

# Orbitalparameter aus Elektronendichten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Jomar Meister

aus Münchberg

eingereicht beim Fachbereich 8 - Chemie/Biologie

der Universität Siegen

Siegen, Bundesrepublik Deutschland, September 2002

1. Gutachter: Herr Prof. dr. W.H.E. Schwarz

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. B. Engelen

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2002

urn:nbn:de:hbz:467-217

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W.H.E. Schwarz fühle ich mich für meine wissenschaftliche Ausbildung zutiefst verbunden. Ich möchte meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Stellung des Themas, seine reges Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie seine immerwährende Bereitschaft zu lehrreichen Diskussionen und Anregungen.

Gleichzeitig gilt mein Dank meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. H. Poggel für seine Unterstützung bei Grafik- und Softwareproblemen.

Mein Dank gilt ebenfalls Frau Dr. J.E. Niu und den Herren Dr. P. Fuchs und Prof. Dr. B. Engelen für die Bereitstellung der verwendeten Vergleichsdaten und der untersuchten Substanz.

Meiner Mutter möchte ich für die Hilfe bei der Betreuung meines kleinen Sohnes herzlich danken.

In ganz besonderen Maße möchte ich meiner Frau Haihong für ihre verständnisvolle Unterstützung und Rücksichtnahme danken.



## Abstract

Models for describing substances, their properties and reactions are a central point in chemistry. It's helpful to describe complex relations by simple models and concepts even if they describe the observable reality only approximately. Examples are the quite successful concepts of formal charges or Bohr's atomic model. The essential point is a deeper understanding of what's going on physically and to be able to make reasonable predictions for similar problems.

The complex reality of this work is the electron density of a molecule or a crystal which can be generated by x-ray diffraction, the simple model is the wellknown atomic orbital concept with orbital parameters (occupation numbers and orientations of the valence orbitals). The electron density is complicated among others, because nature does not offer a definite way to partition the electron density into atom and orbital contributions. The aim of this work is to decompose the electron density in terms of orbital parameters (see above). Thereby one can describe the electron density (and therefore many properties) of this substance and second there results a deeper understanding of how the atoms are bonded in this system. A program modul for an existing x-ray program package (XD of the IUCr) has been written in order to extract orbital parameters from an experimental (or theoretical) data set, and then it was applied to two exemplary substances: oxalic acid dihydrate and cobalt sulfite dihemihydrat.

## Zusammenfassung

Modelle zur Beschreibung der Stoffe, ihrer Eigenschaften und Reaktionen spielen in der Chemie eine zentrale Rolle. Es ist hilfreich, einfache Modelle und Konzepte zur Beschreibung komplexer Zusammenhänge heranzuziehen bzw. zu entwickeln, auch wenn diese die physikalisch beobachtbare Wirklichkeit nur genähert beschreiben. Beispiele hierfür sind die so erfolgreichen Konzepte der Formalen Ladungen oder das des Bohrschen Atommodells. Wesentlich ist, in wie weit man einen tieferen Einblick in die Problemstellung erhält und ob man in die Lage versetzt wird, sinnvolle Vorhersagen für ähnlich gelagerte Probleme zu machen.

Die komplexe Wirklichkeit in dieser Arbeit ist die durch ein Röntgenbeugungsexperiment zugängliche Gesamtelektronendichte eines Moleküls bzw. Kristalls, die einfachen Modelle sind die dem Chemiker vertrauten Atomorbitale mit Orbitalparametern (Besetzungszahlen und Orientierung von Valenzorbitalen). Komplex ist die Gesamtelektronendichte auch deshalb, weil die Natur keinen eindeutigen Weg für deren Zerlegung in atomare und orbitale Teilbeträge vorschreibt, sondern dabei viel Freiheit lässt. Ziel dieser Arbeit ist eine Zerlegung der Gesamtelektronendichte mittels der geläufigen Orbitalparameter. Sie sollen zum einen nachträglich die Gesamtelektronendichte (und damit auch viele Eigenschaften dieses Stoffes) gut beschreiben, zum anderen einen besseren Einblick in die Bindungsverhältnisse zwischen Atomen dieses Stoffes erlauben.

Hierzu wurde für ein bestehendes Programm zur Auswertung von Röntgendaten (XD der IUCr) ein Programm-Modul entwickelt, das die Extraktion von Orbitalparametern aus den vorliegenden experimentellen (oder auch theoretischen) Daten erlaubt, und auf zwei Stoffe exemplarisch angewandt: Oxalsäure-Dihydrat und Cobaltsulfit-Dihemihydrat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Elektronendichte und Einteilchendichtematrix . . . . .	5
1.2	Chemische Struktur und Elektronendichte . . . . .	7
1.3	Problemstellung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Funktionen zur Beschreibung der Elektronendichte</b>	<b>13</b>
2.1	Kugelflächenfunktionen . . . . .	15
2.1.1	Definition der Kugelflächenfunktionen . . . . .	15
2.1.2	Normierung der reellen Kugelflächenfunktionen . . . . .	17
2.1.3	Wichtige Eigenschaften von Kugelflächenfunktionen . . . . .	18
2.2	Slaterfunktionen als Orbitalfunktionen . . . . .	20
2.2.1	Allgemeines . . . . .	20
2.2.2	Produkte . . . . .	20
2.2.3	Slater-Typ-Orbitale (STO) . . . . .	21
2.3	Gaußfunktionen als Orbitalfunktionen . . . . .	22
2.3.1	Allgemeines . . . . .	22
2.3.2	Produkte von Gaußfunktionen . . . . .	23
2.3.3	Integrale über Gaußfunktionen . . . . .	24
2.3.4	Gauß-Typ-Orbitale (GTO) . . . . .	25

2.4	Integrale über Produkte zwischen Gauß- und Slaterfunktionen an einem Zentrum . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>29</b>
3.1	Beschreibung der Methode . . . . .	29
3.1.1	Darstellung der Valenzdichte im Multipolmodell . . . . .	30
3.1.2	Zerlegung der Multipoldichte bezüglich der Winkelabhängigkeit in Atomorbitalprodukte . . . . .	32
3.1.3	Anpassung der Valenzdichte im Orbitalmodell . . . . .	38
3.2	Berechnung der Integrale . . . . .	42
3.2.1	Die 2-Index-Integrale $h_{ij}$ . . . . .	42
3.2.2	Die 4-Index-Integrale $v_{ijmn}$ . . . . .	47
3.3	Fehlerabschätzung . . . . .	49
3.3.1	XD-Programmpaket . . . . .	49
3.3.2	Probleme mit den Richtungs- und Form-Parametern bei ähnlichen Besetzungszahlen (Entartung) . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Diskussion einiger Moleküle</b>	<b>53</b>
4.1	Oxalsäure-Dihydrat $(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$ . . . . .	54
4.1.1	Kristallographische Daten . . . . .	54
4.1.2	Orbitalbesetzungen . . . . .	55
4.1.3	Winkel zwischen Orbitalen und Kernverbindungslinien . . . . .	58
4.1.4	Fehler . . . . .	60
4.1.5	Diskussion . . . . .	65
4.2	Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat $CoSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . . . . .	68
4.2.1	Kristallographische Daten . . . . .	68
4.2.2	Orbitalbesetzungen . . . . .	70
4.2.3	Winkel zwischen Orbitalen und Kernverbindungslinien . . . . .	70
4.2.4	Fehler . . . . .	73



4.2.5	Diskussion . . . . .	78
4.3	Zusammenfassende Schlußfolgerung . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Anhang</b>	<b>84</b>
5.1	Anhang A: Verwendete Symbole . . . . .	85
5.2	Anhang B: Kugelflächenfunktionen . . . . .	86
5.3	Anhang C: Produkte von reellen und auf Eins normierten Kugel- flächenfunktionen . . . . .	88
5.4	Anhang D: Repeated Integrals of the Error Functions Complement	97
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>98</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>100</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Elektronendichte und Einteilchendichtematrix

Die geometrische Kern-Anordnung (Molekülstruktur  $R$ ) und die elektronische Zustandsfunktion  $\Psi$ , insbesondere die Elektronendichtefunktion  $\rho(r)$  [ $r$  = Position eines Elektrons], gehören zu den fundamentalen mikroskopischen Beschreibungsstücken chemischer Materie [1, 2]. Meßtechnisch sind Molekül- und Kristallstruktur sowie Elektronendichteverteilung insbesondere durch Röntgenbeugung vergleichsweise leicht zugänglich. Quantenmechanisch ist allerdings die Wellenfunktion  $\Psi(x_1, \dots, x_n)$  die Grundgröße (im Falle von  $n$  Elektronen;  $x$  ist  $r$  und  $s$  = Spinrichtung), aus der alle Messgrößen theoretisch zugänglich sind. Der bisherige Erfolg,  $\Psi$  aus Messdaten zu rekonstruieren, war bescheiden [3]. Nicht einmal den wichtigen Einteilchendichteoperator  $\hat{D}(r', r'')$  kann man ohne weiteres aus der Einteilchendichte  $\rho(r) = D(r, r)$  erhalten [3, 4, 5]. Das ist zwar „im Prinzip“ möglich (Hohenberg-Kohn-Theorem [6, 7, 8]), aber konkret-numerisch nur extrem ungenau zu realisieren (siehe Zitate in [3]).

Man kann aber versuchen,  $D$  näherungsweise zu konstruieren. In niedrigster Näherungsordnung sollte  $D$  eines Moleküls oder Kristalls durch Superposition (Addition) von atomaren Dichteoperatoren erhältlich sein:

$$D_{mol}(r', r'') \approx \sum_{atom}^{mol} D_{atom}(r', r'') \quad . \quad (1.1)$$

Allerdings sind die Grundzustands-Atome in der Mehrzahl der Fälle energetisch entartet oder fast entartet, d.h. man hat es mit ganzen Ensembles von  $D_{atom}$  zu tun.

Der erste Schritt ist es also, die Einzentren-Beiträge der atomaren Ensemble-Dichteoperatoren [9, 10, 11] an die Messwerte der Elektronendichte im Kristall anzupassen. Das bedeutet, die Einelektronendichte des Kristalls durch die *Dichten* von entarteten oder quasientarteten atomaren Grundzustands-Ensembles etwa nach dem Gaußschen Prinzip [12] anzunähern. Die einfachste Näherung dazu ist die Darstellung der atomaren Dichte durch atomare Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie-Orbitale  $\varphi_i^A(r)$ :

$$\rho^{Kristall} = \sum_A \sum_{i,j}^{Atome} (\varphi_i^A d_{ij}^A \varphi_j^A) + \delta_\rho \quad . \quad (1.2)$$

Die  $d_{ij}^A$  sind die Dichteoperator-Matrixelemente des Atoms  $A$  in der Kristallumgebung und  $\delta_\rho$  ist die sogenannte chemische Deformationsdichte [2, 13, 14], die sowohl Orbital-Interferenz wie Orbital-Polarisation und Orbital-Hybridisierung umfassen kann. Die  $d$ 's geben insbesondere an, wie die Atomorbitale (AOs) der offenen Valenzschalen der Atome durch die chemischen Wechselwirkungen im Kristall

- besetzt,
- ausgerichtet und
- geformt werden.

Besetzungszahlen erhält man für  $s, p, d, f, \dots$  AOs, Ausrichtungparameter für  $p, d, f, \dots$  AOs und Formparameter für  $d, f, \dots$  AOs. In der Literatur [15, 16] wurden Zusammenhänge zwischen chemischen Bindungen und diesen AO-Parametern aufgezeigt.

Die  $d$ 's können durch Minimierung der Deformationsdichte  $\delta_\rho$  nach dem Gaußschen Prinzip der Fehlerquadratminimierung erhalten werden, wobei eine physikalisch sinnvolle und mathematisch gut handhabbare Definition der Normierung  $\|\delta_\rho\|$  auszuwählen ist:

$$\frac{\partial}{\partial d_{ij}^A} \|\delta_\rho\| = 0 \quad . \quad (1.3)$$

Gleichzeitig wird damit die Größe  $\delta_\rho(r)$  eindeutig und wohldefiniert. Bisher wurden mehr oder weniger willkürlich definierte Differenzdichten

$$\Delta\rho = \rho^{Kristall} - \sum_A^{Atome} \rho^A \quad (1.4)$$

zur chemischen Interpretation herangezogen, zum Beispiel [17], wobei man das Problem hat, daß die Dichten der freien Atome  $\rho^A$  wegen der Entartung oder Quasientartung der Grundzustände vieler Atome sowie wegen der konventionellen Auswahl verschiedener atomarer Formalladungen und Valenzzustände keineswegs eindeutig sind. Die über Gl.(1.3) eindeutig definierte Chemische Deformationsdichte (CDD)  $\delta_\rho(min)$  eignet sich dagegen sehr gut zur weiteren Einsichtnahme in starke wie schwache Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Molekülfragmenten (Gruppen) in Molekülen und Kristallen [14, 18].

## 1.2 Chemische Struktur und Elektronendichte

Die wichtigste Methode der chemischen Strukturbestimmung ist die Röntgenbeugung [13, 19]. Dabei wird nach den Maxima der Elektronendichte gesucht, die mit den Atomkernpositionen zusammenfallen (außer beim Wasserstoff wegen der fehlenden Rumpfelektronen). Die elastische Röntgenstreuintensität wird über eine Fouriertransformation durch die gesamte gemittelte Elektronendichte festgelegt. D.h. es spielen neben den Elektronendichtemaxima an den Kernorten auch

- die vergleichsweise sehr geringen Elektronendichten im "Valenzbereich" zwischen den Kernen,
- die mehr oder weniger harmonischen, mehr oder weniger gekoppelten Kernschwingungen,
- die Kristallbaufehler und
- womöglich inelastische Streueffekte, Mehrfachstreueffekte sowie Absorptionseffekte

eine Rolle.

Eine hochgenaue Strukturbestimmung mit einer Genauigkeit von 0.1 pm ist nur bei hochgenauer Tieftemperaturmessung (Helium-Kühlung) und gleichzeitiger detaillierter Bestimmung der Schwingungsverteilungen, der Kristallbausonderheiten, der Streu- und Absorptionseigenschaften und der Valenzelektronendichteverteilung möglich.

Eine gut entwickelte mathematische Technik ist die sogenannte Multipolverfeinerung. In Born-Oppenheimer-Näherung und für die ideale Kristallstruktur wird dabei die statische Einelektronendichte  $\rho(r)$  durch

$$\rho^{Kristall}(r) = \sum_A^{Atome} \rho_A^{Multipol}(R_A; r) \quad (1.5)$$

simuliert und dann unter Berücksichtigung aller genannten Effekte in die reale Streuintensität umgerechnet [13].

### 1.3 Problemstellung

Es sollen hier zwei verschiedene Methoden untersucht werden, aus den Ergebnissen einer experimentellen Multipolverfeinerung, d.h. aus den Größen  $\rho_A^{Multipol}$  der Gl. (1.5) auf die Größen  $d_{ij}$  und  $\delta_p$  der Gl. (1.2) rückzuschließen. Die Größen

$\rho_A^{Multipol}$  sollen durch das Programmpaket XD [20], das unter der Schirmherrschaft der IUCr von Mallinson und Koritsanzky entwickelt wurde, generiert und dazu weiter analysiert werden.

- **Umtransformation der Multipoldichte:**

Die erste Methode (Multipol-Zerlegung, MZ, genannt) soll sich an das Verfahren von Coppens anlehnen,  $d$ -Element-Dichten zu analysieren [21]. Die Partialwellenentwicklung der "gemessenen", d.h. aus Messungen rekonstruierten Dichte wird dabei mithilfe von Clebsch-Gordan-Koeffizienten und der Drehmatrix der quantenmechanischen Drehimpulstheorie in eine Partialwellenentwicklung für atomare Orbitalwellenfunktionen umtransformiert. Bemerkenswerterweise wurde nie daran gedacht, diese Methode für allgemeine Valenzschalen zu formulieren, insbesondere für die  $s$ - und  $p$ -Valenzschalen der Hauptgruppen-Elemente. Hier wird ein entsprechendes Programm-Modul entwickelt und auf ein Paradebeispiel der Röntgenkristallographie aus der Hauptgruppenchemie angewendet: das Oxalsäuredihydrat. Diese gut zu kristallisierende, molekulare Substanz hatte der IUCr für einen berühmten Ringversuch gedient [22] und ist auch vielfältig theoretisch untersucht worden, so von der Turiner Gruppe, die das erste allgemein zugängliche ab-initio-Bandstrukturprogramm erarbeitet hat [23]. Als zweites Beispielsystem wird ein im Haus synthetisierter asymmetrischer Übergangsmetallkomplex, Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat, d. h. eine Substanz mit Haupt- und Nebengruppen-Atomen untersucht.

- **AO-Anpassung an die Multipoldichte:**

Die zweite Analysemethodik (Orbitalmodell, ORB, genannt) verfolgt die in Siegen entwickelte Strategie, bei der die "gemessenen" Elektronendichten mittels der Einteilchen-Dichtematrizen neutraler atomarer Grundkonfigurations-Ensembles approximiert werden [9, 14, 18]. Auch hier wird ein

Programm-Modul entwickelt. Bei einem früher entwickelten Programm [18] wurde die Elektronendichte nach Gl. (1.2) unter Berücksichtigung von Schwingungen und Absorption etc. in Röntgenstreuintensitäten umgerechnet und dann die  $d_{ij}$  an die Intensitäts-Messdaten angepasst. Hier soll nun die Elektronendichte von Gl.(1.2) direkt an eine nach dem Multipolverfahren rekonstruierte Dichte  $\rho^{\text{Kristall}}$  nach Gl.(1.5) angepasst werden.

Wiederum werden Oxalsäuredihydrat und Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat mithilfe dieser Analysemethodik genauer untersucht.

Dabei ist zu beachten, dass die naive Orbitalzerlegung der Multipoldichte nicht automatisch das Pauliprinzip erfüllt, d.h. die Besetzung  $w_i$  eines Spinorbitals  $i$  der Beschränkung  $0 \leq w_i \leq 1$  unterliegt. Zum einen können experimentelle Fehler der Dichterekonstruktion zu Orbital-Besetzungen  $>2$  und  $<0$  führen. Ja sogar kann das Multipolverfeinerungsmodell zu physikalisch unsinnigen negativen Dichtewerten selbst in einzelnen Raumbereichen führen, da in den üblichen kristallographischen Programmpaketen noch keine entsprechenden Begrenzungen (Restraints) eingebaut wurden. Zum anderen führt die Zerlegung der Kristalldichte in eine Summe rein atomarer, einzentrischer Beiträge ohne quantenmechanische Interferenzterme zu Modell-Fehlern, die sich eben in unphysikalischen Atomorbitalbesetzungen des Moleküls oder Kristalls manifestieren können.

Statt also die Multipolanteile in der MZ-Methode direkt in Orbitaldichten **gemäß ihrem Einzentren-Winkelverhalten** zu zerlegen (wir beschränken uns hier der Übersichtlichkeit der Erklärung des Prinzips halber auf eine spezielle  $l$ -Unterschale eines Atoms):

$$\rho_A^{\text{Multipol}} = \sum_{m,m'} \varphi_{lm}^{MP} \cdot d_{mm'}^{MP} \cdot \varphi_{lm'}^{MP} \quad , \quad (1.6)$$

wobei die Orbitalfunktionen  $\varphi^{MP}$  den Funktionen entsprechen, die im Multipolverfeinerungsprogramm auftreten, kann man alternativ in der ORB-Methode

fordern:

$$\left\| \rho_A^{\text{Multipol}} - \sum_{m,m'} \varphi_{lm}^{AO} \cdot d_{mm'}^{\text{orb}} \cdot \varphi_{lm'}^{AO} \right\| = \text{Minimum} \quad \text{mit } d^{\text{orb}} \in [0, 2] \quad , \quad (1.7)$$

wobei die Orbitalfunktion  $\varphi^{AO}$  atomare Valenzorbitale sind. D.h. die monozentrischen Multipoldichten werden hier **gemäß ihrem radial- und Winkel-Verhalten gefittet**.

Natürlich lassen sich noch viele andere Modellzerlegungen konstruieren. Wir verweisen hier auf die vielen ganz verschiedenen, aber physikalisch ähnlichen und sinnvollen Definitionen der Ladungszerlegung eines Moleküls in 'Atome', die zu je unterschiedlichen atomaren Ladungsverteilungen und Elektronegativitätsunterschieden [24, 25] führen oder auf die „**radial- und Winkel-Anfittung**“ an die **polyzentrische Gesamtdichte** im Ortsraum oder im Impulsraum [18].

Wie jede Zerlegung ist die Zerlegung der Multipoldichte  $\rho^{\text{Krist}} = \sum \rho^A$  in der Basis der Multipolorbitale nicht naturgegeben und eindeutig. Im Multipolverfeinerungsmodell wird diese Zerlegung erst (willkürlich) festgelegt durch die Auswahl der einzentrigen, minimalen, polarisierten, allerdings  $\kappa$ -skalierbaren Dichte-Basis. Als Fragen stellen sich:

1. Wie genau sind die erhaltenen Orbitalparameter?
2. In wie weit differieren die Werte der beiden genannten Dichtefit-Modelle "MZ" und "ORB", sowie die Werte des Intensitätsfit-Modells von Mensching-Miller-Niu [18]?
3. Die Beschreibungsparameter für die Elektronendichte können aus experimentellen Daten oder durch Anpassung an die quantenchemisch berechnete Elektronendichteverteilung gewonnen werden. Wie gut stimmen die Werte dieser beiden Analysemethoden überein?



4. Lassen sich die durch die Arbeit von Niu gewonnenen Grundsätze auf die beiden in dieser Arbeit entwickelten Methoden übertragen? Das heißt, was sagen die Dichteparameter dem Chemiker?

## 2 Funktionen zur Beschreibung der Elektronendichte

Die Elektronendichte  $\rho^M$  eines Moleküls  $M$  kann in nicht gänzlich eindeutiger Weise als

$$\rho^M = \sum_A \sum_i d_i^A |\chi_i^A|^2 \quad (2.1)$$

mit den Orbitalfunktionen  $\chi_i^A$  und den Orbitalpopulationen  $d_i^A$  der am Molekül beteiligten Atome  $A$  verknüpft werden. Einerseits ist ein Satz atomarer Funktionen erst dann vollständig, wenn er auch das ganze Kontinuum umfasst; andererseits wird die Überlagerung von Orbitalsätzen mehrerer Atome an benachbarten Positionen übervollständig [26, 27]. Allerdings konvergiert ein polyzentrischer, recht beschränkter Basisansatz gut. Die hier verwendete rein quadratische „Diagonalsumme“ Gl.(2.1) ist keine physikalische Einschränkung, vielmehr wählt sie aus den unitär-äquivalenten Orbitalsätzen den „natürlichen“ aus.

Es ist effizient (und daher üblich geworden), die atomaren Orbitalfunktionen als ein Produkt einer Radialfunktion  $f(r)$  und einer Winkelfunktion  $g(\vartheta, \varphi)$  darzustellen:

$$\chi_i^A = f(i, A, r) \cdot g(i, A, \vartheta, \varphi) \quad . \quad (2.2)$$

Zur Darstellung der Radialfunktionen werden zwei verschiedene Typen von Funktions-Basen verwendet, Gauß- oder Slaterfunktionen (siehe unten). Als Winkel-

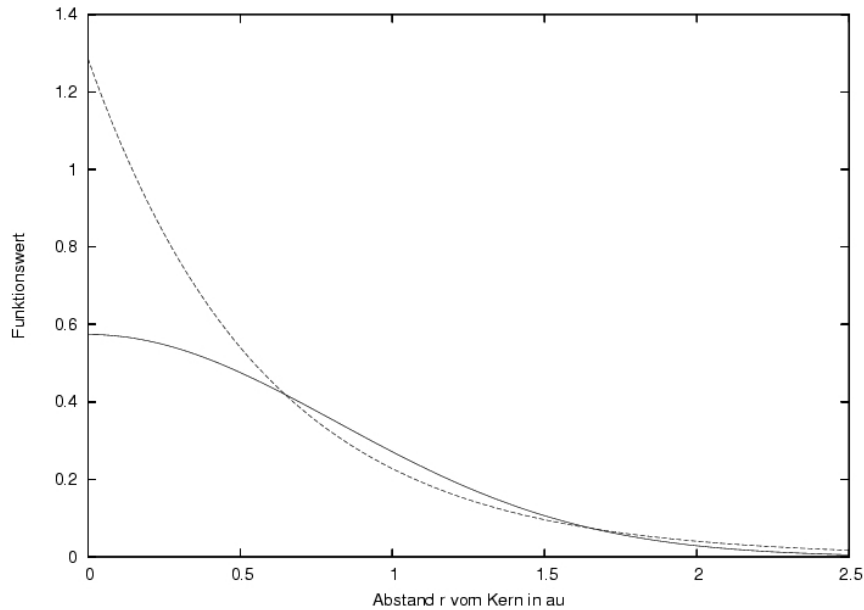


Abbildung 2.1: **Radialabhängigkeit einer normierten 1s-Slaterfunktion (gestrichelte Funktion) und einer 1s-Gaußfunktion (durchgezogene Kurve) mit  $\langle r^2 \rangle = 1$ .**

funktionen bieten sich Kugelflächenfunktionen an, welche ebenfalls weiter unten besprochen werden [26, 27].

In dieser Arbeit werden sowohl Gauß- als auch Slaterfunktionen zur Darstellung der Elektronendichte von Atomen, Molekülen und Kristallen verwendet. Slaterfunktionen werden bevorzugt im kristallographischen Bereich, so in dem XD-Programmpaket [20], benutzt, während Gaußfunktionen zur Beschreibung der Dichte in quantenchemischen Rechnungen und im Anschluß daran im hier benutzten Orbitalmodell herangezogen werden. Ihr prinzipieller Unterschied besteht in einer unterschiedlichen Radialabhängigkeit. Slaterfunktionen enthalten als wesentlichen Bestandteil den Faktor  $e^{-\zeta r}$ , Gaußfunktionen  $e^{-\alpha r^2}$ .

Die Handhabung von Gaußfunktionen bei quantenmechanischen Problemen, insbesondere wenn die einzelnen Funktionen an verschiedenen Zentren lokalisiert sind, ist deutlich einfacher als die von Slaterfunktionen (siehe unten). Gegen eine

Bevorzugung der Gaußfunktionen spricht jedoch, dass ihre Radialabhängigkeit in physikalischer Hinsicht schlecht ist (keine Spitze (cusp) am Kernort, zu schneller Abfall bei größeren Abständen vom Kern, siehe Abb. 2.1). Dagegen zeigen einzelne Slaterfunktionen (bis auf die fehlenden Knoten, wie auch bei einfachen Gaußfunktionen) bei großen Kernabständen ein qualitativ ähnliches Radialverhalten wie die echten atomaren Eigenfunktionen. Vor allem ihre asymptotischen Eigenschaften für  $r \rightarrow 0$  (Kernnähe) wie für  $r \rightarrow \infty$  (Außenbereiche) lassen sich in Übereinstimmung bringen. Diese Probleme kann man praktisch jedoch auch mit Gaußfunktionen gut lösen, indem man merklich mehr Gauß-Basisfunktionen (gegebenenfalls in Form fixierter Linearkombinationen, sogenannter Kontraktionen) verwendet.

## 2.1 Kugelflächenfunktionen

### 2.1.1 Definition der Kugelflächenfunktionen

Die Eigenfunktionen von  $\vec{l}^2$  ( $\vec{l}$  = Drehimpulsoperator) sind von der Form

$$\tilde{Y}_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi} \quad (2.3)$$

mit

$$P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad (2.4)$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad . \quad (2.5)$$

$\tilde{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$  bezeichnet man als (komplexe, unnormierte) Kugelflächenfunktion (oder auch einfache Kugelfunktion),  $P_l$  als Legendre-Polynom und  $P_l^{|m|}$  als assoziierte Legendre-Funktion. Die Indizes  $l$  und  $m$  legen die Kugelflächenfunktion (bis auf den Vorfaktor) eindeutig fest. Der Wertebereich der Indizes ist  $l, |m| \in \mathcal{N}_0$  und  $|m| \leq l$ . Für  $|m| > l$  verschwindet die assoziierte Legendre-Funktion

$P_l^{|m|}(\cos \theta)$ . In der Quantenchemie ist  $l$  der Nebenquantenzahl (oder Drehimpuls-Quantenzahl) und  $m$  der magnetischen (oder Richtungs-) Quantenzahl zugeordnet.

Die obigen Definitionen legen die hier verwendeten Vorzeichen (Phasen) fest, über die in der Literatur keine Einheitlichkeit herrscht.

In Gl.(2.3) wird ein Kugelkoordinatensystem verwendet, auf welches sich die beiden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  beziehen. Mit dem Normierungsintegral

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\tilde{Y}_l^m)(\tilde{Y}_l^{-m}) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = (N_{lm}^Y)^{-2} \quad (2.6)$$

erhält man die auf die Oberfläche einer Einheitskugel normierte komplexe Kugelflächenfunktion  $Y_l^m$

$$Y_l^m = N_{lm}^Y \tilde{Y}_l^m \quad . \quad (2.7)$$

Die komplexen Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  können zu reellen Kugelflächenfunktionen  $S_l^m(\vartheta, \varphi)$  linearkombiniert werden,

$$S_l^0 = Y_l^0 \quad ; \quad S_l^m = \frac{Y_l^m + Y_l^{-m}}{\sqrt{2}} \quad ; \quad S_l^{-m} = \frac{Y_l^m - Y_l^{-m}}{i\sqrt{2}} \quad . \quad (2.8)$$

Die alternativen reellen Kugelflächenfunktionen werden häufig zur einfacher darstellbaren Beschreibung der Winkelabhängigkeit von Orbitalfunktionen herangezogen, insbesondere bei der Abwesenheit von Magnetfeldern.

Im Anhang B finden sich in der Tab.(5.1) die Definitionen aller verwendeten Kugelflächenfunktionen, inklusive der hier benutzten Phasenkonvention.

