

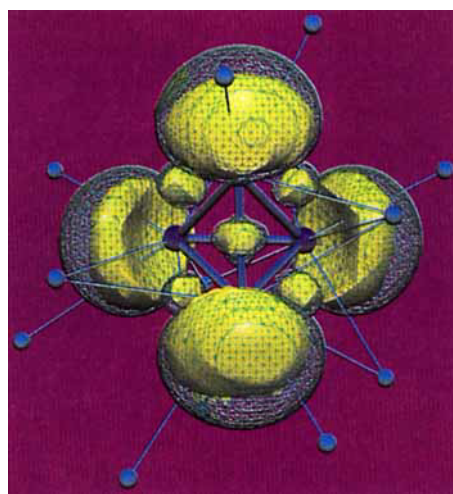
Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion

Thomas F. Fässler und Andreas Savin

Die Pauli-Abstoßung sichtbar gemacht

Chemikerinnen und Chemiker verwenden eine Vielzahl von Regeln, um Aussagen über Stabilität, Bindungsverhältnisse, Struktur, Reaktivität oder physikalische Eigenschaften eines Moleküls oder Festkörpers machen zu können. Eine große Rolle spielt hierbei die Vorstellung von Elektronenpaaren, die in lokalisierten chemischen Bindungen oder als freie Elektronenpaare in Erscheinung treten. Darauf beruhen z. B. Valenzstrichformeln, VSEPR-Regeln (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion, Valenzelektronenpaar-Abstoßung), das Zintl-Klemm-Konzept und das der Lewis-Säuren und Basen [1].

So sind z. B. in Atomen und ionischen Verbindungen die Elektronen räumlich und energetisch separiert in Schalen angeordnet (K-, L-... Schale), und bei der Bildung einer chemischen Bindung werden nach den Vorstellungen von Lewis zwei Elektronen unterschiedlichen Spins zu einem Paar zusammengefaßt. In Valenzstrichformeln werden diese Elektronenpaare unter Berücksichtigung der Edelgasregel verteilt. Wird ein Elektronenpaar gleichzeitig zwei Atomen eines Moleküls zugeordnet, so ist es ein bindendes Elektronenpaar; bei Elektronenmangel formuliert man eine Doppel- oder eine Dreifachbindung, bei elektronenreicheren Verbindungen freie Elektronenpaare. Zwischen unterschiedlichen Arten von Atomen treten polare und als Grenzfall ionische Bindungen auf. Steuert ein an der Bindung beteiligtes Atom ein Elektronenpaar vollständig bei, so spricht man auch von einem Elektronenpaardonor (Lewis-Base) und von einer koordinativen Bindung. Bei Verbindungen mit ausgeprägtem Elektronenmangel kann das Paar auch mehr als zwei Atomen zugeordnet werden. Teilen sich drei Atome zwei Elektronen, so wird dies Drei-Zentren-Zwei-Elektronen (3Z-2E)-Bindung genannt.



Mit der ELF läßt sich die chemische Bindung in Festkörpern und in Molekülen gut vergleichen. Gelbe Fläche: ELF-Isofläche im Festkörper NaSi, Netz: ELF-Isofläche für ein isoliertes Si^{4-} -Ion (siehe auch Titelbild).

Um schließlich die räumliche Verteilung der Elektronenpaare wiederzugeben, kann man fordern, daß Elektronenpaare – sowohl bindende als auch nichtbindende (freie) – maximalen Abstand voneinander haben. Dieses Postulat der Abstoßung von Elektronenpaaren wird qualitativ auf das Pauli-Ausschluß-Prinzip zurückgeführt. Nach den VSEPR-Regeln legt man eine Reihenfolge wachsender Elektronenpaar-Elektronenpaar-Abstoßung fest: bindend-bindend < bindend-frei < frei-frei. Damit läßt sich die Anordnung der Ligandatome um ein Zentralatom* durch die Anordnung der bindenden Elektronenpaare verstehen.

Ist die Zuordnung der Elektronenpaare nicht eindeutig, verwendet man Resonanzformeln, deren Überlagerungen die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegeln sollen. Typische Bei-

spiele sind das Benzolmolekül (Resonanz der Doppelbindungen) oder viele Käfigverbindungen der Borane (Resonanz der 3Z-2E-Bindungen; Abbildung 1).

Obwohl für uns diese einfachen Bindungskonzepte nicht mehr wegzudenken sind, können sie weder experimentell verifiziert noch *eindeutig* quantifiziert werden. Scheinbar hilft uns hier die Quantenmechanik alleine nicht weiter. Diese beschreibt seit Heitler und London Atome, Moleküle und Kristalle mit der Vorstellung, daß diese aus Kernen und Elektronen aufgebaut sind. Mit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind im Prinzip auch alle meßbaren Eigenschaften vorhersagbar, doch werden viele der in der Chemie üblichen, unsere Vorstellung prägenden Bilder wie lokalisierte und räumlich angeordnete Elektronenpaare sowie deren Ausdehnung damit nicht wiedergegeben. Valence-Bond (VB)-Rechnungen kommen dem chemischen Bild sehr nahe (vgl. Resonanzformeln), sie sind allerdings schwer durchzuführen. Molekülorbital (MO)-Rechnungen werden routinemäßig gemacht, und generell werden dazu delokalisierte Orbitale verwendet. Die Molekülorbitale können auch lokalisiert werden, ohne daß sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls ändert. Die lokalisierten MOs können mit den Bildern der chemischen Bindung in Zusammenhang gebracht werden, allerdings können mehrere gleichberechtigte Sätze von lokalisierten MOs auftreten. Dies ist der Fall, wenn in der VB-Methode mehrere Resonanzformeln gleichberechtigt sind. Dann ist die Auswahl

* Zur Verdeutlichung von Strukturbeziehungen wird diese aus der Komplexchemie stammende Bezeichnungsweise hier auch bei Nichtmetallverbindungen verwendet.

eines Satzes willkürlich. Die in dieser Arbeit vorgestellte Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) stammt aus MO-Rechnungen. Sie liefert die chemischen Bilder und umgeht das Problem der Nichteindeutigkeit.

Kern der zuvor genannten chemischen Konzepte ist die räumliche Anordnung der Elektronenpaare. Gibt es dafür eine dreidimensionale (3D) Funktion, die auf der Quantenmechanik basiert? Als erster Kandidat dafür taucht die Elektronendichte auf (siehe Infokasten auf S. 112). Sie ist einerseits experimentell zugänglich (Röntgenbeugung), andererseits auch mit guter Genauigkeit quantenmechanischen Rechnungen zu entnehmen. Leider ist es schwierig, auf den ersten Blick die Elektronenpaare in der Elektronendichte zu erkennen, denn diese wird von der „Anhäufung“ der Elektronen um die Kerne dominiert (übrigens macht sich die Röntgenstrukturanalyse gerade diese Eigenschaft zunutze). Auf mathematischem Wege ist es aber möglich, aus der Elektronendichte für uns relevante Informationen zu erhalten.

Eine schon lange bekannte und noch immer interessante Möglichkeit besteht in der Bildung von Differenzelektronendichten (die des Moleküls oder Kristalls minus der der freien Atome oder Ionen). So kann man z. B. erkennen, daß sich die Elektronendichte zwischen den Kernen vergrößern kann, was mit der Bildung einer chemischen Bindung in Verbindung gebracht wird. Die Wahl des elektronischen Zustands des Referenzatoms kann dabei eine wichtige Rolle spielen [2].

Eine zweite Möglichkeit ist die Betrachtung der Ableitungen der Elektronendichte als Funktion des Orts [3]. Während die Dichte bei Atomen monoton abfällt, zeigt diese nach Anwendung des Laplace-Operators (vgl. Infokasten auf S. 112) die Schalenstruktur von Atomen (zumindest bei leichteren) und Ladungskonzentrationen in Molekülen.

* In der Hartree-Fock-Näherung wird eine Slater-Determinante als Näherung für die exakte Wellenfunktion benutzt. In der Dichte-Funktional-Theorie verwendet man Slater-Determinanten zur Konstruktion der Elektronendichte. Obwohl dies im Prinzip ein exaktes Verfahren ist, werden in der Praxis auch dafür Näherungen durchgeführt. In der Extended-Hückel-Theorie werden für die auftretenden Integrale Parameter eingesetzt.

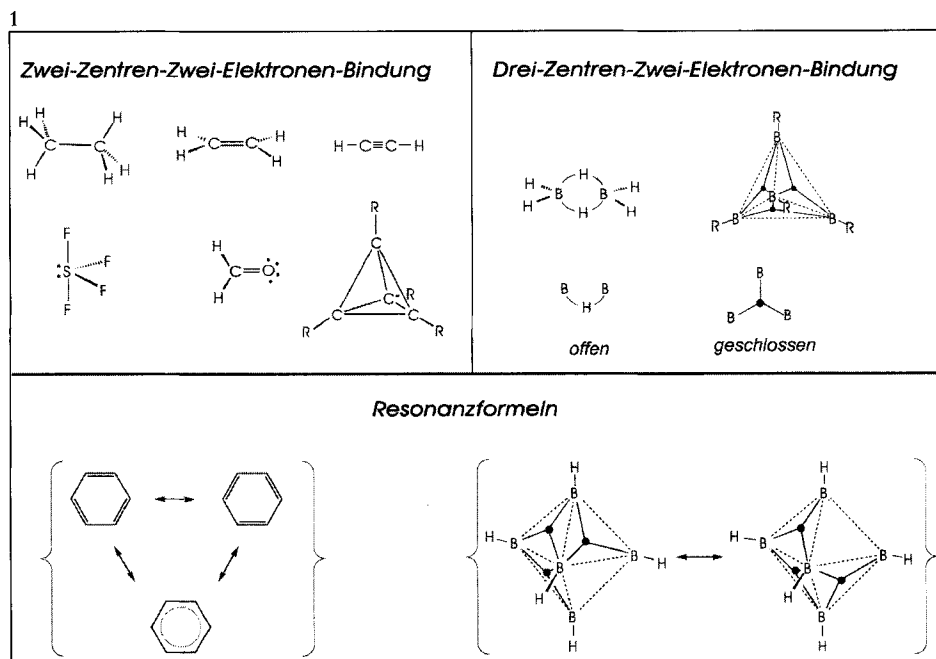


Abb. 1. Valenzstrichformeln für Ethan, Ethen, Ethin, Schwefeltetrafluorid, Formaldehyd und Tetraedran. Formulierung von offenen und geschlossenen Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen für B_2H_6 bzw. B_4Cl_4 . Resonanzformeln für Benzol und $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$.

Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion

Die hier vorgestellte Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) [4, 5] zeigt nun aber gerade eine Möglichkeit, chemische Konzepte quantenmechanischen Rechnungen zu entnehmen und somit Größen zu erzeugen, die quantifizierbar und im Prinzip auch experimentell zugänglich sind. Die ELF zerlegt die Elektronendichte in Raumbereiche, die unserer intuitiven Vorstellung von Elektronenpaaren entsprechen.

Konkret läßt sich die ELF auf mehrere Arten definieren (siehe z. B. [4, 6]), eine davon verwendet nur die Elektronendichte [6]. Alle diese Definitionen sind in den in der Quantenchemie weit verbreiteten Näherungen* äquivalent und führen zu den gleichen Formeln. Im Infokasten auf S. 112 wird eine der Definitionen genauer beschrieben. Diese hat den Vorteil der Anschaulichkeit, zeigt aber die Verbindung mit der Elektronendichte nicht auf.

Wir wollen nun zunächst untersuchen, inwieweit die eingangs erwähnten und uns bekannten Bindungstypen von Hauptgruppenelementverbindungen im Bild der ELF aussehen. Im weiteren Verlauf wenden wir uns der chemischen Bindung in Molekülen mit

„delokalisierten“ Bindungen zu und betrachten diese bei Übergangsmetallverbindungen.

Eigenschaften von ELF

- ELF ist eine Funktion der Ortskoordinaten (x, y, z).
- ELF nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.
- ELF nimmt in den Bereichen, wo Elektronenpaare formuliert wurden, hohe Werte an; niedrige ELF-Werte trennen diese Bereiche.
- ELF hat die Symmetrie des betrachteten Moleküls (oder Kristalls).

Für die Darstellung der ELF werden hier zwei Arten in Betracht gezogen:

Die Werte der ELF werden in einer ausgewählten Ebene (2D = zweidimensional) durch Farben dargestellt. Während die Punktdichte (Abbildung 2, links) ein Maß für die Elektronendichte ist, stellt die Farbe eines Dichtepunkts (Abb. 2, rechts) den Wert der ELF dar, der an diesem Ort berechnet wird. Die Farbskala ist in Anlehnung an die für Landkarten verwendete gewählt: Blau wird für tiefe Werte verwendet (Meere), Weiß für die höchsten (Gletscher auf den Bergen). Dazwischen liegen Grün und Braun. Hat das System Kugel- oder Zylindersymmetrie, ist das Gesamtbild bei geeigneter Wahl der Schnittfläche leicht

vorstellbar. Sonst ist eine Sequenz von Schnittflächen notwendig, um einen vollständigen Eindruck der ELF im Raum zu erhalten.

In der zweiten Darstellungsart zeigen wir Flächen im Raum, auf denen die ELF einen vorgegebenen, konstanten Funktionswert (Isoflächen) annimmt. Ein vollständiges Bild der ELF erhält man, indem man diesen Wert zwischen 0 und 1 variiert (und somit eine Familie von Flächen erzeugt). Die meisten Bilder sind sich qualitativ sehr ähnlich. Interes-

sieren wir uns für Elektronenpaare und deren Verteilung im Raum, so ist ELF = 0,80 erfahrungsgemäß ein guter Kompromiß: Einerseits liegt gewöhnlich nur ein Maximum innerhalb einer solchen Isofläche, andererseits umfaßt sie einen Bereich, der groß genug ist, um einen Eindruck über den vom Elektronenpaar beanspruchten Bereich darzustellen.

Für sämtliche 3D-Darstellungen wurden bei der Berechnung nur die Valenzelektronen (keine Rumpfelektronen, siehe unten) be-

rücksichtigt. Werden bei 2D-Darstellungen die Elektronen der inneren Schalen nicht berücksichtigt, so treten an den Kernpositionen Bereiche mit sehr kleiner Elektronendichte auf, diese sind violett dargestellt (vgl. Abbildung 2).

Die Schalenstruktur der Atome und Ionen

Nicht immer können Elektronenpaare getrennt erscheinen. Man erwartet dies z. B. im

Elektronendichte und die ELF

Elektronendichte: Führen wir eine kleine Kugel mit Radius R durch den Raum, wobei wir die jeweilige Lage durch die Koordinaten der Kugelmittelpunkte (x, y, z) charakterisieren. Die Zahl der Elektronen in der Kugel sei n . (Genauer: Die Gesamtzahl der Elektronen mal der Wahrscheinlichkeit ein Elektron in der Kugel zu finden, egal wo sich die $n-1$ anderen befinden.) Somit ist die Kugel eine Funktion vom Ort (x, y, z) und von R . Die Willkür in der Wahl von R können wir aufheben, indem wir immer kleinere Kugeln betrachten. Das Verhältnis zwischen n und Kugelvolumen ($= 4/3 \pi R^3$) geht im Grenzfall eines verschwindend kleinen R in die Elektronendichte ρ über, die nur noch vom Ort abhängt: $\rho = \rho(x, y, z)$. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, für n einen Wert vorzugeben. In solch einem Fall paßt sich die Kugel an die Dichte an, und in den Bereichen hoher Dichte wird die Kugel kleiner. Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch für Elektronenpaare durchführen.

Definition der ELF: Um Aussagen über lokalisierte Elektronenpaare zu machen, interessiert uns, wie sich Elektronenpaare den Raum untereinander aufteilen. Die ELF überprüft, ob in der Nähe eines Elektronenpaars (z. B. im Bereich einer Kugel mit Radius R) sich ein anderes befindet. Diese Paar-Wahrscheinlichkeit zweier Elektronenpaare kann mit derjenigen von zwei Elektronen gleichen Spins in Zusammenhang gebracht werden, da ja jedes Paar aus zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besteht. Wir werden also nach der Wahrscheinlichkeit fragen, ein Elektron in einer Kugel mit Radius R zu finden, in dessen Mitte sich ein anderes mit gleichem Spin befindet. (Dieses befindet sich auch in einer Kugel mit gleichem Radius R , mit der Mitte am Ort mit

Koordinaten (x, y, z) .

Lassen wir nun R immer kleiner werden, so geht – unabhängig vom Ort (x, y, z) – die Wahrscheinlichkeit gegen Null. Dies ist eine Folge des Pauli-Prinzips: Es ist unmöglich, am selben Ort zwei Elektronen gleichen Spins zu finden. Wir werden daher R klein, aber endlich behalten. Wie vorhin, können wir dabei in der Kugel um (x, y, z) die Elektronenzahl konstant halten (z. B. gleich 10^{-9}). Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich nun nach quantenmechanischen Prinzipien berechnen, und sie hat die Form:

$$W(n; x, y, z) = f_1(n) f_2(x, y, z) \quad (\text{für kleine } n \text{ oder } R)$$

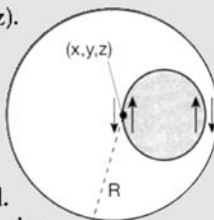
Dort, wo sich die Elektronenpaare nicht treffen, ist W klein, dort wo sie sich gegenseitig „stören“, ist W groß.

Die ELF wird nun über W definiert:

$$ELF = \frac{1}{1 + (c \cdot W)^2}$$

wobei c eine noch willkürliche, positive Konstante ist.

Mit dieser Formel hat man mit der ELF ein umgekehrtes Verhalten als mit W und den Vorteil, daß sich die Werte der ELF zwischen 0 und 1 bewegen: Dort wo das Elektronenpaar „lokalisiert“ ist („alleine“ ist und W klein ist), ist ELF groß (d. h. nahe 1); in den Grenzbereichen (dort wo ein Elektronenpaar auf ein anderes „stößt“ und W groß ist), wird die ELF klein. Nun ist noch die Abhängigkeit von n und c vorhanden. Da



nur der Faktor $c \cdot W = c \cdot f_1(n) f_2(x, y, z)$ vorkommt, haben wir eigentlich nur das Produkt $c \cdot f_1$ festzulegen, um eine ortsabhängige Funktion (d. h. Funktion von (x, y, z)) zu erhalten. Dieser Faktor wurde so festgelegt, daß ELF gleich 0,5 für ein homogenes Elektronengas wird [4]. Das homogene Elektronengas ist ein Modellsystem, in dem die Elektronendichte im ganzen Raum konstant ist.

Meistens werden Rechnungen durchgeführt, in denen n Spinorbitale ϕ_i für n Elektronen verwendet werden (für abgeschlossene Systeme können auch $n/2$ Molekülorbitale ϕ_i verwendet werden, die je mit zwei Elektronen besetzt sind. Die Summation läuft dann zweimal über alle besetzten Molekülorbitale). In dieser Näherung berechnet sich die

Elektronendichte nach

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i|^2$$

und

$$c \cdot W = 0,3483 \rho^{-5/3} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \right)$$

mit

$$(\nabla \phi_i(x, y, z))^2 = \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial z} \right)^2$$

Man beachte, daß die Definition der ELF eine gewisse Willkür enthält, man hätte z. B. auch $\exp(-c \cdot W)$ wählen können. Von Bedeutung ist aber das Verhalten der ELF, und nicht ihr absoluter Wert. Schließlich werden die ELF-Werte ja auch in die Farbskala einer Landkarte transformiert, und diese ist ebenfalls willkürlich.

