

Kapitel 2

Interpretation der Elektronendichte

2.1 Bader-Formalismus

Die von Bader entwickelte Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM) [15] ist gut dazu geeignet, experimentelle Elektronendichten topologisch zu analysieren und atomare und Bindungs- Eigenschaften des Moleküls zu gewinnen. Mit ihr können Bindungen und Atome auf physikalischer Grundlage definiert und ihre Eigenschaften quantifiziert werden. Dies macht einen Vergleich theoretischer und experimenteller beziehungsweise experimenteller Daten untereinander erst möglich. Die topologische Analyse der Elektronendichte liefert Informationen zu kritischen Punkten. Kritische Punkte sind Nullstellen im Gradienten der Elektronendichte. Das Gradientenvektorfeld ist die erste Ortsableitung der Elektronendichtefunktion $\rho(\vec{r})$.

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \quad (2.1)$$

Maxima der Elektronendichte in allen drei Raumrichtungen werden den Atomorten zugeordnet. Atomare Volumina sind als Bereiche, die von flusslosen Oberflächen (engl. ZFS) umschlossen werden, definiert. Durch flusslose Oberflächen verläuft kein Dichtegradient. Das innere Produkt aus dem Normalenvektor der flusslosen Oberfläche und dem Gradientenvektor ist Null.

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (2.2)$$

Bindungen besitzen einen kritischen Punkt, der in zwei Raumrichtungen ein Maximum der Elektronendichte und in einer Raumrichtung parallel zur Bin-

dungstrajektorie ein Minimum darstellt. Ring- bzw. käfigkritische Punkte sind Minima der Elektronendichte in zwei bzw. in drei Raumrichtungen. Zur mathematischen Definition dieser Punkte bietet sich die Einführung der sogenannten Hessematrix an.

$$H(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial z} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Durch Diagonalisierung dieser Matrix erhält man die drei Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte wird ω genannt, die Summe ihrer Vorzeichen σ .

Tabelle 2.1: Mathematische Definition der kritischen Punkte eines Moleküls

(ω, σ)	λ_i	Typ
(3,-3)	alle $\lambda_i < 0$	atomarer kritischer Punkt (ACP)
(3,-1)	ein $\lambda_i > 0$	bindungskritischer Punkt (BCP)
(3,1)	zwei $\lambda_i > 0$	ringkritischer Punkt (RCP)
(3,3)	alle $\lambda_i > 0$	käfigkritischer Punkt (CCP)

Die sogenannte Laplacefunktion ist die zweite Ortsableitung der Elektronendichte. Sie kann dazu dienen, den kovalenten Charakter einer Bindung zu beschreiben. Je negativer sie an einem bindungskritischen Punkt ist, desto größer ist der kovalente Charakter der Bindung. Ist die Laplacefunktion dagegen an dieser Stelle positiv, so handelt es sich um einen ionischen Kontakt oder eine gewöhnliche Wasserstoffbrücke. Ein (3,-3)-kritischer Punkt in der Laplacefunktion lokalisiert ein freies Elektronenpaar. Durch Fehlerfortpflanzung kann jedoch das Auffinden dieser Punkte bei weniger guten experimentellen Daten schwierig werden.

2.2 Atomare Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, werden Atome in Molekülen im Gradienten der Elektronendichtefunktion durch flusslose Oberflächen begrenzt. Integriert man über diesen atomaren Körper, so erhält man wichtige atomare Eigenschaften. Das

Volumen eines Atoms lässt sich ganz einfach durch

$$V(\Omega) = \int d\tau \quad (2.4)$$

berechnen, wobei Ω den Bereich des Atoms im Molekül beschreibt. Die in diesem Volumen enthaltenen Elektronen ergeben sich aus

$$N(\Omega) = \int \rho(\vec{r}) d\tau. \quad (2.5)$$

Um daraus die atomare Ladung zu berechnen, muss nur noch die Kernladungszahl $Z(\Omega)$ abgezogen werden.

$$Q(\Omega) = N(\Omega) - Z(\Omega) \quad (2.6)$$

Atome in Molekülen haben meist eine komplizierte Gestalt, was ihre genaue Integration zu einer sehr rechenaufwendigen Prozedur werden lässt. Ein guter Test für die Genauigkeit der berechneten Werte ist die Addition der atomaren Eigenschaften über das gesamte Zellvolumen. Weil diese per Definition additiv sind, müssen folgende Gleichungen in guter Näherung erfüllt sein:

$$V_{Zelle} = Z \cdot \sum_i V_i \quad (2.7)$$

$$F_{000} = Z \cdot \sum_i N_i \quad (2.8)$$

$$0 = Z \cdot \sum_i Q_i. \quad (2.9)$$

Hierbei ist Z die Zahl der asymmetrischen Einheiten in der Zelle.