### 2.1.2 Normierung der reellen Kugelflächenfunktionen

Werden die Kugelflächenfunktionen für *Orbital-Funktionen* benutzt, so ist ihr Normierungsfaktor  $N_{lm}^{Sorb}$  wie folgt festgelegt:

$$(N_{lm}^{Sorb})^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\tilde{S}_l^m)(\tilde{S}_l^m) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \quad (2.9)$$

$$\text{bzw.} \quad (2.10)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (S_l^m)(S_l^m) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \quad , \quad (2.11)$$

wobei  $S_l^m$  der obigen Gl.(2.8) die nach Orbital-Funktionen normierte, reelle Kugelflächenfunktion darstellt und  $\tilde{S}_l^m$  eine einfachere Funktion ohne Vorfaktor ist. Eine andere Normierung ist jedoch üblich, wenn sie, wie in der Kristallographie [13], für *Dichte-Funktionen* verwendet werden. In diesem Fall setzt man:

$$N_{lm}^{Srho} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\tilde{S}_l^m| \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \begin{cases} 1 & : l = 0 \\ 2 & : l > 0 \end{cases} . \quad (2.12)$$

Ein einfaches Beispiel soll den Unterschied verdeutlichen. Die Normierungskonstante von  $\tilde{S}_1^0$  ( $p_z$ -Funktion) ergibt sich für eine *Orbital-Funktion* zu

$$(N_{10}^{Sorb})^2 \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \quad \Rightarrow N_{10}^{Sorb} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \quad , \text{ d.h.}$$

$$p_z^{orb} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \quad ;$$

und für eine *Dichte-Funktion* zu

$$N_{10}^{Srho} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\cos \vartheta| \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 2 \quad ,$$

$$2N_{10}^{Srho} \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 2 \quad \Rightarrow N_{10}^{Srho} = \frac{1}{\pi} \quad , \text{ d.h.}$$

$$p_z^{rho} = \frac{1}{\pi} \cos \vartheta \quad .$$

Um Verwechslungen vorzubeugen, werden in dieser Arbeit nur reelle und nach Orbital-Funktionen normierte Kugelflächenfunktionen  $S_l^m$  verwendet. Wo notwendig, werden die als Dichte-Funktion normierten Kugelflächenfunktionen mit der Renormierungskonstanten  $N_{lm}^{Sre}$

$$N_{lm}^{Sre} = \frac{N_{lm}^{Srho}}{N_{lm}^{Sorh}} \quad (2.13)$$

durch Orbitalfunktionen ausgedrückt:

$$\underbrace{N_{lm}^{Srho} \tilde{S}_l^m}_{\text{normierte Dichtefunktion}} = N_{lm}^{Sre} S_l^m \quad (2.14)$$

### 2.1.3 Wichtige Eigenschaften von Kugelflächenfunktionen

#### Produkt zweier komplexer Kugelflächenfunktionen

Das Produkt zweier (oder mehrerer) komplexer Kugelflächenfunktionen läßt sich als Linearkombination von komplexen Kugelflächenfunktionen darstellen [28]:

$$Y_l^m \cdot Y_{l'}^{m'} = \sum_L C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} \cdot Y_L^M(\vartheta, \varphi) \quad . \quad (2.15)$$

Die Summe  $L$  läuft von  $|l-l'|$  bis  $|l+l'|$  mit Schrittweite von 2, und  $M = m+m'$ . Für andere Werte von  $L$  und  $M$  ist  $C$  identisch Null. Die Entwicklungskoeffizienten  $C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'}$  der Produktkugelflächenfunktionen werden als Clebsch-Gordan-Koeffizienten bezeichnet. Zu ihrer Bestimmung multipliziert man Gl.(2.15) mit  $Y_L^{-M}(\vartheta, \varphi)$  und integriert über die Variablen. Mit Gl.(2.16) erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten [28, 29].

$$C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_L^{-M}(\vartheta, \varphi) \cdot Y_l^m \cdot Y_{l'}^{m'} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \quad . \quad (2.16)$$

Ein Vertauschen der Indizes ist dabei unter Beachtung der nachstehenden Regeln möglich,

$$C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} = C_{L \ l' l}^{M \ m' m} = C_{L \ l \ l'}^{-M \ -m \ -m'} = C_{l \ l' L}^{m \ m' M} \quad \text{etc.} \quad (2.17)$$

### Produkt zweier reeller Kugelflächenfunktionen

Für reelle Kugelflächenfunktionen gilt Gl.(2.15) in ähnlicher Form. Es müssen jedoch einige Anpassungen vorgenommen werden:

1. Für  $M$  sind im reellen Fall die Werte  $\pm|m + m'|$  sowie  $\pm|m - m'|$  möglich.
2. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten werden modifiziert. Es werden hierzu 2 Fälle unterschieden:

$$G_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} = \begin{cases} C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} & \text{für } M, m \text{ oder } m' = 0 \\ \sqrt{\frac{1}{2}} C_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} & \text{für } M, m \text{ und } m' \neq 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

Unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte erhält man die Gleichung für das Produkt von reellen Kugelflächenfunktionen:

$$S_l^m \cdot S_{l'}^{m'} = \sum_L \sum_M G_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'} \cdot S_L^M(\vartheta, \varphi) \quad (2.19)$$

In Tabelle 5.2 sind alle Produkte von reellen Kugelflächenfunktionen  $S_l^m$  (mit  $l \leq 4$ ) und die mit ihnen verbundenen (modifizierten) Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $G_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'}$  aufgeführt. Für reelle Kugelflächenfunktionen wurde ein Programm zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $G_{L \ l \ l'}^{M \ m \ m'}$  erstellt.

### Orthogonalitätsbeziehung

Für das Integral über ein Produkt zweier Kugelflächenfunktionen am gleichen Zentrum, aber mit verschiedenen Indizes  $l$  und  $m$ , gilt wegen der Orthogonalität

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_l^m(\vartheta, \varphi) \cdot S_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.20)$$



## 2.2 Slaterfunktionen als Orbitalfunktionen

### 2.2.1 Allgemeines

Komplexe (noch nicht normierte) Slaterfunktionen haben die allgemeine Form:

$$\tilde{\phi}_{n\zeta lm} = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m \quad . \quad (2.21)$$

Die  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  sind die komplexen Kugelflächenfunktionen (siehe Kapitel 2.1), welche durch Bilden von Linearkombinationen zu rein reellen Kugelflächenfunktionen  $S_l^m(\vartheta, \varphi)$  kombiniert werden können. In der Quantenchemie werden meist die reellen Slaterfunktionen verwendet.

$$\phi_{n\zeta lm} = N_{n\zeta}^{SF} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_l^m \quad . \quad (2.22)$$

$N_{n\zeta}^{SF}$  ist der Normierungsfaktor. Er hängt von dem Slater-Exponenten  $\zeta$  sowie der natürlichen Zahl  $n$  (entspricht der Hauptquantenzahl) ab. Ist die Slaterfunktion auf Eins normiert, berechnet sich der Normierungsfaktor wie folgt:

$$N_{n\zeta}^{SF} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} \quad . \quad (2.23)$$

Slaterfunktionen sind wegen ihres Winkelanteils orthogonal bezüglich  $l$  und  $m$ , jedoch wegen der fehlenden radialen Knoten ( $r^{n-1} e^{-\zeta r} > 0$  für  $r > 0$ ) nicht orthogonal bezüglich  $n$ .

### 2.2.2 Produkte

Ein Produkt zweier (oder mehrere) reeller Slaterfunktionen an einem Zentrum kann als Summe von Slaterfunktionen dargestellt werden, oder:

$$\phi_{n_1 \zeta_1} \cdot \phi_{n_2 \zeta_2} = \frac{N_{n_1 \zeta_1}^{SF} \cdot N_{n_2 \zeta_2}^{SF}}{N_{n\zeta}^{SF}} \sum_{LM} G_{L l_1 l_2}^{M m_1 m_2} \phi_{n\zeta} \quad (2.24)$$

mit

$$n = n_1 + n_2 - 1 \quad , \quad (2.25)$$

$$\zeta = \zeta_1 + \zeta_2 \quad . \quad (2.26)$$

Die Summe läuft wie oben über  $L$  von  $|l - l'|$  bis  $|l + l'|$  mit der Schrittweite 2 und  $M$  kann die Werte  $\pm|m + m'|$  und  $\pm|m - m'|$  annehmen. Für alle anderen Werte von  $L$  und  $M$  wird der Clebsch-Gordan-Koeffizient  $G_L^{M m m'}$ , wie erwähnt, identisch Null.

### 2.2.3 Slater-Typ-Orbitale (STO)

Eine einzelne Slaterfunktion  $\phi$  beschreibt ein Atomorbital  $\varkappa$  nur näherungsweise richtig. Werden jeweils  $n$  Slaterfunktionen zur Beschreibung von jeweils  $n$  Rumpforbitalen und Valenzorbitalen herangezogen, so spricht man von einer *minimalen Basis*. Werden je zwei oder mehr Slaterfunktionsgruppen zur Beschreibung der Atomorbitale verwendet

$$\tilde{\varkappa}^{STO} = \sum_i \tilde{b}_i \phi_i = S_l^m \sum_i \tilde{b}_i N_{n\zeta_i}^{SF} r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} \quad , \quad (2.27)$$

so spricht man von einer split-valence basis, double-zeta basis uvam. [27]. Die nicht normierte Orbitalfunktion  $\tilde{\varkappa}^{STO}$  wird auf 1 normiert und der Normierungsfaktor mit dem Koeffizienten  $\tilde{b}_i$  und  $N_{n\zeta_i}^{SF}$  zu  $b_i$  zusammengefasst:

$$\varkappa^{STO} = S_l^m \sum_i b_i r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} \quad . \quad (2.28)$$

## 2.3 Gaußfunktionen als Orbitalfunktionen

### 2.3.1 Allgemeines

Die von Boys und von Preuß für quantenchemische Rechnungen eingeführten Gaußfunktionen (GTO Gauß Typ Orbitals) [30] haben folgende allgemeine Form:

1. kartesische

$$\varphi_{uvw} = N_{x\alpha}^{GF} x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2} \quad (2.29)$$

2. bzw. sphärische Gaußfunktionen, welche aus Linearkombinationen der kartesischen GTOs gebildet werden können:

$$\varphi_{lm} = N_{l\alpha}^{GF} r^l e^{-\alpha r^2} S_l^m \quad (2.30)$$

Formel (2.30) hat den Vorteil, daß die oben besprochenen Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen genutzt werden können.

Die in den Formeln (2.29) und (2.30) verwendeten Größen sind so zu verstehen:

- $u, v$  und  $w$  als beliebige ganze Zahlen  $\geq 0$ ;  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  und
- $\alpha$  als positive reelle Zahl (Gaußexponent).
- $S_l^m$  sind die in Kapitel 2.1 vorgestellten, für Orbitale auf Eins normierten Kugelflächenfunktionen, mit  $l$  als Drehimpulsquantenzahl und  $m$  als Richtungs-Quantenzahl.
- Die Normierungsfaktoren  $N_{x\alpha}^{GF}$  und  $N_{l\alpha}^{GF}$  normieren die Gaußfunktion auf Eins:

$$[N_{x\alpha}^{GF}]^2 \iiint_{-\infty}^{+\infty} (x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2})^2 dx dy dz = 1 \quad (2.31)$$

bzw.

$$[N_{l\alpha}^{GF}]^2 \int_0^\infty r^{2l} e^{-2\alpha r^2} \cdot r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (S_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1 \quad , \quad (2.32)$$

d.h.

$$[N_{l\alpha}^{GF}]^2 \int_0^\infty r^{2l} e^{-2\alpha r^2} \cdot r^2 dr = 1 \quad . \quad (2.33)$$

Aus Gl.(2.31) und Gl.(2.32) ergeben sich die beiden Normierungskonstanten zu:

$$N_{x\alpha}^{GF} = \sqrt{\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{2^{2(u+v+w)} \alpha^{u+v+w}}{(2u+1)!! \cdot (2v+1)!! \cdot (2w+1)!!}} \quad , \quad (2.34)$$

$$N_{l\alpha}^{GF} = \sqrt{\frac{2^{l+2} \alpha^{l+\frac{3}{2}}}{(2k+1)!! \cdot \sqrt{\pi}}} \quad . \quad (2.35)$$

## 2.3.2 Produkte von Gaußfunktionen

### Einzentrenprodukte

Ein Produkt zweier oder mehrerer Gaußfunktionen kann wieder als Summe von Gaußfunktionen dargestellt werden (siehe Gl.(2.19)).

Für Gaußfunktionen an einem Zentrum besteht eine Orthogonalitätsbeziehung, die besagt, daß Funktionen, deren Koordinatenexponenten eine ungerade Summe für mindestens eine Koordinate ( $x$ ,  $y$  oder  $z$ ) ergeben, orthogonal zueinander sind.

### Zweizentrenprodukte

Das Produkt zweier Gaußfunktionen (eine Gaußsche Ladungsverteilung) an verschiedenen Zentren  $A$  und  $A'$  läßt sich wieder durch eine Summe von Gaußfunktionen darstellen. Ein zweizentriges Produkt geht dabei in eine einzentrige Darstellung über.

### 2.3.3 Integrale über Gaußfunktionen

Aufgrund der Orthogonalitätseigenschaften von Kugelflächenfunktionen Gl.(2.20) sind Integrale über ein Produkt zweier Gaußfunktionen identisch Null, wenn die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  oder die magnetischen Quantenzahlen  $m$  bei der Gaußfunktionen nicht übereinstimmen. Da auch mehrzentrige Produkte über Gaußfunktionen sich als Summe von Gaußfunktionen an einem neuen Zentrum schreiben lassen (s.o.), müssen nur Integrale über einzentrige Gaußfunktionen berücksichtigt werden.

Integrale über kartesische Gaußfunktionen haben die Form:

$$N_{x\alpha}^{GF} \int_{-\infty}^{\infty} x^u e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} y^v e^{-\alpha y^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} z^w e^{-\alpha z^2} dz \quad ; \quad (2.36)$$

Integrale über sphärische Gaußfunktionen:

$$N_{l\alpha}^{GF} \int_0^{\infty} r^l e^{-\alpha r^2} r^2 dr \int_0^{\pi} S_l^m \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (2.37)$$

mit

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \text{und} \quad \alpha > 0 \quad l, u, v, w \in \mathcal{N}_0 \quad . \quad (2.38)$$

Der Ausdruck in Gl.(2.36) verschwindet, wenn  $u, v$  oder  $w$  ungerade ist (Integration über eine ungerade Funktion, siehe oben). Für gerades  $u, v$  und  $w$  kann das Integral umgeschrieben werden ( $v$  und  $w$  entsprechend):

$$u \text{ gerade:} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^u e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^u e^{-\alpha x^2} dx \quad . \quad (2.39)$$

Die Radialintegrale in Gl.(2.36) und in Gl.(2.37) besitzen also alle die Form:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx \quad (2.40)$$

und können mittels der Gamma-(Fakultät)-Funktion gelöst werden:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \quad \text{mit } n > -1 \quad , \quad (2.41)$$

$$\Gamma(n+1) = n \cdot \Gamma(n) = n! \quad . \quad (2.42)$$

Einige spezielle Werte der Gammafunktion:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi} \quad , \quad (2.43)$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)! = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad . \quad (2.44)$$

Zwei Spezialfälle von Gl.(2.41) sind zu unterscheiden:

1.  $n$  ist gerade ( $n = 2k$  ;  $k \in \mathcal{N}$ ), der Fall der Gl.(2.39)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2k-1)!!\sqrt{\pi}}{2^{k+1}\alpha^{\frac{2k+1}{2}}} \quad (2.45)$$

2.  $n$  ist ungerade ( $n = 2k+1$  ;  $k \in \mathcal{N}$ )

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^{2k+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{k!}{2\alpha^{k+1}} \quad (2.46)$$

### 2.3.4 Gauß-Typ-Orbitale (GTO)

Um die oben erwähnten Nachteile der Gaußfunktionen gegenüber den Slaterfunktionen zu kompensieren, werden mehrere Gaußfunktionen (man spricht an dieser Stelle von primitiven Gaußfunktionen (PGF)  $\varphi_k$ ) zu einer (noch nicht normierten) kontrahierten Gaußfunktion (CGF)  $\tilde{\varphi}_j^{CGF}$  zusammengefaßt,

$$\tilde{\varphi}_j^{CGF} = \sum_k \varphi_k \tilde{a}_{kj} \quad (2.47)$$

$$= r^l S_l^m \sum_k N_{l\alpha_k}^{GF} \tilde{a}_{kj} e^{-\alpha_k r^2} \quad . \quad (2.48)$$

Die kontrahierten Gaußfunktionen werden ebenfalls auf 1 normiert und man erhält die normierten CGF  $\varphi_j^{CGF}$ . Der dafür notwendige Normierungsfaktor wird

mit dem Produkt  $N_{l\alpha_k}^{GF} \tilde{a}_{kj}$  zu den “normierten” Kontraktions-Koeffizienten  $a_{kj}$  zusammengefaßt, so dass die normierten kontrahierten Gaußfunktionen wie folgt dargestellt werden:

$$\varphi_j^{CGF} = r^l S_l^m \sum_k a_{kj} e^{-\alpha_k r^2} \quad . \quad (2.49)$$

Mehrere kontrahierte Gaußfunktionen geben eine realistische Beschreibung des (noch nicht normierten) Orbitals  $\tilde{\chi}_i$ .

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_i^{GTO} &= \sum_j \varphi_j^{CGF} \tilde{c}_{ji} \\ &= r^l S_l^m \sum_j \tilde{c}_{ji} \sum_k a_{kj} e^{-\alpha_k r^2} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Wieder werden die Gauß-Orbital-Funktionen auf 1 normiert und man erhält die normierten Orbitalfunktionen  $\chi_i^{GF}$ . Der dafür notwendige Normierungsfaktor wird mit den Koeffizienten  $a_{kj}$  und  $\tilde{c}_{ji}$  zusammengefaßt:

$$\chi_i^{GTO} = r^l S_l^m \sum_{j'=1}^{j \cdot k} c_{j'i} e^{-\alpha_{j'} r^2} \quad (2.51)$$

Die Koeffizienten  $c_{ji}$  und die Exponenten  $\alpha_j$  werden für jedes AO im *COMMON-Block orbitale* abgespeichert.

## 2.4 Integrale über Produkte zwischen Gauß- und Slaterfunktionen an einem Zentrum

Das Integral über ein Produkt zwischen einer Gaußfunktion  $\varphi$  (Gl.(2.30)) und einer Slaterfunktion  $\phi$  (Gl.(2.22)) tritt bei der GTO-Orbital-Anfittung an STO-Multipol-Dichten auf und hat die allgemeine Form:

$$\begin{aligned}\varphi &= N_{l\alpha}^{GF} r^l e^{-\alpha r^2} S_l^m \\ \phi &= N_{n\zeta}^{SF} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{l'}^{m'} \\ \int \varphi \phi d\tau &= N_{l\alpha}^{GF} \cdot N_{n\zeta}^{SF} \cdot \underbrace{\int_0^\infty r^{l+n-1} e^{-(\zeta r + \alpha r^2)} r^2 dr}_{\text{Radial-Anteil}} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_l^m S_{l'}^{m'} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{\text{Winkel-Anteil}}\end{aligned}\quad (2.52)$$

Das Integral über den Winkel-Anteil in Gl.(2.52) entspricht der Orthogonalitätsbeziehung von Kugelflächenfunktionen Gl.(2.20) und ist somit gleich  $\delta_{ll'} \delta_{mm'}$ .

Das Integral über den Radial-Anteil hat die allgemeine Form

$$\int_0^\infty r^k e^{-(\zeta r + \alpha r^2)} dr \quad \text{mit } \alpha, \zeta > 0 \quad (2.53)$$

und kann mittels der *Repeated Integrals of the Error Functions Complement*  $\text{ri}^{(k)} \text{erfc}(t)$  (siehe Abramowitz [31] S.299) gelöst werden.  $i$  ist hierbei nicht  $\sqrt{-1}$ , sondern gehört zum Namen der Funktion. Der hochgestellte Index  $k$  gibt den Grad der Funktion an. In der üblichen Literatur wird oft die Schreibweise  $i^{(k)} \text{erfc}(t)$  verwendet,

$$\text{ri}^{(k)} \text{erfc}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_t^\infty \frac{(r-t)^k}{k!} e^{-r^2} dr \quad \text{mit } k \in \mathcal{N} \quad . \quad (2.54)$$

Weitere Informationen zu *Repeated Integrals of the Error Funktionen Complement* finden sich im Anhang D.



Um das Integral Gl.(2.53) zu lösen, wird in einem ersten Schritt die Exponentialfunktion so umgeformt, dass sie als Produkt einer Konstanten  $e^{\frac{\zeta^2}{4\alpha}}$  und einer Gauß-artigen Funktion geschrieben werden kann:

$$e^{-(\zeta r + \alpha r^2)} = e^{-\alpha \left( r^2 + \frac{\zeta}{\alpha} r + \left( \frac{\zeta}{2\alpha} \right)^2 - \left( \frac{\zeta}{2\alpha} \right)^2 \right)} \quad , \quad (2.55)$$

$$= e^{-\alpha \left( r + \frac{\zeta}{2\alpha} \right)^2} \cdot e^{\frac{\zeta^2}{4\alpha}} \quad . \quad (2.56)$$

Einsetzen in Gl.(2.53) ergibt:

$$\int_0^{\infty} r^k e^{-(\zeta r + \alpha r^2)} dr = e^{\frac{\zeta^2}{4\alpha}} \int_0^{\infty} r^k e^{-\alpha \left( r + \frac{\zeta}{2\alpha} \right)^2} dr \quad . \quad (2.57)$$

Die Substitution  $z^2 = \alpha \left( r + \frac{\zeta}{2\alpha} \right)^2$  ergibt dann ein Integral der Form Gl.(2.54):

$$t = \frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}} \quad , \quad (2.58)$$

$$z = \sqrt{\alpha} r + t \quad \Rightarrow \quad r = \frac{z - t}{\sqrt{\alpha}} \quad . \quad (2.59)$$

Somit ist

$$\int_0^{\infty} r^k e^{-(\alpha r^2 + \zeta r)} dr = \frac{e^{\frac{\zeta^2}{4\alpha}}}{\alpha^{\frac{k+1}{2}}} \int_t^{\infty} (z - t)^k e^{-z^2} dz \quad , \quad (2.60)$$

$$= \frac{k! \sqrt{\pi} e^{\frac{\zeta^2}{4\alpha}}}{2\alpha^{\frac{k+1}{2}}} \text{ri}^{(k)}\text{erfc}(t) \quad . \quad (2.61)$$

Die Werte für  $i^{(k)}\text{erfc}(t)$  werden in einer separaten Fortran-Routine berechnet (siehe Anhang), so daß alle Werte auf der rechten Seite von Gl.(2.61) bekannt sind und so das Integral über ein Produkt einer Gaußfunktion mit einer Slaterfunktion an einem Zentrum berechnet werden kann.

# 3 Theorie

## 3.1 Beschreibung der Methode

Ziel der Rechnung ist es, das Quadrat der Differenz zwischen der aus experimentellen Daten rekonstruierten Elektronendichte  $\rho^{exp}$  und einer Orbital-Modell-Elektronendichte  $\rho^{Modell}$  zu minimieren:

$$|(\rho^{exp} - \rho^{Modell})^2| = \min \quad . \quad (3.1)$$

Die sogenannte experimentelle Röntgen-Elektronendichte  $\rho^{exp}$  ist das Ergebnis einer Multipolverfeinerung gemessener Intensitäten eines Röntgenbeugungsexperimentes:  $\rho^{Multipol}$ . Es ist zweckmäßig, sie in einen *Core*-Anteil  $\rho_c$  und einen *Valenz*-Anteil  $\rho_m$  (m steht für Multipolmodell) aller einzelnen atomaren Zentren  $A$  in einer Kristalleinheitszelle aufzuteilen:

$$\rho^{exp} = \rho^{Multipol} = \sum_A (\rho_c^A + \rho_m^A) \quad . \quad (3.2)$$

Die Summation über alle Zellen des Kristalls wurde in Gl.(3.2) nicht ausdrücklich hingeschrieben.

Eine Orbital-Modell-Elektronendichte kann durch die Orbitaldichten der einzelnen Atome dargestellt werden. Hier können die Besetzungszahlen der Orbitale sowie deren Orientierungsparameter zur Minimierung von (3.1) variiert werden:

$$\rho^{Modell} = \sum_A (\rho_c^A + \rho_v^A) \quad . \quad (3.3)$$

Hier steht  $v$  für Valenzorbitale. Wie aus (3.2) und (3.3) zu erkennen ist, soll in beiden Beschreibungen der Elektronendichte die Dichte der Atomrümpfe ( $\rho_c$ ) übereinstimmen. Einsetzen der beiden Gleichungen in Gl.(3.1) ergibt dann:

$$|(\rho^{exp} - \rho^{Modell})^2| = \left| \sum_A \sum_{A'} \rho_m^A \rho_m^{A'} - 2\rho_v^A \rho_m^A + \rho_v^A \rho_v^{A'} \right| . \quad (3.4)$$

Der erste Summand in (3.4) ist konstant, da er nur Beiträge der Multipolverfeinerung in sich vereinigt. Die letzten beiden Summanden variieren je nach Darstellung der Elektronendichte im Orbitalmodell. In dieser Arbeit werden zunächst die Überlappungsbeiträge der Elektronendichten an verschiedenen Zentren (Atomen) nicht berücksichtigt, so dass sich Gl.(3.4) zu

$$|(\rho^{exp} - \rho^{Modell})^2| \approx \left| \sum_A \left( (\rho_m^A)^2 - 2\rho_v^A \rho_m^A + (\rho_v^A)^2 \right) \right| \quad (3.5)$$

vereinfacht. Da nun nicht mehr zwischen den Atom  $A$  und  $A'$  unterschieden werden muss, wird im weiteren auf den Index für das Atom verzichtet. Man erhält das Minimum in Gl. (3.1), indem man für jedes atomare Zentrum  $A$  der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur die Größen  $\left| (\rho_v^A)^2 - 2\rho_v^A \rho_m^A \right|$  einzeln minimiert:

$$\delta_v \left| (\rho_v^A)^2 - 2\rho_v^A \rho_m^A \right| = 0 \quad , \text{ alle } A \text{ und } v \quad . \quad (3.6)$$

### 3.1.1 Darstellung der Valenzdichte im Multipolmodell

Die Valenzdichte wird in zwei Anteile aufgespalten, einen sphärischen und einen asphärischen:

$$\rho_m = \pi_v(\kappa_0 r) + \sum_{l=1}^4 R_l(\kappa_l r) \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m \quad . \quad (3.7)$$

In dem XD-Programmpaket wird das Multipolmodell zur Beschreibung der experimentellen Elektronendichte herangezogen. Neben den Multipolgewichten  $p_{lm}$  können dort die verwendeten atomaren Radialfunktionen durch den Parameter  $\kappa$

individuell an die molekulare Elektronendichteverteilung angepasst werden. Hierbei wird  $r$  mit  $\kappa$  skaliert, d.h. der Exponent der Slaterfunktion  $\zeta$  mit  $\kappa$  multipliziert. Gl.(2.22) bzw. Gl.(2.28) wird modifiziert zu:

$$\chi^{STO} = S_l^m \sum_i b_i (\kappa r)^{n-1} e^{-\kappa_l \zeta_i r} \cdot \kappa^{\frac{3}{2}} \quad , \quad (3.8)$$

$$= S_l^m \sum_i b_i r^{n-1} e^{-\beta_{li} r} \cdot \kappa^{n+\frac{1}{2}} \quad . \quad (3.9)$$

XD stellt für jede Atomsorte für jede Nebenquantenzahl  $l$  einen  $\kappa$ -Parameter zur Verfügung. Damit auch im weiteren die Gleichungen übersichtlich gestaltet werden können, wurde das Produkt  $\kappa_l \zeta_i$  zu  $\beta_{li}$  zusammengefasst.

### Sphärischer Anteil der Valenzdichte

$\pi_v(\kappa_0 r)$  ist die sphärische Valenzelektronendichte des Atoms mit  $p_v$  Valenzelektronen:

$$p_v = \sum_i^{valenz} d_i = \sum_l (2l+1) d_l \quad . \quad (3.10)$$

Dabei ist  $d_i$  die Besetzungszahl eines einzelnen Valenzorbitals  $i$  und  $d_l$  die mittlere Besetzungszahl einer  $l$ -Unterschale. Setzt man für AOs zur gleichen Nebenquantenzahl  $l$  alle Besetzungszahlen  $d_i$  gleich, d.h. unabhängig von der Richtungsquantenzahl  $m$ , so ergibt sich eine sphärische Dichte:

$$\pi_v(\kappa_0 r) = \sum_i^{valenz} d_i \cdot [\chi_i(\kappa_0 r)]^2 \quad , \quad (3.11)$$

mit den Orbitalpopulationen  $d_i$  für die besetzten Valenz-AOs  $\chi_i$ . In der Multipolzerlegung im XD Programmpaket werden Slaterfunktionen zur Beschreibung der Atomorbitale herangezogen (siehe Kapitel 2.2.3):

$$\chi_i^{STO} = S_{l_i}^{m_i} \sum_k b_{ki} r^{n_k-1} e^{-\beta_{li} k r} \quad . \quad (3.12)$$

Für eine sphärische Dichte läßt sich Gl. (3.11) daher auch zu

$$\begin{aligned} \pi_v(\kappa_0 r) &= d_s \cdot (\chi_s)^2 + d_p \cdot \sum_{m=-1}^1 (\chi_{p_m})^2 + d_d \cdot \sum_{m=-2}^2 (\chi_{d_m})^2 \\ \pi_v(\kappa_0 r) &= \frac{S_0^0 \kappa_0^3}{\sqrt{4\pi}} \sum_l^{valenz} (2l+1) d_l \cdot \sum_{k k'} b_{kl} b_{k'l} (\kappa_0 r)^{(n_k+n_{k'}-2)} e^{-(\beta_{lk}+\beta_{lk'}) r} \end{aligned} \quad (3.13)$$

umformen, wobei  $d_l$  (d.h.  $d_s$ ,  $d_p$  und  $d_d$ ) die mittlere Besetzung eines der AOs zur Drehimpulsquantenzahl  $l$  ist.