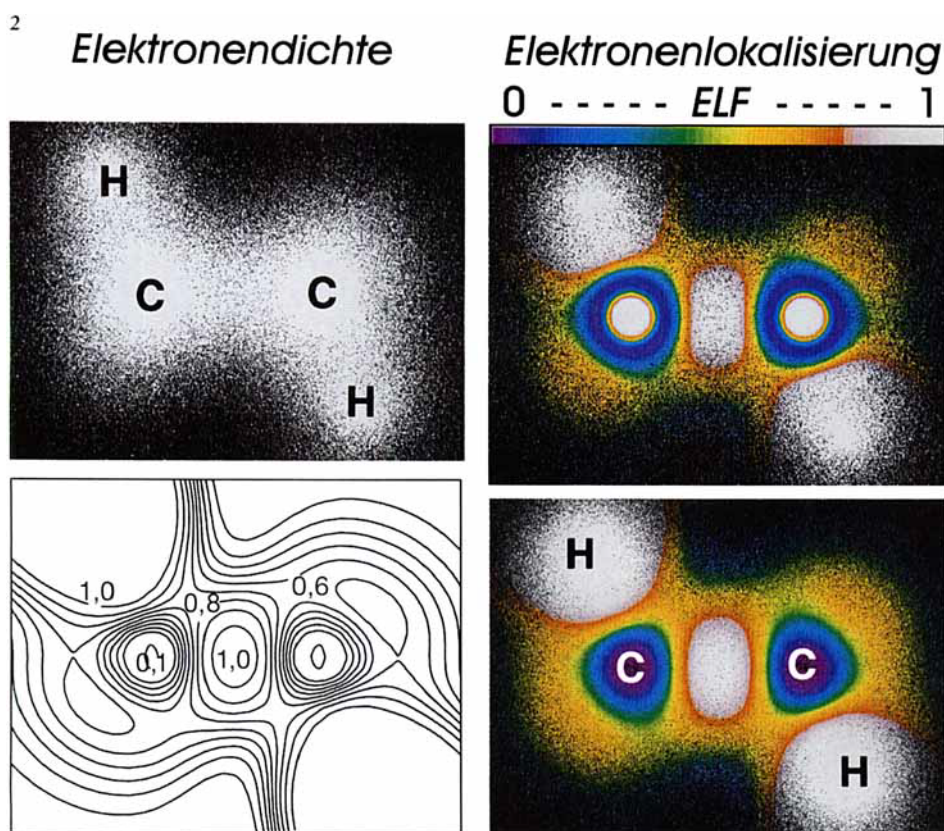


Abb. 2. Links oben: berechnete Elektronendichteverteilung im Ethan-Molekül. Die Dichte der Rasterpunkte ist ein Maß für die Elektronendichte. Rechts oben: Einfärbung der Rasterpunkte mit den Werten der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) zwischen 0 und 1 (Farbcodierung entsprechend der Farbskala). Bereiche heller Rasterpunkte entsprechen Bereichen von Elektronenpaaren und inneren Schalen. Rechts unten: Nur Valenzelektronen. Links unten: Konturliniendiagramm. Für $ELF > 0,80$ entstehen getrennte Bereiche von Elektronenpaaren.

Benzol-Molekül, wo pro C-C-Bindung anderthalb Elektronenpaare erscheinen müßten, sozusagen als „Überlagerung“ der Grenzformeln (siehe unten). Ein anderes Beispiel findet man in den meisten Atomen, wo – anders als in Molekülen – keine Aufteilung der Elektronenpaare auf Polyederecken erwartet wird, sondern die Elektronen sich in Kugelschalen anordnen. Tatsächlich zeigt die ELF eine deutliche Aufteilung in Schalen. (Integriert man die Elektronendichte innerhalb der Schalen, so erhält man Elektronenzahlen, die etwa den Erwartungen entsprechen [7].) Im Falle des Krypton-Atoms können vier helle, voneinander gut getrennte, ringförmige ELF-„Bergketten“ erkannt werden (Abbildung 3).

Die ionische Bindung

Wirkt auf Atome ein elektrostatisches Potential, wie dies in Ionenkristallen der Fall ist, so erscheinen um die Kerne Edelgas-Schalenstrukturen, die allerdings etwas deformiert (Abbildung 4) sind. Entsprechend der Lage

(Symmetrie) der umgebenden Matrix der Gegenionen können dann auf den Schalenoberflächen lokal höhere ELF-Werte auftreten. Man erkennt auch, daß die Valenzhülle des Chloridions stärker deformiert ist als die des Kaliumions. Dies ist auf die leichtere Polarisierbarkeit des Chloridions zurückzuführen.

Die kovalente Bindung in Hauptgruppenelementverbindungen

Abbildung 5 zeigt das Ergebnis für die Kohlenwasserstoff-Serie C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 als Beispiele für Einfach-, Doppel- bzw. Dreifachbindungen. Aus der 2D-Darstellung für Ethan erkennt man zunächst die inneren, hellen Bereiche, die den Rumpfelektronen (K-Schale) der Kohlenstoffatome entsprechen (vgl. auch Abbildung 2). Die Valenzelektronen erzeugen einen Bereich hoher ELF-Werte auf der C-C-Verbindungsline und sechs weitere um die sechs Wasserstoffatome (nur zwei der sechs Maxima liegen in der Bildebene).

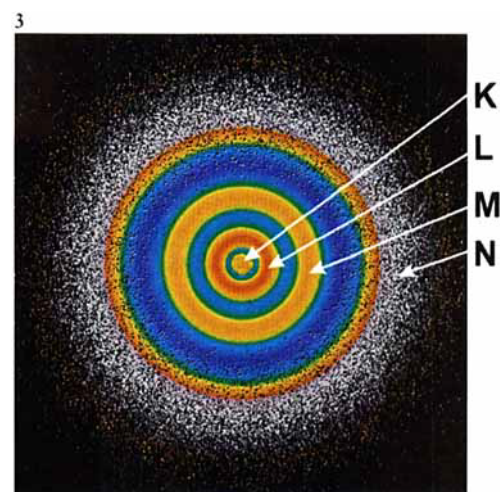


Abb. 3. Die ELF läßt die Schalenstruktur des Krypton-Atoms erkennen.

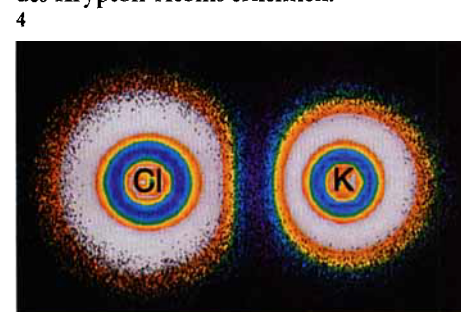


Abb. 4. Die ELF zeigt die Deformation der Schalen in ionischen Verbindungen, hier am Beispiel des Ionenpaares K^+Cl^- . Bemerkenswert ist auch die unterschiedliche Ausdehnung der Schalen der beiden Ionen K^+ und Cl^- bei gleicher Edelgaskonfiguration [Ar] und deren unterschiedlich starke Polarisierbarkeit.

Diese entsprechen dem Elektronenpaar zwischen der C-C-Bindung und sechs C-H-Bindungen. Die gelben Flächen in der 3D-Darstellung umfassen die Bereiche mit $ELF > 0,8$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in einigen Fällen nur die Isoflächen im Bereich der C-C-Bindung gezeigt.

Sowohl aus der 3D-Darstellung als auch aus dem Schnitt senkrecht zur Molekülebene erkennt man zwei ELF-Maxima zwischen den C-Kernen im Ethen. Bei dem hier gewählten ELF-Wert von 0,8 verschmelzen die Isoflächen zu einer Hantel. Die beiden Maxima liegen nicht auf der C-C-Verbindungsline, sondern sind deutlich voneinander getrennt, was an zwei gebogene Bindungen erinnert, einen Bindungstyp, der auch als Bananenbindung bekannt ist.

Bei Erniedrigung des ELF-Werts können qualitative Änderungen der Bilder zustandekommen. Zur Verdeutlichung ist für den Fall des Ethens auch ein 3D-Bild mit $ELF = 0,50$

gezeigt. Anstelle der Bereiche der vier C-H-Bindungen und der Doppelbindung erscheint nur eine wenig strukturierte Fläche. Die Elektronenpaarbereiche sind nicht mehr voneinander getrennt (Abbildung 5, unten).

Im Ethin entstehen nicht drei Maxima. Dies ist auf die Zylindersymmetrie des Ethinmoleküls zurückzuführen. ELF erreicht den maximalen Wert auf einem Kreis um die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, und für $\text{ELF} = 0,80$ entsteht ein Torus.

Die Resonanzformeln des Benzols

Im Falle des Benzols sind zwischen den Kohlenstoffatomen alternierend drei Einfachbindungen und drei Doppelbindungen zu zeichnen. Die Äquivalenz der sechs Bindungen wird durch Resonanzformeln ausgedrückt. Die ELF hat sechs gleiche Bereiche, die symmetrisch auf den C-C-Verbindungsstellen angeordnet sind. Die Isoflächen für $\text{ELF} = 0,80$ haben die Form einer nur wenig eingeschnürten Hantel (Abbildung 6). Dies entspricht einer Situation, die zwischen der für die Einfach- und die Doppelbindung des Ethans bzw. Ethens liegt und charakterisiert so den Doppelbindungscharakter der sechs Bindungen.

