



## Auf der Suche nach dem Valenzstrich Darstellung der Struktur eines Elektronensystems gemäß der Lewis-Formel

Jürgen Flad und Andreas Savin

SEIT GENERATIONEN BEDIENEN sich Chemiker des Valenzstriches beim Schreiben von chemischen Formeln. Dieses empirische Konzept hat sich bewährt und das Denken in der Chemie geprägt. Der Valenzstrich symbolisiert ein lokalisiertes Elektronenpaar, zwei Elektronen unterschiedlichen Spins in einem bestimmten Raumbereich. Die Frage, der hier nachgegangen werden soll, ist, ob sich in der Elektronenstruktur eines Moleküls oder Kristalls eine Korrespondenz zum Valenzstrich-Bild finden lässt.

**Stichworte:** Elektronenlokalisierungsfunktion ELF

Das quantenmechanische Bild eines Moleküls ist die Beschreibung des Verhaltens aller  $n$  Elektronen eines Moleküls im Feld seiner Atomkerne, bezüglich der Ortskoordinaten also 3n-dimensional. In der Chemie ist das Molekülbild ein nur dreidimensional räumliches, meistens noch projiziert auf die zweidimensionale Papierebene. Ein zweifaches Problem der Dimensionalität gilt es also zu lösen: (a) Was stellt man dar? Gesucht wird eine Größe, die die chemisch relevante Information enthält, aber eine von 3n auf drei reduzierte Zahl von Ortskoordinaten hat, von denen sie abhängig ist. (b) Wie erfolgt eine zweidimensionale Darstellung dieser Größe?

Gängig ist es, die Elektronendichte zu betrachten. Bezeichnet man einen kleinen Bereich des Moleküls als Zelle, so ist die Elektronendichte in einer solchen Zelle die mittlere Elektronenzahl pro Zellvolumen. Diese Dichte ist nur von den drei Raumkoordinaten abhängig, aber wie sieht sie aus? Unser räumliches Wahrnehmungsvermögen ist auf die Sicht von Körpern programmiert, die von einer Oberfläche begrenzt werden. So eine Fläche erhält man, wenn man nur einen Dichtewert betrachtet (Isofläche). Bei einem Schnitt der Dichte lassen sich auch verschiedene Dichtewerte gleichzeitig darstellen. Wir haben hier eine ganz andere Art der Darstellung gewählt und stellen die Elektronendichte unmittelbar in Form einer analogen Punktedichte dar (siehe Abb. 1a,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Elektronendichten von Molekülen haben generell ihre Maxima an den positiv geladenen Kernen, wo die elektrostatische Anziehungskraft auf die negativ geladenen Elektronen am größten ist, und fallen nach außen stetig ab. Die Schalenstruktur der Atome und Bindungen sind aber auf den ersten Blick ohne weitere Analysen nicht erkennbar.

Ein ganz anderes Bild zeigt dagegen ELF [1], die Elektronenlokalisierungsfunktion, die auch nur von den drei Raumkoordinaten abhängig ist. ELF wurde von A. D. Becke und K. E. Edgecombe eingeführt [2] und von W. Jansen an dieser Stelle schon diskutiert [3]. Da CHEMKON inzwischen die Möglichkeit der Wiedergabe von Farbbildern hat, soll ELF hier nochmals vorgestellt werden. Zur Interpretation von ELF gehen wir von einer Paar-Zelle aus, einem sehr kleinen Bereich mit variablem Volumen, das je nach Lage der Paar-Zelle im Molekül immer so gewählt wird, dass die mittlere Elektronenzahl in der Paar-Zelle einen konstanten Wert hat. Die Definition von ELF

wurde so vorgenommen [2], dass ELF zwischen 0 und 1 liegt, niedrige Werte annimmt, wenn die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronenpaare in einer Paar-Zelle anzutreffen, groß ist, und hohe Werte annimmt, wenn diese Wahrscheinlichkeit klein ist. Hohe ELF-Werte finden sich also im Bereich eines lokalisierten Elektronenpaars und niedrige ELF-Werte in den Zwischenbereichen.

Da ELF im Bereich sehr kleiner Elektronendichten nicht interessiert, kann ELF durch eine Projektion auf die Elektronendichte dort ausgeblendet werden, indem man die Elektronendichte als Punktedichte darstellt und ELF durch unterschiedliche Farben der Punkte darstellt. Dazu wurde eine Farbskala gewählt, die der von geografischen Karten entspricht: kleinen Werte in Blau (die Tiefe der Meere) über Grün (Wiesen, Wälder), Gelb, Rotbraun zu den hohen Werten in Weiß (vom ewigen Eis bedeckte Berge).

