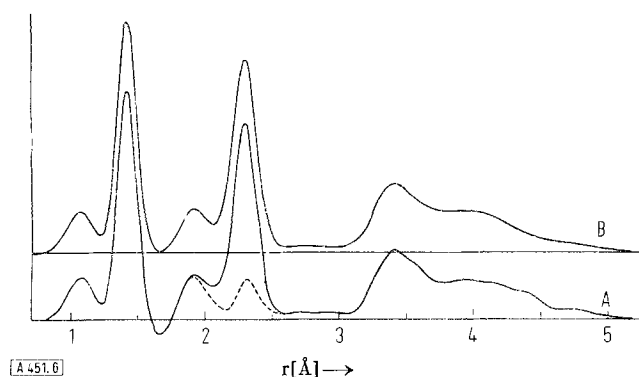
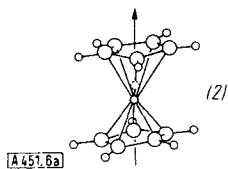


Abb. 6. Experimentelle (A) und theoretische (B) Radialverteilungskurve für Beryllocen (2) (Dämpfungsfaktor:  $k = 0,0015 \text{ Å}^2$ ).



ergibt sich für  $(C_5H_5)_2Be$  die Molekülstruktur (2): Die  $C_5H_5$ -Liganden sind planar und von fünfzähliger Symmetrie, mit einer C-C-Bindungslänge von 1,424 Å. Die Ringe liegen parallel und „auf Lücke“. Unter Nichtberücksichtigung des Zentralatoms ist die Molekülsymmetrie wie in Ferrocen  $D_{5d}$ . Das Berylliumatom kann zwei Positionen auf der fünfzähligen Achse besetzen, nämlich 1,48 Å oder 1,98 Å von dem einen Ring entfernt; die Molekülsymmetrie ist dann  $C_{5v}$ . Diese überraschende Geometrie vermag zwei sich scheinbar widersprechende Beobachtungen zu erklären: das große Dipolmoment von  $2,24 \pm 0,09 \text{ D}$  in Cyclohexan [49], und die Tatsache, daß das Molekül im Kristall als zentrosymmetrisch erscheint [50].

[47] A. Almenningen, O. Bastiansen u. A. Haaland, J. chem. Physics 40, 3434 (1964).

[48] A. Haaland, Acta chem. scand. 19, 41 (1965).

[49] E. O. Fischer u. H. P. Hofmann, Chem. Ber. 92, 482 (1959).

[50] R. Schneider u. E. O. Fischer, Naturwissenschaften 50, 349 (1963).

Das Maximum bei 1,1 Å in der Radialverteilungskurve entspricht der C-H-Bindungslänge, das Maximum bei 1,4 Å dem C-C-Bindungsabstand und das Maximum bei 2,4 Å den Abständen zwischen den nicht gebundenen Atomen  $C_1 \dots H_2$  und  $C_1 \dots C_3$ . Der Komplex nicht aufgelöster Maxima bei  $r > 3,0 \text{ Å}$  gehört hauptsächlich zu Abständen zwischen Atomen verschiedener Ringe. Die teilweise aufgelöste Bande bei 1,9 Å muß dem Be-C-Abstand entsprechen; die Bandenfläche weist auf fünf derartige Abstände hin. Ein gleichstarkes Maximum, das den fünf längsten Be-C-Abständen entspricht, findet sich bei 2,3 Å nach Subtraktion der stärkeren  $C_1 \dots C_3$ - und  $C_1 \dots H_2$ -Banden. Die Differenzkurve, die nur die Be-C-Abstände „enthält“, wird durch die gestrichelte Kurve in Abbildung 6 dargestellt. Eine theoretische Radialverteilungskurve, die aus den Parametern von Tabelle 1 berechnet wurde, ist in Abbildung 6, Kurve B, wiedergegeben.

Tabelle 1. Strukturparameter (mit Angabe der maximalen Fehler) von  $(C_5H_5)_2Be$  und  $(C_6H_6)_2Cr$ .  $r_g$  (I): Schwerpunktsabstände.