Die polare Bindung

In Abbildung 7 sind die 2D- und 3D-Darstellungen der ELF von NF_3 (ohne innere Schalen) gezeigt. Auf der „Außenseite“ des Moleküls findet man um jedes Atom Bereiche hohen ELF-Werts, die den freien Elektronenpaaren entsprechen (eines am N-Atom, je drei pro F-Atom). Zwischen den Stickstoff- und den Fluorkernen erkennt man Maxima, die man den N-F-Bindungen zuordnet (siehe unten). Man bemerkt auch eine Verformung der Isofläche, ein Ausdruck für die Polarität der N-F-Bindung. In einer rein ionischen Bindung wären die Bereiche der drei freien Elektronenpaare am F-Atom und der der N-F-Bindung praktisch nicht unterscheidbar, und man würde eine deformierte Kugelschale (Edelgasschale) um den F-Kern finden (vgl. Abbildung 4); eine homöopolare Bindung ist symmetrisch (vgl. C-C in C_2H_6 , Abbildung 2 und 5). Auch bei kleineren ELF-Werten (braun in der 2D-Darstellung) erscheinen die Bereiche der N-F-Bindung nicht mehr von den freien Elektronenpaaren am F-Atom getrennt: Es entsteht ein F^- -Gebilde (vgl. Abhängigkeit der Bilder vom ELF-Wert in

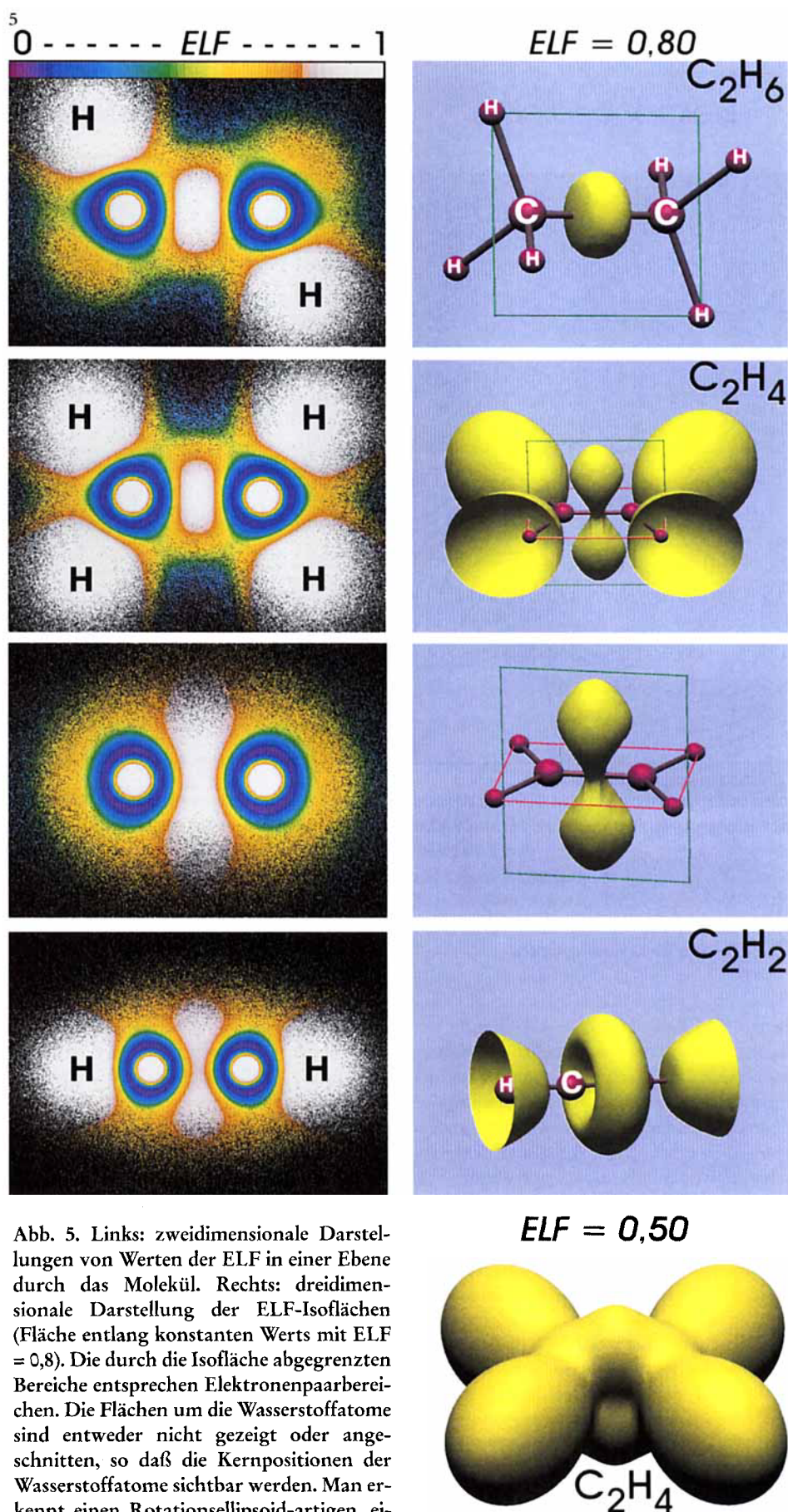


Abb. 5. Links: zweidimensionale Darstellungen von Werten der ELF in einer Ebene durch das Molekül. Rechts: dreidimensionale Darstellung der ELF-Isoflächen (Fläche entlang konstanten Werts mit $\text{ELF} = 0,8$). Die durch die Isofläche abgegrenzten Bereiche entsprechen Elektronenpaarbereichen. Die Flächen um die Wasserstoffatome sind entweder nicht gezeigt oder angeschnitten, so daß die Kernpositionen der Wasserstoffatome sichtbar werden. Man erkennt einen Rotationsellipsoid-artigen, einen hantelförmigen und einen Torus-artigen Bereich für die Einfach-, Doppel- bzw. Dreifachbindung. Unten: 3D-Darstellung der ELF von Ethen mit $\text{ELF} = 0,5$. Die Iso-

fläche erscheint jetzt als eine Einhüllende, und die einzelnen Elektronenpaarbereiche sind nicht mehr voneinander getrennt.

Ethen). Mit zunehmender Polarität der Bindung wird die Trennung zwischen den Maxima, die der Bindung und den freien Elektronenpaaren entsprechen, immer schwächer.

Freie Elektronenpaare und das VSEPR-Modell

In Abbildung 8 ist eine Reihe von Molekülen gezeigt, die sich aus der tetraedischen, trigonal-bipyramidalen und oktaedrischen Anordnung von Liganden um ein Zentralatom ableiten. Sie sind nach der Zahl freier Elektronenpaare am Zentralatom geordnet. In der Serie mit nur einem freien Elektronenpaar am Zentralatom (PF_3 , SF_4 , ClF_3) erkennt man je einen großen Bereich, der dem freien Elektronenpaar am größeren Zentralatom entspricht. Dieser nimmt mehr Platz ein als der der vier Elektronenpaare, die je um die elektronennegativeren und kleineren Fluorliganden angeordnet sind. In der Serie mit zwei freien Elektronenpaaren zeigt sich im Falle von SF_2 und ClF_3 , bei denen die beiden freien Elektronenpaare wegen der Ligandenanordnung benachbart sind, daß die beiden freien Elektronenpaare als getrennte Bereiche erscheinen und daß die ELF-Maxima in größerem Abstand

zueinander auftreten. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den VSEPR-Regeln und quantifizieren das Postulat, daß die größte Abstoßung zwischen zwei benachbarten freien Elektronenpaaren auftritt, oder, mit anderen Worten, daß freie Elektronenpaare mehr Platz beanspruchen als bindende. Bemerkenswert ist die Lage der ELF-Maxima. Nach den VSEPR-Regeln werden zwischen den freien Elektronenpaaren Winkel größer $109,5^\circ$ für SF_2 und größer 120° für ClF_3 erwartet. Die entsprechenden ELF-Maxima bilden jedoch mit dem Zentralatom nahezu denselben, deutlich größeren Winkel von ungefähr 165° , d. h., die abstoßende Natur der Elektronenpaare äußert sich viel stärker, als im VSEPR-Modell angenommen wird.

Zusätzlich wird deutlich, daß die Formen der Elektronenpaarbereiche wie erwartet der Symmetrie des Moleküls folgen (SF_4 : C_{2v} , ClF_3 : C_{4v}). Die Ähnlichkeit des Lokalisierungsbereichs am Zentralatom des ClF_2^- -Ions und des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsbereichs des Ethins verdient besondere Aufmerksamkeit: In beiden Fällen bildet sich je ein rotationssymmetrischer Torus. Dieser entspricht im ersten

Fall den drei freien Elektronenpaaren am Zentralatom Cl, im letzteren den drei bindenden Elektronenpaaren der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung.

Käfigverbindungen und delokalisierte Bindungen

Tetraedrische Käfigverbindungen werden von Molekülen mit unterschiedlicher Elektronenzahl gebildet. In Abbildung 9 ist die ELF in einer Ebene durch das Tetraeder und als 3D-Darstellung (gelbe Isoflächen) gezeigt. In der rechten Spalte ist zusätzlich eine Isofläche der Valenzelektronendichte (rot) eines ausgewählten Wertes abgebildet.

