

## Kapitel 3

# Interpretation der Ladungsdichte

### 3.1 Gesamtelektronendichte

Die Gesamtelektronendichte ist zum einen über den Strukturfaktor (Formel 2.1) und andererseits im Fall quantenchemischer Rechnungen über das Quadrat der Wellenfunktion (Formel 2.13) definiert. Da die Gesamtelektronendichte durch extreme Maxima in direkter Nachbarschaft der Kernpositionen geprägt ist, können durch deren direkte Interpretation keine Details des für den Chemiker interessanten Valenzelektronenanteils gewonnen werden. Es gibt jedoch einige Methoden dies zu umgehen, die im folgenden näher beschrieben werden sollen.

### 3.2 Restelektronendichte

Eine der wichtigsten Größen zur Beurteilung der durch das *least-squares* Verfahren erhaltenen experimentellen Ladungsdichte ist die Restelektronendichte. Sie ergibt sich aus einer Differenzfouriersynthese aus den beobachteten Strukturfaktoren  $F_o$  und den aus dem Multipolmodell berechneten Strukturfaktoren  $F_c$  unter Benutzung der Phasen  $\phi_c$  aus dem Multipolmodell.

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (|F_o(\mathbf{H})| - |F_c(\mathbf{H})|) \exp(i\phi_c) \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Maxima oder Minima in der Restelektronendichte zeigen Regionen, in der das Multipolmodell nicht mit der gemessenen Elektronendichte übereinstimmt. Große Restelektronendichten können dabei sowohl auf Probleme im experimentellen Datensatz, wie starkes experimentelles Rauschen, aber auch auf Probleme des relativ unflexiblen Multipolmodells in der Modellierung der Ladungsdichte hinweisen. Letzteres zeigt sich

insbesondere bei bestimmten Atomsorten, wie Schwefel oder Chlor. Die Restelektronendichte sollte möglichst gering sein, für Leichtatome wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nicht größer als  $0.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Für Schwefel und Chlor mit ihrer sehr diffusen Elektronendichte liegt sie jedoch oft im Bereich von  $0.20 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , teilweise sogar noch höher. Meist werden für die Differenzfouriersynthese nur Strukturfaktoren bis zu einer Auflösung von  $\sin \theta / \lambda = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  berücksichtigt, da der Streubeitrag von Valenzelektronen oberhalb dieser Auflösung nur noch unwesentlich ist.

### 3.3 Deformationselektronendichte

Deformationselektronendichten, oder kurz Deformationsdichten, bieten ein qualitatives Bild der für die chemische Bindung und Reaktivität wichtigen Valenzelektronendichte. Sie basieren auf der Differenz zwischen der Gesamtelektronendichte und einer meist sphärischen Referenzdichte. Zur Bestimmung einer solchen Referenzdichte gibt es mehrere Möglichkeiten.

Die Röntgenbeugung basiert auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der elektronischen Struktur der untersuchten Probe. Deshalb sind die Kernpositionen vor allem im Fall leichter Atome nicht exakt zu bestimmen. Dies betrifft insbesondere Wasserstoffpositionen, da das eine Elektron bei einer kovalenten Bindung hin zum Bindungspartner verschoben wird und entsprechend das Maximum der Elektronendichte. So weichen C-H-, N-H- oder O-H-Bindungslängen aus Röntgenbeugungsexperimenten oft um bis zu  $0.2 \text{ \AA}$  von den entsprechenden Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten oder spektroskopischen Methoden ab [48, 49]. Bei der Neutronenbeugung wechselwirken die Neutronen direkt mit den Atomkernen und bieten so ein nicht von elektronischen Effekten beeinflusstes Bild der Molekülstruktur. Die Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung zur Bestimmung der Deformationselektronendichte wird als X-N-Methode bezeichnet [50, 51]. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die Verfügbarkeit von Strukturfaktoren sowohl aus einem Röntgen-, als auch aus einem Neutronenbeugungsexperiment bei gleicher Temperatur. Die Deformationselektronendichte erhält man analog zur Restelektronendichte nach Formel 3.1, wobei für  $F_o$  die Strukturfaktoren aus dem Röntgenbeugungsexperiment und für  $F_c$  diejenigen für das Modell aus dem Neutronenexperiment benutzt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung einer Referenzdichte besteht in der Verwendung von hochaufgelösten Röntgenbeugungsdaten. Trennt man die atomaren Streufaktoren (Atomformfaktoren) in einen Kern- und Valenzanteil auf und betrachtet deren Abhängigkeit von der experimentellen Auflösung  $\sin \theta / \lambda$ , so erkennt man, daß ab einer

