

Die Selbstorganisation scheint somit eine äußerst vielversprechende Methode zum Aufbau polymakrocyclischer Verbindungen zu sein. Dies wird die Herstellung großer Hohlräume für Anwendungen zur molekularen Erkennung erleichtern. Ein interessantes Merkmal dieser Systeme besteht darin, daß der Aufbau der Wirtstruktur mit der Erkennung des Gastes gekoppelt sein kann, so daß der Wirt nur in Gegenwart des Gastes existiert. Die bis jetzt erzeugten Strukturen weisen alle ein hohes Maß an Symmetrie auf, die die Art der erkennbaren Substrate begrenzen könnte, daher muß nach Strategien, Symmetrie zu vermeiden, gesucht werden.

**Stichworte:** Molekulare Erkennung · Nichtkovalente Wechselwirkungen · Selbstorganisation

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041–1052 bzw. **1988**, *27*, 1009–1020.
- [2] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475. R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384.
- [3] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [4] A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7430–7431.
- [5] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.

- [6] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982; P. J. Stang, K. Chen, *ibid.* **1995**, *117*, 1667–1668; M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *ibid.* **1993**, *115*, 1574–1576; H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *ibid.* **1994**, *116*, 616–624; P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, *13*, 3776–3777; C. M. Drain, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; siehe auch A. W. Schabacher, J. Lee, H. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7597–7598; S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 432–434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 392–394; C. A. Hunter, L. D. Sarson, *ibid.* **1994**, *106*, 2424–2426 bzw. **1994**, *33*, 2313–2316; P. Klüfers, J. Schuhmacher, *ibid.* **1994**, *106*, 1925–1927 bzw. **1994**, *33*, 1863–1865.
- [7] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9808–9809; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1055–1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1039–1042.
- [8] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.
- [9] P. Baxter, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72.
- [10] R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223–1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179–1182; R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, *106*, 1697–1699 bzw. **1994**, *33*, 1621–1623; R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, M. G. von Schnerring, *ibid.* **1995**, *107*, 1085–1088 bzw. **1995**, *34*, Nr. 9.
- [11] a) M. Kim, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1686–1688; b) C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen, J. M. Lehn, *ibid.* **1993**, 243–245; c) R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699–1701; d) N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, *Science* **1994**, *263*, 1267–1268.

## Läuten bereits die Totenglocken für die metallische Bindung?\*\*

J. Christian Schön\*

„Für alles gibt es eine Zeit, und jedes Vorhaben hat seine Stunde unter dem Himmel – für das Geborenwerden gibt es eine Zeit und eine Zeit fürs Sterben.“ Folgt man der Argumentation zweier kürzlich erschienener Veröffentlichungen<sup>[1, 2]</sup>, so ist das letztere das Schicksal des Konzeptes der metallischen Bindung. Von zwei verschiedenen Ansätzen ausgehend, folgern die Autoren, daß bei der Beschreibung der Bindung in Festkörpern die metallische Bindung überholt sei und daß man sich auf die angeblich besser fundierten Konzepte der kovalenten und der ionischen Bindung beschränken solle.

Wenn man ihre Argumente im Detail analysiert, so erkennt man, daß die Überlegungen von Allen et al.<sup>[1]</sup> auf dem Versuch basieren, das van-Arkell-Ketelaar-Dreieck<sup>[3, 4]</sup> zu quantifizieren. Sie schlagen vor, eine Konfigurationsenergie (CE) einzuführen, die als durchschnittliche „Valenzschalenenergie“ definiert ist, d.h. als die Energie, welche notwendig ist, um ein einzelnes Valenzelektron zu entfernen. Hierbei wird angenommen, daß die übrigen Elektronen während einer solchen Ionisierung in ihren ursprünglichen Zuständen verbleiben. Gemäß Koopmans Theorem entsprechen diese „Valenzschalenenergien“ den Ein-

Teilchen-Energien der Hartree-Fock-Näherung<sup>[5](\*)</sup>. Für eine gegebene Verbindung aus A und B identifizieren Allen et al. nun  $CE_A$  und  $CE_B$  mit den Diagonalelementen der Wechselwirkungsmatrix innerhalb der Extended-Hückel-Theorie (EHT)<sup>[1, 2]</sup>. Unter Verwendung einer häufig genutzten Näherung für die übrigen Matrixelemente<sup>[6]</sup>,  $H_{ij} = 1/2 (H_i + H_j)$ , finden sie, daß  $H_{AB} = (CE_A + CE_B)/2$  gilt. Da die Matrixelemente außerhalb der Diagonalen die Peierls-Verzerrung erklären (zumindest innerhalb der EHT)<sup>[7, 8]</sup>, welche den Übergang von metallischen zu kovalenten Bandstrukturen kennzeichnet, folgern Allen et al., daß  $(CE_A + CE_B)/2$  eine sinnvolle Koordinate entlang der Kante metallisch → kovalent des van-Arkell-Ketelaar-Dreiecks ist.

Der zweite Parameter zur Beschreibung des Dreiecks müßte dann den ionischen Anteil der Bindungen angeben. Hierfür greifen Allen et al.<sup>[9]</sup> auf das klassische Konzept der Elektronegativitätsdifferenzen zur Klassifizierung der Polarität einer Bindung zurück. Im Rahmen ihres Modells gelingt dies am einfachsten über die Differenz der Konfigurationsenergien  $(CE_A - CE_B)/2^{[**]}$ .

[\*] Die Interpretation der Ein-Teilchen-Energie erfordert Sorgfalt: Die Gesamtenergie des Festkörpers ist nicht die Summe aller Ein-Teilchen-Energien, da es sich um ein System aus wechselwirkenden Teilchen handelt. Hieraus folgt insbesondere, daß eine Ein-Teilchen-Energie im allgemeinen *nicht* mit der gewöhnlichen Ionisierungsenergie übereinstimmt.

[\*\*] Aufgrund dieser Überlegungen ziehen Allen et al. den Schluß, daß die CE, wie die Stellung des Atoms im Periodensystem, als ein allgemein verwendbares, charakteristisches Maß für das chemische Verhalten eines Atoms genutzt werden sollte.

[\*] Dr. J. C. Schön  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5660  
E-mail: unc419@ibm.rhrz.uni-bonn.de

[\*\*] Prof. Dr. M. Jansen, Bonn, danke ich für viele wertvolle Kommentare und Diskussionen.

Hieraus folgt nun, daß die drei traditionellen Bindungsarten quantitativ durch diese beiden neuen Koordinaten, die aus der Konfigurationsenergie abgeleitet werden können, beschrieben werden sollten<sup>[\*]</sup>.

Etwa zur selben Zeit haben sich Anderson, Burdett und Czech<sup>[2]</sup> (= ABC) mit der Beobachtung befaßt, daß nicht bei allen Materialien, welche metallisches Verhalten zeigen, auch typische metallische Bindungen vorliegen. Beispiele sind dotierte Molekülkristalle, z.B. Fullerene, und gewisse ionische Systeme, wie z.B. einige Verbindungen, die mit den Hochtemperatursupraleitern verwandt sind.

Die Bandstrukturen solcher „Metalle“ könnten innerhalb des Tight-Binding(TB)-Ansatzes<sup>[5, 11]</sup> berechnet werden, und es sei nicht notwendig, zur Erklärung ihres metallartigen Verhaltens die metallische Bindung und die damit einhergehenden etwas vagen Konzepte von delokalisierten vs. lokализierten Elektronen heranzuziehen. Deshalb schlagen die Autoren vor, daß man das Konzept der metallischen Bindung auf der Basis quantentheoretischer Modelle analysieren sollte. Sie weisen darauf hin, daß die meisten Eigenschaften, die auf metallisches Verhalten hinweisen, mit der Lage der Fermi-Fläche im Rahmen der Bandnäherung<sup>[11]</sup> in der Theorie der elektronischen Zustände im Festkörper verknüpft sind: Das Valenzband ist bei Metallen nur zum Teil gefüllt, und somit existiert keine Bandlücke für die Anregung eines (Quasi-)Elektrons in einen leitenden Zustand. Mit Hilfe der Statistischen Mechanik kann nun gezeigt werden, daß das Fehlen einer solchen Lücke viele der typischen Eigenschaften eines Metalls zur Folge hat<sup>[12]</sup>.

Hierzu ist anzumerken, daß innerhalb der Ein-Teilchen-Bandnäherung die Eigenfunktionen des resultierenden Ein-Teilchen-Hamilton-Operators für ein periodisches Gitter die Bloch-Funktionen der Form  $\Psi_n(\vec{k}; \vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) u_n(\vec{k}; \vec{r})$  sind<sup>[5, 11]</sup>. Die Funktionen  $u_n$  weisen die Periodizität des Gitters auf, d. h.  $u_n(\vec{k}; \vec{r}) = u_n(\vec{k}; \vec{r} + \vec{R}_i)$ , wobei  $\vec{R}_i$  ein beliebiger Translationsvektor des Gitters ist. Solche Bloch-Funktionen sind offensichtlich „delokalisiert“ und somit muß auch jede Beschreibung der elektronischen Freiheitsgrade im Rahmen der hier behandelten Näherung(en) auf delokalisierte (Quasi-)Teilchen zurückgehen. Andererseits ist es natürlich immer möglich, eine beliebige, vollständige, orthogonale Funktionsbasis zu wählen, darunter auch solche aus stark lokализierten Funktionen, und die Bloch-Funktionen in dieser Basis zu entwickeln. Diese Überlegungen sind unabhängig von der Methode, die zur tatsächlichen Berechnung der Bandstruktur gewählt wird. Denn die Entwicklungen in ebenen Wellen (NFE, OPW etc.)<sup>[5, 11]</sup>, die Verwendung von Atom/Molekülorbitalen einschließlich der Berücksichtigung von Ionisierungszuständen (TB, LCAO etc.)<sup>[5, 11]</sup> und auch die „Zellmethoden“ (APW, KKR, etc.)<sup>[5, 11]</sup> sind im Prinzip auf jede Bandstruktur und jede Art der chemischen Bindung anwendbar<sup>[5]</sup>. Die Wahl der Methode wird nur davon beeinflußt, welches Verfahren für ein gegebenes System oder eine gegebene Eigenschaft des Systems am schnellsten zum Ziele führt.

ABC weisen nun darauf hin, daß die Fermi-Fläche wegen ihrer häufig hohen Entartung zur Instabilität neigt, welche bei einem teilweise gefüllten Band zur Entstehung einer Bandlücke in der elektronischen Zustandsdichte führen kann<sup>[8]</sup>. Denn ge-

ringfügige Verzerrungen der Ionenstruktur aus der hochsymmetrischen Form können die Entartung aufheben (= Peierls-Verzerrung analog zum Jahn-Teller-Effekt<sup>[8]</sup>; ihre Größe sollte von der Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung abhängen). Ähnliches kann auch eine Modulation der Elektronenverteilung, d.h. Ladungsdichtewellen<sup>[8]</sup>, bewirken. Die „Entstehung“ einer solchen Energielücke an der Fermi-Fläche durch die Aufhebung der Entartung ist insbesondere in Metallen von Interesse, weil eine solche Bandlücke zu einem Halbleiterverhalten führen würde. Ob diese Verzerrung tatsächlich auftritt, hängt davon ab, ob der Grundzustand der symmetrischen (unverzerrten) Struktur energetisch höher oder tiefer liegt als derjenige der verzerrten Struktur. Dies kann z.B. durch die Änderung des äußeren Druckes beeinflußt werden<sup>[13]</sup>. Wie bereits oben ausgeführt wurde, kann man innerhalb der EHT die relative Stabilität der Peierls-Verzerrung von Verbindungen aus den Elementen der Wechselwirkungsmatrix abschätzen. Die Überlegungen von ABC führen also zu derselben Klassifizierung des metallisch → kovalent-Übergangs wie diejenigen von Allen et al.<sup>[11]</sup>, welche von der Konfigurationsenergie ausgegangen waren.

ABC schlagen abschließend vor, daß man im Rahmen der Ein-Elektronen-Näherung eine metallische Bindung nur dann in Betracht ziehen sollte, wenn die Wannier-Funktionen<sup>[5]</sup> nicht als Ein-Elektronen-Wellenfunktionen interpretierbar sind. Da die (relativ stark lokализierten) Wannier-Funktionen keine Eigenfunktionen des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators sind (im Gegensatz zu den Bloch-Funktionen selbst, aus denen die Wannier-Funktionen durch eine Art Fourier-Transformation konstruiert werden), darf man ihre Slater-Determinante nur dann als Vielteilenzustand interpretieren, wenn alle Bloch-Zustände innerhalb eines Bandes gefüllt und damit in der Determinante vorhanden sind. Wenn man sich nun daran erinnert, daß Metalle im Grunde dadurch definiert sind, daß sie ein nur teilweise gefülltes Valenzband aufweisen, kommt man zu dem Schluß, daß metallische Bindungen einfach mit Bindungen im Metall gleichzusetzen sind, ohne daß weitere spezielle Eigenschaften der „metallischen Bindung an sich“ identifizierbar sind.

ABC kehren dann zu ihrer Analyse des Übergangs von der metallischen zur kovalenten Bindung zurück, und sie ziehen den Schluß, daß das traditionelle Konzept einer metallischen Bindung als einer speziellen Variante, die sich ihrem Wesen nach von anderen Bindungsarten unterscheidet, nicht mehr benötigt wird. Es sei vielmehr von Nachteil, dieses Konzept noch beizubehalten, da es fundamentale Aspekte der Bindung im Festkörper, wie man sie bei Bandstrukturrechnungen erkennt, eher verschleiere.