### Asphärischer Anteil der Valenzdichte

Der zweite Summand in Gl.(3.7) ist die durch die Multipolfunktionen beschriebene, asphärische Valenzdeformationsdichte. Sie fügt der Valenzdichte keine zusätzlichen Elektronen hinzu, sondern beschreibt die Abweichung der Valenzdichte von einer sphärischen Verteilung der Valenzelektronen, in Form von dipolaren ( $l = 1$ ), quadrupolaren ( $l = 2$ ), octopolaren ( $l = 3$ ) und hexadecapolaren ( $l = 4$ ) Beiträgen:

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^4 R_l(\kappa_l r) \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m &= \sum_{l=1}^4 \phi_{n_l \beta_l} \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m \\ &= \sum_{l=1}^4 N_{n_l \beta_l}^{SF} (\kappa_l r)^{(n_l-1)} e^{-\beta_l r} \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m \quad . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Normierungsfaktoren  $N_{lm}^{Sre}$  in Gl.(3.14) berücksichtigen den Unterschied von Wellen- und Dichtefunktionen bezüglich ihrer Normierung in der Weise, daß alle Kugelflächenfunktionen wie Wellenfunktionen auf Eins normiert sind.

### 3.1.2 Zerlegung der Multipoldichte bezüglich der Winkelabhängigkeit in Atomorbitalprodukte

Die Elektronendichteverteilung von Molekülen und Kristallen (oder allgemeiner von Atomansammlungen) kann durch die deformierten atomaren Valenz-

schalen der freien Atome sowie der für Zweizentrenbindungen charakteristischen Zweizentren-Beiträgen und der für Dreizentrenbindungen (Dreiringe, Bor-Verbindungen) typischen Dreizentren-Beiträgen usf. beschrieben werden. Im Gegensatz dazu simuliert man die Elektronendichteverteilung im Multipolmodell durch Überlagerung von atomorientierten Einzentrenbeiträgen. Diese modellhafte Dichterlegung kann man zu Atomorbital-Dichten in Beziehung setzen:

$$\rho_v^A = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^{+l} p_l^m N_{lm}^{Sre} S_l^m \phi_l(r) \quad (3.15)$$

$$= \sum_{l'=0}^2 \sum_{l''=0}^2 \sum_{m'=-l'}^{+l'} \sum_{m''=-l''}^{+l''} d_{l'l''m'm''} S_{l'}^{m'} S_{l''}^{m''} \varphi_{l'}(r) \varphi_{l''}(r) \quad . \quad (3.16)$$

Eine solche Gleichsetzung ist etwas problematisch, da die Radialfunktionen in Gl.(3.15) und Gl.(3.16) ein unterschiedliches Radialverhalten aufweisen; z.B. sollten  $3d\ t_{2g}$ -Orbitale von oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen ausgedehnter sein als die antibindenden  $3d\ e_g$ -Orbitale (oder  $p_\pi$ -AOs ausgedehnter als  $p_\sigma$ -AOs). Diesen Unterschieden wird weder in der rekonstruierten experimentellen Dichte der Gl.(3.15) noch in dem Orbitalmodell von Gl.(3.16) Rechnung getragen. Insbesondere liefern die experimentellen Daten eines Röntgenbeugungsexperiments für die Zerlegung nach Gl.(3.15) häufig nur eine einzelne Radialfunktion  $\phi_l(r)$  und nur einen einzigen  $\kappa$ -Parameter für die verschiedenen  $l$ -,  $m$ -Werte. Desweiteren differieren die Multipol-Dichte- $\phi_l(r)$ -Funktionen von ihren entsprechenden Orbital-Dichte- $\varphi_{l'}(r)\varphi_{l''}(r)$ -Funktionen etwas.

Im Falle reiner  $d$ -Schalen hatten Holladay, Leung und Coppens [32] vorgeschlagen, die Radialfunktionen als genährt gleich anzunehmen. Bei Annahme gleichen Radialverhaltens kann nicht zwischen  $s$ -Dichte und sphärisch gemittelter  $p$ - bzw.  $d$ -Dichte unterschieden werden. Dazu müßte man experimentell zwischen ihnen diskriminieren können und zwei Monopoldichten bzw. auch noch zusätzlich fünf Quadropoldichten mit zwei verschiedenen  $\phi_l(r)$ -Funktionen oder zwei verschiedene  $\kappa_l^m$ -Parameter-Sätze anfitzen, was die experimentellen Daten i.A. nicht ermöglichen. Daher muss man zur Abhilfe nährungsweis von doppel-

Tabelle 3.1: **Parameteranzahl im Orbital- und im Multipolmodell**

Orbital-Schalen	◇	korrespondierende Multipole ( $p_l^m$ -Parameter)		
s	1	1 Monopol		
p	6	1 Monopol	5 Quadropole	
d	15	1 Monopol	5 Quadropole	9 Hexadecapole
sp	10	1 Monopol	3 Dipole	5 Quadropole
sd	21	1 Monopol	5 Quadropole	9 Hexadecapole

◇ Anzahl der zu bestimmenden  $d$ -Parameter

ter  $s$ -Besetzung (bei  $p$ -Elementen) oder fehlender  $s$ -Besetzung (bei  $d$ -Elementen) ausgehen.

Wenn man den Ansatz von Hollady, Leung und Coppens verallgemeinert, die Gl.(3.15) und Gl.(3.16) mit  $S_l^{-m}$  multipliziert und über die Winkel integriert, erhält man:

$$p_l^m N_{lm}^{Sre} = \sum_{l' l''} \sum_{m' m''} d_{l' l'' m' m''} G_{l' l''}^{m m' m''} \quad . \quad (3.17)$$

Die linke Seite besteht aus einem Monopol-, drei Dipol-, fünf Quadropol-, sieben Oktupol- und neun Hexadekapol-Termen. Die verschiedenen Zahlen von  $d$ -Orbitalparametern, die bei gegebener Art von offenen  $s$ -,  $p$ - oder  $d$ -Valenzschalen den entsprechenden Multipoldichteparametern zugeordnet werden können, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Gl.(3.17) stellt ein lineares Gleichungssystem zwischen den Multipolgewichten  $\vec{p}$  (welche hier in einem Vektor angeordnet sind) und den Koeffizienten der Orbitaldichtematrix  $\vec{d}$  (ebenfalls in einem entsprechenden Vektor gesammelt) dar. Durch Inversion der renormierten Matrix der modifizierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $\mathcal{G}$  erhält man die Gleichung

$$\vec{d} = \mathcal{G}^{-1} \vec{p} \quad , \quad (3.18)$$

die die Orbitaldichtematrix aus den Multipolgewichten erzeugt. In den nachfol-

genden Formeln wird die in dieser Arbeit benutzte Reihenfolge der Multipolgewichte in  $\vec{p}$  und die der verschiedenen Orbitalprodukte in  $\vec{d}$  für die verschiedenen Fälle angegeben.

1. Multipolgewichte in  $\vec{p}$  und Orbitalprodukte in  $\vec{d}$  für den Fall einer offenen  $p$ -Schale

$$\vec{p} = \left( p_0^0 \quad p_2^0 \quad p_2^1 \quad p_2^{-1} \quad p_2^2 \quad p_2^{-2} \right) \quad (3.19)$$

$$\vec{d} = \left( p_z^2 \quad p_x^2 \quad p_y^2 \quad p_x p_z \quad p_y p_z \quad p_x p_y \right) \quad (3.20)$$

2. Multipolgewichte in  $\vec{p}$  und Orbitalprodukte in  $\vec{d}$  für den Fall einer offenen  $d$ -Schale

$$\vec{p} = \left( p_0^0 \right) \quad (3.21)$$

$$p_2^0 \quad p_2^1 \quad p_2^{-1} \quad p_2^2 \quad p_2^{-2}$$

$$p_4^0 \quad p_4^1 \quad p_4^{-1} \quad p_4^2 \quad p_4^{-2} \quad p_4^3 \quad p_4^{-3} \quad p_4^4 \quad p_4^{-4} \quad )$$

$$\vec{d} = \left( d_{z^2}^2 \quad d_{xz}^2 \quad d_{yz}^2 \quad d_{x^2-y^2}^2 \quad d_{xy}^2 \right) \quad (3.22)$$

$$d_{z^2} d_{xz} \quad d_{z^2} d_{yz} \quad d_{z^2} d_{x^2-y^2} \quad d_{z^2} d_{xy}$$

$$d_{xz} d_{yz} \quad d_{xz} d_{x^2-y^2} \quad d_{xz} d_{xy}$$

$$d_{yz} d_{x^2-y^2} \quad d_{yz} d_{xy}$$

$$d_{x^2-y^2} d_{xy} \quad )$$

Die  $6 \times 6$  Matrix für die  $p$ -Schalen findet sich in der Tabelle 3.2. Die  $15 \times 15$  Matrix für die  $d$ -Schalen musste aus Platzgründen in drei Teile aufgeteilt werden. Tabelle 3.3 enthält die quadratischen Terme der  $d$ -Funktionen, die Tabellen 3.4 und 3.5 die Mischterme aus zwei verschiedenen  $d$ -Funktionen. Die Transformation für den  $d$ -Schalen-Fall findet sich ebenfalls bei Holladay et al [32] und in [13], dort jedoch ohne die zugehörigen Renormierungskonstanten für die unterschiedliche Normierung für Orbital- und Dichtefunktion.



Tabelle 3.2: Transformation für den Fall einer offenen p-Schale

$$\mathcal{G}^{-1} = \left( \begin{array}{c|cccccc} 6 \times 6 & p_0^0 & p_2^0 & p_2^1 & p_2^{-1} & p_2^2 & p_2^{-2} \\ \hline (p_x)^2 & \frac{1}{3} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & \frac{\pi}{2} & 0 \\ (p_y)^2 & \frac{1}{3} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & -\frac{\pi}{2} & 0 \\ (p_z)^2 & \frac{1}{3} & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x p_z & 0 & 0 & \pi & 0 & 0 & 0 \\ p_y p_z & 0 & 0 & 0 & \pi & 0 & 0 \\ p_x p_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi \end{array} \right)$$

Tabelle 3.3: Transformation für den Fall einer offenen d-Schale

- Quadratische Terme (1. Teil) -

$$\left( \begin{array}{c|cccccc} 15 \times 15 & p_0^0 & p_2^0 & p_2^2 & p_4^0 & p_4^2 & p_4^4 \\ \hline (d_{z^2})^2 & 1 & \frac{10}{21\sqrt{3}} & 0 & \frac{9}{112a} & 0 & 0 \\ (d_{xz})^2 & 1 & \frac{10}{42\sqrt{3}} & \frac{5}{7\pi} & -\frac{3}{56a} & \frac{68\sqrt{7}+98}{343\pi} & 0 \\ (d_{yz})^2 & 1 & \frac{10}{42\sqrt{3}} & -\frac{5}{7\pi} & -\frac{3}{56a} & -\frac{68\sqrt{7}+98}{343\pi} & 0 \\ (d_{x^2-y^2})^2 & 1 & -\frac{10}{21\sqrt{3}} & 0 & \frac{3}{224a} & 0 & \frac{1}{\pi} \\ (d_{xy})^2 & 1 & -\frac{10}{21\sqrt{3}} & 0 & \frac{3}{224a} & 0 & -\frac{1}{\pi} \end{array} \right)$$

Tabelle 3.4: Transformation für den Fall offener d-Schale

- Mischterme (2. Teil) -

$$\left( \begin{array}{c|cccccccc} 15 \times 15 & p_2^1 & p_2^{-1} & p_2^2 & p_2^{-2} & p_4^1 & p_4^{-1} & p_4^2 & p_4^{-2} \\ \hline d_{z^2} d_{xz} & \frac{10}{42\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{128\sqrt{21}-49\sqrt{3}}{686\pi} & 0 & 0 & 0 \\ d_{z^2} d_{yz} & 0 & \frac{10}{42\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{128\sqrt{21}-49\sqrt{3}}{686\pi} & 0 & 0 \\ d_{z^2} d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & \frac{-10}{42\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{34\sqrt{21}+49\sqrt{3}}{343\pi} & 0 \\ d_{z^2} d_{xy} & 0 & 0 & 0 & \frac{-10}{42\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{34\sqrt{21}+49\sqrt{3}}{343\pi} \\ d_{xz} d_{yz} & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{7\pi} & 0 & 0 & 0 & \frac{68\sqrt{7}+98}{343\pi} \end{array} \right)$$

Tabelle 3.5: Transformation für den Fall offener d-Schale

- Mischterme (3. Teil) -

15 × 15	$p_2^1$	$p_2^{-1}$	$p_4^1$	$p_4^{-1}$	$p_4^3$	$p_4^{-3}$	$p_4^{-4}$
$d_{xz}d_{x^2-y^2}$	$\frac{15}{21\pi}$	0	$\frac{-128\sqrt{7}+49}{1372\pi}$	0	$\frac{\sqrt{63}}{\sqrt{112\pi}}$	0	0
$d_{xz}d_{xy}$	0	$\frac{15}{21\pi}$	0	$\frac{-128\sqrt{7}+49}{1372\pi}$	0	$\frac{\sqrt{63}}{\sqrt{112\pi}}$	0
$d_{yz}d_{x^2-y^2}$	0	$\frac{-15}{21\pi}$	0	$\frac{128\sqrt{7}-49}{1372\pi}$	0	$\frac{\sqrt{63}}{\sqrt{112\pi}}$	0
$d_{yz}d_{xy}$	$\frac{15}{21\pi}$	0	$\frac{-128\sqrt{7}+49}{1372\pi}$	0	$\frac{-\sqrt{63}}{\sqrt{112\pi}}$	0	0
$d_{x^2-y^2}d_{xy}$	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\pi}$

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Dichteoperatoren sind die Atomorbitale und deren Besetzungszahlen in der untersuchten Verbindung. Wegen den oben erwähnten Vereinfachungen sollte man besser von Pseudo-Orbitalen sprechen, da nur die Winkelfaktoren mathematisch sauber durch die Multipolzerlegung bestimmt wurden.

Im Falle von  $p$ -Orbitalen stellt der Eigenvektor direkt die Richtung einer reellen  $p$ -Hantel im Raum dar. Im Falle von  $d$ -Orbitalen kann jedes reelle  $d$ -Orbital in einem geeignet gelegten Kartesischen Koordinatensystem in der Form

$$q \left( \eta \cdot z^2 - \frac{\eta + a}{2} \cdot x^2 - \frac{\eta - a}{2} \cdot y^2 \right) \cdot \phi(r) \quad (3.23)$$

dargestellt werden. Dabei ist  $q \in [0, 2]$  die  $d$ -Orbital-Besetzung,

Jedes der  $d$ -AO kann also durch sein Hauptachsenkreuz dargestellt werden, d.h. durch seine Ausrichtung im Raum (etwa durch 3 Eulerwinkel) sowie durch die Form (2 Formparameter, etwa  $\eta$  und  $a$ ). Um eine Dartstellung von Gl.(3.23) zu erhalten, wird aus dem 5-Koeffizienten-Vektor eines jeden  $d$ -Orbitals die symmetrische  $3 \times 3$  Matrix

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} + d_{x^2-y^2} & d_{xy} & d_{xz} \\ d_{xy} & -\frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} - d_{x^2-y^2} & d_{yz} \\ d_{xz} & d_{yz} & \frac{2}{\sqrt{3}}d_{z^2} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

aufgebaut und diagonalisiert. Sind die 3 Eigenwerte dieser Matrix  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_3$  mit

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3 \quad \text{und} \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0 \quad , \quad (3.25)$$

dann ist

$$\text{Wenn } \varepsilon_1 - \varepsilon_2 > \varepsilon_2 - \varepsilon_3: \quad \eta = \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2} \quad \text{und} \quad a = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \quad (3.26)$$

$$\text{Wenn } \varepsilon_1 - \varepsilon_2 < \varepsilon_2 - \varepsilon_3: \quad \eta = \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \quad \text{und} \quad a = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3.27)$$

Positives  $\eta$  bedeutet zigarrenförmige, prolate Dichte, negatives  $\eta$  diskusförmige, oblate Dichte.  $a$  gibt die Asymmetrie der  $d$ -AO-Funktionen um die Symmetrieachse an,  $a = 0$  bei AOs vom  $d_{z^2}$ -Typ und  $a = 1$  bei AOs vom  $d_{x^2-y^2}$ -Typ.

Im Fall von  $p$ -AOs entsprechen die Hauptachsen der  $d$ -Quadrupoldichte den drei  $p$ -Funktionen des Atoms. Die Schalen-Parameter  $\eta$  und  $a$  sagen dann etwas über die asymmetrische Besetzung der  $p$ -Schale aus.

### 3.1.3 Anpassung der Valenzdichte im Orbitalmodell

Die Valenzelektronendichte im Orbitalmodell läßt sich allgemein darstellen durch

$$\rho_v = sp (\chi \mathcal{U} \cdot \mathcal{P} \cdot \mathcal{U}^\dagger \chi^\dagger) \quad (3.28)$$

mit den Gaußorbitalen  $\chi$  von Gl.(2.51), mit  $\mathcal{P}$  als Valenzdichtematrix in Diagonalform mit Diagonalelementen  $w_k$  und der unitären Matrix  $\mathcal{U}$ , welche die Orientierungsparameter (und Formparameter) der Orbitale an Atom  $A$  beinhaltet und die Dichtematrix auf Diagonalform transformiert:

$$\rho_v = \sum_{ij} \sum_k u_{ik} w_k u_{jk} \chi_i \chi_j = \sum_k w_k (\varkappa_k)^2 \quad . \quad (3.29)$$

Somit läßt sich die Valenzdichte durch die Orbitalbesetzungszahlen  $w_k$  für die (optimal) gedrehten (und geformten) Orbitale  $\varkappa_k$  beschreiben. Diese werden in

einer Basis von Gaußfunktionen  $\chi$  dargestellt.

Nach Einsetzen von Gl.(3.29) in Gl.(3.4) und Integrieren über den gesamten Raum kann man für jedes Atom die quadrierte und integrierte chemische Dichtenzichte  $I$  schreiben als:

$$I = \int |(\rho^{exp} - \rho^{Modell})^2 d\tau \quad , \quad (3.30)$$

$$= \int (\rho_m)^2 d\tau - 2 \sum_{ijk} u_{ik} w_k u_{jk} \underbrace{\int \chi_i \rho_m \chi_j d\tau}_{h_{ij}} + \sum_{ijk mnl} u_{ik} w_k u_{jk} u_{ml} w_l u_{nl} \underbrace{\int \chi_i \chi_j \chi_m \chi_n d\tau}_{v_{ijmn}} \quad . \quad (3.31)$$

Keines der Integrale in Gl.(3.31) enthält Variationsparameter und sie können daher vor der eigentlichen iterativen Bestimmung der  $u$  und  $w$  berechnet werden.

Mit den nachstehenden Abkürzungen für jedes einzelne Atom A

$$H_{IJ} = \sum_{ij} u_{iI} u_{jJ} h_{ij} \quad , \quad (3.32)$$

$$H_K = H_{KK} \quad , \quad (3.33)$$

$$V_{IJMN} = \sum_{ij} \sum_{mn} u_{iI} u_{jJ} u_{mM} u_{nN} v_{ijmn} \quad , \quad (3.34)$$

$$J_{KL} = V_{KKLL} \quad , \quad (3.35)$$

vereinfacht sich Gl.(3.31) zu

$$I = \int (\rho_m)^2 d\tau - 2 \sum_K H_K w_K + \sum_{K L} w_K J_{KL} w_L \quad . \quad (3.36)$$

Die  $H$ 's und  $V$ 's sind Zwei- bzw. Vier-Indexintegrale in der Basis der transformierten Atom-Valenzorbitale. Es sind alles Integrale vom sogenannten Dichte-Überlapp-Typ.  $I$  hat die gleiche Form wie ein MCSCF-Energieausdruck, wobei die Besetzungszahlen  $w$  hier anstatt der Konfigurationsmischungsgewichte auftreten.

$I$  soll nun bezüglich der Besetzungszahlen  $w_k$  und der Orientierungsparameter  $u_{ik}$  minimiert werden. Dabei unterliegen die Besetzungszahlen noch Nebenbedingungen. So soll z.B. die Summe aller Besetzungszahlen der Elementarzelle, eines Molekülteils oder eines Moleküls in der Zelle, konstant sein (Ladungserhaltung) oder Besetzungszahlen sollen aus Symmetriegründen gleich sein. Es gibt also  $\nu$  verschiedene lineare *Constraints*.

$$\sum_{Ak} w_k^A \lambda_{k\nu}^A = Q_\nu \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (3.37)$$

Zusätzliche *Restrictions* sorgen dafür, dass die Besetzungszahlen innerhalb des Wertebereichs von 0 bis 2 liegen oder dass sich z.B. in einer p-Schale nicht mehr als sechs Elektronen befinden.

Die *Constraints* (die von Problem zu Problem unterschiedlich sein können) lassen sich gut durch *Lagrange-Multiplikatoren*  $\epsilon_\nu$  in die Minimierung einfügen.

Zur Minimierung von  $I$  eignet sich das Verfahren von *Gauß-Newton* bzw. von *Newton-Raphson*. Zuerst wird jedoch die unitäre Matrix  $\mathcal{U}$  durch eine antihermitesche Matrix  $\mathcal{X}$  ausgedrückt:

$$\mathcal{U} = {}_0\mathcal{U} e^{\mathcal{X}} \approx {}_0\mathcal{U} \left( 1 + \Delta\mathcal{X} + \frac{(\Delta\mathcal{X})^2}{2} \right) \quad (3.38)$$

oder alternativ

$$\mathcal{U} = {}_0\mathcal{U} \frac{1 + \frac{\mathcal{X}}{2}}{1 - \frac{\mathcal{X}}{2}} \approx {}_0\mathcal{U} \left( 1 + \Delta\mathcal{X} + \frac{(\Delta\mathcal{X})^2}{2} \right) \quad , \quad (3.39)$$

wobei  ${}_0\mathcal{U}$  eine Start- oder voriterierte Transformationsmatrix ist.  $I$  wird nun in einer Taylor-Reihe bis erster oder zweiter Ordnung in den Besetzungszahlen  $w_k$  und den Orientierungsparametern  $x_{ij}$  um deren Startwerte ( ${}_0w_k$  und  ${}_0x_{ij}$ ) entwickelt:

$$\begin{aligned} I = {}_0I + \sum_k \frac{\partial_0 I}{\partial w_k} \Delta w_k + \sum_{ij} \frac{\partial_0 I}{\partial x_{ij}} \Delta x_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij\ mn} \frac{\partial_0^2 I}{\partial x_{ij} \partial x_{mn}} \Delta x_{ij} \Delta x_{mn} \\ + \frac{1}{2} \sum_{k\ l} \frac{\partial_0^2 I}{\partial w_k \partial w_l} \Delta w_k \Delta w_l + \sum_{ij\ l} \frac{\partial_0^2 I}{\partial x_{ij} \partial w_l} \Delta x_{ij} \Delta w_l \quad . \quad (3.40) \end{aligned}$$

Die Minimierung von  $I$  ergibt dann verbesserte Werte für  $w_k$  und  $x_{ij}$ :

$${}_1w_k = {}_0w_k + \Delta w_k \quad , \quad (3.41)$$

$${}_1x_{ij} = {}_0x_{ij} + \Delta x_{ij} \quad . \quad (3.42)$$

$\Delta w_k$  und  $\Delta x_{ij}$  werden durch ein lineares Gleichungssystem bestimmt:

$$\begin{pmatrix} I_w \\ I_x \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I_{ww} & I_{wx} & \lambda \\ I_{xw} & I_{xx} & 0 \\ \lambda & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta w \\ \Delta x \\ \epsilon \end{pmatrix} = 0 \quad . \quad (3.43)$$

Die Matrix-Elemente  $I_w$ ,  $I_x$ ,  $I_{xx}$ ,  $I_{ww}$  und  $I_{wx}$  stehen, in dieser Reihenfolge, für die Ableitungen in Gl.(3.40), also  $\frac{\partial_0 I}{\partial w_k} = I_w$  usf.

Für die  $\Delta x_{ij}$  gilt:

$$\Delta x_{ij} = -\Delta x_{ji} \quad . \quad (3.44)$$

Dies verringert die Dimension des Gleichungssystems. Abkürzend kann für Gl.(3.43) geschrieben werden:

$$D I + D^2 I \cdot \Delta = 0 \quad . \quad (3.45)$$

Sind die Variationsparameter redundant (z.B.  $\Delta w_1 = -\Delta w_2$ ), d.h. linear abhängig, so wird die *Hesse*-Matrix (Matrix der zweiten partiellen Ableitungen in Gl.(3.43)) singulär und einige ihrer Eigenwerte sind identisch Null. Die *Hesse*-Matrix ist dann nicht invertierbar und die Variationsparameter  $w_k$  und  $x_{ij}$ , bzw. Linearkombinationen von ihnen, brauchen nicht geändert zu werden. Um nun hier die erforderlichen Veränderungen der  $w_k$  und  $x_{ij}$  *herauszufiltern*, wird die Hesse-Matrix diagonalisiert,

$$D^2 I |c_i\rangle = e_i |c_i\rangle \quad , \quad (3.46)$$

und Gl.(3.43) in der Basis der Eigenvektoren  $|c_i\rangle$  dargestellt:

$$\begin{aligned} |DI\rangle + \langle c_i | D^2 I | c_i \rangle \cdot |\Delta\rangle &= 0 \quad , \\ \langle c_i | DI\rangle + e_i \langle c_i | \Delta\rangle &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.47)$$

Aus Gl.(3.47) läßt sich der Vektor  $|\Delta\rangle$  bestimmen. Dieser enthält die Änderungen von  $w_l^A$  und  $x_{ij}^A$ .

$$|\Delta\rangle = - \sum_i' \frac{|c_i\rangle\langle c_i|DI\rangle}{e_i} \quad (3.48)$$

$i$  sind die Eigenwerte von  $I$ , die größer als Null (bzw. größer als eine definierte Schranke) sind. Der Strich am Summenzeichen bedeutet, dass die Terme mit kleineren Eigenwerten  $e_i$  wegzulassen sind.

## 3.2 Berechnung der Integrale

### 3.2.1 Die 2-Index-Integrale $h_{ij}$

#### Theoretische Behandlung

Es ist

$$h_{ij} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \chi_i \rho_m \chi_j \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, r^2 \, dr \quad (3.49)$$

mit  $\chi_i$  und  $\chi_j$  als Valenz-Atomorbitale (Linearkombinationen kontrahierter Gaußfunktionen; siehe Gl.(2.51)) für jedes einzelne Atom  $A$  und  $\rho_m$  als Valenzdichte des Atoms im Multipolmodell

$$\rho_m = \pi_v(\kappa_0 r) + \sum_{l=1}^4 R_l(\kappa_l r) \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m \quad . \quad (3.7)$$

Einsetzen von Gl.(2.51), Gl.(3.7) und Gl.(3.13) in Gl.(3.49) ergibt:

$$\begin{aligned} h_{ij}^A = & \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left( r^{l_i} S_{l_i}^{m_i} \sum_k c_{ki} e^{-\alpha_k r} \right) \cdot \left( r^{l_j} S_{l_j}^{m_j} \sum_{k'} c_{k'j} e^{-\alpha_{k'} r} \right) \\ & \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_l (2l+1) d_l \sum_{t\,t'} b_{lt} b_{lt'} (\kappa_0 r)^{(n_{lt}+n_{lt'}-2)} e^{-(\beta_{lt}+\beta_{lt'}) r} \kappa_0^3 \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^4 N_{n_l\beta_l}^{SF} (\kappa_l r)^{(n_l-1)} e^{-\beta_l r} \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} S_l^m \right] \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, r^2 \, dr \quad . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Die verwendeten Kugelflächenfunktionen sind bereits normiert, die Normierungsfaktoren der Radialfunktionen sind in den entsprechenden Koeffizienten  $b$  bzw.  $c$  enthalten. Die hier verwendeten Koeffizienten unterscheiden sich also um den Normierungsfaktor von den in Datensammlungen angegebenen. Dies verbessert die Lesbarkeit der angegebenen Formel. Der Normierungsfaktor  $N_{lm}^{Sre}$  ist notwendig, um die Renormierung der Dichtefunktionen (XD-Programm) auf Orbitalfunktionen sicherzustellen. Dies ermöglicht dann, alle Kugelflächenfunktionen unter Verwendung der modifizierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten zusammenzufassen (siehe weiter unten).