Tetrahedran (C_4R_4 , stabil für $\text{R} = \text{tert-Butyl}$) kann als gesättigte Verbindung mit 2Z-2E-Bindungen beschrieben werden, wobei alle Atome Edelgaskonfiguration erreichen. Um die Bindungssituation zu vereinfachen, können wir formal $\text{R} = \text{H}$ wählen, diese Substitution der externen Bindungen beeinflusst die Gerüstbindung nur unwesentlich. Die Kohlenstoffatome an den Tetraederecken sind tetravalent, und entsprechend den sechs Kanten des Tetraeders stehen sechs bindende Elektronenpaare (12 Elektronen) für den Gerüst-

6

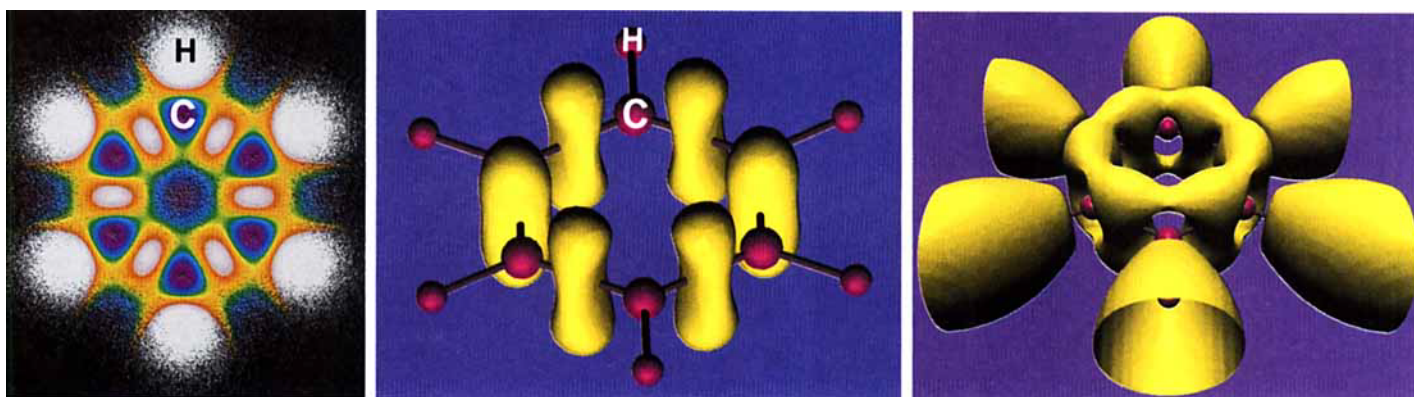


Abb. 6. 2D- (links) und 3D-Darstellungen mit $\text{ELF} = 0,80$ (Mitte) und $\text{ELF} = 0,70$ (rechts) für Benzol. Die ELF hat sechs gleiche Bereiche, die symmetrisch auf den C-C-

Verbindungsstellen angeordnet sind. Dies entspricht den gemittelten Bildern der Resonanzformeln (vgl. Abbildung 1) mit durchschnittlich 1,5 Bindungen zwischen

den Kohlenstoffatomen. Bei kleineren ELF-Werten kommt eine Ringstruktur ober- und unterhalb der Molekülebene zum Vorschein.

7

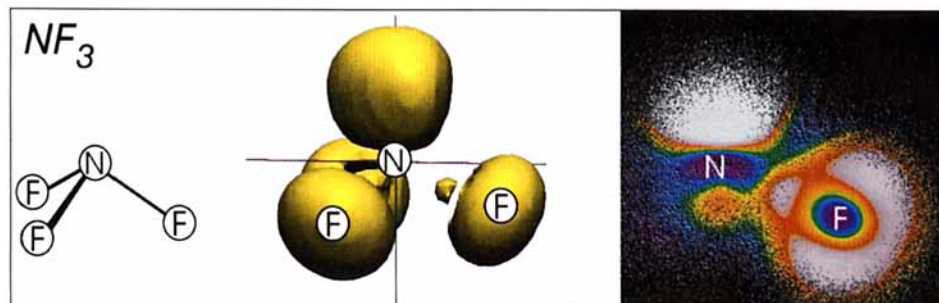


Abb. 7. 2D- und 3D-Darstellung der ELF für NF_3 . Trennung der Elektronendichte in Bereiche, die bindenden (N-F-Bindung) und freien Elektronenpaaren entsprechen. Der Bereich des freien Elektronenpaars des Stickstoffatoms „oberhalb“ des Moleküls ist gut sichtbar, die drei freien Elektronenpaare der Fluoratome bilden je eine Halbkugel. Weitere Erklärungen siehe Text.

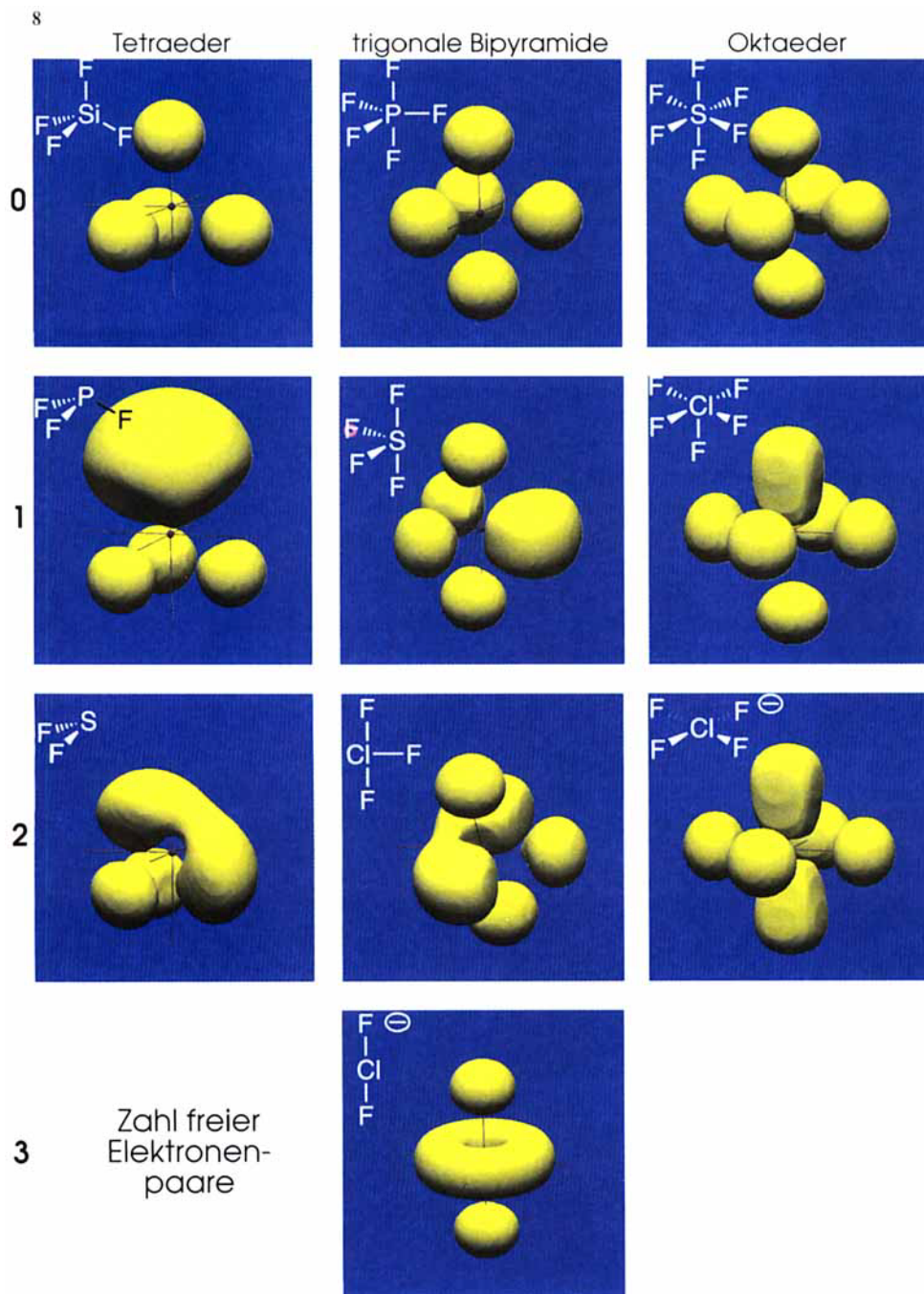


Abb. 8. Dreidimensionale Darstellung der ELF in einigen Molekülen mit unterschiedlicher Ligandenanordnung, sowie daraus abgeleitete Strukturen mit freien Elektronenpaaren. Die Orientierung der Fluorliganden (innerhalb der gelben ELF-Bereiche) ist aus den eingezeichneten Strukturbildern ersichtlich. Das Zentralatom befindet sich jeweils im Ursprung des unterlegten Koordinatensystems. Freie Elektronenpaare beanspruchen mehr Platz, bei ihnen ist die Pauli-Abstoßung stärker als bei bindenden Elektronenpaaren. Die Bereiche, die den drei freien Elektronenpaar-

ren der Fluorliganden entsprechen, bilden zusammen mit dem bindenden Elektronenpaar eine deformierte Kugel um das Fluoratom. Bei weniger polaren Bindungen oder bei genauerer Analyse (größere ELF-Werte, Schnitte) können die Bereiche der bindenden und der freien Elektronenpaare um die Fluorliganden unterschieden werden (vgl. dazu auch Abbildung 7). Der Torus im ClF_2^- -Ion entspricht dem Lokalisierungsbereich der drei freien Elektronenpaare am zentralen Chloratom. Auffallend ist die Analogie zum Bereich der drei bindenden Elektronenpaare von Ethin (Abbildung 5).

aufbau zur Verfügung. Zusammen mit vier bindenden Elektronenpaaren (acht Elektronen) der externen Ligandbindungen (C-H) erreicht C_4H_4 die Gesamtzahl von 20 Valenzelektronen. Wir finden, neben den vier Lokalisierungsbereichen der externen C-H-Bindungen, sechs Lokalisierungsbereiche, die den sechs 2Z-2E-Bindungen entlang den Tetraederkanten zugeordnet werden können. Die größten ELF-Werte werden außerhalb des Tetraeders über den Mitten der Tetraederkanten beobachtet. Diese entsprechen stark gebogenen Bindungen, welche als Folge der großen Ringspannungen im Tetrahedron zu erwarten sind.

Im Falle von B_4H_4 (bekannt ist B_4Cl_4 , hier können wir formal $\text{Cl} = \text{H}$ setzen), stehen neben den externen Bindungselektronen nur noch acht Elektronen für den Gerüstaufbau zur Verfügung. Die Bindungsverhältnisse werden üblicherweise durch die Bildung von vier 3Z-2E-Bindungen, die je über die drei Käfigatome jeder Tetraederfläche delokalisiert sind, beschrieben (vgl. Abbildung 1). ELF zeigt deutlich vier getrennte Elektronenpaarbereiche über den Mittelpunkten der Tetraederflächen.