	$(C_5H_5)_2Be/C_{5v}$		$(C_6H_6)_2Cr/D_{6h}$	
	$r_g$ (I) [Å]	u [Å]	$r_g$ (I) [Å]	u [Å]
$C_1-H_1$	$1,070 \pm 0,010$	0,084	$1,090 \pm 0,010$	0,084
$C_1-C_2$	$1,424 \pm 0,005$	0,045	$1,423 \pm 0,005$	0,045
$C-M$	$1,915 \pm 0,010$	0,080	$2,150 \pm 0,005$	0,070
$C'-M$	$2,320 \pm 0,015$	0,080		

Mit der Untersuchung von  $(C_5H_5)_2Pb$  wurde begonnen. Dieses Molekül hat ebenfalls ein bemerkenswertes Dipolmoment von 1,29 D (in Cyclohexan) [51]. Die Struktur unterscheidet sich jedoch beträchtlich von der des Berylllocens, bei dem das Dipolmoment daher rührt, daß das winzige Beryllium-Ion in dem von den Ringen gebildeten Käfig frei beweglich ist. Das große Blei-Ion dagegen drängt die Ringe zur Seite, und das Dipolmoment resultiert aus deren nichtparalleler Lage. Eine vorläufige Radialverteilungskurve zeigt, daß der größten Annäherung zwischen Kohlenstoffatomen der verschiedenen Ringe ein Winkel von  $140^\circ$  zwischen den beiden fünfzähligen Achsen entspricht. Es ist jedoch nicht erwiesen, ob es sich hierbei um die Gleichgewichtslage handelt.

Von Dibenzolchrom  $(C_6H_6)_2Cr$  sind zwei röntgenographische Untersuchungen der Molekülstruktur bekannt. Nach der einen haben die Benzol-Liganden dreizählige Symmetrie; die Bindungslängen betragen abwechselnd  $1,35 \pm 0,014$  und  $1,44 \pm 0,014 \text{ Å}$  [52]. Nach der anderen Arbeit findet sich keine merkbare Abweichung von der sechszähligen Symmetrie [53]. Die experimentelle Radialverteilungskurve des  $(C_6H_6)_2Cr$  gleicht sehr der des  $(C_5H_5)_2Be$ . Der Hauptunterschied ist eine starke C-Cr-Bande bei 2,15 Å. Ein Maximum bei 1,09 Å entspricht der C-H-Bindungslänge, eines bei 1,42 Å der oder den C-C-Bindungen. Die Halbwertsbreite dieser Bande wird von etwaigen Unterschieden in der Bindungslänge und von der mittleren Schwingungsamplitude bestimmt.

Es wurde dargelegt, daß die Summe zweier Gauß-Kurven selbst wieder recht gut eine Gauß-Kurve gibt. Ein weiter Be-

[51] E. O. Fischer u. S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 (1959).

[52] F. Jellinek, Nature (London) 187, 871 (1960); J. organomet. Chemistry 1, 43 (1963).

[53] F. A. Cotton, W. A. Dollase u. I. S. Wood, J. Amer. chem. Soc. 85, 1543 (1963).

reich von Bindungslängen-Differenzen läßt sich so befriedigend darstellen, wenn mit zunehmender Differenz die  $u$ -Werte kleiner werden. Man muß daher eine unabhängige Methode zur Abschätzung von  $u$  finden. Ein Vergleich der C-C-Streckschwingungsfrequenzen beider Verbindungen erweist, daß der  $u$ -Wert in Dibenzolchrom gleich dem von Benzol,  $u = 0,045 \text{ \AA}$  [54], oder wenig größer sein muß. Die experimentelle Radialverteilungskurve liefert dann keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von zwei verschiedenen C-C-Bindungslängen, und Form und Halbwertsbreite der Banden lassen sich exakt reproduzieren, wenn man 12 identische C-C-Bindungen mit  $u = 0,045 \text{ \AA}$  annimmt. Setzt man als niedrigsten vernünftigen  $u$ -Wert 0,043, dann ergibt sich als obere Grenze für den Unterschied in der Bindungslänge  $r = 0,02 \text{ \AA}$ .