Trennen des Radial- und Winkelanteils führt zu:

$$\begin{aligned}
 h_{ij}^A = & \sum_{k k'} c_{ki} c_{k'j} \sum_l (2l+1) d_l \sum_{t t'} b_{lt} b_{lt'} \cdot \kappa^{1+n_{lt}+n_{lt'}} \\
 & \cdot \underbrace{\int_0^\infty r^{(l_i+l_j+n_{lt}+n_{lt'})} e^{-(\beta_{lt}+\beta_{lt'})} r - (\alpha_k+\alpha_{k'}) r^2 dr}_{(R)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_i}^{m_i} S_{l_j}^{m_j} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{(W)} \\
 & + \sum_{k k'} c_{ki} c_{k'j} \sum_{l=1}^4 N_{n_l \beta_l}^{SF} (\kappa_l)^{(n_l-1)} \sum_{m=-l}^{+l} p_{lm} N_{lm}^{Sre} \\
 & \cdot \underbrace{\int_0^\infty r^{(l_i+l_j+n_l+1)} e^{-\beta_l r - (\alpha_k+\alpha_{k'}) r^2} dr}_{(R')} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_i}^{m_i} S_{l_j}^{m_j} S_l^m \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{(W')} \quad (3.51)
 \end{aligned}$$

Die Integrale R und R' lassen sich mit

$$\int_0^\infty r^n e^{(-\alpha r^2 - \beta r)} dr = \frac{n! \sqrt{\pi} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \text{ri}^{(n)} \text{erfc}(t) \quad (2.61)$$

lösen. Durch Koeffizientenvergleich ergeben sich die Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $n$  zu:

$$\begin{aligned}
 \text{R:} \quad n &= l_i + l_j + n_{lt} + n_{lt'} & \alpha &= \alpha_k + \alpha_{k'} & \beta &= \beta_{lt} + \beta_{lt'} \\
 \text{R':} \quad n &= l_i + l_j + n_l + 1 & \alpha &= \alpha_k + \alpha_{k'} & \beta &= \beta_l
 \end{aligned}$$

Die Integrale W und W' enthalten keine basissatzabhängigen Größen oder Daten der Multipolverfeinerung. Sie können im Vorfeld einmal für die gesamte Rech-



nung bestimmt werden. Die Orthogonalitätsbeziehung zwischen zwei normierten Kugelflächenfunktionen

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_l^m S_{l'}^{m'} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.20)$$

sowie die Tatsache, daß ein Produkt zweier Kugelflächenfunktionen wieder als eine Summe von Kugelflächenfunktionen dargestellt werden kann (siehe Tab. 5.1), vereinfacht die Berechnung der Integrale wesentlich.

$$W : \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_i}^{m_i} S_{l_j}^{m_j} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{\delta_{l_i l_j} \delta_{m_i m_j}}{\sqrt{4\pi}} \quad (3.52a)$$

$$\begin{aligned} W' : & \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_i}^{m_i} S_{l_j}^{m_j} S_l^m \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\ & = \sum_{l_p \, m_p} G_{l_p \, l_i \, l_j}^{m_p \, m_i \, m_j} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_p}^{m_p} S_l^m \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\ & = G_{l \, l_i \, l_j}^{m \, m_i \, m_j} \end{aligned} \quad (3.52b)$$

mit  $G_{l \, l_i \, l_j}^{m \, m_i \, m_j}$  als modifizierte *Clebsch-Gordan-Koeffizienten* (siehe Gl.2.18)). Dabei sind für  $m_p$  die Werte  $\pm |m_i \pm m_j|$  und für  $l_p$  die Werte  $|l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, \dots, |l_i + l_j|$  möglich.

Aus Gl.(3.52a) folgt direkt, dass nur die Quadrate von Orbitalfunktionen Integrale verschieden von Null ergeben, d.h. die sphärische Valenzdichte  $\pi_v(\kappa r)$  liefert nur bei den Matrixelementen  $h_{ii}$  einen Beitrag. Das Integral über ein Produkt aus drei reellen Kugelflächenfunktion, d.h. die Multipoldichte, leistet auch Beiträge zu den Ausserdiagonalelementen von  $h$ . Die zur Bestimmung der  $W'$ -Integrale benötigten Clebsch-Gordan-Koeffizienten finden sich in Tabelle 3.6. Die Werte dieser Tabelle sind auch im Anhang C (Produkte von Kugelflächenfunktionen) zu finden. Dort ist jedoch noch nicht die Renormierungsfaktore  $N_{lm}^{Sre}$  einbezogen.

Tabelle 3.6: Liste aller für Gl.(3.52b) wichtigen Produkte von Kugelflächenfunktionen mit den zugehörigen modifizierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

$S_{l_i}^{m_i} \cdot S_{l_j}^{m_j}$		$= \sum \underbrace{G_{l_i l_j}^{m_i m_j} N_{lm}^{Sre}}_{G^{re}} \cdot S_l^m$								
		1. Summand			2. Summand			3. Summand		
$S_{l_i}^{m_i}$	$S_{l_j}^{m_j}$	$G^{re}$	$l$	$m$	$G^{re}$	$l$	$m$	$G^{re}$	$l$	$m$
$s$	$s$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0						
$s$	$p_x$	$\frac{\sqrt{3}}{3\pi}$	1	1						
	$p_y$	$\frac{\sqrt{3}}{3\pi}$	1	-1						
	$p_z$	$\frac{\sqrt{3}}{3\pi}$	1	0						
$p_x$	$p_x$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{20\pi}$	2	0	$\frac{3}{20}$	2	2
	$p_y$	$\frac{3}{20}$	2	-2						
	$p_z$	$\frac{3}{20}$	2	1						
$p_y$	$p_y$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{20\pi}$	2	0	$-\frac{3}{20}$	2	2
	$p_z$	$\frac{3}{20}$	2	-1						
$p_z$	$p_z$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{10\pi}$	2	0			
$s$	$d_{z^2}$	$\frac{3\sqrt{3}}{2\pi\sqrt{5}}$	2	0						
	$d_{xz}$	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{5}}$	2	1						
	$d_{yz}$	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{5}}$	2	-1						
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{5}}$	2	2						
	$d_{xy}$	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{5}}$	2	-2						
$d_{z^2}$	$d_{z^2}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{28\pi}$	2	0	$\frac{16}{7}a$	4	0
	$d_{xz}$	$\frac{\sqrt{3}}{28}$	2	1	$\frac{35\sqrt{3}}{128\sqrt{7-49}}$	4	1			
	$d_{yz}$	$\frac{\sqrt{3}}{28}$	2	-1	$\frac{35\sqrt{3}}{128\sqrt{7-49}}$	4	-1			

Fortsetzung auf der nächste Seite

Tabelle 3.6: Fortsetzung

$S_{l_i}^{m_i} \cdot S_{l_j}^{m_j}$		$= \sum \underbrace{G_{l_i l_j}^{m_i m_j} N_{lm}^{Sre}}_{G^{re}} \cdot S_l^m$								
		1. Summand (4. Summand)			2. Summand (5. Summand)			3. Summand		
$S_{l_i}^{m_i}$	$S_{l_j}^{m_j}$	$G^{re}$	$l$	$m$	$G^{re}$	$l$	$m$	$G^{re}$	$l$	$m$
$d_{x^2-y^2}$		$-\frac{\sqrt{3}}{14}$	2	2	$\frac{5}{4} \frac{\sqrt{21}}{34+7\sqrt{7}}$	4	2			
$d_{xy}$		$-\frac{\sqrt{3}}{14}$	2	-2	$\frac{5}{4} \frac{\sqrt{21}}{34+7\sqrt{7}}$	4	-2			
$d_{xz}$	$d_{xz}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{28\pi}$	2	0	$-\frac{32}{21}a$	4	0
		$\frac{3}{28}$	2	2	$\frac{5}{2} \frac{\sqrt{7}}{34+7\sqrt{7}}$	4	2			
	$d_{yz}$	$\frac{3}{28}$	2	-2	$\frac{5}{2} \frac{\sqrt{7}}{34+7\sqrt{7}}$	4	-2			
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{3}{28}$	2	1	$-\frac{35}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{128\sqrt{7}-49}$	4	1	$\frac{5}{42}$	4	3
	$d_{xy}$	$\frac{3}{28}$	2	1	$-\frac{35}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{128\sqrt{7}-49}$	4	1	$-\frac{5}{42}$	4	3
$d_{yz}$	$d_{yz}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$\frac{3\sqrt{3}}{28\pi}$	2	0	$-\frac{32}{21}a$	4	0
		$-\frac{3}{28}$	2	2	$-\frac{5}{2} \frac{\sqrt{7}}{34+7\sqrt{7}}$	4	2			
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{3}{28}$	2	-1	$-\frac{35}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{128\sqrt{7}-49}$	4	-1	$\frac{5}{42}$	4	-3
	$d_{xy}$	$-\frac{3}{28}$	2	-1	$\frac{35}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{128\sqrt{7}-49}$	4	-1	$\frac{5}{42}$	4	-3
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{14\pi}$	2	0	$\frac{8}{21}a$	4	0
		$\frac{5}{28}$	4	4						
	$d_{xy}$	$\frac{5}{28}$	4	-4						
$d_{xy}$	$d_{xy}$	$\frac{1}{4\pi}$	0	0	$-\frac{3\sqrt{3}}{14\pi}$	2	0	$\frac{8}{21}a$	4	0
		$-\frac{5}{28}$	4	4						

$$a = [4\pi (7(A_-^5 - A_+^5) - 10(A_-^3 - A_+^3) + 3(A_- - A_+))]^{-1} \text{ mit } A_{\pm} = \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{4,8}}{7}}$$

### 3.2.2 Die 4-Index-Integrale $v_{ijmn}$

#### Theoretische Behandlung

Es ist

$$v_{ijmn} = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \chi_i \chi_j \chi_m \chi_n \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, r^2 \, dr \quad (3.53)$$

mit  $\chi_i, \chi_j, \chi_m$  und  $\chi_n$  als Valenz-Atomorbitale (Linearkombinationen kontrahierter Gaußfunktionen; siehe Gl.(2.51)) an jedem einzelnen Atom  $A$ .

Einsetzen von Gl.(2.51) in das Integral von Gl.(3.53) ergibt:

$$v_{ijmn} = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, r^2 \, dr \cdot \begin{pmatrix} r^{l_i} S_{l_i}^{m_i} \sum_r c_{ir} e^{-\alpha_{ir} r^2} \\ r^{l_j} S_{l_j}^{m_j} \sum_s c_{js} e^{-\alpha_{js} r^2} \\ r^{l_m} S_{l_m}^{m_m} \sum_t c_{mt} e^{-\alpha_{mt} r^2} \\ r^{l_n} S_{l_n}^{m_n} \sum_u c_{nu} e^{-\alpha_{nu} r^2} \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

Trennen des Radial- und Winkelanteils führt zu:

$$v_{ijmn} = \sum_{r s t u} c_{ir} c_{js} c_{mt} c_{nu} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} r^{l_i+l_j+l_m+l_n+2} e^{-(\alpha_{ir}+\alpha_{js}+\alpha_{mt}+\alpha_{nu})r^2} \, dr}_{(R'')} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} S_{l_i}^{m_i} S_{l_j}^{m_j} S_{l_m}^{m_m} S_{l_n}^{m_n} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}_{(W'')}$$

Da sich das Produkt zweier Kugelflächenfunktionen als Summe von Kugelflächen-

Tabelle 3.7: **Werte der Integrale (W) unter Berücksichtigung der Einschränkung, dass nur  $s-$ ,  $p-$ ,  $d-$ ,  $sp-$  und  $sd-$  Schalen vorkommen (in Einheiten von  $\frac{1}{4\pi}$ ).**

$\frac{1}{4\pi}$	$s^2$	$(p_z)^2$	$(p_x)^2$	$(p_y)^2$	$(d_z)^2$	$(d_{xz})^2$	$(d_{yz})^2$	$(d_{x^2-y^2})^2$	$(d_{xy})^2$
$s^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(p_z)^2$	1	$3a$	$a$	$a$					
$(p_x)^2$	1	$a$	$3a$	$a$					
$(p_y)^2$	1	$a$	$a$	$3a$					
$(d_z)^2$	1				$3b$	$b$	$b$	$b$	$b$
$(d_{xz})^2$	1				$b$	$3b$	$b$	$b$	$b$
$(d_{yz})^2$	1				$b$	$b$	$3b$	$b$	$b$
$(d_{x^2-y^2})^2$	1				$b$	$b$	$b$	$3b$	$b$
$(d_{xy})^2$	1				$b$	$b$	$b$	$b$	$3b$

$$a = \frac{3}{5}$$

$$b = \frac{5}{7}$$

funktionen schreiben läßt, kann das  $(W'')$ -Integral vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned}
 (W'') &= \sum_{v w} G_{l_v l_i l_j}^{m_v m_i m_j} G_{l_w l_m l_n}^{m_w m_m m_n} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi S_{l_v}^{m_v} S_{l_w}^{m_w} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= \sum_{v w} G_{l_v l_i l_j}^{m_v m_i m_j} G_{l_w l_m l_n}^{m_w m_m m_n} \delta_{l_v l_w} \delta_{m_v m_w} \\
 &= \sum_{l m} G_{l l_i l_j}^{m m_i m_j} G_{l l_m l_n}^{m m_m m_n} \tag{3.55}
 \end{aligned}$$

Auch hier spielen keine basissatzabhängigen Größen bei der Berechnung des Winkelanteils eine Rolle. So kann die Summe in (3.55) im Voraus berechnet werden.

Es zeigt sich, daß nur Integrale der Form

$$v_{iimm} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\chi_i)^2 (\chi_m)^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, r^2 \, dr \quad (3.56)$$

$$= v_{imim} = v_{immi} \quad (3.57)$$

$$= v_{miim} = v_{mimi} = v_{mmii} \quad (3.58)$$

von Null verschieden sind. (Im Falle von *sp*- und *sd*-Schalen; im Falle von *pd*- und *spd*-Schalen, die aber hier ausgeschlossen werden, kämen auch  $v_{imm'n}$ - und  $v_{imm'n}$ -Integrale vor wie etwa  $d_{z^2}p_x p_x d_{x^2-y^2}$ ,  $sp_x p_y d_{xy}$  oder  $sp_x p_x d_{x^2-y^2}$ .)

Die Werte dieser (W)-Integrale (siehe Gl.(3.55)) sind in Tabelle 3.7 aufgeführt. Alle anderen Integrale verschwinden aus Symmetriegründen.

## 3.3 Fehlerabschätzung

Unterschieden werden müssen zum einem die Fehler der Multipolverfeinerung mit dem XD-Programm (Modul XDLSM), zum anderen die Fehler bei der Anfitting der Orbitalparameter (Besetzungszahlen sowie Richtungs- und Formparameter).

### 3.3.1 XD-Programmpaket

Entscheidend für die Qualität der durchgeführten Verfeinerung und hier insbesondere der erhaltenen Multipolgewichte ist die Güte der zur Verfügung stehenden Röntgendaten (zu finden in der Datei xd.hkl).

Die einzelnen Fehler der verfeinerten Parameter werden durch verschiedene Funktionen und die Varianz-Kovarianz-Matrix bestimmt. Die verwendete Methode wird in [33] vollständig beschrieben und im nachfolgenden skizziert.

Eine Funktion  $l$  der  $n$  einzelnen Atompositionen (Besetzungsgrade, Ortsverschmierungen) kann definiert werden als

$$l = f(p_1, p_2, \dots, p_n)$$

mit der Standardabweichung

$$\sigma(l) = f \left( \frac{\partial l}{\partial p_1}, \frac{\partial l}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial l}{\partial p_n} \right).$$

Die Ableitung einer Funktion mehrerer Variablen ist durch

$$dl = \frac{\partial l}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial l}{\partial p_2} dp_2 + \dots + \frac{\partial l}{\partial p_n} dp_n \quad ,$$

ihre Varianz durch

$$\sigma^2(l) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial l}{\partial p_i} \sigma(p_i) \right]^2 \quad ,$$

und ihre Kovarianz durch

$$\text{cov}(p_i, p_j) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial l}{\partial p_i} \frac{\partial l}{\partial p_j} \sigma(p_i) \sigma(p_j) \quad \text{mit } i \neq j$$

gegeben.

### 3.3.2 Probleme mit den Richtungs- und Form-Parametern bei ähnlichen Besetzungszahlen (Entartung)

Diese Fall soll durch die Betrachtung eines zweidimensionalen Modells von zwei fast-entarteten  $p$ -Orbitalen verdeutlicht werden.

Sind  $w_1$  und  $w_2$  die Besetzungszahlen mit dem Unterschied  $a = w_1 - w_2$  (mit  $w_1 \geq w_2$ ) und  $\varphi$  der Drehwinkel der  $p$ -AO-Richtungen, dann ist die Valenzdichtematrix (siehe Gl.(3.29)):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 & 0 \\ 0 & w_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} &= \\ \begin{pmatrix} (\cos^2 \varphi) w_1 + (\sin^2 \varphi) w_2 & \frac{a}{2} \sin 2\varphi \\ \frac{a}{2} \sin 2\varphi & (\sin^2 \varphi) w_1 + (\cos^2 \varphi) w_2 \end{pmatrix} & \\ = \begin{pmatrix} b & e \\ e & d \end{pmatrix} & . \end{aligned} \quad (3.59)$$

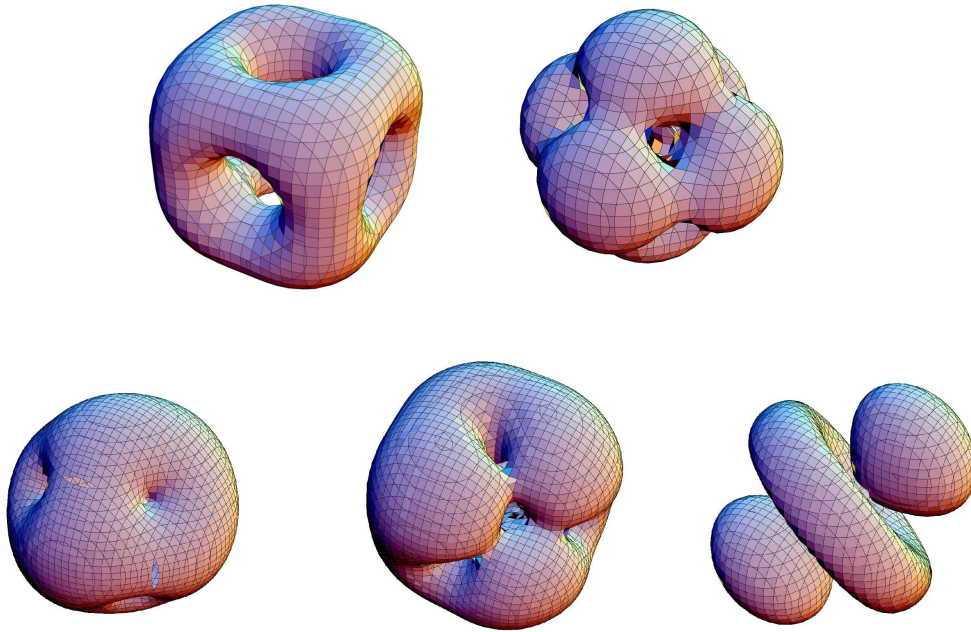


Abbildung 3.1: Elektronendichte einer gleichmäßig besetzten  $d(t_{2g})$ -Schale (oben links) bzw.  $d(e_g)$ -Schale (oben rechts); eine einzelne  $d(t_{2g})$ -Dichte, die einer trigonalen Verzerrung angepasst ist (unten rechts); entsprechende  $t_{2g}^1 e_g^2$ -Dichte, wie sie bei Co(II)-Komplexen für die einfach besetzten  $d$ -AOs erwartet wird (unten links); entsprechende  $t_{2g}^2$ -Dichte (unten mitte)

Die Matrixelemente  $b$ ,  $d$  und  $e$  stellen  $\rho_v$  mittels der Basis-AOs dar. Bei konstantem  $a$  ist

$$\frac{de}{d\varphi} = a \cos 2\varphi \quad , \text{ d.h. } d\varphi = \frac{1}{a} \sec 2\varphi de \quad (3.60)$$

Daraus folgt, dass die Unsicherheit von  $\varphi$ , d.h. die Richtung der beiden ähnlich populierte  $p$ -AOs umgekehrt proportional zum Parameter  $a$  ist. Natürlich, wenn zwei  $p$ -AO-Besetzungen gleich sind (d.h.  $a = 0$ ), dann ist die Ausrichtung der  $p$ -AOs völlig beliebig, denn die Valenzdichte ist drehsymmetrisch.

Bei  $d$ -Schalen ist dies Problem noch ausgeprägter, wenn mehrere  $d$ -Orbitale ähnlich besetzt sind. Sind etwa die  $t_{2g}$ -artigen AOs doppelt besetzt, so sind nicht die 3



einzelnen AOs, sondern nur der entsprechende 3-dimensionale Orbital-Unterraum wohldefiniert. Die  $d t_{2g}$ -Dichte ist in Abb. 3.1 dargestellt, sie hat 8 Maxima über den 8 Oktaederflächen und 12 „Verbindungsichten“ über den Kanten. Diese Dichte kann durch die drei AOs  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xy}$  in Standardaufstellung oder gedreht, aber auch durch 2 verschieden schräg liegende  $d_{z^2}$ -artige und ein  $d_{xy}$ -artiges Orbital reproduziert werden.

Weitere  $d$ -Teildichten sind ebenfalls in Abb. 3.1 dargestellt.

## 4 Diskussion einiger Moleküle

In den nun folgenden zwei Unterkapiteln werden die in Kapitel 3 vorgestellten Methoden zur Aufteilung der Gesamtelektronendichte exemplarisch auf zwei Verbindungen angewendet:

1. Oxalsäure-Dihydrat und
2. Cobalt(II)-Sulfit-Dihemihydrat.

## 4.1 Oxalsäure-Dihydrat $(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$

### 4.1.1 Kristallographische Daten

Der verwendete Datensatz ist als Testdatensatz dem XD-Programmpaket beigelegt und entstammt einer Tieftemperaturmessung von Luger und Koritsansky et al. [20, 34, 35] bei ca. 20 K. Bei diesen Temperaturen sind erfahrungsgemäß die thermischen Verschmierungen, im Gegensatz zu Flüssig-Stickstoff- oder gar Zimmertemperaturen, soweit unterdrückt, dass nicht zu stark verrauschte Valenzdichten rekonstruiert werden können.

Die Abbildung 4.1 zeigt ein Oxalsäuremolekül mit dem durch Wasserstoffbrückenbindung verbundenen Kristallwasser. Über das Kristallwasser (zwei Wassermoleküle pro Einheitszelle) sind alle Oxalsäuremoleküle im Kristall in Schichten

Tabelle 4.1: **Röntgen-Diffraktion von Oxalsäure-Dihydrat [34, 35]**

Summenformel	$(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$
Raumgruppe	P 12 <sub>1</sub> /n 1 (Nr. 14)
Zellparameter	a = 6.093 (5) Å b = 3.469 (3) Å c = 11.9257 (1) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105.690(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 242.7(1) \text{ \AA}^3$
Anzahl Moleküle in Einheitszelle	$Z = 2$
Strahlung	$\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7903 \text{ \AA}$
$k = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ in $\frac{1}{\text{Å}}$	$k < 1.0$
Anzahl Reflexe	1790
Temperatur	T = 20 K

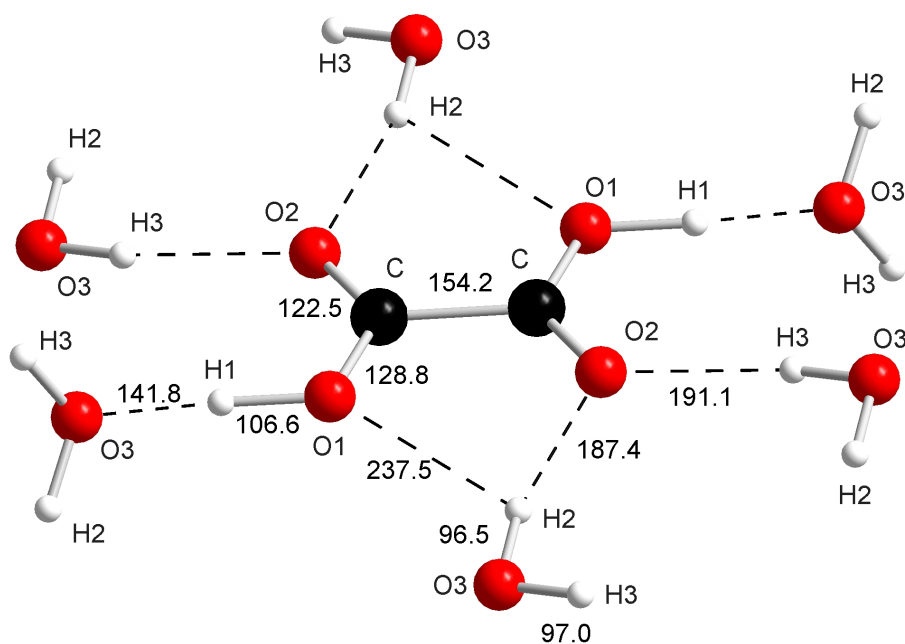


Abbildung 4.1: Oxalsäure-Dihydrat (Abstände in pm)

und quer dazu miteinander verknüpft. Die in dieser Abbildung verwendete Nummerierung der einzelnen Atome im Molekül bzw. Kristall wird ebenfalls in den folgenden Tabellen verwendet. Alle Atome, die durch eine Symmetrieeoperationen und eventuelle Translation erzeugt werden, erhalten in der Abbildung den gleichen Namen.

### 4.1.2 Orbitalbesetzungen

In der nachstehenden Tabelle sind die Besetzungszahlen der Valenz-Orbitale aller Atome angegeben.  $w_{MZ}$  steht dabei für die Besetzungszahlen aus der Multipolzerlegung (siehe Kapitel 1.3 auf Seite 8),  $w_{ORB}$  für die Besetzungszahlen aus dem Orbitalmodell (siehe ebenfalls Kapitel 1.3 auf Seite 8).

Zum Approximieren der experimentellen Gesamtvalenzelektronendichte wurden 2 Rechnungen durchgeführt:

Tabelle 4.2: Atomabstände im Oxalsäure-Dihydrat-Kristall<sup>†</sup>

Atome	Abstand in pm	Atome	Abstand in pm
C–C	154,2	O1–H1	107
C–O1	128,8	O1···H2	238
C=O2	122,5	O2···H2	187
		O2···H3	191
		O3–H2	97
		O3–H3	97

<sup>†</sup>H-Positionen aus Neutronenbeugung, siehe [35]

- Rechnung 1: Das im Kristall enthaltene Kristallwasser soll elektrisch neutral sein, d.h.

$$w [O(3)] + w [H(2)] + w [H(3)] = \text{Valenzelektronenzahl von Wasser} \quad (4.1)$$

bzw. ( $q$  = effektive Atomladung)

$$q [O(3)] + q [H(2)] + q [H(3)] = 0 \quad (4.2)$$

- Rechnung 2: Die in Rechnung 1 aufgestellte Forderung wird fallen gelassen, so dass lediglich die gesamte Einheitszelle elektrisch neutral sein muss:

$$\sum_{\text{alle Atome}} w = \text{Gesamtzahl der Valenzelektronen} \quad . \quad (4.3)$$

bzw.

$$\sum_{\text{alle Atome}} q = 0 \quad . \quad (4.4)$$

Tabelle 4.3: AO-Besetzungszahlen und Ladungsparameter von Oxalsäure-Dihydrat

Atome	Polyzentrisches Orbitalmodell nach Niu [18]					Monozentrisches Orbitalmodell diese Arbeit <sup>1</sup>				
	Resultate aus		exp. Röntgendaten [34, 35]		MP2	exp. Röntgendaten [34, 35]				
		H neutral	neutrale Atome		neut. A.	$\text{H}_2\text{O}$ neutral		$\text{H}_2\text{O}$ geladen		
		sp mix	p mix	sp mix	p mix	p mix	$w_{MZ}$	$w_{ORB}$	$w_{MZ}$	$w_{ORB}$
O(1) prolate	$2p_1$	1,45	1,45	1,44	1,44	1,56	1,67	1,57	1,71	1,59
	$2p_2$	1,39	1,31	1,29	1,29	1,29	1,33	1,37	1,34	1,39
	$2p_3$	1,32	1,29	1,28	1,27	1,16	1,20	1,27	1,24	1,34
	q	-0,16	-0,05				-0,20	-0,21	-0,29	-0,32
	$\eta$	0,09	0,15	0,16	0,16	0,34	0,41	0,25	0,42	0,23
	a	0,07	0,02	0,01	0,02	0,13	0,13	0,10	0,10	0,05
O(2) oblate	$2p_1$	1,43	1,43	1,44	1,44	1,43	1,55	1,55	1,57	1,58
	$2p_2$	1,38	1,38	1,39	1,38	1,39	1,51	1,46	1,51	1,48
	$2p_3$	1,16	1,16	1,18	1,17	1,18	1,14	1,19	1,17	1,23
	q	0,03	0,03				-0,20	-0,20	-0,25	-0,29
	$\eta$	-0,25	-0,25	-0,24	-0,24	-0,23	-0,39	-0,32	-0,37	-0,30
	a	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,04	0,09	0,06	0,10
O(3) prolate	$2p_1$	1,39	1,38	1,37	1,36	1,57	1,63	1,61	1,59	1,56
	$2p_2$	1,34	1,35	1,32	1,33	1,31	1,45	1,45	1,40	1,42
	$2p_3$	1,34	1,33	1,31	1,31	1,12	1,29	1,32	1,27	1,31
	q	-0,07	-0,06				-0,37	-0,38	-0,26	-0,29
	$\eta$	0,05	0,04	0,06	0,04	0,36	0,26	0,23	0,26	0,20
	a	0,00	0,02	0,01	0,02	0,19	0,16	0,13	0,13	0,11

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.3: Fortsetzung

Atome		Polyzentrisches Orbitalmodell nach Niu [18]				Monozentrisches Orbitalmodell diese Arbeit <sup>1</sup>				
		exp. Röntgendaten [34, 35]		MP2		exp. Röntgendaten [34, 35]				
Resultate aus		H neutral		neutrale Atome		neut. A.	<i>H<sub>2</sub>O</i> neutral		<i>H<sub>2</sub>O</i> geladen	
		sp mix	p mix	sp mix	p mix		<i>w<sub>MZ</sub></i>	<i>w<sub>ORB</sub></i>	<i>w<sub>MZ</sub></i>	<i>w<sub>ORB</sub></i>
C	<i>2p<sub>1</sub></i>	0,90	0,91	0,91	0,92	1,04	1,00	1,00	1,07	1,07
	oblate <i>2p<sub>2</sub></i>	0,72	0,71	0,77	0,74	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
	<i>2p<sub>3</sub></i>	0,28	0,30	0,32	0,34	0,16	0,26	0,25	0,30	0,29
	q	0,10	0,08				-0,06	-0,05	-0,17	-0,16
	$\eta$	-0,53	-0,51	-0,52	-0,49	-0,76	-0,64	-0,65	-0,64	-0,65
	a	0,18	0,20	0,14	0,18	0,24	0,20	0,20	0,27	0,27
H(1)	1s						0,54	0,54	0,60	0,56
H(2)	1s						0,84	0,83	0,74	0,71
H(3)	1s						0,79	0,79	0,70	0,67

Die Atomnummerierungen der ersten Spalte beziehen sich auf Abb. 4.1.

q = atomare Partiaalladung;  $\eta$  und a: Quadropol- und Asymmetrieparameter.

