

Atombewegungen in Molekülkristallen aus Beugungsmessungen

Von Jack D. Dunitz*, Emily F. Maverick* und Kenneth N. Trueblood*

Die Information, die durch die moderne Kristallstrukturanalyse erhalten wird, ist nicht auf die Atomanordnung beschränkt. Vielmehr enthält sie einige Größen, anisotrope Gaußsche Auslenkungsparameter (anisotropic displacement parameters, ADPs) genannt, die Auskunft über die mittleren Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Positionen geben. Aus der Analyse dieser Größen kann auf die Bewegung von starren Molekülen, auf größere interne Bewegungen nichtstarrer Moleküle sowie auf die Natur (dynamisch oder statisch) etwaiger Fehlordnung im Kristall geschlossen werden. Bei einigen kristallinen Verbindungen ergeben solche Analysen Energiebarrieren für die Rotation von starren Molekülen oder Molekülfragmenten, die gut mit Erfahrungswerten aufgrund anderer physikalischer Methoden übereinstimmen.

1. Wovon handelt dieser Beitrag?

Die Atome in einem Kristall sind nicht stationär; sie bewegen sich beträchtlich um ihre mittleren Positionen. Aus Beugungsanalysen erhalten wir Informationen nicht nur über die mittleren Atomlagen, sondern auch über die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der einzelnen Atome. Eine solche Verteilung ist ein Maß für die zeitgemittelte Auslenkung eines Atoms aus seiner mittleren Position, nochmals gemittelt über sämtliche Einheitszellen im Kristall. Beide Arten der Information sind in unzähligen Abbildungen in der chemischen und kristallographischen Literatur enthalten, in denen die Atome gewöhnlich durch „Vibrationsellipsoide“^[1] dargestellt sind. In solchen Abbildungen ist es nicht schwierig, gewisse qualitative Eigenschaften von Atombewegungen zu erkennen; aus Abbildung 1 z.B. ist klar ersichtlich, daß die Atome vorzugs-

maß der „rigid-body“-Molekülbewegungen und sogar über die Bewegungen von vermeintlich starren Atomgruppierungen in nicht-starren Molekülen zu erhalten. Mit einigen ziemlich einfachen zusätzlichen Annahmen können dann im Prinzip Größen wie Kraftkonstanten oder Rotationsbarrieren abgeleitet werden, die normalerweise in den Bereich spektroskopischer Untersuchungen fallen. Mit dieser Übersicht ist beabsichtigt, Chemikern und anderen Naturwissenschaftlern zu erläutern, wie man durch die Interpretation von Beugungsdaten Auskunft über Atombewegungen in Kristallen erhalten kann.

2. Vorbemerkungen

Bei modernen Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten im Bereich kleiner Moleküle wird meistens angenommen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (probability density function, pdf) jedes einzelnen Atoms als Gauß-Funktion dargestellt werden kann. Für eine Dimension gilt Gleichung (1), wobei u^2 das zweite Moment der

$$D(x) = (2\pi u^2)^{-1/2} \exp(-x^2/2u^2) \quad (1)$$

pdf ist (manchmal als Varianz oder Dispersion bezeichnet). Die entsprechende dreidimensionale Gleichung ergibt sich damit analog [Gl. (2)]; x ist ein Vektor mit drei

$$D(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-3/2} (\det \mathbf{U}^{-1})^{1/2} \exp(-\mathbf{x}^T \mathbf{U}^{-1} \mathbf{x}/2) \quad (2)$$

Komponenten (x_1, x_2, x_3), und \mathbf{U}^{-1} ist die Inverse der symmetrischen Matrix \mathbf{U} der zweiten Momente. Für diese pdfs sind die Oberflächen gleicher Wahrscheinlichkeit Ellipsoide, und für das zweite Moment u^2 in einer willkürlichen Richtung $\mathbf{n}(n_1, n_2, n_3)$ gilt $u^2 = \mathbf{n}^T \mathbf{U} \mathbf{n}$; u^2 entspricht der mittleren quadratischen Auslenkungsamplitude (mean-square displacement amplitude, MSDA) in der Richtung \mathbf{n} ^[2]. Es muß betont werden, daß diese pdfs *nicht* diejenigen Funktionen sind, die die Elektronendichte der stationären Atome beschreiben; vielmehr geben sie wieder, wie diese Elektronendichte durch die Abweichung des tatsächlichen Kristalls vom idealen, perfekt periodischen Gitter verschmiert wird (Abb. 2). Dieser Mangel an Periodizität führt zu einer gewissen Unschärfe in den Kernlagen. Im

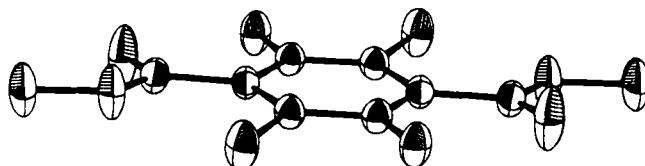


Abb. 1. Vibrationsellipsoide für alle Atome außer den Wasserstoffatomen im Molekül von Dimethyl-3,6-dichlor-2,5-dihydroxyterephthalat (siehe Formel 3 in Abschnitt 6).

weise in bestimmten Richtungen und mit unterschiedlichen Amplituden schwingen. Durch die Analyse der numerischen Parameter, auf denen solche Bilder beruhen, ist es möglich, quantitative Informationen über die Starrheit von Molekülen in Kristallen, über die Natur und das Aus-

[*] Prof. Dr. J. D. Dunitz
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. E. F. Maverick
Department of Chemistry
Los Angeles City College
Los Angeles, CA 90029 (USA)

Prof. Dr. K. N. Trueblood
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024 (USA)

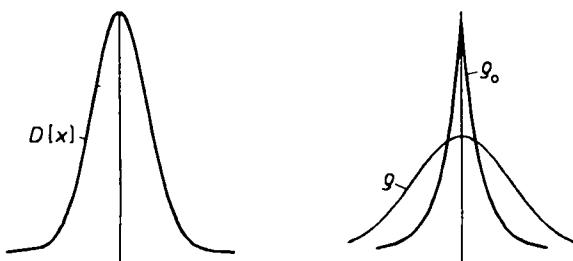


Abb. 2. Die eindimensionale Elektronendichtevertteilung $\rho(x)$ ist die Faltung der statischen Dichte $\rho_0(x)$ mit der pdf $D(x)$. Das zweite Moment von $D(x)$ ($\langle u^2 \rangle$) entspricht der MSDA des Atoms aus seiner mittleren Position.

tatsächlichen Kristall schwingen die Atome um ihre Gleichgewichtslagen (dynamische Unordnung), und außerdem nehmen sie möglicherweise unterschiedliche Gleichgewichtslagen in verschiedenen Einheitszellen ein (statische Unordnung oder Fehlordnung). Die pdfs nähern die Verteilungen an, die durch Mittelung der Atomlagen über die Zeit und über sämtliche Einheitszellen im Kristall erhalten werden.

Das Streuvermögen (oder der Formfaktor) eines ruhenden Atoms ist durch die Fourier-Transformierte von dessen Elektronendichtevertteilung gegeben. Schwingt das Atom, so muß der Formfaktor mit der Fourier-Transformierten der entsprechenden pdf multipliziert werden. Ein Vorteil der Gaußschen Verteilung ist, daß ihre Fourier-Transformierte ebenfalls eine Gauß-Funktion ist. In drei Dimensionen ergibt dies Gleichung (3), in der

$$T(\mathbf{h}) = \exp(-2\pi^2 \mathbf{h}^\top \mathbf{U} \mathbf{h}) \quad (3)$$

$\mathbf{h}(h_1, h_2, h_3)$ der Streuvektor (Länge $2\sin\theta/\lambda$) und \mathbf{U} die schon erwähnte Matrix der zweiten Momente sind. Die Größe $T(\mathbf{h})$ ist als „Temperaturfaktor“ bekannt, der hier anisotrop ist, weil seine Werte richtungsabhängig sind. Er kann, muß aber nicht, eine Funktion der Temperatur sein; dies hängt von der Natur der Unordnung ab. Eine starke Temperaturabhängigkeit der pdf deutet auf dynamische Unordnung hin. Ist hingegen die Unordnung hauptsächlich statisch, so werden einige \mathbf{U} -Komponenten wenig oder keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Die \mathbf{U} -Komponenten (im allgemeinen sechs für jedes Atom) werden üblicherweise als Parameter zusammen mit den atomaren Lageparametern in die Strukturverfeinerung einbezogen und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert („least-squares refinement“). Sie wurden manchmal als Vibrationsparameter oder als thermische Parameter bezeichnet; wir bevorzugen aber eine neutralere Beschreibung der möglichen physikalischen Bedeutung dieser Größen und nennen sie deshalb anisotrope Auslenkungsparameter (ADPs). Isotrope, eindimensionale pdfs werden in der Röntgenstrukturanalyse häufig für Wasserstoffatome und manchmal auch für andere Leichtatome beim Vorhandensein schwererer Atome verwendet. Dies nicht deshalb, weil die entsprechenden Bewegungen wirklich isotrop sind, sondern weil die schwache Streukraft dieser Atome dazu zwingt, die Zahl der pdf-Parameter möglichst zu beschränken.

Typische MSDAs für Kristalle von organischen Verbindungen bei Raumtemperatur betragen zwischen 500 und 1000 pm². Die Wurzel (root-mean-square, rms) liegt dann

im Bereich 25 bis 30 pm. Bei 100 K sind die MSDAs auf ungefähr ein Drittel ihrer Raumtemperaturwerte reduziert. Bei genauen Beugungsexperimenten resultieren oft Standardabweichungen für die Atompositionen von 1 pm oder weniger. Somit ist die Ausdehnung einer atomaren pdf (rms-Auslenkung) oft viel größer als die Standardabweichung bezüglich der Position des Atoms, und sie kann ein beträchtlicher Teil einer Bindungslänge sein.

Eine Gaußsche atomare pdf entspricht einer Atombewegung in einem quadratischen Potential. Im Prinzip könnten auch die für nicht Gaußsche pdfs erforderlichen höheren Terme bestimmt werden, indem entsprechende Parameter in die „least-squares“-Verfeinerung eingeführt würden. Zusätzlich zu den sechs Parametern der zweiten Momente könnte man die zehn Terme der dritten, die fünfzehn Terme der vierten Momente etc. einführen. Diese höheren Terme sind wahrscheinlich jedoch nur wichtig, wenn auch die zweiten Momente groß sind. Je größer die zweiten Momente sind, desto rascher nimmt aber die Streukraft der entsprechenden Atome mit zunehmendem Streuwinkel ab, d. h. die höheren Terme erlangen genau dann Bedeutung, wenn es praktisch unmöglich wird, sie zu messen.

Die Vibrationsellipsoide, die so manche kristallographische Publikation schmücken, entsprechen Oberflächen, die durch Gleichung (4) beschrieben werden; sie schließen

$$\mathbf{x}^\top \mathbf{U}^{-1} \mathbf{x} = \text{konstant} \quad (4)$$

eine bestimmte Wahrscheinlichkeit (gewöhnlich 50%) ein und vermitteln einen lebhaften Eindruck von den Richtungen und relativen Stärken der Atombewegung. Für eine quantitative Interpretation ist aber eine genaue Analyse der numerischen Daten, der ADPs, aus denen die Ellipsoide hergeleitet wurden, notwendig.

3. Probleme bei der Interpretation von ADPs

Bevor wir die Verwendung von ADPs bei der Untersuchung der Atombewegung in Kristallen diskutieren, müssen wir einige Schwierigkeiten erwähnen. Zum ersten ergeben sich Probleme, weil die mit einem bestimmten Atom in der Kristallstruktur verknüpften ADPs nicht die Bewegung eines einzelnen, sondern diejenige eines *gemittelten* Atoms beschreiben. Obwohl für ein einzelnes Atom eine Gaußsche pdf auf ein harmonisches Bewegungspotential hindeutet, ist es keineswegs klar, inwieweit dies auch für die Bewegung eines gemittelten Atoms zutrifft, wobei die Mittelung über alle Einheitszellen im Kristall gemacht wurde. (In einem gewissen Sinn kommt das gemittelte Atom ebenso wenig vor, wie die Durchschnittsfamilie mit 1.743 Kindern.) Zum zweiten sind die Auslenkungen der einzelnen Atome stark korrielt, und die ADPs enthalten keinerlei Angaben über die Art dieser Korrelation, was den Verlust einer für die Beschreibung der Atombewegung wesentlichen Information bedeutet. Die Annahme, daß gewisse Atomgruppierungen (Moleküle oder Molekülfragmente) starr sind, kann hier sehr von Nutzen sein; sie setzt gewisse Kopplungen zwischen den Atombewegungen voraus. Solche Kopplungen schließen auch Amplituden- und Phasenbeziehungen ein. Von diesem Modell werden wir häufig Gebrauch machen. Aber auch mit diesen Annah-

men ignorieren wir immer noch alle Kopplungen zwischen Bewegungen von Atomen, die zu verschiedenen Molekülen oder zu verschiedenen starren Gruppen im gleichen Molekül gehören.

Diese Probleme können wir teilweise durch Anwendung des „mean-field“-Modells umgehen. Wir nehmen dazu an, daß die Bewegung eines bestimmten Atoms (oder Moleküls) im Kristall durch das wirksame Potential seiner gemittelten Umgebung bestimmt wird. Steht ein geeignetes Kraftfeld zur Verfügung, so kann dieses Potential durch Summierung sämtlicher interatomarer Wechselwirkungen berechnet werden. Dabei wird ein Atom (oder Molekül) in verschiedene Lagen versetzt, während alle Nachbaratome (oder -moleküle) in ihren Ruhepositionen belassen werden^[3]. Obwohl dieses Modell stark vereinfacht ist, hilft es uns, wichtige Aspekte der in Wirklichkeit viel komplexeren Situation zu veranschaulichen. Darüber hinaus führt es oft zu Schlüssen, die mit den experimentellen Beobachtungen erstaunlich gut übereinstimmen.