## 6. Versagen der ersten Bornschen Näherung

In Abschnitt 2 wurde ein Ausdruck [Gl. (21)] für die molekulare Intensität angegeben, für den Fall, daß die erste Bornsche Näherung nicht brauchbar ist. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß mit Ausnahme für kleine  $|Z_i - Z_j|$ -Werte, der wesentliche Unterschied zwischen der einfachen Intensitätsformel (1) und Gl. (21) der Faktor  $\cos(\Delta\eta_{ij}(s))$  ist [55, 56]. Da  $\eta_i$  eine monoton mit der Ordnungszahl  $Z_i$  zunehmende Funktion ist, wird der Ausdruck für die Intensität hauptsächlich durch  $|Z_i - Z_j|$  bestimmt. Die komplexen Streufaktoren [7–9] legen nahe, den bei  $|Z_i - Z_j| > 10$  wichtig werdenden Cosinusterm zu berücksichtigen. Bei hohen Ordnungszahlen darf selbst noch für etwas größere  $|Z_i - Z_j|$ -Werte der einfache Intensitätsausdruck verwendet werden.

Eine aus einer Intensitätskurve, die den Faktor  $\cos(\Delta\eta_{ij}(s))$  aufweist, berechnete Normalkurve (Abschn. 4) ist breiter als eine Gaußsche Kurve mit gleichem  $u$ -Wert; die Bandenform jedoch ähnelt für eine mäßige Differenz  $|Z_i - Z_j|$  einer Gaußschen Kurve. In solchen Fällen kann man als Näherung mit einem Gaußschen Kurvenverlauf rechnen, muß aber zur Bestimmung der  $u$ -Werte Korrekturen anbringen. Bei größeren Unterschieden in den Ordnungszahlen hat die Kurve zwei isolierte Maxima. Dies läßt sich leicht aus der molekularen Intensität verstehen, wie sie aus Gl. (31) für zwei nahezu gleiche Abstände  $R_1$  und  $R_2$  berechnet wird; man nimmt an, daß die Abstände den gleichen  $u$ -Wert und den gleichen Wert für  $n_{ij}Z_iZ_j$  haben. Aus Gl. (31) ergibt sich dann

$$I(s) = \text{const} \cdot \left( \frac{1}{R_1} \sin R_1 \cdot s + \frac{1}{R_2} \sin R_2 \cdot s \right) \exp(-1/2 u^2 s^2) \quad (42)$$

$$\approx \text{const} \cdot \frac{2}{R'} \sin(R' s) \cdot \cos\left(\frac{\Delta}{2} \cdot s\right) \exp(-1/2 u^2 s^2),$$

wobei  $R' = (R_1 + R_2)/2$  und  $\Delta = (R_1 - R_2)$ .

In Gleichung (36) wurde  $\Delta\eta_{ij}(s)$  als Polynom 2. Grades angenommen. Kurve A in Abbildung 9 zeigt  $\Delta\eta(s)$  für Os und O, berechnet nach Ibers und Hoerni [7]. Diese Kurve legt nahe, Gl. (43) als rohe Näherung zu verwenden.

[54] A. Almenningsen, O. Bastiansen u. L. Fernholt, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. 1958, Nr. 3.

[55] V. Schomaker u. R. Glauber, Nature (London) 170, 290 (1952).

[56] R. Glauber u. V. Schomaker, Physic. Rev. 89, 667 (1953).

$$\Delta\eta_{ij}(s) = b \cdot s \quad (43)$$

Aus Gl. (21) und (42) folgt, daß die molekulare Intensität für einen Abstand mit berücksichtigter Phasenverschiebung durch die molekulare Intensität für zwei Abstände, die nach der einfachen Formel (42) mit  $\Delta = 2b$  berechnet ist, angenähert werden kann.

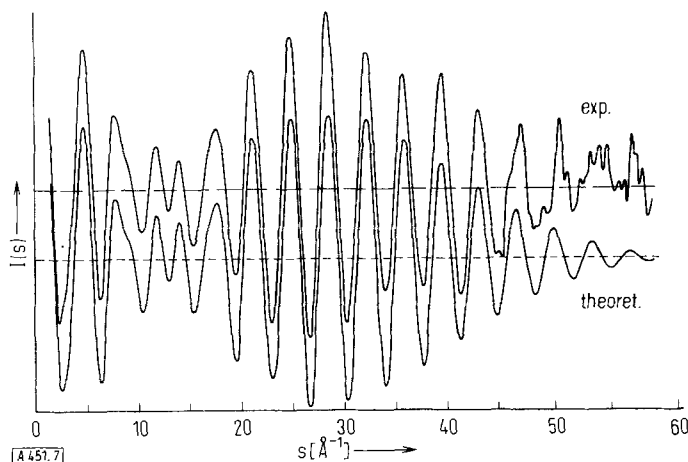


Abb. 7. Experimentelle und theoretische Intensitätskurve  $I(s)$  für  $\text{OsO}_4$ .  $I(s) = s |f_0|^2 \cdot I_m(s)$ ,  $[I_m(s)]$  nach Gl. (2).

