

Kapitel 3

Interpretation der Gesamtelektronendichte

3.1 Topologische Analyse der Elektronendichte

In Abbildung 2.1 sind zwei Ergebnisse einer Strukturlösung in Form einer ORTEP-Darstellung gegeben. Tatsächlich wurden allerdings nur die Positionen der Kerne (und ihre Schwingungen) bestimmt. Die eingezeichneten Bindungen wurden lediglich auf Grund bestimmter Abstandskriterien eingeführt, die auf Erfahrung und chemischen Überlegungen beruhen. Bei ungewöhnlichen Bindungssituationen kann es vorkommen, dass die Bindungsverhältnisse nicht eindeutig geklärt werden können. Dabei liefert die Röntgenbeugung durchaus die Möglichkeit, die für die Bindung verantwortliche Ladungsdichte zu beschreiben.

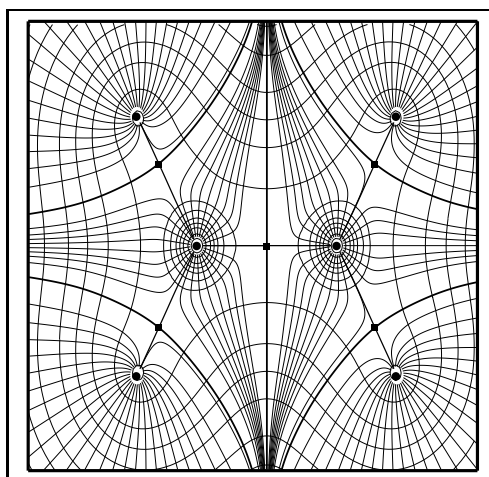
Eine Methode, die eine quantitative Interpretation von chemischen Bindungen (Bindungsstärke, Bindungsordnung und Kovalenz) und atomaren Eigenschaften erlaubt, ist Bader's *Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAM)* oder kurz *Atoms in Molecules (AIM)*-Theorie [6] [20]. Ursprünglich wurde die Theorie für theoretische Elektronendichten entwickelt, sie erlaubt jedoch auch die Analyse experimenteller Ladungsdichten. Im Gegensatz zu der Deformationsdichte, bei der die Differenz der Gesamtelektronendichte und eines theoretischen Promoleküls gebildet wird, wird bei der *AIM*-Theorie auf ein Referenzsystem verzichtet. Sie verwendet ausschließlich die erste und zweite Ortsableitung der Elektronendichte (den Gradienten und die Laplacefunktion) zur Beschreibung des Systems. Für die topologische Untersuchung der experimentellen Daten wurde das Programm XDPROP aus dem Programmpaket XD [13] verwendet. Die Analyse der theoretischen Ladungsdichte wurde mit dem Programm EXT94b aus dem Programmpaket AIMPAC [22] durchgeführt.

3.1.1 Gradientenvektorfeld

Der Gradient ist allgemein eine vektorielle Funktion eines Skalarfeldes im dreidimensionalen Raum, welche die Richtung der größten Änderung in Form eines Vektorfeldes angibt. Im Fall der Ladungsdichteuntersuchung ist der Gradient definiert durch:

$$\nabla\rho(\vec{r}) = i\frac{\delta\rho}{\delta x} + j\frac{\delta\rho}{\delta y} + k\frac{\delta\rho}{\delta z} \quad (3.1)$$

Die Analyse des Skalarfeldes, in diesem Fall ρ , erlaubt dessen Topologie zu untersuchen. Ein Gradientenvektor, dessen Richtung durch die größte Änderung gegeben ist (Trajektorie), muss bei einem Minimum starten und an einem Maximum von ρ enden. Die Maxima bzw. Sattelpunkte stellen lokale Extrema dar. Diese Extrema werden als kritische Punkte bezeichnet und haben in der AIM-Theorie eine besondere Bedeutung. Die lokalen Maxima sind Attraktoren und die Krümmung der Elektronendichte ist von diesem Ort ausgehend in jede Richtung negativ. Sie kennzeichnen die Position der Atomkerne. Es gibt auch Sattelpunkte der Elektronendichte, deren zwei Trajektorien jeweils zu den Kernpositionen führen. Diese stellen eine Linie maximaler Dichte zwischen zwei Atomen dar. Diese Linie nennt Bader „atomare Interaktionslinien“ (aus dem Englischen für *atomic interaction line*) und stellt den Bindungspfad dar. Der Bindungspfad kann von der direkten Kern-Kern-Verbindungsachse abweichen, wenn z. B. ein gespanntes System betrachtet wird und die Bindung gebogen ist. Abbildung 3.1 zeigt das theoretisch berechnete Gradientenvektorfeld von Ethylen. Neben den Trajektorien sind zusätzlich Konturlinien von ρ eingezeichnet, wobei die Trajektorien senkrecht zu den Konturlinien stehen. Die Elektronendichte stammt aus einer B3LYP-Rechnung mit dem Basissatz 6-31 G*.