An einigen Beispielen sollen nachfolgend Charakteristika von ELF betrachtet werden.

Betrachten wir ein Zweielektronensystem wie das Heliumatom oder das Wasserstoffmolekül, so hat ELF überall den Wert 1 (weiß), weil ja nur ein Elektronenpaar vorhanden ist.

---

*Jürgen Flad, Jahrgang 1946, studierte nach einer CTA-Ausbildung Chemie und Didaktik und Erziehungswissenschaften und promovierte 1984 bei H. Preuß an der Universität Stuttgart, wo er 15 Jahre in der Forschung (Metallcluster, fotografischer Prozess, computergrafische Visualisierung) tätig war. Heute ist er Dozent für anorganische Chemie, Umwelttechnik und Chemometrie sowie QM-Beauftragter an einem Berufskolleg und engagiert sich vielfältig (Chemie en miniature, Earth Day, GLOBE, Science Across the World, TheoPrax®, UNESCO-Projekte, Virtual School, Wettbewerb »Chemie-macht-Spaß«, ZUM).*

*Andreas Savin, Jahrgang 1950, studierte 1969 bis 1974 Chemie und promovierte 1982 bei H. Preuß an der Universität Stuttgart, wo er sich 1989 auch habilitierte. Nach seiner Tätigkeit am Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart ist er am Laboratoire de Chimie Théorique de Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Stuttgart 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.*

*Anschriften:*

*Dr. Jürgen Flad Institut Dr. Flad, Breitscheidstr. 127  
70176 Stuttgart*

*Dr. Andreas Savin, Laboratoire de Chimie Théorique CNRS et  
Université Paris VI 4, place Jussieu, Case courrier 137  
F-75252 Paris CEDEX 05*

Im Fall von  $\text{CH}_2\text{O}$  zeigt Abb. 1b im Vergleich zu Abb. 1a die Strukturierung der Elektronendichte durch die Projektion von ELF. Zunächst erkennt man die Atomrümpfe von Kohlenstoff und Sauerstoff, wobei letzterer aufgrund der höheren Kernladungszahl stärker kontrahiert ist. (Generell gibt ELF bei Atomen die Schalenstruktur wieder, innerhalb der Schalen höherer Hauptquantenzahl mit mehreren Elektronenpaaren ist die Trennung zwischen den Paaren nicht sichtbar, weil ELF immer die gleiche Symmetrie wie das Molekül bzw. Atom hat.) Des Weiteren erkennt man die beiden ausladenden Bindungselektronenpaare der CH-Bindungen, die eng begrenzten der CO-Doppelbindung und die freien Elektronenpaare des Sauerstoffes.

Die beiden Elektronenpaare der Doppelbindung liegen oberhalb und unterhalb der Molekülebene, wie Abb. 1c (ein Schnitt senkrecht zur Molekülebene) zeigt, während die beiden freien Elektronenpaare in Abb. 1b oben und unten liegen. Die Trennungsbereiche zwischen den freien Elektronenpaaren sind als Rest einer Atomschale extrem schwach ausgeprägt und nur bei einer noch feiner abgestuften Farbskala zu erkennen. Offenbar gilt dies für Elektronenpaare, die von den selben Kernen gleich starke Anziehung erfahren.

Wie verhält es sich mit Mehrfachbindungen? Abb. 2 ( $\text{N}_2$ ) zeigt im Valenzbereich, der deutlich von den Rümpfen getrennt ist, die bindenden Elektronenpaare und die freien Elektronenpaare, wobei die Elektronenpaare der Dreifachbindung aufgrund der Rotationssymmetrie des Moleküls durch ELF keine lokalisierte Trennung erfahren.

Wie sehen delokalisierte und polarisierte Bindungen aus? Im planaren  $\text{Li}_4$ -Cluster (Abb. 3) sind zwei ausgeprägte Dreizentrenbindungen zu beobachten. Die harten Lithiumrümpfe liegen fast ungestört eingebettet in die Bindungselektronenpaare. Eine stark polarisierte Bindung findet sich im Lithiumhydrid (Abb. 4). Der harte Lithium-Rumpf deformiert das weiche Hydridion.

Betrachten wir noch zwei Beispiele einer Wasserstoffbrückenbindung. Im Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ , Abb. 5) erkennt man zwei Dreizentrenbindungen, die mittleren Wasserstoffatome (oben und unten) sind an das linke und das rechte Boratom gleichermaßen gebunden, was im Valenzstrich-Bild mit mesomeren Grenzstrukturen umschrieben wird. Abb. 6 zeigt die Wasserstoffbrücken in zwei zusammengelagerten Ameisensäure-Molekülen. Zwischen dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs der CO-Gruppe (links oben und rechts unten) liegt ein tiefes Minimum von ELF (blauer Bereich). D.h. diese Wasserstoffbrückenbindung muss elektrostatischer Natur sein dank unterschiedlicher Partialladungen am Wasserstoff und am Sauerstoff.