Die theoretischen und experimentellen molekularen Intensitätskurven für  $\text{OsO}_4$  sind in Abbildung 7 wiedergegeben. Die theoretische Kurve wurde mit  $f(s)$ - und  $\eta(s)$ -Werten des Osmiums und mit  $\eta(s)$ -Werten des Sauerstoffs nach Ibers und Hoerni [7] berechnet, während der Bornsche Ansatz  $|f(s)| \approx f(s)^{\text{Born}}$  für den Sauerstoff verwendet wurde [57]. In der Nähe von  $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$ , einem  $\Delta\eta(s) \approx \pi/2$  entsprechend, sind die Intensitätswerte sehr klein. Nach Abbildung 7 erstrecken sich die experimentellen Intensitätsdaten fast bis zum Punkt  $\Delta\eta(s) = 3\pi/2$ . Es ist leider nicht möglich, Intensitätsdaten bei genügend hohen  $s$ -Werten zu beobachten, um Maxima über diesen Punkt hinaus zu erkennen.

Die Kurve für die theoretischen Intensitäten in Abbildung 7 wurde mit Parametern berechnet, die sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Intensitätsdaten ergaben:

$$\text{Os-O: } R = 1,7105 \text{ \AA} (\pm 0,0005); u = 0,0339 \text{ \AA} (\pm 0,0007);$$

$$\text{O-O: } R = 2,793 \text{ \AA}; u = 0,076 \text{ \AA} (\pm 0,0067).$$

Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben; wie in Abschnitt 4 erwähnt wurde, sind sie zu klein. Die Gewichte wurden nach der in Abbildung 1 gezeigten Weise berücksichtigt. Die Parameter, besonders die Abstände, sind auf eine Änderung der Gewichte wenig empfindlich.

In Abbildung 8 sind die experimentellen und theoretischen Radialverteilungskurven für  $\text{OsO}_4$  wiedergegeben. Die theoretische Kurve wurde mit den nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbesserten Parametern gewonnen. Die  $|f|$ - und  $\eta$ -Werte waren die gleichen, die zur Berechnung der theoretischen Intensitätskurve dienten. Im Fall  $(Z_{\text{Os}} - Z_{\text{O}}) = 68$  zeigt die Radialverteilungskurve zwei der Os-O-Bindung zuzuordnende deutlich getrennte Banden. Auch die experi-

[57] J. Berghuis, I. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry u. A. L. Veenendaal, Acta crystallogr. 8, 478 (1955).

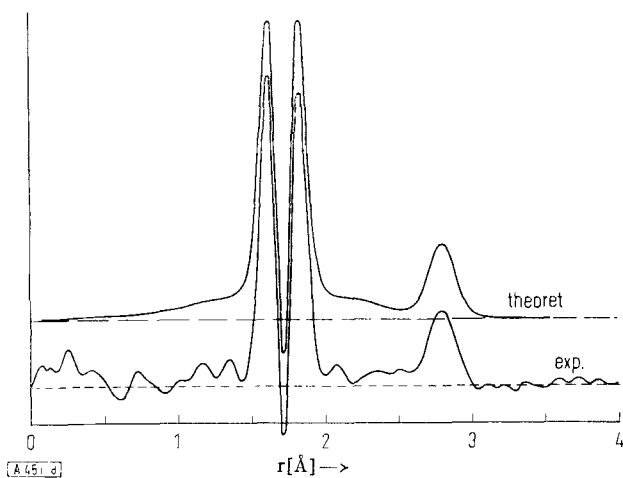


Abb. 8. Experimentelle und theoretische Radialverteilungskurven für  $\text{OsO}_4$  (Dämpfungskonstante:  $k = 0,0009 \text{ Å}^2$ ).

mentelle Radialverteilungskurve für  $\text{MoF}_6$  zeigt eine Aufspaltung der Bande, die der Mo–F-Bindung zuzuordnen ist. Allerdings ist die Aufspaltung kleiner als für die Os–O-Bindung, was aus der kleineren Differenz ( $Z_{\text{Mo}} - Z_{\text{F}} = 33$  verständlich wird.