Entfernen wir gedanklich weitere vier Elektronen, steht für den Gerüstaufbau des Tetraeders nur noch ein Elektronenpaar zur Verfügung. Dieses Elektronenpaar muß bei der Formulierung als 3Z-2E-Bindung über den vier Flächen des Clusters verteilt sein, was zu mehreren Resonanzformeln führt, oder als ein Elektronenpaar beschrieben werden, welches gleichmäßig über die vier Käfigzentren verteilt ist. Wie die ELF zeigt, finden wir einen nahezu kugelförmigen Lokalisierungsbereich um das Zentrum des Tetraeders mit lokalen Maxima in Richtung der Tetraederflächen*.

* Li_4^{2+} ist ein ligandfreies Ion mit zwei solchen Valenzelektronen. Nach theoretischen Untersuchungen ist tetraedrisch gebautes Li_4^{2+} stabil [8]. Nach dem Isolobalkonzept [10] hat ein Fragment CH_2^{2+} oder auch AuL mit $\text{L} = \text{PtBu}_3$ die gleichen zur Gerüstbildung befähigten Grenzorbitale wie Li , d. h. Li_4^{2+} , $\text{C}_4\text{H}_4^{10+}$ und $\text{Au}_4\text{L}_4^{2+}$ haben alle dieselbe Zahl Gerüstelektronen, nämlich zwei. Tetraedische Cluster $\text{Au}_4\text{L}_4^{2+}$ ($\text{L} = \text{PtBu}_3$) werden experimentell auch beobachtet. Für die Berechnung der ELF für Moleküle mit schweren Atomen wie Au muß allerdings die Rolle der d-Orbitale genauer analysiert werden.

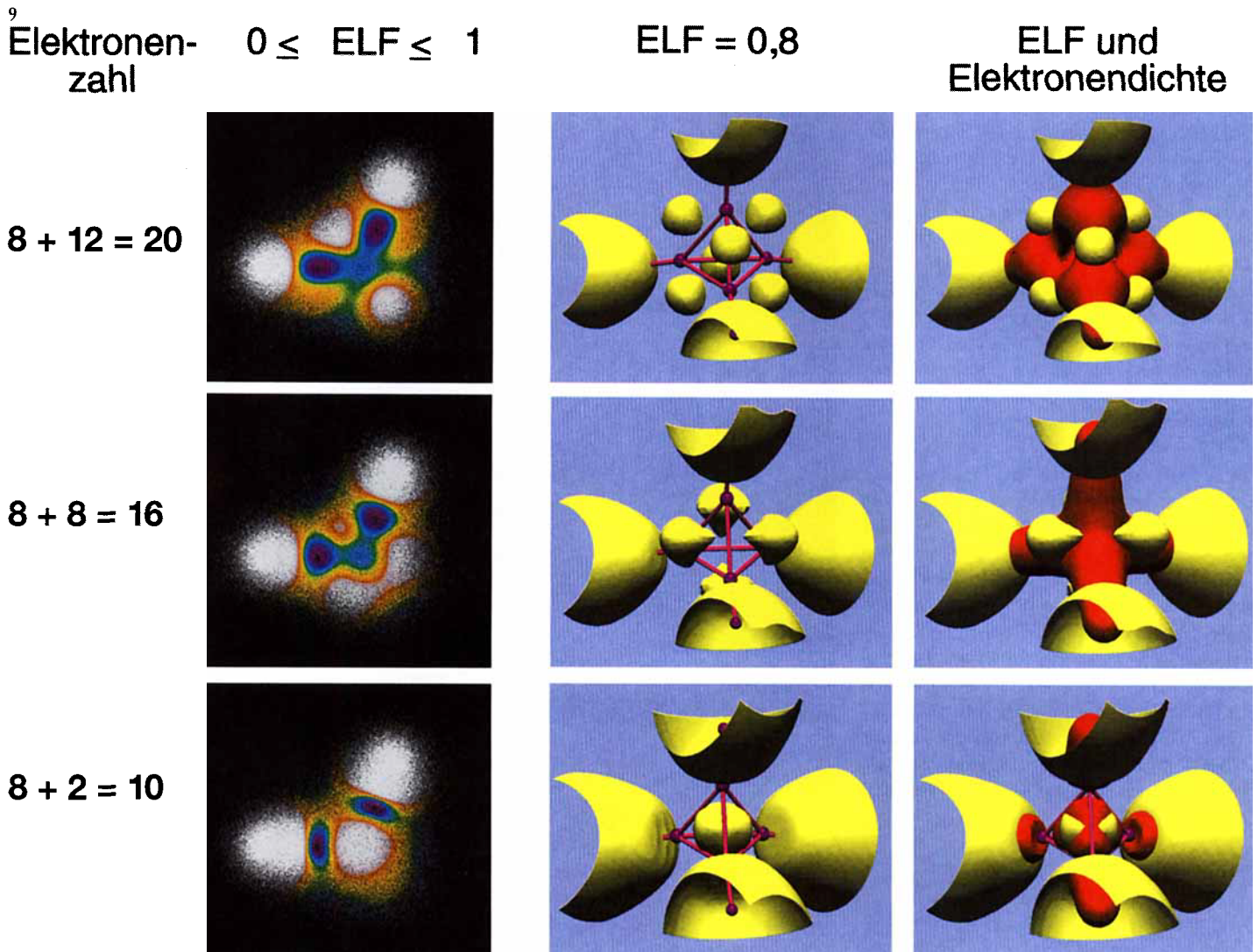


Abb. 9. Links: Darstellung der ELF entlang Schnitten durch Tetraedermoleküle (die Ebene enthält zwei Eckpunkte und das Zentrum des Tetraeders). Mitte und rechts:

Gegenüberstellung der Flächen konstanten Werts der ELF (gelb) und der Valenzelektronendichte (rot). In Abhängigkeit von der Zahl der Gerüstbindungselektronen

(„vom Elektronenmangel“) tritt ein Bereich im Tetraederzentrum (zwei Elektronen), treten vier Bereiche (acht Elektronen) über den Flächen oder sechs (zwölf Elektronen) über den Kanten auf.

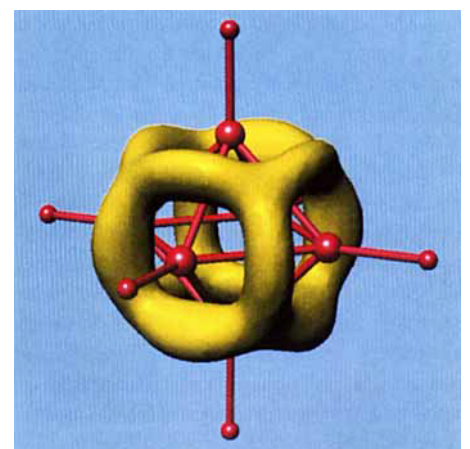
Zur Beschreibung des oktaedrischen Moleküls $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ werden von den insgesamt 26 Valenzelektronen 12 für die sechs externen B-H-Bindungen benötigt, so daß noch 14 Elektronen oder sieben Paare für die Gerüstbildung verbleiben. Diese sieben Gerüstbindungs-Elektronenpaare können als 3Z-2E-Bindungen auf die acht Flächen des Oktaeders oder als 2Z-2E-Bindungen auf die zwölf Kanten verteilt werden. In beiden Fällen kann dies nur mit Resonanzformeln erreicht werden (vgl. Abbildung 1).

Die ELF bildet (Abbildung 10) einen geschlossenen Bereich in Form eines Würfels mit gebogenen Kanten, der das Oktaeder umgibt. Dies entspricht einer Überlagerung der

Resonanzformeln der 3Z-2E- und der 2Z-2E-Bindungen. Lokale ELF-Maxima können über den acht Flächen oder den zwölf Kanten des Oktaeders auftreten. Eine Aufteilung in getrennte Bereiche tritt erst bei Isoflächen

Abb. 10. Die ELF, berechnet für das Anion $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Die den vierzehn Gerüstbindungselektronen entsprechenden sieben Elektronenpaare sind nicht mehr voneinander separiert. Der Lokalisierungsbereich hat die Form eines Würfels, der das Oktaeder umgibt. Die Werte der ELF über den Kanten und den Flächenmitten sind nahezu gleich. Die Bereiche um die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

10

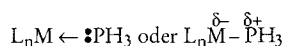


höherer ELF-Werte ein. Ihre Lage und ihr Wert ist durch Änderungen der Elektronendichteverteilung bestimmt (z. B. durch Änderungen der Kantenlängen oder Substitution der externen Liganden). Dies bedeutet, daß die Lokalisierungsbereiche nicht immer ganzen Elektronenpaaren entsprechen müssen, wie dies ja auch bei Benzol der Fall war. Hier findet in der Tat eine Erweiterung des herkömmlichen Begriffs des Elektronenpaars statt. Zwar sind die Elektronen der zugrundeliegenden Elektronendichte dieser Bereiche lokalisiert, doch summiert sich in diesen Teilbereichen die Dichte nicht mehr zu zwei Elektronen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch auf der Oberfläche von Käfigverbindungen die Lokalisierungsbereiche maximalen Abstand zueinander und zu eventuellen externen Liganden einnehmen, analog der Anordnung von Elektronenpaaren um ein Zentralatom. Bemerkenswerterweise findet man bei Käfigverbindungen mit mehr als zwei Gerüstelektronen keine Lokalisierung der Elektronen im Käfiginneren, obwohl dort die Elektronendichte durch die Besetzung weiterer Orbitale mit Elektronen nicht abnimmt (vgl. die Dichte der Rasterpunkte im Tetraeder, Abbildung 9).