<sup>1</sup> Die Fehler sind in Tabelle 4.5 angegeben. Reine *p*-mix Resultate.

### 4.1.3 Winkel zwischen Orbitalen und Kernverbindungslinien

In der Tabelle 4.4 sind die Winkel zwischen *p*-Funktionen und einer Kernverbindungsline zu einem nahegelegenen Atom (siehe Spalte 3) angegeben. Dieses nahegelegene Atom ist entweder durch eine Einfachbindung (z.B. O1–H1), eine Doppelbindung (z.B. O2=C) oder eine Wasserstoffbrückenbindung (z.B. O2···H2) mit dem betrachteten Atom verbunden.

Die in Tabelle 4.4 festgehaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 4.6 und 4.7 graphisch umgesetzt worden. Die Längen und Richtungen der orthogonalen Achsen

Tabelle 4.4: Winkel zwischen p-Orbitalen und Bindungsachsen in der Multipol-Zerlegung (MZ) und im Orbitalmodell (ORB).

			$(COOH)_2$ neutral			Zelle Neutral		
Atomfunktion		Winkel mit	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $
O(1)	$2p_1$	O1–H1	85°	85°	0°	87°	87°	0°
	$2p_2$		55°	48°	7°	48°	43°	5°
	$2p_3$		35°	42°	7°	42°	47°	5°
	$2p_1$	O1–C	20°	19°	1°	22°	21°	1°
	$2p_2$		86°	82°	4°	83°	81°	2°
	$2p_3$		70°	73°	3°	69°	71°	2°
O(2)	$2p_1$	O2=C	57°	53°	4°	55°	54°	1°
	$2p_2$		58°	73°	15°	61°	76°	15°
	$2p_3$		50°	41°	9°	48°	40°	8°
	$2p_1$	O2 ... H3	88°	77°	11°	84°	75°	9°
	$2p_2$		6°	22°	16°	9°	24°	15°
	$2p_3$		83°	73°	10°	83°	72°	11°
O(3)	$2p_1$	O3–H2	31°	40°	9°	45°	48°	3°
	$2p_2$		68°	67°	1°	56°	64°	8°
	$2p_3$		69°	59°	10°	65°	53°	12°
	$2p_1$	O3–H2	64°	58°	6°	74°	65°	9°
	$2p_2$		63°	58°	5°	49°	44°	4°
	$2p_3$		39°	48°	11°	45°	57°	12°

Fortsetzung auf der nächsten Seite



Tabelle 4.4: Fortsetzung

			$(COOH)_2$ neutral			Zelle Neutral		
Atomfunktion		Winkel mit	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $
C	$2p_1$	C=O2	89°	86°	3°	87°	88°	2°
	$2p_2$		26°	29°	3°	25°	29°	4°
	$2p_3$		64°	61°	3°	66°	61°	5°
	$2p_1$	C-O1	36°	33°	3°	41°	36°	5°
	$2p_2$		56°	63°	9°	58°	63°	5°
	$2p_3$		74°	72°	2°	66°	68°	2°
	$2p_1$	C-C	31°	35°	4°	29°	33°	4°
	$2p_2$		62°	59°	3°	61°	58°	3°
	$2p_3$		78°	77°	1°	88°	82°	6°

beschreiben die Besetzungszahlen und die Ausrichtung der atomaren  $p$ -Funktionen im Molekül bzw. Kristall.

In den Abbildungen 4.2 bis 4.5 sind die Valenzelektronendichten aller Atome (mit Ausnahme von Wasserstoff) dargestellt.

Ist der Unterschied in den Besetzungszahlen zweier  $p$ -Funktionen an einem Atom nur gering, so sind die Drehwinkel der Funktionen nicht mehr eindeutig festgelegt. Näheres dazu in Kapitel 3.3.2.

#### 4.1.4 Fehler

Auf Grundlage der im XD-Programm angegebenen Fehler für die Multipolgewichte können die Fehler für die AO-Besetzungszahlen und die Winkelabweichungen berechnet werden (siehe Tab. 4.5). Da der Zusammenhang zwischen Multipolparametern und Orbitalparametern sehr verwickelt ist (dies trifft vor allem auf das Orbitalmodell zu), werden die Standardabweichungen  $\sigma$  explizit numerisch-

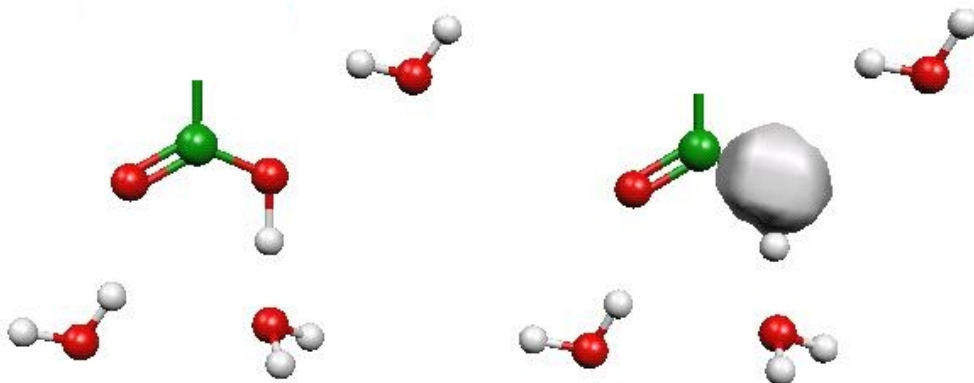


Abbildung 4.2: Valenzelektronendichte am O1

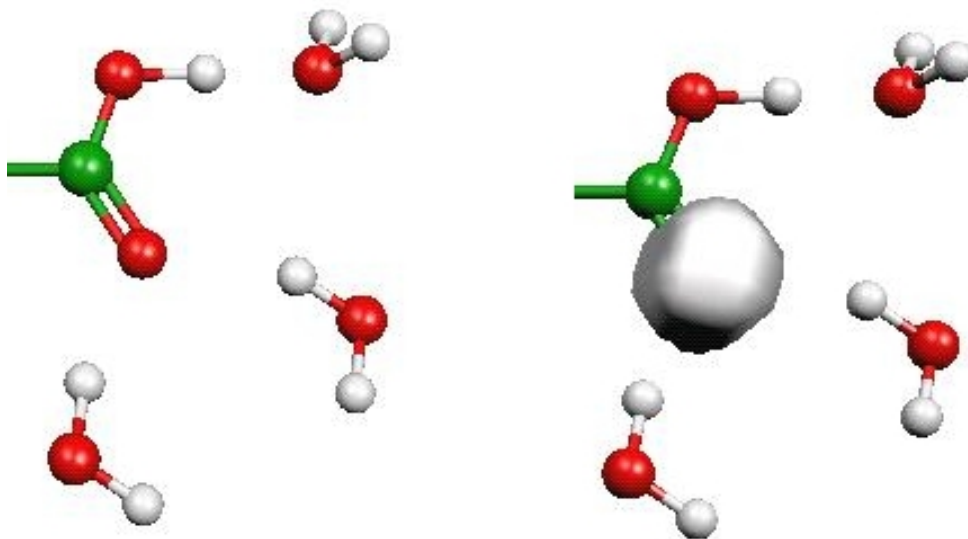


Abbildung 4.3: Valenzelektronendichte am O2

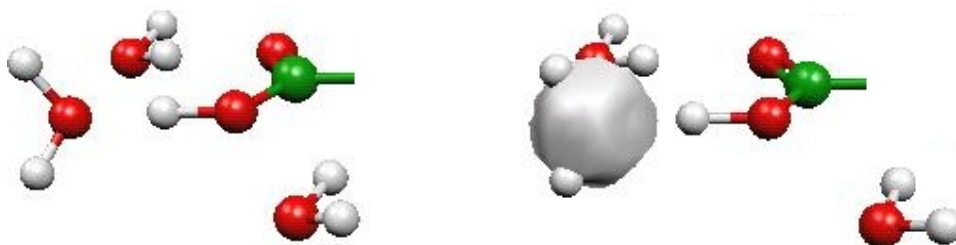


Abbildung 4.4: Valenzelektronendichte am O3

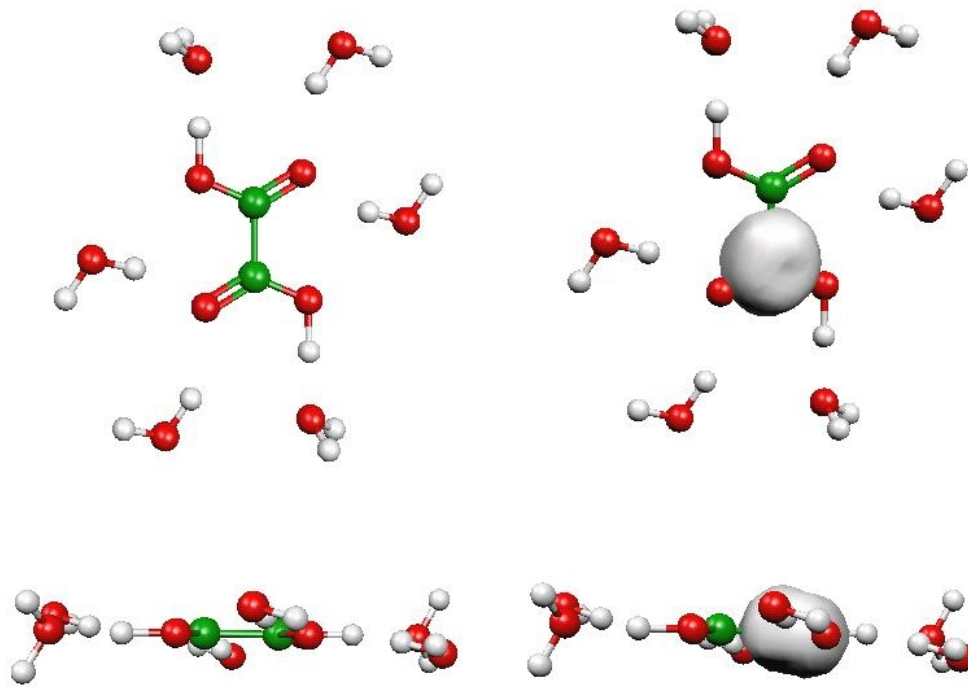


Abbildung 4.5: Valenzelektronendichte am C

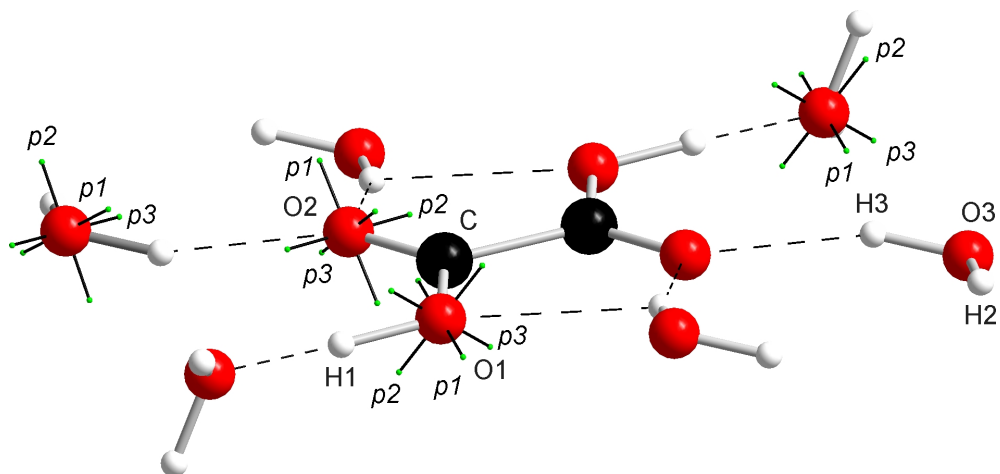


Abbildung 4.6: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen an den Sauerstoffatomen

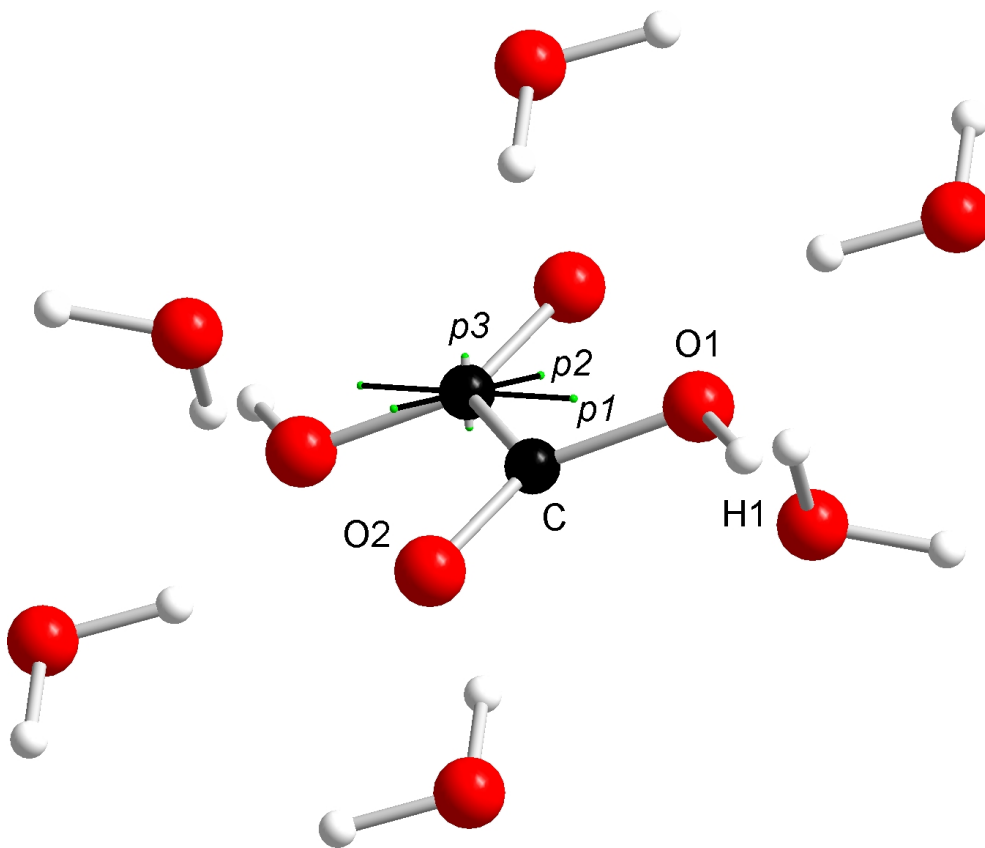


Abbildung 4.7: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen am Kohlenstoffatom

Tabelle 4.5:  $1 \cdot \sigma$  – Standardabweichung der AO-Besetzungsparameter von Oxalsäure-Dihydrat, diese Arbeit

		H <sub>2</sub> O neutral				H <sub>2</sub> O geladen			
		$\sigma_{w_{MZ}}$	$\sigma_{\varphi}^*$	$\sigma_{w_{orb}}$	$\sigma_{\varphi}$	$\sigma_{w_{MZ}}$	$\sigma_{\varphi}^*$	$\sigma_{w_{orb}}$	$\sigma_{\varphi}$
O(1)	$p_1$	0.01	2°	0.01	2°	0.02	2°	0.01	2°
	$p_2$	0.01	10° & 3°	0.01	2°	0.01	9°	0.01	2°
	$p_3$	0.02	10° & 3°	0.01	2°	0.02	9°	0.01	3°
O(2)	$p_1$	0.01	6°	0.01	6°	0.01	2°	0.01	4°
	$p_2$	0.01	5°	0.01	4°	0.01	4°	0.01	4°
	$p_3$	0.01	2°	0.01	2°	0.02	1°	0.01	2°
O(3)	$p_1$	0.01	3°	0.01	2°	0.01	3°	0.01	3°
	$p_2$	0.01	5°	0.01	6°	0.01	5°	0.01	4°
	$p_3$	0.01	4°	0.01	4°	0.01	4°	0.01	5°
C	$p_1$	0.01	1°	0.01	1°	0.01	1°	0.01	2°
	$p_2$	0.01	1°	0.01	2°	0.01	1°	0.01	2°
	$p_3$	0.01	1°	0.01	1°	0.01	1°	0.01	1°

\* Bei Winkeln der  $p$ -AOs zu mehreren Kernverbindungslinien können verschiedene  $\sigma$ 's auftreten.

statistisch bestimmt. Dazu wurden die Multipolparameter durch Zufallszahlen variiert. Diese Zufallszahlen bewegen sich im Bereich der im XD-Programm berechneten Standardabweichungen für den jeweiligen Multipolparameter. Anschließend wurden dann die  $w$ 's und  $\varphi$ 's berechnet.

Die Streuung der Orbitalbesetzungsparameter ist recht gering, die Messdaten legen die  $w$ 's auf  $\pm 0.02$  Elektronen fest ( $\pm 2\text{-}\sigma$ -Intervall,  $\sigma(w)$  ist meist 0.01). Die Streuung der Quadropol- und Asymmetrieparameter beträgt einheitlich etwa 0,02.

### 4.1.5 Diskussion

In den Tabellen 4.3 und 4.4 sind Resultate bezüglich vier Variationen verglichen:

1. Drei verschiedene Dichtezerlegungs-Verfahren, die Clebsch-Gordan-Zerlegung der monozentrischen Multipoldichte (MZ), die monozentrische Atomorbitalanfitung an die Multipoldichte (ORB), die polyzentrische Atomorbitalanfitung nach Niu [18].
2. Ein experimenteller Tieftemperatur-Röntgendatenansatz mit  $\lambda/\sin \vartheta$  bis herunter zu 1 Å für einen Kristall sowie eine theoretische MP2-Dichte für ein  $(CO_2H)_2 - H_2O$ -Cluster. Beides sind zuverlässige Ausgangsdaten nach dem Stande der Kunst.
3. Es wurden verschiedene Einschränkungen angenommen: offene  $p$ -Schale (p-mix) oder offene  $s$ - $p$ -Schale (sp mix); alle Atome neutral (neut. A.), Moleküle  $C_2O_4H_2$  und  $H_2O$  neutral ( $H_2O$  neutral), nur die  $H$ -Atome neutral (H neutral), alle Atome mit Partial-Ladungen ( $H_2O$  geladen).
4. Schließlich hatte Niu [18] zum einen an (theoretische) Dichten (MP2) im Ortsraum angefitet, hier wurden experimentelle Multipoldichten ausgewertet, zum anderen hatte Niu die Atomorbitale direkt an die Intensitätsdaten im reziproken Raum angefitet (exp. Röntgendaten).

Beim Vergleich fällt zunächst auf, dass sich die beiden verschiedenen Multipolanalysen dieser Arbeit (MZ und ORB) in den  $p$ -Orbital-Besetzungen nur um 0,05e unterscheiden. Die Quadrupolarität  $\eta$  ist bei der Orbitalanfitung im Mittel um 0,1 Einheiten gegenüber MZ reduziert, die Asymmetrien  $a$  sind ähnlich.

Die monozentrische Orbitalanfitung an die experimentelle Multipoldichte hier (ORB) und die polyzentrische an die theoretische (MP2) Dichte von Niu unterscheiden sich in den Orbitalbesetzungen um weniger als 0,1e. Quadrupolarität und Asymmetrie unterscheiden sich um 0,1 bzw. 0,07e.

Im Gegensatz zu den verschiedenen Dichteanfitungen im Ortsraum differieren die Ergebnisse der Orbitalanfitung im reziproken Intensitätsraum davon stärker. Und zwar bei den  $p$ -Besetzungszahlen um bis zu 0,2e mit einer ausgeprägten Tendenz: Die Quadrupolaritäten  $\eta$  bzw. Asymmetrien  $a$  sind bei Orbitalanfitungen an Intensitäten kleiner und zwar in etwa um 0,0-0,3e bzw. um 0,0-0,15e.

Die Beschränkung auf Elektronenneutralität von Einzelatomen oder von Atomgruppen wirkt sich auf die Verformungsparameter der atomaren Valenzschalen nur unbedeutend aus.

Die statistischen Winkelunsicherheit  $\sigma(\varphi)$  ist in der Größenordnung von 0,01 rad/Orbitalbesetzungsunterschied. Unterscheiden sich Orbitalbesetzungen nur um etwa 0,1e, sind keine zuverlässigen Orbitalrichtungsaussagen mehr möglich.

Das Kohlenstoffatom der Oxalsäure hat zum anderen  $C$  einen typischen  $C - C - \sigma$ -Einfachbindungsabstand, während beide  $O$ -Atome, insbesondere das formal doppelt gebundene, verkürzte Abstände zeigen (Tab. 4.2). Die Kohlenstoff-Elektronendichte ist vornehmlich auf die Molekülebene konzentriert (siehe Abb. 4.5 und 4.7). Niu et al. hatte dies kontraintuitive Faktum aufgeklärt [36, 37]. Ganze (wie auch teilweise konjugative)  $\pi$ -Doppelbindungen führen zu kurzen interatomaren Abständen mit hoher Elektronendichte auf der Bindungsachse und um sie herum. Sowohl hohe  $\sigma$ - wie hohe  $\pi$ -Dichte tragen dort bei, während das aus der Molekülebene herauszeigende  $p$ -AO (d.h. das vom  $p\pi$ -Typ) mit weniger als 1/3 e besetzt ist.

Nach Irle et al. [16] sollten doppelt gebundene carbonylische *O*-Atome ebenfalls (leicht) oblat sein, mit Elektronendichte vorzugsweise in der Molekülebene. Dies ist auch hier der Fall, siehe O2 in Tab. 4.3 und Abb. 4.3. Im Gegensatz dazu wird einfach gebundener Sauerstoff ( $\text{H1}-\text{O1}-\text{C}$  und  $\text{H2}-\text{O3}-\text{H3}$ ) prolat erwartet [16] mit starker Besetzung des zur Bindungsebene quer stehenden *p*-AOs, siehe auch Tab. 4.3 und die Abbn. 4.2 und 4.4

Das *H*-Atom der Oxalsäure trägt weniger als 0,6e und ist damit azider als die *H*-Atome des Kristallwassers mit 0,7 bis 0,8e. Die *O*-Atome tragen alle eine effektive Ladung von  $\sim -0,3e$ . Über die Wasserstoffbrücken hat jedes Kristallwasser etwa 0,3e abgegeben. Die effektive Ladung des Oxalatdianions beträgt damit  $\sim -1,4e$ .



## 4.2 Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat $CoSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$

### 4.2.1 Kristallographische Daten

Der verwendete Datensatz wurde von P. Fuchs im Rahmen einer Diplomarbeit an dem Physikalischen Institut der Julius-Maximilians-Universität Würzburg produziert [38].

Die Abbildung 4.8 zeigt ein Cobalt(II)Sulfit-Molekül mit dem in der Einheitszelle enthaltenen Kristallwasser. Die in dieser Abbildung verwendete Nummerierung der einzelnen Atome im Molekül bzw. Kristall wird ebenfalls in den folgenden Tabellen verwendet. Alle Atome, die durch eine Symmetrieoperationen und eventuelle Translation erzeugt werden, erhalten in der Abbildung den gleichen Namen. Die verzerrten  $CoO_6$ -Oktaeder werden über die Sulfitonen indirekt und über den

Tabelle 4.6: **Röntgen-Diffraktion von Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat** [38]

Summenformel	$CoSO_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$
Raumgruppe	$P4_12_12$
Zellparameter	$a = 9.4745 (11) \text{ \AA}$ $b = 9.4745 (11) \text{ \AA}$ $c = 10.2180 (18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 917.2(4) \text{ \AA}^3$
Anzahl Moleküle in Einheitszelle	$Z = 8$
Strahlung	$\lambda(\text{Mo } K_\alpha) = 0.7903 \text{ \AA}$
$k = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ in $\frac{1}{\text{Å}}$	$k < 1.0$
Anzahl Reflexe	4664
Temperatur	$T = 273 \text{ K}$

ritten Wasserliganden direkt verknüpft. Die Atom-Abstände sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Co–OSO<sub>2</sub>-Abstände sind mit ca. 205 pm etwas kürzer als die Co–OH<sub>2</sub>-Abstände mit ca. 212 pm. Entsprechend sind die O<sub>2</sub>SO–Co–OSO<sub>2</sub>-Winkel mit  $\sim 93^\circ$  etwas größer als die H<sub>2</sub>O–Co–OSO<sub>2</sub>-Winkel mit  $\sim 88^\circ$ . D.h. der CoO<sub>6</sub>-Oktaeder ist in etwa C<sub>3</sub>-asymmetrisch verzerrt. Die Co–O-Abstände sind typisch für Co(II)-Quartett-Komplexe. Im Falle eines Dublett-Lowspins wären um ca. 10 pm kürzere Abstände zu erwarten. Die O–H-Abstände in Tabelle 4.7 sind unrealistisch klein: Sie entsprechen nicht den Proton-Lagen, sondern dem Schwerpunkten der Wasserstoffelektronenwolken, die typischerweise 10 pm auf das gebundene O-Atom hin verschoben sind.

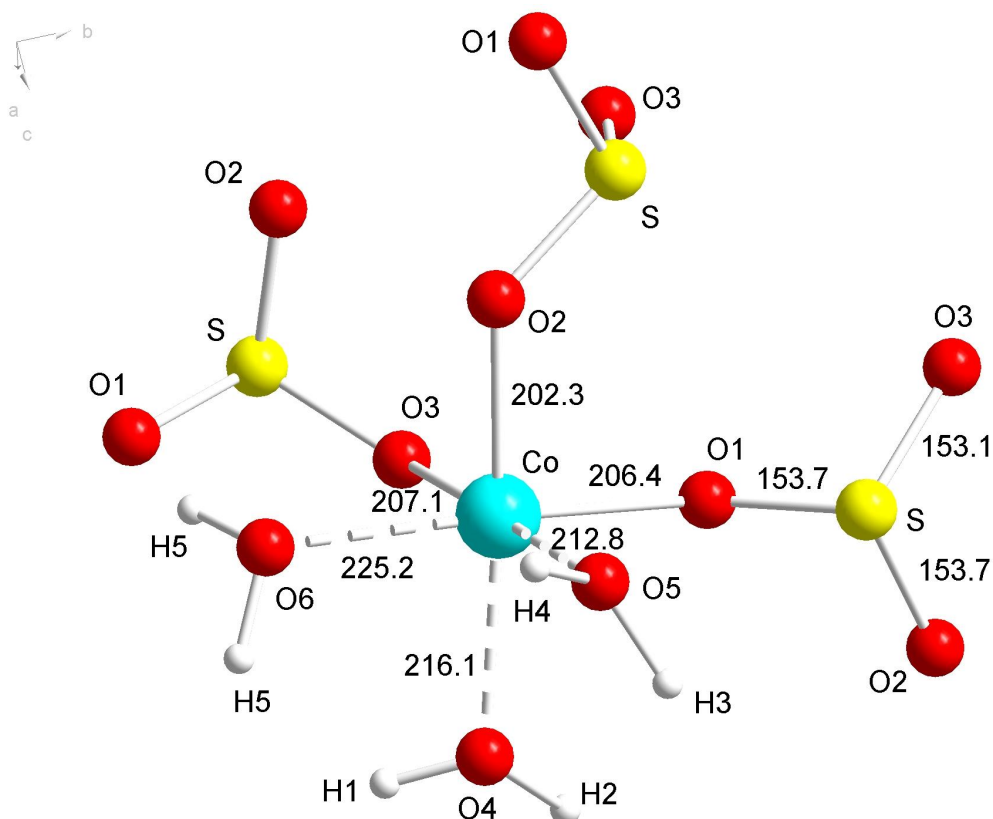


Abbildung 4.8: Cobalt(II)Sulfit-Dihemihydrat (Das Wassermolekül O6(H5)<sub>2</sub> liegt auf einer C<sub>2</sub>-Achse und gehört zu 2 CoO<sub>6</sub>-Baugruppen und zählt nur halb).

Tabelle 4.7: **Atomabstände im Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat-Kristall**

Atome	Abstand in pm	Atome	Abstand in pm
Co–O1	206,3	O4–H1	81
Co–O2	202,3	O4–H2	85
Co–O3	207,1	O5–H3	86
Co···O4	216,3	O5–H4	93
Co···O5	212,8	O6–H5	89
Co···O6	225,2		
S–O1	153,8		
S–O2	153,5		
S–O3	153,1		

### 4.2.2 Orbitalbesetzungen

In der nachstehenden Tabelle 4.8 sind die Besetzungszahlen der Valenz-Orbitale aller Atome angegeben.  $w_{MZ}$  steht dabei für die Besetzungszahlen aus der Multipol-Zerlegung (siehe Kapitel 1.3 auf Seite 8),  $w_{ORB}$  für die Besetzungszahlen aus dem Orbitalmodell (siehe ebenfalls Kapitel 1.3 auf Seite 8). In der Arbeit von P. Fuchs [38] wurden keine Besetzungszahlen für die einzelnen Valenzorbitale, sondern nur die Gesamtladungen der einzelnen Atome angegeben.

### 4.2.3 Winkel zwischen Orbitalen und Kernverbindungslinien

In der Tabelle 4.9 sind die Winkel der  $2p$ -Funktionen des Sauerstoffs mit der Kernverbindungsline zu Kobalt für beide Modelle aufgeführt. Wie auf Seite 37 erläutert wurde könne die  $d$ -Valenzorbitale von Übergangsmetallen, in diesem Fall die des Kobalts, durch ein Hauptachsenkreuz dargestellt werden.