Mittlere Amplituden für die Schwingung im  $\text{OsO}_4$  wurden von Cyvin [58] aus spektroskopischen Daten berechnet:  $u_{\text{OsO}} = 0,0348$  und  $u_{\text{OO}} = 0,070 \text{ Å}$ ; diese  $u$ -Werte sind recht genau. Die Abstandsparameter sind auf kleine Änderungen der  $|f|$ - und  $\eta$ -Werte nicht empfindlich. Alle Molekülparameter sind somit mit recht hoher Genauigkeit bekannt. Daher kann man – sofern die  $f(s)$ -Funktionen als bekannt vorausgesetzt werden – die experimentellen  $\eta(s)$ -Werte erhalten. Dabei wurden verschiedene  $|f|$ -Funktionen angenommen; die Konstanten in Gleichung (36) für die Os–O-Bindung wurden aus Intensitätsdaten (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erhalten. Abbildung 9 zeigt die nach Ibers und Hoerni berechnete  $\eta$ -

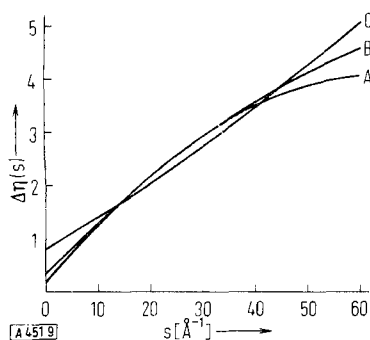


Abb. 9.  $\Delta\eta(s)$ -Funktionen für den Osmium-Sauerstoff-Atomabstand. Kurve A: Berechnete Werte nach Ibers und Hoerni [7]; Kurve B: Experimentelle Kurve mit  $|f|$ -Werten nach Ibers und Hoerni; Kurve C: Experimentelle Kurve unter der Annahme, daß  $|f_{\text{Os}}|$  proportional zu  $|f_{\text{O}}|$  ist.

Funktion (Kurve A) und zwei experimentelle Kurven: B erhält man mit den  $f$ -Werten von Ibers und Hoerni, C durch Annahme des gleichen Verlaufs für die  $|f|$ -Funktionen von Os und O. Die letzte Annahme entspricht Gl. (34). Das Ergebnis ist gegenüber einer Änderung der Gewichte für die Intensitätsdaten unempfindlich. Wie man sieht, liegt Kurve B sehr dicht an der berechneten Kurve A, mit Ausnahme für sehr hohe und sehr kleine  $s$ -Werte. Die Standardabweichung ist ziemlich groß für den Parameter  $c$ , der den äußeren Kurvenbereich hauptsächlich bestimmt. Mit den  $|f|$ - und  $\eta$ -Werten von Ibers und Hoerni können also zuverlässige Strukturbestimmungen

[58] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin u. E. Meisingseth, Bull. Soc. chim. Belgique 73, 5 (1964).

gemacht werden. Methyljodid, Tetramethylzinn, Dijodacetylen,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{WF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  werden in ähnlicher Weise untersucht, um die Zuverlässigkeit der berechneten Streuamplituden weiter zu prüfen und um festzustellen, wie sich Fehler in  $|f|$  und  $\eta$  auf die Bestimmung der Strukturparameter auswirken.

## 7. Zur Fehlerabschätzung

Zunächst sei auf experimentelle Fehler eingegangen, die in der  $s$ -Skala zu einem proportionalen Fehler führen. Dieser bedingt wiederum einen entsprechenden Fehler bei der Bestimmung der Abstände und Amplitudenparameter. Hierher gehören Fehler in 1. der Bestimmung der Elektronen-Wellenlänge, 2. der Einstellung der Beschleunigungsspannung, 3. der Bestimmung des Abstands zwischen dem Ort der Streuung und der Photoplatte und 4. der Bestimmung der Relativgeschwindigkeiten des Photometer-Steuerprogramms und des Photoplatenträgers.

Die Wellenlänge des Elektronenstrahls kann natürlich nach de Broglie aus der Beschleunigungsspannung bestimmt werden; aber eine ausreichend genaue Bestimmung derartiger hoher Spannungen ( $\approx 35 \text{ kV}$ ) ist schwierig. Das Potential wird täglich über eine Potentiometerschaltung auf  $\pm 0,5 \text{ V}$  eingestellt. Wir haben die Wellenlänge bisher stets aus dem Beugungsbild eines festen Standards ermittelt. Eine geätzte Goldfolie liefert mit Hilfe einer Verschlussblende und eines rotierenden Sektors, dessen Öffnungswinkel proportional zu  $s$  ist, die am besten reproduzierbaren Ergebnisse. Die Wellenlänge wird achtfach berechnet und die Ergebnisse werden gemittelt. Jede Wellenlänge wird aus dem Durchmesser eines Beugungsringes, der auf fünf Photoplaten registriert wurde, bestimmt. Da die Wellenlängen innerhalb eines größeren Zeitraums etwas schwanken, wird zur Berechnung der  $s$ -Skala meist ein Wert genommen, der mehr beim letzten beobachteten liegt als beim Mittelwert. Die Wellenlänge wird monatlich neu bestimmt. Unter der Annahme statistischer Streuung finden wir für die Standardabweichung vom Mittelwert maximal  $10/100$ . Wenn man weiter einen vergleichbar großen Fehler für die Aufnahme des Beugungsbildes des zu untersuchenden Gases ansetzt, so beträgt die Standardabweichung für die  $s$ -Skala auf der photographischen Platte  $1,40/100$ . Die Änderungen der Relativgeschwindigkeit des Photometer-Steuerprogramms und des Plattenträgers sind dagegen unbedeutend.

Die erwähnten Fehler wirken sich sehr stark auf die Abstandsparameter aus. Andere Fehler wirken sich hauptsächlich auf die  $u$ -Werte aus; aber auch die Abstandsparameter werden betroffen, wenn die Korrelation zwischen  $r$ - und  $u$ -Werten stark ist. Dies ist bei stark „überlappenden“ Abständen der Fall. Fehler in der photographischen Schwärzungsskala und in der Sektoröffnung als Funktion von  $s$  wirken sich in jeder Photometerkurve aus und machen – was noch wichtiger ist – die Kalibrierung von Kurven, die sich über verschiedene  $s$ -Intervalle erstrecken, unsicher. Ein Fehler bei der Bestimmung des Plattenmittelpunkts wirkt sich ähnlich aus.

Große Fehler im Untergrund (zur Bestimmung des Untergrunds siehe Abschnitt 4) erkennt man leicht beim Vergleich der experimentellen und theoretischen Intensitäts- und Radialverteilungskurven. Kleine Änderungen des Untergrunds wirken sich allgemein auf die Abstandsbestimmung nur gering aus, die  $u$ -Werte allerdings sind für solche Änderungen empfindlicher. Schließlich kommen noch Ungenauigkeiten in den Formfaktoren dazu; besonders für schwere Atome sind Formfaktoren nicht mit der erwünschten Genauigkeit bekannt. Es ist noch unbekannt, wie sich alle diese Fehler nach unterschiedlichen Berechnungsmethoden auswirken. In Abschnitt 4 war darauf hingewiesen worden, daß die nach einer Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Standardabweichungen unwahrscheinlich klein ausfallen; dies ist mindestens zum Teil

durch Korrelation zwischen den beobachteten Intensitäten verursacht. Proportionalitätsfehler der s-Skala sind selbstverständlich nicht berücksichtigt. Es ist ziemlich sicher, daß für den aus einer gut getrennten Bande bestimmten Atomabstand die s-Skala der hauptsächliche Fehler für den r-Wert ist. Die Standardabweichung für einen solchen Abstand beträgt mit Sicherheit weniger als 1,40/100. Für die u-Werte sind Skalene Fehler wahrscheinlich gegenüber den anderen erwähnten Fehlern zu vernachlässigen. Größe und Auswirkung dieser

Fehler sind schwer abzuschätzen; wir meinen aber, daß man den u-Wert mindestens für genügend verschiedene C—C-Bindungsabstände auf wenige Prozent genau ermitteln kann. Für sich überlagernde Abstände sind die r- und u-Werte voneinander abhängig, und die Fehlergrenzen müssen entsprechend erweitert werden.

Eingegangen am 9. November 1964 [A 451]  
Übersetzt von Dr. J. Rudolph, Heidelberg

## Zur Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der organischen Chemie

VON DR. F. SCHNEIDER, DIPL.-PHYSIKER K. MÖBIUS UND DIPL.-PHYSIKER M. PLATO  
AEG-FORSCHUNGSINSTITUT, BERLIN-REINICKENDORF

*Die Anwendungsmöglichkeiten der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) in der organischen Chemie sind durch neue Methoden zur Radikalerzeugung, wie Belichten, Elektrolysieren oder Ablaufenlassen von Startreaktionen in Durchflußsystemen wesentlich erweitert worden. Neuere Arbeitsgebiete sind die Untersuchung von Triplett-Zuständen, Donator-Acceptor-Komplexen, kurzlebigen Radikalzwischenstufen und Reaktionskinetiken. — Es werden die Grundlagen der für eine optimale Auswertung von EPR-Spektren erforderlichen molekültheoretischen Berechnungen von Radikalen mit  $\pi$ -Elektronensystemen skizziert. Für kompliziertere Moleküle bewähren sich bei den Autoren erhältliche Programme für elektronische Rechner. Aus den EPR-Meßdaten Intensität, Linienbreite, Hyperfeinstruktur-Aufspaltung und g-Faktor lassen sich Radikalausbeuten, Ionenwertigkeiten, Rotationsfrequenzen in Rotameren, Elektronendichte-Verteilungen, Elektronegativitäten, innermolekulare Torsionswinkel, Lösungsmiteleinflüsse (infolge Wasserstoffbrücken) und  $\pi$ -Bahnenergien bestimmen.*

### I. Einleitung

Unter den in der analytischen Chemie benutzten physikalischen Meßmethoden nahm die Absorptionsspektroskopie immer einen bedeutenden Platz ein. Neben der klassischen Ultraviolett- und Infrarot-Absorptionsspektroskopie sind in den letzten Jahren die magnetische Elektronenresonanz und die Kernresonanz in den Vordergrund getreten. Aus zwei Gründen wurde allerdings die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR)[\*] bisher nicht so allgemein verwendet wie die Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie: Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie waren universeller anwendbar, und die Spektren können durch Vergleich mit Spektren bekannter Substanzen identifiziert werden. Die einzelnen Linien oder Banden dieser Spektren sind für bestimmte Atomgruppen charakteristisch, so daß die Spektren komplizierter Moleküle aus denen einfacherer Verbindungen zusammengesetzt werden können. Für das Infrarot und die magnetische Kernresonanz konnten daher umfangreiche Spektrensammlungen angelegt werden,

die eine routinemäßige empirische Auswertung ermöglichen.

EPR-Spektren dagegen erhält man nur von paramagnetischen Substanzen mit ungepaarten Elektronen, wobei die Form der EPR-Spektren noch vom Bau des Gesamtmoleküls abhängt. Deshalb muß das EPR-Spektrum jeder Substanz gesondert analysiert werden. Mit neuen Techniken kann man heute jedoch paramagnetische Modifikationen von sehr vielen Molekülklassen herstellen [1] (siehe Abschn. III), und die Theorie, die den Zusammenhang zwischen Meßdaten und den Moleküleigenschaften gibt, ist vervollkommen worden.

Zur Theorie der paramagnetischen Elektronenresonanz sei hier nur so viel gesagt, wie zum Verständnis der ersten Abschnitte erforderlich ist (Näheres siehe Abschn. IV): Dazu kann man vom Bohrschen Atommodell ausgehen, nach dem die Elektronen den Atomkern auf bestimmten

[\*] Die häufig gebrauchte Abkürzung ESR (von Elektronen-Spinresonanz) ist weniger universell als die Bezeichnung EPR, weil die erste den Bahnmagnetismus nicht mit erfaßt.

[1] Dies zeigt beispielsweise eine 1962 begonnene Spektrensammlung, die bereits 1200 Arbeiten über EPR-Spektroskopie enthält: Fortlaufender Literaturdienst — NMR-, EPR-, NQR-Spektroskopie. Butterworth, London, und Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.