2.3 Hirshfeld-Oberflächen

Hirshfeld-Oberflächen wurden von Mark Spackman eingeführt [16, 17] und basieren auf dem Anteilseigner-Partitionierungsschema von Hirshfeld [18]. Ist die Elektronendichte an einem Punkt eines Gesamtsystems zu mehr als 50% durch ein Subsystem verursacht, so ist dieser Punkt innerhalb der Hirshfeld-Oberfläche. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$w = \frac{\sum \rho_{IAM, Molekuel}}{\sum \rho_{IAM, Kristall}} = 0.5. \quad (2.10)$$

Hirshfeld-Oberflächen sind leicht zu berechnen und füllen den Raum nicht vollständig aus. Letzteres liegt daran, dass es Stellen gibt, an denen sich mehr

als zwei Moleküle treffen und zur Gesamtdichte beitragen. Außerdem sind Hirshfeld-Oberflächen nirgendwo scharfkantig. Kartiert man auf die Hirshfeld-Oberfläche die Elektronendichte des Kristalls, erhält man eine ganz gute Einschätzung über den nicht elektrostatischen Anteil der intermolekularen Wechselwirkungen. Hirshfeld-Oberflächen berühren sich zwar nicht am bindungskritischen Punkt, aber in dessen unmittelbarer Nähe, und da ein bindungskritischer Punkt ein Minimum der Elektronendichte auf dem Bindungspfad darstellt, ist die auf die Hirshfeld-Oberfläche kartierte Elektronendichte immer etwas höher als am BCP.

2.4 Elektrostatisches Potential

Das elektrostatische Potential (ESP) ist ein Maß für die potentielle Energie einer gedachten positiven Punktladung an einem bestimmten Ort im Raum um das Molekül. Sie kann unabhängig von Kristallpackungseffekten aus experimentell und theoretisch bestimmten Elektronendichten berechnet werden. Dazu wird hier die von Su und Coppens[19] entwickelte Formel verwendet.

$$V(\vec{r}) = \sum_n \frac{Z_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.11)$$

\vec{R}_n und Z_n sind Ort und Kernladungszahl des n -ten Atoms, $\rho(\vec{r}')$ ist die Elektronendichte am Ort \vec{r}' . Das elektrostatische Potential gestattet es, die von Chemikern intuitiv gefundenen elektrophilen und nukleophilen Zentren des Moleküls mit einer exakt messbaren physikalischen Größe zu vergleichen. An den Stellen, an denen das ESP negative Werte annimmt, können elektrophile Teilchen leicht angreifen. Das ESP ist damit ein Maß für die Nukleophilie dieser Molekülregionen. Umgekehrt kennzeichnen Orte mit positivem ESP die Stellen, an denen sich die Elektronen des Moleküls bevorzugt aufhalten.

Wird das ESP auf eine molekulare Isodichteoberfläche von 0.001 au (0.0067 eÅ⁻³) kartiert, so erhält man das elektrostatische Potential welches andere Moleküle spüren, wenn sie sich dem Molekül bis auf den Van-der-Waals-Abstand annähern. Das ESP lässt sich dann auch quantitativ analysieren. Hierzu wird der Formalismus von Politzer et al. [20] verwendet. Das positive, negative und gesamte durchschnittliche Potential auf der Oberfläche \bar{V}_S^+ , \bar{V}_S^- und \bar{V}_S werden wie folgt berechnet, wobei n and m die Anzahl der Oberflächengridpunkte mit

positivem beziehungsweise negativem Potential sind:

$$\bar{V}_S^+ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_S^+(\mathbf{r}_i), \quad (2.12)$$

$$\bar{V}_S^- = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V_S^-(\mathbf{r}_i), \quad (2.13)$$

$$\bar{V}_S = \frac{1}{m+n} \left[\sum_{i=1}^n V_S^+(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^m V_S^-(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.14)$$

Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert des Oberflächenpotentials Π ist gegeben durch:

$$\Pi = \frac{1}{m+n} \sum_{i=1}^{m+n} |V_S(\mathbf{r}_i) - \bar{V}_S|. \quad (2.15)$$

Die positiven, negativen and totalen Varianzen der Oberfläche werden nach

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [V_S^+(\mathbf{r}_i) - \bar{V}_S^+]^2 + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [V_S^-(\mathbf{r}_i) - \bar{V}_S^-]^2 \quad (2.16)$$

berechnet.

2.5 „Experimentelle“ Wellenfunktionen

Die Wellenfunktion der Schrödingergleichung $E\Psi = \mathbf{H}\Psi$ ist zwar keine physikalische Observable, jedoch entspricht das Quadrat der Wellenfunktion der Elektronendichte. Diese ist experimentell sehr wohl durch das Röntgenbeugungsexperiment zugänglich. Jayatilaka und Mitarbeiter [21, 22] haben einen Ansatz entwickelt, der es ermöglicht, Wellenfunktionen in einer self-consistent-field-Rechnung an experimentelle Röntgendaten anzupassen. Dabei wird die Energie, welche üblicherweise bei Hartee-Fock-Rechnungen minimiert wird, um einen experimentellen Term erweitert.

$$L(\mathbf{c}, \epsilon, \lambda) = E(\mathbf{c}, \epsilon) - \lambda[\chi^2(\mathbf{c}) - \Delta]. \quad (2.17)$$

Hierbei ist E die Energie, die von den Koeffizienten \mathbf{c} der verwendeten Wellenfunktion und den Lagrange-Multiplikatoren der einzelnen orthogonalisierten Orbitale abhängt. χ^2 ist ein experimenteller Gütefaktor,

$$\chi^2 = \frac{1}{N_r - N_p} \sum_{\mathbf{h}}^{N_r} \frac{[F_{calc}(\mathbf{h}) - F_{obs}(\mathbf{h})]^2}{\sigma^2(\mathbf{h})} \quad (2.18)$$

welcher der Anzahl der Reflexe N_r und der Anzahl der anzupassenden Parameter N_p Rechnung trägt. Δ ist die Übereinstimmung mit dem Experiment die man erzielen möchte, je nachdem, wie fehlerbehaftet die Daten sind. Dazu kann der Nutzer den Wert λ variieren. Ein guter Wert von λ ist erreicht, wenn der gewichtete $R_W(F)$ etwa dem entspricht, der mit einer Multipolverfeinerung erreicht werden kann. Da es leider einige interessante physikalische Größen gibt, die nicht direkt aus der Elektronendichte ableitbar sind, kann durch diesen Ansatz erreicht werden, diese Größen dennoch aus dem Experiment zu erhalten. Als Beispiel für solche Größen seien hier die Polarisierbarkeit und die im folgenden Abschnitt beschriebene Elektronen-Lokalisierungs-Funktion genannt.

2.6 Elektronen-Lokalisierungs-Funktion

Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) [23] kann dem Chemiker nützliche Informationen über chemische Bindungen liefern. Die ELF unterteilt den Raum in Bereiche, die dem chemischen Bild von Elektronenpaaren entsprechen. Sie leitet sich aus dem ersten Term einer Taylorreihenentwicklung D_σ der gemittelten sphärischen bedingten Paarwahrscheinlichkeit für Elektronen gleichen Spins um einen bestimmten Punkt ab. Wenn ein Referenzelektron hochgradig lokalisiert ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron gleichen Spins in der Nähe zu finden, sehr gering. Notwendigerweise gilt dies dann auch für Elektronenpaare. Durch ihre Definition erreicht die ELF einen maximalen Wert von eins an Stellen, an denen Elektronenpaare perfekt lokalisiert sind.

$$\text{ELF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + (D_\sigma/D_\sigma^0)^2} \quad (2.19)$$

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \quad (2.20)$$

$$\rho_\sigma = \sum_i^\sigma |\psi_i|^2 \quad (2.21)$$

$$\tau_\sigma = \sum_i^\sigma |\nabla \psi_i|^2 \quad (2.22)$$

Die Summierung geschieht über alle räumlichen Anteile der Orbitale mit dem Spin σ . D_σ^0 ist D_σ , ermittelt für ein Elektronengas mit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

$$D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} \quad (2.23)$$

Daraus ergibt sich, dass bei einem ELF-Wert von 0.5 die Elektronen genauso delokalisiert sind wie bei einem Elektronengas. Wenn man die ELF topologisch analysiert, erhält man Bassins für Rumpfelektronenpaare, Bindungselektronenpaare und freie Elektronenpaare. Bindungen zu Wasserstoffatomen werden in der ELF-Theorie als protonierte freie Elektronenpaare angesehen. Integriert man die Elektronendichte in diesen ELF-Bassins, so erhält man eine Elektronenpopulation, welche bei Bindungsbassins direkt mit der Stärke der Bindung korreliert werden kann.