Tabelle 4.8: AO-Besetzungszahlen und Ladungsparameter von Cobalt(II)Sulfit-Dihemihydrat.

Atome		$w_{MZ}$	$w_{ORB}$	Fuchs	Exp. <sup>a)</sup>	Theo. <sup>b)</sup>
		diese Arbeit	diese Arbeit	[38]	[39]	[39]
Co	$3d_1$	2,09	2,00		2,00	1,89
	$3d_2$	1,73	1,85		1,79	1,64
	$3d_3$	1,56	1,59		1,53	1,28
	$3d_4$	1,40	1,31		1,31	1,11
	$3d_5$	1,19	1,17		1,04	1,08
	q	1,03	1,08	2,28	1,33	- 2 -
S prolate	$3p_1$	1,69	1,54		1,67	1,92
	$3p_2$	1,36	1,39		1,37	1,52
	$3p_3$	1,19	1,29		0,69	0,56
	q	-0,24	-0,22	1,49	0,27	- 0 -
	$\eta$	0,42	0,20		-0,83	-1,16
	a	0,17	0,10		0,31	0,40
O(1) oblate	$2p_1$	1,70	1,70		1,52	1,61
	$2p_2$	1,47	1,40		1,41	1,60
	$2p_3$	1,25	1,32		1,22	0,79
	q	-0,42	-0,42	-1,00	-0,15	- 0 -
	$\eta$	-0,34	-0,23		-0,25	-0,82
	a	0,23	0,30		0,11	0,01

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.8: Fortsetzung

Atome		$w_{MZ}$	$w_{ORB}$	Fuchs	Exp. <sup>a)</sup>	Theo. <sup>b)</sup>
O(2) oblate	$2p_1$	1,63	1,57		1,59	1,64
	$2p_2$	1,45	1,45		1,42	1,60
	$2p_3$	1,22	1,32		1,26	0,76
	q	-0,30	-0,33	-1,05	-0,27	- 0 -
	$\eta$	-0,32	-0,19		-0,25	-0,86
	a	0,18	0,12		0,17	0,05
O(3) oblate	$2p_1$	1,85	1,71		1,55	1,66
	$2p_2$	1,54	1,52		1,40	1,59
	$2p_3$	1,08	1,27		1,32	0,75
	q	-0,47	-0,50	-0,99	-0,27	- 0 -
	$\eta$	-0,62	-0,35		-0,16	-0,88
	a	0,31	0,19		0,15	0,07
O(4) oblate	$2p_1$	1,69	1,61		1,57	1,53
	$2p_2$	1,50	1,49		1,53	1,31
	$2p_3$	1,22	1,33		1,39	1,15
	q	-0,41	-0,43	-0,46	-0,49	- 0 -
	$\eta$	-0,38	-0,22		-0,16	-0,27
	a	0,19	0,12		0,04	0,22
O(5) prolate	$2p_1$	1,64	1,55		1,65	1,47
	$2p_2$	1,38	1,38		1,35	1,37
	$2p_3$	1,18	1,30		1,24	1,16
	q	-0,20	-0,23	-0,03	-0,24	- 0 -
	$\eta$	0,36	0,21		0,35	-0,26
	a	0,20	0,08		0,11	0,10

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.8: Fortsetzung

Atome		$w_{MZ}$	$w_{ORB}$	Fuchs	Exp. <sup>a)</sup>	Theo. <sup>b)</sup>
O(6)	$2p_1$	1,58	1,60		1,52	1,42
oblate	$2p_2$	1,48	1,42		1,47	1,35
	$2p_3$	1,07	1,13		1,38	1,23
	q	-0,13	-0,15	-0,54	-0,37	- 0 -
	$\eta$	-0,46	-0,38		-0,12	-0,16
	a	0,10	0,18		0,05	0,07
	jeweils q					
H(1)	1s	0,20	0,22	- 0 -	- 0 -	- 0 -
H(2)	1s	0,08	0,09	- 0 -	- 0 -	- 0 -
H(3)	1s	0,39	0,40	- 0 -	- 0 -	- 0 -
H(4)	1s	0,40	0,41	- 0 -	- 0 -	- 0 -
H(5)	1s	0,06	0,07	- 0 -	- 0 -	- 0 -

<sup>a)</sup> Polyzentrische Orbitalanpassung an die experimentellen Röntgenintensitäten von Fuchs vom Kristall-Material von Engelen, berechnet von Niu [39]; <sup>b)</sup> Polyzentrische Orbitalanpassung an DFT-berechnete Elektronendichte von Niu [39] mit fixierten atomaren Ladungswerten.

#### 4.2.4 Fehler

Die Fehler der bestimmten Orbitalparameter wurden wie in Kapitel 4.1.4 auf Seite 60 bestimmt. Im Gegensatz zu Oxalsäure-Dihydrat sind hier die Winkel, insbesondere die der  $d$ -Hauptachsen der Cobaltatome, wenig festgelegt. Sie variieren um bis zu  $30^\circ$ . Dagegen überschreiten die Abweichungen der einzelnen Populationsparameter der im Kristall vorkommenden Atome 0,02e nicht.

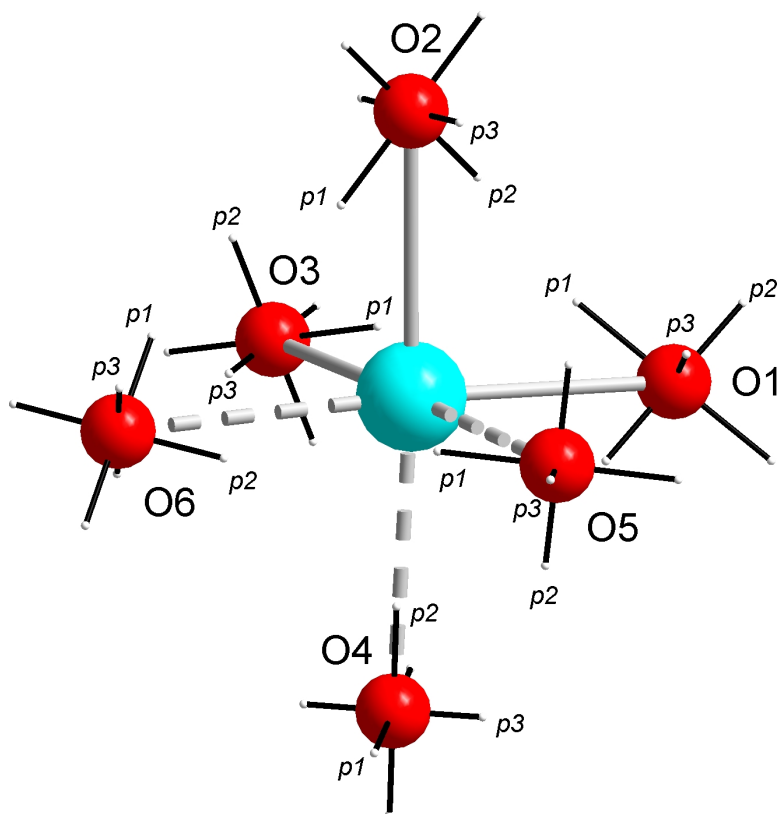


Abbildung 4.9: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen an den Sauerstoffatomen

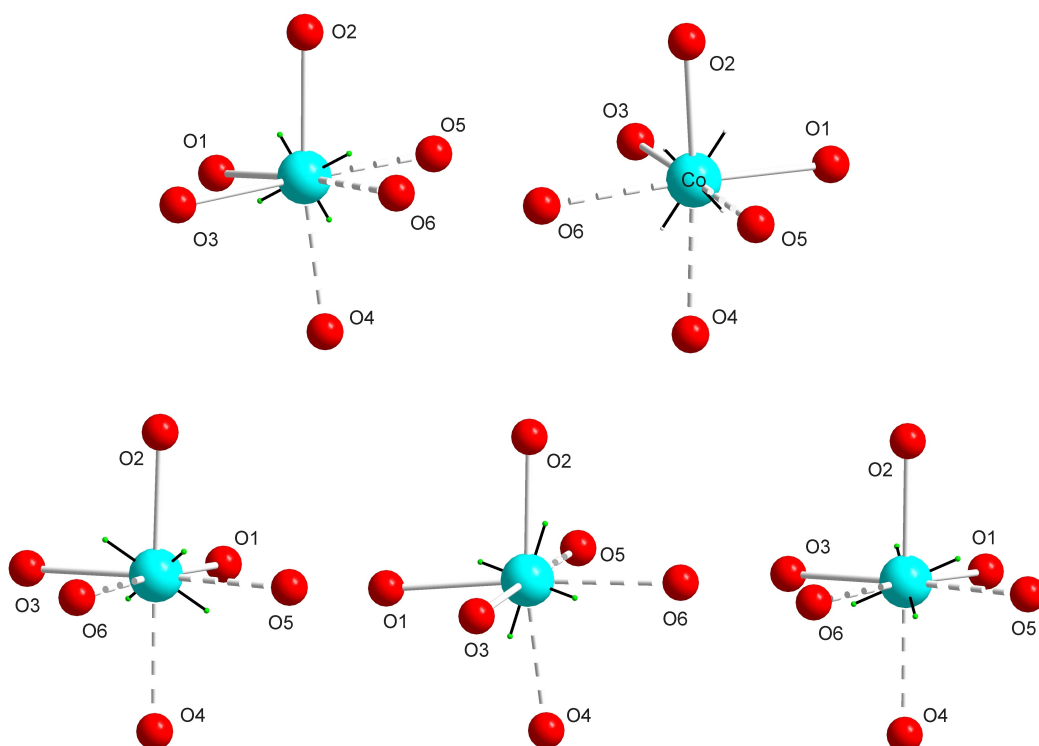


Abbildung 4.10: Hauptachsen der  $3d$ -Funktionen des Cobaltatoms  
 $3d_1$  oben links;  $3d_2$  oben rechts;  $3d_3$  unten links;  $3d_4$  unten  
 mitte;  $3d_5$  unten rechts



Tabelle 4.9: Winkel zwischen p-Orbitalen der Sauerstoffatome und den Co-O Bindungsachsen in der Multipol-Zerlegung (MZ) und im Orbitalmodell (ORB).

Atomfunktion		Winkel mit	MZ	ORB	$ \Delta $
O1	$2p_1$	Co–O1	54 °	35 °	19 °
	$2p_2$		43 °	56 °	13 °
	$2p_3$		69 °	81 °	12 °
O2	$2p_1$	Co–O2	49 °	87 °	38 °
	$2p_2$		42 °	6 °	36 °
	$2p_3$		82 °	85 °	3 °
O3	$2p_1$	Co–O3	28 °	57 °	29 °
	$2p_2$		86 °	87 °	1 °
	$2p_3$		63 °	34 °	29 °
O4	$2p_1$	Co–O4	80 °	30 °	50 °
	$2p_2$		10 °	80 °	70 °
	$2p_3$		90 °	61 °	29 °
O5	$2p_1$	Co–O5	58 °	56 °	2 °
	$2p_2$		89 °	41 °	48 °
	$2p_3$		33 °	71 °	38 °
O6	$2p_1$	Co–O6	55 °	87 °	32 °
	$2p_2$		42 °	7 °	35 °
	$2p_3$		71 °	84 °	13 °

Tabelle 4.10: **Eigenwerte der Hauptachsentransformation für die  $d$ -Orbitale des Cobalts sowie deren Winkel mit den Co–O Bindungsachsen.**

		1. Eigenwert			2. Eigenwert			3. Eigenwert		
$d$ -Orbital	Winkel mit	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $
$3d_1$	“Klee”	1,01	1,03	0,02	-0,02	-0,07	0,05	-0,99	-0,96	0,03
$\eta \sim 0,9$	Co–O1	69 °	68 °	1 °	85 °	82 °	3 °	22 °	23 °	1 °
	Co–O2	15 °	16 °	1 °	86 °	81 °	5 °	76 °	76 °	0 °
	Co–O3	81 °	78 °	3 °	10 °	15 °	5 °	86 °	81 °	5 °
	Co–O4	22 °	24 °	2 °	81 °	76 °	5 °	70 °	71 °	1 °
	Co–O5	83 °	80 °	3 °	8 °	13 °	5 °	86 °	81 °	5 °
	Co–O6	73 °	72 °	1 °	87 °	83 °	4 °	18 °	19 °	1 °
$3d_2$	“Klee”	1,03	1,00	0,03	-0,05	0,00	0,05	-0,99	-1,00	0,01
$\eta \sim 0,8$	Co–O1	29 °	65 °	36 °	85 °	47 °	38 °	62 °	53 °	9 °
	Co–O2	78 °	65 °	13 °	22 °	36 °	14 °	72 °	65 °	7 °
	Co–O3	57 °	39 °	18 °	74 °	88 °	14 °	38 °	51 °	13 °
	Co–O4	86 °	66 °	20 °	18 °	43 °	25 °	72 °	57 °	15 °
	Co–O5	58 °	40 °	18 °	72 °	90 °	18 °	38 °	50 °	12 °
	Co–O6	32 °	61 °	29 °	88 °	51 °	37 °	58 °	52 °	6 °
$3d_3$	“Misch”	1,13	1,10	0,03	-0,34	-0,26	0,08	-0,78	-0,84	0,06
$\eta \sim 0,5$	Co–O1	81 °	26 °	55 °	25 °	70 °	45 °	67 °	74 °	7 °
	Co–O2	48 °	62 °	14 °	85 °	78 °	7 °	42 °	31 °	11 °
	Co–O3	49 °	70 °	21 °	71 °	26 °	45 °	47 °	73 °	26 °
	Co–O4	42 °	70 °	28 °	81 °	80 °	1 °	49 °	23 °	26 °
	Co–O5	47 °	72 °	25 °	71 °	26 °	45 °	49 °	71 °	22 °
	Co–O6	80 °	30 °	50 °	21 °	67 °	46 °	71 °	71 °	0 °

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.10: Fortsetzung

		1. Eigenwert			2. Eigenwert			3. Eigenwert		
<i>d</i> -Orbital	Winkel mit	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $	MZ	ORB	$ \Delta $
$3d_4$	“Misch”	1,12	1,13	0,01	-0,32	-0,34	0,02	-0,80	-0,78	0,02
$\eta \sim 0,4$	Co–O1	39 °	53 °	14 °	60 °	40 °	20 °	67 °	78 °	11 °
	Co–O2	61 °	55 °	6 °	83 °	61 °	22 °	31 °	49 °	18 °
	Co–O3	67 °	59 °	8 °	26 °	74 °	48 °	79 °	36 °	43 °
	Co–O4	64 °	56 °	8 °	90 °	53 °	37 °	26 °	55 °	29 °
	Co–O5	65 °	57 °	8 °	27 °	73 °	46 °	80 °	38 °	42 °
	Co–O6	40 °	54 °	14 °	62 °	37 °	25 °	63 °	82 °	19 °
$3d_5$	“Misch”	1,13	1,13	0	-0,35	-0,34	0,01	-0,77	-0,79	0,02
$\eta \sim 0,5$	Co–O1	78 °	84 °	6 °	26 °	31 °	5 °	68 °	60 °	8 °
	Co–O2	83 °	89 °	6 °	62 °	53 °	9 °	29 °	37 °	8 °
	Co–O3	8 °	7 °	1 °	83 °	88 °	5 °	87 °	83 °	4 °
	Co–O4	89 °	84 °	5 °	67 °	59 °	8 °	23 °	32 °	9 °
	Co–O5	9 °	6 °	3 °	81 °	90 °	9 °	89 °	84 °	5 °
	Co–O6	80 °	85 °	5 °	28 °	35 °	7 °	64 °	55 °	9 °

Je annähernd gegenüber liegen O1, O6 und O2, O4 sowie O3, O5.

Form der Co-*d*-AOs: “Klee” ist vom  $d_{xy}$ -Typ mit  $\eta$  nahe eins,

“Misch” ist eine  $d_{z^2}/d_{xy}$ -Zwischenform mit  $\eta$  nahe ein halb.

#### 4.2.5 Diskussion

Wie die folgende Diskussion zeigt, sind die erhaltenen Orbitalbesetzungszahlen „chemisch vernünftig interpretierbar“. Die atomaren Effektivladungen von Fuchs [38] konnten wir nicht reproduzieren.

Die sulfidischen Sauerstoffe tragen Partialladungen von -0,4e, der Schwefel ist nur halb so negativ. D.h. die Sulfitanionen tragen etwa -1,45e. Durch dative

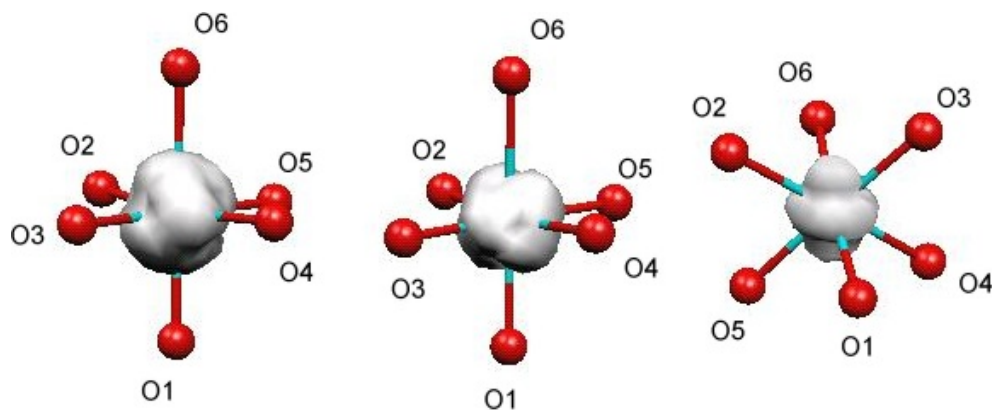
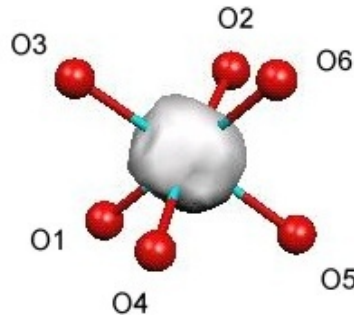


Abbildung 4.11: **Einzelne  $d$ -Dichten des Cobaltatoms:**  $w_1(d_1)^2 + w_2(d_2)^2$  links;  $w_4(d_4)^2 + w_5(d_5)^2$  mitte;  $w_3(d_3)^2$  rechts

Bindungen an das Co(II) haben sie offenbar Ladung übertragen. In der Tat trägt Co auch nur etwa eine positive Effektivladung ( $\sim +1,05$ ). Die Sulfitsauerstoffe O(1) bis O(3) sind oblat abgeflacht, mit reduzierter Elektronendichte zum S hin, das  $O-p$ -AO ist mit 1,2 bis 1,3e besetzt. Die beiden „Lonepair-Orbitale“ der 3 Sauerstoffe tragen um 1,7 (1,6 bis 1,8) e und 1,5 (1,4 bis 1,55) e und zeigen je schräg auf das Co (siehe Abb. 4.9). Der Schwefel ist prolat mit der größten Elektronendichte in Lonepair-Richtung, d.h. diagonal zu den 3 Sauerstoffen.

Die Kristallwassermoleküle, die dative Bindungen zum Co ausbilden, sind im Mittel positiv (+0,15e) geladen, allerdings mit unerwartet hohen Schwankungen zwischen +0,58 und -0,13. Nicht verständlich bleibt, dass gerade das zweifach-koodinierte  $O6(H_5)_2$  praktisch elektroneutral ist. Eine Fehlerquelle könnte in den hier verwendeten falschen röntgenographischen Proton-Positionen liegen; ein anderes Problem ist, dass es bei Raumtemperaturmessungen sehr schwer ist, die Feinheiten der Valenzelektronendichteverteilung von thermischen Effekten zu trennen (vergleiche auch [40]).

Bei oktaedrischer Koordination erwartet man für  $Co^{2+}$  eine  $(d t_{2g})^5 (d e_g)^2 {}^4T_{1g}$  Elektronenkonfiguration. Die 3 Sulfitanionen auf der näheren, aber aufgeweiteten Dreiecksfläche und die Wassermoleküle auf der gegenüberliegenden, entfernten

Abbildung 4.12: Gesamte  $d$ -Dichte am Cobaltatom

teren, verengten Dreiecksfläche führen zu einer annähernden  $C_3$ -Verzerrung mit annähernder  $t_{2g} \rightarrow e + a$  und  $e_g \rightarrow e$  Aufspaltung, mit  $e^4 a^1 e^2$ -Besetzung. Unsere Auswertung liefert in der Tat zwei Co- $d$ -AOs mit insgesamt 3,85 bzw. 3,82e. Die beiden Orbitale vom  $t_{2g}/e$ -Kleeblatt-Typ (Tab. 4.10 und Abb. 4.10) liefern eine Dichte mit Maxima zwischen den Liganden, siehe Abb. 4.11, linkes Bild, (vergleiche die Idealformen Abb. 3.1 unten mitte ( $t_{2g}^2$ ) und Abb. 3.1 oben links ( $t_{2g}^3$ )). Die beiden am schwächsten besetzten  $d$ -Orbitale mit insgesamt  $\sim 2,55e$  sind von einem gemischten Typ Kleeblatt/Ringhantel  $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$  mit Dichte vorzugsweise in Richtung auf die Liganden, siehe Abb. 4.11 Mitte (vergleiche die Idealform ( $e_g^2$ ) Abb. 3.1 oben rechts).

Schließliche gibt es ein mit  $1\frac{1}{2}e$  besetztes Orbital  $d_3$ , dessen Dichte in Abb. 4.11, rechtes Bild, gezeigt ist. Es ist einem auf die Flächen zeigenden  $d_{z^2}$ -Orbital ähnlich, wie man es durch Linearkombinationen der  $d$  ( $t_{2g}$ )-Kleeblatortorbitale erhalten kann (siehe Abb. 3.1 unten rechts).

Der Vergleich dieser Resultate mit denen von Niu [39] fällt nicht ganz so gut aus wie bei der Oxalsäure, insbesondere was die Ausrichtung der Orbitalachsen anbelangt. Wir bringen das mit den thermischen Störungen bei Raumtemperatur zusammen. Zum Beispiel ist die Valenzdichte des Co durch das Ligandenfeld weniger stark deformiert und mehr verschmiert, „runder“ als für ein ruhendes  $t_{2g}^5 e_g^2$ -System zu erwarten wäre. Trotzdem kann man aber in Abb. 4.12 die  $d$ -Valenzdichteverchiebung von den Co–O-Bindungslinien auf die Regionen zwischen den Liganden immer noch gut erkennen.

### 4.3 Zusammenfassende Schlußfolgerung

XD [20] ist das von der IUCr betreute Multipolverfeinerungsprogramm, mit dem Elektronendichteverteilungen im Ortsraum aus experimentellen Einkristallröntgenbeugungsintensitäten im reziproken Raum rekonstruiert werden können.

Hier wurde ein Programm-Modul „OrbitalParameter“ erstellt, das auf zwei verschiedene Weisen Valenzschalen-Atomorbitale an die Elektronendichte anpasst. Zum einen werden in einem Schritt die atomaren Multipol-Dichtebeiträge mit Hilfe von Clebsch-Gordan-Koeffizienten zerlegt (MZ-Verfahren). Zum anderen werden theoretische DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Valenzatomorbitale an die experimentellen Dichten nach einem Verfahren der Gauß-schen Fehlerquadratminimierung in einem iterativen Prozess angefitet (ORB-Verfahren). Die für diese Verfahren benötigten Drehimpulskopplungskoeffizienten mit je geeigneten Normierungen und Phasenkonventionen wurden ausgearbeitet, programmiert erzeugt und überprüft. Auch wurden die für das zweite Verfahren benötigten gemischten Gauß-Slater-Funktionsintegrale ausgearbeitet. Das Modul „OrbitalParameter“ erzeugt aus den Ergebnissen von XD Atomorbital-Besetzungszahlen für offene  $s$ -,  $p$ - oder  $d$ -Schalen der Atome im Kristall, Orbitalrichtungsparameter für  $p$ - bzw.  $d$ -AOs und Orbitalformparameter für  $d$ -AOs. Das Modul wurde auf eine anorganische und eine organische Substanz, auf einen ionischen und einen molekularen Kristall, auf eine Hauptgruppen- und eine Nebengruppen-Verbindung, auf eine Tieftemperatur-Messung (Helium-Kühlung) und auf ein konventionelles Raumtemperaturexperiment angewandt: auf Oxalsäure-Dihydrat (20 K) und auf Cobalt(II)-Sulfit-Dihemihydrat (300 K).

Die statistische Genauigkeit der Orbital-Besetzungsparameter ( $\pm\sigma$  mit  $\frac{2}{3}$ -Vertrauensintervall) lag bei den Tieftemperaturdaten um 0,01e und erreichte beim Raumtemperaturexperiment auch nicht mehr als maximal 0,03e. Damit sind die von den experimentellen Daten herrührenden statistischen Schwankungen bei den Atomorbitalbesetzungszahlen kleiner als die methodenbedingten konzeptionellen

Unterschiede. Da von Natur aus die Aufspaltung eines Stoffes in Atome und die Aufspaltung eines Atoms in Orbitalbeiträge nicht vorgegeben ist, beinhaltet die Zuordnung von Partialladungen zu Atomen und von Besetzungszahlen zu Atomorbitalen immer eine „menschengemachte“ Willkür durch das verwendete Zerlegungsrezept (vergl. dazu insbesondere die Arbeit über Polaritäts- und Ionizitäts-Skalen von Meister [24]). Die konzeptionell bedingte grundsätzliche Unsicherheit in den Orbitalbesetzungszahlen beträgt etwa 0,1e. Folgende konzeptionelle Unterschiede liegen vor. Bei der MZ-Methode wird nur die Winkelabhängigkeit der Dichte um ein Atom herum berücksichtigt, bei der ORB-Methode spielt auch das Radialverhalten eine Rolle. Referenz beim ORB-Verfahren sind die AOs eines neutralen, freien Atoms, d.h. die radiale Kontraktion von  $p\sigma$ -gegenüber  $p\pi$ -AOs, von  $d e_g$ - gegenüber  $d t_{2g}$ -AOs in einer Verbindung wird in einer ganz speziellen Weise unberücksichtigt gelassen. Bei den zu Vergleichszwecken herangezogenen beiden Methoden von Niu [18] werden die Überlappungsdichten nicht im Voraus in Einzentrenbeiträge mehr oder weniger willkürlich aufgespalten wie bei der Multipolverfeinerung, von der hier ja ausgegangen wurde. Bei der Multipolverfeinerungsdichte werden auch nicht physikalische Grundprinzipien berücksichtigt wie, dass die Elektronendichte überall positiv sein muss oder dass die Orbitalbesetzungen  $\in [0,2]$  sein müssen. Nur geringfügige Prinzipienverletzungen unter 0,1e wurden bei der MZ-Methode beobachtet.

Schließlich macht es einen Unterschied, ob man die Elektronendichte direkt im Ortsraum analysiert wie hier, oder ob man die Analyse nach Fouriertransformation im Röntgendiffraktions-Impulsraum durchführt [15, 19].

Erfreulich ist, dass es keine großen Unterschiede gibt, wenn man einzelnen Atomen oder Atomgruppen die Bedingung der Elektronenneutralität auferlegt. Die Asymmetrie der in den Verbindungen fixierten Atome ändert sich dadurch nur geringfügig.

Kritischer ist die Situation bei den Orbitalrichtungs- und -form-parametern. Bei ausgefeilten Helium-Tieftemperatur-Experimenten nach dem Stande der derzeiti-

gen Kunst lassen sich die  $p$ -Atomorbitalrichtungen statistisch bis auf wenige Grad eingrenzen. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Richtungen physikalisch wohldefiniert sind. Wenn zwei (oder gar drei)  $p$ -Orbitale (oder  $d$ -Orbitale) ähnliche Besetzungszahlen haben, reicht die Dichte (die ja keinerlei Phaseninformation beinhaltet) nicht aus, um die  $p$ -Orbitalrichtungen zu fixieren. Und weiterhin sind im Rahmen eines Orbitalmodells nur Funktionsunterräume gleicher Besetzungszahl wohldefiniert. Ist  $a$  der Abstand zweier Besetzungszahlen ähnlich besetzter Orbitale eines Atoms, dann ist die Richtungsunsicherheit der AOs  $\sim \frac{1}{a}$ .

Viele Befunde decken sich mit der Erwartung eines gut-ausgebildeten Chemikers. An Sauerstoff gebundene Protonen tragen eine Partialladung von einigen +Zehnteln. Formaler Sauerstoff  $O^{2-}$  in Sulfit, Oxalat oder Wasser trägt eine Partilladung von einigen –Zehnteln. Der formal positive Schwefel  $S^{4+}$  im Sulfit ist geringfügig negativ. Das formal zweifach geladene Co trägt im Komplex mit 6 dativen Bindungen nur noch ca. 1 positive Ladung. Das Verdrängen der Übergangsmetall- $d$ -Elektronen aus den Zentralatom-Ligand-Bereichen in die Bereiche zwischen den Liganden ist in Abb. 4.12 belegt.

Einige zwar nicht ganz neue, aber doch bemerkenswerte Eigenschaften von Valenzelektronendichtebeiträgen konnten hier ebenfalls belegt werden.  $\pi$ -gebundene Kohlenwasserstoffatome geben Anlaß zu Elektronendichteakkumulation in der Molekül- $\sigma$ -Ebene (Abb. 4.5). Bei trigonaler Verzerrung eines Oktaederkomplexes nimmt das einzelne  $a$ -Orbital der nach  $t \rightarrow e + a$  aufgespaltenen  $d(t_{2g})$ -Mannigfaltigkeit (die konventionell durch 3 Kleeblätter dargestellt wird) die Ring-Hantel-Form  $d_{z^2}$  an.



## **5 Anhang**

## 5.1 Anhang A: Verwendete Symbole

<b>Kapitel 2.1: Kugelflächenfunktionen (KFF)</b>	
Komplexe, unnormierte KFF	$\tilde{Y}_l^m(\vartheta, \varphi)$
Komplexe, quadratisch normierte KFF	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
reelle, unnormierte KFF	$\tilde{S}_l^m(\vartheta, \varphi)$
reelle, quadratisch normierte KFF	$S_l^m(\vartheta, \varphi)$
Normierungskonstante	
für quadratisch normiert KFF	$N_{lm}^{Sorb}$
für betragsnormierte KFF	$N_{lm}^{Srho}$
Renormierungskonstante (Quotient)	$N_{lm}^{Sre}$
Clebsch-Gordan-Koeffizient	$C_{L l l'}^{M m m'}$
modifizierter Clebsch-Gordan-Koeffizient	$G_{L l l'}^{M m m'}$
<b>Kapitel 2.2 und 2.3: Slater- und Gaußfunktionen</b>	
nicht normierte Orbitalfunktion	$\tilde{\chi}$
quadratisch normierte Orbitalfunktion	$\chi$
Orbitalpopulation	$d$
Exponent einer Slaterfunktion	$\zeta \in \mathcal{R}^+$
komplexe, nicht normierte Slaterfunktion	$\tilde{\phi}_{n\zeta}$
reelle, quadratisch normierte Slaterfunktion	$\phi_{n\zeta}$
Koeffizienten für Slaterfunktionen	$b$
Exponent einer Gaußfunktion	$\alpha \in \mathcal{R}^+$
reelle, kartesische, quadratisch normierte Gaußfunktion	$\varphi_{uvw}$
reelle, spärliche, quadratisch normierte Gaußfunktion	$\varphi_{lm}$
Koeffizienten für Gaußfunktionen	$c$
Normierungsfaktor	
für reelle, quadratisch normierte Slaterfunktionen	$N_{n\zeta}^{SF}$
reelle, kartesische, quadratisch normierte Gaußfunktion	$N_{x\alpha}^{GF}$
reelle, spärliche, quadratisch normierte Gaußfunktion	$N_{l\alpha}^{GF}$

## 5.2 Anhang B: Kugelflächenfunktionen

Die in Tabelle 5.1 angegebenen Kugelflächenfunktionen stimmen mit den Definitionen der Kugelflächenfunktionen in dem XD-Programmpaket überein. Dort werden diese in der *FUNCTION Ylm* sowie in einer *BLOCK DATA*-Anweisung definiert (*COMMON-Block Clm*).

Tabelle 5.1: Verwendete Kugelflächenfunktionen

l	m	nicht normierte Kugelflächenfunktion $\tilde{S}_l^m$	Normierungsfaktor für		
			Wellenfunktion $N_{lm}^{Sorb}$	Dichtefunktion $N_{lm}^{Srho}$	
0	0	1	1	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\frac{1}{4\pi}$
1	0	$\cos \vartheta$	$\frac{z}{r}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$	$\frac{1}{\pi}$
	1	$\sin \vartheta \cos \varphi$	$\frac{x}{r}$		
	-1	$\sin \vartheta \sin \varphi$	$\frac{y}{r}$		
2	0	$3 \cos^2 \vartheta - 1$	$\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}$	$\frac{3\sqrt{3}}{8\pi}$
	1	$\cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi$	$\frac{xz}{r^2}$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}$	$\frac{3}{4}$
	-1	$\cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi$	$\frac{yz}{r^2}$		
	2	$\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \cos(2\varphi)$	$\frac{\frac{1}{2}(x^2 - y^2)}{r^2}$		
	-2	$\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \sin(2\varphi)$	$\frac{xy}{r^2}$		
3	0	$5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta$	$\frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}}$	$\frac{10}{13\pi}$
	1	$\sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) \cos \varphi$	$\frac{x(5z^2 - r^2)}{r^3}$	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}$	†
	-1	$\sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \varphi$	$\frac{y(5z^2 - r^2)}{r^3}$		
	2	$\sin^2 \vartheta \cos \vartheta \cos(2\varphi)$	$\frac{z(x^2 - y^2)}{r^3}$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}}$	1
	-2	$\sin^2 \vartheta \cos \vartheta \sin(2\varphi)$	$\frac{2xyz}{r^3}$		
	3	$\sin^3 \vartheta \cos(3\varphi)$	$\frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3}$	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}}$	$\frac{4}{3\pi}$
	-3	$\sin^3 \vartheta \sin(3\varphi)$	$\frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3}$		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.1: Fortsetzung

l	m	nicht normierte Kugelflächenfunktion $\tilde{S}_l^m$		Normierungsfaktor für	
				Wellenfunktion $N_{lm}^{Sorb}$	Dichtefunktion $N_{lm}^{Srho}$
0	0	1	1	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\frac{1}{4\pi}$
4	0	$35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3$	$\frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{r^4}$	$\sqrt{\frac{9}{256\pi}}$	$\ddagger$
	1	$\sin \vartheta (7 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) \cos \varphi$	$\frac{xz(7z^2 - 3r^2)}{r^4}$	$\sqrt{\frac{45}{32\pi}}$	$\frac{735}{512\sqrt{7} - 196}$
	-1	$\sin \vartheta (7 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) \sin \varphi$	$\frac{yz(7z^2 - 3r^2)}{r^4}$		
	2	$\sin^2 \vartheta (7 \cos^3 \vartheta - 1) \cos(2\varphi)$	$\frac{(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)}{r^4}$	$\sqrt{\frac{45}{64\pi}}$	$\frac{105\sqrt{7}}{544 + 112\sqrt{7}}$
	-2	$\sin^2 \vartheta (7 \cos^3 \vartheta - 1) \sin(2\varphi)$	$\frac{xy(7z^2 - r^2)}{r^4}$		
	3	$\sin^3 \vartheta \cos \vartheta \cos(3\varphi)$	$\frac{z(x^3 - 3xy^2)}{r^4}$	$\sqrt{\frac{315}{32\pi}}$	$\frac{5}{4}$
	-3	$\sin^3 \vartheta \cos \vartheta \sin(3\varphi)$	$\frac{-z(y^3 - 3xy^2)}{r^4}$		
	4	$\sin^4 \vartheta \cos(4\varphi)$	$\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r^4}$	$\sqrt{\frac{315}{256\pi}}$	$\frac{15}{32}$
	-4	$\sin^4 \vartheta \sin(4\varphi)$	$\frac{4(x^3y - xy^3)}{r^4}$		

$$\ddagger = 1 / \left( \arctan(2) + \frac{14}{5} - \frac{\pi}{4} \right)$$

$$\ddagger = \left[ 4\pi \left( 7(A_-^5 - A_+^5) - 10(A_-^3 - A_+^3) + 3(A_- - A_+) \right) \right]^{-1} \text{ mit } A_{\pm} = \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{4,8}}{7}}$$

### 5.3 Anhang C: Produkte von reellen und auf Eins normierten Kugelflächenfunktionen

Die hier angegebenen Produkte von Kugelflächenfunktionen wurden durch ein von mir angefertigtes Programm berechnet (nach den in Kapitel 2 dargelegten Regeln). Die Werte sind stichprobenartig mit MAPLE überprüft worden.

Tabelle 5.2: Produkte von Kugelflächenfunktionen

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
		$l_1 = 0$ und $l_2 = l$
$S_0^0$	$S_l^{\pm m}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_l^{\pm m}$
		$l_1 = 1$ und $l_2 = 1$
$S_1^0$	$S_1^0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{1}{5\pi}} S_2^0$
$S_1^0$	$S_1^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_2^{\pm 1}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_1^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 - \sqrt{\frac{1}{20\pi}} S_2^0 \pm \sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_2^{\pm 1}$
$S_1^1$	$S_1^{-1}$	$\sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_2^{-2}$
		$l_1 = 1$ und $l_2 = 2$
$S_1^0$	$S_2^0$	$\sqrt{\frac{1}{5\pi}} S_1^0 + \sqrt{\frac{27}{140\pi}} S_3^0$
$S_1^0$	$S_2^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{6}{35\pi}} S_3^{\pm 1}$
$S_1^0$	$S_2^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_3^{\pm 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_2^0$	$-\sqrt{\frac{1}{20\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{9}{70\pi}} S_3^{\pm 1}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_2^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_1^0 - \sqrt{\frac{9}{140\pi}} S_3^0 \pm \sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_3^{\pm 1}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_2^{\mp 1}$	$\sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_3^{\mp 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_2^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_1^1 - \sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_3^1 \pm \sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_3^3$
$S_1^{\pm 1}$	$S_2^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{3}{20\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_3^{-1} + \sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_3^{-3}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: Produkte von Kugelflächenfunktionen  
- Fortsetzung -

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$l_1 = 1$ und $l_2 = 3$		
$S_1^0$	$S_3^0$	$\sqrt{\frac{27}{140\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{4}{21\pi}} S_4^0$
$S_1^0$	$S_3^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{6}{35\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_4^{\pm 1}$
$S_1^0$	$S_3^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_2^{\pm 2} + \sqrt{\frac{1}{7\pi}} S_4^{\pm 2}$
$S_1^0$	$S_3^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{12\pi}} S_4^{\pm 3}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^0$	$-\sqrt{\frac{9}{140\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{5}{42\pi}} S_4^{\pm 1}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{9}{70\pi}} S_2^0 - \sqrt{\frac{1}{14\pi}} S_4^0 \mp \sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_2^{\pm 2} \pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_4^{\pm 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 1}$	$-\sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_2^{\pm 2} + \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_4^{\pm 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_2^1 - \sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_4^1 \pm \sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_4^3$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_2^{\pm 1} \mp \sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_4^{\pm 1} + \sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_4^{\pm 3}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_2^{\pm 2} - \sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_4^{\pm 2} \pm \sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_4^{\pm 4}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_2^{\pm 2} \mp \sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_4^{\pm 2} + \sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_4^{\pm 4}$
$l_1 = 1$ und $l_2 = 4$		
$S_1^0$	$S_4^0$	$\sqrt{\frac{4}{21\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{25}{132\pi}} S_5^0$
$S_1^0$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{2}{11\pi}} S_5^{\pm 1}$
$S_1^0$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{7\pi}} S_3^{\pm 2} + \sqrt{\frac{7}{44\pi}} S_5^{\pm 2}$
$S_1^0$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{12\pi}} S_3^{\pm 3} + \sqrt{\frac{4}{33\pi}} S_5^{\pm 3}$
$S_1^0$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{3}{44\pi}} S_5^{\pm 4}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^0$	$-\sqrt{\frac{1}{14\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{5}{44\pi}} S_5^{\pm 1}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{5}{42\pi}} S_3^0 - \sqrt{\frac{5}{66\pi}} S_5^0 \mp \sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_3^{\pm 2} \pm \sqrt{\frac{7}{88\pi}} S_5^{\pm 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 1}$	$-\sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_3^{\pm 2} + \sqrt{\frac{7}{88\pi}} S_5^{\pm 2}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_3^1 \mp \sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_5^1 - \sqrt{\frac{1}{44\pi}} S_5^3 \pm \sqrt{\frac{7}{66\pi}} S_5^3$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: **Produkte von Kugelflächenfunktionen**  
**- Fortsetzung -**

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_3^{-1} - \sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_3^{-3} \mp \sqrt{\frac{1}{44\pi}} S_5^{-1} + \sqrt{\frac{7}{66\pi}} S_5^{-3}$ $\sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_3^2 - \sqrt{\frac{1}{88\pi}} S_5^2 \pm \sqrt{\frac{3}{22\pi}} S_5^4$ $\pm \sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_3^{-2} \mp \sqrt{\frac{1}{88\pi}} S_5^{-2} + \sqrt{\frac{3}{22\pi}} S_5^{-4}$ $\sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_3^3 - \sqrt{\frac{1}{264\pi}} S_5^3 \pm \sqrt{\frac{15}{88\pi}} S_5^5$ $\pm \sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_3^{-3} \mp \sqrt{\frac{1}{264\pi}} S_5^{-3} + \sqrt{\frac{15}{88\pi}} S_5^{-5}$
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 3}$	
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 3}$	
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 4}$	
$S_1^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 4}$	
		$l_1 = 2$ und $l_2 = 2$
$S_2^0$	$S_2^0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{5}{196\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{9}{49\pi}} S_4^0$ $\sqrt{\frac{5}{196\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{15}{98\pi}} S_4^{\pm 1}$ $- \sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_2^{\pm 2} + \sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_4^{\pm 2}$ $\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{5}{196\pi}} S_2^0 - \sqrt{\frac{4}{49\pi}} S_4^0 \pm \sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^2 \pm \sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_4^2$ $\sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^{-2} + \sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_4^{-2}$ $\sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^1 - \sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_4^1 \pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_4^3$ $\pm \sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^{-1} \mp \sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_4^{-1} + \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_4^{-3}$ $\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 - \sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{1}{196\pi}} S_4^0 \pm \sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_4^4$ $\sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_4^{-4}$
$S_2^0$	$S_2^{\pm 1}$	
$S_2^0$	$S_2^{\pm 2}$	
$S_2^{\pm 1}$	$S_2^{\pm 1}$	
$S_2^1$	$S_2^{-1}$	
$S_2^{\pm 1}$	$S_2^{\pm 2}$	
$S_2^{\pm 1}$	$S_2^{\mp 2}$	
$S_2^{\pm 2}$	$S_2^{\pm 2}$	
$S_2^2$	$S_2^{-2}$	
		$l_1 = 2$ und $l_2 = 3$
$S_2^0$	$S_3^0$	$\sqrt{\frac{27}{140\pi}} S_1^0 + \sqrt{\frac{4}{45\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{125}{693\pi}} S_5^0$ $\sqrt{\frac{9}{70\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{1}{20\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{25}{154\pi}} S_5^{\pm 1}$ $\sqrt{\frac{5}{44\pi}} S_5^2$ $- \sqrt{\frac{5}{36\pi}} S_3^{\pm 3} + \sqrt{\frac{5}{99\pi}} S_5^{\pm 3}$ $- \sqrt{\frac{9}{140\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{1}{90\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{100}{693\pi}} S_5^{\pm 1}$ $\sqrt{\frac{6}{35\pi}} S_1^0 + \sqrt{\frac{1}{90\pi}} S_3^0 - \sqrt{\frac{91}{1009\pi}} S_5^0 \pm \sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_3^2 \pm \sqrt{\frac{25}{264\pi}} S_5^2$
$S_2^0$	$S_3^{\pm 1}$	
$S_2^0$	$S_3^{\pm 2}$	
$S_2^0$	$S_3^{\pm 3}$	
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^0$	
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 1}$	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: **Produkte von Kugelflächenfunktionen**  
**- Fortsetzung -**

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 1}$	$\sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_3^{-2} + \sqrt{\frac{25}{264\pi}} S_5^{-2}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 2}$	$\pm \sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_3^1 \pm \sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_3^3 - \sqrt{\frac{5}{231\pi}} S_5^1 \pm \sqrt{\frac{10}{99\pi}} S_5^3$
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_1^{-1} \pm \sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_3^{-1} + \sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_3^{-3} \mp \sqrt{\frac{5}{231\pi}} S_5^{-1} + \sqrt{\frac{10}{99\pi}} S_5^{-3}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 3}$	$+ \sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_3^2 - \sqrt{\frac{5}{792\pi}} S_5^2 \pm \sqrt{\frac{5}{66\pi}} S_5^4$
$S_2^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_3^{-2} \mp \sqrt{\frac{5}{792\pi}} S_5^{-2} + \sqrt{\frac{5}{66\pi}} S_5^{-4}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^0$	$-\sqrt{\frac{1}{9\pi}} S_3^{\pm 2} + \sqrt{\frac{25}{396\pi}} S_5^{\pm 2}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\pm 1}$	$-\sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{1}{15\pi}} S_3^1 \mp \sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_3^3 - \sqrt{\frac{12}{887\pi}} S_5^1 \pm \sqrt{\frac{25}{396\pi}} S_5^3$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\mp 1}$	$\pm \sqrt{\frac{3}{280\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{1}{15\pi}} S_3^{-1} - \sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_3^{-3} \pm \sqrt{\frac{12}{887\pi}} S_5^{-1} + \sqrt{\frac{25}{396\pi}} S_5^{-3}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{3}{28\pi}} S_1^0 - \sqrt{\frac{1}{9\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{8}{887\pi}} S_5^0 \pm \sqrt{\frac{5}{44\pi}} S_5^4$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\mp 2}$	$\sqrt{\frac{5}{44\pi}} S_5^{-4}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_1^1 - \sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_3^1 + \sqrt{\frac{1}{1108\pi}} S_5^1 \pm \sqrt{\frac{25}{132\pi}} S_5^5$
$S_2^{\pm 2}$	$S_3^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{9}{56\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_3^{-1} \pm \sqrt{\frac{1}{1108\pi}} S_5^{-1} + \sqrt{\frac{25}{132\pi}} S_5^{-5}$
		$l_1 = 2 \text{ und } l_2 = 4$
$S_2^0$	$S_4^0$	$\sqrt{\frac{9}{49\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{148}{1755\pi}} S_4^0 + \sqrt{\frac{253}{1415\pi}} S_6^0$
$S_2^0$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{15}{98\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{63}{1034\pi}} S_4^{\pm 1} + \sqrt{\frac{131}{785\pi}} S_6^{\pm 1}$
$S_2^0$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^{\pm 2} + \sqrt{\frac{9}{667\pi}} S_4^{\pm 2} + \sqrt{\frac{157}{1176\pi}} S_6^{\pm 2}$
$S_2^0$	$S_4^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{5}{484\pi}} S_4^{\pm 3} + \sqrt{\frac{112}{1305\pi}} S_6^{\pm 3}$
$S_2^0$	$S_4^{\pm 4}$	$-\sqrt{\frac{20}{121\pi}} S_4^{\pm 4} + \sqrt{\frac{28}{783\pi}} S_6^{\pm 4}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^0$	$-\sqrt{\frac{4}{49\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{8}{1265\pi}} S_4^{\pm 1} + \sqrt{\frac{110}{791\pi}} S_6^{\pm 1}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 1}$	$+\sqrt{\frac{15}{98\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{8}{1265\pi}} S_4^0 - \sqrt{\frac{-113}{1185\pi}} S_6^0 \mp \sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_2^2$
		$\pm \sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_4^2 \pm \sqrt{\frac{123}{1382\pi}} S_6^2$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 1}$	$-\sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_2^{-2} + \sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_4^{-2} + \sqrt{\frac{123}{1382\pi}} S_6^{-2}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_2^1 + \sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_4^1 \pm \sqrt{\frac{72}{1301\pi}} S_4^3 - \sqrt{\frac{22}{791\pi}} S_6^1 \pm \sqrt{\frac{79}{789\pi}} S_6^3$

Fortsetzung auf der nächsten Seite



Tabelle 5.2: **Produkte von Kugelflächenfunktionen**  
**- Fortsetzung -**

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{49\pi}} S_2^{-1} \pm \sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_4^{-1} + \sqrt{\frac{72}{1301\pi}} S_4^{-3} \mp \sqrt{\frac{22}{791\pi}} S_6^{-1} + \sqrt{\frac{79}{789\pi}} S_6^{-3}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_2^2 + \sqrt{\frac{72}{1301\pi}} S_4^2 \pm \sqrt{\frac{15}{242\pi}} S_4^4 - \sqrt{\frac{17}{1337\pi}} S_6^2 \pm \sqrt{\frac{113}{1185\pi}} S_6^4$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_2^{-2} \pm \sqrt{\frac{72}{1301\pi}} S_4^{-2} + \sqrt{\frac{15}{242\pi}} S_4^{-4} \mp \sqrt{\frac{17}{1337\pi}} S_6^{-2} + \sqrt{\frac{113}{1185\pi}} S_6^{-4}$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{15}{242\pi}} S_4^3 - \sqrt{\frac{3}{839\pi}} S_6^3 \pm \sqrt{\frac{71}{1083\pi}} S_6^5$
$S_2^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 4}$	$\pm \sqrt{\frac{15}{242\pi}} S_4^{-3} \mp \sqrt{\frac{3}{839\pi}} S_6^{-3} + \sqrt{\frac{71}{1083\pi}} S_6^{-5}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^0$	$\sqrt{\frac{1}{196\pi}} S_2^{\pm 2} - \sqrt{\frac{208}{1827\pi}} S_4^{\pm 2} + \sqrt{\frac{44}{791\pi}} S_6^{\pm 2}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 1}$	$-\sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_2^1 + \sqrt{\frac{37}{585\pi}} S_4^1 \mp \sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_4^3 - \sqrt{\frac{11}{791\pi}} S_6^1 \pm \sqrt{\frac{39}{779\pi}} S_6^3$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 1}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{392\pi}} S_2^{-1} \mp \sqrt{\frac{37}{585\pi}} S_4^{-1} - \sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_4^{-3} \pm \sqrt{\frac{11}{791\pi}} S_6^{-1} + \sqrt{\frac{39}{779\pi}} S_6^{-3}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{15}{196\pi}} S_2^0 - \sqrt{\frac{208}{1827\pi}} S_4^0 + \sqrt{\frac{9}{755\pi}} S_6^0 \mp \sqrt{\frac{15}{847\pi}} S_4^4 \pm \sqrt{\frac{66}{791\pi}} S_6^4$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 2}$	$-\sqrt{\frac{15}{847\pi}} S_4^{-4} + \sqrt{\frac{66}{791\pi}} S_6^{-4}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_2^1 - \sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_4^1 + \sqrt{\frac{2}{1007\pi}} S_6^1 \pm \sqrt{\frac{75}{572\pi}} S_6^5$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_2^{-1} \mp \sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_4^{-1} \pm \sqrt{\frac{2}{1007\pi}} S_6^{-1} + \sqrt{\frac{75}{572\pi}} S_6^{-5}$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_2^2 - \sqrt{\frac{15}{847\pi}} S_4^2 + \sqrt{\frac{1}{2516\pi}} S_6^2 \pm \sqrt{\frac{225}{1144\pi}} S_6^6$
$S_2^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 4}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_2^{-2} \mp \sqrt{\frac{15}{847\pi}} S_4^{-2} \pm \sqrt{\frac{1}{2516\pi}} S_6^{-2} + \sqrt{\frac{225}{1144\pi}} S_6^{-6}$
		$l_1 = 3$ und $l_2 = 3$
$S_3^0$	$S_3^0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{4}{45\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{9}{121\pi}} S_4^0 + \sqrt{\frac{86}{487\pi}} S_6^0$
$S_3^0$	$S_3^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{1}{90\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_4^{\pm 1} + \sqrt{\frac{195}{1262\pi}} S_6^{\pm 1}$
$S_3^0$	$S_3^{\pm 2}$	$-\sqrt{\frac{1}{9\pi}} S_2^{\pm 2} - \sqrt{\frac{3}{484\pi}} S_4^{\pm 2} + \sqrt{\frac{98}{991\pi}} S_6^{\pm 2}$
$S_3^0$	$S_3^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{63}{484\pi}} S_4^{\pm 3} + \sqrt{\frac{29}{782\pi}} S_6^{\pm 3}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{1}{20\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{1}{484\pi}} S_4^0 - \sqrt{\frac{119}{1198\pi}} S_6^0$ $\pm \sqrt{\frac{117}{1262\pi}} S_6^2 \pm \sqrt{\frac{1}{15\pi}} S_2^2 \pm \sqrt{\frac{5}{121\pi}} S_4^2$
$S_3^1$	$S_3^{-1}$	$\sqrt{\frac{1}{15\pi}} S_2^{-2} + \sqrt{\frac{5}{121\pi}} S_4^{-2} + \sqrt{\frac{117}{1262\pi}} S_6^{-2}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_2^1 + \sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_4^1 \pm \sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_4^3 - \sqrt{\frac{41}{1769\pi}} S_6^1 \pm \sqrt{\frac{66}{791\pi}} S_6^3$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: Produkte von Kugelflächenfunktionen  
- Fortsetzung -

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{1}{24\pi}} S_2^{-1} \pm \sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_4^{-1} + \sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_4^{-3} \mp \sqrt{\frac{41}{1769\pi}} S_6^{-1} + \sqrt{\frac{66}{791\pi}} S_6^{-3}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_3^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_2^2 + \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_4^2 \mp \sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_4^4 - \sqrt{\frac{5}{809\pi}} S_6^2 \pm \sqrt{\frac{89}{1920\pi}} S_6^4$
$S_3^{\pm 1}$	$S_3^{\mp 3}$	$\mp \sqrt{\frac{1}{36\pi}} S_2^{-2} \pm \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_4^{-2} - \sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_4^{-4} \mp \sqrt{\frac{5}{809\pi}} S_6^{-2} + \sqrt{\frac{89}{1920\pi}} S_6^{-4}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_3^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 - \sqrt{\frac{-49}{484\pi}} S_4^0 + \sqrt{\frac{12}{755\pi}} S_6^0 \pm \sqrt{\frac{35}{484\pi}} S_4^4 \pm \sqrt{\frac{87}{782\pi}} S_6^4$
$S_3^2$	$S_3^{-2}$	$\sqrt{\frac{35}{484\pi}} S_4^{-4} + \sqrt{\frac{87}{782\pi}} S_6^{-4}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_3^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_2^1 - \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_4^1 + \sqrt{\frac{1}{647\pi}} S_6^1 \pm \sqrt{\frac{139}{1363\pi}} S_6^5$
$S_3^{\pm 2}$	$S_3^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{72\pi}} S_2^{-1} \mp \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_4^{-1} \pm \sqrt{\frac{1}{647\pi}} S_6^{-1} + \sqrt{\frac{139}{1363\pi}} S_6^{-5}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_3^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 - \sqrt{\frac{5}{36\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{9}{484\pi}} S_4^0 - \sqrt{\frac{1}{2265\pi}} S_6^0 \pm \sqrt{\frac{175}{858\pi}} S_6^6$
$S_3^3$	$S_3^{-3}$	$\sqrt{\frac{175}{858\pi}} S_6^{-6}$
		$l_1 = 3$ und $l_2 = 4$
$S_3^0$	$S_4^0$	$\sqrt{\frac{4}{21\pi}} S_1^0 + \sqrt{\frac{9}{121\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{61}{882\pi}} S_5^0 + \sqrt{\frac{253}{1448\pi}} S_7^0$
$S_3^0$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{5}{42\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{32}{769\pi}} S_5^{\pm 1} + \sqrt{\frac{177}{1108\pi}} S_7^{\pm 1}$
$S_3^0$	$S_4^{\pm 2}$	$-\sqrt{\frac{3}{484\pi}} S_3^{\pm 2} + \sqrt{\frac{1}{620\pi}} S_5^{\pm 2} + \sqrt{\frac{101}{843\pi}} S_7^{\pm 2}$
$S_3^0$	$S_4^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{63}{484\pi}} S_3^{\pm 3} - \sqrt{\frac{57}{1682\pi}} S_5^{\pm 3} + \sqrt{\frac{61}{891\pi}} S_7^{\pm 3}$
$S_3^0$	$S_4^{\pm 4}$	$-\sqrt{\frac{191}{1409\pi}} S_5^{\pm 4} + \sqrt{\frac{49}{2082\pi}} S_7^{\pm 4}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^0$	$-\sqrt{\frac{1}{14\pi}} S_1^{\pm 1} + \sqrt{\frac{1}{484\pi}} S_3^{\pm 1} + \sqrt{\frac{50}{2151\pi}} S_5^{\pm 1} + \sqrt{\frac{158}{1055\pi}} S_7^{\pm 1}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{5}{28\pi}} S_1^0 + \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{1}{3470\pi}} S_5^0 - \sqrt{\frac{-154}{1469\pi}} S_7^0$
		$\pm \sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_3^2 \pm \sqrt{\frac{21}{610\pi}} S_5^2 \pm \sqrt{\frac{101}{1124\pi}} S_7^2$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 1}$	$\sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_3^{-2} + \sqrt{\frac{21}{610\pi}} S_5^{-2} + \sqrt{\frac{101}{1124\pi}} S_7^{-2}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{5}{121\pi}} S_3^1 \pm \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_3^3 + \sqrt{\frac{10}{563\pi}} S_5^1$
		$\pm \sqrt{\frac{5}{153\pi}} S_5^3 - \sqrt{\frac{31}{1035\pi}} S_7^1 \pm \sqrt{\frac{101}{1124\pi}} S_7^3$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{5}{56\pi}} S_1^{-1} \pm \sqrt{\frac{5}{121\pi}} S_3^{-1} + \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_3^{-3} \pm \sqrt{\frac{10}{563\pi}} S_5^{-1}$
		$+ \sqrt{\frac{5}{153\pi}} S_5^{-3} \mp \sqrt{\frac{31}{1035\pi}} S_7^{-1} + \sqrt{\frac{101}{1124\pi}} S_7^{-3}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: Produkte von Kugelflächenfunktionen