●-Atomorte, ■-bindungskritische Punkte
dünn-Gradientenvektor
dick-ZFS und Bindungspfade

Abbildung 3.1: Gradientenvektorfeld von Ethylen(C_2H_4)

Zusätzlich sind in Abbildung 3.1 die flusslosen Flächen (engl. *zero flux surfaces* -ZFS) eingezeichnet. Sie sind definiert durch:

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (3.2)$$

wobei $\vec{n}(\vec{r})$ einem Normalvektor auf der ZFS entspricht. Sie stellen Flächen dar, die nicht von einem Gradientenvektor geschnitten werden. Regionen, die durch die ZFS eingeschlossen werden, enthalten nur ein Maximum, welches der Kernposition entspricht. Alle Trajektorien laufen auf dieses Maximum zu. Dieser abgeschlossene Bereich wird als *atomic basin* bezeichnet und dem Atom zugewiesen, dessen Kernposition dem Maximum entspricht. Dadurch kann ein Vielelektronensystem in atomare Subsysteme unterteilt und separat betrachtet werden.

3.1.2 Kritische Punkte

Eine zentrale Rolle in der AIM-Theorie spielen die kritischen Punkte der Elektronendichte. Sie stellen Extrema der Ladungsdichteverteilung dar, bei denen der Gradient der Elektronendichte verschwindet.

$$\nabla\rho(\vec{r}) = 0 \quad (3.3)$$

Die Klassifizierung der kritischen Punkte erfolgt durch die zweite partielle Ortsableitung der Elektronendichte. Alle zweiten Ortsableitungen bilden die sogenannte Hesse-Matrix.

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

Durch Diagonalisierung der Hesse-Matrix erfolgt die Berechnung der Eigenwerte. Jedem kritischen Punkt wird ein Satz Krümmungsparameter (ω, σ) zugeordnet. Der Rang ω entspricht der Anzahl von Null verschiedenen Eigenwerte, σ ist die Summe der Vorzeichen der Eigenwerte. Dadurch unterscheidet man vier verschiedene kritische Punkte, die durch (ω, σ) klassifiziert werden:

- (3,-3); Alle Eigenwerte sind negativ und ρ ist ein lokales Maximum in \vec{r}_c . Diese kritischen Punkte beschreiben die Positionen von Kernen.
- (3,-1); Zwei Eigenwerte sind negativ und ρ hat ein Minimum in \vec{r}_c entlang des Bindungspfades und jeweils ein lokales Maximum in \vec{r}_c senkrecht dazu. Sie stellen eine sattelförmige Region der Elektronendichte dar. Diese Punkte heißen bindungskritische Punkte (BCP, aus dem Englischen für *bond critical points*) und treten zwischen zwei Atomen auf, die durch eine Bindung verbunden sind.
- (3,+1); Zwei Eigenwerte sind positiv, ρ hat ein Minimum in \vec{r}_c in einer Ebene, die durch die zugehörigen Hauptachsen eines Ringes beschrieben werden, und hat ein Maximum in \vec{r}_c entlang der dritten Achse senkrecht zu der Ebene (ringkritische Punkte RCP, engl. *ring critical points*).
- (3,+3); Alle Eigenwerte sind positiv; ρ hat ein lokales Minimum in \vec{r}_c , d.h. aus allen drei Raumrichtungen stellt der 3;+3 kritische Punkt ein Minimum dar. Diese

werden im Zentrum einer Käfigstruktur gefunden (käfigkritische Punkte CCP, engl. *cage critical points*).

Mit Hilfe des bindungskritischen Punktes ist es möglich, die Stärke einer kovalenten Bindung anhand der Elektronendichte in diesem Punkt quantitativ zu beschreiben.