Die koordinative Bindung

Nach der Valenzstrukturtheorie werden chemische Bindungen in Komplexverbindungen als koordinative Bindungen zwischen den Liganden (Lewis-Säuren) und dem zentralen Metallatom oder Metallion (Lewis-Base) aufgefaßt. Man verwendet für Donorbindungen folgende Schreibweise:



Da in diesem Falle das Bindungselektronenpaar vollständig vom Liganden beigesteuert wird, entsteht am Zentralatom eine negative und am Ligand eine positive Partialladung. Falls der Ligand in der Lage ist, wiederum zusätzlich Elektronen aufzunehmen, kann das Metallion seine erhöhte negative Partialladung verringern, indem es Elektronen an die Liganden zurückgibt. Diese „Rückbindung“ äußert sich z. B. durch Verkürzung des Metall-Ligand-Abstands bei zunehmender Rückbindung (längerer Cr-C-Abstand in $[Cr(CO)_6]$, verglichen mit $[Cr(PH_3)_4(CO)_2]$ und wird im allgemeinen mit Resonanzformeln beschrieben, die einen Metall-Ligand-Doppelbindungscharakter einschließen:

11

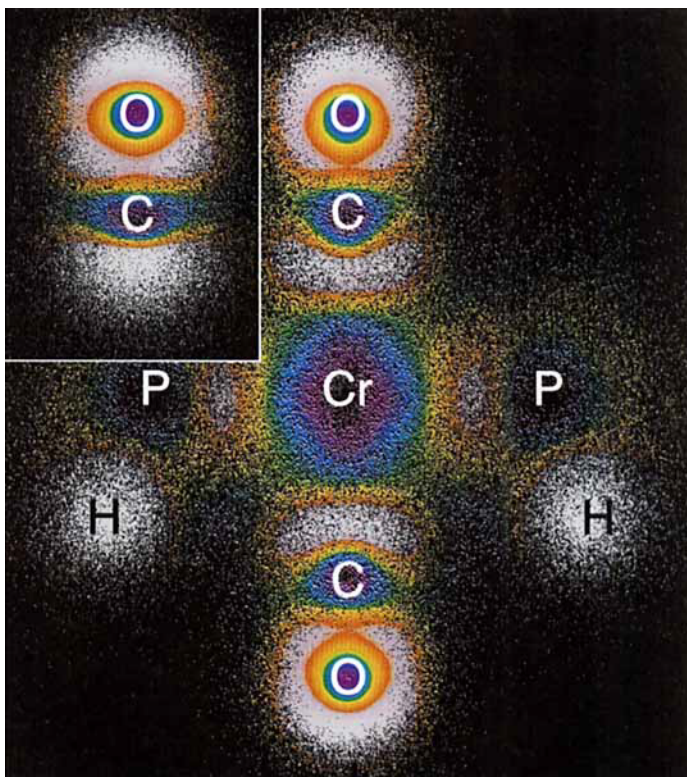
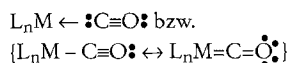


Abb. 11. Die ELF auf einem Schnitt durch ein freies Kohlenmonoxid-Molekül (Einschub) und durch den oktaedrischen Komplex *trans*- $[Cr(CO)_4(PH_3)_2]$. In der Ebene liegen je zwei PH_3 - und CO -Liganden sowie das zentrale Chromatom. Für weitere Erklärungen siehe Text.



Im Rahmen der Molekülorbital-Theorie wird dies mit der Überlappung eines gefüllten d-Orbitals des Metallatoms und eines leeren π^* -Orbitals des Liganden erklärt. Wir zeigen nun, wie die unterschiedlichen Ligand-Metall-Bindungen im Bild der ELF wiedergegeben werden.

Dazu betrachten wir zunächst die ELF für ein freies Kohlenmonoxid-Molekül als 2D-ELF-Darstellung (Abbildung 11, Einschub links oben). Man erkennt die beiden Bereiche, die den freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff- und Sauerstoffatom zuzuordnen sind. Da CO linear ist, sind alle in der 2D-Darstellung erkennbaren Bereiche rotationssymmetrisch um die Achse des Moleküls. Wegen des polaren Charakters der C-O-Bindung ist der ELF-Torus um die Achse des Moleküls zum Sauerstoffatom hin verzerrt. Dies hat auch zur Folge, daß sich dieser Lokalisierungsbereich weniger stark von dem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms unterscheidet.

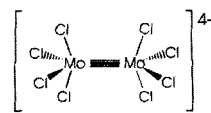
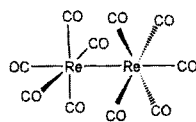
Rechts in Abbildung 11 ist die ELF in einer Ebene durch den oktaedrischen Übergangsmetallkomplex *trans*- $[Cr(CO)_4(PH_3)_2]$ gezeigt, welche das Chromatom und je zwei

CO- und PH_3 -Liganden enthält (je eines der drei Wasserstoffatome der PH_3 -Liganden liegt ebenfalls in der Ebene, zum Vergleich siehe auch die ELF-Darstellung für PF_3 in Abbildung 8). Während der PH_3 -Ligand nur als Elektronenpaardonor fungiert, ist der CO-Ligand zur Rückbindung fähig. Im Unterschied zur Cr-P-Bindung erkennt man deutlich den Doppelbindungscharakter der Cr-CO-Bindung, welche ebenfalls als ein Torus um die M-C-Verbindungsline erscheint. Eine 3D-Darstellung koordinierender CO-Moleküle ist auch in Abbildung 12 gezeigt.

Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen

Wir wollen zum Schluß zu Mehrfachbindungssystemen zurückkehren. Wie wir zu Beginn sahen, äußerten sich Mehrfachbindungen in Hauptgruppenelementverbindungen durch einen hantelförmigen oder rotationssymmetrischen Bereich zwischen den beiden Zentren. Die Beschreibung der Metall-Metall-Mehrfachbindung erfordert nun in der Regel die Analyse der Wechselwirkungen der d-Orbitale. Im Bild der ELF unterscheiden sich die Bindungen zwischen Übergangsmetallatomen nicht wesentlich von denen zwischen Hauptgruppenelementen.

12



Die Metall-Metall-Einfachbindung in $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ zeigt in Analogie zu Ethan ein ELF-Maximum auf der M-M-Bindungsmittle (Abbildung 12). Es fällt allerdings auf, daß der Lokalisierungsbereich insgesamt kleiner ist (obwohl hier $\text{ELF} = 0,75$ gezeigt ist).

Im komplexen Anion $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ werden sehr kurze Mo-Mo-Abstände beobachtet; weiterhin sind die Chlorliganden ekliptisch angeordnet (die Betrachtung der Liganden alleine ließe eine gestaffelte Anordnung erwarten)*. Die ELF zeigt im Metall-Metall-Bindungsbereich vier Maxima (getrennte Bereiche für $\text{ELF} = 0,80$), die auf einem Kreis um die Metall-Metall-Verbindungsachse liegen (Abbildung 12). Das Auftreten von vier ELF-Maxima ist auch hier durch die Symmetrie des Komplexes vorgegeben (vgl. Mehrfachbindung in der Kohlenwasserstoffreihe). Die entsprechenden Bereiche bilden mit den Ligandatomen eine gestaffelte Anordnung, was wiederum dem maximalen Ausweichen der Elektronenpaare der Metall-Metall-Bindung mit denen der Ligandatome entspricht und somit auch die gestaffelte Anordnung der Chlorliganden erklärt. Die Vierfachbindung ergibt sich somit als direkte Fortsetzung der bisher besprochenen Mehrfachbindungen.

In Verbindungen mit M-M-Mehrfachbindungen treten häufig auch verbrückende Liganden auf. In $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu_2\text{-H})_2\text{W}(\text{CO})_4]^{2-}$ erkennt man auch eine Doppelbindung, wenn formal die Wasserstoffbrückenliganden als Protonen entfernt und die verbleibenden Elektronen im Anion $[\text{W}_2(\text{CO})_4]^{4-}$ entsprechend verteilt werden. Die ELF zeigt für die Verbindung mit den Wasserstoffbrücken zwei Lokalisierungsbereiche zwischen den Metallatomen und eine (allerdings wenig eingeschnürte) Hantel für die deprotonierte Form, wiederum in Analogie zur Doppelbindung in $\text{C}_2\text{H}_4^{**}$.

Weitere Anwendungen

Die ELF ist gleichermaßen auf Festkörperverbindungen, bei denen die molekularen

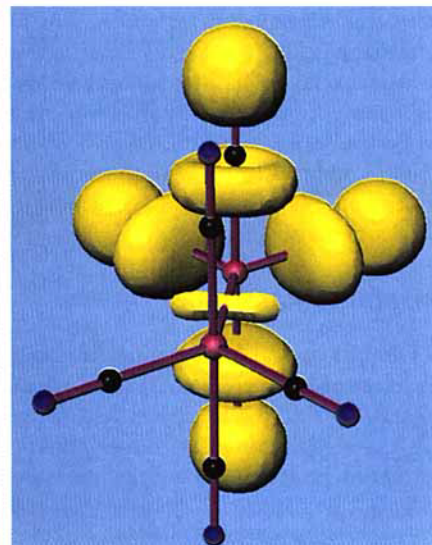
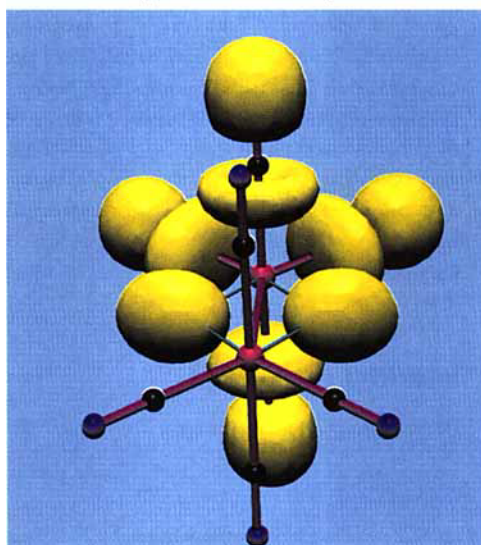
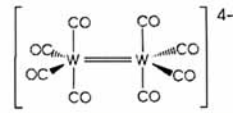
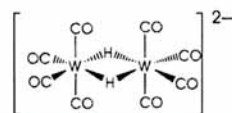
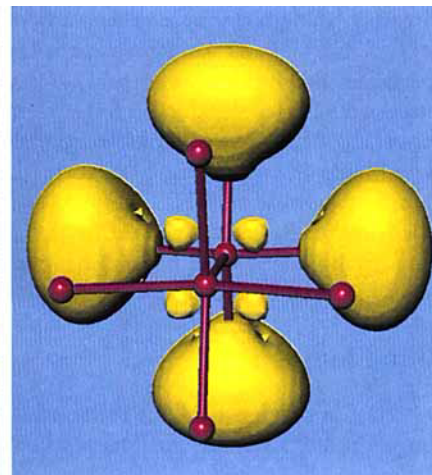
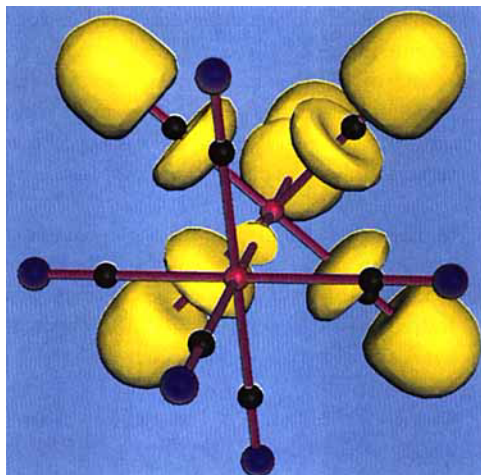