Auflösung von etwa  $\sin \theta / \lambda = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  der Valenzanteil fast verschwindet. Verfeinert man nun Daten hoher Auflösung, so erhält man eine Referenzdichte, die nur unwesentlich von Valenzelektronen beeinflusst ist. Die aus der *least-squares* Verfeinerung der Daten hoher Beugungsordnungen berechneten Struktur Faktoren  $F_c$  werden in Formel 3.1 als Referenzdichte in der Differenzfouriersynthese benutzt. Dieser Ansatz zur Bestimmung der Deformationsdichte wird im allgemeinen als X-X-Methode bezeichnet [52, 53].

In den Deformationsdichten sowohl aus der X-N-, als auch der X-X-Methode sind elektronische Effekte von der thermischen Bewegung der Atome im Kristall überlagert, da sie nicht eindeutig getrennt werden können. Eine Abhilfe davon bietet das Multipolmodell und dessen analytischer Ausdruck für die statische Elektronendichte (Formel 2.4). Als Referenzdichte dient hierbei das sogenannte Promolekül, das sich durch die Überlagerung von ungebundenen sphärischen Atomen in ihrem Grundzustand zusammensetzt. Die statische Deformationsdichte ergibt sich aus der Differenz beider Ladungsdichten.

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Atome}}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \quad (3.2)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur statische Deformationsdichten betrachtet. Da sie jedoch nur ein rein qualitatives Bild der bindenden und nicht-bindenden Valenzelektronendichte vermitteln können, dienen sie vor allem als Test des erhaltenen Multipolmodells. Ein weiterer Nachteil von Deformationsdichten ist, daß deren Maxima zwar als Hinweis auf kovalente Bindungen bzw. Regionen freier Elektronenpaare dienen können, jedoch der Umkehrschluß nicht gezogen werden darf. Insbesondere bei Atomen mit mehr als halbgefüllten Valenzschalen ist die Dichte des sphärischen Promoleküls, die subtrahiert wird größer als die Elektronendichte auf der Bindung, so daß der Effekt überkompensiert wird [54].

### 3.4 Atoms in Molecules - Topologische Analyse

Die *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAM) oder kurz *Atoms in Molecules* (AIM) [13, 55] bietet eine sehr elegante Methode zur quantitativen Interpretation der Elektronendichte. Während für Deformationselektronendichten von der Differenz der Gesamtelektronendichte und eines künstlichen Promoleküls ausgegangen wird, basiert die AIM-Methode auf der Analyse der ersten und zweiten Ortsableitungen der Gesamtelektronendichte, dem Gradienten und der Laplacefunktion. Sie wird deshalb auch als topologische Analyse bezeichnet. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Atome in

Molekülen eindeutig zu definieren und ihnen atomare Eigenschaften, wie Volumen oder Ladungen, zuzuordnen. Molekulare Eigenschaften setzen sich wiederum additiv aus diesen atomaren Eigenschaften zusammen [14, 56].

### 3.4.1 Gradientenvektorfeld

Gradientenvektoren (sofern sie nicht im Falle von Extrema verschwinden) zeigen immer in die Richtung des größten Anstiegs einer skalaren Funktion wie der Elektronendichte und stehen senkrecht auf Flächen konstanter Werte. Gradientenpfade sind Trajektorien des größten Anstiegs der zugrundeliegenden Funktion, Gradientenvektoren stehen immer tangential zum Gradientenpfad. Extrema im Gradientenvektorfeld werden als kritische Punkte bezeichnet. Lokale Maxima sind Attraktoren, an ihnen endet die überwiegende Anzahl von Trajektorien und entsprechen meist den Atompositionen. Mit der Bedeutung der anderen Extrema beschäftigt sich Abschnitt 3.4.2.

