

# Kapitel 4

## Interpretation der Gesamtelektronendichte

### 4.1 Topologische Analyse der Elektronendichte

Wichtige Punkte in Molekülstrukturen sind die Bindungen zwischen einzelnen Atomen. Diese Bindungen zeichnen sich durch eine charakteristische Elektronendichteverteilung aus, die je nach Art der Wechselwirkung unterschiedlich ist. Entscheidend ist der Verlauf der Elektronendichte zwischen zwei an einer Bindung beteiligten Atomen. Für eine kovalente Bindung findet man z.B. eine Ladungsakkumulation auf der Bindung, was für rein ionische Bindungen nicht der Fall ist.

Um Atome und Bindungen zu charakterisieren, kann man Baders Theorie von Atomen in Molekülen [16] benutzen. Entwickelt für die Interpretation von berechneten Grundzustandsdichten lassen sich aber auch experimentelle Dichten auswerten, und damit ist ein direkter Vergleich von theoretischen Rechnungen mit experimentellen Befunden möglich. Wichtig hierbei ist das Vorliegen einer Gesamtdichte, die keine thermischen Effekte enthält. Die gesamte Theorie baut dabei nur auf der Elektronendichte auf und benötigt lediglich hinreichend genaue Ableitungen der Dichte zur Interpretation.

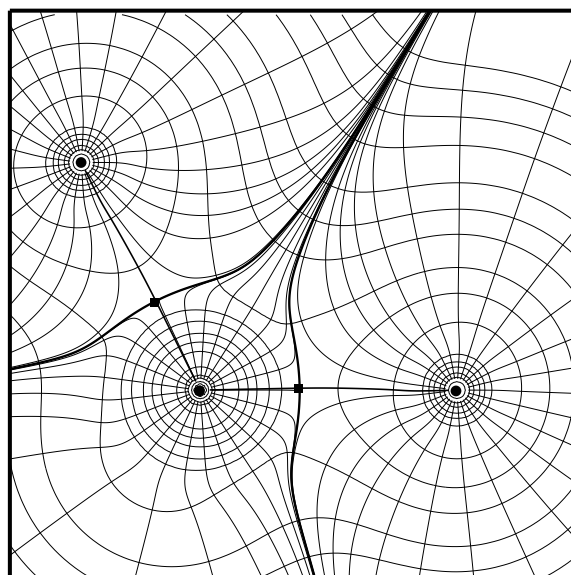
Eine topologische Analyse der Elektronendichte liefert Aussagen zu vielen Eigenschaften des Moleküls. So können Bindungen mittels kritischer Punkte charakterisiert werden. An diesen Punkten ist der Gradient der Elektronendichte Null. Ferner ergeben sich atomare Bereiche durch eine Betrachtung des gesamten Gradientenvektorfeldes. Daraus erhaltene Atome lassen sich wieder exakt zu der Gesamtdichte zusammensetzen. Für andere Moleküle ergibt sich auch die Möglichkeit, diese näherungsweise aus der Summe solcher Atome zu erhalten. Die volle topologische Analyse der experimentellen Daten ist im Programmpaket XD [17, 18] implementiert. Für die theoretische Analyse wurde das Programm Morphy98 [19] verwendet.

## 4.2 Gradientenvektorfeld

Folgt man den Trajektorien des Gradienten der Elektronendichte, gelangt man zu einer Darstellung des Gradientenvektorfeldes, der Gesamtheit aller Gradientenvektoren. Durch die kritischen Punkte und durch den Verlauf dieser Trajektorien kann man die Gesamtelektronendichte eines Moleküls interpretieren und partitionieren.

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 4.1 exemplarisch das Gradientenvektorfeld von Schwefeldioxid( $SO_2$ ) dargestellt. Die Elektronendichte stammt dabei aus einer Hartree-Fock Rechnung mit dem Programm Gaussian98 [14] mit dem Basissatz 6 – 311G\*. In Abbildung 4.1 ist das Gradientenvektorfeld mit Isokonturlinien der Elektronendichte, flußlosen Flächen ('zero flux surfaces'-ZFS) [20], dem Molekülgraphen und den kritischen Punkten dargestellt. Die gesamte Darstellung inklusive dem Molekülgraphen und der kritischen Punkte ergibt sich dabei aus der Elektronendichte.