3.2 Laplacefunktion

Die Laplacefunktion $\nabla^2\rho(r)$ ist eine wesentlich empfindlichere Größe als die Elektronendichte. Sie ist definiert als die Summe der Diagonalelemente der Hesse-Matrix:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2x} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2y} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2z} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.5)$$

Sie stellt sowohl bindende als auch nichtbindende Ladungskonzentrationen als Maxima der Laplacefunktion dar. Dabei entsprechen die nichtbindende Ladungskonzentrationen den freien Elektronenpaaren des Elektronenpaarmodells von Lewis [23] und dem „*valence shell electron pair repulsion*“ (VSEPR) Modell von Gillespie [24]. Mit Hilfe des Laplacians ist eine Unterscheidung von ionischen und kovalenten Wechselwirkungen möglich. Im Fall eines negativen Laplacians am bindungskritischen Punkt handelt es sich, aufgrund der stark negativen Werte für λ_1 und λ_2 durch die Ladungsakkumulation entlang des Bindungspfades, um eine kovalente Bindung. Bei einem stark positiven Wert der Laplacefunktion spricht man dagegen von einer ionischen Wechselwirkung, wie sie z.B. bei den Wasserstoffbrückenbindungen gefunden wird. Mit ihrer Hilfe lassen sich auch reaktive Eigenschaften von Molekülen erklären. So ist z.B. an Orten im Molekül, die starke Ladungskonzentrationen aufweisen und damit einen elektrophilen Angriff begünstigen, die Laplacefunktion negativ, während das Vorzeichen positiv ist, wenn die Ladungskonzentration vermindert und so ein nukleophiler Angriff wahrscheinlich ist.

Da es sich bei der Laplacefunktion um eine sehr sensitive Größe handelt, ist ihre Interpretation, vor allem beim Vergleich experimenteller und theoretischer Studien, mit Vorsicht zu genießen.

3.3 Bindungselliptizität

Es gibt neben dem Wert der Laplacefunktion an einem bindungskritischen Punkt noch einen weiteren topologischen Parameter, der es ermöglicht, Bindungen zu charakterisieren. Die Bindungselliptizität ϵ , die definiert ist durch die Gleichung:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.6)$$

λ_1 und λ_2 beschreiben dabei die Krümmung der Ladungsdichte senkrecht zum Bindungspfad. ϵ ist ein guter Indikator für die Abweichung von der zylindrischen Symmetrie

der Bindung. Im Fall einer zylinderförmigen symmetrischen σ -Bindungen sind λ_1 und λ_2 von vergleichbarer Größenordnung und die Bindungselliptizität nimmt einen Wert von Null an. Bei zunehmender Asphärizität einer Bindung steigt auch ϵ . So gibt Bader für die C-C-Bindungen von Ethan, Benzol und Ethylen die Werte 0.0, 0.23 und 0.45 an [21]. Da in ϵ die zweite Ableitung der Elektronendichte eingeht, ist diese Größe stark von gut gemessenen Daten abhängig.

3.4 Atomare Eigenschaften

Durch die Unterteilung der Gesamtelektronendichte in atomare Bereiche mit Hilfe der flusslosen Oberflächen können atomare Eigenschaften berechnet werden. Das atomare Volumen erhält man durch Integration aller Volumenelemente $d\tau$ innerhalb der ZFS.

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

Aufgrund der komplizierten Gestalt der Moleküle ist die Bestimmung der ZFS jedoch ein enorm zeitaufwendiger Prozess, so dass selbst bei Rechenanlagen, die eine Benutzung von bis zu vier Prozessoren gleichzeitig erlauben, die Rechenzeit bei 1-2 Tagen pro Atom liegt. Die atomare Ladung wird über die Elektronenpopulation definiert.

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

Die Ladung erhält man aus der Differenz der Kernladungszahl(Z) und der Elektronenpopulation.

$$q(\Omega) = Z - N(\Omega) \quad (3.9)$$

Um zu überprüfen, ob die Integration erfolgreich war, sollte sich die Summe der Ladungen aller im Molekül befindlichen Atome auf die Molekülladung addieren (0 bei einem neutralen Molekül). Die Summe der atomaren Volumina multipliziert mit der Anzahl der asymmetrischen Einheiten sollte das Volumen der Elementarzelle ergeben, ebenso die Summe der Elektronenpopulationen multipliziert mit der Anzahl der asymmetrischen Einheiten die Gesamtzahl der Elektronen, die mit $F_{(000)}$ beschrieben werden, ergeben sollte. Um die experimentellen Werte mit theoretischen Ergebnissen vergleichen zu können, werden Volumina und Populationen betrachtet, bei denen die interatomare Grenze einen Wert von $\rho=0,001$ au (atomic units) hat. Diese Abgrenzung hat sich für theoretische Rechnungen durchgesetzt, da in diesem Fall nur ein isoliertes Molekül betrachtet wird, wobei endständige Atome bis ins Unendliche reichen.