Abbildung 3.1 zeigt das Gradientenvektorfeld und mehrere Isokonturlinien der Elektronendichte in der Molekülebene von  $\text{N}_2\text{O}_4$  (B3LYP/6-31G(d)) [57]. Man erkennt sehr deutlich, daß alle sichtbaren Trajektorien (dünne Linien) an einem der sechs Kerne enden und für das isolierte Molekül im Unendlichen starten. Spezielle Trajektorien verbinden die gebundenen Atome miteinander, diese werden auch als Bindungspfade bezeichnet. Auf weitere Eigenschaften des Gradientenvektorfeldes wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

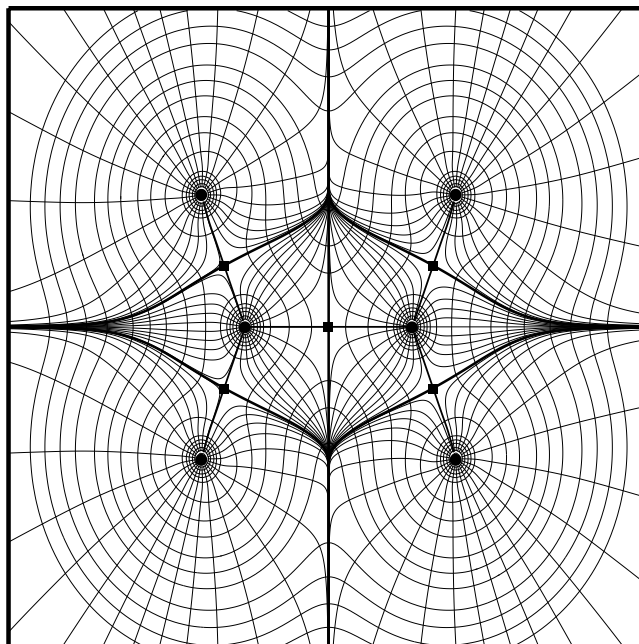
### 3.4.2 Kritische Punkte

In einer dreidimensionalen Funktion gibt es neben Maxima und Minima weitere Extrema. Voraussetzung ist das Verschwinden des Gradienten ( $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  und  $\mathbf{e}_z$  sind Basisvektoren in einem kartesischen Koordinatensystem).

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_x \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} = \mathbf{0} \quad (3.3)$$

Die Unterscheidung der kritischen Punkte (CP) erfolgt über die Eigenwerte ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ) der Hesse-Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ . Diese ist definiert als die Matrix der gemischten zweiten Ortsableitungen der Elektronendichte.

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$



**Abbildung 3.1:** Gradientenvektorfeld und Isokonturlinien der Elektronendichte in der Molekülebene von  $\text{N}_2\text{O}_4$  [57].

Ein kritischer Punkt wird über den Rang  $\omega$  dieser Matrix und die algebraische Summe der Vorzeichen  $\sigma$  der Eigenwerte charakterisiert. Für ein lokales Maximum der Elektronendichte ergibt sich  $\omega = 3$  und  $\sigma = -3$ , es handelt sich somit um einen  $(3, -3)$  CP. Folgende vier Typen lassen sich unterscheiden:

- $(3, -3)$  CP, (Nicht-)Nuklearer Attraktor (N)NA  
Alle drei Krümmungen sind negativ, es handelt sich um ein lokales Maximum der Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$ . Diese Punkte definieren in der überwiegenden Anzahl der Fälle die Lage der Atomkerne. Nicht-Nukleare Attraktoren sind äußerst selten, Beispiele hierfür finden sich z.B. in kleinen Lithiumclustern [58].
- $(3, -1)$  CP, bindungskritischer Punkt BCP  
Zwei negative und eine positive Krümmung bestimmen einen kritischen Punkt einer Bindung. Die Elektronendichte besitzt entlang des Bindungspfades ein Minimum, in den beiden Richtungen senkrecht dazu ein Maximum.
- $(3, +1)$  CP, ringkritischer Punkt RCP  
Ein kritischer Punkt eines Ringes wird durch ein Maximum senkrecht zur und zwei Minima innerhalb der Ringebene definiert.
- $(3, +3)$  CP, käfigkritischer Punkt CCP

Durch drei positive Eigenwerte der Hessematrix wird ein lokales Minimum der Elektronendichte beschrieben, man nennt diese Punkte auch kritische Punkte eines Käfigs.