Mit ELF kann man nicht nur Bindungen und freie Elektronenpaare sehen, sondern auch das Öffnen und Schließen von Bindungen bei einer chemischen Reaktion verfolgen. In Abb. 8 sehen wir die Umlagerung von Blausäure ( $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$ ). Das Wasserstoffatom wandert nicht als Proton, sondern zusammen mit dem dazugehörigen Bindungselektronenpaar vom Kohlenstoff (Abb. 8a) zum Stickstoff (Abb. 8g). Auf seiner Wanderschaft bildet der Wasserstoff vorübergehend eine Dreizentrenbindung aus (Abb. 8d). Die entstehende Elektronenlücke am Kohlenstoff wird durch ein aus der Dreifachbindung abwanderndes Elektronenpaar geschlossen. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff wird durch den zuwandernden Wasserstoff verdrängt und ersetzt das fehlende Elektronenpaar in der CN-Bindung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ELF in der Projektion auf die Elektronendichte eines Moleküls als eine Größe, die im Prinzip messbar ist, Elektronenpaare weitgehend den empirischen Vorstellungen der Lewis-Formel entsprechend darstellt.

#### Literatur:

- [1] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper und H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **103** (1991) 421
- [2] A. D. Becke und K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397
- [3] W. Jansen, *CHEMKON* **5/4** (1998) 213

#### Abbildungslegenden zu S. 128

##### Abb. 1: Formaldehyd

Abb. 1a) Elektronendichte  
Abb. 1b) und Abb. 1c) ELF  
Abb. 1a) und Abb. 1b) Schnitt durch alle Atome  
Abb. 1c) senkrecht dazu durch C und O ]

##### Abb. 2 - 8: ELF:

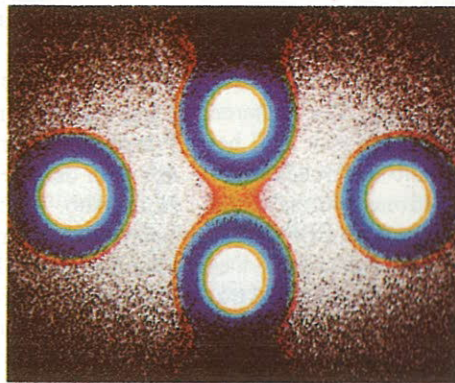
Abb. 2: molekularer Stickstoff  
Abb. 3:  $\text{Li}_4$ -Cluster  
Abb. 4: Lithiumhydrid  
Abb. 5: Diboran (Schnitt durch die H-Brücken, die äußeren vier H-Atome liegen vor und hinter der Papierebene)  
Abb. 6: dimere Ameisensäure  
Abb. 7: ELF-Skala  
Abb. 8: Umlagerung von Blausäure ( $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$ )