4. Das Modell des starren Körpers (rigid-body model)

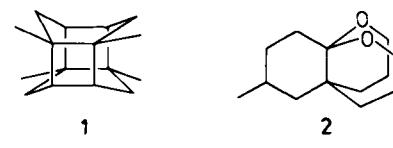
Die meisten Interpretationen der ADPs gründen auf der Annahme, daß Kristalle aus mehr oder weniger starren Gruppen von Atomen bestehen. Außer für gewisse Arten von Verfeinerungen mit Beschränkungen werden die Parameter U^{ij} , die Komponenten der atomaren U -Matrizen, als unabhängige Variable behandelt. Für ein vollkommen starreres Molekül mit bekannter Struktur sind die Werte dieser U^{ij} vollständig durch molekulare Translations- und Librationsschwingungen bestimmt, die unter diesen Bedingungen die einzige möglichen Bewegungsarten sind. Selbst wenn das Molekül nicht perfekt starr ist, sind die Amplituden der Atombewegungen, die von internen Schwingungen stammen, im allgemeinen viel kleiner als diejenigen, die durch die gesamten Translations- und Rotationsbewegungen verursacht werden. Es ist deshalb oft zulässig, das Modell des starren Körpers als erste Näherung zu verwenden, um die Parameter, die die Translations- und Rotationsbewegungen beschreiben, den beobachteten U^{ij} -Werten anzupassen. Um die Translationsbewegungen zu beschreiben, braucht es sechs Zahlen, die Komponenten $\langle r^i r^j \rangle$ einer symmetrischen Matrix T , die analog zu U ist – nun aber auf das Gesamtmoekül bezogen. Der Anteil der Translation an den ADPs ist notwendigerweise der gleiche für alle Atome in einem starren Körper. Die Librationsbewegungen sind komplizierter, aber sie können ebenfalls durch Komponenten $\langle \lambda^i \lambda^j \rangle$ einer symmetrischen Matrix L beschrieben werden. Die Anpassung der Komponenten von T und L an die beobachteten U^{ij} -Werte kann mit einem einfachen linearen „least-squares“-Verfahren erreicht werden.

Pionierarbeit in dieser Richtung leistete vor über 30 Jahren Cruickshank^[4], der zeigte, wie die ADPs der einzelnen Kohlenstoffatome bei Raumtemperatur für Anthracen^[5] und Naphthalin^[6] ausgehend von den gesamten molekularen Translations- und Librationsschwingungen analysiert werden können. Er fand, daß die Hauptbewegungssachsen mit den molekularen Trägheitsachsen zusammenfallen, obwohl die experimentelle Unsicherheit verglichen mit der

heute möglichen Genauigkeit ziemlich groß war. Die Richtung der größten Translations- ($\langle r^2 \rangle$ ca. 380 pm²) und die Achse der größten Librationsschwingung ($\langle \lambda^2 \rangle$ ca. 15(°)²) wurden als nahezu parallel zur jeweils längsten Achse der Moleküle gefunden, was vernünftig erscheint.

Cruickshank nahm an, daß sich die Librationsachsen in einem Punkt schneiden (für Anthracen und Naphthalin im molekularen Symmetriezentrum). Falls ein solches molekulares Symmetriezentrum nicht durch die Raumgruppensymmetrie bestimmt wird, gibt es allerdings keinen Grund dafür, daß sich die molekularen Librationsachsen überhaupt schneiden. Der allgemeinere Fall, detailliert untersucht von Schomaker und Trueblood^[7], erfordert zusätzliche Parameter, um eine quadratische Korrelation zwischen der reinen Translations- und den reinen Librationsbewegungen herzustellen. Die allgemeine Bewegung eines starren Körpers ist eine schraubenartige Bewegung, d. h. eine Rotation um eine Achse, gekoppelt mit einer Translation parallel zu dieser Achse. Die neun zusätzlichen Parameter sind vom Typ $\langle \lambda^i r^i \rangle$, sie sind die Elemente einer neuen Matrix S , die nicht symmetrisch ist, da $\langle \lambda^i r^i \rangle$ und $\langle \lambda^j r^j \rangle$ nicht gleich sind. Im allgemeinen Fall können die Elemente von T , L und S durch eine lineare „least-squares“-Anpassung an die beobachteten ADPs bestimmt werden; nur die Diagonalelemente von S sind auf diesem Wege nicht vollständig bestimmbar; von ihnen sind nur die Differenzen erhältlich. Im Computer-Programm THMA^[8] (neueste Version ist THMA11^[9]) wird die Summe der Diagonalelemente willkürlich gleich Null gesetzt. Die Mindestzahl von 20 unabhängigen U^{ij} -Werten, die erforderlich sind, um die 20 bestimmmbaren Elemente von T , L und S zu definieren, wird außer bei sehr kleinen Molekülen üblicherweise leicht überschritten. Allerdings gibt es einige Fälle, in denen die „least-squares“-Normalmatrix wegen der besonderen geometrischen Anordnung der Atome fast singulär wird.

Während der letzten 30 Jahre ist das Modell des starren Körpers oft eher wahllos für die Analyse der ADPs bei Tausenden von Kristallstrukturuntersuchungen angewendet worden. In den Fällen, in denen die Annahme eines starren Moleküls gerechtfertigt ist, z. B. für Kohlenstoffgerüste von polycyclischen Molekülen, ergibt das Modell gewöhnlich sehr gut mit dem Experiment übereinstimmende Werte. Beispielsweise stimmen die mit diesem Modell berechneten ADPs für das zentrosymmetrische Isomer von Tetramethyltetraasteran **1**^[10] oder für das tricyclische Ketral **2** bei 96 K^[11] fast perfekt mit den beobachteten Werten überein.



Ein anderer Weg, um die physikalische Signifikanz von Ergebnissen, die mit dem Modell des starren Körpers erhalten werden, abzuschätzen, ist der Vergleich mit den Resultaten theoretischer Berechnungen. Im Prinzip können die Elemente der T -, L - und S -Matrizen für die Schwingungen eines starren Moleküls durch gitterdynamische Berechnungen erhalten werden, falls ein genügender Satz von Atom-Atom-Potentialen zur Verfügung steht und die

Gleichgewichtspositionen der Atome im Kristall gegeben sind. Sie sind grundsätzlich den Berechnungen analog, mit denen Schwingungsfrequenzen und Normalschwingungen freier Moleküle erhalten werden, erfordern allerdings eine unendliche periodische Anordnung der Moleküle. Für die Kristalle einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren)^[12] stimmen die über die Gitterdynamik berechneten Matrizen erstaunlich gut mit den experimentell erhaltenen ADPs überein, auch wenn letztere nicht von bester Qualität sind. Dies zeigt – wie unsicher auch die Interpretationen dieser Größen sind –, daß sie nicht jeglicher physikalischer Bedeutung entbehren.

5. Tests auf starres Molekül und starre Bindung

In einem vollkommen starren Molekül ändern sich per Definition die interatomaren Abstände nicht, gleichgültig wie sich die individuellen Atome bei globaler Translation oder Rotation bewegen. Ferner müssen die MSDAs für jedes Atompaar A,B entlang der Richtung der Bindung A–B gleich sein, weil die einzelnen Atome sich in Phase bewegen [Gl. (5)]. \mathbf{n} steht dabei für den Einheitsvektor in Rich-

$$\Delta_{A,B} = u_A^2 - u_B^2 = \mathbf{n}^T \mathbf{U}_A \mathbf{n} - \mathbf{n}^T \mathbf{U}_B \mathbf{n} \quad (5)$$

tung der Bindung zwischen A und B. Es muß betont werden, daß die Umkehrung nicht notwendigerweise gilt: Beispielsweise wird $\Delta_{A,B}$ bei planaren oder linearen Molekülen mit Schwingungen senkrecht zur Molekülebene bzw. -geraden nicht stark von Null abweichen. Nichtsdestoweniger läßt sich mit Gleichung (5) auf einfache Art überprüfen, ob die ADPs eines gegebenen Moleküls mit dem Modell des starren Körpers verträglich sind^[13].

Oft erweist sich (5) auch als nützlich, um die Qualität der ADPs im allgemeinen zu ermitteln. Bindungsschwingungen haben normalerweise viel kleinere Amplituden als die übrigen internen Bewegungen. Für aneinander

gebundene Atompaare sollten deshalb die Δ -Werte nach Hirshfeld^[14] klein sein, für typische Bindungen in organischen Molekülen, z. B. C–C, C–N und C–O, nicht größer als 10 pm^2 (für Bindungen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, sind sie allerdings viel größer). Somit besteht Grund für Zweifel an der Qualität der ADPs, wenn die Δ -Werte entlang der Bindungen in organischen Molekülen bedeutend größer als 10 pm^2 sind.

Eine Analyse der Matrix der $\Delta_{A,B}$ -Werte führt oft zur Erkennung von relativer Bewegung mehr oder weniger starrer Untergruppen in einem nicht-starren Molekül. Innerhalb dieser Untergruppen sollten sich die Δ -Werte nicht stark von Null unterscheiden, während sich die Bewegung der Untergruppen relativ zueinander in den hohen Werten einiger der Intergruppen- Δ -Werte manifestiert. Tabelle 1 zeigt die aus der Röntgenstrukturanalyse von Triphenylphosphinoxid^[1] bei 100 K (orthorhombische Modifikation) erhaltenen Δ -Werte^[15]. Die mit A, B und C bezeichneten Dreiecke enthalten die Δ -Werte für die drei Phenylringe (Abb. 3); die drei rechteckigen Blöcke AB, AC und BC zeigen die Δ -Werte für zu verschiedenen Ringen gehörende Atompaare. Die Standardabweichungen (esds) für diese Δ -Werte betragen ungefähr 7 pm^2 , die rms- Δ -Werte für die drei einzelnen Ringe betragen $11,6$ bzw. 8 pm^2 . Die Zahlen in Tabelle 1 zeigen zum einen, daß die Ringe praktisch starr sind, abgesehen von möglichen „out-of-plane“-Auslenkungen, die durch diese Tests nicht aufgedeckt werden, und weisen zum anderen eindeutig auf eine Bewegung der Ringe relativ zueinander, speziell von Ring A relativ zu den Ringen B und C, hin; die rms- Δ -Werte in den AB- und

[*] Anmerkung der Redaktion: Die Benennung von Ph_3PO als Phosphinoxid entspricht dem Wunsch der Autoren; die Redaktion befürwortet dagegen Namen, die sich von Phosphan ableiten, weil dieser Name systematisch ist. Sowohl in der IUPAC-Regel 2.3 (anorganische Nomenklatur) als auch in der IUPAC-Regel D-5.11 + Fußnote (organische Nomenklatur) wird Phosphan als *systematischer Name* für die Stammverbindung PH_3 bezeichnet (Alternative in Regel 2.3: Phosphin). Trotzdem erlaubt Regel D-5.11 nur den lange bekannten Trivialnamen Phosphin. Es bleibt dem Chemiker aber unbenommen, alle Spezies PR_3 als Derivate von PH_3 (Regel 2.3) zu benennen.

Tabelle 1. Matrix der Δ -Werte [pm^2] für Triphenylphosphinoxid bei 100 K; für die Atomnumerierung siehe Abbildung 3. Ein positiver Δ -Wert bedeutet, daß die MSDA entlang des interatomaren Vektors $\overrightarrow{\text{A}_1\text{A}_2}$ für A_2 größer ist als für A_1 ; ein negativer Δ -Wert bedeutet das Gegenteil.

A_2	C18	C17	C16	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	P1	
A_1	O1	0	-8	-15	-6	-6	-19	18	8	10	35	32	9	2	-15	-22	9	48	-10	-20
P1	33	31	23	25	31	10	38	32	22	31	35	22	29	25	16	24	41	13		
C1	48	28	-2	-11	-5	-9	40	44	11	-5	-3	0	11	5	5	10	21			
C2	15	5	-23	-44	-46	-34	-73	-89	-100	-77	-57	-61	-2	-7	5	-6				
C3	49	26	-22	-45	-38	-20	-21	-31	-74	-78	-57	-42	-11	-22	2					
C4	56	12	-53	-59	-34	-25	36	67	12	-31	-29	-15	-10	-16						
C5	14	-32	-78	-68	-41	-47	-25	2	-25	-40	-29	-33	-11							
C6	17	-10	-34	-32	-18	-30	-50	-34	-51	-49	-32	-44								
C7	35	42	23	20	19	3	2	-1	0	1	-6									
C8	19	13	-19	-23	-23	-36	8	-9	-9	1										
C9	19	12	-27	-32	-30	-36	5	-5	-3											
C10	27	44	13	4	-1	-12	-5	-8												
C11	-2	21	1	-3	-5	-17	-7													
C12	6	24	4	-1	-1	-11														
C13	7	16	13	7	3															
C14	0	5	7	2																
C15	-8	-13	-11																	
C16	2	4																		
C17	-5																			
B																				
C																				

AC-Blöcken sind vier- bis fünfmal größer als diejenigen in den Dreiecken A, B und C. Berechnete Librationsamplituden der Torsion eines jeden Ringes um seine P-C-Bindung (siehe Abschnitt 6) sind in Einklang mit diesen qualitativen Schlußfolgerungen: Ring A zeigt eine mittlere quadratische Librationsamplitude von $42 \text{ } (\text{\AA})^2$, viel größer als diejenigen der Ringe B und C. Mit einem bei 150 K ermittelten Datensatz des gleichen Kristalls ergibt sich ein qualitativ ähnliches Bild, allerdings mit 50% größeren Δ -Werten und mittleren quadratischen Librationsamplituden, wie man es für die höhere Temperatur erwartet.

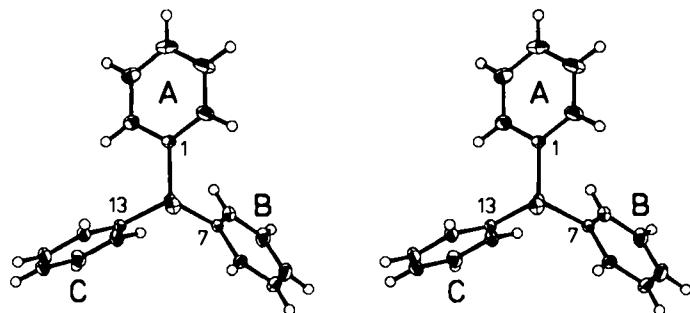


Abb. 3. Stereoansicht des Triphenylphosphinoxid-Moleküls mit der in Tabelle 1 verwendeten Atomnumerierung.

Das zweite Beispiel schließt eine interne Bewegung ein, die dem Anfangsstadium der Inversion am pyramidal koordinierten Aminstickstoffatom des in Abbildung 4 gezeigten [3.1.1]Propellanderivats entspricht. Die durch Röntgen-

beugung bei 95 K^[16] erhaltenen Δ -Werte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt; sie weisen esds von etwa 7 pm^2 für alle direkt gebundenen Atompaares und von nur 6 pm^2 für alle $15 \times 14/2$ Atompaares des hexacyclischen Gerüsts (entsprechend den Atomen C1-C14 und N in Abb. 4) auf. Dies ist ein Hinweis auf die bemerkenswerte Starrheit dieses Molekülteils. Das Studium von Tabelle 2 zeigt, daß alle Δ -Werte, die größer als 18 pm^2 sind, das N-Methyl-Kohlenstoffatom (C17) einbeziehen; die vier größten ($25-39 \text{ pm}^2$) entsprechen den Vektoren zwischen diesem Atom und den Phenylkohlenstoffatomen C11-C14. Das positive Vorzeichen dieser vier Δ -Werte bedeutet, daß die Bewegung von C17 entlang diesen Vektoren stärker ist als die der anderen vier Atome. Das Muster der Δ -Werte enthüllt, daß die Richtung der übermäßigen Bewegung von C17 praktisch normal zur Bindung N-C17 ist und in der molekularen Spiegelebene liegt, somit also dem Weg entspricht, der schließlich zur Umkehrung der Konfiguration am Stickstoffatom führen würde. Diese Bewegungsrichtung wird auch durch die Form des Ellipsoids von C17 in Abbildung 4 angedeutet, aber der Effekt kommt in den Δ -Werten der Tabelle 2 deutlicher zum Ausdruck^[17].

Wegen der stets vorhandenen internen Molekülschwün- gungen kann die Gültigkeit des Starre-Körper-Modells nur erwartet werden für Gruppierungen, die aus Atomen vergleichbarer Masse bestehen. Bei organischen Molekülen erwartet man eine beträchtliche Bewegung der Wasserstoffatome relativ zum Kohlenstoffskelett. Daraus folgt, daß sie sich nicht für eine rechnerische Überprüfung auf Starrheit des Systems eignen, es sei denn, man korrigiere ihre ADPs für die internen Schwingungen. Am besten würde man solche Korrekturen auf der Basis von Normalschwingungsrechnungen durchführen. Dies ist aber nur selten möglich.

Die aus den ADPs berechnete Δ -Werte-Matrix für eine erst kürzlich durchgeföhrte, sehr genaue Neutronenbeugungsstudie von Perdeuterobenzol bei 15 K^[18] zeigt die relative Bewegung der Deuteriumatome in der Molekül ebene klar (Tabelle 3a). Bei dieser Temperatur wird hauptsächlich die Nullpunktsbewegung ersichtlich. Glücklicherweise existiert eine Normalschwingungsrechnung für Benzol^[19]. Werden die berechneten Nullpunktsschwingungs-

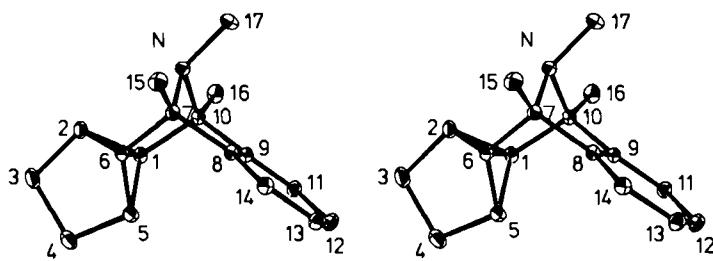


Abb. 4. Stereoansicht des untersuchten [3.1.1]Propellanderivats mit der in Tabelle 2 verwendeten Atomnumerierung. Den Propellanteil bilden die Atome C1, C6, C2, C5, C7, N, C10.

Tabelle 2. Matrix der Δ -Werte [pm^2] für das [3.1.1]Propellanderivat (Abb. 4) bei 95 K. Für die Atomnumerierung siehe Abbildung 4. Für die Erklärung der Vorzeichen siehe Tabelle 1.

A_2	N	C17	C16	C15	C14	C13	C12	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2
A_1																	
C1	-11	-5	16	1	-2	2	4	5	2	-5	-6	-10	-7	5	6	4	4
C2	0	2	7	3	6	8	6	5	0	0	-2	-6	-3	0	2	2	
C3	-3	0	10	3	-3	0	1	-2	-1	-5	-6	-7	-7	-2	0		
C4	-6	-3	6	3	-17	-14	-10	-14	-3	-13	-11	-6	-7	-1			
C5	-7	-3	4	6	-11	-5	-2	-8	-3	-12	-10	-3	-1				
C6	-10	-4	8	17	4	4	1	0	-1	-2	-6	-1					
C7	-4	5	10	6	8	5	1	1	-1	4	-3						
C8	4	17	6	8	6	7	3	0	-5	0							
C9	4	21	12	1	3	7	4	0	2								
C10	-2	6	9	10	7	6	4	5									
C11	4	33	8	6	0	3	1										
C12	8	39	7	9	0	1											
C13	4	38	6	8	-1												
C14	-2	25	6	7													
C15	-18	-3															
C16	-17	-3															
C17	-3																

amplituden von den beobachteten U^{ij} -Werten (in einem geeigneten Molekülkoordinatensystem) abgezogen, so beschreibt die korrigierte Δ -Werte-Matrix (Tabelle 3b) einen im wesentlichen starren Körper.

Tabelle 3. C₆D₆ bei 15 K. Für die Erklärung der Vorzeichen siehe Tabelle 1.
a) Matrix der experimentellen Δ -Werte [pm^2].

A ₁	A ₂	D3'	D2'	D1'	C3'	C2'	C1'	D3	D2	D1	C3	C2
C1		54	42	33	-1	-4	0	46	55	33	1	1
C2		45	40	44	1	0	4	57	40	55	2	
C3		38	45	52	0	-1	1	38	53	42		
D1		-3	1	0	-52	-44	-33	2	-4			
D2		-1	0	-1	-45	-40	-42	3				
D3		0	1	3	-38	-45	-54					

b) Matrix der Δ -Werte korrigiert für die interne Molekühlbewegung [pm^2].

A ₁	A ₂	D3'	D2'	D1'	C3'	C2'	C1'	D3	D2	D1	C3	C2
C1		1	-1	-3	-6	0	0	2	-2	-3	5	-4
C2		5	-1	-5	1	0	0	5	-1	7	2	
C3		-1	2	0	0	-1	6	-1	4	-3		
D1		0	4	0	0	5	3	0	-7			
D2		3	0	-4	-2	1	1	0				
D3		0	-3	0	1	-5	-1					

Die Nullpunktsschwingungsamplitude eines Atoms hängt von seiner Masse ab und sollte deshalb durch Isotopensubstitution beeinflußt werden^[20]. Für Wasserstoffisotope sind die Masseneffekte am größten. Aus Johnsons Werten für die internen Schwingungsamplituden der Atome im Benzolmolekül^[21] kann die Differenz der MSDAs zwischen Protium und Deuterium abgeschätzt werden. Sie beträgt etwa 16, 36 und 60 pm² in der radialen, tangentialen bzw. normalen Richtung. Die sphärisch gemittelten MSDAs unterscheiden sich somit um etwa 37 pm².

Obwohl Röntgenstrahlen durch verschiedene Isotope eines Elements gleich stark gestreut werden, kann man die MSDA-Unterschiede zwischen Protium und Deuterium zu deren Identifizierung nutzen. (Dies ist bei der Neutronenbeugung kein Problem, da dort die Streukraft von der Kernstruktur abhängt und damit für die einzelnen Isotope eines Elements völlig verschieden ist.) Die beschriebene Unterscheidungsmöglichkeit wurde an isotopenmarkierter (2S)-Äpfelsäure, die man durch enzymatische D₂O-Addition an Fumarsäure erhielt, überprüft. Aus vergleichenden Röntgenstrukturanalysen der Monoammoniumsalze der unmarkierten und der markierten Säure bei 93 K^[22] ergab sich eine Abnahme von 40 pm² für die isotrope MSDA bei einem der beiden Methylen-Wasserstoffatome (wie man es beim Übergang von Protium zu Deuterium erwartet), während die MSDA des anderen praktisch unverändert war. Die Konfiguration des Malats ergab sich dabei als (2S,3R). Da die esds der Wasserstoff-MSDAs in diesem Experiment um 20 pm² betragen, ist die statistische Signifikanz dieses Befundes nicht sehr überzeugend. Trotzdem ist es ermutigend, daß die durch das Röntgenbeugungsexperiment angedeutete Konfiguration in Einklang ist mit jenenjenigen, die durch andere Methoden erhalten wurde

(einschließlich Neutronenbeugung am entsprechenden Phenylethylammoniumsalz^[23]). Auf jeden Fall zeigt das Experiment, daß Röntgenbeugung als Methode zur Unterscheidung von Protium und Deuterium nicht völlig ausgeschlossen werden sollte, speziell dann, wenn eine Neutronenbeugungsstudie unmöglich erscheint.

Bei Koordinationskomplexen, in denen die Ligandenatome eine beträchtlich kleinere Masse haben können als das Metallatom, an das sie gebunden sind, sollte das Hirshfeld-Postulat der starren Bindung in etwas abgeschwächter Form verwendet werden. Bei solchen Ligand-Metall-Bindungen können Δ -Werte in der Größenordnung von 30 pm² erwartet werden (die MSDA des leichten Atoms hat dabei den größeren Wert). Grobe Verletzungen dieses weniger strikt anzuwendenden Tests wurden dazu benutzt, „spin crossover“ in kristallinen [Fe^{III}(S₂CNR₂)₃]-Komplexen^[24] festzustellen. Ebenso konnte die Größe von dynamischen Jahn-Teller-Verzerrungen in Kristallen von Cu^{II}- und Mn^{III}-Komplexen abgeschätzt werden^[25]. Beispielsweise ergaben sich bei fünf oktaedrischen [Cu^{II}L₆]-Komplexen, bei denen dynamische Verzerrung erwartet wird, durchschnittliche Δ -Werte von 210 pm² entlang der Cu-L-Richtung, während analoge [Ni^{II}L₆]-Komplexe durchschnittliche Werte um 25 pm² zeigten. Die größeren Werte in den Kupferkomplexen stimmen befriedigend mit einer statistischen Verteilung von verzerrten Oktaedern mit vier kurzen Cu-L-Bindungen von 205 pm und zwei langen von 233 pm überein.

Die „spin-crossover“-Analyse^[24] ermöglicht eine interessante Korrelation zwischen Δ -Werten und Bindungslängen. Der Fe-S-Abstand in low-spin-[Fe^{III}(S₂CNR₂)₃] beträgt ca. 230 pm und der in high-spin-Komplexen ca. 245 pm. Aus den Kristallstrukturanalysen von mehr als 30 Komplexen ergab sich, daß Komplexe mit Fe-S-Abständen nahe bei diesen Extremwerten relativ kleine $\Delta(\text{Fe-S})$ -Werte haben (ca. 20–30 pm²), während dazwischenliegende Fe-S-Abstände mit $\Delta(\text{Fe-S})$ -Werten von bis zu 100 pm² einhergingen. Tatsächlich zeigt die Kurve $\Delta(\text{Fe-S})$ versus $d(\text{Fe-S})$ einen praktisch parabolischen Verlauf mit einem Maximum bei einem Fe-S-Abstand von 238 pm. Diese Beobachtungen können unter der Annahme erklärt werden, daß mittlere Fe-S-Abstände dann auftreten, wenn im Kristall in ungeordneter Anordnung Moleküle in beiden spin-Zuständen vorkommen. Bei einem Anteil p von Molekülen im low-spin-Zustand und einem Anteil (1-p) von solchen im high-spin-Zustand ergäbe sich ein Fe-S-Abstand (in pm) von ca. [230p + 245(1-p)] mit einem entsprechenden Δ -Wert (in pm²) von ca. (15)²p(1-p) über den „normalen“ $\Delta(\text{Fe-S})$ -Wert hinaus. Dies entspricht ungefähr den gefundenen Werten.

6. Interne Molekühlbewegung im Kristall

Ob das Starre-Körper-Modell für Moleküle in Kristallen noch Gültigkeit hat, kann anhand der Vibrationsellipsoide (Abb. 1) oder durch Studium der Δ -Werte-Matrix ermittelt werden (Tabellen 1–3). Bei freien Molekülen haben Schwingungen, die Torsionsbewegungen einschließen, im allgemeinen niedrigere Frequenzen (und größere Amplituden) als solche, die auf Änderungen der Bindungslängen und -winkel beruhen. Bei Molekülen im Kristall sind innere und äußere Freiheitsgrade stark gekoppelt, so daß

keine strikte Trennung möglich ist. Nichtsdestoweniger ließen sich aber, wie wir in Abschnitt 5 für Perdeuterobenzol gesehen haben, durch Subtraktion der angenommenen internen Bewegungen von den ADPs einigermaßen gültige Korrekturen für den Einfluß der internen Bewegung im Kristall ermitteln.

Bei beweglicheren Molekülen mit mehr oder weniger starren Gruppen, die beträchtliche Torsionsbewegungen aufweisen (beispielsweise Triphenylphosphinoxid, Abb. 3, Tabelle 1), kann die Größe solcher Bewegungen durch eine einfache Modifikation der üblichen *T,L,S*-Analyse abgeschätzt werden. Im einfachsten Fall wird nach Dunitz und White^[26] ein zusätzlicher Parameter $\langle \phi^2 \rangle$, eine mittlere quadratische Torsionsamplitude, für all jene Gruppen eingeführt, die Torsionsbewegungen aufweisen. Bei diesem Ansatz muß die Torsionsachse vorgegeben werden. Die Gruppe mit Torsionsbewegung wird im übrigen als starr angenommen und sämtliche Korrelationen zwischen der internen Bewegung und der globalen Molekülbewegung werden vernachlässigt.

Trotz seiner Einfachheit führt dieses Modell im wesentlichen zu den gleichen $\langle \phi^2 \rangle$ -Werten wie andere aufwendigere Modelle für die interne Bewegung^[8]. Dennoch gibt es Probleme, die nicht ignoriert werden können.

Einerseits ist es problematisch, die richtige interne Bewegung ins Modell einzufügen. Es gibt keine allgemeingültige Regel für diesen Vorgang, denn alle Information über die relative Bewegung der Atome ist verloren gegangen. Chemische Erfahrung und Intuition sind hier sehr von Nutzen, führen aber nicht immer zum Ziel. Falsche Modelle für die interne Bewegung können manchmal daran erkannt werden, daß sie $\langle \phi^2 \rangle$ -Werte liefern, die praktisch Null oder physikalisch unsinnig, z.B. negativ, sind. Die Unmöglichkeit, Arten von interner Bewegung, die sich nur in den relativen Phasen ihrer atomaren Verschiebungen unterscheiden, auseinander zu halten, führt unweigerlich zu Mehrdeutigkeiten. Die Torsions- und „out-of-plane“-Bewegungen der Nitrogruppe sind dafür ein Beispiel (Abb. 5). Durch die Torsionsbewegung dieser Gruppe um die

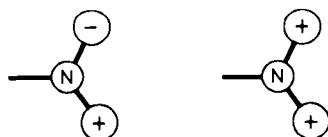


Abb. 5. Die Drehung der Nitrogruppe um die horizontale Achse unterscheidet sich von der Abbiegung dieser Gruppe aus der Ebene lediglich hinsichtlich der Vorzeichen (oder relativen Phasen) der Sauerstoffatomverschiebungen.

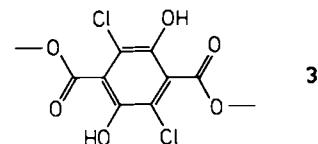
ONO-Winkelhalbierende bewegen sich die Sauerstoffatome um gleiche Beträge in entgegengesetzter Richtung. Bei der entsprechenden „out-of-plane“-Bewegung (die durch Torsion um eine Achse senkrecht zur ONO-Winkelhalbierenden und in der Ebene der Gruppe angenähert werden kann) bewegen sich die Sauerstoffatome um den gleichen Betrag, aber in die gleiche Richtung.

Ein zweites Problem des Dunitz-White-Ansatzes betrifft die völlige Vernachlässigung der Korrelationen zwischen verschiedenen Bewegungsarten. Analog zur Erweiterung des Starre-Körper-Modells, bei der die Komponenten der *S*-Matrix wegen der quadratischen Korrelation zwischen

der reinen Translations- und der reinen Librationsbewegung eingeführt wurden, sind bei Modellen für die interne Bewegung im Prinzip ähnliche Terme wegen der analogen Korrelationen von verschiedenen internen Bewegungen unter sich und mit den globalen Translationen und Rotationen notwendig. Oft ist es nicht einfach, im voraus zu entscheiden, ob diese Korrelationsterme von Bedeutung sind oder nicht; beim Computer-Programm THMA11^[8,27] können sie eingeschlossen werden, wenn es die Art des Problems wünschenswert erscheinen läßt. Korrelationen zwischen Bewegungen von Gruppen, die kein gemeinsames Atom aufweisen, können nicht aus den U^{ij} -Werten bestimmt werden.

Auch wenn diese zusätzlichen Korrelationsterme in der „least-squares“-Verfeinerung berücksichtigt werden, kann eine Unbestimmtheit des Wertes von $\langle \phi \lambda^{\parallel} \rangle$ nicht umgangen werden (λ^{\parallel} bezeichnet dabei die globale Libration um die Achse parallel zur internen Torsionsachse). Eine mathematische Analyse^[27], auf die hier nicht näher eingegangen wird, zeigt, daß aus den U^{ij} -Werten nur $\langle (\lambda^{\parallel})^2 \rangle$ und die Summe $\langle \phi^2 \rangle + 2\langle \phi \lambda^{\parallel} \rangle$ bestimmt werden können. Somit ist der mit der Dunitz-White-Methode erhaltene Wert von $\langle \phi^2 \rangle$ nur aussagekräftig, wenn er bedeutend größer ist als die entsprechende Parallelkomponente von *L*. Da man üblicherweise nur dann an der internen Bewegung interessiert ist, wenn sie große Amplituden aufweist, ist diese Einschränkung oft harmlos. Analog ergibt sich aus dem Korrelationsmodell nur dann eine gute Näherung für $\langle \phi^2 \rangle$, wenn die erhaltene Größe $\langle \phi^2 \rangle + 2\langle \phi \lambda^{\parallel} \rangle$ gegenüber der Parallelkomponente von *L* groß ist.

Korrelationen zwischen interner und globaler Molekülbewegung sind manchmal wichtig. In einer der drei bekannten Kristallmodifikationen von Dimethyl-3,6-dichlor-2,5-dihydroxyterephthalat 3 ist die Torsionsbewegung der



Carboxylgruppe um die exocyclische C-C-Bindung extrem groß ($\langle \phi^2 \rangle \approx 150(\text{°})^2$ bei Raumtemperatur). Dies entspricht einer rms-Auslenkung der Carboxyl-Sauerstoffatome von ungefähr 25 pm aus der mittleren Molekülebene^[28]. (Das Molekül ist in Abbildung 1, Abschnitt 1, mit seinen Vibrationsellipsoiden abgebildet.) Die molekularen Librationsachsen in der Molekülebene führen ebenfalls zur Auslenkung dieser Sauerstoffatome senkrecht zur Molekülebene (Abb. 6). Wie oben erwähnt, ist die Korrelation der Torsion mit der Bewegung um die parallele Librationsachse nicht bestimmbar; die Korrelation mit der Bewegung um die senkrechte Librationsachse führt dazu, daß sich die Librationsbewegung zur „out-of-plane“-Verschiebung eines der beiden Sauerstoffatome addiert und von der des anderen subtrahiert, was zu ungleichen rms-Auslenkungen führt. Die Berücksichtigung dieser Korrelation in der Analyse der internen Bewegung ergab eine bemerkenswert bessere Übereinstimmung von beobachteten und berechneten U^{ij} -Werten; der *R*-Faktor^[29] sank um einen Faktor vier von 0.126 auf 0.032.

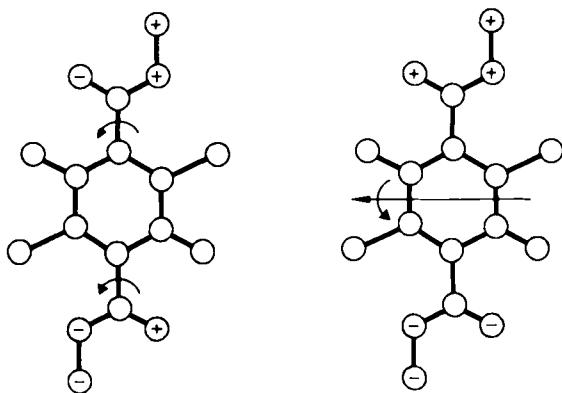


Abb. 6. Die Torsionsbewegungen der Carboxylgruppen um die exocyclischen C–C-Bindungen (links) und die Libration des gesamten Moleküls um die horizontale Achse (rechts) führen zu unterschiedlichen relativen „out-of-plane“-Verschiebungen der Atome der Carboxylgruppen.

7. Beziehungen zwischen MSDA und Potentialenergie

Für ein Teilchen in einem eindimensionalen quadratischen Potential $V(x)=fx^2/2$ ist die klassische Boltzmann-Verteilung $p(x)$ für die Abweichungen von der Gleichgewichtslage durch Gleichung (6) beschrieben; sie entspricht

$$p(x)=(2\pi kT/f)^{-1/2} \exp(-fx^2/2kT) \quad (6)$$

einer Gauß-Funktion mit zweitem Moment $\langle x^2 \rangle$ gemäß Gleichung (7).

$$\langle x^2 \rangle = kT/f \quad (7)$$

Bei vielen Kristallen sind die zweiten Momente der atomaren pdfs tatsächlich über einen beträchtlichen Bereich ungefähr proportional zur absoluten Temperatur. Bei genügend tiefen und bei genügend hohen Temperaturen sind jedoch Abweichungen von dieser linearen Abhängigkeit zu erwarten. Bei 0 K würde sich $\langle x^2 \rangle = 0$ ergeben, d.h. eine unendlich scharfe pdf, im Widerspruch zum quantentheoretischen Unschärfeprinzip. Die klassische Boltzmann-Mittelung ist hier offensichtlich ungültig. Wird die Mittelung über die Energieniveaus eines quantisierten harmonischen Oszillators ausgeführt, erhält man für das zweite Moment der Verteilung den Ausdruck (8), in dem v die

$$\langle x^2 \rangle = (\hbar/8\pi^2\mu v) \coth(\hbar v/2kT) \quad (8)$$

Frequenz und μ die reduzierte Masse ist (oder für eine Rotationsoszillation das Trägheitsmoment I). Für $\hbar v \gg 2kT$ geht der Faktor $\coth(\hbar v/2kT)$ gegen 1, und der Ausdruck (8) reduziert sich zu (9); (9) entspricht der Nullpunktsbe-

$$\langle x^2 \rangle = \hbar/8\pi^2\mu v \quad (9)$$

wegung. Für $\hbar v \ll 2kT$ geht derselbe Faktor gegen $2kT/\hbar v$ und führt so zur selben linearen Abhängigkeit der Funktion $\langle x^2 \rangle$ von T , wie sie mit der klassischen Boltzmann-Mittelung erhalten wurde (mit $f=4\pi^2\mu v^2$). Die durch die Gleichungen (7) und (8) gegebene Temperaturabhängigkeit von $\langle x^2 \rangle$ ist in Abbildung 7 dargestellt.

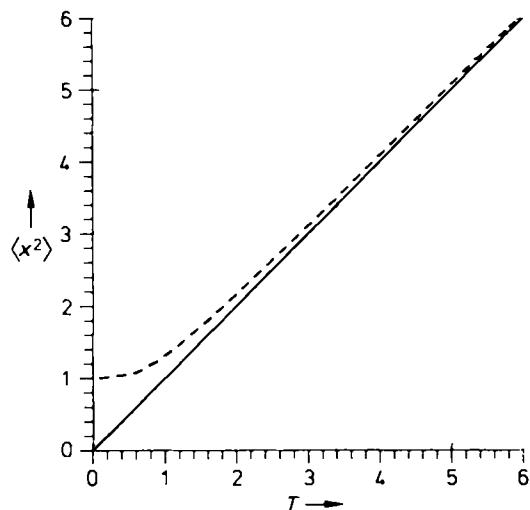


Abb. 7. Abhängigkeit der MSDA $\langle x^2 \rangle$ (in Einheiten von $\hbar/8\pi^2\mu v$) von der Temperatur (in Einheiten von $\hbar v/2k$) für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Die lineare Abhängigkeit (durchgehende Linie) basiert auf der Annahme einer klassischen Boltzmann-Verteilung; die gestrichelte Kurve entspricht einer quantisierten Verteilung.

Für viele Kristalle lässt sich das effektive Potential des mittleren Feldes (mean-field), in dem sich die Atome bewegen, in vernünftiger Näherung als quadratisch beschreiben, wie man aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der ADPs oder davon abgeleiteter Größen wie T - und L -Komponenten schließen kann. Eine recht gründliche Untersuchung würde für Naphthalin durchgeführt^[30]. Die wichtigste Abweichung von dem für ein quadratisches Potential erwarteten Verhalten ist, daß die experimentellen ADPs mit steigender Temperatur eher stärker zunehmen, als dies bei einer linearen Abhängigkeit sein dürfte. Dies läßt sich mit der allgemeinen Schwächung des effektiven Potentials durch die beim Erwärmen auftretende Ausdehnung des Kristalls erklären. In einem realistischeren Modell – dem quasi-harmonischen Modell^[31] – ist die effektive Kraftkonstante f der Gleichung (7) nicht konstant, sondern sie wird mit steigender Temperatur kleiner. Für eine mannigfaltige Auswahl anorganischer Festkörper wurden ADPs gefunden, die ungefähr proportional zu $T^{1.5}$ sind^[32], und eine ähnliche Beziehung konnte für Lithium-hydrogenphthalat-Monohydrat^[33] nachgewiesen werden, wobei hier die ADPs aus Neutronenbeugungsexperimenten bei 15, 100 und 298 K geschätzt wurden.

Wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, beziehen sich die experimentellen ADPs auf die Bewegungen eines gemittelten Atoms oder Moleküls. Aus experimentellen Werten für $\langle x^2 \rangle$ und aus den Temperaturen, bei denen diese Messungen durchgeführt wurden, können über die Gleichungen (7) und (8) Schätzwerte für die effektiven quadratischen Kraftkonstanten (oder Frequenzen) der entsprechenden mean-field-Bewegungen erhalten werden. Das mit einer bestimmten Bewegung verknüpfte mean-field-Potential kann – zumindest begrifflich – erhalten werden, indem man die Änderungen der Potentialenergie verfolgt, die entstehen, wenn ein Atom (oder Molekül) allmählich aus seiner Gleichgewichtslage oder -orientierung verschoben wird, während alle benachbarten Atome (oder Moleküle) in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten werden. Dies ist allerdings ein zu einfaches Bild. Ein realistischeres Modell

sollte die Möglichkeit enthalten, Korrelationen der momentanen Verschiebungen unterschiedlicher Atome (oder Moleküle) zu berücksichtigen. Durch eine vollständige gitterdynamische Behandlung ließe sich das zwar erreichen, aber nur mit beträchtlicher zusätzlicher mathematischer Komplexität und unter Verlust der begrifflichen Einfachheit. In der Gitterdynamik^[34] wird ein geeignet gewähltes Kraftfeld eingesetzt, um die Bewegungsgleichungen der gesamten periodischen Anordnung von Molekülen im Kristall zu lösen. Die Rechnung lieferte die Frequenzen aller Normalschwingungen des Kristalls. Die MSDAs der Atome (oder Moleküle) werden dann durch Aufsummieren der Beiträge dieser Normalschwingungen erhalten. Für jeden Bewegungstyp, beispielsweise eine Moleküllibration um eine bestimmte Achse, der im mean-field-Modell durch eine einzige Frequenz charakterisiert ist, erhalten wir nun einen Frequenzbereich, einen sogenannten Zweig des Frequenzspektrums. Allerdings zeigen die Rechnungen, daß die Frequenzverteilung innerhalb eines bestimmten Zweiges im allgemeinen nicht sehr breit ist.

Obwohl die genaue physikalische Bedeutung der aus den Gleichungen (7) und (8) abgeleiteten effektiven mean-field-Kraftkonstanten und -Frequenzen noch unklar ist, sollten die numerischen Werte im allgemeinen nicht allzu sehr von entsprechenden Werten aus vollständigeren dynamischen Modellen abweichen. In der Tat zeigt Tabelle 4, daß aus experimentellen ADPs einer Vielzahl von oszillierenden Gruppen (wie Methyl und *tert*-Butyl) quadratische Kraftkonstanten und Höhen entsprechender cosinusförmiger Rotationsbarrieren (siehe Abschnitt 8) resultieren, die zumindest im selben Bereich liegen wie durch andere physikalische Methoden erhaltene Werte^[35].

Tabelle 4. Einige aus ADP-Werten abgeleitete Torsionsbarrieren (Cosinusfunktion).

Gruppe	gebunden an	Torsionsbarrieren [kJ mol^{-1}] aus ADPs mit anderen Methoden [a]	
CH_3	C, N (trigonal koordiniert)	1.5–9.6	(s) 1.2–8.5
	C, N, P (tetraedrisch koordiniert)	4–26	(g) 12–22
	O	1–9	CH_3OH (g) 4.5 andere (s) 15–19
NH_3^+	C	14–62 (stark durch H-Brücken beeinflußt)	
CF_3	C (trigonal koordiniert)	4–10	(g) 4–7
	C (tetraedrisch koordiniert)	9–66	(g) 13–25
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C, N, P	7–112	(g) 2–27

[a] s = im festen, g = im gasförmigen Zustand.

8. Rotationsbarrieren in Kristallen abgeleitet aus ADPs

Betrachten wir ein einzelnes Molekül in kristallinem Benzol. Dieses Molekül, für den Moment als starr angenommen, wird um seine mittlere Orientierung schwingen

und, wie durch NMR-Methoden nachgewiesen, gelegentlich durch „Rotationssprünge“ von 60° von einer Orientierung in eine äquivalente wechseln. Die eine solche Rotation behindernde Energiebarriere muß sechsfache Periodizität bezüglich der Winkelkoordinate aufweisen und kann in einer ersten Näherung durch Gleichung (10) beschrieben werden:

$$V(\phi) = B(1 - \cos n\phi)/2 \quad (10)$$

ben werden; B ist die Höhe der Barriere, $n = 6$. Für kleine Abweichungen von der Gleichgewichtsorientierung bei $\phi = 0^\circ$ gilt $\cos n\phi = 1 - n^2\phi^2/2$ und damit Gleichung (11).

$$V(\phi) = Bn^2\phi^2/4 \quad (11)$$

In dieser Näherung ist die Potentialenergie eine quadratische Funktion in ϕ . Mit Hilfe von Gleichung (7), die auf der Grundlage einer klassischen Boltzmann-Verteilung abgeleitet wurde, läßt sich Beziehung (11) umwandeln in (12), in der ϕ^2 durch seinen Mittelwert ersetzt ist. Die Höhe

$$B = 2RT/n^2\phi^2 \quad (12)$$

der Barriere kann also geschätzt werden über die Kenntnis von $\langle\phi^2\rangle$, das aus einer Analyse der ADPs zugänglich ist. Dies ist die von *Trueblood* und *Dunitz*^[35] verwendete Näherung, die zu den Resultaten in Tabelle 4 führte. Sie ist nur zulässig, wenn $\langle n^2\phi^2 \rangle$ viel kleiner als 1 ist, d.h. wenn die Barriere B zumindest einige Male größer als RT ist.

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, kann $V(\phi)$ nicht mehr länger durch eine quadratische Funktion genähert werden, und die Wahrscheinlichkeitsverteilung für ϕ ist keine Gauß-Funktion mehr. In Analogie zu Gleichung (6) kann jedoch die Abhängigkeit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung von B/RT erhalten werden aus (13), wobei N

$$p(\phi) = N \exp\{-B(1 - \cos n\phi)/2RT\} \quad (13)$$

ein Normierungsfaktor ist. Diese Funktion ist in Abbildung 8 gezeigt, aus der der allmäßliche Übergang von ei-

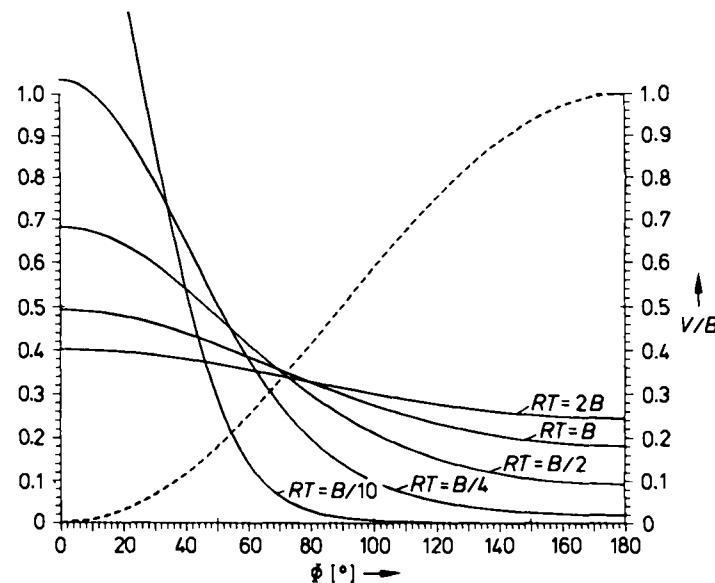


Abb. 8. Eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion [Gl. (13)] für ein Sinuspotential (gestrichelte Kurve) mit Energiebarriere B bei mehreren Temperaturen.

ner beinahe gaußschen Verteilung für $RT \ll B$ zu einer fast flachen für $RT \gg B$ klar ersichtlich ist.

Eine genauere Beziehung für $\langle \phi^2 \rangle$ als Funktion von B und RT [Gl. (14)] erhält man durch Integration der klassischen Boltzmann-Beziehung (13). Numerische Integration

$$\langle \phi^2 \rangle = \frac{\int \phi^2 \exp\{-B(1-\cos n\phi)/2RT\} d\phi}{\int \exp\{-B(1-\cos n\phi)/2RT\} d\phi} \quad (14)$$

von Gleichung (14) für verschiedene Werte von RT/B ergibt die in Abbildung 9 graphisch dargestellten Lösungen (für $n=5$) (die für ein quadratisches Potential nach Gleichung (11) erwartete lineare Abhängigkeit wird ebenfalls gezeigt). Für sehr kleine Werte von RT/B ist die klassische Mittelung in Abbildung 9 nicht mehr zulässig. Der Wert von $\langle \phi^2 \rangle$ muß dann aus einer zu Gleichung (8) analogen Beziehung mit quantenmechanischer Mittelung geschätzt werden.

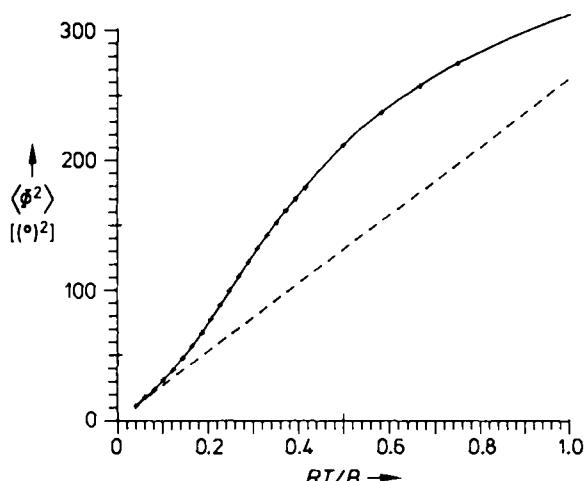


Abb. 9. Durchgehende Kurve: Abhängigkeit der mittleren quadratischen Vibrationsamplitude $\langle \phi^2 \rangle$ von RT/B für ein fünfzählig-periodisches Sinuspotential mit Barriere B . Gestrichelte Kurve: $\langle \phi^2 \rangle$ für einen harmonischen Oszillator mit der gleichen quadratischen Kraftkonstante. Um die Nullpunktsbewegung zu berücksichtigen, müssen beide Kurven bei sehr tiefen Temperaturen abgeflacht werden (vgl. Abb. 7).

Das Schätzen einer Rotationsbarriere mit Hilfe von Abbildung 9 ist recht einfach. Einem für eine bestimmte im Kristall oszillierende Gruppe beobachteten Wert von $\langle \phi^2 \rangle$ entspricht ein Wert für RT/B im Diagramm. Die Temperatur T , bei der die Messung durchgeführt wurde, ist bekannt, so daß man die Barriere B direkt erhält.

Die Methode wurde auf eine Reihe kristalliner Metallocene angewendet, für die umfassende Beugungsdaten über einen großen Temperaturbereich vorliegen und für die Rotationsbarrieren des Cyclopentadienylrings aus NMR-Spektren (hauptsächlich aus ^1H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten), aus inkohärenter quasi-elastischer Neutronenbeugung (IQENS) sowie aus Raman- und IR-Spektren geschätzt wurden. Ein Vergleich dieser Resultate ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die umfassendsten Beugungsdaten^[37] existieren für die trikline Modifikation von Ferrocen, die bei $T < 164$ K stabil oder zumindest metastabil ist. Es sind vier symmetrieeunabhängige Cyclopentadienylringe vorhanden, und die Kristallstruktur wurde bei drei Temperaturen bestimmt (101, 123, 148 K). Tabelle 6 zeigt, daß die $\langle \phi^2 \rangle$ -Werte mit

Tabelle 5. Geschätzte Barrieren [kJ mol^{-1}] (esds in Klammern) zur Drehung der Cyclopentadienylringe in kristallinen Metallocenen aus mehreren Methoden. (Durch Beugung ergaben sich bei der jeweiligen Meßtemperatur individuelle Barrieren für symmetrieeunabhängige Ringe.)

Verbindung	Beugung			Andere Methoden: NMR, wenn nichts anderes angegeben (siehe [36] für nähere Angaben)
Ferrocen (triklin)	101 K	123 K	148 K	
	7.6(7)	6.4(4)	5.9(5)	7.5(8); 10.3(5), 11(2); 8.3;
	12(2)	10.2(5)	10(2)	ca. 9 (IQENS)
	8.4(6)	6.8(7)	7.0(6)	
Ferrocen (orthorhombisch)		9(2)	8.5(8)	8(1)
		23(20)		24.8(1.0)
		33(16)		
Ferrocen (monoklin)	173 K	293 K		
	2.7(5)	4.7(8)		5.4(5); 4.4(5) (IQENS)
Nickelocen (monoklin)	101 K	293 K		
	6.5(6)	5.2(5)		5.0 (Raman); 6.3 (IQENS)
Ruthenocen (orthorhombisch)	101 K	293 K		
	25(10)	24(7)		9.6(8); 18.9
	> 50	38(13)		

steigender Temperatur zunehmen und von Ring zu Ring verschieden sind. Die erste Tatsache läßt sich durch die thermische Ausdehnung des Kristalls erklären, durch die intermolekulare Abstände größer werden, so daß sich die intermolekularen Beiträge zur Barrierenhöhe vermindern. Die Variation von Ring zu Ring ist wahrscheinlich ebenfalls real und stammt wohl aus unterschiedlichen Packungsumgebungen der einzelnen Ringe. Dies wird gestützt durch Packungsenergieberechnungen^[38] mit Atom-Atom-Potentialen, die das allgemeine Bild bestätigen^[39].

Tabelle 6. Mittlere quadratische Vibrationsamplituden $\langle \phi^2 \rangle$ [$(\text{Å})^2$] (esds in Klammern) für kristalline Metallocene bei mehreren Temperaturen.

Verbindung	triklin			orthorhombisch		monoklin	
Ferrocen	101 K	123 K	148 K	98 K		173 K	293 K
Ring 1A	35(4)	55(5)	78(8)	Ring 1	9(7)		
	1B	20(4)	30(3)	2	7(3)	231(27)	220(30)
	2A	31(3)	47(6)	63(6)			
	2B	26(3)	38(5)	47(9)			
Nickelocen					101 K	293 K	
					45(4)	199(18)	
Ruthenocen				101 K	293 K		
				Ring 1	9(3)	32(9)	
				2	2(2)	17(5)	

Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, daß für triklines Ferrocen die aus $\langle \phi^2 \rangle$ -Werten abgeleitete Höhe der Barrieren mit den Werten aus NMR- und IQENS-Experimenten übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß letztere Werte Mittelwerte über einen größeren Temperaturbereich sind und daß Unterschiede zwischen den Ringen durch spektroskopische Methoden nicht aufgelöst werden.

In monoklinem Ferrocen^[40] gibt es nur einen Typ von Cyclopentadienyrring. Die gute Übereinstimmung der Raumtemperaturresultate mit den spektroskopischen Werten ist fast sicher zufällig. Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß $\langle \phi^2 \rangle$ für die monokline Modifikation zwischen 173 und 293 K praktisch konstant ist, ein starker Hinweis auf statische Fehlordnung der Ringorientierungen. Tatsächlich haben sowohl die Röntgen-^[42] als auch die Neutronenbeugungsanalysen^[41] gezeigt, daß die zentrosymmetrische gestaffelte Anordnung der Cyclopentadienyrringe, die durch die Raumgruppensymmetrie von monoklinem Ferrocen^[42] scheinbar erzeugt wird, eine Folge statischer Fehlordnung ist. Da Abbildung 9 auf der Annahme beruht, die fraglichen $\langle \phi^2 \rangle$ -Werte seien durch echte Librationsschwingungen und nicht durch statische Fehlordnung erzeugt, sind aus den experimentellen $\langle \phi^2 \rangle$ -Werten erhaltene Barrieren im Falle von monoklinem Ferrocen nicht vertrauenswürdig. Eine Rotationsbarriere kann wohl über einen $\langle \phi^2 \rangle$ -Wert bei einer einzigen Temperatur erhalten werden, doch belegt das Beispiel monoklines Ferrocen, daß Messungen bei mehreren Temperaturen zu empfehlen sind, und sei es nur, um Fehlordnungen zu entdecken, die sich als Schwingungen tarnen. Auch bei Nickelocen sollte die gute Übereinstimmung der mit den in Tabelle 5 angegebenen Methoden erhaltenen Ergebnisse vielleicht mit einer gewissen Zurückhaltung betrachtet werden, da es Anzeichen für einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang im Kristall bei einer mittleren Temperatur gibt.

Für orthorombisches Ferrocen und Ruthenocen sind die Tieftemperaturwerte von $\langle \phi^2 \rangle$ so klein, daß sie möglicherweise hauptsächlich der Nullpunktsbewegung entsprechen. Daher kann die Verwendung von Abbildung 9 (beruhend auf klassischer Mittelung) zur Abschätzung der Barrieren zu Ungenauigkeiten führen. Im übrigen hat die geringe relative Genauigkeit von $\langle \phi^2 \rangle$ weitere Unsicherheiten in den abgeleiteten Werten für die Barrieren zur Folge. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten kann man die Übereinstimmung zwischen den aus $\langle \phi^2 \rangle$ -Werten und den aus spektroskopischen Methoden erhaltenen Barrieren als in hoher Maße befriedigend betrachten.

Die Barrieren im Festkörper sind beträchtlich höher als die der freien Moleküle. In der Gasphase liegt Ferrocen in der ekliptischen Konformation vor, mit einer Rotationsbarriere der Cyclopentadienyrringe von etwa 3.8 kJ mol⁻¹^[43]; die Barriere ist in Nickelocen wahrscheinlich noch niedriger^[44]. Für freies Ruthenocen existieren keine experimentellen Werte, aber eine theoretische Studie^[45] schlägt eine gegenüber Ferrocen um etwa 2 kJ mol⁻¹ höhere Barriere vor. Die Zunahme der Barrierenhöhe im Festkörper stammt von intermolekularen Packungseffekten und wird durch Kraftfeldrechnungen gut reproduziert^[38].

Die neue und sehr genaue Neutronenbeugungsuntersuchung von kristallinem perdeuteriertem Benzol C₆D₆^[18] bietet eine weitere Gelegenheit, die $\langle \phi^2 \rangle$ -Methode zur Bestimmung von Rotationsbarrieren zu testen. Das kristallographisch bedingte molekulare Symmetrieelement ist hier ein Inversionszentrum. Für die Libration des Moleküls in seiner Ebene wird $\langle \phi^2 \rangle$ bei 15 K zu 2.6(°)² und bei 123 K zu 11.0(°)² geschätzt. Der zweite Wert entspricht einer sechszähligen Rotationsbarriere von 17 kJ mol⁻¹, er liegt gut in dem durch Festkörper-NMR-Spektroskopie^[46] er-

mittelten Bereich (16.5-18.4 kJ mol⁻¹). Die aus der Untersuchung bei 15 K berechnete Barriere beträgt nur 8 kJ mol⁻¹, aber auch in diesem Fall ist die Verwendung von Abbildung 9 (angepaßt an n=6) nicht erlaubt, weil bei solch tiefen Temperaturen Quanteneffekte überwiegen. Die geschätzte Barriere von 17 kJ mol⁻¹ entspricht übrigens einer Nullpunktslibration von etwa 4(°)², nicht allzu verschieden von dem bei 15 K beobachteten $\langle \phi^2 \rangle$.

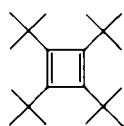
Es ist recht bemerkenswert, daß die aus $\langle \phi^2 \rangle$ -Werten erhaltenen Barrierenhöhen im großen und ganzen so gut mit den aus spektroskopischen Methoden geschätzten übereinstimmen. Immerhin sind die den beiden Analysemethoden zugrundeliegenden Annahmen außerordentlich verschieden. Die Spektroskopie liefert Frequenzen, Relaxationszeiten und Korrelations- oder Aufenthaltszeiten, die dann – unter der Annahme einer Arrhenius-artigen Abhängigkeit der Geschwindigkeit oder Zeit von der Temperatur – verwendet werden können, um Rotationsbarrieren zu bestimmen. Für die Analyse über $\langle \phi^2 \rangle$ andererseits verwendet man die klassische Boltzmann-Mittelung eines sinusartigen Potentials (das bestenfalls der erste Term der Fourier-Reihe des periodischen Potentials ist), um die Höhe der Barriere bei einer bestimmten Temperatur zu schätzen. In gewissem Sinn läßt sich sagen, daß die Spektroskopie die Geschwindigkeit „wahrnimmt“, mit der die Moleküle die Barriere überwinden, während die Beugungsmethoden die Senke des Potentialgrabens „sehen“; man erhält etwa die gleiche Barrierenhöhe, vorausgesetzt das Potential ist ungefähr sinusartig. Zur Untersuchung der Molekülbewegung im Festkörper ergänzen sich die beiden Methoden deshalb gut.

9. Schwingung oder statische Fehlordnung?

Unordnung im Kristall wird von den Kristallographen meist als lästig empfunden, manchmal auch als Gelegenheit genutzt, um potentielle Verbesserungen in den Verfeinerungstechniken auszuprobieren, aber nur selten wird die Natur der Unordnung selbst als interessantes Phänomen betrachtet. Unordnung ist jedoch allgegenwärtig, sogar im „geordneten“ kristallinen Zustand. Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern hängen normalerweise mindestens ebenso stark von der Natur und der Anzahl der Defekte bezogen auf eine idealisierte perfekt geordnete periodische Struktur ab, wie von der Struktur selbst. Man muß auch zugestehen, daß die Beugungsmethoden zwar sehr erfolgreich sind, wenn es um die Bestimmung der gemittelten Struktur in der Kristall-Einheitszelle geht, daß sie aber wenig über die Natur der Fluktuationen von dieser gemittelten Struktur aussagen können. Dies kommt daher, daß sich der Einfluß von Unordnung jeglicher Art, enthalten in den Bragg-Reflexen, in den atomaren pdfs aufsummiert. Wie wir jedoch gesehen haben, ist es möglich, durch temperaturabhängige Studien zu unterscheiden, ob es sich hauptsächlich um dynamische (schwingungsbedingte) Unordnung oder statische Fehlordnung handelt. Darüber hinaus können wir uns bestenfalls fragen, ob ein gegebener Satz atomarer pdfs mit einem bestimmten Unordnungsmodell verträglich ist oder nicht.

Die Raumtemperatur-Röntgenstrukturanalyse von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien 4^[47] ergab einen leicht aplanaren

Vierring mit fast gleich langen Seiten (146.4 und 148.3 pm), im Gegensatz zu Resultaten für andere Cyclobutadienderivate, bei denen viel größere Unterschiede bis 26 pm beobachtet wurden. Ermer und Heilbronner^[48] schlugen vor,



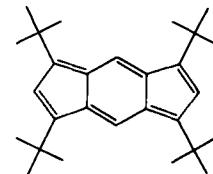
4

daß der beinahe quadratische Ring, der bei Raumtemperatur gefunden wurde, nicht der tatsächlichen Molekülstruktur sondern gemittelten Atompositionen entspricht und auf das Vorliegen zweier fehlgeordneter rechteckiger Strukturen zurückzuführen ist. Dies wurde durch eine anschließende Tief temperatur-Strukturanalyse bei 123 K^[49] bestätigt, die signifikant verschiedene Bindungslängen im Ring ergab (144.1 und 152.7 pm). Jedoch war der Unterschied immer noch kleiner als erwartet. Dies wirft die Frage auf, ob die Kristallstruktur selbst bei tiefer Temperatur noch eine Restfehlordnung aufweist. Zur Beantwortung dieser Frage geht man so vor: Man schlägt ein Modell vor, berechnet einen Satz von ADPs für dieses Modell und analysiert anschließend die Diskrepanzen zwischen den beobachteten und den für das Modell berechneten Werten.

Das kristallographisch bedingte molekulare Symmetrieelement ist hier eine C_2 -Achse (obwohl die effektive Molekülsymmetrie D_2 ist). Eine Analyse der ADPs nach dem T,L,S -Modell, mit Berücksichtigung der internen Libration der beiden unabhängigen *tert*-Butylgruppen um die exocyclischen C–C-Bindungen^[50], führt zu $\langle\phi^2\rangle$ -Werten von 14 und 23($^\circ$)² für die beiden internen Bewegungen, was einem Vielfachen der globalen Moleküllibration entspricht. Unter den Abweichungen zwischen den beobachteten und den für dieses Modell berechneten Komponenten U^{ij} ist der Mehrbetrag der scheinbaren Bewegung der Ringatome in der tangentialen Richtung (51 und 31 pm² für die beiden symmetrieunabhängigen Atome) auffällig und in qualitativer Übereinstimmung mit dem von Ermer und Heilbronner vorgeschlagenen Fehlordnungsmodell^[48] (Abb. 10). Es ist nicht nötig, daß die beiden Ringe, die sich in ihrer Orientierung bezüglich der vertikalen Achse um 90° unterscheiden, im Kristall einen gemeinsamen Schwerpunkt haben, wie dies für Abbildung 10 angenommen wurde.

de, und tatsächlich gibt es Anzeichen dafür, daß die Schwerpunkte der beiden rechteckigen Ringe nicht ganz identisch sind. Die Mehrbewegung, die bei dieser Analyse angedeutet wird, ist vereinbar mit dem Vorhandensein von zwei um 90° verdrehten, rechteckigen Ringen mit Seitenlängen von 134 und 160 pm, wobei eine Anordnung ungefähr vier- bis fünfmal häufiger ist als die andere.

Ein völlig anderes Resultat erhält man bei einer vergleichbaren Analyse der ADPs aus einer Tief temperatur-Kristallstrukturanalyse (100 K) von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyls-indacen 5^[50]. In Lösung geben die zwölf C-Atome des



5

Ringsystems nur vier ^{13}C -NMR-Signale, die keine wahrnehmbare Linienverbreiterung bis zu -130°C zeigen^[51]. Dies ist vereinbar entweder mit einer sehr niedrigen Energiebarriere zwischen den zwei Valenzisomeren oder mit einem vollständig delokalisierten 12π -Elektronensystem. In Einklang damit zeigt die Röntgenstrukturanalyse bei 100 K (und bei Raumtemperatur) für das Kohlenstoffgerüst effektive D_{2h} -Symmetrie, obwohl die kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie nur C_i ist. Wiederum liefert die T,L,S -Analyse, in der man eine zusätzliche Torsionsbewegung der *tert*-Butylgruppen zuläßt, ein systematisches Bild der Diskrepanzen zwischen berechneten und beobachteten U -Komponenten. Die Anzeichen sind jedoch so, daß irgendeine zusätzliche Bewegung, die die Übereinstimmung verbessern könnte, senkrecht zur Molekülebene auftreten müßte, wie dies bei einer Biegung oder Abknickung des Ringgerüsts aus der Ebene der Fall wäre. Es gibt keinen Hinweis auf zwei Sätze von Atompositionen für die Gerüstatome in der Molekülebene, wie dies bei 4 gefunden wurde. Entweder hat die Gleichgewichtsstruktur von 5 D_{2h} -Symmetrie und somit ein delokalisiertes π -Elektronensystem, oder es entsprechen die im Kristall gefundenen Atomlagen nicht dem Grundzustand des freien Moleküls, sondern eher dessen Übergangszustand der Valenzisomerisierung. Im Kristall könnten Packungskräfte solch einen Übergangszustand im Verhältnis zum Grundzustand bevorzugt stabilisieren. Ein Präzedenzfall bei einigermaßen analoger Isomerisierung ist Biphenyl – planar im Kristall, aber nicht planar als freies Molekül^[52].

Die Tief temperatur-Röntgenstrukturanalyse (99 K) von kristallinem Hexaisopropylbenzol 6^[53] liefert ein weiteres,

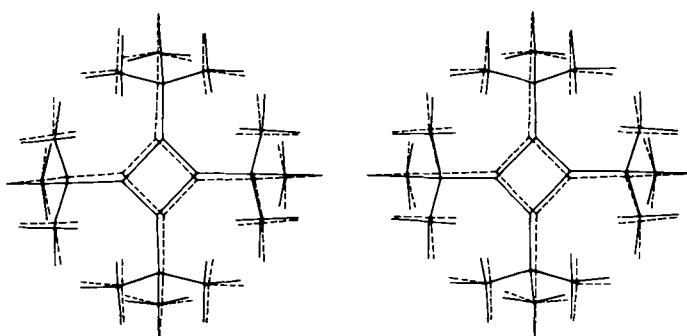
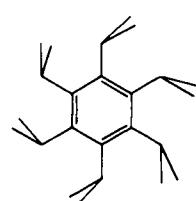


Abb. 10. Modell (Stereooansicht) für die Fehlordnung von 4, das von Ermer und Heilbronner [48] vorgeschlagen und durch Analyse der experimentellen ADPs aus der Kristallstrukturanalyse bei 123 K [50] bestätigt worden ist. Im Kristall tritt eine der beiden Anordnungen etwa vier- bis fünfmal häufiger auf als die andere.



6

sorgfältig untersuchtes Beispiel für eine fehlgeordnete Struktur, hervorgerufen durch die Anwesenheit von zwei Molekulanordnungen an kristallographisch äquivalenten Lagen. Im endgültigen Strukturmodell (Abb. 11), das aus

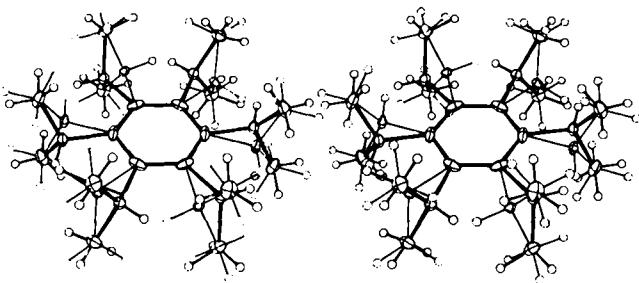


Abb. 11. Modell (Stereoansicht) für die Fehlordnung von 6, das aus der Kristallstrukturanalyse bei 99 K und aus Kraftfeldrechnungen abgeleitet wurde [53]. Die Haupt- und Nebenanordnungen (dicke bzw. dünne Linien) sind etwa im Verhältnis 2:1 vorhanden.

einer Kombination von Röntgenstrukturanalyse und Kraftfeldrechnungen entstanden ist, kommen die beiden Orientierungen im Verhältnis von ungefähr 2:1 vor; die Abstände zwischen den Positionen der entsprechenden Atome sind 35.7, 76.9 und 11.5 pm für aromatisches, Methin- bzw. Methyl-Kohlenstoffatom. In der Standard-, „least-squares“-Verfeinerung wurden nur den beiden Methinkohlenstoffatomen individuelle Atomparameter zugeordnet, die Atompaare des Benzolrings und der Methylgruppe wurden gemittelt. Die Vibrationsellipsoide für die aromatischen Kohlenstoffatome, die aus diesem Modell resultierten, zeigten deutlich die zusätzliche Bewegung in der tangentialen Richtung, entsprechend der unaufgelösten Fehlordnung der beiden Atomlagen. Da die berechnete Automerisierungsenergie von 6 ungefähr 150 kJ mol⁻¹ beträgt, muß die Unordnung in diesem Kristall, anders als bei den bisherigen Beispielen, als statisch klassifiziert werden.

10. Korrekturen an interatomaren Abständen

Das Modell des starren Körpers ist bei der Analyse der ADPs vieler tausender Kristallstrukturen angewendet worden^[54]. In den meisten Fällen war das Hauptziel, Librationskorrekturen an interatomaren Abständen anzubringen. Wie zunächst von Cruickshank^[55] bemerkt wurde, verursachen Librationen von Molekülen leichte Verschiebungen der scheinbaren Atomlagen von den tatsächlichen Lagen gegen die Drehachse hin. Für eine mittlere quadratische Librationsamplitude ($\langle \phi^2 \rangle$) beträgt die radiale Verschiebung \overline{PB} ungefähr $r\phi^2/2$ mit r = Abstand des Atoms von der Achse (Abb. 12). Die durch Librationsbewegungen um orthogonale Achsen verursachten Fehler sind additiv.