Abbildung 4.1: Gradientenvektorfeld von  $SO_2$



● - Atomorte, ■ - bindungskritische Punkte  
dünn - Trajektorien des Gradientenvektorfeldes und Isokonturlinien der Elektronendichte  
dick - ZFS und Bindungspfade

In einem kartesischen Koordinatensystem mit den Basisvektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist der Gradientenvektor definiert als:

$$\nabla\rho(r) = a\frac{\partial\rho(r)}{\partial x} + b\frac{\partial\rho(r)}{\partial y} + c\frac{\partial\rho(r)}{\partial z} \quad (4.1)$$

Die Gesamtheit der Gradientenvektoren wird als Gradientenvektorfeld bezeichnet. Jede Trajektorie des Gradientenvektorfeldes kommt aus dem Unendlichen und endet

an einem Punkt, den man als Attraktor bezeichnet. Attraktoren können Kernorte, bindungskritische Punkte und in seltenen Fällen sogenannte 'non nuclear attractors' (NNA's) sein. Die ZFS sind die Flächen, die nicht von einem Gradientenvektor geschnitten werden, wodurch die Gesamtelektronendichte in atomare Bereiche unterteilt wird, die eigenständig betrachtet werden können. Die bindungskritischen Punkte befinden sich auf den ZFS. In Abbildung 4.1 ist die Segmentierung der Gesamtdichte in atomare Bereiche durch die ZFS gut erkennbar. Die Lage der Atomorte sowie die Bindungspfade sind eindeutig zu erkennen und entsprechen den klassischen Erwartungen. Die bindungskritischen Punkte liegen auf den Schnittpunkten der Bindungspfade mit einer ZFS.

Durch Integration über die so erhaltenen atomaren Bereiche kann man atomare Elektronendichten und atomare Eigenschaften berechnen. So sind z.B. Ladung und Größe eines Atoms durch Kenntnis der ZFS aus der Gesamtelektronendichte berechenbar. Auf diese Weise liefert die Elektronendichte Aussagen zu atomaren Bereichen nach dem Bader-Formalismus. Prinzipiell können die so erhaltenen Atome wieder zu Gruppen oder Molekülen zusammengefügt werden, deren Eigenschaften sich aus der Summe der Einzeldichten ergeben. Da aber jedes Atom eine stark differenzierte Gestalt hat, kann ein solches Zusammenfügen, außer für das Ursprungsmolekül, aus dem die Atome stammen, immer nur eine Näherung darstellen.

Es gibt mehrere Wege, die ZFS zu bestimmen. Aufgrund der benötigten Genauigkeit ist immer erheblicher Rechenaufwand nötig. Ein Weg, die ZFS zu bestimmen, wird von Biegler-König beschrieben [21]. Auch die darauffolgende Integration über die so bestimmten Bereiche kostet erhebliche Rechenzeit. So sind insgesamt 10-20 Stunden Rechenzeit pro Atom bei einem PentiumIV-Prozessor mit 2GHz nötig, um aus einer experimentellen Multipolelektronendichte zu den atomaren Eigenschaften zu gelangen. Eine neue Methode, diese Integration zu beschleunigen, bietet das Programm Integrity [22], das nicht die analytische Beschreibung der Elektronendichte, sondern nur die Dichte in Form eines Grids benutzt. Daraus ergeben sich Integrationszeiten von nur noch 10-30 Minuten pro Atom. Das Erstellen geeigneter Grids benötigt aber einige Stunden Rechenzeit und der erforderliche Arbeitsspeicher für große Moleküle stellt noch ein Problem für heutige Standardrechner dar.

