

Chemische Bindung und die Korrelation der elektronischen Bewegung

Miroslav Kohout, Frank R. Wagner und Yuri Grin

Mangels einer rigorosen quantenmechanischen Definition der chemischen Bindung sind eine Vielzahl von Lösungen dieses konzeptionellen Dilemmas denkbar. Ein viel versprechender Weg basiert auf der Analyse von Funktionalen der Ein- und Zweiteilchendichte im Orts- und Impulsraum. Eine solche Klasse von Funktionalen, die die Korrelation der elektronischen Bewegung beschreibt, entsteht im Rahmen der „Methode der beschränkten Populationen“ (restricted populations approach) [1]. In diesem Verfahren wird der Raum vollständig in kompakte, nicht überlappende Regionen aufgeteilt, die einen infinitesimal kleinen aber konstanten Bruchteil eines Elektronenpaares oder einer Elektronenladung enthalten. Diese so genannten ω -beschränkten Populationen ergeben unter anderem folgende Deskriptoren: Der Elektronen-Lokalisierbarkeitsindikator (ELI) [2,3] ist verknüpft mit der Korrelation der Bewegung von gleichspinnigen Elektronen, wohingegen der Elektronen-Lokalisierbarkeitsindikator für ungleichspinnige Elektronen (ELIA) [4] verknüpft ist mit der Bewegungskorrelation der Elektronen entgegengesetzten Spins. Beide Funktionale sind auf jedem theoretischem Niveau definiert, so lange eine gleichspinnige bzw. ungleichspinnige Paardichte geliefert wird.

Für ELI wird die spezifische Raumaufteilung (d.h. die ω -beschränkte Aufteilung) durch die Beschränkung kontrolliert, dass jede Region den selben Bruchteil eines gleichspinnigen Elektronenpaares enthalten soll. Hiermit wird ELI definiert als diskrete Verteilung einer endlichen Anzahl von Werten, welche proportional sind zur Ladung (mittleren elektronischen Population) in der jeweiligen Region der ω -beschränkten Aufteilung. Vereinfacht gesagt, ELI stellt ortsaufgelöst dar, wie viel Ladung (mittlere Anzahl von Elektronen) jeweils benötigt wird, um ein gleichspinniges Elektronenpaar auszubilden. Hohe Werte von ELI bedeuten, dass sich gleichspinnige Elektronen besonders stark meiden, d.h. ihre Bewegung ist korreliert. Die Verknüpfung der chemischen Bindung mit Regionen in denen die Paarbildung gleichspinniger Elektronen lokal in verringertem Maße auftritt, ist vom konzeptionellen Standpunkt kontrovers, zumindest im Zusammen-

hang mit dem Lewis'schen Bild der chemischen Bindung. Hierfür bietet sich eher das Funktional ELIA an, wo die spezifische ω -Raumaufteilung durch die Beschränkung kontrolliert wird, dass jede Region ein konstantes Produkt der unterschiedlichen Spinladungen enthält. ELIA wird dann definiert als diskrete Verteilung einer endlichen Anzahl von Werten, welche proportional sind zur Anzahl der ungleichspinnigen Elektronenpaare in der jeweiligen Region der ω -beschränkten Aufteilung. Somit zeigt ELIA, vereinfacht gesagt, wie viele ungleichspinnige Elektronenpaare durch ein vorgegebenes (und konstant gehaltenes) Ladungsprodukt gebildet werden. Die Anzahl ungleichspinniger Elektronenpaare in sehr kleinen Regionen ist verknüpft mit der sogenannten „on-top“-Dichte, d.h. der entsprechenden Paardichte am Koaleszenzpunkt. Dies ermöglicht es, ELIA als Verhältnis zwischen der „on-top“-Dichte und dem Produkt der unterschiedlichen Spindichten darzustellen. Auf Hartree-Fock-Niveau ist dieses Verhältnis über den ganzen Raum konstant. Eine Information über die Korrelation der Bewegung der ungleichspinnigen Elektronen ist nur in korrelierten Wellenfunktionen enthalten. Gebiete, in denen sich die ungleichspinnigen Elektronen lokal besonders stark meiden, bilden die Grenzen solcher räumlichen Bereiche, in denen eine lokal erhöhte Paarbildung zu finden ist. Solche räumlichen Bereiche können mit der chemischen Bindung im Sinne des Lewis'schen Bildes verknüpft werden. Zum Beispiel zeigt ELIA für ein Fluor-Molekül, berechnet aus einer korrelierten CASSCF-Wellenfunktion (s. Abb. 1), einen Bereich hoher Werte, der mit der Bindung F-F verknüpft werden kann, und zwei ringförmige Bereiche um die Atomkerne, die die freien Elektronenpaare (lone pairs) darstellen. Die Paarbildung der ungleichspinnigen Elektronen wird stärker unterdrückt außerhalb dieser Bereiche, was zu niedrigen ELIA-Werten führt.

Sowohl ELI als auch ELIA ist nicht nur auf den Ortsraum begrenzt. Die Methode der beschränkten Populationen kann ebenso auf den Impulsraum angewendet werden [5]. Die Definitionen, die auf der mittleren Anzahl von Elektronen (Ladung) und

Chemical Bonding and the Correlation of Electronic Motion

Miroslav Kohout, Frank R. Wagner, and Yuri Grin

The lack of a rigorous quantum mechanical definition of chemical bonding leaves space for a variety of approaches to solve this conceptual dilemma. A promising way is based on the analysis of electron density and electron pair density functionals in position and momentum space. One class of such functionals, which describes the correlation of electronic motion, arises from the restricted populations approach [1]. Within this approach the whole space is partitioned into compact, space filling and mutually exclusive regions enclosing an infinitesimally small fixed fraction of either an electron pair or an electronic charge. This so called ω -restricted population yields — among others — the following descriptors: the electron localizability indicator (ELI) [2, 3] is connected with the correlation of motion of same-spin electrons, whereas the electron localizability indicator for antiparallel-spin pairs (ELIA) [4] is related to the correlation of motion of opposite-spin electrons. Both functionals are defined at any level of theory as long as the same-spin resp. opposite-spin electron pair density is provided.

For ELI, the specific space partitioning (i.e., the ω -restricted partitioning) is controlled by the restriction that each region encloses a fixed frac-

tion of same-spin electron pair. Then, ELI is defined as a discrete distribution of a finite number of values proportional to the charge in the respective regions of the ω -restricted partitioning. Loosely speaking, ELI displays how much charge (average number of electrons) is needed to form a same-spin electron pair. High ELI values imply that the same-spin electrons are avoiding each other, i.e., their motion is correlated. To relate a chemical bond with spatial regions of local decrease of same-spin electron pairing is conceptually controversial at least with respect to the Lewis picture of chemical bonding. Here ELIA, where the specific space partitioning is controlled by the restriction that each region encloses a fixed product of the opposite-spin charges, is much more appropriate. ELIA is defined as a discrete distribution of finite number of values proportional to the number of opposite-spin electron pairs in the respective regions of the ω -restricted partitioning. Thus, ELIA shows how much opposite-spin electron pairs are formed by a given (fixed) charge product. The number of opposite-spin pairs in very small regions is closely related to the on-top density, i.e., the opposite-spin pair density at the electron-electron coalescence, which enables us to formulate ELIA

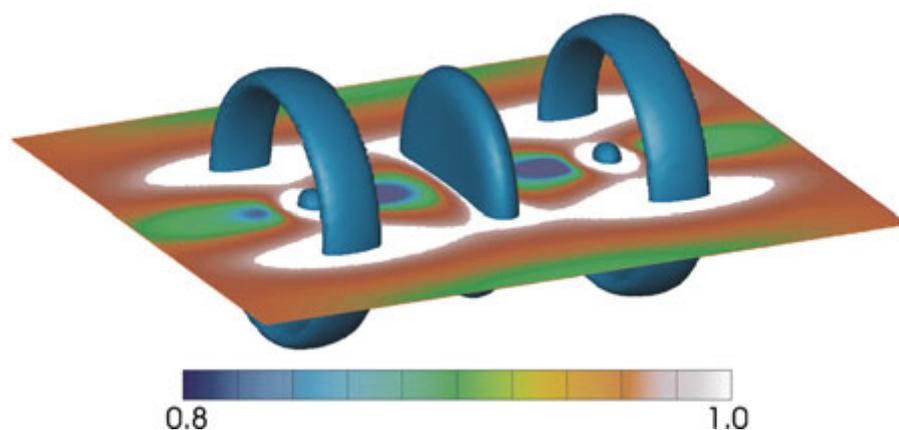


Fig. 1: The bonding situation in F_2 given by ELIA. The opposite-spin electrons are highly correlated, i.e., avoiding each other in regions of low ELIA values. The bond and the two lone pair domains are highlighted by the blue isosurfaces of constant value $ELIA(r) = 0.9999$.

Abb. 1: Die Bindungssituation für F_2 dargestellt durch ELIA. Die ungleichspinnigen Elektronen sind hoch-korreliert, d.h. sie meiden sich gegenseitig, in Regionen mit niedrigen ELIA – Werten. Die Bindung und die zwei lone pair Bereiche sind durch blaue Isoflächen mit konstantem Wert $ELIA = 0.9999$ herausgehoben.

Elektronenpaaren basieren, bleiben unverändert. Sie unterscheiden sich lediglich durch die jeweils komplementäre Darstellung der Wellenfunktion im Orts- oder Impulsraum. Untersuchungen auf Hartree-Fock-Niveau zeigen, dass zur Zeit nur ELI die atomare Schalenstruktur im Impulsraum korrekt wiedergibt [5].

Literatur

- [1] *M. Kohout, F. R. Wagner and Yu. Grin*, Theor. Chem. Acc. (in preparation).
- [2] *M. Kohout*, Int. J. Quantum Chem. **97** (2004) 651.
- [3] *M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner and Yu. Grin*, Theor. Chem. Acc. **112** (2004) 453.
- [4] *M. Kohout, K. Pernal, F. R. Wagner and Yu. Grin*, Theor. Chem. Acc. **113** (2005) 287.
- [5] *M. Kohout, F. R. Wagner and Yu. Grin*, Int. J. Quantum Chem. (in press).

as the ratio between the on-top density and the product of the opposite-spin densities. At the Hartree-Fock level of theory, this ratio is a constant at any position in space. The information about the correlation of the motion of opposite-spin electrons is revealed only for correlated wavefunctions. Regions of low ELIA values, within which the opposite-spin electrons are locally avoiding each other, form the boundaries of spatial domains with locally enhanced electron pairing. Such domains can be connected with chemical bonding in accordance with the Lewis picture. For example, ELIA for the fluorine molecule computed from the correlated CASSCF wavefunction, cf. Fig. 1, shows regions of high values which can be related to the

F–F bond and two atomic cores each surrounded by two rings representing the lone pairs. The pairing of the opposite-spin electrons is suppressed outside those domains resulting in low ELIA values.

Both ELI and ELIA are not restricted to position space only. The restricted populations approach can be applied to the momentum space as well [5]. The definitions based on the average number of electrons (charge) and the electron pairs remain the same. They differ in the complementary representation of the wavefunction in either position or momentum space. Investigations at Hartree-Fock level show that until now only ELI correctly reveals the atomic shell structure in momentum space [5].