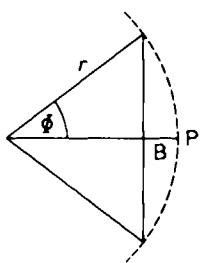


Abb. 12. Die durch Libration verursachte Verschiebung $\overline{PB} = r - r \cos \phi \approx r \phi^2 / 2$.

Im allgemeinen legen Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen die Schwerpunkte der pdfs fest; die zwischen diesen Schwerpunkten berechneten Entfernung

können nicht direkt als gemittelte interatomare Abstände interpretiert werden^[56] (Abb. 13). Um solche Entfernungen in interatomare Abstände umzuwandeln, brauchen wir Auskunft über die Korrelationen zwischen den Atomverschiebungen, aber diese Auskunft steht selten zur Verfügung. Schätzungen der Korrekturen hängen dann von Annahmen über die relativen Phasen der Atombewegungen ab^[57]. Im Modell des starren Körpers entspricht die Libration des Moleküls einer gekoppelten Bewegung, durch die sich das Molekül scheinbar leicht zusammenzieht.

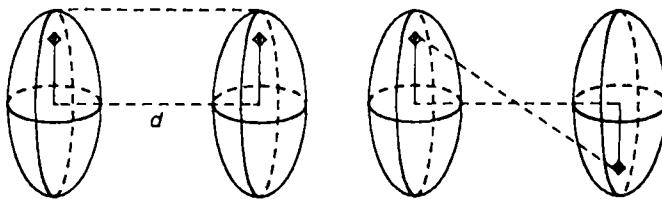


Abb. 13. Für „in-phase“-Bewegung entspricht der Abstand d zwischen den Zentroiden der atomaren pdfs dem interatomaren Abstand. Für „out-of-phase“-Bewegung ist der gemittelte interatomare Abstand größer als d .

In bei Raumtemperatur röntgenographisch bestimmten Strukturen können die Fehler in unkorrigierten, aus pdf-Schwerpunkten berechneten interatomaren Abständen mehr als 5 pm betragen, beträchtlich mehr als alle anderen Fehler zusammen. Die aus solchen Strukturanalysen abgeleiteten Bindungslängen müssen als höchst unzuverlässig betrachtet werden, denn auch wenn Korrekturen angebracht werden, sind diese oft an Annahmen gebunden, deren Stichhaltigkeit keineswegs sicher ist. Insbesondere die durch T,L,S-Analyse erhaltenen Schätzungen von Librationsamplituden dürfen ganz falsch sein, wenn die stillschweigende Annahme der molekularen Starrheit nicht ge-rechtfertigt ist. Beim „Reitermodell“ wird angenommen, daß ein bestimmtes Atom (das „reitende“ Atom) die ganze Bewegung des Atoms, an das es gebunden ist, und eine zusätzliche nicht-korrelierte Bewegung aufweist. Dieses Modell eignet sich besonders für Wasserstoffatome (falls die ADPs aus Neutronenbeugungsanalysen verfügbar sind); X-H-Bindungslängen-Korrektoren aus dieser Quelle allein können 5 pm betragen^[58].

Die Werte, die für unkorrigierte Bindungslängen erhalten werden, neigen dazu, mit steigender Temperatur kleiner zu werden. Bei recht gut bestimmten Strukturen werden aber nach den Bewegungskorrektoren ziemlich konstante Werte erhalten. Bei triklinem Ferrocen^[37] zum Beispiel nimmt der gemittelte scheinbare (unkorrigierte) C-C-Abstand von 142.6(1) auf 141.5(1) pm ab, wenn die Temperatur von 101 auf 148 K steigt; nach den Bewegungskorrektoren sind die entsprechenden Werte fast gleich (143.3 und 143.0 pm). Für Naphthalin bei fünf Temperaturen zwischen 92 und 239 K verschwindet die scheinbare Verkürzung der C-C-Bindungen in ähnlicher Weise nach Korrekturen für die Librationsbewegung dieses starren Moleküls^[30].

Nichtsdestoweniger, wenn Bindungslängen höchster Genauigkeit angestrebt werden, ist es zweckmäßig, die erforderlichen Librationskorrekturen zu reduzieren, indem die Kristallstrukturanalyse bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt wird. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, daß

alle anderen Arten von Atombewegungen, deren Berücksichtigung durch Korrekturen schwieriger ist, ebenfalls reduziert werden. Doch auch die durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen und für Libration korrigierten Bindungslängen können systematische Fehler aufweisen. Das ist beispielsweise der Fall, wenn die Schwerpunkte der atomaren pdfs aus den mittleren Kernlagen durch die Wirkung der nicht-sphärischen Elektronendichte der Bindungselektronen verschoben werden. Dies hängt vom Auflösungsvermögen des Experiments ab und führt uns zur Diskussion der bei der Messung von ADPs auftretenden experimentellen Probleme, ein Thema, das wir bis jetzt vermieden haben.

11. Experimentelle und rechnerische Aspekte

Die Qualität der durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen ADPs hängt offenbar in erster Linie von der Qualität und vom Umfang der experimentellen Daten ab, d. h. davon, wie genau die Intensitäten der Bragg-Reflexe gemessen und wieviele solche Messungen gemacht wurden. Dabei spielen viele Faktoren eine Rolle, z. B. die Qualität der Kristalle, ihre chemische und physikalische Stabilität unter den Meßbedingungen, die Meßtemperatur, die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, die mechanische und elektronische Stabilität des Diffraktometers und die Zweckmäßigkeit des Meßprotokolls zum betreffenden Problem. Wichtige Aspekte dieser Probleme, besonders für die Röntgenstrukturanalyse, wurden kürzlich von Seiler erörtert^[59]; mögliche Strategien zur Verminderung von Fehlern bei der Messung der Bragg-Reflexe wurden dabei eingehend diskutiert. Die ADPs sind ziemlich empfindlich darauf, wie die numerischen Daten behandelt werden, insbesondere auf Einzelheiten des zur Strukturverfeinerung benutzten „least-squares“-Verfahrens. Da sich diese Übersicht primär an Chemiker richtet, erwähnen wir hier nur einige Punkte, die wir für besonders relevant halten.

Unser Interesse gilt oft nicht nur den Werten der ADPs, sondern auch ihrer Präzision und Genauigkeit. Die angeblichen esds der ADPs hängen vom Umfang und von der Qualität der experimentellen Daten ab^[60]. Mit einem gegebenen Beugungsdatensatz werden die ADPs der schweren Atome präziser bestimmt; für gleichartige Atome scheinen die esds der diagonalen U^{ii} -Komponenten ungefähr proportional zu den U^{ii} -Werten selbst zu sein^[22]. Manchmal kann man die Präzision der ADPs unabhängig abschätzen, indem man die Δ -Werte [Gl. (5)] für diejenigen Moleküleiteile, wie die Kohlenstoffgerüste von Benzolringen, analysiert, die vermutlich als starre Körper betrachtet werden können; der rms- Δ -Wert für einen starren Körper sollte ungefähr $\sqrt{2}$ mal die mittlere esd der atomaren U -Komponente betragen. Im unteren Qualitätsbereich gilt als Minimalkriterium für die physikalische Bedeutung der ADPs die Bedingung, daß die U -Matrizen positiv endlich sein müssen, d. h. die Flächen konstanter Wahrscheinlichkeit nach Gleichung (4) dürfen nur Ellipsoide und nicht anderen quadratischen Flächen, wie etwa Hyperboloiden, entsprechen.

Abgesehen von zufälligen Meßfehlern beeinflussen die meisten experimentellen Fehler die ADPs systematisch,

d. h. sie führen dazu, daß die ADPs sämtlicher Atome zu groß oder zu klein oder zu groß in einer Richtung und zu klein in einer anderen sind. Beim Modell des starren Körpers betreffen diese systematischen Fehler hauptsächlich die Beschreibung der Translationsbewegung; die Librationsbewegung sowie die $\Delta_{A,B}$ -Werte [Gl. (5)] werden weniger beeinflußt. Dies bedeutet, daß Librationsbewegungen starrer Körper oder interne Torsionsbewegungen immer noch annehmbar gut geschätzt werden können, auch wenn die experimentellen Daten ziemlich fehlerhaft sind^[61].

Eines der Hauptprobleme, wenn man durch Röntgenbeugung möglichst genaue ADPs (wie auch Atomlagen) erhalten will, ist, daß die tatsächliche Elektronendichteverteilung im Kristall ein wenig von der durch Überlagerung der sphärisch gemittelten Elektronendichten der einzelnen Atome bestimmten abweicht. Die Differenz, Deformations- oder Bindungsdichte genannt, ist selbstverständlich bindungstheoretisch von Interesse und ein Thema für sich^[62]. Die normalen kugelsymmetrischen Atomstreu faktoren berücksichtigen diese Deformationen nicht. Dadurch werden die aus Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Atomlagen und ADPs in komplizierter Weise beeinträchtigt – abhängig von der Art und Umgebung des Atoms sowie dem Umfang der Beugungsdaten. Beispielsweise werden die pdf-Schwerpunkte von Carbonyl-Sauerstoffatomen in Richtung des Lone-Pair-Gebiets verschoben, weg vom Carbonyl-Kohlenstoffatom; C=O-Bindungen aus normalen Röntgenstrukturanalysen sind deshalb leicht (etwa 1 pm) zu lang. Ähnliches gilt für Benzol-Kohlenstoffatome, deren pdfs leicht in der Richtung senkrecht zur Ringebene etwas zu groß sind, weil die in diese Richtung gerichtete Atomschwingung nicht von der π -Elektronendichte separiert werden kann.

Solche Effekte können teilweise durch die ausschließliche Verwendung von „high-order“-Reflexen in der „least-squares“-Verfeinerung^[63] oder durch die Zuweisung von künstlich hohen Gewichten zu solchen Reflexen^[64] vermindert werden. Da die Valenzelektronen die höchste Aufenthalts wahrscheinlichkeit im äußeren Bereich der Ladungsverteilung um ein Atom haben, fallen ihre Beiträge zur Röntgenbeugung mit steigendem Winkel schneller ab als die Beiträge der inneren Elektronen. Tatsächlich werden durch Verfeinerung ausschließlich mit „low-order“-Reflexen (etwa innerhalb der $Cu_{K\alpha}$ -Grenze) oder sogar mit umfangreicheren Datensätzen, die „low-order“-Reflexe enthalten, nicht unbeträchtliche Fehler in die Lageparameter (bis 1–2 pm) und in die ADPs (bis etwa 50 pm²) eingeführt^[65].

Die beste Methode, solche Fehler zu eliminieren, ist es wahrscheinlich, die Deformationsdichte durch einen passenden Satz von Multipol-Termen zu modellieren. Die Streufaktoren der freien Atome werden dabei mit den Fourier-Transformierten der Multipol-Deformationsterme vergrößert^[66] und die Koeffizienten dieser zusätzlichen Terme, zusammen mit den üblichen Lageparametern und ADPs, in einer speziellen Art von „least-squares“-Rechnung verfeinert. Allerdings kann der zusätzliche rechnerische Aufwand gewaltig sein und ist daher nur bei experimentellen Daten höchster Qualität zu rechtfertigen.

Trotz all dieser Schwierigkeiten wurden für Tausende von Kristallstrukturen ziemlich genaue ADPs gemessen. Das Hauptproblem heute ist, daß ein Großteil dieser Er-

gebnisse leider verschwunden ist, teilweise – muß wohl befürchtet werden – unwiederbringlich. Seit einiger Zeit werden bei der Publikation der Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen die numerischen Daten auf eine Liste der Atomkoordinaten mit „isotropen“ oder „äquivalenten“ Auslenkungsparametern beschränkt; die in den sechs *U*-Komponenten vorhandene Information wird in eine einzige skalare Größe zusammengefaßt. Die ADPs selbst werden zu „weiteren Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung“ degradiert, die manchmal in Bibliotheken oder Fachinformationszentren hinterlegt werden und manchmal nicht. Die deponierten ADPs können im Prinzip wieder erhalten werden (oft aber nur mit beträchtlichem Zeit- und Geldaufwand, abgesehen von der Umständlichkeit). Numerische Daten, die nicht veröffentlicht werden, wurden selten auf ihre Richtigkeit überprüft. Folglich sind die deponierten ADPs, sofern sie überhaupt zugänglich sind, leider mit Fehlern durchsetzt, die schwer auffindbar und manchmal unmöglich zu korrigieren sind. Bei einigen Zeitschriften fehlt eine Deponierungsmöglichkeit überhaupt, so daß die „weiteren Einzelheiten“ der dort veröffentlichten Arbeiten einfach verloren sind. Man kann Verständnis haben für die Abneigung von Herausgebern wissenschaftlicher Zeitschriften, lange Zahlenlisten (sechs Werte pro Atom für die üblichen ADPs) zu veröffentlichen. Trotzdem müssen Möglichkeiten gefunden werden, um dieses Zahlenmaterial sicherzustellen und leichter verfügbar zu machen. Datenbanken sind vermutlich die beste Lösung. Zur Zeit enthält die Datenbank für Kristallstrukturuntersuchungen an anorganischen Verbindungen (ICSD)^[67] ADPs für etwa die Hälfte ihrer 25 000 Strukturen. Die Cambridge Structural Data Base (CSD)^[68], die Kristallstrukturuntersuchungen organischer Verbindungen umfaßt, enthält bis jetzt keine ADPs^[69], doch besteht Hoffnung, daß dieser Mangel bald behoben wird.

12. Makromoleküle

Die hier aufgezeigten Ideen und Methoden sollten Anwendung finden beim Studium von Proteinen, Nucleinsäuren und anderen biologischen Makromolekülen. Experimentelle Belege und theoretische Argumente sprechen dafür, daß es sich bei ihnen um fluktuierende Systeme handelt, für die eine große Anzahl konformationeller Zustände existiert^[70]. In der „Gleichgewichtsstruktur“ eines solchen Makromoleküls sollten einige Atome sehr diffuse anisotropische pdfs haben, während andere besser lokalisiert sind. Um die Mechanismen biologischer Erkennungsprozesse und enzymatischer Reaktionen im Detail zu verstehen, ist die Kenntnis der relativen Flexibilität und Starrheit einzelner Regionen dieser Moleküle nötig, und diese kann zumindest prinzipiell durch die Analyse der ADPs erhalten werden.