Eingegangen am 22. April 2001

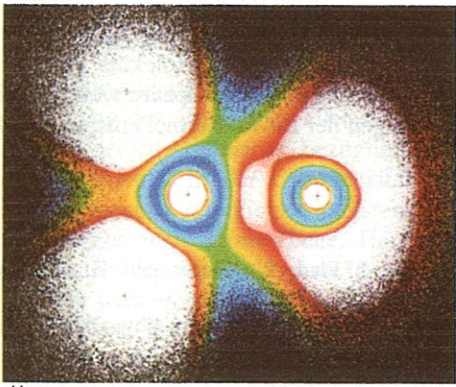
□



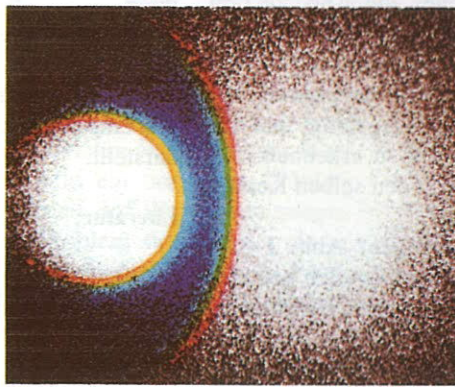
1a



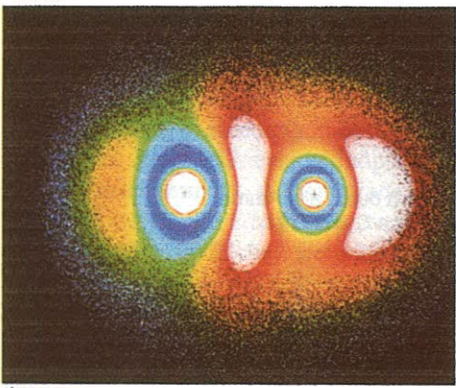
3



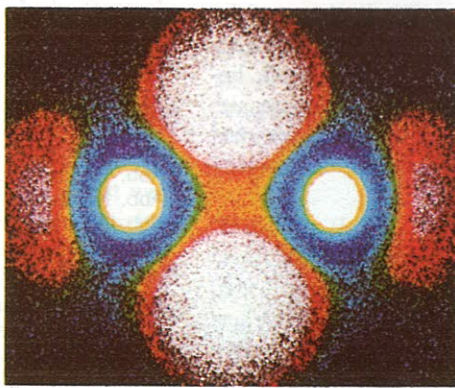
1b



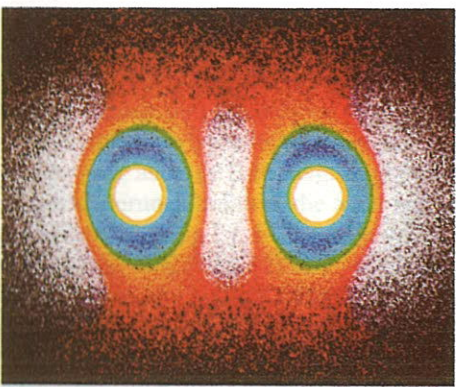
4



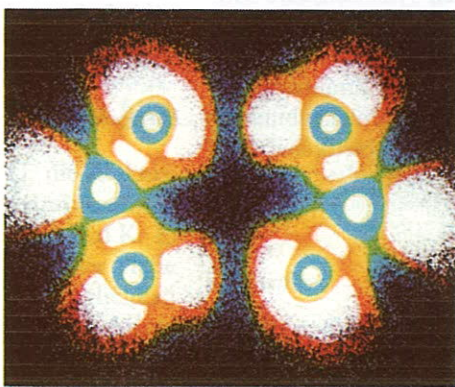
1c



5



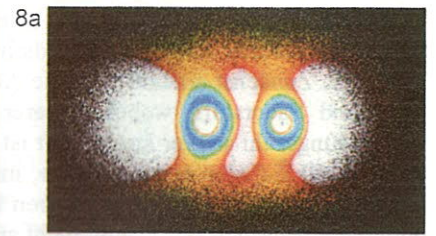
2



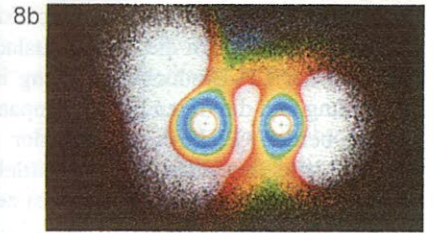
6



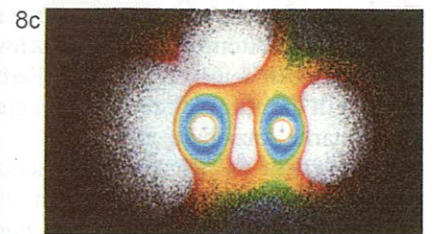
7



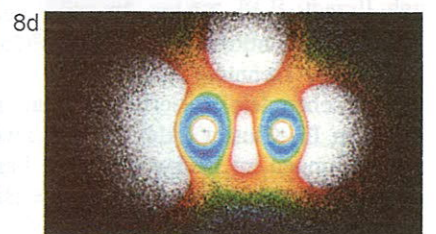
8a



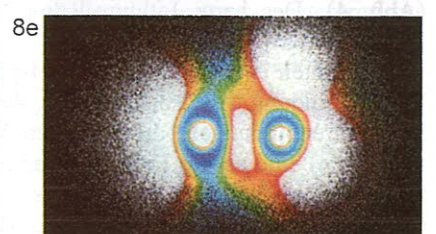
8b



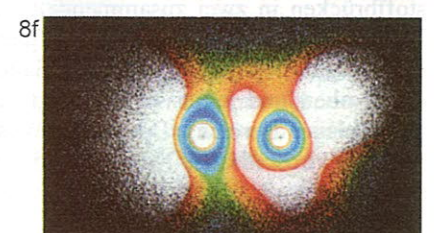
8c



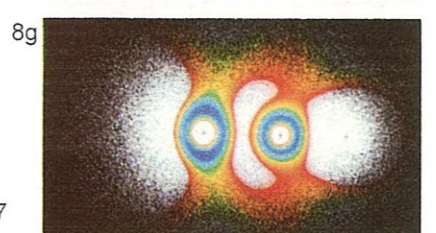
8d



8e



8f



8g