In Abbildung 3.1 erkennt man neben den sechs  $(3, -3)$  CP an den Kernpositionen, weitere vier bindungskritische Punkte der N–O-Bindungen und einen BCP der N–N-Bindung, jeweils als schwarze Quadrate markiert. Wie erwartet finden sich keine BCP zwischen den Sauerstoffatomen.

Das Auftreten eines bindungskritischen Punktes gilt als Hinweis auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen. Der Wert der Elektronendichte am BCP  $\rho(r_{BCP})$  kann als Maß für die Bindungsstärke angesehen werden. Größere Werte zeigen stärkere Bindungen an. Es gibt eine ganze Reihe von Studien, die  $\rho(r_{BCP})$  in Beziehung zur Bindungsordnung stellen [57, 59].

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung einer Bindung erfolgt über die Betrachtung der sog. Elliptizität  $\epsilon$ .

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.5)$$

Der Quotient aus den beiden negativen Eigenwerten der Hesse-Matrix am BCP ist ein Maß für den  $\pi$ -Charakter einer Bindung, also der Abweichung der Elektronendichte am BCP von einer zylindrischen Symmetrie. Typische Elliptizitäten für unterschiedliche C–C-Bindungen, basierend auf quantenchemischen Rechnungen, sind 0.014 für die zentrale Bindung im Butan, 0.176 im Benzol, 0.298 im Ethylen und 0.000 im Acetylen [55]. Man sieht, daß für eine Doppelbindung mit seinem  $\pi$ -Elektronensystem die Elliptizität maximal ist, während sie für typische Einfach- oder Dreifachbindungen Null ist. Einen besonderen Fall nehmen gespannte Ringsysteme ein, für die ebenfalls von Null verschiedene Elliptizitäten gefunden werden, z.B. 0.490 im Cyclopropan [60].

### 3.4.3 Grenzflächen zwischen Atomen - zero flux Oberflächen

Nach der AIM-Theorie wird das Volumen eines Atoms dadurch definiert, daß darin alle Trajektorien im Gradientenvektorfeld der Elektronendichte an dessen nuklearen Attraktor enden. In Abbildung 3.1, einem Schnitt durch die Molekülebene von  $N_2O_4$ , werden die beiden Stickstoffatome somit nahezu durch Dreiecke repräsentiert. Jedes Atom, abgesehen von symmetrieverwandten, erhält nach dieser Theorie eine einzigartige Form und Volumen. Trotzdem zeigt sich, daß diese Atome und auch deren Kombination zu funktionellen Gruppen sehr ähnliche Eigenschaften besitzen und die Frage, inwiefern sich die daraus ergebenden Atom- und Gruppeneigenschaften übertragen lassen ist momentan ein sehr aktives Forschungsfeld [14, 61].

Die Grenzflächen oder auch flußlosen (*zero flux*) Oberflächen werden durch Trajektorien, die nicht an einem Atomkern, sondern an einem bindungskritischen Punkt enden, definiert. Für sie gilt an allen Punkten der Oberfläche, daß der Normalenvektor  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  der Oberfläche senkrecht zum Gradientenvektor  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  der Elektronendichte steht.

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.6)$$

Berechnungen der auf diese Weise definierten Körper sind sehr aufwendig [62, 63] und nur durch die rasante Entwicklung im Bereich der Mikroprozessoren in den letzten Jahren überhaupt erst ermöglicht worden.

Atomare Eigenschaften sind über die Integration über diese Körper erhältlich. Das Volumen ist gegeben durch:

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (3.7)$$

Die Ladung  $N(\Omega)$  erhält man über das Volumenintegral über die Elektronendichte.