### 4.3 Kritische Punkte

Jeder Punkt der Elektronendichte, an dem der Gradient Null ist, heißt kritischer Punkt. Um einen kritischen Punkt vollständig zu charakterisieren, gibt man nicht nur den Wert der Elektronendichte an diesem Punkt an, sondern benötigt auch die zweiten Ableitungen der Elektronendichte. Diese Ableitungen lassen sich in Form der Hesse-Matrix  $H(r)$  beschreiben:

$$H(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Die drei Eigenwerte  $\lambda_i$  dieser Matrix, die z.B. mittels Diagonalisierung gewonnen

werden können, benutzt man zur Unterscheidung verschiedener Arten von kritischen Punkten. Diese unterscheiden sich durch die Anzahl  $\omega$  der von Null verschiedenen  $\lambda_i$  und der Summe der Vorzeichen der  $\lambda_i$ . Letzteres bezeichnet man als Signatur  $\sigma$ . Diese Eigenwerte lassen sich mit bestimmten Eigenschaften korrelieren.

Tabelle 4.1: Klassifizierung von kritischen Punkten der Elektronendichte

Bezeichnung	$(\omega, \sigma)$	
käfigkritischer Punkt	(3,+3)	alle $\lambda_i$ positiv
ringkritischer Punkt	(3,+1)	ein $\lambda_i$ negativ
bindungskritischer Punkt	(3,-1)	ein $\lambda_i$ positiv
(non)nuklearer Attraktor	(3,-3)	alle $\lambda_i$ negativ

## 4.4 Laplacefunktion

Die Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(r)$  ist definiert als Spur der Hesse-Matrix:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2x} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2y} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2z} \quad (4.3)$$

Aus ihrer Topologie lassen sich genaue Aussagen zu chemischen Eigenschaften treffen. So sind (3,-3)-kritische Punkte Orte von maximaler Valenzschalen-Ladungskonzentration (VSCC). Da die Laplacefunktion schon die zweite Ableitung der Elektronendichte ist, benötigt man erheblichen numerischen Aufwand, um kritische Punkte noch lokalisieren zu können. Aufgrund von experimentellen Fehlern, muß man bei der Interpretation der Laplacefunktion besonders kritisch sein, da sie eine sehr sensitive Größe ist. Das Auffinden von VSCC ist bei guten Daten aber möglich. Durch eine genaue Kenntnis der Laplacefunktion und auch der (3,+1)- und (3,-1)-kritischen Punkte der Laplacefunktion lassen sich ferner Aussagen zur Reaktivität treffen.

## 4.5 Bindungselliptizität

Chemische Bindungen lassen sich durch das empfindliche Maß der Bindungselliptizität  $\epsilon$  näher charakterisieren:

$$\epsilon = \frac{\lambda_i}{\lambda_j} - 1 \quad (4.4)$$

Hier gehen die beiden negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix (mit  $\lambda_i > \lambda_j$ ) am bindungskritischen Punkt ein. Da diese beiden Eigenwerte die Krümmung senkrecht zur Bindung beschreiben, ist  $\epsilon$  ein Maß für die Asphärizität einer Bindung. Damit kann aus  $\epsilon$  eine Aussage bezüglich des  $\pi$ -Charakters einer Bindung erfolgen. Bader gibt z.B. für die

Folge Ethan, Benzol, Ethen die Werte 0.0, 0.23 und 0.45 an. Da auch bei  $\epsilon$  die zweiten Ableitungen der Elektronendichte eingehen, ist auch diese Größe sehr stark von guten Daten und Modellierung abhängig.

## 4.6 Darstellungsmöglichkeiten

Neben der quantitativen Beschreibung der verschiedenen Eigenschaften einer Verbindung ist auch die graphische Darstellung von großem Interesse, da hiermit größere Zusammenhänge erkennbar und qualitative Vergleiche schnell möglich sind. Neben schon länger etablierten Darstellungsvarianten sind in der vorliegenden Arbeit auch einige für die Ladungsdichte neuere Varianten verwendet worden. Da mittels dieser Darstellungen der Informationsgehalt einer einzelnen Graphik deutlich erhöht werden kann, sollen die wesentlichen Merkmale aller Varianten hier kurz gegenübergestellt werden:

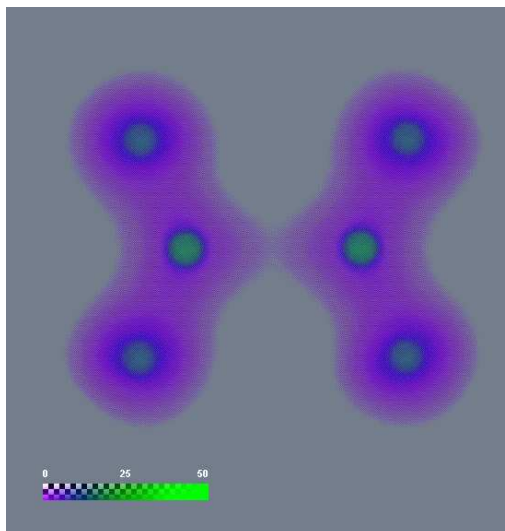
- Graph: Zur Darstellung einfacher Zusammenhänge, die im wesentlichen von einer Variablen abhängen.
- Konturplot: Zweidimensionale Darstellung einer Eigenschaft für eine vorgegebene Fläche im Raum, mittels Isoniveaulinien.
- Height field: Wie der Konturplot, aber der Wert an einem Punkt der Ebene wird als Höhe verwendet, und alles dreidimensional als gebogene Fläche dargestellt.
- Isofläche: Dreidimensionale Darstellung eines speziellen Wertes in Form einer Fläche im Raum, wobei jede Fläche einem Wert zugeordnet ist.
- Volume Rendering: Dreidimensionale Darstellung, in der jedem Wert eine Farbe und Transparenz zugeordnet ist. Damit können alle Punkte eines dreidimensionalen Bereiches in einer Graphik dargestellt werden.

Somit ist eine Darstellung von Eigenschaften ein- bis dreidimensionaler Verteilungen mit den verschiedenen Varianten möglich. Während die ein- und zweidimensionalen Darstellungen einfach zu bewerkstelligen sind, ergeben sich für eine dreidimensionale Darstellung immer Probleme aus Überlagerungen einzelner Punkte, so daß hier selten alle Punkte sichtbar sind. Zusätzlich steigt die Komplexität der Darstellungen mit der Menge der enthaltenen Informationen an, was für das Volume Rendering ein Problem darstellen kann.

Vor allem die letzte Variante ist bemerkenswert, da damit die komplette Verteilung einer Größe im Raum gleichzeitig visualisiert werden kann. Ohne Verwendung einer Transparenz wären hierbei immer die Außenflächen sichtbar. Somit ist die Nützlichkeit einer solchen Darstellung sehr von der geeigneten Wahl der Transparenz abhängig. Wenn alle nicht wesentlichen Bestandteile transparent sind, werden nur die interessantesten Bereiche sichtbar. Durch eine kontinuierliche Veränderung der Transparenz mit dem Wert der Funktion, können dreidimensionale Verteilungen effektiv visualisiert werden.

Dabei sind die Werte, für die eine hohe Transparenz gewählt werden sollte, je nach betrachteter Funktion unterschiedlich. Für sehr stark schwankende Größen kann sogar eine Anpassung speziell an das betrachtete Molekül nötig sein, was dann eventuell zu einem erschwerten Vergleich mit anderen Beispielen führen kann.

Abbildung 4.2: Volume Rendering der Gesamtelektronendichte von  $\text{N}_2\text{O}_4$



In der Skala ist neben der Farbe auch die Transparenz dargestellt (oberer Teil)  
Einheit  $\text{e}/\text{\AA}^{-3}$

Ein einfaches Beispiel liefert die Gesamtelektronendichte, wie in Bild 4.2 exemplarisch für  $\text{N}_2\text{O}_4$  gezeigt wird. Da jeder Punkt im Raum eine endliche Dichte besitzt, würde ein Volume Rendering ohne Transparenz nur die äußeren Flächen des berechneten Raumes, meist ein umhüllender Würfel, darstellen. Da aber eine geringe Dichte kaum eine Aussagekraft hat, läßt sich die Graphik leicht verbessern. Neben einer willkürlich zu bestimmenden Farbe erhält die Dichte mit abnehmendem Wert eine zunehmende Transparenz. Somit sind Punkte geringer Dichte nicht zu sehen und man kann letztendlich die Atompositionen erkennen (grün entspricht der höchsten Dichte). Desweiteren ist auch noch die Verteilung der Valenzelektronen um die Atome und in den Bindungsbereichen erkennbar (blau bis lila und zunehmend transparent).