Unglücklicherweise treten die in Abschnitt 11 erwähnten Probleme bei der Messung und der Interpretation von ADPs bei der Untersuchung kristalliner Proteine und Oligonucleotide noch viel stärker auf. Erstens ist die experimentell erreichbare Auflösung für die meisten Makromolekülkristalle so gering, daß die Verfeinerung der ADPs nicht möglich ist. Es gibt ganz einfach zu wenige experimentelle Daten. In den meisten Analysen kristalliner Pro-

teine wurden lediglich isotrope *U*-Werte der Atome bestimmt, die in einigen Fällen Schlüsse auf die allgemeine Starrheit oder Flexibilität einzelner Strukturteile zuließen. Das zweite Hauptproblem besteht in der Interpretation, die noch viel weniger klar ist als für kleine Moleküle. In Proteinkristallen setzen sich die atomaren MSDAs aus Auslenkungen, die von verschiedenen Quellen stammen, zusammen: die Vielfalt der konformationellen Zustände, Diffusion (in flüssigkeitsähnlichen Regionen), Gitterfehlordnungen und echte Schwingungen. Diese haben alle eine andere Temperaturabhängigkeit, und es ist fast unmöglich, die gesamte MSDA in ihre Anteile aufzuspalten.

In einigen Fällen konnte die Temperaturabhängigkeit der isotropen *U*-Werte verfolgt werden. Myoglobin ist vielleicht das am besten untersuchte Beispiel^[71]. In Makromolekülen, in denen die Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Positionen viel größer sind als in kleinen Molekülen, ändert sich die potentielle Energie nicht unbedingt mit dem Quadrat der Auslenkung, und man kann nicht erwarten, daß die Temperaturabhängigkeit von *U*, wie sie in Gleichung (7) ausgedrückt ist, noch gilt. In Myoglobin wurden unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten für Atome in verschiedenen Regionen des Moleküls beobachtet, und es wurde versucht, die Resultate mit den unterschiedlichen Funktionen der Regionen zu erklären.

Kürzlich konnten Verfeinerungen von ADPs aus umfangreicherem Beugungsdaten für einige kleine Proteine wie calciumbindendes Protein aus Karpfenmuskeln^[72], Rubredoxin (für Atome in 30 von den 54 Aminosäuren)^[73] sowie Polypeptid aus der Bauchspeicheldrüse von Vögeln (für Atome in sämtlichen 36 Aminosäuren)^[74] erhalten werden. Es konnten keine sehr bemerkenswerten Schlüsse gezogen werden, aber viele Resultate ließen sich im Rahmen von Modellen interpretieren, die konzertierte Bewegungen von Atomgruppen in bestimmten Regionen der Moleküle enthalten.

Ein Modell, in dem Biomoleküle als aus halbstarren Atomgruppen bestehend angesehen werden, die sich mehr oder weniger unabhängig voneinander bewegen, ist die Grundlage für das, was als „segmented rigid-body model of thermal motion“^[76] bezeichnet wurde^[75]. In diesem Modell werden bei der Verfeinerung der Gesamtstruktur die 20 Komponenten von *T*, *L* und *S* für jede der als starr angenommenen Gruppen im Makromolekül so bestimmt, als seien diese Gruppen voneinander unabhängige Einheiten. Bei der Verfeinerung eines Dodecanucleotids konnte mit diesem Modell die Übereinstimmung der berechneten Beugungsintensitäten mit den beobachteten verbessert werden, was den Rauschpegel der Fourier-Karte verkleinerte. So konnten zusätzliche Wassermoleküle auf Positionen mit einem niedrigen Besetzungsgrad gefunden werden. Ein solches Modell wurde bei der Analyse von Ribonuclease-A (aus der Bauchspeicheldrüse von Ochsen) für die dreizehn aromatischen Seitenketten (Histidin, Tyrosin, Phenylalanin)^[77] verwendet. Die resultierenden Komponenten von *L* waren klein und nicht überzeugend. Der größte Anteil der Gruppenbewegung stammte von der Translation. Das Muster der Resultate legte aber wieder nahe, daß sich Atome aus Regionen, die größer als einzelne Aminosäurereste sind, gemeinsam bewegen.

Verbesserungen in den Meßtechniken (Synchrotronstrahlung, Flächendetektoren) und in den Verfeinerungsverfah-

ren mit Beschränkungen werden zweifellos bald zu einem Verhältnis von Daten zu einstellbaren Parametern führen, das groß genug ist, um die Bestimmung der Anisotropie für wenigstens einige Atome auch bei vielen anderen Makromolekülen zu ermöglichen. Zusammen mit der Information über Struktur und Dynamik, die nun durch zweidimensionale, hochauflösende NMR-Untersuchungen^[78] zugänglich ist, sollten diese Fortschritte schließlich zu einem besseren Verständnis der Struktur-Wirkungs-Beziehung in biologischen Makromolekülen führen.

Ein großer Teil dieser Übersicht wurde während Urlaubsaufenthalten von E. F. M. und K. N. T. in Zürich geschrieben. Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt bei der deutschen Ausgabe im besonderen Elisabeth Bregger, Max Dobler, Martin Egli, Paul Seiler und Peter Zbinden für die zeitaufwendige Übersetzung.

Eingegangen am 16. Oktober 1987 [A 676]

- [1] C. K. Johnson: *ORTEP II: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (Report ORNL-5138)*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA 1976.
- [2] J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 856.
- [3] U. Shmueli, P. A. Kroon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 768.
- [4] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 754.
- [5] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 915.
- [6] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 504.
- [7] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 63.
- [8] K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 950.
- [9] Erhältlich auf Anfrage bei K. N. T. oder bei Dr. W. B. Schweizer, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich.
- [10] J. P. Cheshire, J. D. Dunitz, U. von Gifycki, H. Musso, *Chem. Ber.* 106 (1973) 150.
- [11] K. L. Brown, G. J. Down, J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1241.
- [12] a) G. Filippini, C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, G. B. Suffritti, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5088; b) *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 189; c) C. M. Gramaccioli, G. Filippini, M. Simonetta, *ibid.* 38 (1982) 350.
- [13] R. E. Rosenfield, Jr., K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* 34 (1978) 828.
- [14] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 239.
- [15] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6964.
- [16] P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7378.
- [17] Als Alternative zur hier beschriebenen qualitativen Interpretation der Δ -Werte-Matrix kann man eine „half-normal-probability“-Auftragung der Verhältnisse der Δ -Werte zu ihren esds gegen ihre statistischen Erwartungswerte vornehmen. Ist die Steigung dieses Graphen signifikant kleiner als eins, deutet dies auf Flexibilität der Gruppe (oder eine starke Unterschätzung der Standardabweichungen) hin; siehe C. Kratky, H. Falk, U. Zrunek, *Monatsh. Chem.* 116 (1985) 607.
- [18] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, *Proc. R. Soc. London A* 414 (1987) 47.
- [19] S. J. Cyvin: *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Elsevier, Amsterdam 1968, S. 245.
- [20] Bei genügend hoher Temperatur gilt Gleichung (7) (Abschnitt 7); die mittlere quadratische Schwingungsamplitude hängt dann nur von der Temperatur und der Kraftkonstanten ab und ist von der Masse unabhängig.
- [21] C. K. Johnson in B. T. M. Willis (Hrsg.): *Thermal Neutron Diffraction*, University Press, Oxford 1970, S. 132.
- [22] P. Seiler, B. Martinoni, J. D. Dunitz, *Nature (London)* 309 (1984) 435.
- [23] R. Bau, I. Brewer, M. Y. Chiang, S. Fujita, J. Hoffman, M. I. Watkins, T. F. Koetzle, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 115 (1983) 1048.
- [24] K. Chandrasekhar, H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* 40 (1984) 387.
- [25] a) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, E. Gamp, V. Meyer-Sandrin, W. P. Jensen, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 733; b) M. Stebler, H. B. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1395.
- [26] J. D. Dunitz, D. N. J. White, *Acta Crystallogr. Sect. A* 29 (1973) 93.
- [27] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. A* 40 Suppl. (1984) C-339; eine ausführliche Abhandlung ist angekündigt und soll in *Acta Crystallogr. Sect. A* erscheinen.
- [28] Q.-C. Yang, M. F. Richardson, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5535.
- [29] Als „agreement-factor“ oder als „disagreement-factor“ bekannt, ist R hier als $\{\sum w[U^{\text{obs}} - U^{\text{ber}}]^2 / \sum w[U^{\text{obs}}]^2\}^{1/2}$ definiert, mit w als Gewichtsfaktor (normalerweise umgekehrt proportional zur Varianz von U^{obs}).
- [30] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 2218.
- [31] B. T. M. Willis, A. W. Pryor: *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, London 1975, S. 142.
- [32] T. J. Bastow, S. L. Mair, S. W. Wilkins, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 494.
- [33] H. Küppers, F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5636.
- [34] G. S. Pawley, *Phys. Status Solidi* 20 (1967) 347.
- [35] K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 120.
- [36] E. Maverick, J. D. Dunitz, *Mol. Phys.* 62 (1987) 451.
- [37] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 2020.
- [38] C. P. Brock, E. Maverick, J. D. Dunitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] Da diese Rechnungen gekoppelte Bewegungen nicht berücksichtigen, ist es nicht verwunderlich, daß die so erhaltenen Barrieren zu hoch sind.
- [40] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1068.
- [41] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1074.
- [42] a) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature (London)* 171 (1953) 121; b) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 373.
- [43] A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2653.
- [44] L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1228.
- [45] S. Carter, J. N. Murrell, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 399.
- [46] W. E. Sanford, R. K. Boyd, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 2773.
- [47] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.
- [48] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [49] H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403.
- [50] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 387.
- [51] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630.
- [52] Siehe a) H. Bonadeo, E. Burgos, *Acta Crystallogr. Sect. A* 38 (1982) 29 für eine gitterdynamische Untersuchung von Biphenyl und b) W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 340 für eine Analyse von Packungseffekten im Biphenylkristall.
- [53] J. Siegel, A. Gutiérrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1569.
- [54] ... einschließlich vieler, bei denen die Anwendbarkeit dieser Methode gelinde gesagt fragwürdig ist.
- [55] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 757.
- [56] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 142.
- [57] Eine Auskunft über die korrelierten Atombewegungen ist im Prinzip aus der verallgemeinerten MSDA-Matrix einer vollständigen Gitterdynamikrechnung zu erhalten, siehe zum Beispiel C. Scheringer, *Acta Crystallogr. Sect. A* 28 (1972) 512, 616; Korrekturen der interatomaren Abstände werden manchmal auf diese Art gemacht, zum Beispiel C. M. Gramaccioli, G. Filippini, *ibid.* 41 (1985) 356 und [52a].
- [58] Eine Korrektur für die Anharmonizität der X-H-Streckschwingung dürfte halb so groß und entgegengesetzt sein und könnte dadurch die Reiterkorrektur teilweise kompensieren; siehe a) J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 251; b) G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 20 (1984) 129; c) B. M. Craven, S. Swaminathan, *ibid.* 20 (1984) 133.
- [59] a) P. Seiler in A. Domenicano, I. Hargittai, P. Murray-Rust (Hrsg.): *Lecture Notes, International School of Crystallography. Static and Dynamic Implications of Precise Structural Information*, Erice, Italien 1985, S. 79-94; b) *Chimia* 41 (1987) 104.
- [60] Wenn ADPs von einem Koordinatensystem in ein anderes transformiert werden, hängen die Varianzen der transformierten Koordinaten nicht nur von den Varianzen im ursprünglichen System, sondern auch von deren Kovarianzen ab. In den meisten „least-squares“-Programmen werden diese zwar berechnet, dann aber meistens ignoriert.
- [61] So basierten zum Beispiel Cruickshanks Schätzungen der molekularen Librationsamplituden in Anthracen von 1956 [5] auf Daten, die nach heutigem Standard sehr schlecht sind, jedoch für den damaligen vorbildlich waren (visuelle Intensitätsschätzungen des dreidimensionalen Reflexsatzes aus Weissenberg-Aufnahmen, die früher erhalten worden waren: A. McL. Mathieson, J. M. Robertson, V. C. Sinclair, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 245).
- [62] a) P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York 1982; b) K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237.
- [63] P. Coppens, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 159.

- [64] J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29** (1973) 589.
- [65] P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **40** (1984) 319.
- [66] a) R. F. Stewart, *Isr. J. Chem.* **16** (1977) 124; b) F. L. Hirshfeld, *ibid.* **16** (1977) 198.
- [67] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **23** (1983) 66.
- [68] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 2331.
- [69] Da die elektronische Übermittlung numerischer Ergebnisse immer üblicher wird, sollte die Übergabe von Files mit Atomkoordinaten und ADPs an Datenbanken wie ICSD [67] oder CSD [68] Routine werden. Dadurch würde das aufwendige und fehlerbehaftete Kopieren schriftlicher Unterlagen vermieden.
- [70] G. Carelli, P. Fasella, E. Gratton, *Crit. Rev. Biochem.* **3** (1975) 141.
- [71] a) H. Frauenfelder, G. A. Petsko, D. Tsernoglou, *Nature (London)* **280** (1979) 558; b) D. Ringe, J. Kuriyan, G. A. Petsko, M. Karplus, H. Frau-
- nenfelder, R. F. Tilton, I. D. Kuntz, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **20** (1984) 109.
- [72] J. H. Konnert, W. A. Hendrickson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **36** (1980) 344.
- [73] K. D. Watenpaugh, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Mol. Biol.* **138** (1980) 615.
- [74] I. Glover, I. Haneef, J. Pitts, S. Wood, D. Moss, I. Tickle, T. Blundell, *Biopolymers* **22** (1983) 293.
- [75] S. R. Holbrook, R. E. Dickerson, S.-H. Kim, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41** (1985) 255.
- [76] Eine unglückliche Formulierung, da sie unweigerlich zur Verwechslung mit dem von Johnson [21] ähnlich genannten Modell führt. In Johnsons Modell sind die Segmente Teile eines Gesamt moleküls, für das *T*, *L* und *S* mit den Torsionsamplituden um die Bindungen zwischen den Segmenten bestimmt werden.
- [77] D. S. Moss, I. Haneef, B. Howlin, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **20** (1984) 123.
- [78] K. Wüthrich: *NMR of Proteins and Nucleic Acids*, Wiley, New York 1986.