Nun, obgleich die Argumente von Allen und ABC gegen die metallische Bindung als eine von anderen Bindungsarten strikt getrennte Größe sehr interessant sind, sollte man nicht übersehen, daß das Konzept der metallischen Bindung zunächst einmal ein qualitatives Bild ist, das auf einigen besonderen Aspekten der Wellenfunktionen, die den Festkörper beschreiben, beruht. In diesem Sinne ist die metallische Bindung anderen Bindungsarten gleichgestellt, die andere Merkmale der Wellenfunktion hervorheben. Sie dienen alle dem gleichen Zweck: einer ersten qualitativen Klassifizierung eines Festkörpers und seines Verhaltens. Darüber hinaus erinnern wir uns, daß auch bei quantenmechanischen Bandstrukturrechnungen die kovalenten oder ionischen Bindungen gegenüber der metallischen Bindung nicht ausgezeichnet sind (genausowenig wie lokalisierte gegenüber de-

[\*] Für einen anderen Ansatz, unter Anwendung quantenmechanischer Konzepte über das van-Arkell-Ketelaar-Dreieck hinauszugehen, siehe die Arbeit von Urland [10].

lokalisierten Basisfunktionen für die formale Darstellung des Hamilton-Operators). Eine konsequente Weiterführung der Argumente von ABC und Allen et al. führt uns somit zu dem Schluß, daß nicht nur das Konzept der metallischen Bindung überflüssig geworden ist, sondern darüber hinaus alle traditionellen Vorstellungen über die Bindung im Festkörper!

Steht uns also ein bedeutender Paradigmenwechsel in der Festkörperchemie bevor?

Nicht wirklich. Unsere scheinbar radikale Schlußfolgerung sollte nicht überraschen, denn es ist natürlich wohlbekannt, daß jeder Festkörper aus stark wechselwirkenden Teilchen, nämlich positiv geladenen Atomrümpfen und Elektronen, besteht. Demzufolge erfordert jedes tiefere Verständnis seiner Eigenschaften die Untersuchung des kollektiven Verhaltens seiner Bestandteile, wobei lokale Konzepte wie Bindungen nur einen begrenzten Wert haben werden<sup>[\*]</sup>. Die mit solchen Untersuchungen verbundene Notwendigkeit, zuerst das volle quantenmechanische Problem zu lösen, ist allerdings ein Nachteil gegenüber einfacheren Klassifizierungsmethoden, obwohl es sehr wahrscheinlich ist, daß mit der weiteren Verbreitung von leistungsfähigen Rechnern und Algorithmen die Konzepte der einzelnen Bindungsarten quantitative Züge annehmen werden<sup>[\*\*]</sup>.

[\*] Vergleiche aber auch das von Landau eingeführte nützliche Konzept des Quasiteilchens [5].

[\*\*] Eine solche direkte Klassifizierungsmethode ist vor kurzem von Silvi und Savin [14] vorgeschlagen worden. Sie regen an, die Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELFs) [15, 16] zur Definition von Größen wie Ionizität oder Metallizität einer Verbindung zu verwenden. Dieses Verfahren betritt bereits den Weg zu einer quantenmechanischen Klassifizierung der Bindungsarten, die in einer gegebenen Verbindung vorhanden sind. Es gibt uns damit Definitionen an die Hand, welche eine sichere Basis für die Diskussion des metallischen, kovalenten und/oder ionischen Anteils einer Bindung bilden können.

Als Folge einer solchen Quantifizierung werden die Grenzen zwischen den Bindungsarten fließender sein als beim mehr qualitativen heuristischen Bild der idealen kovalenten, ionischen bzw. metallischen Bindung im Festkörper. Trotzdem werden diese Begriffe weiterhin von Nutzen sein, solange man sich ihrer Grenzen bewußt ist. Man kann deshalb erwarten, daß die verschiedenen Konzepte der Bindung im Festkörper ihre Berechtigung als Handwerkszeug des Festkörperchemikers behalten werden. Die Zeit des Abschieds von der metallischen Bindung ist noch nicht gekommen.

**Stichworte:** Bindungstheorien · Festkörperchemie · Metallische Bindung

- [1] L. C. Allen, J. F. Capitani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8810.
- [2] W. P. Anderson, J. K. Burdett, P. T. Czech, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8808–8809.
- [3] J. A. A. Ketelaar, *Chemical Constitution. An Introduction to the Theory of the Chemical Bond*, Elsevier, Amsterdam, **1958**.
- [4] A. E. van Arkel, *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*, Wiley, Interscience, New York, **1956**.
- [5] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, New York, **1974**.
- [6] M. Wolfsberg, L. J. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 837.
- [7] J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1079–1083.
- [8] E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965–1034.
- [9] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003–9014.
- [10] W. Urland, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1316–1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1275–1277.
- [11] F. Bassani, G. P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon, New York, **1975**.
- [12] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon, New York, **1978**.
- [13] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173.
- [14] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [15] R. F. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.
- [16] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.