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.8)$$

Da bei der Berechnung von isolierten Molekülen Atome bis ins Unendliche reichen, ist es nötig eine Abbruchbedingung einzuführen. Normalerweise nimmt man dazu eine Ladung von 0.001 au. (atomare Einheiten) bzw.  $0.00015 e\text{\AA}^{-3}$ . Eine wichtige Möglichkeit zur Überprüfung der Rechnungen ist, ob die Summe der berechneten Elektronen der einzelnen Atome der Gesamtzahl an Elektronen entspricht. Außerdem muß im Falle von Rechnungen an Molekülen aus experimentellen Ladungsdichtebestimmungen die Summe aller atomarer Volumina mit dem Zellvolumen übereinstimmen.

### 3.4.4 Laplacefunktion

Eine weitere wichtige Größe in der AIM-Theorie ist der Wert der Laplacefunktion oder kurz der Laplacian. Er ist definiert als die Summe der Eigenwerte der Hessematrix (Gleichung 3.4).

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z'^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.9)$$

Die zweite Ableitung der Elektronendichte kann auch als deren Krümmung bezeichnet werden. Positive Werte ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ) zeigen Bereiche an, an denen der Wert der Elektronendichte kleiner ist als in deren direkter Nachbarschaft. Der Laplacian ist negativ ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ) im Falle von lokaler Ladungsakkumulation. Der Laplacian zeigt die Schalenstruktur der Atome an und Extrema (kritische Punkte) der Laplacefunktion entsprechen in ihrer Zahl und Orientierung den freien Elektronenpaaren der Lewis- und

VSEPR-Theorie [15]. Sie bieten somit eine theoretische Grundlage dieser eher phänomenologischen Modelle [64, 65].

Der Wert des Laplacians am bindungskritischen Punkt dient dazu, eine Bindung zu charakterisieren. Kovalente Bindungen besitzen negative Werte, ionische Bindungen jedoch positive.

Die Laplacefunktion als die Summe von 2. Ableitungen der Elektronendichte ist gerade in experimentellen Studien sehr stark von der Datenqualität abhängig und sollte deshalb nicht überinterpretiert werden. Zusätzlich ist besonders für polare Bindungen wie C–O der positive Eigenwert der Hessematrix am bindungskritischen Punkt  $\lambda_3$  durch das Multipolmodell nur unzureichend reproduzierbar [10].

### 3.5 Elektrostatisches Potential

Das elektrostatische Potential  $V_{EP}$  repräsentiert das nach außen wirkende elektrostatische Feld eines Moleküls. Es beschreibt die Kräfte, die durch das Feld der Kerne und der Elektronen auf eine positive Testladung an einem beliebigen Ort  $\mathbf{r}$  wirken.

$$V_{EP}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (3.10)$$

Der erste Term in Gleichung 3.10 entspricht einer Summe über die Anziehung durch alle Kerne  $A$  mit den Koordinaten  $\mathbf{R}_A$  und der Kernladung  $Z_A$ . Der zweite Term summiert (integriert) über die Wechselwirkung zur Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}')$  am Ort  $\mathbf{r}'$  [66].

Das elektrostatische Potential ist ein sehr nützliches Maß zur Vorhersage von Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen, z.B. in Enzym-Substrat-Komplexen. Im Bereich des Molecular Modellings ist die Berechnung dieser Größe in alle gängigen Programmpakete implementiert, auch wenn darin das Potential meist bezüglich punktförmiger Partiaalladungen, die aus Kraftfeldberechnungen erhalten werden, berechnet wird [67, 68].

Theoretische elektrostatische Potentiale werden meist an isolierten Molekülen im Vakuum und 0 K berechnet. Sie enthalten deshalb keinerlei Informationen über Wechselwirkungen zu etwaigen Nachbarmolekülen. Die experimentellen elektrostatischen Potentiale werden zwar auch für isolierte Moleküle berechnet, diese jedoch enthalten in der für die Berechnung zugrundeliegenden Elektronendichte indirekt noch immer die Informationen über die Nachbaratome, da das Molekül aus dem Kristallverband extrahiert wird. Somit stellen die auf Ladungsdichtestudien zurückgehenden Potentiale ein weitaus besseres Modell für eine physiologische Umgebung dar, als die aus



quantenchemischen Rechnungen an isolierten Molekülen.