- Fortsetzung -

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_3^2 + \sqrt{\frac{53}{1149\pi}} S_5^2 \pm \sqrt{\frac{1}{354\pi}} S_5^4 - \sqrt{\frac{10}{779\pi}} S_7^2 \pm \sqrt{\frac{55}{779\pi}} S_7^4$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_3^{-2} \pm \sqrt{\frac{53}{1149\pi}} S_5^{-2} + \sqrt{\frac{1}{354\pi}} S_5^{-4} \mp \sqrt{\frac{10}{779\pi}} S_7^{-2} + \sqrt{\frac{55}{779\pi}} S_7^{-4}$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 4}$	$-\sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_3^3 + \sqrt{\frac{61}{1350\pi}} S_5^3 \mp \sqrt{\frac{44}{779\pi}} S_5^5 - \sqrt{\frac{3}{935\pi}} S_7^3 \pm \sqrt{\frac{52}{1473\pi}} S_7^5$
$S_3^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 4}$	$-\sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_3^{-3} + \sqrt{\frac{61}{1350\pi}} S_5^{-3} \mp \sqrt{\frac{44}{779\pi}} S_5^{-5} - \sqrt{\frac{3}{935\pi}} S_7^{-3} \pm \sqrt{\frac{52}{1473\pi}} S_7^{-5}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^0$	$-\sqrt{\frac{49}{484\pi}} S_3^{\pm 2} - \sqrt{\frac{11}{818\pi}} S_5^{\pm 2} + \sqrt{\frac{101}{1124\pi}} S_7^{\pm 2}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 1}$	$-\sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_3^1 \mp \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^3 + \sqrt{\frac{16}{533\pi}} S_5^1$
		$\pm \sqrt{\frac{2}{991\pi}} S_5^3 - \sqrt{\frac{15}{626\pi}} S_7^1 \pm \sqrt{\frac{56}{779\pi}} S_7^3$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 1}$	$\pm \sqrt{\frac{1}{56\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{4}{121\pi}} S_3^{-1} - \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^{-3} \mp \sqrt{\frac{16}{533\pi}} S_5^{-1}$
		$+ \sqrt{\frac{2}{991\pi}} S_5^{-3} \pm \sqrt{\frac{15}{626\pi}} S_7^{-1} + \sqrt{\frac{56}{779\pi}} S_7^{-3}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{7\pi}} S_1^0 - \sqrt{\frac{3}{484\pi}} S_3^0 - \sqrt{\frac{77}{835\pi}} S_5^0 + \sqrt{\frac{13}{620\pi}} S_7^0$
		$\pm \sqrt{\frac{57}{1766\pi}} S_5^4 \pm \sqrt{\frac{94}{951\pi}} S_7^4$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 2}$	$\sqrt{\frac{57}{1766\pi}} S_5^{-4} + \sqrt{\frac{94}{951\pi}} S_7^{-4}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_3^1 - \sqrt{\frac{43}{1057\pi}} S_5^1 \pm \sqrt{\frac{55}{779\pi}} S_5^5$
		$+ \sqrt{\frac{5}{1461\pi}} S_7^1 \pm \sqrt{\frac{149}{1319\pi}} S_7^5$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{1}{8\pi}} S_1^{-1} \pm \sqrt{\frac{7}{484\pi}} S_3^{-1} \mp \sqrt{\frac{43}{1057\pi}} S_5^{-1} + \sqrt{\frac{55}{779\pi}} S_5^{-5}$
		$\pm \sqrt{\frac{5}{1461\pi}} S_7^{-1} + \sqrt{\frac{149}{1319\pi}} S_7^{-5}$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 4}$	$+ \sqrt{\frac{35}{484\pi}} S_3^2 - \sqrt{\frac{26}{1381\pi}} S_5^2 + \sqrt{\frac{1}{1558\pi}} S_7^2 \pm \sqrt{\frac{86}{937\pi}} S_7^6$
$S_3^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 4}$	$\pm \sqrt{\frac{35}{484\pi}} S_3^{-2} \mp \sqrt{\frac{26}{1381\pi}} S_5^{-2} \pm \sqrt{\frac{1}{1558\pi}} S_7^{-2} + \sqrt{\frac{86}{937\pi}} S_7^{-6}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^0$	$+ \sqrt{\frac{9}{484\pi}} S_3^{\pm 3} - \sqrt{\frac{164}{1355\pi}} S_5^{\pm 3} + \sqrt{\frac{31}{1035\pi}} S_7^{\pm 3}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 1}$	$-\sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^2 + \sqrt{\frac{41}{813\pi}} S_5^2 \mp \sqrt{\frac{61}{1120\pi}} S_5^4 - \sqrt{\frac{11}{1836\pi}} S_7^2 \pm \sqrt{\frac{37}{1123\pi}} S_7^4$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\mp 1}$	$\pm \sqrt{\frac{15}{484\pi}} S_3^{-2} \mp \sqrt{\frac{41}{813\pi}} S_5^{-2} - \sqrt{\frac{61}{1120\pi}} S_5^{-4} \pm \sqrt{\frac{11}{1836\pi}} S_7^{-2} + \sqrt{\frac{37}{1123\pi}} S_7^{-4}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 2}$	$-\sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_1^1 + \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_3^1 - \sqrt{\frac{13}{401\pi}} S_5^1 \mp \sqrt{\frac{41}{1355\pi}} S_5^5$
		$+ \sqrt{\frac{1}{501\pi}} S_7^1 \pm \sqrt{\frac{57}{865\pi}} S_7^5$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: Produkte von Kugelflächenfunktionen

- Fortsetzung -

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{1}{168\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{27}{484\pi}} S_3^{-1} \pm \sqrt{\frac{13}{401\pi}} S_5^{-1}$ $- \sqrt{\frac{41}{1355\pi}} S_5^{-5} \mp \sqrt{\frac{1}{501\pi}} S_7^{-1} + \sqrt{\frac{57}{865\pi}} S_7^{-5}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{12\pi}} S_1^0 - \sqrt{\frac{-63}{484\pi}} S_3^0 + \sqrt{\frac{41}{1355\pi}} S_5^0 - \sqrt{\frac{-1}{1001\pi}} S_7^0 \pm \sqrt{\frac{35}{286\pi}} S_7^6$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\mp 3}$	$\sqrt{\frac{35}{286\pi}} S_7^{-6}$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_1^1 - \sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_3^1 + \sqrt{\frac{6}{1487\pi}} S_5^1 - \sqrt{\frac{1}{14022\pi}} S_7^1 \pm \sqrt{\frac{245}{1144\pi}} S_7^7$
$S_3^{\pm 3}$	$S_4^{\mp 4}$	$\pm \sqrt{\frac{1}{6\pi}} S_1^{-1} \mp \sqrt{\frac{21}{484\pi}} S_3^{-1} \pm \sqrt{\frac{6}{1487\pi}} S_5^{-1} \mp \sqrt{\frac{1}{14022\pi}} S_7^{-1} + \sqrt{\frac{245}{1144\pi}} S_7^{-7}$
		$l_1 = 4$ und $l_2 = 4$
$S_4^0$	$S_4^0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{148}{1755\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{32}{543\pi}} S_4^0 + \sqrt{\frac{63}{991\pi}} S_6^0 + \sqrt{\frac{187}{1083\pi}} S_8^0$
$S_4^0$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{8}{1265\pi}} S_2^{\pm 1} + \sqrt{\frac{8}{543\pi}} S_4^{\pm 1} + \sqrt{\frac{26}{779\pi}} S_6^{\pm 1} + \sqrt{\frac{200}{1287\pi}} S_8^{\pm 1}$
$S_4^0$	$S_4^{\pm 2}$	$-\sqrt{\frac{208}{1827\pi}} S_2^{\pm 2} - \sqrt{\frac{16}{727\pi}} S_4^{\pm 2} + \sqrt{\frac{111}{1000\pi}} S_8^{\pm 2}$
$S_4^0$	$S_4^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{137}{1708\pi}} S_4^{\pm 3} - \sqrt{\frac{37}{776\pi}} S_6^{\pm 3} + \sqrt{\frac{146}{2511\pi}} S_8^{\pm 3}$
$S_4^0$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{20}{561\pi}} S_4^{\pm 4} - \sqrt{\frac{157}{1372\pi}} S_6^{\pm 4} + \sqrt{\frac{49}{2809\pi}} S_8^{\pm 4}$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 1}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} S_0^0 + \sqrt{\frac{63}{1034\pi}} S_2^0 + \sqrt{\frac{8}{543\pi}} S_4^0 - \sqrt{\frac{1}{6292\pi}} S_6^0 - \sqrt{\frac{61}{552\pi}} S_8^0$ $\pm \sqrt{\frac{37}{585\pi}} S_2^2 \pm \sqrt{\frac{46}{1405\pi}} S_4^2 \pm \sqrt{\frac{26}{779\pi}} S_6^2 \pm \sqrt{\frac{111}{1250\pi}} S_8^2$
$S_4^1$	$S_4^{-1}$	$\sqrt{\frac{37}{585\pi}} S_2^{-2} + \sqrt{\frac{46}{1405\pi}} S_4^{-2} + \sqrt{\frac{26}{779\pi}} S_6^{-2} + \sqrt{\frac{111}{1250\pi}} S_8^{-2}$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_2^1 + \sqrt{\frac{46}{1405\pi}} S_4^1 \pm \sqrt{\frac{10}{1571\pi}} S_4^3 + \sqrt{\frac{12}{799\pi}} S_6^1$ $\pm \sqrt{\frac{13}{779\pi}} S_6^3 - \sqrt{\frac{23}{740\pi}} S_8^1 \pm \sqrt{\frac{158}{1941\pi}} S_8^3$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 2}$	$\pm \sqrt{\frac{25}{976\pi}} S_2^{-1} \pm \sqrt{\frac{46}{1405\pi}} S_4^{-1} + \sqrt{\frac{10}{1571\pi}} S_4^{-3} \pm \sqrt{\frac{12}{799\pi}} S_6^{-1}$ $+ \sqrt{\frac{13}{779\pi}} S_6^{-3} \mp \sqrt{\frac{23}{740\pi}} S_8^{-1} + \sqrt{\frac{158}{1941\pi}} S_8^{-3}$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 3}$	$-\sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_2^2 + \sqrt{\frac{10}{1571\pi}} S_4^2 \mp \sqrt{\frac{59}{1324\pi}} S_4^4 + \sqrt{\frac{56}{1305\pi}} S_6^2$ $\mp \sqrt{\frac{1}{699\pi}} S_6^4 - \sqrt{\frac{6}{473\pi}} S_8^2 \pm \sqrt{\frac{59}{1057\pi}} S_8^4$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 3}$	$\mp \sqrt{\frac{31}{778\pi}} S_2^{-2} \pm \sqrt{\frac{10}{1571\pi}} S_4^{-2} - \sqrt{\frac{59}{1324\pi}} S_4^{-4} \pm \sqrt{\frac{56}{1305\pi}} S_6^{-2}$ $- \sqrt{\frac{1}{699\pi}} S_6^{-4} \mp \sqrt{\frac{6}{473\pi}} S_8^{-2} + \sqrt{\frac{59}{1057\pi}} S_8^{-4}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 5.2: **Produkte von Kugelflächenfunktionen**  
**- Fortsetzung -**

$S_{l_1}^{m_1}$	$S_{l_2}^{m_2}$	$\sum_i c_i S_{l_i}^{m_i}$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\pm 4}$	$-\sqrt{\frac{59}{1324\pi}}S_4^3 + \sqrt{\frac{37}{970\pi}}S_6^3 \mp \sqrt{\frac{9}{143\pi}}S_6^5 - \sqrt{\frac{1}{344\pi}}S_8^3 \pm \sqrt{\frac{10}{441\pi}}S_8^5$
$S_4^{\pm 1}$	$S_4^{\mp 4}$	$\mp \sqrt{\frac{59}{1324\pi}}S_4^{-3} \pm \sqrt{\frac{37}{970\pi}}S_6^{-3} - \sqrt{\frac{9}{143\pi}}S_6^{-5} \mp \sqrt{\frac{1}{344\pi}}S_8^{-3} + \sqrt{\frac{10}{441\pi}}S_8^{-5}$
		$l_1 = 4$ und $l_2 = 4$
$S_4^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 2}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}S_0^0 + \sqrt{\frac{9}{667\pi}}S_2^0 - \sqrt{\frac{16}{727\pi}}S_4^0 - \sqrt{\frac{1}{13\pi}}S_6^0 + \sqrt{\frac{46}{1665\pi}}S_8^0$
		$\pm \sqrt{\frac{97}{1693\pi}}S_4^4 \pm \sqrt{\frac{31}{774\pi}}S_6^4 \pm \sqrt{\frac{80}{819\pi}}S_8^4$
$S_4^2$	$S_4^{-2}$	$+\sqrt{\frac{97}{1693\pi}}S_4^{-4} + \sqrt{\frac{31}{774\pi}}S_6^{-4} + \sqrt{\frac{80}{819\pi}}S_8^{-4}$
$S_4^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{72}{1301\pi}}S_2^1 + \sqrt{\frac{10}{1571\pi}}S_4^1 - \sqrt{\frac{39}{968\pi}}S_6^1 \pm \sqrt{\frac{9}{572\pi}}S_6^5$
		$+ \sqrt{\frac{4}{901\pi}}S_8^1 \pm \sqrt{\frac{40}{441\pi}}S_8^5$
$S_4^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 3}$	$\pm \sqrt{\frac{72}{1301\pi}}S_2^{-1} \pm \sqrt{\frac{10}{1571\pi}}S_4^{-1} \mp \sqrt{\frac{39}{968\pi}}S_6^{-1} + \sqrt{\frac{9}{572\pi}}S_6^{-5}$
		$\pm \sqrt{\frac{4}{901\pi}}S_8^{-1} + \sqrt{\frac{40}{441\pi}}S_8^{-5}$
$S_4^{\pm 2}$	$S_4^{\pm 4}$	$-\sqrt{\frac{15}{847\pi}}S_2^2 + \sqrt{\frac{97}{1693\pi}}S_4^2 - \sqrt{\frac{23}{1206\pi}}S_6^2 \mp \sqrt{\frac{6}{143\pi}}S_6^6$
		$+ \sqrt{\frac{1}{1261\pi}}S_8^2 \pm \sqrt{\frac{10}{189\pi}}S_8^6$
$S_4^{\pm 2}$	$S_4^{\mp 4}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{847\pi}}S_2^{-2} \pm \sqrt{\frac{97}{1693\pi}}S_4^{-2} \mp \sqrt{\frac{23}{1206\pi}}S_6^{-2} - \sqrt{\frac{6}{143\pi}}S_6^{-6}$
		$\pm \sqrt{\frac{1}{1261\pi}}S_8^{-2} + \sqrt{\frac{10}{189\pi}}S_8^{-6}$
$S_4^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 3}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}S_0^0 - \sqrt{\frac{5}{484\pi}}S_2^0 - \sqrt{\frac{137}{1708\pi}}S_4^0 + \sqrt{\frac{35}{762\pi}}S_6^0$
		$-\sqrt{\frac{2}{887\pi}}S_8^0 \pm \sqrt{\frac{21}{286\pi}}S_6^6 \pm \sqrt{\frac{67}{554\pi}}S_8^6$
$S_4^3$	$S_4^{-3}$	$\sqrt{\frac{21}{286\pi}}S_6^{-6} + \sqrt{\frac{67}{554\pi}}S_8^{-6}$
$S_4^{\pm 3}$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{15}{242\pi}}S_2^1 - \sqrt{\frac{59}{1324\pi}}S_4^1 + \sqrt{\frac{5}{749\pi}}S_6^1 - \sqrt{\frac{1}{6306\pi}}S_8^1 \pm \sqrt{\frac{50}{441\pi}}S_8^7$
$S_4^{\pm 3}$	$S_4^{\mp 4}$	$\pm \sqrt{\frac{15}{242\pi}}S_2^{-1} \mp \sqrt{\frac{59}{1324\pi}}S_4^{-1} \pm \sqrt{\frac{5}{749\pi}}S_6^{-1} \mp \sqrt{\frac{1}{6306\pi}}S_8^{-1} + \sqrt{\frac{50}{441\pi}}S_8^{-7}$
$S_4^{\pm 4}$	$S_4^{\pm 4}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}S_0^0 - \sqrt{\frac{20}{121\pi}}S_2^0 + \sqrt{\frac{20}{561\pi}}S_4^0 - \sqrt{\frac{3}{1180\pi}}S_6^0$
		$+ \sqrt{\frac{1}{28378\pi}}S_8^0 \pm \sqrt{\frac{261}{1151\pi}}S_8^8$
$S_4^4$	$S_4^{-4}$	$\sqrt{\frac{261}{1151\pi}}S_8^{-8}$

## 5.4 Anhang D: Repeated Integrals of the Error Functions Complement

$$\text{ri}^{(n)} \text{erfc}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_t^\infty \frac{(z-t)^n}{n!} e^{-z^2} dz \quad \text{mit } n \in \mathcal{N}$$

In Bild 5.1 ist der Funktionsverlauf einiger Funktionen diesen Typs graphisch dargestellt.

Der Funktionswert an einer Stelle  $x$  läßt sich durch eine Potenzreihe

$$\text{ri}^{(n)} \text{erfc}(t) = \frac{1}{2^n} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-2x)^j}{j! \Gamma(1 + \frac{n}{2})} \quad (5.1)$$

oder durch die Rekursionsformel

$$\text{ri}^{(n)} \text{erfc}(t) = -\frac{x}{n} \text{ri}^{(n-1)} \text{erfc}(x) + \frac{1}{2n} \text{ri}^{(n-2)} \text{erfc}(x) \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.2)$$

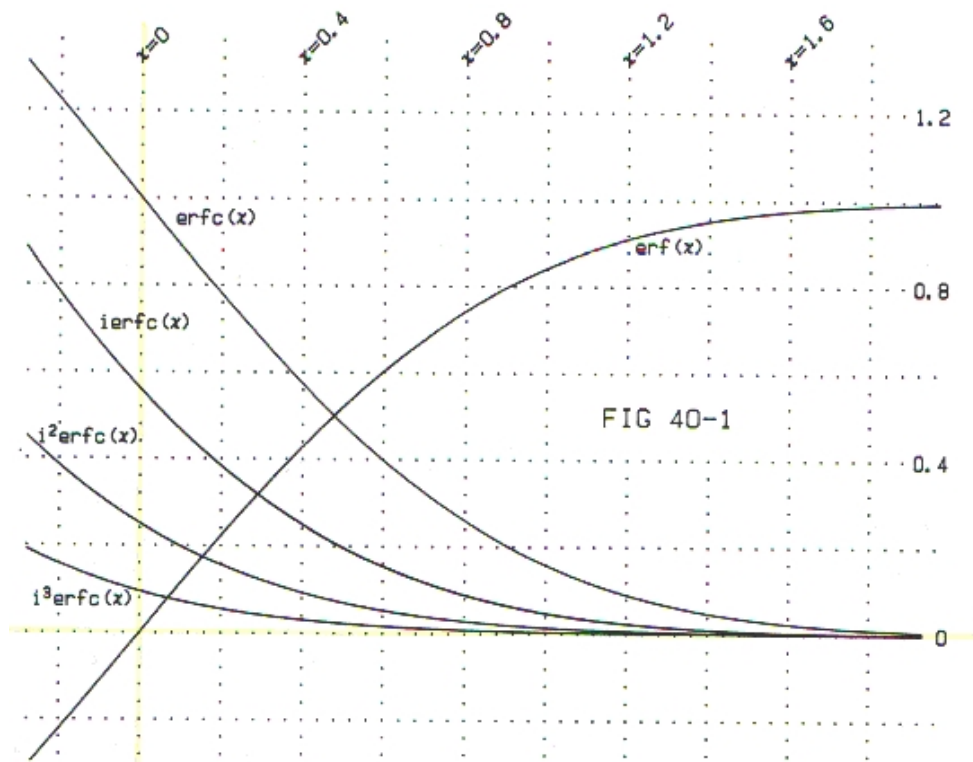


Abbildung 5.1: Funktionsverlauf des Graphen

mit

$$\text{ri}^{(-1)} \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (5.3)$$

$$\text{ri}^{(0)} \text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) \quad (5.4)$$

berechnen ([41]). Aus Gl.(5.2) bis Gl.(5.4) geht hervor, daß sich jeder Funktionswert von  $\text{ri}^{(n)} \text{erfc}(t)$  durch die *Error Function*  $\text{erf}(x)$  (*Fehlerfunktion*) und  $e^{-x^2}$  berechnen läßt. Es sei nochmal darauf hingewiesen, daß das  $i$  in diesem Zusammenhang zum Namen der Funktion gehört und nicht die imaginäre Einheitswurzel darstellt. Auch ist die Berechnung der Funktionswerte nicht ohne Probleme, da sehr große Zahlen (Größenordnung  $10^{70}$  und größer) mit verschiedenen Vorzeichen aufaddiert werden müssen. Die im Programm verwendete Routine ist aus TOMS (Transaction of Mathematical Software) bezogen worden.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Radialabhängigkeit einer normierten 1s-Slater- und Gauß-Funktion	14
3.1	Elektronendichte einer gleichmäßig besetzten $d$ $t_{2g}$ -Schale bzw. $d$ $e_g$ -Schale . . . . .	51
4.1	Oxalsäure-Dihydrat . . . . .	55
4.2	Oxalsäure: Valenzelektronendichte am O1 . . . . .	61
4.3	Oxalsäure: Valenzelektronendichte am O2 . . . . .	61
4.4	Oxalsäure: Valenzelektronendichte am O3 . . . . .	61
4.5	Oxalsäure: Valenzelektronendichte am C . . . . .	62
4.6	Oxalsäure: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen an den Sauerstoffatomen . . . . .	62
4.7	Oxalsäure: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen am Kohlenstoffatom . . . . .	63
4.8	Cobalt(II)Sulfit-Dihemihydrat . . . . .	69
4.9	Cobalt(II)Sulfit: Besetzung und Orientierung der p-Funktionen an den Sauerstoffatomen . . . . .	74
4.10	Cobalt(II)Sulfit: Hauptachsen der $3d$ -Funktionen des Cobaltatoms	75
4.11	Cobalt(II)Sulfit: Einzelne $d$ -Dichten des Cobaltatoms . . . . .	79
4.12	Cobalt(II)Sulfit: Gesamte $d$ -Dichte am Cobaltatom . . . . .	80



5.1 Anhang D: Funktionsverlauf von  $\operatorname{erf}(t)$  und  $\operatorname{erfc}(t)$  . . . . . 97

# Tabellenverzeichnis

3.1	Parameteranzahl im Orbital- und im Multipolmodell . . . . .	34
3.2	Transformationsmatrix für den Fall einer offenen p-Schale . . . . .	36
3.3	Transformationsmatrix für den Fall einer offenen d-Schale - Quadratische Terme (1. Teil) - . . . . .	36
3.4	- Mischterme (2. Teil) - . . . . .	36
3.5	- Mischterme (3. Teil) - . . . . .	37
3.6	Nichtverschwindende 2-Index-Integrale . . . . .	45
3.7	Nichtverschwindende 4-Index-Integrale . . . . .	48
4.1	Röntgen-Diffraktion von Oxalsäure-Dihydrat . . . . .	54
4.2	Atomabstände im Oxalsäure-Dihydrat-Kristall . . . . .	56
4.3	Oxalsäure: AO-Besetzungszahlen und Ladungsparameter . . . . .	57
4.4	Oxalsäure: Winkel zwischen p-Orbitalen und Bindungsachsen in der Multipol-Zerlegung (MZ) und im Orbitalmodell (ORB) . . . . .	59
4.5	Oxalsäure: Standardabweichung der AO-Besetzungsparameter . . . . .	64
4.6	Röntgen-Diffraktion von Cobalt(II)Sulfit-dihemihydrat . . . . .	68
4.7	Cobalt(II)Sulfit: Atomabstände . . . . .	70
4.8	Cobalt(II)Sulfit: AO-Besetzungszahlen und Ladungsparameter . . . . .	71

4.9	Cobalt(II)Sulfit: Winkel zwischen p-Orbitalen der Sauerstoffatome und den Co-O Bindungsachsen in der Multipol-Zerlegung (MZ) und im Orbitalmodell (ORB) . . . . .	76
4.10	Cobalt(II)Sulfit: Eigenwerte der Hauptachsentransformation für die <i>d</i> -Orbitale des Cobalts sowie deren Winkel mit den Co–O Bindungsachsen . . . . .	77
5.1	Anhang B: Verwendete Kugelflächenfunktionen . . . . .	86
5.2	Anhang C: Produkte von Kugelflächenfunktionen . . . . .	88

# Literaturverzeichnis

- [1] R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [2] V.G. Tsirelson und R.P. Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals*. Institute of Physics, Bristol, 1996.
- [3] W.H.E. Schwarz. Messung Von Orbitalen und Schrödinger-Katzen. *Bunsen-Magazin*, 3:59, 2001.
- [4] E.S. Kryachko. *Energy density functional theory of many-electron systems*. Kluwer, Dordrecht, 1990.
- [5] R. F. Nalewajski, editor. *Density Functional Theory*. Number 180-183 in Topics in Current Chemistry. Springer, Berlin, 1996.
- [6] E.H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *Int. J. Quantum Chem.*, 24:243–277, 1983.
- [7] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864–871, 1964.
- [8] W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140:1133–1138, 1965.

- [9] W.H.E. Schwarz, K. Ruedenberg und L. Mensching. Chemical Deformation Densities. 1. Principles and Formulation of Quantitative Determination. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:692–69336, 1989.
- [10] W.H.E. Schwarz, L. Mensching, K. Ruedenberg, R. Jacobson und L.L. Miller. X-Ray Diffraction, Electron Densities and Chemical Bonding. *Port. Phys.*, 19:185–189, 1988.
- [11] W.H.E. Schwarz. Zeroth order density matrices of molecules from uniquely define atomic ground states. *Portugal. Phys.*, 19:429–431, 1988.
- [12] C.F. Gauss. *Abhandlungen Zur Methode der Kleinsten Quadrate, 1828*. Deutsch von A. Börsch und P. Simon, 1887. Sändig, Vaduz 1986.
- [13] P. Coppens. *X-Ray Charge Density and Chemical Bonding*. University Press, Oxford, 1997.
- [14] L.L. Miller, R.A. Jacobson, K. Ruedenberg, J. Niu und W.H.E. Schwarz. Oriented nonspherical atoms in crystals deduced from x-ray scattering data. *Helv. Chim. Acta*, 84:1907–1942, 2001.
- [15] W.H.E. Schwarz, H.L. Lin, S. Irle und J.E. Niu. Shapes of Independent Atoms and Chemical Deformation Densities of Second-Row Molecules. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 225/87:435–459, 1992.
- [16] S. Irle, H.L. Lin, J.E. Niu und W.H.E. Schwarz. Electron Density and Chemical Bonding: The Shape of Independent Atoms in Molecules. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96:1545–1551, 1992.
- [17] A. Angermund, K.H. Claus, R. Goddard und C. Krüger. *Angew. Chem. Int. Ed. English*, 24:237–247, 1985.
- [18] J.E. Niu. *Elektronenverteilungen in Atomen, Molekülen und Kristallen*. PhD thesis, University Siegen, Shaker Press, Aachen, 1994.

- [19] M.J. Buerger. *X-Ray Crystallography*. John Wiley, New York, 1949.
- [20] T. Koritsanszky, S. Howard, P.R. Mallison, T. Richter und N.K. Hansen. *XD*. Freie Universität Berlin, [www.chemie.fu-berlin.de](http://www.chemie.fu-berlin.de), 2001. Zur Zeit ist Piro Macchi für das XD-Programm verantwortlich ([piero.csmtbo.mi.cnr.it](mailto:piero.csmtbo.mi.cnr.it)).
- [21] N.K. Hansen und P. Coppens. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets. *Acta Crys.*, A34:909–921, 1978.
- [22] P. Coppens (Project Reporter). Project on comparison of structural parameters and electron density maps of oxalic acid dihydrate (international union of crystallography). *Acta Cryst.*, A40:184–195, 1984.
- [23] C. Pisani, R. Dovesi und C. Roetti. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, volume 48 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1988.
- [24] J. Meister. *Faktorenanalyse der Ionizität*. Master's thesis, Universität Siegen, 1993.
- [25] J. Meister und W.H.E. Schwarz. Principal components of ionicity. *J. Phys. Chem.*, 98:8245–8252, 1994.
- [26] W. Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [27] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, London and Englewood Cliffs N.J., 1991.
- [28] H.J. Glaeske, J. Reinhold und P. Volkmer. *Quantenchemie: Ausgewählte mathematische Methoden der Chemie*. Band 5, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
- [29] F. Oberhettinger. *Tabellen zur Fourier Transformation*. Springer Verlag, Berlin, 1957.

- [30] S.F. Boys. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. Roy. Soc. [London]*, A 200:542, 1950.
- [31] M. Abramowitz und I.A. Stegun, editor. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications, New York, 1970.
- [32] A. Holladay, P. Leung und P. Coppens. Generalized Relations Between d-Orbital Occupancies of Transition-Metal Atoms and Electron-Density Multipole Population Parameters from X-ray Diffraction Data. *Acta Cryst. A*, 39:377–387, 1983.
- [33] W.R. Busing, K.O. Martin und H. Levy. ORFFE - A FORTRAN Crystallographic Function and Error Program. Oak Ridge National Laboratory, 1964. ORNL-TM-306.
- [34] D. Zobel, P. Luger und W. Dreissig. Electron Deformation Density at Temperatures around 20 K. *Z. Naturforsch.*, 48a:53–54, 1993.
- [35] T. Koritsanszky, D. Zobel, P. Luger und W. Dreissig. Charge Density Studies on Small Organic Molecules Around 20 K: Oxalic Acid Dihydrate at 15 K and Acetamide at 23 K. *Acta Cryst.*, B48:837–848, 1992.
- [36] J.E. Niu und W.H.E. Schwarz. Electron density distributions of  $\pi$  bonds. *Chem. Phys. Lett.*, 249:218–223, 1996.
- [37] J.E. Niu, W.H.E. Schwarz und K. Ruedenberg. Electron Densities and  $p\pi$ -AO Occupancies in  $\pi$ -Bonded Systems. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 389:117–128, 1997.
- [38] P. Fuchs. *Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Pentemihydraten  $MSO_3 \cdot 2.5H_2O$  ( $M=Co, Fe$ ) mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie*. Master's thesis, Universität Würzburg, 1994.

- [39] J.E. Niu. *Polyzentrische Orbitalanpassung an experimentelle Röntgenreflexe und theoretisch bestimmte Dichten: Cobaltsulfit*. Unveröffentlicht, 1998.
- [40] H. Bruning. *The Correlation and the Perturbation of Valence Density Parameters with Thermal Motions*. Internal Report, Siegen, 1996.
- [41] J. Spanier und K.B. Oldham. *An Atlas of Functions*. Springer Verlag, Berlin, 1987.