Abb. 12. ELF-Darstellungen der Metall-Metall-Einfach- ($\text{ELF} = 0,75$) und Vierfachbindung in $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ ($\text{ELF} = 0,80$). Die Verbindung $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu_2\text{-H})_2\text{W}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit zwei verbrückenden Wasserstoffliganden, sowie die deprotonierte Form mit formaler Doppelbindung ($\text{ELF} = 0,75$). Wie bei Einfach- und Doppelbindungen zwischen Hauptgruppenelementatomen (vgl. Abbildung 5) erhält man bei Übergangsmetallen einen entsprechenden Rotationsellipsoid-artigen bzw. hantelförmigen Bereich. Die Vierfachbindung äußert sich mit vier getrennten Bereichen. Die ELF-Bereiche um die dem Leser zugewandten Ligandenatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

* Sehr kurze Metall-Metall-Abstände werden durch die Bildung einer Metall-Metall-Mehrfachbindung erklärt. Im Bild delocalisierter Molekülorbitale findet man für $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ insgesamt acht Elektronen in vier bindenden (metallzentrierten) Molekül-Orbitalen, was dort der Formulierung einer Metall-Metall-

Vierfachbindung gleichkommt. Symmetriebedingte Überlappungen der d-Orbitale (eine σ -, zwei π - und eine δ -Bindung) erklären auch in diesem Modell die ekliptische Anordnung der Chlorliganden [1a, 9].

** Auf die gleiche Weise lassen sich C_2H_4 und B_2H_6 betrachten: Die formale Depro-

nierung von B_2H_6 ergibt das ebenfalls isoelektronische Anion $\text{B}_2\text{H}_4^{2-}$. Die ELF zeigt auch hier für die isoelektronischen Moleküle je zwei Maxima im C-C- bzw. B-B-Bindungsbereich. In diesem Sinne sind die zwei 3Z-2E-Bindungen in B_2H_6 und die Doppelbindung in C_2H_4 als äquivalent anzusehen.

Konzepte häufig nicht mehr gelten, anwendbar (vgl. Titelbild und Abbildung auf S. 110). Speziell in polymeren Festkörpern, z. B. in intermetallischen Verbindungen (oder Metallen) ist das Auffinden von lokalisierten Bindungen sehr schwierig. Es zeigt sich, daß auch dort, wo bisher delokalisierte Modelle (Bandstruktur-Rechnungen) zur Beschreibung herangezogen werden, Bereiche lokalisierter Elektronen existieren [5c].

Anmerkungen

Die 2D-Darstellungen der ELF der Abbildungen 3 und 5 wurden mit Hartree-Fock-Methoden, alle anderen mit der Extended-Hückel-Methode (ohne Rumpfelektronen) berechnet [11]. Qualitativ ergeben sich im Valenzelektronenbereich mit beiden Rechenverfahren die gleichen Bilder (vgl. Abbildung 2).

In allen Fällen wurden experimentell ermittelte Strukturparameter verwendet. Für alle Tetraedermoleküle wurden die Parameter von C_4H_4 verwendet. Die Molekülorbitale wurden dann entsprechend den Elektronenzahlen der anderen Cluster mit Elektronen aufgefüllt. – Weiteres Informationsmaterial, z. B. Projektionsfolien, ist auf Anfrage beim Autor T. F. Fässler erhältlich.

Zusammenfassung

● Die ELF ist ein Maß für die Abstoßung der Elektronenpaare (Pauli-Abstoßung) und kann aus quantenmechanischen Rechnungen erhalten werden. Mit Hilfe dieser Funktion kann man den Raum in Bereiche unterteilen, die man den Elektronenpaaren zuordnet (Elektronenpaarbereiche).

● ELF-Isoflächen ermöglichen, den von Elektronenpaaren beanspruchten Raum sichtbar zu machen. Die Form dieser Bereiche wird durch die Symmetrie des Moleküls bestimmt.

● Die Bereiche entsprechen den in der Chemie üblichen Vorstellungen von lokalisierten Elektronenpaaren. Die ELF bestätigt die Schalenstruktur der Atome und Ionen, die Valenzstrichformel-Schreibweise und die VSEPR-Regeln. Sie läßt die Polarität einer Bindung und die Polarisierbarkeit von Ionen erkennen.

● Die ELF liefert Aussagen über die Verteilung der Elektronenpaare auch in den Fällen, in denen im Valenzstrichformalismus Reso-

nanzformeln notwendig werden. ELF zeigt gemittelte Bilder, die der Überlagerung verschiedener Resonanzformeln entsprechen. Bereiche lokalisierter Elektronen müssen nicht immer genau zwei Elektronen (einem Elektronenpaar) entsprechen.

● Als Erweiterung der VSEPR-Regeln findet man, daß auch bei Käfigverbindungen die Maxima der Lokalisierungsbereiche an den Käfigoberflächen auftreten und dort maximalen Abstand zueinander einnehmen.

● Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen können durch die ELF in Analogie zu Hauptgruppenelementverbindungen betrachtet werden.

Summary

The Electron Localization Function (ELF) describes chemical bonding through localized pairs of electrons and gives a quantum mechanical basis to the representation of the chemical bond as a line. Computer graphics produce illustrative and intuitive pictures of the shell structure of atoms, ionic, covalent, and coordinative bonds, or multiple bonds and lone pairs of electrons. Resonance formulas, delocalized bonds, and the space occupied by electron pairs can be visualized in the same manner.

Literatur

- [1] Eine verständliche Darstellung der VB- und der VSEPR-Theorie findet man z. B. in a) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988. b) Siehe auch R. Ahlrichs, *Chem. unserer Zeit* 1980, 14, 18.
- [2] K. Ruedenberg und W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 4956.
- [3] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [4] Die ELF wurde von A. D. Becke und K. E. Edgecombe (*J. Chem. Phys.* 1990, 92, 5397) eingeführt.
- [5] Weitere Beispiele und Anwendungen von ELF siehe a) A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper und H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 1991, 103 421. b) B. Silvi und A. Savin, *Nature* 1994, 371, 683. c) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert und T. F. Fässler, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [6] A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuss und H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 1992, 104, 185.
- [7] M. Kohout und A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 60, 875.
- [8] M. N. Glukhovtsev und P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5541.
- [9] Für weiterführende Literatur über Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen siehe beispielsweise F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Clarendon, Oxford, 1993.

[10] Zum Thema Isolobalkonzept siehe beispielsweise R. Hofmann, *Angew. Chem.* 1982, 94, 725.

[11] Programm MEHMACC (U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper und T. F. Fässler, ETH Zürich, 1993) basierend auf dem QCPE-Extended-Hückel-Programm EHMACC. Die 2D-Farbabbildungen wurden mit dem Programm GRAPA (J. Flad, F.-X. Frasnio und B. Miehl, Universität Stuttgart, 1989), die 3D-Farbabbildungen mit dem Programm COLTURE (P. Hoffmann und R. Nesper, ETH Zürich, 1993) erstellt.



Dr. T. F. Fässler, geb. 1959 in Bad Waldsee/Reute, studierte Chemie und Mathematik in Konstanz und promovierte 1988 bei G. Huttner über Übergangsmetallcluster-Verbindungen in Heidelberg. Während eines Forschungsaufenthalts an der University of Chicago bei J. Burdett führte er Studien zur chemischen Bindung an Metalloberflächen durch. Seit 1991 ist er Oberassistent an der ETH Zürich (Abschluß der Habilitation 1997). Seine Forschungsschwerpunkte sind interdisziplinär zwischen Molekül- und Festkörperchemie angesiedelt und umfassen die Synthese und Strukturanalyse sowie das Studium der elektronischen Eigenschaften von Zintl-Ionen und Zintl-Phasen.



Dr. A. Savin, geb. 1950, studierte 1969 – 1974 Chemie und promovierte 1983 bei H. Preuss an der Universität Stuttgart, wo er sich 1989 auch habilitierte. Nach einer Tätigkeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart ist er am Laboratoire de Chimie Théorique de Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Paris beschäftigt. Darüber hinaus hält er Vorlesungen über Quantenchemie an der Université Pierre et Marie Curie in Paris. Seine wichtigsten Arbeitsgebiete sind die Dichtefunktionaltheorie und die ELF.

Korrespondenzadresse:

Dr. T. Fässler, Laboratorium für anorganische Chemie, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich, Telefax: Int. + 1/632 1149, E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch