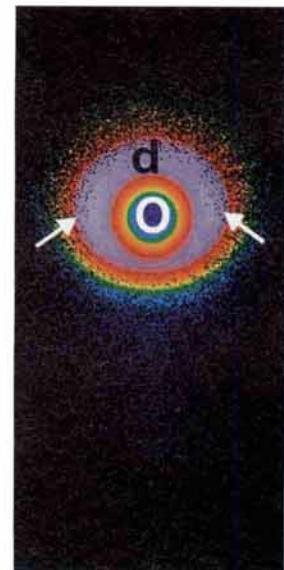


Die dreidimensionale Darstellung einer Isofläche der ELF von Essigsäuremethylester (oben) und Schnittebenen entsprechend den eingezeichneten Ebenen sowie parallel zur Ebene durch die Carbonylgruppe enthalten viele Details über die chemische Bindung und können so dazu beitragen, qualitative Konzepte und Modelle zu stützen. Dies gilt jedoch nicht nur für Moleküle, sondern auch für Festkörper.



Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF^{**}

Andreas Savin,* Reinhard Nesper,* Steffen Wengert und Thomas F. Fässler

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Die Gesichtspunkte, unter denen die Frage nach der chemischen Bindung gestellt wird, hängen davon ab, welche Verbindungsklassen oder welche chemisch-physikalischen Aspekte behandelt werden sollen, d. h. man wählt jeweils die zum Forschungs- und Anwendungshintergrund passenden Beschreibungsschemata für die chemische Bindung aus. So existieren bedeutende Unterschiede im Verständnis dessen, was chemische Bindung ist. Dieser Umstand führt zu Trennungen, die vielleicht aus praktischen

Gründen verständlich, aber im Sinne einer echten Interdisziplinarität sehr hinderlich sind. Dabei bieten gerade die Konzepte der chemischen Bindung eine ungeheuer tragfähige Basis, um nicht nur innerhalb der Chemie, sondern auch zu allen benachbarten Wissenschaften Brücken zu schlagen. Der allgemeine Wunsch nach interdisziplinärer Zusammenarbeit und die zweifellos gewachsene Notwendigkeit hierfür erfordern eine pflegliche Behandlung dieser Konzepte und, wenn möglich, eine Straffung und

Vereinheitlichung, die möglichst vielen akzeptabel erscheint und hilfreich wird. Wir glauben, daß die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) in der Ära einer lawinenartigen Computer- und Informatikentwicklung eine neue Beschreibung der chemischen Bindung für nahezu alle Stoffklassen ermöglicht und durch ihre Bildsprache entscheidend zu einer erweiterten Interdisziplinarität beitragen sollte.

Stichworte: Bindungstheorien · Elektronenlokalisierungsfunktion

1. Die Elektronenlokalisierungsfunktion – ELF

Ohne das Pauli-Prinzip wäre die Chemie – so wie wir sie kennen – undenkbar. Es ist in so vielen chemischen Vorstellungen verwurzelt, daß die Verbindung zu ihm oft vergessen wird. Man denke nur an die Systematik des Periodensystems, an die sterische Hinderung oder an die kovalente Bindung. In den Büchern über Quantenmechanik wird das Pauli-Prinzip oft als eine Eigenschaft der Wellenfunktion beschrieben: Diese muß für Elektronen antisymmetrisch sein. Aus Lehrbüchern der Chemie merkt man sich als seine Aussage meistens, daß Orbitale höchstens doppelt besetzt sein können. Im Ausdruck für die Gesamtenergie eines Systems spiegelt sich das Pauli-Prinzip sowohl in einem Energie-erniedrigenden Glied (dem Austauschterm) als auch in einem größeren, Energie-erhöhenden Beitrag wieder, der indirekt in die kinetische Energie eingeht. Die übliche Erklä-

rung ist folgende: Die energetisch höher liegenden kanonischen Orbitale sind zwar im selben Raum wie die tiefer liegenden, müssen aber (wegen der Orthogonalität) zusätzliche Knotenflächen und dadurch raschere Wertewechsel (größere Steilheit) aufweisen. (Sie sehen wie eine immer schroffere Landschaft aus.) Die Steilheit einer Funktion wird mathematisch durch die Ableitung ausgedrückt, und diese erscheint in der Formel für die kinetische Energie T [Gl. (1), d^3r = Volumenelement], wobei φ_i die Orbitale und n_i ihre Besetzungszahlen sind.

$$T = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2 d^3 r \quad (1)$$

Das Pauli-Prinzip wurde auch als Grundlage für die Erklärung von chemischen Konzepten herangezogen. Als Beispiel sei nur die von Gillespie gegebene Erklärung für seine Regeln genannt.^[1] Hier wollen wir zeigen, daß die meisten dieser chemischen Konzepte durch die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) gut beschrieben werden können. Zuerst soll die Verwandtschaft der ELF mit älteren Konzepten herausgestellt werden.

Die erste konzeptuell ähnliche Formulierung geht vermutlich auf Artmann zurück.^[2] Da das Betragsquadrat der N -Teilchen-Wellenfunktion in der Quantenmechanik einer Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht, suchte er nach deren Maxima. Er fand diese dort, wo sich der Chemiker die Bindungen vorstellt; z. B. ordnen sich im Methanmolekül vier Valenzelektronenpaare tetraedrisch um das Kohlenstoffatom an.^[*] Betrachtungen zum

[*] Prof. Dr. R. Nesper, Dr. T. F. Fässler, Dr. S. Wengert
Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632 -1149
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

Priv.-Doz. A. Savin
Université Pierre et Marie Curie
Tour 22, Couloir 22-23
4 Place Jussieu, F-75252 Paris (Frankreich)
E-mail: Andreas.Savin@lct.jussieu.fr

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Schweizerischen Nationalfonds, durch die Projekte Nr. 0-20-851-94, Nr. 0-20-288-96, und das C⁴-Projekt der ETH Zürich.

[*] Artmann verwendet eine genäherte, aus Hybridorbitalen aufgebaute Valenzelektronen-Wellenfunktion.

Betragsquadrat der Wellenfunktion sind interessant, aber schwierig praktisch durchzuführen (siehe z. B. Lit.^[3]). Lennard-Jones erkannte, daß für die Anwendung des Pauli-Prinzips nicht alle Elektronen, sondern nur zwei von gleichem Spin herangezogen werden müssen. Dies vereinfachte die Vorgehensweise wesentlich, denn damit waren nur noch die Koordinaten von zwei Elektronen notwendig. Dabei stellte Lennard-Jones fest, daß der Raum in Bereiche aufgeteilt wird. Befindet sich ein Elektron in einem der Bereiche, so wird das andere wegen des Pauli-Prinzips aus diesem Bereich ferngehalten. Genauer formuliert: Befindet sich ein Elektron am Ort \vec{r} , so wird die Wahrscheinlichkeit, ein anderes in dessen Umgebung in einem Bereich $B(\vec{r})$ zu finden, deutlich verringert. Solange \vec{r} in diesem Bereich liegt, bleibt B nahezu konstant. In welcher Form die Aufteilung in Bereiche geschieht, ist durch das Zusammenspiel aller Teilchen unter der Bedingung der energetischen Stabilität bestimmt und daher stets systemabhängig.

Auch Elektronen entgegengesetzten Spins vermeiden sich. Dies ist aber nicht auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen, und

der Effekt ist gewöhnlich um eine Größenordnung kleiner. Daher kann ein Elektron ein anderes mit entgegengesetztem Spin in seinem Bereich zulassen: Der Bereich wird dann von einem Elektronpaar besetzt. Diese Bildung von Paarbereichen entspricht genau dem Bild, das Kossel schon vor acht Jahrzehnten vorgeschlagen hat.^[4]

Lennard-Jones ging einen Schritt weiter, indem er jedem Paarbereich ein lokalisiertes Orbital zuordnete. Solche Orbitale haben nur sehr kleine Werte außerhalb der ihnen zugeordneten Bereiche. Sie werden manchmal auch als „chemische Orbitale“ bezeichnet, weil sie den chemischen Begriffen, die auf Elektronenpaaren basieren (Bindungsstrich, freies Elektronenpaar), sehr nahe stehen und daher sehr nützlich sind. Hinzu kommt, daß sie den üblichen (delokalisierten, kanonischen) Orbitalen ebenbürtig sind, was die Berechnung meßbarer Größen betrifft. Das Symmetrieverhalten aber ist bei lokalisierten Orbitalen anders als bei kanonischen. Während die letzteren (bei Abwesenheit von Entartung) bei einer Symmetrieoperation immer in sich selbst übergehen (bis auf das Vorzeichen), können die ersten

Andreas Savin, geboren am 20. April 1950 in Bukarest, Rumänien, studierte dort Chemie bis zum Diplom (1973). Seine Doktorarbeit führte er unter der Anleitung von Professor H. Preuss an der Universität Stuttgart durch und schloß sie 1983 ab. Auch die Habilitation erfolgte an dieser Hochschule (1989). Seine Arbeitsstellen



A. Savin



R. Nesper



S. Wengert



T. F. Fässler

waren von 1983 bis 1993 die Universität Stuttgart und das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. Seit 1993 ist er am Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, tätig. Ab 1985 hielt er Vorlesungen an der Universität Stuttgart, und seit 1995 lehrt er an der Université Pierre et Marie Curie, Paris. Seine Hauptarbeitsgebiete sind die Dichtefunktionaltheorie und die Elektronenlokalisierungsfunktion, daneben befaßt er sich aber auch mit Quanten-Monte-Carlo-Verfahren und der Anwendung quantenchemischer Methoden.

Reinhard Nesper, geboren am 9. April 1949 in Elze/Hannover, studierte Chemie an der Universität Münster und führte seine Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Professor von Schnering durch. Von 1978 bis 1990 war er, unterbrochen durch einen Forschungsaufenthalt bei Professor Roald Hoffmann an der Cornell University (1984), wissenschaftlicher Mitarbeiter am genannten Stuttgarter Max-Planck-Institut. Er habilitierte sich 1989 an der Universität Stuttgart und folgte 1990 einem Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an die ETH Zürich. Seine Forschungsschwerpunkte sind Festkörperchemie, Strukturbestimmung und Elektronenstruktur fester Stoffe sowie neue Materialien, Nanogrößenstrukturen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Modelle zur Strukturbildung.

Steffen Wengert wurde 1964 in Heilbronn geboren. Er studierte Chemie an der Universität Stuttgart und führte seine Diplomarbeit dort in der Theoretischen Chemie durch. Danach wechselte er an die ETH Zürich zu Professor Nesper, bei dem er im Frühjahr 1997 seine Dissertation über „Experimentelle und theoretische Lösungsansätze zu grundlegenden Problemen in Zintlverbindungen“ abschloß.

Thomas F. Fässler, geboren 1959 in Bad Waldsee/Reute, studierte Chemie und Mathematik in Konstanz und promovierte 1988 bei Professor G. Huttner in Heidelberg über Übergangsmetallcluster-Verbindungen. Während eines Forschungsaufenthalts an der University of Chicago bei Professor J. Burdett führte er grundlegende theoretische Studien zur chemischen Bindung an Metallocerflächen durch. Seit 1991 ist er Oberassistent an der ETH Zürich mit dem Ziel der Habilitation. Seine Forschungsschwerpunkte sind an der Schnittstelle zwischen Molekül- und Festkörperchemie angesiedelt und umfassen die Synthese und strukturelle Charakterisierung sowie das Studium der elektronischen Eigenschaften von löslichen Zintl-Ionen, Zintl-Phasen und intermetallischen Verbindungen.

dabei vertauscht werden. Beim Ethenmolekül werden oft die kanonischen Orbitale (σ/π) diskutiert. Ihre Linearkombination kann aber zwei äquivalente, lokalisierte Orbitale liefern, die den C-C-Bananenbindungen entsprechen und bei einer Spiegelung an der Ebene der Kerne vertauscht werden.^[*] Bei Symmetriegruppen, die Entartung zulassen, kann die Erzeugung lokalisierter Orbitale problematisch werden: In der Praxis kann ein minimaler numerischer Effekt die Lokalisierung bestimmen. Dies kann man z. B. im Benzolmolekül erkennen,^[5] bei dem für den Ring neun (sechs σ - und drei π -) Elektronenpaare vorhanden sind. Man kann aber auf dem Sechsring nicht neun äquivalente Bereiche bilden. (Diese wären mit einer drei- oder einer neunfachen, aber nicht mit einer sechsfachen Drehachse kompatibel.) Eine ähnliche Situation tritt in Clustern auf, z. B. beim $[B_6H_6]^{2-}$ -Käfig, in dem sieben Elektronenpaare zur Verfügung stehen, was mit der Ikosaedersymmetrie nicht vereinbar ist. Bei Festkörpern taucht diese Art von Problem leider sehr oft auf.

Ein Extremfall ist das homogene Elektronengas, das wegen der Translationsinvarianz des Hamilton-Operators auch eine Translationsinvarianz des Paarbereichs zeigen muß. Zum Verständnis dieses Phänomens ist die Analogie zu den Resonanzstrukturen hilfreich. Auch hier kann man sich die wirkliche Situation als eine Überlagerung von Grenzsituationen vorstellen.

Wir wollen deshalb zur ursprünglichen Behandlung von Lennard-Jones zurückkehren. Mathematisch reduzierte er die Wahrscheinlichkeitsdichte auf zwei Elektronen, indem er über die Koordinaten aller anderen ($N - 2$) Elektronen integrierte. Die so erhaltene Größe (die Paardichte) ist aber für chemische Betrachtungen unnötig kompliziert, denn unsere Vorstellung von der chemischen Bindung – und die wollen wir hier beschreiben – ist dreidimensional, während es sich bei der Paardichte um eine Funktion der Koordinaten von zwei Elektronen handelt, also um eine sechsdimensionale Funktion. Ein möglicher Ausweg ist, die Betrachtungen auf ein einziges Elektron zu reduzieren, d. h. die Elektronendichte zu betrachten. Sehr verbreitet ist deren Zerlegung unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Atomorbitale. In der ursprünglichen Form (Populationsanalyse nach Mulliken^[6]) sind diese unbestimmt, so daß eine gewisse Willkür entsteht. Diese kann durch zusätzliche Vorschriften eingeschränkt werden, wie sie z. B. von Davidson oder Ahlrichs und Mitarbeitern eingeführt wurden.^[7, 8] Eine weitere Variante ist die Verwendung der „natürlichen Bindungsorbitale“.^[9] Bindungsverhältnisse werden auch anhand von Differenzen zwischen den Molekül- oder Kristalldichten und den Atom- oder Ionendichten diskutiert. Inzwischen wurden die früher als Referenz gewählten sphärischen Atome^[10] durch nicht-sphärische ersetzt.^[11] Schließlich möchten wir die elegante Vorgehensweise von Bader und seinen Mitarbeitern erwähnen, die ganz ohne Referenzsysteme auskommen: Es werden nur die Dichte ρ als Funktion der Ortskoordinaten und ihre Ableitungen verwendet.^[12, 13] Selbstverständlich findet man das Pauli-Prinzip in der Elektronendichte wieder, denn diese wäre sicherlich bei vorgegebenem Potential für Bosonen eine andere. Ein klarer Zusammenhang ist aber nicht ohne weiteres erkennbar. Wir wollen deshalb vorerst zur Paardichte zurückkehren.

[*] Es gibt auch noch lokalisierte Orbitale, die den C-H-Bindungen und den 1s-Rümpfen entsprechen; diese werden z. B. durch Inversion vertauscht.

Einen Ausweg – und zugleich einen direkten Vorläufer der Elektronenlokalisierungsfunktion – fanden Luken und Culberson.^[14] Sie betrachteten die Änderung des Bereichs $B(\vec{r})$, wenn man den Punkt \vec{r} durch einen Nachbarpunkt ersetzt. Da diese klein ist, solange man im Paarbereich bleibt, aber bedeutend wird, wenn man den Bereich verläßt (siehe oben: Vereinfachung des Artmann-Ansatzes durch Lennard-Jones), kann sie zur Bestimmung der Grenzen der Paarbereiche dienen. Als Maß für die Änderung wurde ein Überlappungsintegral verwendet.

Becke und Edgecombe schlugen vor, die Potenzreihenentwicklung zu untersuchen.^[15] Sie verwendeten dabei die Eigenschaft, daß bei kleinen Abständen $s = |\vec{r} - \vec{r}'|$ erst die zweite Ableitung der (um \vec{r} sphärisch gemittelten) Paardichte P für Elektronen von gleichem Spin eine Rolle spielt [Gl. (2)]

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\vec{r}) + \dots \quad (2)$$

und man sich daher auf die Betrachtung der nur von \vec{r} abhängigen Größe C beschränken kann. Die einfachste Form einer Wellenfunktion, die dem Pauli-Prinzip genügt, ist die Slater-Determinante. In diesem Fall ist C durch Gleichung (3) gegeben, wobei die Elektronendichte über Gleichung (4) und die Summe $\sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2$ über die Orbitale φ_i am Ort \vec{r} berechenbar sind.

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (3)$$

$$\rho = \sum_i n_i |\varphi_i|^2 \quad (4)$$

Becke und Edgecombe schlugen noch zwei Skalierungen vor:

1. Die Verwendung des homogenen Elektronengases als Referenz. In diesem System ist C nur von der Elektronendichte abhängig [Gl. (5)].

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) \sim \rho^{5/3} \quad (5)$$

2. Das Einführen einer Größe, die zwischen null und eins definiert ist. Diese zweite Skalierung ist für den Vergleich numerischer Daten bequem, spielt aber keine entscheidende Rolle (vgl. Abschnitte 2–6).

Die skalierte Funktion benannten Becke und Edgecombe Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [Gl. (6)]. Damit ist sie

$$\text{ELF} = \left\{ 1 + \left[\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (6)$$

groß ($\rightarrow 1$), wenn \vec{r} innerhalb des Paarbereichs ist (denn dort ändert sich P wenig, und C ist klein). Dagegen ist die ELF klein, wenn \vec{r} in der Nähe der Grenze zwischen zwei Paarbereichen ist.^[16] Im homogenen Elektronengas gilt immer $\text{ELF} = 1/2$.

Das Einführen des homogenen Elektronengases als Bezugsystem ist in der Festkörperphysik üblich. Ein zusätzlicher Grund ist die schon erwähnte „Überlagerung“, die im homogenen System stattfindet und damit ein gemitteltes Bild liefert. Man kann aber die Größe C_h auch unabhängig vom homogenen Elektronengas einführen.^[17] Dobson schlug statt der Potenzreihenentwicklung die Integration über eine kleine Kugel vor.^[18] Dieses liefert die Zahl der Elektronen mit gleichem Spin in der

Umgebung des Referenzelektrons. Aus Gleichung (2) folgt dann Gleichung (7). Die Radien der Kugeln können aber

$$\int_0^R s^2 C(\vec{r}) 4\pi s^2 ds + \dots = \frac{1}{2} \frac{4\pi R^5}{5} C(\vec{r}) + \dots \quad (7)$$

auch ortsabhängig gemacht werden, so daß zum Beispiel die Zahl der Referenzelektronen in einer Kugel mit Radius R unverändert bleibt; für kleine Kugeln um \vec{r} gilt Gleichung (8), so

$$\int_{V_{\text{Kugel}}} \rho(\vec{r} + \vec{s}) d^3 s \approx \rho(\vec{r}) \frac{4\pi R^3}{3} + \dots \quad (8)$$

dab $R \sim \rho^{-1/3}$ und die Zahl der Elektronen um das Referenzelektro[n]on [vgl. Gl. (7)] proportional zu $C(\vec{r})/\rho^{5/3}$, also auch zu $C(\vec{r})/C_h(\rho(\vec{r}))$ wird.

Aus der Definitionsgleichung der ELF [Gl. (6)] ist ersichtlich, daß die Werteskala der ELF mehr oder weniger willkürlich festgelegt wurde. Für graphische Darstellungen ist dies ohnehin belanglos, da die Werteskala in eine (willkürliche) Farbskala transformiert wird (in zweidimensionalen Darstellungen) oder (willkürlich ausgesuchte) Isoflächen gezeigt werden (in dreidimensionalen Darstellungen). Da die Betrachtungen über Elektronenpaare und chemische Bindung in erster Linie qualitativer Natur sind, geht dadurch nichts verloren. Man berücksichtige auch, daß qualitative Aussagen sich ebenfalls mathematisch erfassen lassen (vgl. die Katastrophentheorie von R. Thom,^[19] die z. B. für die Dichteanalyse von Bader und Mitarbeitern^[12] verwendet wurde). Wir wollen nun diesen Aspekt im Zusammenhang mit der ELF erläutern.^[20] Da wir uns die Charakterisierung der Paarbereiche vorgenommen haben, sind die Orte, an denen die ELF maximal wird, von besonderem Interesse. Bekanntlich sind diese durch die ersten Ableitungen bestimmt. Bei der ELF sind dies die Ableitungen von C/C_h ; auch für diese Eigenschaft ist also die zweite Skalierungsvorschrift irrelevant. Die ELF kann mehrere Maxima aufweisen. Die Orte dieser Maxima bezeichnen wir als Attraktoren. Als nächstes können wir den Raum aufteilen. Dies geschieht, indem man aus jedem Raumpunkt den Weg des steilsten Anstiegs (den Gradienten der ELF) verfolgt. Findet man auf diesem Weg einen Attraktor, so ordnet man den Raumpunkt dem Attraktor zu. Alle Raumpunkte, aus denen man einen Attraktor erreicht, bilden dessen Wirkungsbereich. Damit haben wir eine schärfere Definition der Paarbereiche erhalten.

Eine andere Art, die ELF zu analysieren, ist die Untersuchung des Raumbereichs, in dem $\text{ELF} \geq f$ gilt, wobei f eine Konstante ist (f -Lokalisierungsbereich).^[20, 21] Für größere f -Werte ist in jedem der f -Lokalisierungsbereiche nur ein Attraktor zu finden. Bei einem bestimmten (niedrigeren) f -Wert berühren sich mehrere f -Lokalisierungsbereiche in einem Punkt (ein ELF-Sattelpunkt; da es sich ebenfalls um eine erste Ableitung handelt, ist wieder nur C/C_h entscheidend). Bei noch niedrigeren Werten der ELF verschmelzen die Lokalisierungsbereiche: Der f -Lokalisierungsbereich enthält dann mehr als einen Attraktor. Es ist sinnvoll, das f -Intervall, in dem nur ein Attraktor pro f -Lokalisierungsbereich existiert (Differenz der ELF-Werte an Maximum und Sattelpunkt) als charakteristisch für die Bindung zu betrachten. Man beobachtet, daß die Trennung zwischen Rumpf- und Valenzbereich scharf ist; weniger scharf ist die innerhalb der Valenzschale; und besonders schwach ist die Trennung der Paarbereiche einer Doppelbindung.^[22]

Man kann selbstverständlich mit Hilfe der ELF auch quantitative Aussagen machen. So ist es möglich, Größen wie Ladung und Volumen eines Bereichs zu bestimmen. Durch Integration der Elektronendichte in einem Einzugsgebiet erhält man eine Elektronenzahl (vgl. auch Abschnitt 4.2). Die ELF liefert Elektronenzahlen, die gewöhnlich der chemischen Intuition entsprechen, z. B. etwa zwei für ein Gebiet, das man einem Elektronenpaar zuordnet. Allerdings treten wegen der oben erwähnten Überlagerungseffekte auch andere Elektronenzahlen auf, z. B. $\approx 3/2$ für die C-C-Bindungen im Benzol oder ≈ 8 für die Valenzschale des Ne-Atoms.^[23] Es ist bemerkenswert, daß mit der ELF in ionischen Festkörpern oft Elektronenzahlen resultieren, die denen entsprechen, die man mit Hilfe der Formalladungen erhält.^[24]

Interessant ist auch die Genauigkeit, mit der solche Elektronenzahlen bestimmt werden können. Aus der Anwendung der Heisenbergschen Unschärferelation folgt, daß die genannten Zahlenwerte nur als Mittelwerte aufgefaßt werden können, daß man aber auch mittlere Abweichungen angeben kann. Wie aus Rechnungen hervorgeht, sind diese Abweichungen relativ klein, wenn es sich um Rumpfelektronen handelt, während sie für Valenzelektronen deutlich größer werden.^[22] Weitere (kompliziertere) Rechnungen zeigen aber, daß die über die ELF erhaltene Aufteilung in Bereiche ähnlich jener ist, die die kleinste Unschärfe liefert.^[25]

Obwohl die ELF bisher nur aus Rechnungen bekannt ist, ist es im Prinzip möglich, sie auch aus experimentellen Daten zu erhalten. Sicherlich ist die Meßbarkeit des Betragsquadrats der Wellenfunktion (und der Paardichte) gemäß den Postulaten der Quantenmechanik schon eine Antwort; doch ist dies ein schwer begehbarer Weg. Deshalb wollen wir zeigen, wie die ELF aus der Elektronendichte allein bestimmt werden kann, und eine zur vorhin gegebenen Definition der ELF äquivalente Beschreibung liefern.^[26]

Ein sowohl für Moleküle als auch für Festkörper erfolgreiches Rechenverfahren stützt sich auf die (exakte) Dichtefunktionaltheorie von Kohn und Sham.^[27] In ihr wird die Grundzustandsenergie allein aus der Kenntnis der Elektronendichte bestimmt. Die im Energieausdruck vorkommenden Glieder sind zum Teil leicht aus der Dichte zu berechnen (die klassische Wechselwirkung der Ladungsverteilung) oder relativ gut zu approximieren (die Austausch- und die Korrelationsenergie). Dagegen hat sich gezeigt, daß man bei der Konstruktion der kinetischen Energie auf Schwierigkeiten stößt, wenn man das Pauli-Prinzip nicht explizit berücksichtigt. In der Dichtefunktionaltheorie von Kohn und Sham erscheint nicht die kinetische Energie aus Gleichung (1), sondern T_s , die kinetische Energie eines hypothetischen Systems mit derselben Dichte wie das exakte System, in dem aber die Teilchen wechselwirkungsfrei sind. Dies führt zu einer Vereinfachung, und die Grundzustandsfunktion ist (normalerweise) eine Slater-Determinante, d. h. die Orbitale in Gleichung (1) und (4) sind unbesetzt, einfach oder doppelt besetzt (d. h. $n_i = 0, 1$ bzw. 2).

Ignoriert man dagegen das Pauli-Prinzip, so läßt sich zeigen,^[28] daß nur ein Orbital φ_i von allen Elektronen besetzt wird, d. h. $\varphi_i = \sqrt{\rho(\vec{r})/N}$ (N = Elektronenzahl). Man kann also die Zunahme an kinetischer Energie durch Berücksichtigung des Pauli-Prinzips bestimmen [Gl. (9)]. Der Integrand liefert eine

$$\Delta T = \int \left[\frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \sum_i |\nabla \sqrt{\rho(\vec{r})/N}|^2 \right] d^3\vec{r} \quad (9)$$

lokale Größe, die, führt man dieselben Skalierungen wie für die ELF durch (Elektronengas, auf das Intervall (0,1)), genau dem Ausdruck für die ELF entspricht [Gl. (6) mit Hilfe von Gl. (3)–(5)]. Die Orbitale, die die exakte Dichte liefern und auch schon verwendet wurden, sind zwar nicht leicht aus der Elektronendichte zu erhalten, aber es gibt bereits mehrere Algorithmen und Programme, die das leisten (siehe z. B. Lit.^[29]).

Um die Rolle von Näherungen in ELF-Rechnungen zu untersuchen, wurden Dichten verwendet, die in sehr genauen Rechnungen für kleine Atome bestimmt worden sind (und sonst keine weiteren Informationen). Dies ergab ELF-Werte, die sich erfreulicherweise kaum von den Ergebnissen heute routinemäßig durchgeföhrter Hartree-Fock(HF)- oder Dichtefunktionalrechnungen unterscheiden.^[30] Man beobachtet auch, daß sogar sehr einfache Verfahren, wie die Extended-Hückel-Methode (EH-MO), oft die wesentlichen Züge der ELF bereits zeigen.^[17, 31, 32] Es gibt noch weitere Interpretationen der ELF, jedoch stützen sich alle auf das Pauli-Prinzip.

2. Grundlegende Studien zur chemischen Bindung

Schon in einer der ersten Publikationen über praktische Anwendungen der ELF wurde an einer größeren Zahl ganz unterschiedlicher chemischer Systeme exemplarisch gezeigt, daß diese Funktion in der Lage ist, gut verständliche Bilder der chemischen Bindung zu erzeugen.^[33] Inzwischen sind viele weitere chemische Systeme behandelt worden, und dabei hat sich dieser Befund erhärteten lassen: Die ELF liefert sehr aussagekräftige Muster der chemischen Bindung mit hohem visuellem Informationsgehalt und außerordentlichem Verständnispotential. In diesem Abschnitt wollen wir einige typische chemische Bindungsformen mit Hilfe der ELF analysieren. Dabei soll gezeigt werden, wie die ELF diese darstellt und welche Gemeinsamkeiten mit und Unterschiede zu hergebrachten Beschreibungen bestehen. Es wurde bereits gezeigt, daß die ELF, unabhängig davon mit welcher Methode die zugrundeliegende Elektronenstruktur berechnet wird, in den meisten Fällen qualitativ vergleichbare Bilder liefert (vgl. Abschnitt 1). Wir stellen deshalb hier Ergebnisse vor, die auf der Basis der relativ einfachen Extended-Hückel-Näherung^[34] oder mit dem ab-initio-Verfahren „linear muffin-tin orbital“ (LMTO)^[37] erhalten wurden.

Am Beispiel eines einzelnen Kryptonatoms sei gezeigt, wie sich die Schalenstruktur der Atome im ELF-Muster widerspiegelt. In Abbildung 1a ist nur die Elektronendichte für das freie Atom zu sehen, in Abbildung 1b ist dieses Punktmuster entsprechend den ELF-Werten eingefärbt. In solchen zweidimensionalen graphischen Darstellungen werden also gleichzeitig die Elektronendichte (als Punktdichte) und die ELF-Werte (als Farbskala einer Landkarte analog codiert) abgebildet. Hohe ELF-Werte (etwa 0.8 bis 1.0) erhalten die Farbe Weiß, über Braun und Gelb erfolgt der Abstieg zu mittleren ELF-Werten (ca. 0.5, grün). Blau und Violett bilden dann das untere Ende der Skala.^[40] Natürlich kann man die ELF auch in Form von Konturliniendiagrammen zweidimensional abbilden. In den dreidimensionalen Darstellungen werden Isoflächen für jeweils einen ausgewählten ELF-Wert gezeigt.

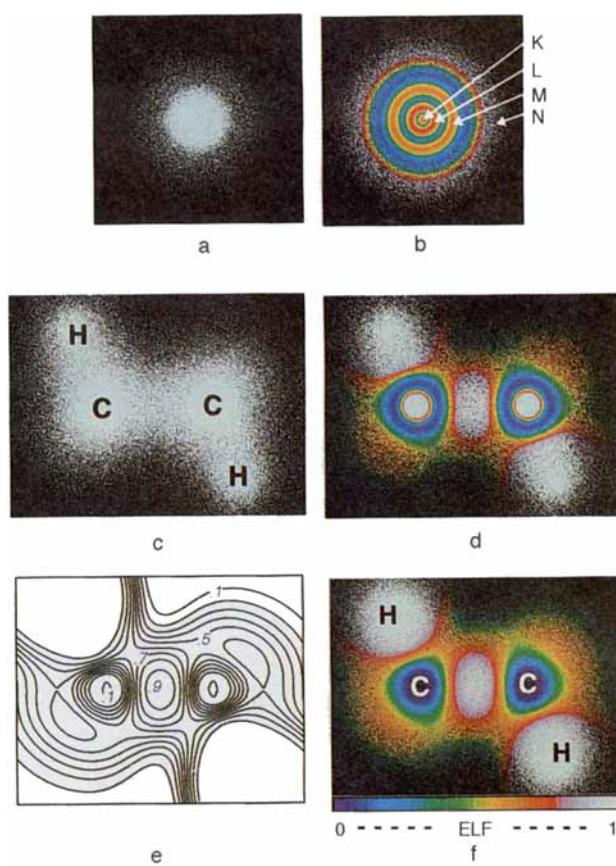


Abb. 1. Elektronendichtevertteilung auf einem Schnitt a) durch ein Kryptonatom, c) durch ein Ethanmolekül und deren Einfärbung (b bzw. d) gemäß den ELF-Werten basierend auf HF-Rechnungen. Die Farbskala für alle derartigen ELF-Darstellungen ist bei Abb. 1f angegeben. e) und f) Darstellung der Ethan-ELF aus einer EH-MO-Valenzelektronenrechnung mit Höhenlinien bzw. durch Einfärbung der Valenzelektronendichte.

Beim Kryptonatom erkennt man vier getrennte Lokalisierungsschalen und deren Kontraktion oder Kompaktheit. In der weiteren Diskussion werden wir uns nur noch auf die Bereiche konzentrieren, die man den Atomrümpfen insgesamt oder den Valenzelektronen zuordnen kann. In Abbildung 1d–f sind entsprechende ELF-Darstellungen für Schnitte durch Ethan längs der C-C-Verbindungsleitung aufgeführt. Die Elektronendichte ist bekanntermaßen schlecht strukturiert (Abb. 1c); die ELF-Darstellung hingegen zeigt alle wichtigen strukturchemischen Details klar und deutlich: Man erkennt die Rümpfe der C-Atome und die C-C- sowie die C-H-Bindungsbereiche. Letztere sind diffus und enthalten auch die H-Positionen. In der EH-Valenzelektronenrechnung (Abb. 1f) treten anstelle der C-Atomrümpfe Bereiche schwacher Lokalisierung auf. Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei Pseudopotentialrechnungen, bei denen man sich ebenfalls auf die quantenmechanische Behandlung der Valenzelektronen beschränkt, während die Wechselwirkungen mit der Rumpfelektronendichte durch effektive Potentiale ersetzt werden. In Abbildung 1e ist der Verlauf der ELF in Form eines Konturliniendiagrammes wiedergegeben.

In der Serie Ethan, Ethen, Ethin (Abb. 2) zeigen sich die Unterschiede zwischen kovalenter Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung ganz klar.^[41] Das gilt sowohl für die 2D-Schnitte in Abbildung 2a, c, e, g als auch für die 3D-Isoflächen in Abbildung 2b, d, f, h. Man muß aber an dieser Stelle darauf hinweisen,

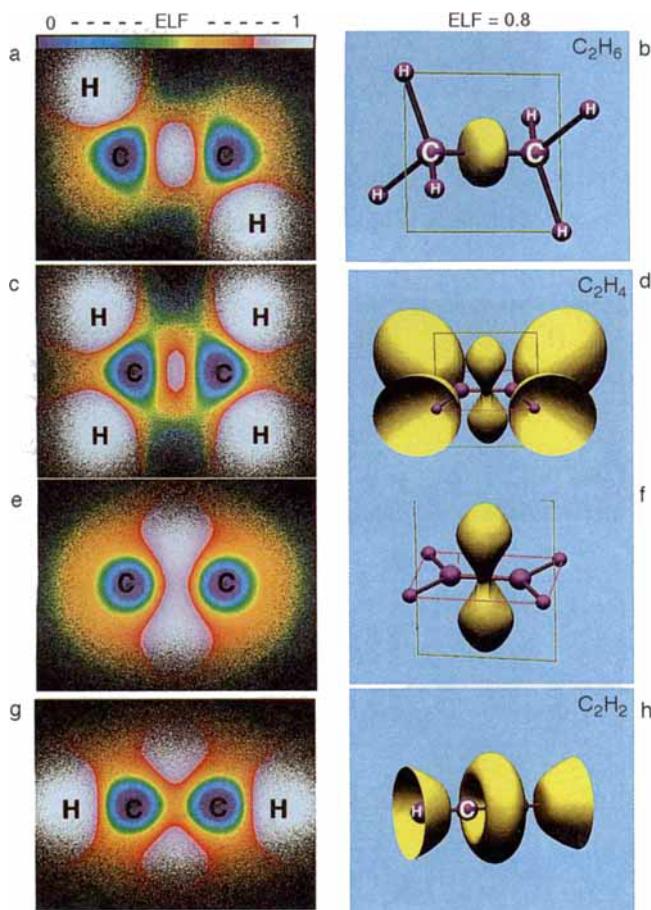


Abb. 2. Links: 2D-Schnitte (EH-MO-Rechnungen) durch die Moleküle a) Ethan, c), e) Ethen und g) Ethin. Rechts: 3D-Darstellungen der ELF-Isoflächen mit ELF = 0.8 von b) Ethan, d), f) Ethen und h) Ethin. Die Flächen um die Wasserstoffatome sind entweder nicht gezeigt oder nur angeschnitten.

sen, daß Zahl und Form der Lokalisierungsbereiche bei den 3D-Isoflächen stark von der Wahl des Isowertes abhängen. Als eine sinnvolle Standardisierung für die klassischen Valenzverbindungen erweist sich ein Isowert von 0.8; dieser entspricht der Grenzlinie weiß-orange in den 2D-Schnitten. In beiden Darstellungsarten zeigt sich beim Gang vom Alkan zum Alkin die zunehmende Einschnürung des σ -artigen Bereichs auf der C-C-Verbindungslinie. Die 3D-Darstellung von Ethin erweckt den Eindruck, als läge nur noch ein Lokalisierungstorus vor. Tatsächlich zeigen auch HF-Rechnungen unter Verwendung einer Doppelzetabasis und von Polarisationsfunktionen,^[30] daß dies im Prinzip richtig ist. Die höchste Elektronendichte im Bindungsbereich findet man bei beiden Verfahren auf der Kern-Kern-Verbindungslinie (Abb. 2g), die höchsten ELF-Werte dagegen außerhalb dieser Linie (Abb. 2f). Im Fall der EH-Rechnung wird ein stärker ausgeprägter Torus erhalten. Dieses Ergebnis schließt damit die beiden formal äquivalenten Beschreibungen von Doppelbindungen ein, wie sie Pauling bereits formuliert hat^[42] – die Bananen- oder gebogenen Bindungen und das σ - π -Bindungsmodell.

Bei elektronenreichereren Verbindungen sind die freien Elektronenpaare für die Strukturbildung sehr wichtig. Ihre strukturdirigierenden Einflüsse sind in den Regeln von Nyholm und Gillespie zusammengefaßt (VSEPR-Modell^[1]), die über viele Jahrzehnte mit großem Erfolg angewendet wurden, obwohl sie

gerade intuitiv hergeleitet und erst kürzlich Quantifizierungen versucht wurden.^[43]

In Abbildung 3 sind 3D-ELF-Isoflächen für PF_3 , SF_2 , ClF_2^- und ClF_3 dargestellt. Erwartungsgemäß entsprechen die geo-

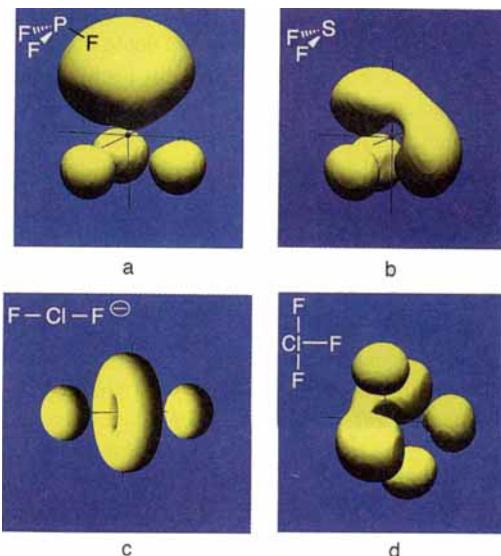


Abb. 3. 3D-Darstellungen der ELF-Isoflächen mit ELF = 0.8 von Molekülen mit unterschiedlich vielen freien Elektronenpaaren, basierend auf EH-MO-Rechnungen: a) PF_3 , b) SF_2 , c) ClF_2^- , d) ClF_3 . Die Lage der Fluorliganden (innerhalb der gelben ELF-Bereiche) ist aus den ebenfalls angegebenen Strukturformeln ersichtlich. Das Zentralatom befindet sich jeweils im Ursprung des eingezeichneten Koordinatensystems.

metrischen Verteilungen von freien und Bindungselektronenpaaren, d. h. Liganden, prinzipiell den VSEPR-Regeln: Ausgedehnte Bereiche freier Elektronenpaare und relativ kompakte, fast kugelförmige Lokalisierungen um die F-Liganden. Die genauere Analyse der letzteren zeigt eine Aufteilung in Bereiche der Element-F-Bindungen und solche der freien Elektronenpaare an den F-Zentren.^[17, 33] Sehr anschaulich ist die Kontraktion der freien Elektronenpaare von einem relativ ausgedehnten Bereich an P in PF_3 zu dem kompakten Torus an Cl in ClF_2^- zu erkennen.^[44] Auffällig ist die starke *anti*-Stellung der freien Elektronenpaare sowohl in SF_2 als auch in ClF_3 , die noch ausgeprägter ist, als man es nach dem VSEPR-Modell erwarten würde.

Interessant ist auch die topologische Ähnlichkeit zwischen Ethin (Abb. 2h) und ClF_2^- (Abb. 3c, siehe auch Lit.^[45]). Diese beiden Moleküle sind für den Chemiker deutlich unterschiedlich, auf der Basis des Attraktorbildes (vgl. Abschnitt 1) jedoch sind sie äquivalent. Mit anderen Worten, der Attraktor kann genauso gut bindend (C-C-Bindung) wie nichtbindend (um das Cl-Atom) sein. In diesem Sinn kann man schon für diese zwei einfachen Moleküle ein hierarchisches Verhältnis^[122] formulieren (siehe Abschnitt 7.2): Die Topologie der Attraktoren ist gleich, die darin verwirklichte chemische Struktur aber unterschiedlich komplex.

Neben den Elektronenräumen, also den Rümpfen, Bindungen und freien Elektronenpaaren, werden bei einfachen Molekülen auch die Wechselwirkungen dieser Räume untereinander durchaus sichtbar. In der Organischen Chemie nutzt man zu deren Verständnis qualitative Konzepte. Wir betrachten als Beispiel den Essigsäuremethylester $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (Abb. 4).^[44] Für

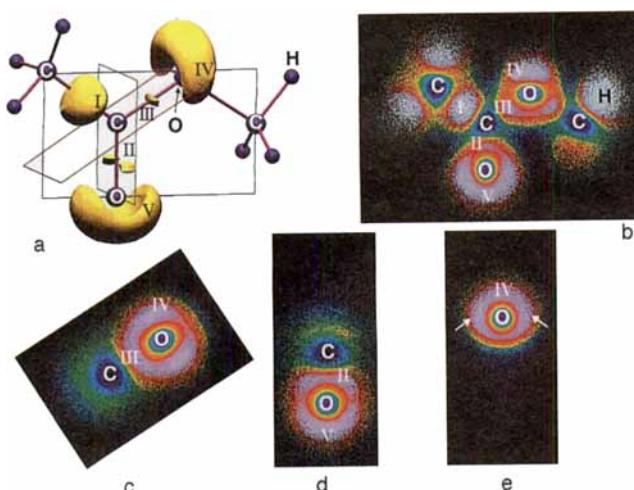


Abb. 4. a) 3D-Darstellung der Essigsäuremethylester-Isofläche mit $\text{ELF} = 0.85$ (EH-MO-Rechnungen). Die Bereiche um die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Für $\text{ELF} = 0.80$ sind die Bereiche der freien Elektronenpaare (IV und V) nicht mehr von den benachbarten C-O-Bindungsbereichen (III bzw. II) getrennt. b)–e) Durch unterschiedliche Ebenen gelegte Schnitte: b) durch die in (a) blau eingezeichnete Ebene; c) durch die in (a) rot eingezeichnete Ebene; d) durch die in (a) grün eingezeichnete Ebene; e) durch die Ebene parallel zu der in (d) dargestellten, die das Estersauerstoffatom enthält.

die dreidimensionale Darstellung der ELF der Grundzustandskonformation läßt sich eine Isofläche wählen, die durch große Lokalisierungsbereiche für die freien Elektronenpaare des Carbonyl- und des Estersauerstoffatoms gekennzeichnet ist. Außerdem fällt ein relativ ausgedehnter Bereich auf, der die C-C-Bindung einschließt (die C-H-Bindungen wurden in der Berechnung der ELF aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr berücksichtigt). Hingegen sind die Bereiche der C-O-Einfach- und -Doppelbindungen vergleichsweise stark kontrahiert, zeigen aber die bezüglich der Kern-Kern-Verbindungslinien erwarteten Verteilungen. Für mehrere Schnitte durch das Molekül wurden ELF-Darstellungen berechnet (Abb. 4b–e). Der Schnitt durch die C-O-Esterbindung senkrecht zur Molekülebene (Abb. 4c) zeigt eine Verbreiterung im Bindungsbereich, die mit einem Doppelbindungsanteil, wie er in Schema 1 A angegeben ist, in Einklang ist. Eine solche ELF-Analyse ist also auch hilfreich bei der Zuweisung von Resonanzformeln. Des weiteren erwartet man einen anomeren Effekt $n-\sigma^*$ zwischen dem freien Elektronenpaar am Carbonylsauerstoffatom und der σ -Bindung zum Estersauerstoffatom (Schema 1 B). Dies sollte zu einer Deformation der ELF-Verteilung um das Carbonylsauerstoffatom führen, was in der Tat auch beobachtet wird (Abb. 4b, asymmetrisches Zusammenfließen der Bereiche II und V). Eine $n-\sigma^*$ -Wechselwirkungen, wie sie in Schema 1 C angedeutet ist, wird dagegen durch die ELF nicht gestützt. Allerdings fällt ein Unterschied in den vergleichbaren Schnitten durch die beiden O-Atome (Abb. 4b Bereich V und Abb. 4e Bereich IV) auf. Am Estersauerstoffatom hat die ELF-Ver-

teilung eine leicht p-artige Charakteristik (zwei gegenüberliegende lokale Maxima im Bereich IV, die in Abb. 4e durch Pfeile markiert sind), was man durch eine Reduktion des s-Anteils der freien Elektronenpaare deuten könnte (vgl. Schema 1 C).

Andere Untersuchungen, z. B. an Carbosilanen, haben gezeigt, daß bei Systemen mit schwer verständlichen Bindungssituationen die Analyse der ELF einfache Abhilfe schaffen kann. So konnte am 1,3-Disilacyclobutan gezeigt werden,^[46] daß trotz des relativ kurzen Abstandes der zwei Si-Zentren keine, auch keine schwache Si-Si-Bindung vorliegt. Damit mußte und konnte eine andere Erklärung gefunden werden: Die Si-C-Bindungen treten in der ELF-Analyse klar als gebogene Bindungen hervor, und sie können auf elegante Weise als gekrümmte Bindung zwischen zwei verschiedenen großen Bausteinen erklärt werden, die lokal am Rumpf Tetraederwinkel einhalten. Aus dieser Beschreibung ergibt sich der relativ kurze Si-Si-Abstand als rein geometrische Folge der gekrümmten Si-C-Bindung.^[46] In ganz analoger Weise wurde schon von Pauling die Verkürzung der Bindung in C_2H_4 gegenüber der in C_2H_6 mit der Annahme gebogener Bindungen erklärt.^[42]

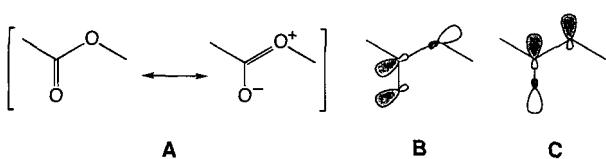
2.1. Kovalent versus ionisch

Die Einteilung chemischer Bindungen in überwiegend homöopolare und vornehmlich ionische hat sich als sehr nützlich für die Sprache und das Verständnis in der Chemie bewährt. Die ideal kovalente Bindung ist natürlich einfach über Element-Element-Bindungen definiert, streng genommen aber nur dann, wenn die beiden Bindungspartner eine genau gleiche Umgebung haben. Die ideal ionische Bindung mit vollständiger Ladungsübertragung gibt es dagegen nicht. Im allgemeinen Fall liegt fast immer ein Zwischenzustand, die polare Bindung, vor.^[47]

Die Definition der Wirkungsbereiche von ELF-Attraktoren ermöglicht nun aber eine neue Formulierung der Ionizität, bei der die Abgrenzung und die relative Wichtigkeit von kovalenten und ionischen Anteilen sehr viel einfacher wird.^[48] Zunächst kann ein qualitativer Eindruck dadurch gewonnen werden, daß die Form der Attraktoren analysiert wird: Sind diese mehr oder weniger kugelsymmetrisch um die Rümpfe verteilt, so liegt entweder eine überwiegend ionische oder eine van-der-Waals-Wechselwirkung vor. Je kovalenter die Bindung wird, um so mehr wandert der Attraktor zwischen den Zentren und liegt im ideal kovalenten Fall symmetrisch zwischen diesen.

Die Position des Attraktors zwischen den Zentren kann somit als quantitatives Maß für den Grad der Polarität einer Bindung genutzt werden.^[49] Solange der Attraktor noch auf der Verbindungslinie zwischen den Rümpfen liegt und vom Wirkungsbereich des Rumpfes über eine Trajektorie getrennt werden kann oder diesen noch nicht einhüllt, entspricht das der Situation, die man üblicherweise als polare Kovalenz bezeichnet. Ist der Attraktor aber nahe am Rumpfbereich eines der Atome und nicht mehr auf der Verbindungslinie, so kann eine ionische Formulierung herangezogen werden. Man muß allerdings berücksichtigen, daß auch dieses Vorgehen keine scharfe Trennung ermöglicht.

Die Kombination der Aufteilung der Elektronendichte nach Bader^[12] und der ELF in Wirkungsbereiche liefert aber auch



Schema 1. Zur Diskussion der Esterbindung.

auf eine zweite Art eine komplette quantitative Beschreibung der Bindung. Die effektiven Ladungen der Atome können über die Aufteilung der Dichte in atomare Wirkungsbereiche ermittelt werden, und der kovalente Bindungsanteil wird über die Zahl der Elektronen im gemeinsamen elektronischen Wirkungsbereich/Attraktor (Teilung der ELF) erhalten. Entsprechende Daten hierzu sind in Abschnitt 4.2 am Beispiel einiger intermetallischer Phasen aufgeführt.

2.2. Die ELF einfacher Kristallstrukturen

Häufig lassen sich Struktur und chemische Bindung mit wenigen ELF-Abbildungen beurteilen, wobei Serien von Strukturen miteinander optisch verglichen werden können. Auf diese Weise kann die Sprache der ELF „spielerisch“ gelernt werden, indem man einfach fragt: „Was wäre wenn ...?“. In Abbildung 5 ist die ELF für Schnitte durch die einfachen Strukturtypen kubisch primitive Packung und deren AB-Variante, die Steinsalzstruktur, sowie Diamantstruktur und deren AB-Variante, die Zinkblendestruktur, dargestellt. Im folgenden sind die jeweils hypothetischen Modifikationen in Anführungszeichen gesetzt.

In einer kubisch primitiven Anordnung wäre „Silicium“ rechteckig in einem metallischen Zustand verloren: Die Valenz-

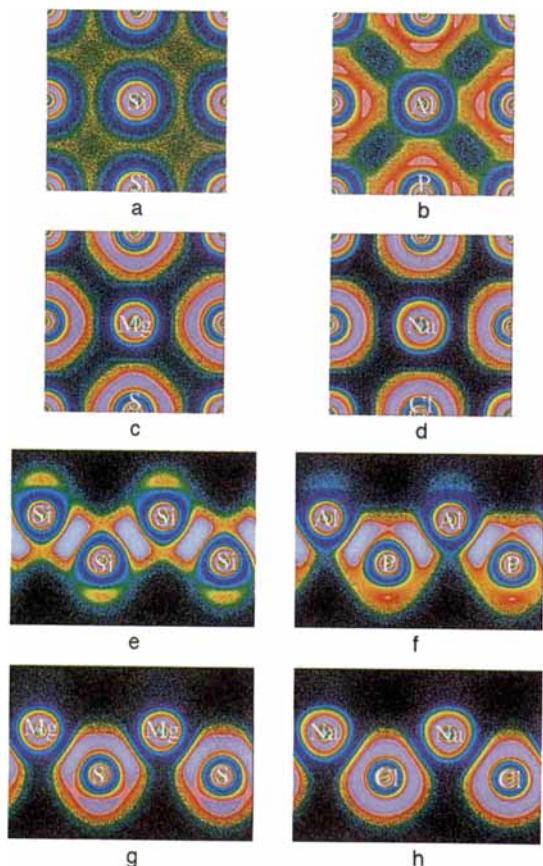


Abb. 5. ELF-Schnitte (basierend auf LMTO-Rechnungen) durch die (100)-Fläche a) einer hypothetischen kubisch primitiven Form von Silicium sowie b)–d) der Steinsalzstruktur von AlP, MgS und NaCl. Die zunehmende Konzentration von Bereichen hoher ELF auf kugelähnlichen Schalen um die Rümpfe ist gut zu verfolgen. e)–h) ELF-Schnitte durch existierende und hypothetische Modifikationen mit Diamantstruktur: Silicium, AlP mit bereits deutlicher polarer Bindung, MgS mit polarisierten S^{2-} -Ionen¹, NaCl mit ebenfalls noch deutlich polarisierten Anionen.

Elektronen sind fast vollkommen über den Bereich delokalisiert, den die Rümpfe noch frei lassen (Abb. 5a). Dabei ist die Lokalisierung nach der ELF-Skala mit $ELF \sim 0.7$ durchaus noch hoch gegenüber der im freien Elektronengas mit $ELF = 0.5$. Für ein entsprechendes „AlP“ liefert die ELF eine geradezu exemplarische polare Bindung, die keilförmig vom Al-Rumpf zum Phosphor hin anwächst und über dessen Rumpf mit fünf weiteren äquivalenten Lokalisierungsbereichen verschmilzt (Abb. 5b). Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich die einzelnen Lokalisierungsbereiche durch Pfade minimaler Funktionswerte (Orthogonaltrajektorien) trennen lassen, was für die Aufteilungen in Wirkungsbereiche und nachfolgende quantitative Auswertungen benutzt werden kann (Abschnitt 4.2).

Die ELF für MgS erscheint nun eher von der ionischen Art zu sein, auch wenn die weichen S^{2-} -Ionen polarisiert sind, was sich in der Verzerrung der Kugel- hin zu einer Oktaedersymmetrie zeigt (Abb. 5c). Bei NaCl schließlich findet man auch für das Anion einen Bereich hoher Lokalisierung, der nahezu kugelsymmetrisch ist (Abb. 5d). Führt man hier eine entsprechende Aufteilung der ELF durch, so erhält man keine Attraktoren mehr zwischen den Atompaaaren Na und Cl. Es tritt vielmehr eine Ausrichtung der Attraktoren auf, wie man sie auch auf der Basis der VSEPR- oder der Ligandenfeldtheorie erwarten würde.^[50] Die sechs Attraktoren um das Chloridion sind genau zwischen die Na-Nachbarn gerichtet. Es muß allerdings noch genauer untersucht werden, ob sich das Verschwinden der Attraktoren aus der interatomaren Verbindungsleitung zu einer scharfen Trennung von polar-kovalenter und ionischer Bindung eignet, weil auch sehr polare π - oder δ -Wechselwirkungen zu ähnlichen Effekten führen können.

Wie Abbildung 5 gut zu entnehmen ist, nimmt mit zunehmender Lokalisierung in der Nähe bestimmter Attraktoren die Lokalisierung in den interstitiellen Bereichen ab. Gegenüber dem freien Elektronengas, dessen Dichte durch die ELF völlig einheitlich grün eingefärbt wird (vgl. Abschnitt 1), findet natürlich in jeder Struktur eine mehr oder weniger starke Lokalisierung der Elektronen statt; in der kubisch primitiven Packung ist bei gleichen Atomsorten (Abb. 5a) die Nähe zum Elektronengas noch am deutlichsten. An Verbindungen mit unterschiedlicher Valenzelektronenzahl in der fcc-Struktur konnte schon früher von Savin gezeigt werden, daß damit auch deutlich unterschiedliche Lokalisierungen einhergehen. Während bei Calcium (2 e pro Atom) Lokalisierungsbereiche in den Oktaederlücken auftreten, befinden sich die Bereiche höchster Lokalisierung bei Aluminium (3 e pro Atom) immer zwischen zwei Al-Atomen^[51] (siehe Abb. 12o). Im Mittel ist die Lokalisierung bei Silicium im Bindungsbereich noch höher, aber die Verteilung ist interessanterweise deutlich weniger strukturiert als bei Aluminium.

In der Diamantstruktur (Abb. 5e–h) treten in allen Fällen nur lokalisierte Bereiche auf. Wieder verschiebt sich in der Serie das Maximum der Lokalisierung entlang der Kern-Kern-Verbindungsleitung schrittweise in Richtung auf das elektronegativere Atom. Die Lage dieses Maximums der ELF kann als Maß für die Polarität der Bindung verwendet werden. Selbst bei „NaCl“ aber findet man noch eine erhebliche Abweichung der Anionen von der Kugelsymmetrie (Abb. 5h). Man hat beim Betrachten der Bilder das Gefühl, daß AlP noch überwiegend kovalent ist, „MgS“ und „NaCl“ hingegen ionisch sind, weil sich bei diesen die Lokalisierung um die Anionen zunehmend

sphärischer verteilt. Bei „NaCl“ ist der Eindruck eines stark polarisierten Ions dominant. Bei den beiden ersten Strukturen kann man optisch deutlich zwischen den einzelnen Bereichen mit hohen ELF-Werten unterscheiden, bei den ionischeren ist das nur schwer oder gar nicht möglich. Der unmittelbare Eindruck, den man aus diesen Darstellungen der ELF gewinnt, entspricht gerade der chemischen Intuition.

Ähnliche ELF-Untersuchungen für die Reihe der Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn in der Diamantstruktur zeigen ebenfalls interessante Trends mit einer Abschwächung der Lokalisierung in der Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung, wobei die Lokalisierung im interstiellen Bereich stetig zunimmt.^[26] Der Vergleich von α - und β -Zinn belegt ganz klar, daß in der β -Zinnstruktur in allen Bindungsbezirken eine deutlich niedrigere Lokalisierung auftritt als in der Diamantmodifikation.^[26]

2.3. Bindungen zwischen Metallatomen

Der metallischen Bindung begegnen wir immer noch wie einem Außerirdischen: mit Mißtrauen, Unverständnis, aber auch einem gewissen Respekt. Was sich eigentlich hinter diesem Begriff verbirgt, ist vielschichtig und variantenreich, und wir werden darauf noch in Abschnitt 4 näher eingehen. Zunächst wollen wir die kleinsten Einheiten, bei denen eine Bindung zwischen Metallatomen möglich ist, – zweikernige Cluster – am Beispiel der drei Gruppen $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{W}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ und $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ betrachten^[17] und fragen: Werden Bindungen zwischen Übergangsmetallen in ihren Details genauso gut aufgelöst wie die zwischen Hauptgruppenelementen?

Nach der 18-Elektronen-Regel sollten die ersten zwei Cluster eine bzw. zwei Metall-Metall-Bindungen haben, der letzte wegen der am Mo verbleibenden Elektronen vier. In Abbildung 6a–c sind die Strukturen der Cluster mit den zugehörigen 3D-ELF-Isoflächen aus EH-Rechnungen dargestellt. Bei $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ findet man erwartungsgemäß eine nahezu rotationssymmetrische Lokalisierung zwischen den Metallzentren, die, verglichen mit den Lokalisierungsbereichen an den CO-Liganden, relativ klein ist (Abb. 6a). Das gilt auch für die zwei anderen Cluster: Obwohl 5d- bzw. 4d-Zustände zur Bindung beitragen, sind die entsprechenden Lokalisierungsbereiche sehr kompakt. Diese Beobachtung wird generell bei der Behandlung von Systemen mit Übergangsmetallen gemacht. In der Regel sind Bereiche der ELF mit hohem Anteil an d-Zuständen eher klein, und zwar sowohl bezüglich der ELF-Werte als auch hinsichtlich des Volumens.

Im Falle von $\text{H}_2[\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ ist bei der deprotonierten Form $[\text{W}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ tatsächlich eine π -artige Verteilung zwischen den Metallzentren zu sehen (Abb. 6b). Natürlich ist die Doppelbindung im vorliegenden Fall nur deshalb so ausgerichtet, weil die Anordnung der CO-Liganden die Entartung der zwei möglichen π -Zustände aufhebt. Die beiden möglichen Formulierungen $2\text{H}^+ + [\text{CO}]_4\text{W}=\text{W}(\text{CO})_4]^{4-}$ und $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu_2\text{-H})_2\text{W}(\text{CO})_4]^{2-}$ zeigen wiederum die hierarchische Beziehung, die sich an einem ELF-Attraktor bilden kann: Der Attraktor kann Elektronen, aber auch Atome und Ionen oder mehrkernige Gruppen beherbergen, ohne daß sich die Topologie des Gesamtsystems verändern muß.

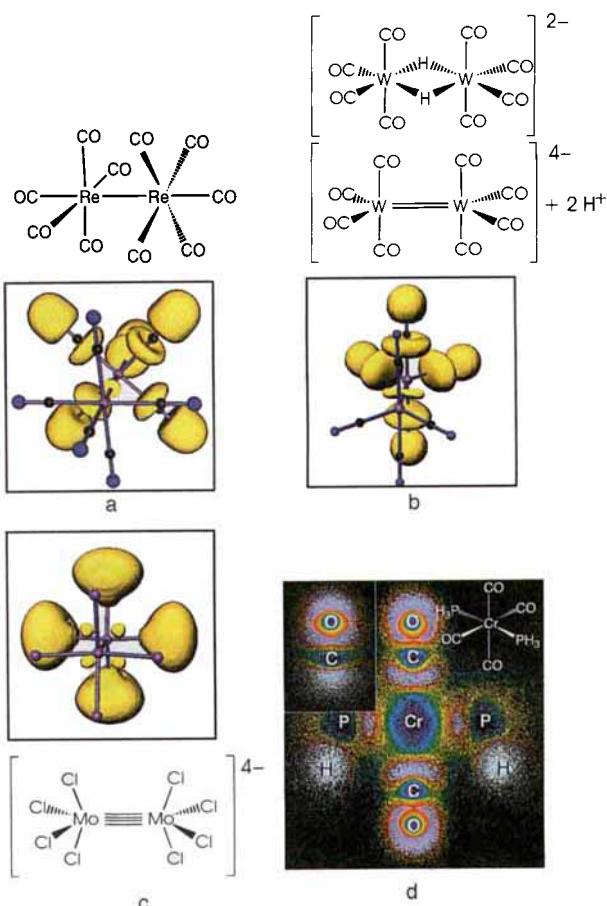


Abb. 6. 3D-Darstellung der Isofläche mit $\text{ELF} = 0.80$ von Molekülen mit a) Metall-Metall-Einfach-, b) -Doppel- und c) -Vierfachbindung (EH-MO-Rechnungen). d) 2D-Schnitt durch eine Ebene in $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ sowie als Einschub 2D-Schnitt durch ein freies (nicht komplexgebundenes) Kohlenmonoxidmolekül.

Die ELF von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ zeigt vier Lokalisierungsbereiche um die M-M-Verbindungsleitung, die man auch als vier gebogene Bindungen verstehen kann (Abb. 6c). Berücksichtigt man, daß die Punktgruppe D_{4h} lediglich eine zweifache Entartung zuläßt, gerät man in eine prinzipielle Schwierigkeit, die auch schon bei der MO-Beschreibung von Methan auftritt. Das Problem liegt letztlich darin begründet, daß wir kein „natürliches Gefühl“ für symmetriebedingte Entartungen haben: Der Chemiestudent wundert sich zunächst über die seltsamen Zerlegungen der Kugelsymmetrie in ein s-, drei p-, fünf d-, sieben f-Orbitale etc., verinnerlicht sie aber schnell. Offen bleibt, ob $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ auch „glaubt“, daß seine Elektronenstruktur auf irreduzible Darstellungen zurückzuführen sei. Es ist festzuhalten, daß die ELF stets ein Bild liefert, das der Gesamtsymmetrie der jeweiligen Gruppe entspricht. Diese Eigenschaft erinnert an die Symmetrieadaptierten Hybridorbitale der VB-Theorie, jedoch muß betont werden, daß die ELF im Gegensatz zu diesen stets eindeutig ist.

Schließlich ist auch die ELF an den Liganden erwähnenswert. Der Vergleich der CO-Gruppen in Abbildung 6a, b zeigt einen ausgedehnten Bereich um das Sauerstoffatom, der die polare C-O-Dreifachbindung und das freie Elektronenpaar einschließt. Bei $(\text{H}^+)_2[\text{W}_2(\text{CO})_8]^{4-}$ ist dieser kleiner und runder, während der Bereich zwischen W- und C-Atomen ausgedehnter ist. In Abbildung 6d sind Schnitte durch die ELF eines isolierten CO-Moleküls und des oktaedrischen Komplexes $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$

dargestellt. Der Vergleich von freiem und gebundenem CO zeigt deutliche Verschiebungen der Lokalisierungsbereiche. Dabei werden die Unterschiede zwischen starker CO-Cr- und normaler Donor-P-Cr-Bindung direkt sichtbar. Ähnliche Befunde beschrieb kürzlich Kaupp bei der Analyse zweikerniger Carbonylcluster mit endständigen und verbrückenden CO-Liganden.^[52]

Um diesen Befund weiter zu erhärten, haben wir EH-Rechnungen für die Serie freies CO, $[\text{CO}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $[\text{CO}-\text{Cr}(\text{CO})(\text{PH}_3)_4]$ durchgeführt (Abb. 7^[53]). Zunächst erwartet man einen deutlichen Effekt durch die Bindung des CO-Moleküls an Chrom, was der Vergleich von Abbildung 7 links und Mitte sehr deutlich zeigt. Während in $[\text{CO}-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ der

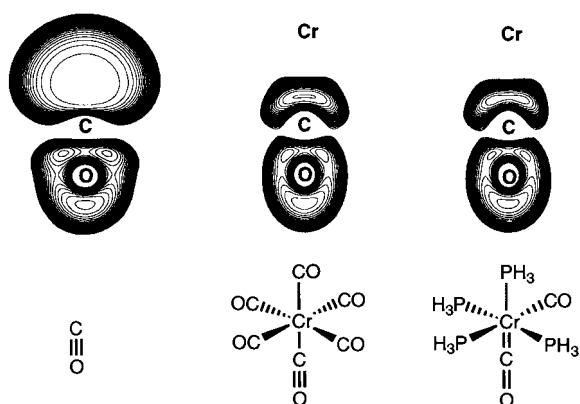


Abb. 7. Höhenliniendarstellungen der ELF (basiert auf EH-MO-Rechnungen) von 2D-Schnitten durch ein freies CO-Molekül (links), ein komplexiertes CO-Molekül in $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (Mitte) und eines in *cis*- $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4]$ (rechts) sowie die entsprechenden Valenzstrichformeln.

Attraktor auf der Cr-C-Bindungsachse liegt (Mitte), findet man in $[\text{CO}-\text{Cr}(\text{CO})(\text{PH}_3)_4]$ einen Torus um diese (rechts), was auf das Vorliegen von π -Bindungsanteilen hindeutet. Die Metall-Ligand-Rückbindung ist im ersten Fall noch relativ schwach, weil das Cr-Zentrum sie auf sechs Liganden gleichmäßig verteilen muß und daher der σ -Charakter dominiert. Diese Beispiele zeigen, daß die ELF ebenso wie bei organischen Molekülen (vgl. Abschnitt 2, Abb. 4) auch bei Komplexen schwache Effekte, hier Änderungen im Rückbindungsverhalten, direkt sichtbar macht.

2.4. Cluster, Mehrzentrenbindungen und duales Prinzip

Die Borane, Carborane und auch die nackten Cluster, insbesondere die der schwereren Elemente der Gruppe 14, bilden deltaedrische Cluster, die mit den Wade-Regeln gut verstanden werden.^[54] Hierbei werden terminale freie Elektronenpaare und terminale Bindungen am Cluster als Ein- bzw. Zweizentrenzustände von den Gerüstzuständen abgetrennt. Die Gerüstbindungen können zwar formal als lokale Dreizentren-Wechselwirkungen im Sinne geschlossener Dreizentrenbindungen^[55] beschrieben werden, jedoch führt das zu Problemen, weil es in *closos*-Deltaedern in der Regel mehr Dreiecke als besetzte Gerüstzustände gibt. Hier liegt gewissermaßen eine inverse Problematik zu der vor, die bei den Mehrfachbindungen in Abschnitt 2.3 diskutiert und auch schon bei Benzol (vgl. Ab-

schnitt 1) angesprochen wurde. Es ergibt sich ein Zwang zur Formulierung mesomerer Grenzstrukturen – Formulierungen, die mit dem Phänomen der Delokalisierung (zumindest in der hergebrachten Vorstellung) einen Kompromiß suchen.

Welche Bilder liefert nun die ELF zu Gerüstelektronen und Gerüst-Ligand-Wechselwirkungen, und wie ändern sich die ELF-Verteilungen mit der Zahl der Gerüstelektronen?

Die ersten ELF-Untersuchungen an Boroclustern ergaben bereits eine ausgeprägte Dualität zwischen Polyedergerüst und Lokalisierungsbereichen. Letztere bilden beim tetraedrischen B_4H_4 das dazu duale Tetraeder, beim oktaedrischen $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ – einen Würfel und beim ikosaedrischen $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ein Pentagondodekaeder.^[31] Erst kürzlich wurden experimentelle und darauf aufbauende theoretische Untersuchungen an B_9X_9 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durchgeführt, die diese Befunde weiter stützen.^[56]

In Abbildung 8c ist die ELF eines $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ -Clusters gezeigt.^[17] Die Lokalisierungsbereiche über den Flächen sind deutlich zu erkennen, aber zugleich tritt auch eine merkliche Lokalisierung über den Kanten des Borpolyeders auf. Ein systematisches Studium der ELF in Abhängigkeit von der Zahl der Gerüstelektronen, n_G , zeigt Lokalisierungsbereiche, die nahezu kugelförmig ($n_G = 2$, Abb. 8a), über Flächen konzentriert ($n_G = 8$, Abb. 8b), über Flächen und Kanten ($n_G = 14$, Abb. 8c, Wadesche Gerüstelektronenzahl) und schließlich nur noch über die Kanten ($n_G = 20$, Abb. 8d) verteilt sind. Bei Hauptgruppenelement-Clustern entsprechen 20 Elektronen schon einer stark antibindenden Situation. Bei Metallzentren mit d-Zuständen sind aber bis zu 12 Orbitale zu besetzen, bevor antibindende erreicht werden. Repräsentant für die letztgenannte Situation ist die Gruppe $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ mit 24 Gerüstelektronen, die in MoCl_2 vorliegt^[63]. Für solche Systeme sind variable Gerüstelektronenzahlen zwischen 19 und 24 experimentell belegt.^[57]

Auf die Dualitätsbeziehung wurde auch bei Carbonylmetallclustern^[52] und bei Clustern in intermetallischen Phasen hingewiesen.^[58] Das gilt allerdings wiederum nur für bestimmte Gerüstelektronenzahlen, bei Hauptgruppenelementclustern in der Regel solchen, die nahe denen sind, die von den Wade-Regeln gefordert werden.

Für die oktaedrischen Cluster unterschiedlicher Valenzelektronenzahl von Abbildung 8a–d gibt es konkrete Beispiele, auch wenn nicht in allen Fällen isolierte, sondern zum Teil kondensierte Polyeder vorliegen. Für den Cluster mit zwei Gerüstelektronen (Abb. 8a) läßt sich die oktaedrische Li_6C -Gruppe anführen, für die ein komplett symmetrischer, lithiumzentrierter Gerüstzustand berechnet wurde.^[59] Der 8e-Fall (Abb. 8b) wurde unseres Wissens bisher noch bei keiner Verbindung beobachtet. Hier ist die Dualität zwischen Gerüststruktur und ELF am deutlichsten ausgeprägt. Mit 14 Elektronen (Abb. 8c) ist beim Oktaeder die Wadesche Elektronenzahl erreicht und mit 15 und 16 Elektronen die Situation von $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{3+}$ bzw. $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{2+}$, die beide lange bekannt sind. Ihre ELF weist etwa gleich starke Lokalisierungsbereiche über Flächen und Kanten des Polyeders auf wie die des Wade-Systems, jedoch mit leichter Betonung über den Flächen. Das 20e-System mit ganz ausgeprägt über den Kanten des Polyeders konzentrierten Bereichen hoher Lokalisierung (Abb. 8d) ist durch Cluster mit Gerüstelektronenzahlen von 19 bis 24 – Nb_6I_{11} , $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$,^[60, 61] die Chevrel-Phasen^[62] und $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ – realisiert. Die Lokalisierungsbereiche in $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ und $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}]^{8-}$ mit 14 und in $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ mit

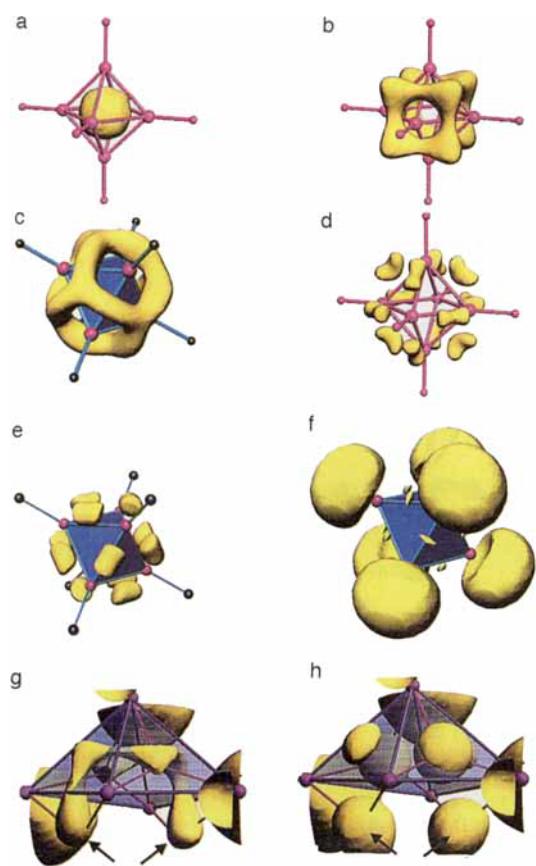


Abb. 8. 3D-Darstellungen der Isosflächen mit $\text{ELF} = 0.80$ von Clustermolekülen (EH-MO-Rechnungen). a)–d) Oktaedrische Cluster mit unterschiedlicher Zahl an Gerüstelektronen, jeweils berechnet mit den Parametern für $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Für Einzelheiten siehe Text. e) und f) $[\text{Sn}_6\text{H}_6]^{4-}$ und das entsprechende hypothetische Übergangsmetall-freie Ion $[\text{Sn}_6]^{2-}$ zusammen mit der Struktur der Zr_5 -Einheit. Die Cl - und PMe_3 -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Pfeile markieren die Positionen der überbrückenden Wasserstoffatome. Neben den kugelförmigen Lokalisierungsbereichen der vier Wasserstoffatome sind in (h) zwei weitere, kleinere Bereiche über den nicht besetzten Dreiecksflächen zu erkennen. Die ELF-Isosflächen des isoelektronischen, formal vierfach deprotonierten Clusters in (g) sind sehr ähnlich: vier nahezu gleiche Bereiche über den Dreiecksflächen und zwei sehr ausgeprägte über der offenen Fläche des Clusters. Für Einzelheiten siehe Text.

16 Gerüstelektronen haben nahezu die gleiche Form, aber sie sind relativ zu den Gerüstatomen unterschiedlich angeordnet: Bei der Borverbindung befinden sie sich außerhalb und bei den beiden anderen innerhalb des Polyeders.^[53, 67] Hierfür können als Gründe angeführt werden: erstens die unterschiedliche Größe der Polyeder oder das Verhältnis von Orbitalausdehnung zu Kantenlänge und zweitens die unterschiedlichen Wechselwirkungen und Repulsionen zwischen Liganden und Gerüstelektronen.

Eine ganze Reihe von Beispielen mit unterschiedlicher Valenzelektronenzahl existiert auch für tetraedrische Cluster. So haben $[\text{Au}(\text{PR}_3)_4]^{2+}$ ^[64, 65] und Li_4^{2+} ^[66] zwei, B_4Cl_4 acht und C_4R_4 , Si_4^{2-} sowie P_4 zwölf Gerüstelektronen. Entsprechend sieht man in der ELF eine kugelähnliche Verteilung, vier Lokalisierungsbereiche über den Flächen bzw. sechs über den Kanten,^[17] die im Sinne gebogener Bindungen über den Polyederkanten interpretiert werden können.^[46, 68, 69] Wie schon bei den zweikernigen Metallkomplexen (Abschnitt 2.3) fällt auch hier die Verteilung von Liganden und Lokalisierungsbereichen des

Gerüsts auf: Sind die Liganden elektronenreiche Oktettysteme, weichen sich Liganden und Lokalisierungsbereiche stets aus. Hier kommt so etwas wie eine höhere hierarchische Stufe der einfachen Ligandenfeldtheorie zum Vorschein. Die Form und die Zahl der Attraktoren der ELF wird eben nicht nur von der Art der besetzten Gerüstzustände bestimmt, sondern auch von der Art der Liganden und von ihrer Verteilung. So sollte es möglich sein, viele der bei einkernigen Metallkomplexen gut verstandenen Effekte wie Jahn-Teller-Verzerrung und Ligandenfeld-induzierte Veränderungen sinngemäß auf topologisch verwandte größere Systeme, also auf eine hierarchisch höhere Stufe, zu übertragen. Von Simon wurde dies bereits vor einigen Jahren für die M_6 -Cluster $[\text{M}_6\text{X}_8]$ und $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ ausgeführt.^[57] Gerade die ELF sollte besonders gut geeignet sein, solche Effekte im Realraum zu verfolgen.

In Abbildung 8e und f sind die ELF des Clusters $[\text{Sn}_6\text{H}_6]^{4+}$ als Modell für den kürzlich beschriebenen Cluster $[\text{Sn}_6(\text{Cr}(\text{CO})_5)_6]^{2-}$ und des bisher unbekannten nackten Clusters $[\text{Sn}_6]^{2-}$ einander gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, daß elektrophile Liganden an die Clusterspitzen binden (Abb. 8f). Weitere Liganden sollten sich in Richtung der Lokalisierungsbereiche des Gerüsts nähern (Abb. 8e). Befinden sich Liganden auf den Ecken und Kanten, so findet man Lokalisierungsbereiche auf den Flächen. Auch hierfür gibt es gute Beispiele. So besetzen die H-Atome in $[\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7]$ sieben der acht Flächen des Oktaeders in statistischer Weise und können vermutlich über die Lokalisierungsbereiche auf den Flächenmitteln (vgl. Abb. 8d) leicht tautomerisieren, wobei sie wie von einer „Oberleitung“ entlang der Lokalisierungsbereiche geführt würden.^[31] Beim Anion B_6H_7^- gibt es experimentelle und theoretische Untersuchungen, die ein solches Verhalten ebenfalls belegen.^[70, 71] Nach quantenmechanischen Rechnungen sind die zwei H-Atome in $\text{H}_2\text{B}_9\text{Br}_9$ in *anti*-Konformation auf zwei Flächen des B_9 -Polyeders verteilt.^[56]

Protonen, die auf Clusteroberflächen gebunden sind, führen immer wieder zu Problemen bei der Strukturbestimmung, wie auch das folgende Beispiel zeigt. Eine Verbindung mit oktaedrischen Zr_6 -Clustern wurde als $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PR}_3)_4]$ publiziert^[72] und einige Zeit später in $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PR}_3)_4\text{H}_4]$ korrigiert.^[73] In der Verbindung $[\text{Zr}_5\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_3)_5\text{H}_4]$ mit einem quadratisch-pyramidalen Zr_5 -Gerüst konnten die Wasserstoffpositionen kristallographisch ermittelt werden.^[74] Zwei Wasserstoffatome liegen in gegenüberliegenden Dreiecksflächen der Zr_5 -Pyramide, und zwei überbrücken gegenüberliegende Kanten der offenen quadratischen Fläche. Während die Wasserstoffatome in den Dreiecksflächen aus Gründen der Symmetrie in oder über deren Zentrum liegen müssen, gibt es für ihre Position über den Kanten mehrere Möglichkeiten. Eine ELF-Analyse des vierfach deprotonierten Clusters $[\text{Zr}_5\text{Cl}_{12}(\text{PR}_3)_5]^{4-}$ ergab vier lokale Maxima in den Dreiecksflächen und wegen der leicht unsymmetrischen Verteilung der Chlor- und Phosphanliganden zwei stark ausgeprägte Lokalisierungsbereiche, deren Zentren genau die Positionen angeben, an denen die überbrückenden Wasserstoffatome auch kristallographisch bestimmt wurden (vgl. Abb. 8g und h);^[53] d. h. die Lokalisierungsbereiche werden unabhängig von den in der Rechnung berücksichtigten Basisfunktionen der Wasserstoffatome – allein durch die elektronische Struktur des Clustergerüsts und der übrigen Liganden – festgelegt. Mehr über diese Fähigkeit zu Voraussagen ist in Abschnitt 6 ausgeführt.

3. Zintl-Phasen und Halbleiterverbindungen

In den Halbleiterverbindungen M_aX_b aus Metallen M und Halbmetallen X finden zwei grundlegende chemische Substanzklassen – Metalle und Isolatoren – ihre Symbiose. Dabei dominiert in der Regel die zweite Komponente, was sich in einer Elektronenstruktur widerspiegelt, die durchweg mit lokalisierten Elektronenzuständen beschrieben werden kann. Der größte Teil dieser enorm variantenreichen Verbindungsgruppe befolgt in der Tat die $(8 - N)$ -Regel, d.h. es treten nur Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen und freie Elektronenpaare als mögliche Zustände für die Valenzelektronen auf. Damit kann die Elektronenstruktur qualitativ direkt aus der Topologie abgelesen werden. In der Regel kann das Verknüpfungsmuster der Halbmetallatome X zu oligo- oder polymeren Zintl-Anionen $(X_m)^{n-}$ ebenso problemlos verstanden werden wie die Koordination dieser durch die Kationen M^{n+} , die die freien Elektronenpaare an den X-Atomen bestmöglich nach elektrostatischen Gesichtspunkten umgeben.

Das Verknüpfungsmuster der Zintl-Anionen ist eine strukturelle Lösung für die mittlere Bindigkeit der X-Atome, die sich aus der mittleren Valenzelektronenzahl an X über die $(8 - N)$ -Regel ergibt; Bindungen und freie Elektronenpaare sind sp^3 -, sp^2 - oder sp -Hybrid-artig um die einzelnen X-Atome angeordnet, wobei entsprechend den Nyholm-Gillespie-Regeln mehr oder weniger starke Abweichungen von den Idealwinkeln auftreten können. Interessant werden Feinheiten der Elektronenstruktur und genaue Kenntnis der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen erst, wenn mehrere strukturelle Möglichkeiten für ein und dieselbe Stöchiometrie- oder Valenzelektronenzahlvorgabe möglich sind. Dann können z. B. lokale Verteilungen, Diffusität oder Kompaktheit, Polarisierbarkeit und Gesamtausdehnung lokaler Elektronenbereiche wichtig werden. Gerade die letzteren Größen können dreidimensional, und zwar qualitativ und quantitativ, mit der ELF analysiert werden.

3.1. Freie Elektronenpaare in Zintl-Phasen

Die Kristallstrukturen von $Ca_{14}Si_{19}$ ($Ca_3Si_{4.071}$) und Ca_3Si_4 unterscheiden sich wesentlich voneinander, obwohl die beiden Verbindungen fast dieselbe Konstitution haben und bei etwa 1210 K unter thermodynamischen Bedingungen ineinander überführt werden können.^[75] Es handelt sich somit nicht um eine Phasenumwandlung, sondern um eine peritektische Umwandlung der Tieftemperatur(TT)-Phase Ca_3Si_4 in die Hochtemperatur(HT)-Verbindung $Ca_{14}Si_{19}$.

Beide Verbindungen enthalten die bicyclische Einheit Si_9 (Abb. 9a), die in $Ca_{14}Si_{19}$ als sechsfach verknüpfte Baueinheit $R_6[Si_9^{14-}]$ und in Ca_3Si_4 als dreifach verknüpfte Baueinheit $R_3[Si_9^{17-}]$ auftritt. Es scheint dabei so zu sein, daß bei tiefen Temperaturen mehr Ladungen in einzelnen Regionen akkumuliert werden können als bei höheren, mit anderen Worten: Die Verteilung von Ladungen und Bindungen im Raum wird mit steigender Temperatur gleichmäßiger. Die mittleren Ca-Si-Abstände sind aber mit 3.18 und 3.19 Å für die TT- bzw. HT-Phase kaum unterscheidbar, was damit zusammenzuhängen scheint, daß die mittleren Formalladungen nahezu gleich sind. Neben

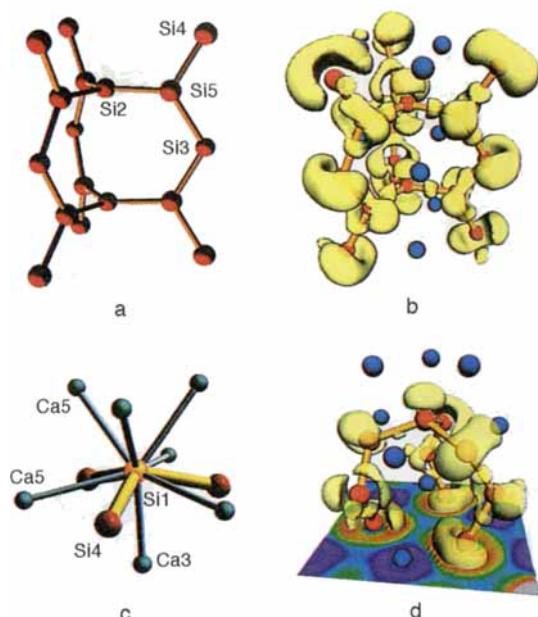


Abb. 9. a) und b) Bicyclische Einheit in $Ca_{14}Si_{19}$, mit planaren Kettenstücken Si_3-Si_4 und planar dreifach koordinierten Si-Atomen (Si_2, Si_5) sowie zugehörige 3D-Isosfläche (ELF = 0.80, basierend auf LMTO-Rechnungen) mit sehr großen Attraktorbereichen (gelb) für die freien Elektronenpaare an den zweibindigen Si-Zentren und p-arter Charakteristik an den dreibindigen. c) Abgewinkelte Kappe $Si_1(Si_4)_3$ in Ca_3Si_4 . Die Ca-Koordination ändert sich gegenüber der in (b) leicht bei den Positionen Ca5 und deutlich bei der Position Ca3; Ca3 besetzt jetzt die Mitte der Si-Anordnung. d) 3D-ELF-Isosfläche eines größeren Ausschnitts um die in (c) wiedergegebene Einheit mit einer ähnlichen charakteristischen Verteilung großer freier Elektronenpaarbereiche wie in (b). Für Einzelheiten siehe Text.

den Verknüpfungen in den Si-Gerüsten unterscheiden sich aber auch die Lagen der Ca-Atome insgesamt und bezüglich der freien Elektronenpaare kaum.

Hier konnte die ELF bisher wenig zum Verständnis der Topologie beitragen. Was die ELF aber ganz deutlich zeigt, sind enorm ausgedehnte freie Elektronenpaare an den zweibindigen Si-Atomen, die hufeisenförmig den großen Raumbereich ausfüllen, der von den zwei Bindungsnachbarn nicht beansprucht wird (Abb. 9b). Die gegenseitige Lage von Nachbarn und Lokalisierungsbereich belegt eine relativ gute Packung aller Attraktorbereiche, seien es Atomrümpe, Bindungselektronen oder freie Elektronenpaare. Am zentralen, trigonal-planar umgebenen Si_2 -Atom dagegen hat das freie Elektronenpaar eindeutig p-Charakter. Dies gilt auch für die anderen dreibindigen Si-Atome vom Typ Si_5 , wobei die Lokalisierungsbereiche der drei Bindungen und des freien Elektronenpaares nicht mehr völlig separiert sind (vgl. Abb. 9b und d). Das gegenseitige Ausweichen der großen Lokalisierungsbereiche der freien Elektronenpaare entlang der $Si_3-Si_5-Si_4$ -Kette ist in Abbildung 9b sehr schön zu sehen. Des weiteren fällt auf, daß die freien Elektronenpaare nicht direkt auf die Ca-Kationen (blaue Kugeln) im inneren Bereich des Fragments weisen. Das leichte Abwinkeln am dreibindigen Si_1 -Atom in Abbildung 9c wird von einem sofortigen räumlichen Wechsel des freien Elektronenpaares begleitet, das nun sp^3 -Charakteristik zeigt (Abb. 9d). Damit steht dieses für die Koordination von Ca3 nicht mehr zur Verfügung. Ca3 wiederum polarisiert die drei auf gleicher Höhe liegenden zweibindigen Si-Atome so, daß ihre Lokalisierungsbereiche der freien Elektronenpaare von der üblichen Hufeisenform aufspalten. Insgesamt fällt auf, daß die hufeisenförmigen freien Elek-

tronenpaare sehr große Raumbereiche um die zweibindigen Si-Atome einschließen, die vielleicht sogar den nach der VSEPR-Theorie erwarteten Effekt übertragen. Die Kation-Polyanion-Wechselwirkung ist in dem in Abbildung 9d dargestellten 2D-Schnitt zwischen dem gelben Lokalisierungsbereich vorne rechts und dem blau dargestellten Ca-Zentrum deutlich zu sehen. Der zentrale Bereich des freien Elektronenpaares ist direkt auf das Ca-Atom gerichtet. Wir glauben, daß eine weitergehende räumliche Analyse dieser Art unter Zuhilfenahme der ELF zu einem besseren Verständnis führen wird, weil eine große Zahl strukturchemisch relevanter Attraktoren in ihrer gegenseitigen Beziehung sichtbar wird.

Am Beispiel von $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$ ^[75–77] wird diese Beziehung zwischen Elektronenlokalisierungsbereichen und Kationenverteilung noch deutlicher, weil es sich jetzt um zwei Sorten von Kationen handelt, die strukturchemisch auch ganz verschiedene Funktionen haben. Die Verbindung enthält isolierte Oktettanionen Si^{4-} und planare Si_{12} -Einheiten, die ekliptisch in [001]-Richtung gestapelt sind (Abb. 10a). Die geordnete Verteilung der großen Ca-Ionen um die Gerüstbereiche der Si_{12} -Einheit und der Mg-Zentren an terminalen und isolierten Si-Atomen ist auffällig. Trotz des großen Abstands von $c = 4.40 \text{ \AA}$ besteht zwischen diesen Einheiten eine schwache Wechselwirkungen, und zwar zwischen ihren π -Zuständen. Diese Art von Wechselwirkung konnte mittlerweile bei einer ganzen Reihe von Silicium-Polyanionenarrangements nachgewiesen werden. Bandstrukturberechnungen an unterschiedlichen Strukturen bestätigen diese Befunde.^[32]

So zeigt die EH-Bandstruktur von $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$ die große Dispersion der π^* -Bänder in c -Richtung, wobei der Halbleitercharakteristik der übrigen Bandstruktur eine eindimensionale metallische Leitfähigkeit aufgeprägt wird (Abb. 10c^[32]). Diese Wechselwirkungen tritt in der ELF erwartungsgemäß nicht als lokalisierte hervor, denn sie ist eindeutig schwach. Die quantenmechanische Analyse stützt eine Formulierung der Art $(\text{Ca}^{2+})_7(\text{Mg}^{2+})_{7.25}[\text{Si}^{4-}]_2[\text{Si}_{12}^{20.5-}]$, die nur noch näherungsweise dem Zintl-Klemm-Formalismus entspricht. Trotzdem müssen alle besetzten Elektronenzustände den Siliciumanionen zugeordnet werden; auch das Leitungsband ist Si-zentriert. Man kann deshalb solche Verbindungen als metallische Zintl-Phasen bezeichnen. Dabei zeigt die ELF diejenigen Lokalisierungsbereiche deutlich, die nach dem Zintl-Klemm-Konzept gut verstanden werden können.

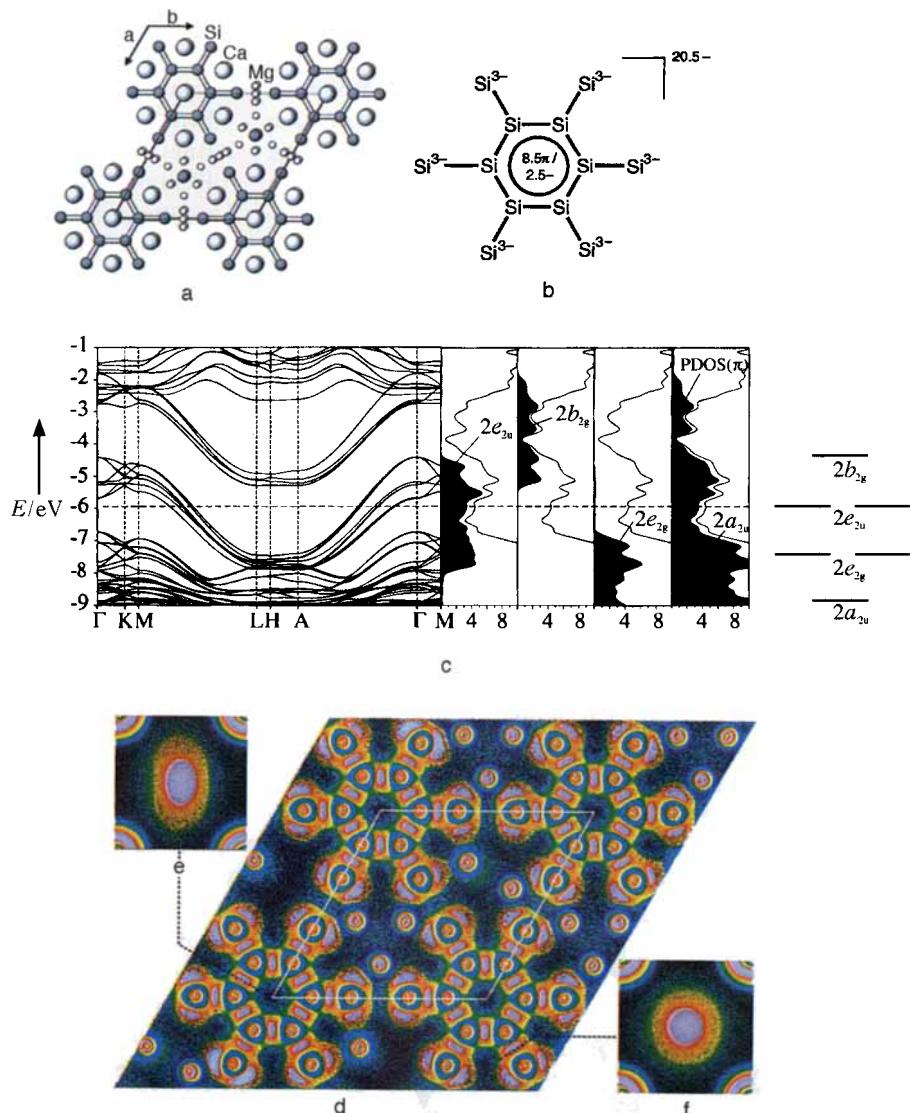


Abb. 10. a) Struktur von $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$ mit isolierten Si^{4-} -Ionen und planaren Si_{12} -Einheiten. b) Schematische Strichformel des planaren Zintl-Anions $\text{Si}_{12}^{20.5-}$. c) EH-MO-Bandstruktur (links), Zustandsdichten (DOS, Mitte, in Zuständen pro Zelle und eV) und MO-Schema für die π -Orbitale von $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$ nahe dem Fermi-Niveau (rechts). Man erkennt eine starke Dispersion von Bändern, die das Fermi-Niveau (gestrichelt) schneiden und damit für die metallischen Eigenschaften ursächlich sind. Diese sind auf die π^* -Zustände mit e_{3u} -Symmetrie des Si_6 -Rings zurückzuführen (linke DOS). Der Vergleich der Gesamt-DOS (schwarze Linie) mit der für alle π -Zustände (PDOS, rechts) zeigt sehr schön, daß trotz der metallischen Leitfähigkeit alle besetzten elektronischen Zustände Si-zentriert sind. d) ELF-Schnitt (LMTO) senkrecht zur c-Achse der Kristallstruktur mit Si_{12} -Ringen und einigen Mg-Zentren. e) und f) ELF von Schnitten durch eine Intraring- bzw. durch eine terminale Bindung der Si_{12} -Ringe.

Im hochgeladenen oligomeren Anion $\text{Si}_{12}^{20.5-}$ (Abb. 10b) liegt eine interessante Bindungsstruktur vor, die direkt aus der ELF entnommen werden, aber a priori nicht in allen Einzelheiten leicht vorausgesagt werden kann. In Abbildung 10d sind das Muster der Si-Si-Bindungen und die lokalisierten freien Elektronenpaare zu erkennen. Zudem fällt auf, daß die freien Elektronenpaare ganz eindeutig mit den kleinen Mg^{2+} -Kationen wechselwirken. Die größeren Ca^{2+} -Ionen treten dagegen mehr mit den Bindungselektronenpaaren in Wechselwirkungen (nicht gezeigt). Auch dieser Befund konnte an anderen Verbindungen bereits bestätigt werden.^[32, 75] Die relativ komplizierte Aussage der Bandstrukturanalyse (Abb. 10c) wird somit durch die ELF-Analyse in eine leicht interpretierbare Form (Abb. 10d) gebracht.

Die 68.5 Valenzelektronen der Einheit $\text{Si}_{12}^{20.5-}$ besetzen zunächst die zwölf σ -Bindungen und bilden die $6 \times 3 = 18$ freie Elektronenpaare. Mit den 8.5 verbleibenden Elektronenpaaren werden dann drei bindende π - und zwei antibindende π^* -Zustände besetzt. Letztere tragen auch zum Leitungsband bei (vgl. Abb. 10c). Damit verbleibt noch ein π -Bindungsanteil, und der ist eindeutig im Ring lokalisiert, wie die Bindungsschnitte in Abbildung 10e und f belegen: Nur die Intraringbindungen sind elliptisch deformiert. Denkbar gewesen wäre auch eine Verteilung der π -Bindungsanteile über das gesamte Siliciumgerüst; das ist aber nicht der Fall. Auffällig ist hier wie auch bei mittlerweile zahlreichen anderen planaren Zintl-Anionen die Planarität der Polyanionen, d. h. das Fehlen signifikanter Verzerrungen der Bindungsstrukturen trotz partieller Besetzung von π^* -Zuständen. Das ist auf die relativ hohen formalen und damit auch vergleichsweise hohen effektiven Ladungen zurückzuführen, denn diese können nur dann gleichmäßig über das Anion verteilt werden, wenn möglichst gut delokalisierte π^* -Zustände erzeugt werden,^[78] was durch jede Verzerrung erschwert wird. Das heißt auch, daß eine ungleichmäßige Verteilung der Ladungen offenbar in den gegebenen Kationenfeldern nicht mehr stabilisiert werden kann.

Die Struktur des ternären Silicids $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4$ enthält Si_2 -Paare und Si_6 -Kettenstücke.^[32] Letztere liegen in der *cis-trans*-Konformation vor und sind eben. Die all-*trans*-Anordnung in der Kette ist seit langem von den Verbindungen MSi ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Si}, \text{Ba}$) bekannt, die im Chromboridtyp kristallisieren.^[79-81] Auffällig ist bei $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4$, daß die *cis*-Konformation immer dann auftritt, wenn ein Mg-Zentrum an eines der Si-Zentren koordiniert ist. Die Mg-Atome stehen dabei *exo* und die großen Ba-Atome *endo* zur Kette (Abb. 11 oben). Das Zentrum der *trans*-Verknüpfung hingegen ist stets von vier großen Ba-Atomem umgeben, und die hochgeladenen terminalen Si-Zen-

tren sind immer durch vier Mg-Atome stabilisiert (im Bild sind in beiden Fällen nur zwei dieser Atome zu sehen). Dieses Koordinationsmuster tritt schon beim Si_2 -Paar auf (Abb. 11 oben). Ferner ist festzustellen, daß die Zintl-Anionen alle ekliptisch längs der *c*-Achse der Elementarzelle gestapelt sind. Von der Elektronenbilanz her kann auch in diesem Fall kein komplett gesättigtes System formuliert werden. Damit können die Grenzfälle $(\text{Ba}^{2+})_4(\text{Mg}^{2+})_6(\text{Si}_2^{6-})(\text{Si}_6^{14-})$ und $(\text{Ba}^{2+})_4(\text{Mg}^{2+})_6(\text{Si}_2^{4-})(\text{Si}_6^{16-})$ formuliert werden. Im ersten Fall wäre die Si_6 -Kette ungesättigt, z. B. in Sinn von $[\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}=\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}]^{14-}$ mit 36 Valenzelektronen und im zweiten das Paar $[\text{Si}=\text{Si}]^{4-}$. Wir wollen nun versuchen, mit Hilfe der ELF folgende Fragen zu beantworten:

1. Existieren überhaupt Doppelbindungsanteile in den Zintl-Anionen und falls ja wo?
2. Kann die Konformation der Si_6 -Kette verstanden werden?
3. Warum gibt es eine auffällige Häufung der Mg-Zentren an den endständigen Si-Atomen?

Zur Beantwortung der ersten Frage wird die ELF einer Schnittebene senkrecht zur *c*-Achse der Struktur (Abb. 11 oben) ausgewertet. Die kleinen Darstellungen im unteren Teil sind Schnitte durch Si-Si-Bindungen und im oberen Bild entsprechend angedeutet. Man sieht, daß die Si-Si-Bindung im Si_2 -Paar rotationssymmetrisch und auf dem interatomaren Vektor zentriert ist (Abb. 11, I). Damit kann ihr ein nahezu ausschließlich σ -Charakter zugeordnet werden. Hingegen zeigt die zentrale Bindung in der Kette eine elliptische Form (II) und ist insgesamt ausgedehnter. In Richtung der Auslenkung rücken die Ba-Nachbarn näher zusammen, koordinieren also auch die π -Bindung verstärkt. Die darauffolgende Bindung ist eindeutig in Richtung der Mg-Zentren verzerrt und im zentralen, relativ kompakten Bereich auch elliptisch (III). Die Bindung zum endständigen Si-Atom schließlich ist beinahe schon wieder rotationssymmetrisch und hat kaum noch π -Charakter (IV). Diese ELF-Analyse legt also eine vereinfachte Formulierung der Art $[\text{Si}-\text{Si}\cdots\text{Si}\cdots\text{Si}-\text{Si}]^{14-}$ nahe. Die detaillierte Auswertung der zugrundeliegenden Bandstrukturrechnung bestätigt diese Formulierung vollständig. Damit ist von einer formalen Valenzelektronenverteilung nach $(\text{Ba}^{2+})_4(\text{Mg}^{2+})_6(\text{Si}_2^{6-})(\text{Si}_6^{14-})$ auszugehen.^[32]

Die zweite Frage kann anhand der geometrischen Anordnung von Kationen und freien Elektronenpaaren beantwortet werden. Vergleicht man die Stellung der Ba_2Mg_2 -Gruppen um die Bindung III mit der Ausrichtung der freien Elektronenpaare an den beteiligten Si-Zentren, so wird ganz klar, daß die Mg-Zentren beide freien Elektronenpaare zu sich hin ausrichten und von den Ba-Zentren wegdriften. Das hat eine lokale *cis*-Konformation zur Folge. Bei den ausschließlich von Ba-Zentren umgebenen Bindungen (I, II und IV) stehen die freien Elektronenpaare *trans* zueinander, was eine gleichmäßige Wechselwirkung mit den Kationen ermöglicht.

Schließlich kann man Abbildung 11 entnehmen, daß die Mehrzahl der freien Elektronenpaare auf die Mg-Zentren ausgerichtet ist. Kommt es zu einer Konkurrenz zwischen Ba- und Mg-Zentren, so dominiert der Einfluß der letzteren. Damit wird auch deutlich, daß bei gleichem Verhältnis von Kationen zu Anionen Mg^{2+} -Ionen generell höhere Ladungen an Zintl-Anionen stabilisieren können. Das ist überwiegend auf den stär-

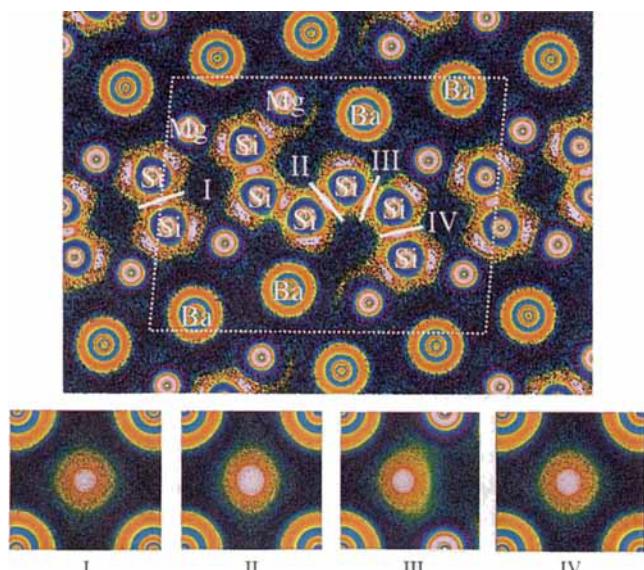


Abb. 11. Oben: Schnitt durch die ELF in der (010)-Ebene der Zintl-Phase $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4$ ^[32] mit Si_2 -Paaren und Si_6 -Ketten (basiert auf LMTO-Rechnungen). Wie bei Abb. 10 tritt die direkte Beziehung zwischen den Mg-Zentren und den freien Elektronenpaaren deutlich hervor, während die Ba-Kationen nur recht weitläufig an die Zintl-Anionen gebunden sind. Wegen der ermittelten Zusammensetzung muß wenigstens eines der beiden Si_6 -Zintl-Anionen π -Bindungsanteile enthalten. Unten sind Schnitte durch die oben markierten Bindungen dargestellt, die klar zeigen, daß nur die Sechskettene Doppelbindungsanteile hat, und zwar am stärksten in der mittleren Bindung (II), schwächer in der benachbarten (III) und so gut wie keine mehr in der zum endständigen Si (IV).

Tabelle 1. Klassen chemischer Verbindungen, typische Baugruppen und chemische Wechselwirkungen.

| Nr. | Verbindungsklasse | Basiseinheiten | Wechselwirkungs(WW)-Typ |
|------|--|---|---|
| I | van-der Waals-Packungen metallische Packungen | Atome, Moleküle | van-der Waals-WW metallische WW |
| II | Legierungen | Atome, Cluster, eher einfache Strukturen | kovalente und delokalisierte WW |
| III | intermetallische Phasen | Polyeder, Netze, zum Teil komplexe Strukturen | kovalente, ionische und delokalisierte WW |
| IV | Zintl-Phasen, Halbleiter | isolierte, oligomere, polymere Ionen | kovalente, ionische WW |
| V | Isolatoren | Ionen, Valenzpolymere | kovalente, ionische WW |
| VI | Koordinationsverbindungen | Moleküle, Komplexe, Cluster | kovalente, ionische WW |
| VII | H-Brückensysteme | polare Moleküle, Valenzpolymere | kovalente, ionische WW |
| VIII | Composite | Kombinationen aus den Klassen I–VI | |

keren Coulomb-Effekt zurückzuführen. Es konnte bereits gezeigt werden, daß dieser strukturdireigende Effekt von Mg-Zentren zur Steuerung der Art der Zintl-Anionen im Festkörper genutzt werden kann.^[32, 75, 82]

Zum Schluß bleibt noch der Hinweis auf die kugelsymmetrische ELF-Verteilung um alle Metallzentren, bei der nur eine schalenartige Struktur sichtbar ist, d. h. die Metallzentren fungieren als annähernd ideale Kationen. In Abschnitt 4.2 wird das noch näher quantifiziert werden. Dabei spielt es auch keine Rolle, daß die effektiven Ladungen der Metallzentren nicht 2+, sondern geringer sind: Diese Zentren tragen überwiegend nur zur Stabilisierung der elektronischen Zustände der Anionen bei.

4. Intermetallische Verbindungen

In den zurückliegenden zwanzig Jahren ist eine große Zahl neuer, insbesondere fester anorganischer Verbindungen synthetisiert worden, aus denen man sehr viel über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gelernt hat, so daß wir heute auch intermetallischen Phasen mit neuen Vorstellungen und Konzepten gegenübertreten können. Das Spannungsfeld zwischen scheinbar einförmigen metallischen Elementen und ihren oft recht komplexen Verbindungen deutet schon auf komplizierte Aspekte der chemischen Bindung hin, die aber dank der Weiterentwicklung theoretischer Methoden zunehmend entschleiert werden. Eine entscheidende Schwierigkeit für das Übertragen klassischer Valenzvorstellungen – mit denen sich leicht operieren läßt – auf Verbindungen der Klassen II und III (Tabelle 1) ist deren eigene Strukturchemie mit topologischen Formen, die sonst kaum auftreten. Offensichtliche Beziehungen bestehen lediglich zu Boranen und Clustern. Die Definition der intermetallischen Verbindungen als einheitliche Familie fällt denn auch nicht ganz leicht: Gerade wegen der fließenden Übergänge zu den Halbleitern einerseits und den Legierungen andererseits, der vielfältigen Ausprägungen der chemischen Bindung und der außerordentlich variantenreichen Strukturchemie ist eine klare Eingrenzung kaum möglich. Ältere Klassifizierungen wie die von B. Pearson (Molvolumina, Bandstrukturanteil der Gesamtenergie, Gerüst- und Hybrid-Gerüststrukturen^[83]) sind zwar im allgemeinen nützlich, aber hinsichtlich eines tieferen Verständnisses der chemischen Bindung eindeutig zu begrenzt. Auch die bereits gelungene Auf trennung in Strukturbereichskarten eröffnet bis heute kein eigentliches Verständnis.^[84]

Untersuchungen mit Hilfe der ELF haben auch hier zu ganz neuen Einblicken qualitativer, aber auch quantitativer Art geführt. Wir wollen in den nun folgenden Abschnitten zeigen, wie auf diese Art die chemische Bindung in intermetallischen Phasen analysiert werden kann. Dazu haben wir zwei Verbindungsklassen ausgewählt: Typ A sind solche mit eher homöopolaren Netzwerken und Typ B solche mit Clusterbauelementen.

4.1. Die ELF intermetallischer Phasen

Die ELF-Darstellungen in Abbildung 12 machen die Änderungen deutlich, die beim Übergang von Halbleiterverbindungen zu intermetallischen Phasen und Metallen auftreten, und zwar für α -Si, CaAl₂Si₂, SrAl₂, BaAl₄, CaAl₂ und α -Al.^[85] Diese Phasen ordnen wir dem Typ A zu. Dabei läßt sich eine Entwicklung von stark strukturierten, kontrahierten Lokalisierungsbereichen zu Verteilungen mit zwar auch noch ausgeprägten Strukturierungen, aber wesentlich geringeren Unterschieden zwischen den Extremwerten erkennen. Die sehr hohen Lokalisierungen (weiße Bereiche) nehmen anteilmäßig ab und variieren stärker in Form und Ausdehnung. Damit einher geht ein Wechsel von klar definierten Zweizentren-Lokalisierungen (α -Si, CaAl₂, SrAl₂) zur Koexistenz (BaAl₄) von Zweizentren- und Mehrzentrenbindungen (Abb. 12i, breite bzw. kleine weiße Flecken) sowie antibindenden Wechselwirkungen (Abb. 12j). Dabei sind die Abstandsdifferenzen in BaAl₄ nicht sehr groß und verhalten sich zum Teil sogar entgegen der Erwartung: Den kürzesten Abstand findet man für die Fünf-Zentren-sechs-Elektronen-Bindung mit 272.5 pm, während die Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung mit 278.4 pm etwas länger ist. Zur antibindenden Al-Al-Wechselwirkung gehört ein Abstand von 305 pm, der aber dem Al-Al-Abstand in α -Al (286.3 pm) noch recht nahe ist. Eine Bindungslängen-Bindungsstärken-Diskussion muß hier notwendigerweise zu ungenügenden Ergebnissen führen.^[86] Hingewiesen sei auch darauf, daß einige Lokalisierungsbereiche in SrAl₂ und BaAl₄ noch recht hohe ELF-Werte zeigen und auch entsprechende integrale Elektronenzahlen für die gesamten Wirkungsbereiche liefern (vgl. Abschnitt 4.2).

α -Al und die Laves-Phase CaAl₂ gehören zu den Stoffen, die man ganz klar als Metalle klassifizieren würde; dennoch sind auch hier deutliche Lokalisierungsbereiche vorhanden, die sich sogar in α -Al im Sinne von kovalenten Paar-Wechselwirkungen deuten lassen. Die auffällig komplexe Strukturchemie der Al-Verbindungen bis hin zu den Quasikristallen findet hier bereits in der hochsymmetrischen, kubisch dichtesten Packung ihren

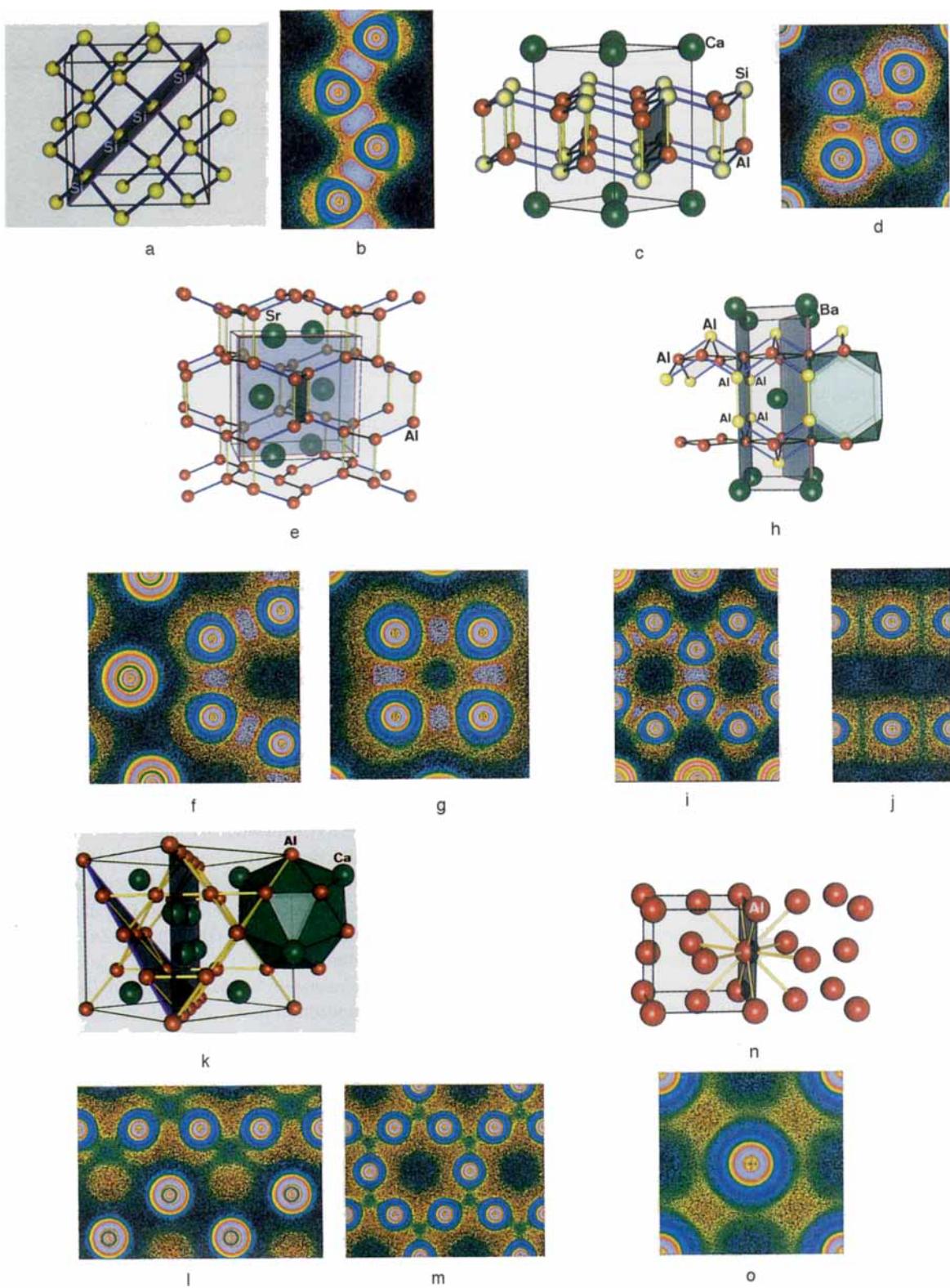


Abb. 12. Strukturdarstellungen und 2D-ELF-Abbildungen (basierend auf LMTO-Rechnungen) für einige Halbleiter, intermetallische Phasen und Metalle. Die Schnittebenen für die ELF-Abbildungen sind jeweils in den Strukturdarstellungen angegeben. a), b) α -Si, c), d) CaAl_2Si_2 , e)–g) SrAl_2 , h)–j) BaAl_4 , k)–m) CaAl_2 , n), o) α -Al.

Niederschlag. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei CaAl_2 , allerdings nur für die Al-Al-Wechselwirkungen, während die Ca-Al-Kontakte eher ionischer Natur zu sein scheinen (Abb. 12l, m). Trotz der diamantartigen Ca-Teilstruktur gibt es keine entsprechenden Ca-Ca-Bindungsanteile. Im übrigen hat man in allen

Fällen den Eindruck, daß die mehr oder weniger kugelförmige Verteilung von Rumpf- und sehr schwacher, blauer Valenzlokalisierung um die großen Metallatome Ca, Sr und Ba auf einen ionischen Charakter hindeutet. Dies wird durch die quantitative Analyse bestätigt (Abschnitt 4.2).

4.2. Quantitative Untersuchungen

In der Strukturchemie dienen geometrische und aus Topologie und Zusammensetzung abgeleitete Größen einer Struktur wie Koordinationszahlen, partielle Volumina, Bindungsstärken, formale Ladungen schon sehr lange zur Klassifizierung von Verbindungen. Durch geschickt gewählte Aufteilungsverfahren gewinnt man damit Modellsysteme, die zum Teil erstaunlich belastbar sind und deren Grenzen man gut kennt. Genauere Aussagen z. B. über effektive oder Partialladungen und Valenzelektronenverteilungen verlangen andere Definitionsschemata und führen je nach deren Art zu unterschiedlichen Ergebnissen. Im Prinzip werden dabei strukturchemisch sinnvolle Zentren, die Attraktoren (Moleküle, Komplexe, Atome, Bindungsmitten etc.), und deren räumlicher Einzugsbereich, der Wirkungsbereich, definiert.^[22, 86] Das einfachste Modell ist das starrer Kugeln, das aber nicht raumfüllend ist. Die einfachste, meist volumenechte Wirkungsbereichsteilung wurde von Voronoi^[87] und Dirichelet^[87] im neunzehnten Jahrhundert vorgeschlagen und von Niggli und Laves in den dreißiger Jahren zu kristallchemischen Analysen verwendet.^[88, 89] Man begrenzt die Einzugsbereiche durch Konstruktion konvexer Polyeder um die Attraktoren. Dabei werden auf den interatomaren Vektoren so viele Ebenen errichtet, daß das Polyeder komplett geschlossen wird. Kritisch ist die Lage des Teilungspunkts auf dem Vektor, die z. B. nach Radienverhältnis-Kriterien gewählt werden kann. Auch das stets volumenechte Potenzebenenverfahren^[90] ist nicht frei von dieser Willkür. Daneben ist auch die Begrenzung der Wirkungsbereiche durch Ebenen eine relativ grobe Näherung.

Wie schon erwähnt, erhält man über die Aufteilung der Elektronendichte nach Bader^[12] Wirkungsbereiche der Einzelatome oder Ionen. Ein entsprechende Aufteilung mit Hilfe der ELF^[86] liefert elektronische Wirkungsbereiche für Atomrumpfe (nur im Fall von All-Elektronen-Rechnungen), freie Elektronenpaare, Bindungen und Bindungsanteile, z. B. bei Clusterverbindungen mit delokalisierten Dreizentrenbindungen, wie sie unter anderem in Boranen auftreten. Beide zusammen, atomare und elektronische Wirkungsbereiche, können zur Integration inkrementeller Größen, wie partieller Ladungen, Ionizität von Bindungen, Elektronenzahl pro Wechselwirkungszentrum oder pro Attraktor, herangezogen werden.

In Abbildung 13a,c,g sind die Wirkungsbereiche für die Elektronendichten in α -Al, α -Si bzw. der Laves-Phase CaAl_2 in Form der dreidimensionalen Einhüllenden gezeigt. Während bei Aluminium ein euklidisches Polyeder (Rhombendodekaeder) erhalten wird, sind die Grenzflächen bei α -Si und CaAl_2 gekrümmt. Der Vergleich der Polyederkanten für die euklidische Teilung von α -Si (Abb. 13f) mit denen der geometrischen Orthogonaltrajektorien-Teilung nach Bader^[12] (Abb. 13e) zeigt, daß deutlich verschiedene Ergebnisse erhalten werden, was auf die Beschränkung auf ebene Begrenzungsflächen im ersten Fall zurückzuführen ist.

Bei CaAl_2 (Abb. 13g) fällt auf, daß der Wirkungsbereich um Al deutlich strukturiert ist (rot) und so aussieht, als würde er von einem nahezu kugelförmigen Rumpfbereich um Ca (grün) polarisiert. Diese Betrachtungsweise impliziert, daß deutliche ionische Bindungsanteile in der Laves-Phase CaAl_2 vorhanden sind, und zwar in der Art, daß ein relativ hartes Kation ($\text{Ca}^{\delta+}$)

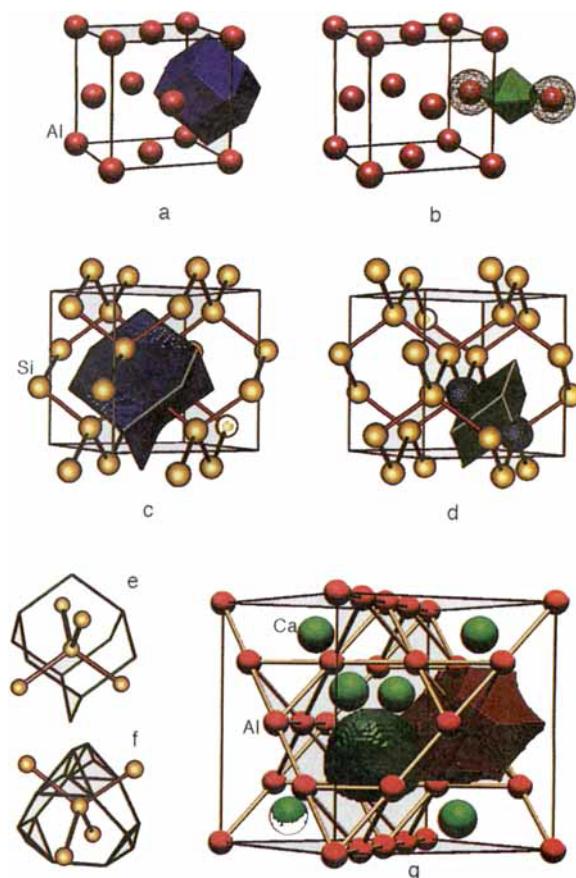


Abbildung 13. Wirkungsbereichsteilungen zur quantitativen Zerlegung von Elektronendichten ρ [12] (a, c, g) und Elektronenlokalisierungsfunktionen (b, d). a), b) Al, c), d) Si, g) CaAl_2 . Neben den Rumpfbereichen erkennen man in (b), (d) jeweils den Bindungsbereich als gestauchtes Oktaeder (grün) bzw. als Rhombus (dunkelgrün). e) Atomarer Wirkungsbereich in α -Si als Sattelpolyeder mit gekrümmten Begrenzungsfächen und f) zum Vergleich die Kantenstruktur des Polyeders, das man über ein geometrisches Teilungsverfahren [90] erhält.

und ein sehr weiches Anion ($\text{Al}^{\delta-}$) vorliegen; zugleich sind aber auch kovalente Al-Al-Wechselwirkungen anzunehmen. Die quantitativen Untersuchungen belegen diesen Eindruck sehr schön (siehe Tabelle 2). Die Abbildungen 13 b und d zeigen die Teilungen für die Abbildung 13a bzw. c entsprechenden ELF.

Abbildung 14 zeigt die Verläufe der Trajektorien für die 2D-Schnitte in Abbildung 12; dabei ist in jedem Teilbild oben die Teilung der Elektronendichte (atomare Bereiche) und unten die der ELF (elektronische Bereiche) gezeigt. Beim Vergleich der beiden wird eine gewisse Dualitätsbeziehung deutlich, und zwar in dem Sinn, daß dort, wo man in der ELF Attraktoren findet, in der Elektronendichte Trajektorien auftreten, und daß die Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten ein Minimum hat. Des weiteren fällt auf, daß zu den Erdalkalimetallen in allen Verbindungen nur jeweils ein Attraktor gefunden wird, der am Kernort liegt. Diese Koinzidenz von atomarer und elektronischer Zelle weist ebenfalls darauf hin, daß sich diese Metallzentren in den Strukturen tendenziell wie Kationen verhalten. Ein weiteres Argument dafür ist, daß die Wirkungsbereiche in der Elektronendichte und die der Rumpfe in der ELF der elektropositiven Metalle Ca, Sr und Ba in Form und Ausdehnung fast gleich sind. In Abbildung 14 sind diese Befunde, duale Beziehung zwischen ρ und ELF sowie rumpfartige Form der elektronischen Zellen an Ca, Sr und Ba, hervorgehoben.

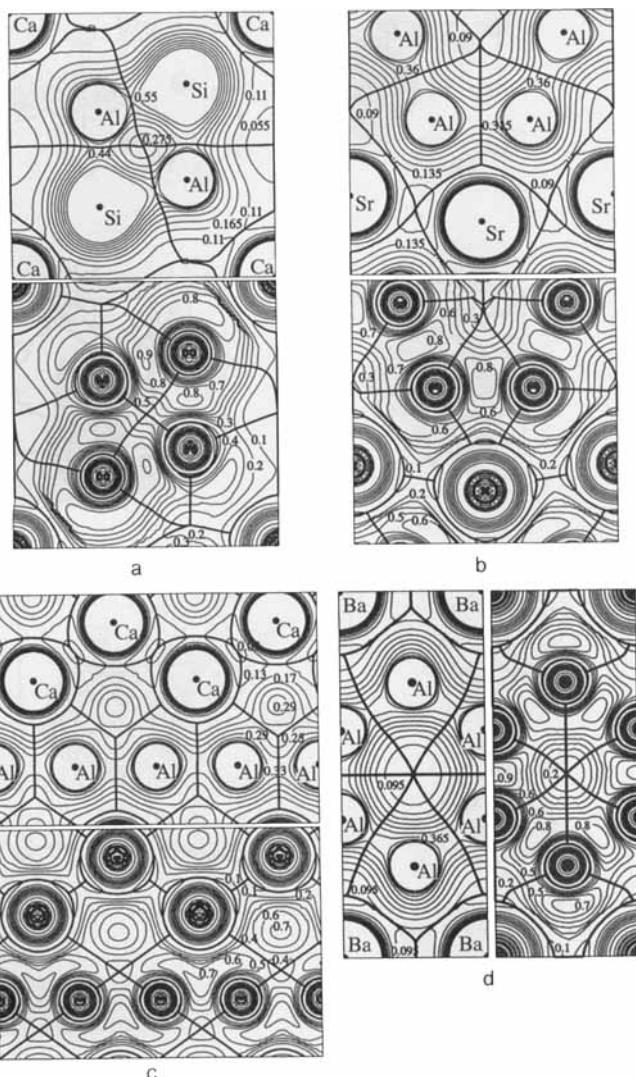


Abb. 14. Höhenliniendiagramme (dünne schwarze Linien) mit Orthogonaltrajektorien, die Verläufe der Raumteilungen angeben (dicke schwarze Linien), jeweils in Paaren für die Elektronendichte (oben) und die ELF (unten) von a) CaAl_2Si_2 , b) SrAl_2 , c) CaAl_2 und d) BaAl_4 , basierend auf LMTO-Rechnungen. Durch separate Integration über die einzelnen Wirkungsbereiche wurden die in Tabelle 2 angegebenen Werte erhalten.

In Tabelle 2 sind einige quantitative Größen zu dieser Wirkungsbereichsanalyse angegeben. Die Teilung von ρ liefert Partialladungen q (Differenz zwischen der Valenzelektronenzahl des neutralen Atoms und den $N_e(\text{at.})$ -Werten), die bei den intermetallischen Phasen SrAl_2 und CaAl_2 , hinsichtlich der elektropositiven Metalle nahezu gleich sind ($q(\text{Ca}) \approx q(\text{Sr}) \approx 1$). In BaAl_4 steigt die Ladung am elektropositiven Zentrum überraschend nicht an ($q(\text{Ba}) \approx +0.7$), obwohl die Konzentration der elektronegativen Komponente Al doppelt so hoch ist. Folgerichtig dagegen scheint, daß in der Halbleiterphase CaAl_2Si_2 mit $q(\text{Ca}) \approx +1.3$ eine größere Ladung auftritt. Hingegen erwartet man nicht unbedingt, daß auch Al in dieser Verbindung stark positiv geladen ist ($q \approx +1.5$). Aluminium und Silicium bilden in dieser Phase ein gemeinsames Netzwerk mit deutlichen kovalenten Bindungsanteilen, die folgerichtig auch in der ELF in Form separierbarer elektronischer Attraktoren gefunden werden (vgl. Abb. 14a). Die Verbindung CaAl_2Si_2 fällt also genau unter den Begriff polare Kovalenz nach der

Tabelle 2. Quantifizierungen der Elektronendichte und der ELF über Wirkungsbereichsteilungen. $N_e(\text{at.})$: Zahl der Elektronen für atomare Wirkungsbereiche; $N_e(\text{el.})$: Zahl der Elektronen für elektronische Wirkungsbereiche/ELF-Attraktoren.

| Verbindung | atomare Zelle | $N_e(\text{at.})$ | elektronische Zelle | $N_e(\text{el.})$ | Atom-Atom-Abstand [pm] |
|----------------------------|---------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| $\alpha\text{-Al}$ | Al-Atom | 3.01 | Al-Al | 0.5 | 286.3 |
| CaAl_2 | Ca-Atom | 0.99 | | | |
| | Al-Atom | 3.50 | Al-Al | 1.30 | 284.2 |
| SrAl_2 | Sr-Atom | 1.01 | Al-Al | 2.13 | 279.9 |
| | Al-Atom | 3.51 | Al-Al | 2.01 | 278.6 |
| | | | Al-Al | 1.60 | 293.0 |
| BaAl_4 | Ba-Atom | 1.33 | Al-Al | 2.05 | 278.4 |
| | Al-Atom | 2.57 | Al-Al | 1.45 | 272.5 |
| | Al-Atom | 3.75 | Al-Al | — | 305.2 |
| CaAl_2Si_2 | Ca-Atom | 0.77 | 2 e | 1.96 | |
| | Al-Atom | 1.46 | Al-Si | 1.67 | 248.9 |
| | Si-Atom | 6.18 | Al-Al | 1.00 | 257.2 |
| $\alpha\text{-Si}$ | Si-Atom | 4.03 | Si-Si | 2.02 | 235.1 |

Formulierung ($\text{Ca}^{\alpha+}[\text{Al}^{\beta+}\text{Si}^{\gamma-}]_2$), wobei die Wechselwirkung zwischen Ca-Zentren und $[\text{Al}_2\text{Si}_2]$ -Einheiten ganz überwiegend ionischen Charakter hat.

Die effektiven Elektronenzahlen pro Wirkungsbereich zeigen schließlich noch das Gewicht des zugehörigen Attraktors (Bindung, Formeleinheit). Wirkungsbereiche mit etwa zwei Elektronen sind die Si-Si-Bindung in $\alpha\text{-Si}$, eine der drei Arten von Al-Al-Bindungen in SrAl_2 sowie das freie Elektronenpaar in CaAl_2Si_2 (Tabelle 2). Die Integration für eine weitere Al-Al-Bindung in SrAl_2 ergibt etwas mehr als zwei Elektronen; der Schnitt durch diese Bindung ergibt eine elliptische Form der ELF. Hier scheint tatsächlich ein schwächer zusätzlicher π -Bindungsanteil vorzuliegen, der sich allerdings nicht in der Bindungslänge manifestiert (siehe Tabelle 2). Ähnliche Effekte sind bereits von Zintl-Anionen des Siliciums bereits bekannt.^[32, 75, 76, 82] Kleinere durch Integration ermittelte Elektronenzahlen deuten entweder auf Mehrzentrenbindungen (BaAl_4) oder auf polare Bindungen mit einem entsprechenden Coulomb-Anteil hin.

Die hier zusammengefaßten quantitativen Auswertungen zeigen, daß die ELF auch zur Analyse intermetallischer Phasen sehr effektiv genutzt werden kann. Hier ist sie besonders wertvoll, weil gerade bei diesen Systemen die Valenzregeln nicht mehr einfach greifen und bisher auch kein anderes übergreifendes Bindungskonzept existiert. Schon aus diesen wenigen bis jetzt vorliegenden Untersuchungen wird klar, daß das Besondere an den intermetallischen Phasen offenbar eine variantenreiche Mischung unterschiedlicher Bindungsformen ist.

4.3. CuAl_2 und Varianten

Die CuAl_2 -Struktur ist der Aristotyp einer großen Zahl intermetallischer Phasen, die entweder isotyp sind oder wie bei Pt_3Ga_7 , PdSn_3 , PtSn_4 , PtPb_4 , RhBi_4 und PdGa_5 von dieser abgeleitet werden können. Alle diese Verbindungen können unter Typ B (siehe Abschnitt 4) eingeordnet werden. Sie enthalten als typisches Bauelement quadratische Antiprismen der Hauptgruppenelemente E, die in unterschiedlicher Weise verknüpft sind,^[93, 94] und zwar treten je nach

Strukturtyp E-E-, T-E- und T-T-Bindungen auf (T = Übergangselement).

Die Analyse der lokalen chemischen Bindung mit der ELF zeigt, daß ganz unterschiedlich stark gebundene Teilfragmente insbesondere der E-Teilstruktur vorliegen,^[96] die stets von einer merklichen Lokalisierung innerhalb der quadratischen Antiprismen begleitet werden. In CuAl₂ beispielsweise sind die Prismen über starke Al-Al-Bindungen verknüpft.^[97] Dies erinnert an die starken Bindungen zwischen Borpolyedern, an die terminalen Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen von Borclustern oder auch an die Ga₂-Paare in der Struktur von α -Ga.^[95] Zugleich sind diese Bindungen Teil zweier interpenetrierender graphitartiger Netze.^[97]

In PtPb₄ und RhBi₄ liegen an den Hauptgruppenelementen freie Elektronenpaare vor, die nach der Topologie einfacher, symmetriekonformer, periodischer Nodalflächen (PNSs) angeordnet sind.^[96, 98] Ein solches oberflächenaktives Verhalten inerter Elektronenpaare ist spätestens seit den Arbeiten von Andersson, Galy et al. bekannt^[99] und wurde auch schon über PNSs interpretiert.^[100] In PdGa₅ treten Ga₄-Quadrate als stärker gebundene Einheiten hervor, und die quantitative Analyse ergibt, daß vier Elektronen, also zwei ganze Bindungen über die Vierergruppen verteilt sind.^[96] Daneben wurden noch schwache PdGa-Wechselwirkungen festgestellt, die als eine „echte“ metallische Interaktion bezeichnet wurden. Außerdem konnte auch hier gezeigt werden, daß die unterschiedlichen Wechselwirkungen räumlich getrennt und diese Aufteilungen mit Hilfe einer PNS einfach visualisiert werden können.^[96]

5. Die ELF auf Oberflächen

Die Oberflächenstrukturen vieler Substanzen sind heute noch weitgehend unbekannt – Oberflächenrekonstruktionen und -passivierungen sind aber entscheidende Phänomene, die Reaktivität, thermische Stabilität, Kristallwachstum, elektrolytische und Sintereigenschaften bestimmen, um nur einige zu nennen. Im Hinblick sowohl auf die gezielte Steuerung dieser Phänomene als auch auf einen kraftvollen Einstieg in eine echte Nanotechnik sind mechanistische Bindungs- und Dynamikmodelle von außerordentlich großer Wichtigkeit, insbesondere weil die Oberfläche an Bedeutung gewinnt, je kleiner die Teilchen werden.

Die Rastersondenmethoden haben ungeahnte Einblicke in Oberflächenphänomene ermöglicht, und mit der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) können von Oberflächen Abbildungen mit subatomarer Auflösung erhalten werden. Die entsprechenden Bilder sind aber nicht immer einfach zu interpretieren, da sie von vielen Faktoren abhängen, wie Beschaffenheit der Sondenspitze, Oberflächenbelegung, Tunnelstrom und schließlich Zustandsdichte nahe dem Fermi-Niveau für die Oberfläche.^[101] Letzteres bedeutet, daß ein Teil der Elektronenstruktur der Oberfläche sondiert wird. Aus diesem Grund ist es interessant, theoretische Modellierungen von Oberflächen nicht nur über die Berechnung partieller Elektronendichten (PEDs) sondern auch mit Hilfe der ELF durchzuführen. Beide Verfahren liefern räumliche Abbildungen, die auch für Oberflächen berechnet werden können, und beide sind in der Lage, die STM-Aufnahmen in gewisser Weise nachzubilden.

Siliciumeinkristalloberflächen gehören zu den heute am besten definierten und am besten untersuchten Oberflächen. Die (100)-Oberfläche ist dabei vielfach und kontrovers diskutiert worden. Man weiß zwar, daß eine 2 × 1-Oberflächenrekonstruktion stattfindet, aber es gibt keine einheitliche Meinung dazu, ob die Dimerbildung symmetrisch oder unsymmetrisch ist, wie in Abbildung 15 a links, Mitte und rechts gezeigt.^[102, 103] Die Antworten, die theoretische Untersuchungen liefern, hängen von der Qualität der Rechnungen ab, und eine endgültige Entscheidung für das eine oder andere Modell wurde bisher nicht getroffen. Unabhängig davon ermöglichen die PED und die ELF direkte topologische Vergleiche zwischen Messung und Modell. In Abbildung 15 b sind für die drei in Abbildung 15 a angegebenen Oberflächensituationen die zugehörigen Zustandsdichten (DOS) nahe dem Fermi-Niveau E_F dargestellt. Man erkennt unmittelbar, daß die Rekonstruktion (Dimerbildung) in beiden Fällen zu einer Verringerung der DOS bei E_F führt. In Abbildung 15 c sind für dieselben drei Situationen die gesamten Valenzelektronendichten (TEDs, oben), und die partiellen Elektronendichten (PEDs) nahe dem Fermi-Niveau für unbesetzte Zustände ($E_F \leq E \leq (E_F + 3 \text{ eV})$, Mitte) und für besetzte Zustände ($(E_F - 3 \text{ eV}) \leq E \leq E_F$, unten) angegeben. Die Ergebnisse der zugehörigen ELF-Rechnungen sind in Abbildung 15 d oben für die jeweils bis $(E_F + 3 \text{ eV})$ besetzten quantenmechanischen Zustände und unten für die bis E_F besetzten in zweidimensionalen Schnitten dargestellt. Abbildung 15 e zeigt die zugehörigen dreidimensionalen ELF-Isoflächendarstellungen, bei denen auch hier die genaue Form vom ELF-Wert abhängig ist. Da die ELF immer über alle besetzten Zustände ermittelt wird, müssen die Bilder, die durch Detektion der unbesetzten (virtuellen) Zustände (Tunnelstrom von der Spalte zur Oberfläche) und der besetzten Zustände (umgekehrter Tunnelstrom) resultieren, durch Berechnung eines leicht reduzierten bzw. des neutralen Systems (Abb. 15 e unten) simuliert werden.

Der Vergleich dieser Serien berechneter Bilder miteinander und mit den gemessenen (Abb. 15 f und g) für die zwei Richtungen der Tunnelspannung deckt interessante Unterschiede auf, die in Lit.^[102] diskutiert wurden. Abbildung 15 f zeigt das STM-Bild mit positiver Tunnelspannung (Elektronen wandern von der Spalte zur Oberfläche) und damit ein Abbild der unbesetzten Zustände (des Leitungsbandes) der Oberfläche.^[104] Dieses sollte den Abbildungen 15 c Mitte, 15 d oben und 15 e oben entsprechen. Das Ergebnis für die umgekehrte Tunnelspannung, bei dem die Elektronen von der Oberfläche zur Spalte tunneln, ist in Abbildung 15 g dargestellt. Entsprechend sollten Korrelationen zu den berechneten Abbildungen 15 c unten, 15 d unten und 15 e unten zu sehen sein. An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß

1. die TED zu wenig strukturiert ist, um die Beobachtungen gut zu erklären,
2. die PEDs sehr gut strukturiert und differenziert sind, sich aber schon bei kleinen Veränderungen des Energiefensters [$(E_F - \Delta E)$, E_F] deutlich ändern (wie dies übrigens auch die STM-Bilder bei Änderung der Tunnelspannung zeigen),
3. die ELF eine zwischen der TED und der PED liegende Situation anzeigt, d.h. gut strukturiert ist und alle besetzten Zustände berücksichtigt.

Ein besonderer Vorteil der ELF ist aber, daß sie nicht nur die räumliche Verteilung gut wiedergibt, sondern zugleich ein de-

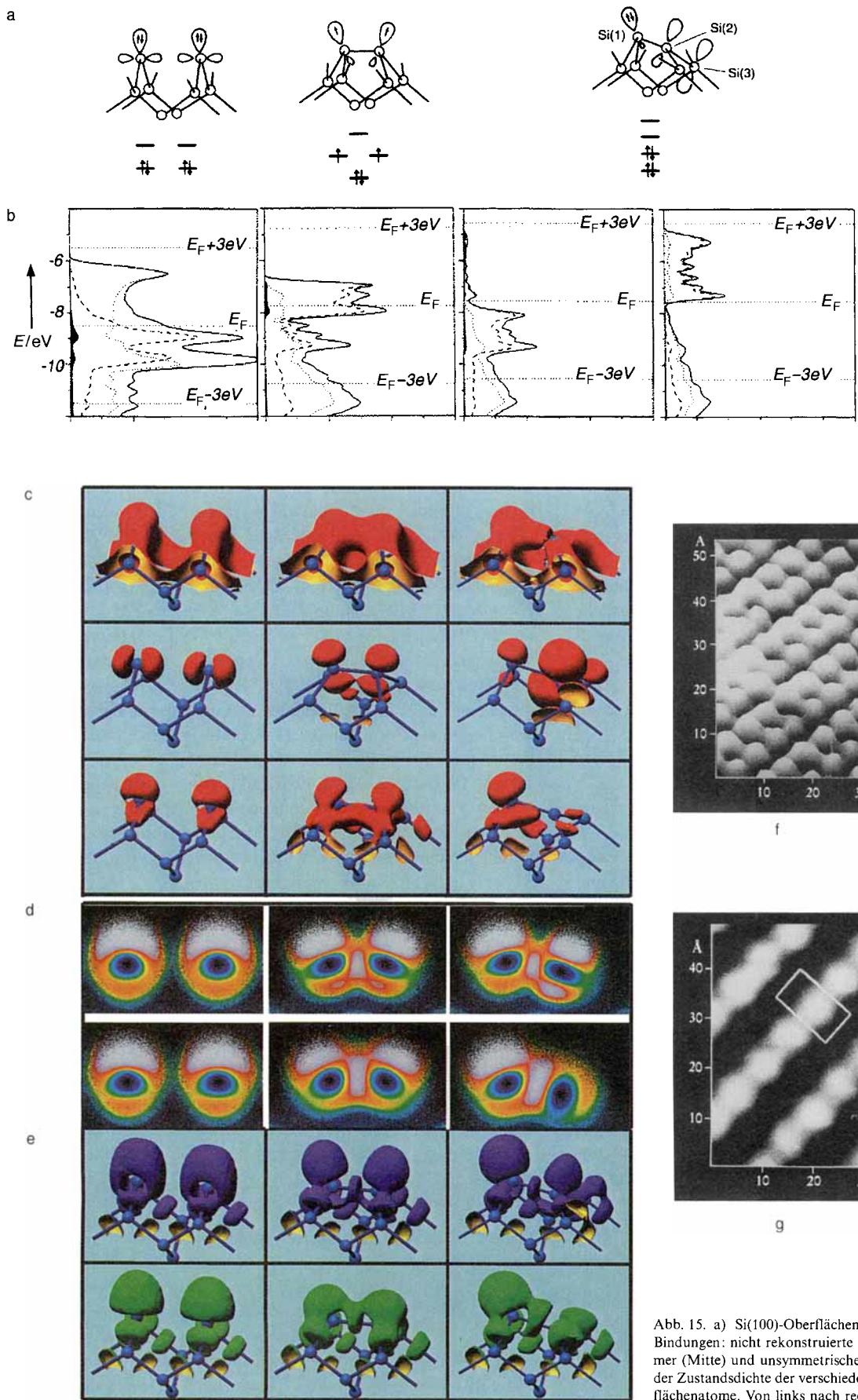


Abb. 15. a) Si(100)-Oberflächenmodelle mit nicht abgesättigten Bindungen: nicht rekonstruierte Einheit (links), symmetrisches Dimer (Mitte) und unsymmetrisches Dimer (rechts). b) Projektionen der Zustandsdichte der verschiedenen Modelle aus (a) auf die Oberflächenatome. Von links nach rechts: zweibindige Oberflächenatome der nicht rekonstruierten Einheit; die beiden äquivalenten Atome der obersten Schicht des symmetrischen Dimers; oberste Atome mit Zuständen unterhalb E_F und die etwas tiefer in Kristall liegenden Atome mit Zuständen oberhalb E_F . c) 3D-Darstellungen der Isosurfaces der TED (oben) sowie der PED für die Zustände im Bereich von E_F bis ($E_F + 3$ eV) (Mitte) und für die im Bereich von ($E_F - 3$ eV) bis E_F (unten). d), e) 2D- bzw. 3D-Darstellungen der ELF mit unten jeweils der elektronischen Besetzung bis zu E_F (entspricht der Elektronenzahl von Si) und oben jeweils der elektronischen Besetzung bis zu ($E_F + 3$ eV) (entspricht der Ausbildung eines weiteren Elektronenpaares an den Oberflächenatomen). f), g) STM-Abbildungen der leeren (positive Tunnelspannung) bzw. gefüllten Oberflächenzustände (negative Tunnelspannung).

me der obersten Schicht des symmetrischen Dimers; oberste Atome mit Zuständen unterhalb E_F und die etwas tiefer in Kristall liegenden Atome mit Zuständen oberhalb E_F . c) 3D-Darstellungen der Isosurfaces der TED (oben) sowie der PED für die Zustände im Bereich von E_F bis ($E_F + 3$ eV) (Mitte) und für die im Bereich von ($E_F - 3$ eV) bis E_F (unten). d), e) 2D- bzw. 3D-Darstellungen der ELF mit unten jeweils der elektronischen Besetzung bis zu E_F (entspricht der Elektronenzahl von Si) und oben jeweils der elektronischen Besetzung bis zu ($E_F + 3$ eV) (entspricht der Ausbildung eines weiteren Elektronenpaares an den Oberflächenatomen). f), g) STM-Abbildungen der leeren (positive Tunnelspannung) bzw. gefüllten Oberflächenzustände (negative Tunnelspannung).

tailliertes Bild der chemischen Bindung und hier insbesondere der nicht abgesättigten Bindung an der Oberfläche („dangling bond“) liefert. Dies gelingt mit den beiden anderen Verfahren gar nicht oder nur eingeschränkt. Die ELF liefert also gerade die notwendige und zugleich ausreichende Information, um STM-Bilder zu analysieren. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bisher keine theoretische Basis für eine Beziehung zwischen ELF und STM-Experiment erarbeitet worden ist.

6. Lokalisierungsmuster im interstitiellen Raum

Die Beugungsmethoden sind heute essentieller Bestandteil von Strukturbestimmungen. Trotzdem können auch bei ihnen erhebliche Problemen auftreten, wenn z. B. Überstrukturen, nichtkommensurable Strukturen, Zwillingsbildung oder Fehlordnung die sachkundige Anwendung spezieller Verfahren verlangen. Auch wenn sehr schwache neben starken Streuzentren bestimmt werden müssen, können problematische Situationen entstehen.

Halbleiterverbindungen wie die Zintl-Phasen können in der Regel mit einfachen Bindungskonzepten verstanden werden.^[105] In einigen Fällen treten jedoch ungewöhnliche Anordnungen auf,^[106, 107] bei denen nicht a priori klar ist, ob sie tatsächlich existieren oder ob fehlerhafte Strukturbestimmungen ihre Existenz vortäuschen. Manchmal findet man auch eine verdächtige geometrische Lücke in einer Struktur, doch ist deren bloßes Vorhandensein kein sicheres Indiz für ein übersehenes Atom oder eine nicht bestimmte Atomgruppe. Der „freie Raum“ kann eben auch von Elektronen beansprucht werden, z. B. von freien Elektronenpaaren an Atomen oder von relativ freien Elektronen in Elektriden, intermetallischen Verbindungen und Metallen. Es konnte gezeigt werden, daß die ELF eine außerordentlich wirkungsvolle „Sonde“ auch bei solchen Problemen der Strukturbestimmung sein kann.^[108]

Wir hatten bereits mehrfach auf hierarchische Beziehungen hingewiesen und zwar in dem Sinn, daß ein ELF-Attraktor auch ein Attraktor für elektrophile Teilchen, z. B. für Protonen, sein kann. Meist sind die dafür in Frage kommenden Attraktoren einem Teil der atomaren Struktur gut zuzuordnen. Aber auch im interstitiellen Raum, also dort, wo eine direkte Zuordnung zu einzelnen Atomen oder den üblichen Bindungsmustern wenig sinnvoll ist, kann man mit Hilfe der ELF Lokalisierungen erkennen, die mit wenig gebundenen Elektronen in Zusammenhang gebracht werden können. Daß solche Muster starke Hinweise auf übersehene Atome geben und damit zur Bestimmung von Atompositionen verwendet werden können, wollen wir an vier Beispielen belegen.

6.1. Suboxide von Zintl-Phasen

Um unsere ELF-Analysen, die auf Bandstrukturrechnungen nach der LMTO-Methode beruhen,^[37] zu stützen, haben wir zunächst Zintl-Phasen untersucht, die nachgewiesenermaßen auch Heteroatome X neben einkernigen oder oligomeren Zintl-Anionen enthalten.

Eine inzwischen geklärte Problemstruktur war die des Antimonidoxids $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$,^[109] das anfangs irrtümlich als Calcium-

antimonid Ca_2Sb beschrieben worden war (Abb. 16a).^[110] Im Kristall liegen isolierte Sb^{3-} -Ionen vor, so daß die Verbindung nur mit einem zusätzlichen Anion X^{2-} , wie zu erwarten, eine Valenzverbindung sein kann. Das zusätzliche Anion wurde als O^{2-} identifiziert, das sich in einem Oktaeder aus sechs Calcium-Atomen befindet. Die Berechnung der ELF liefert für die Ca_4Sb_2 -Teilstruktur (also ohne das O-Atom!) ganz überraschend eine und nur eine Lokalisierung im Zentrum des noch leeren Ca_6 -Oktaeders (Abb. 16b, weißer Bereich). Nach Einfügen des O-Atoms berechnet man eine ELF, die nun das O-Atom auch deutlich mit seinen Rumpfzuständen zeigt (Abb. 16c). Es ist bemerkenswert, daß trotz unterschiedlicher Valenzelektronenzahlen das Lokalisierungsmuster für Ca_4Sb_2 ($\{8 + 10\}$ e) und $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ ($\{8 + 10 + 6\}$ e) ähnlich ist.

Vor kurzem haben von Schnerring et al. Derivate von Bariumgermidien hergestellt, die Ba_6X -Oktaeder neben typischen Zintl-Anionen enthalten.^[111, 112] In $\text{Ba}_3\text{Ge}_4\text{X}$ findet man Ge_4^{4-} -Tetraeder (Abb. 16d) und in $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{X}_3$ planare Ge_6^{10-} -Ringe (Abb. 16g). Berechnet man die ELF für diese beiden Verbindungen unter der Annahme, man hätte die Heteroatome übersehen, so erhält man wiederum relativ hohe ELF-Werte gerade an den Stellen, an denen sich X-Atome oder -Gruppen befinden. In Abbildung 16e, f, h, i sind entsprechende Schnitte durch die Ba_6 -Oktaeder gezeigt, und zwar sowohl ohne (Abb. 16e, h) als auch mit den X-Atomen (Abb. 16f, i, X = O). Die Elektronenlokalisierung weist deutlich auf das Vorhandensein der Heteroatome hin. In beiden Fällen fordern Zintl-Klemm-Konzept und Bandstrukturrechnung eine kleine, zweifach negativ geladene Spezies X an diesen Stellen, also z. B. O^{2-} , C_2^{2-} , NH_2^- .^[113]

Bei der sogenannten zweiten Modifikation von SrSi handelt es sich um eine bisher nur einmal erhaltene Form „ SrSi^+ “ (Abb. 16n), in der eine planare $[\text{Si}_{10}]^{20-}$ -Einheit mit ungewöhnlichen Atomabständen auftreten soll.^[114] Das Zintl-Anion scheint auf den ersten Blick mit der in Abbildung 16o angegebenen Ladungsverteilung vernünftig zu sein. Allerdings sind die Abstände Si1-Si1 (256 pm) so viel länger als die beiden anderen (Si1-Si2 = Si1-Si3 = 241 pm), daß man mit dieser Erklärung nicht zufrieden sein kann. Auffällig ist auch eine oktaedrische Anordnung von Sr-Atomen mit einem leeren Zentrum. Die Behandlung des Problems mit der ELF ergab normale σ -artige Bindungen zwischen Si1 und Si2, die an den weißen Flecken in der Verteilung in Abbildung 16p zu erkennen sind. Die freien Elektronenpaare werden durch deutliche weiße Wolken hoher ELF-Werte angezeigt und liegen dort, wo man sie vermuten würde.

Die lange Bindung Si1-Si1 hat ungewöhnlich geringe Elf-Werte. Auffälliger aber noch ist das Zentrum der Einfachbindung Si1-Si3 (241 pm), für das ein weißer Bereich erwartet werden muß, wenn die Elektronenstruktur keine Besonderheiten zeigte, also etwa dem Zintl-Klemm-Konzept folgte,^[105] wie in Abbildung 16o skizziert ist.

Absolut ungewöhnlich ist jedoch der ausgedehnte Bereich hoher Lokalisierung zwischen den vier Sr-Atomen in der oberen Mitte von Abbildung 16p. Zwei weitere Sr-Atome ober- und unterhalb der Ebene komplettieren dieses Bild zu einem verzerrten Oktaeder, das gegenüber den links und rechts angrenzenden Sr-Gruppen auffällig kontrahiert ist. Man könnte eine Überfrachtung des Zintl-Anions $[\text{Si}_{10}]^{20-}$ mit Ladung vermuten, die zur Bildung eines Käfigorbitals^[107] im Sr_6 -Oktaeder führen

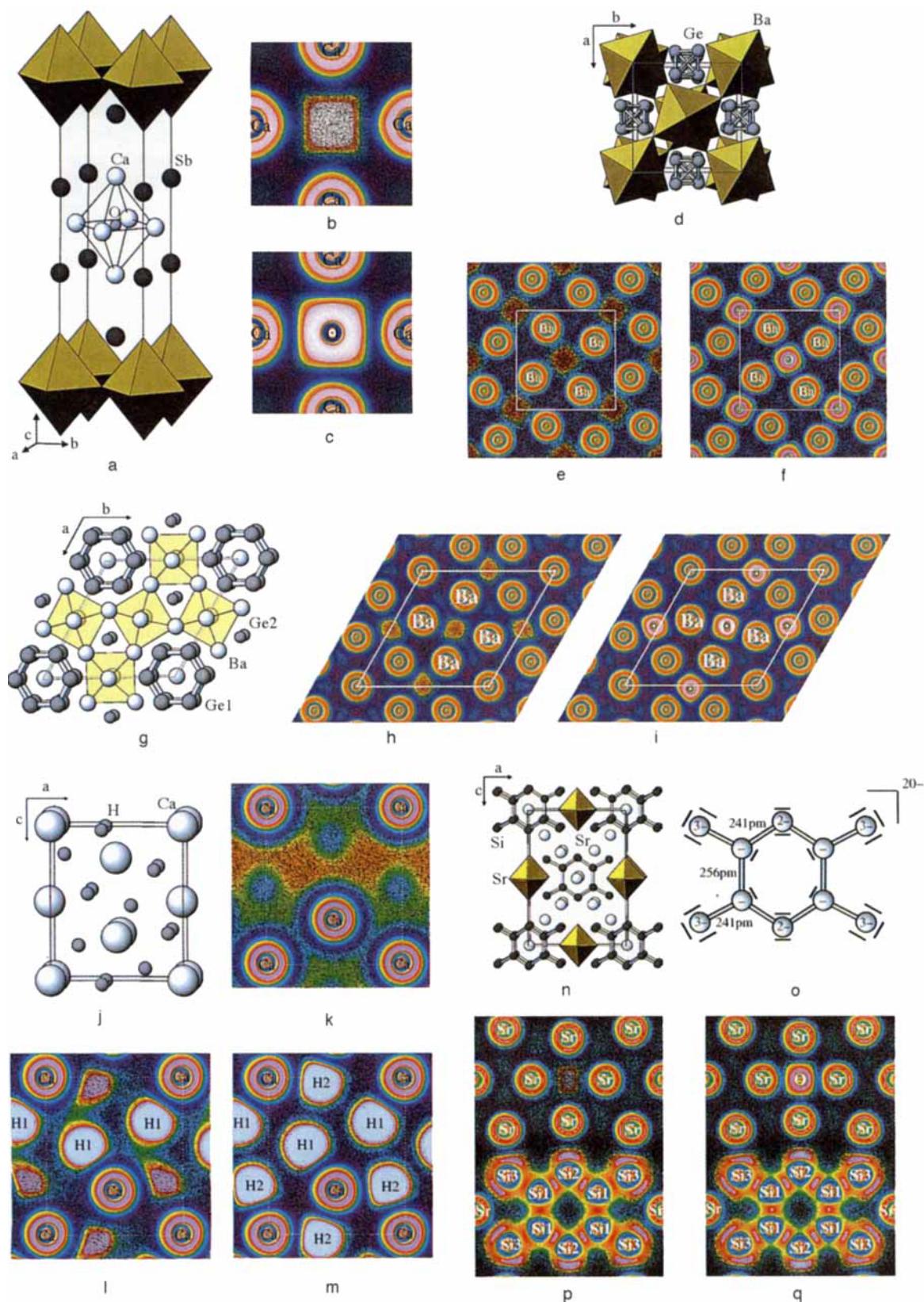


Abb. 16. Strukturen und repräsentative ELF-Schnitte mit und ohne interstitielle Atome (basierend auf LMTO-Rechnungen, vgl. Text): a) Struktur von $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$, b), c) Schnitte durch das leere bzw. mit interstitiellem O-Atom gefüllte Ca_6 -Oktaeder; d) Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ge}_4\text{X}$, e), f) Schnitte durch das leere bzw. mit interstitiellem O-Atom gefüllte Ba_6 -Oktaeder; g) Struktur von $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_{10}\text{O}_3$, h), i) Schnitte durch das leere bzw. mit interstitiellem O-Atom gefüllte Ba_6 -Oktaeder; j) Struktur von CaH_2 , k)–m) die ELF nur der Ca-Teilstruktur, mit einer Sorte von H-Atomen; n)–q) „ SrSi^{10} “ (zweite Modifikation): n) Struktur mit leeren Sr-Oktaedern[80], o) planares Zintl-Anion $[\text{Si}_{10}]^{(20-x)^-}$, p) ELF-Schnitt mit Si_{10} -Einheit und Sr-Oktaeder, q) wie (p), aber mit O als Heteroatom entsprechend der Zusammensetzung $\text{Sr}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}$.

könnte. Dann müßte man die Verbindung als Elektrid bezeichnen. Das Zentrum des Oktaeders ist aber auch eine ideale Position für ein elektronegatives Heteroatom wie Sauerstoff. Die entsprechenden Abstände (4×245 , 2×285 pm) stimmen bestens mit Sr-O-Kontakten überein, wie man sie z. B. in SrO (6×257 pm^[115]) oder SrTiO_3 (12×276 ^[116]) findet. Erfolglose Versuche, die Verbindung aus den reinen Elementen zu synthetisieren, sprechen dafür, daß „ SrSi^+ “ ein Heteroatom enthält.^[117] Weder die EH- noch die LMTO-Untersuchungen an einem potentiellen $\text{Sr}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}$ lassen auf das Vorliegen einer Bandlücke am Fermi-Niveau, also auf einen Halbleiter schließen. Es gibt keine offensichtlich ausgezeichnete Valenzelektronenzahl, so daß auch die elektronegativen Nachbarn von Sauerstoff – Fluor, Stickstoff, vielleicht auch Kohlenstoff – als Heteroatome in Frage kämen.^[118] Mittlerweile konnte für viele Zintl-Phasen gezeigt werden, daß die begrenzte Aufnahmekapazität für Elektronen bei hochgeladenen Zintl-Anionen zu planarer Geometrie und nicht vollständig besetzten π -Systemen führt. Beim binären „ SrSi^+ “ treten in jedem Fall ungewöhnlich große Strontiumbeiträge zu einigen Bändern unterhalb des Fermi-Niveaus auf, und das ist nach unserer bisherigen Erfahrung eher ungewöhnlich.

Führt man eine entsprechende LMTO-Rechnung mit O auf der Lückenposition durch, so zeigt die ELF tatsächlich eine überraschend sinnvolle, glatte Verteilung weißer Bindungsbereiche im Si_{10} -Gerüst (Abb. 16q), und die Sr-Beimischung unterhalb von E_F ist verschwunden. Es war nicht a priori vorauszusehen, daß durch Einführen des O^{2-} -Ions und damit Abziehen zweier Elektronen von der Si-Teilstruktur eine nach den bisherigen Erfahrungen sehr vernünftige σ -Bindungsstruktur erreicht würde; das kann jetzt aber mit Hilfe der quantenmechanischen ELF-Analyse gut verstanden werden.

6.2. Bestimmung von H-Positionen in Hydriden

Das folgende Beispiel, CaH_2 ,^[119, 120] ist uns besonders wichtig, weil Hydride in der Regel zu den Problemfällen der Strukturbestimmung gehören. Oft fallen solche Verbindungen bei der Synthese nur als Pulver an und nicht in Form von Einkristallen genügender Größe für eine Strukturbestimmung. Hinzu kommt, daß die Hydridpositionen wegen der geringen Elektronendichte nicht gut oder gar nicht durch Röntgenbeugung bestimmt werden können.

Wir haben nun die CaH_2 -Struktur mit der ELF analysiert, indem wir zunächst von den bekannten Ca-Positionen ausgegangen sind, um den für Hydride typischen Gang einer Strukturbestimmung nachzuvollziehen. Die Abbildungen 16j–m gelten alle für die gleiche Schnittfläche durch die Struktur von CaH_2 , eine, die alle Atompositionen – Ca, H1 und H2 – enthält. Abbildung 16k zeigt die ELF der reinen Ca-Verteilung, also ohne Elektronenpaaracceptoren. Es gibt eine schwache, aber deutliche Lokalisierung (gelber Bereich), die die Position von H2 einschließt. Fügt man dort ein Wasserstoffatom in die Rechnung ein, so erhält man die ELF von Abbildung 16l, in der nun ein weiterer deutlicher Lokalisierungsbereich auftritt, der gerade mit der Position H1 zusammenfällt. Im Prinzip ist dieser zweite Lokalisierungsbereich auch schon in der ELF der reinen Ca-Verteilung sichtbar, allerdings nur so stark wie ein benachbarter schwacher Bereich, der nicht von H besetzt wird. Die

Diskriminierung zwischen diesen beiden Bereichen erfolgt erst durch das leicht asymmetrische Einsetzen des ersten H-Atoms, nämlich auf die beobachtete Position.^[120] Dadurch tritt der zweite Lokalisierungsbereich in einer nachfolgenden ELF-Rechnung deutlich hervor (Abb. 16l).

Die ELF in Abbildung 16m zeigt auch sehr schön den ioni-schen Charakter dieses Hydrids: Man findet keine großen ELF-Werte in interatomaren Bereichen. Trotzdem ist eine deutliche Polarisierung, besonders der Hydrid-, aber auch der Ca^{2+} -Ionen, mit Abweichungen von der Kugelsymmetrie zu erkennen.

Wir möchten aber auch darauf hinweisen, daß die hier präsentierte Art der Ermittlung von fehlenden Atompositionen immer dann weniger erfolgreich ist, wenn die Teilstruktur, mit der gerechnet wird, höhersymmetrisch ist als die vollständige Struktur, weil die quantenmechanische Rechnung natürlich nur die vorgegebene Symmetrie wiedergeben kann. Geht man etwa von den Magnesiumpositionen in MgH_2 aus, so erhält man ebenfalls eine isolierte Lokalisierungswolke, die einen interstitiellen Bereich auszeichnet.^[22, 32] Dieser zentriert aber nur den Bereich, in dem zwei Hydridionen liegen, und läßt keine weitere geometrische Spezifizierung zu. Weitergehende Geometrieeoptimierungsmethoden können aber, ausgehend von einem solchen Startpunkt, schnell zu einem vollständigen Strukturmodell führen.

Es spricht vieles dafür, daß die ELF die chemische Bindung in Molekülen, Clustern und ausgedehnten Strukturen so differenziert beschreiben kann, daß Regionen mit hohen ELF-Werten generell als nucleophile Zentren verstanden werden können. Mit der ELF können in unvollständigen Strukturen noch fehlende Atome gefunden werden, und zwar, wie im Falle von CaH_2 , sogar die Positionen der Mehrheitkomponente und nicht nur die weniger übersehener Atome.

7. Ausblick

7.1. Chemische Bindung in intermetallischen Phasen

1995 erschien in dieser Zeitschrift ein Highlight von J. C. Schön zum Thema metallische Bindung,^[91] das sich kritisch mit Arbeiten von Burdett et al. auseinandersetzt,^[92] und zwar insbesondere mit seinen Aussagen „...that the ‚metallic bond‘ as a separate term with equal weight to the other three traditional schemes^[*] should be abandoned“ und „Certainly it does not have a mathematical framework distinct from the other three categories...“. Das soll heißen, daß die metallische Bindung kein besonderer Typ der chemischen Bindung ist, sondern in den entsprechenden Strukturen gleichzeitig mehrere bereits bekannte Bindungstypen auftreten und daß man die Bandstruktur als wesentliches Kriterium akzeptieren soll. Die Antwort von Schön bestätigte die Nützlichkeit der hergebrachten Formen zur Beschreibung der metallischen Bindung und kritisierte zugleich die Fokussierung von Burdett et al. auf nur ein Verfahren (EH) zur Berechnung der Bandstruktur.

Wir glauben, daß man beiden bis zu einem gewissen Grad recht geben kann, daß aber die wesentlichen Dinge, die unter dem Begriff der metallischen Bindung subsummiert werden, noch nicht vollständig erkannt sind. Unsere ELF-Analysen be-

[*] Damit sind die ionische, die kovalente und die van-der-Waals-Bindung gemeint.

stätigen durchaus klar lokalisierte Bindungsstrukturen in intermetallischen Phasen, und zwar findet man – meist koexistierend – klare ionische Wechselwirkungen und daneben Zwei-Elektronen-zwei-Zentren- und -drei-Zentren-Bindungen, Mehr-Elektronen-mehr-Zentren-Bindungen und freie Elektronenpaare, aber natürlich auch Leitungselektronen. Vor allem aber gelten offenbar nicht mehr die klaren Aufteilungen der Bindungsformen, wie sie von den Valenzverbindungen her bekannt sind. Sicher ist zudem auch, daß intermetallische Phasen eine ganz eigene, zum Teil sehr komplizierte Strukturchemie zeigen. Gerade das ist ein Beleg dafür, daß die Koexistenz ganz unterschiedlicher Bindungsformen eben doch zu einer neuen strukturchemischen Qualität führt, in der lokale und kooperative Effekte zu ganz spezifischen Kompromißlösungen führen. Die metallische Bindung mag die homogenste aller Bindungsklassen bezüglich der Lokalisierungsdifferenzen sein; sie ist aber sicherlich zugleich die komplexeste hinsichtlich der in einer Struktur gleichzeitig auftretenden Bindungsformen.

Daß man die Muster der metallischen Bindung offenbar aus anderen zusammensetzen kann, ist noch lange kein Grund dafür, sie als eigene Klasse zu verwerfen. Wichtig ist doch, ob hierbei ein eigenständiges Phänomen beschrieben wird, das für viele Stoffe gilt. Die Essenz eines Systems ist eben nicht die Summe seiner Teile. Wir glauben, daß die entscheidende Essenz dessen, was die Metalle und die intermetallischen Phasen als eigenständige Verbindungsklasse ausmacht, noch nicht klar und griffig genug herausgearbeitet wurde, daß aber die ELF hierzu entscheidende Beiträge liefern wird.

7.2. Hierarchie

Die Analyse der chemischen Bindung mittels der ELF hat eine ganz generelle Beziehung im Aufbau chemischer (und vermutlich auch aller anderen) Strukturen klar hervortreten lassen: Es besteht ein hierarchischer Zusammenhang zwischen Strukturen gleicher Basistopologie. Gemeint ist damit ein Zusammenhang, wie er zwischen den Strukturen von Diamant, Cristobalit und $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ besteht.^[121] Jedes C-Atom der Diamantstruktur wird im Cristobalit durch ein SiO_4 -Tetraeder und in $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$ durch eine ganze $[\text{P}_4\text{N}_{10}]^{10-}$ -Einheit ersetzt. Wichtig ist dabei, daß die so in Beziehung gesetzten Strukturen zur gleichen Symmetriegruppe gehören oder über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen miteinander korrespondieren. Die zentralen Positionen, hier die Lagen der C-Atome in der Diamantstruktur, sind die invarianten Attraktoren, auf denen in jeder der zugehörigen Strukturen ein anderes Strukturelement plaziert ist. Dabei kann sich der chemische Zusammenhang zwischen den Baugruppen vollständig ändern, die Topologie der invarianten Attraktoren (d. h. die Schwerpunkte der Strukturelemente) bleibt stets erhalten. Im mathematischen Sinn ist es dabei nicht wichtig, ob Verzerrungen der Gesamtstruktur (z. B. Änderungen der Winkel oder der Achslängen der Elementarzelle) auftreten, solange die Zahl der prinzipiellen Nachbarn um jeden invarianten Attraktor gleich bleibt.

Von Schnerring hat den Begriff hierarische Beziehung anhand einer ganzen Reihe solcher hierarchischer Familien aufzeigen können.^[122] Mit Hilfe der ELF können nun auch Lokalisierungsbereiche der Elektronen in solche hierarchischen Bezie-

hungen eingefügt werden, und dabei stellt man neue überraschende Zusammenhänge fest: Es scheint so, als könnten ganz allgemein Attraktorstrukturen, die aus Elektronenverteilungen über die ELF gewonnen werden, auch von Atomen, Molekülen oder Clustern gebildet werden. Wir haben in Einzelfällen bereits darauf hingewiesen, z. B. bei der Wasserstoffanlagerung an Attraktoren in Übergangsmetallclustern und Boranen (siehe Abschnitt 2.4).

Besonders wichtig scheint dieser Zusammenhang aber für die strukturellen Beziehungen in intermetallischen Phasen, Oxiden und Fluoriden zu sein, wie sie von O'Keeffe und Hyde erkannt wurden:^[123] Sie stellten fest, daß man in vielen Fällen eine zu der Atomverteilung in intermetallischen Phasen identische oder sehr ähnliche Kationenverteilung in Oxiden und Fluoriden finden kann. Einer von uns hat bereits 1991 darauf hingewiesen, daß dieser Zusammenhang von O'Keeffe und Hyde falsch interpretiert worden ist, nämlich im Sinne großer Kationen, und als alternative Erklärung die Korrelation der Elektronenbereiche in intermetallischen Phasen mit den Anionenpositionen in den Oxiden und Fluoriden vorgeschlagen.^[83] Die bis heute vorliegenden ELF-Untersuchungen bestätigen jene Vermutung zunehmend und in einer unerwarteten Breite. Es scheint, als könnten Beziehungen zwischen Lokalisierungsbereichen von Elektronen und Atom- und Molekülstrukturen in vielfältiger Weise existieren. Weitere systematische Untersuchungen hierzu sind aber noch nötig. Daß man dieses Verfahren aber sogar umkehren kann, um mit Hilfe der ELF in noch unvollständig bestimmten Strukturen die fehlenden Atome zu lokalisieren, war sogar für uns überraschend.

Solche Zusammenhänge sind vereinzelt schon öfter gesehen,^[122, 124, 125] aber bisher noch nicht zu einem generellen Konzept zusammengefaßt worden. Die Berechnung der ELF kann auch im Hinblick auf eine derartige Klassifizierung sehr hilfreich sein.^[22] Die ELF-Muster liefern dann eben nicht nur verbindungs- oder strukturspezifische Aussagen, sondern bekommen eine generelle topologische Bedeutung.

Eingegangen am 18. Februar 1997 [A 212]

- [1] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339; R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
- [2] K. Artmann, *Z. Naturforsch.* **1946**, *1*, 426.
- [3] R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht, **1974**.
- [4] A. Kossel, *Ann. Phys. Chem.* **1916**, *49*, 229.
- [5] W. England, L. S. Salmon, K. Ruedenberg, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1971**, *23*, 31; W. England, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, *5*, 683.
- [6] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833, 1841, 2338, 2343.
- [7] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320.
- [8] R. Ahlrichs, C. Erhard, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 120; R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [9] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, *169*, 411.
- [10] R. Daudel, Zitat 12 in Lit.[11].
- [11] K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4956.
- [12] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; siehe auch R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [13] Einen detaillierten Vergleich der Topologien von $\nabla^2\rho$ und der hier vorgestellten ELF in bezug auf eine Reihe von atomaren Wechselwirkungen findet man in R. W. F. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398.
- [14] W. L. Luken, J. C. Culberson, *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *16*, 265.
- [15] A. D. Becke, N. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [16] Im Extremfall kann nach Gleichung (3) und (6) in bestimmten Raumbereichen sehr geringer Dichte die ELF hohe Werte annehmen, die aber physikalisch nicht relevant sind. Im Falle des Berylliumatom ist z. B. $\text{ELF} = 1$ bei $\rho \rightarrow 0$ ($r \rightarrow \infty$). Im Prinzip kann man diese Schwierigkeiten durch die Defini-

- tion einer effektiven ELF' als $\{1 + [(C(\vec{r}) + \epsilon)/C_b(\rho(\vec{r}))]^2\}^{-1}$ beheben, wobei $\epsilon = 2.87 \times 10^{-5}$ so gewählt wird, daß der ELF'-Wert für $\rho \leq 10^{-3}$ bohr $^{-1}$ kleiner 0.5 wird (vgl. hierzu Lit. [22]).
- [17] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 110.
- [18] J. F. Dobson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4328.
- [19] R. Thom, *Stabilité Structurelle et Morphogénèse*, Intereditions, Paris, **1972**.
- [20] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [21] Für ähnliche Betrachtungen zur Elektronendichte siehe P. Mezey in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, **1990**.
- [22] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74* 1088.
- [23] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 875.
- [24] A. Savin, *International Conference on Inorganic Chemistry*, Stuttgart, **1993**.
- [25] F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [27] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *A140*, 1133.
- [28] Y. Tal, R. W. F. Bader, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1978**, *12*, 153; siehe auch R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer, Berlin, **1990**, S. 15.
- [29] R. G. Parr, W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701.
- [30] M. Kohout, A. Savin, *J. Comput. Chem.* **1997**, im Druck.
- [31] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnerring, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 437.
- [32] S. Wengert, Dissertation, ETH Zürich, **1997**.
- [33] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- [34] Alle Extended-Hückel-Rechnungen wurden mit dem Programm MEHMACC[35] durchgeführt, mit dem die Elektronenlokalisierungsfunktion, die gesamte Valenzelektronendichte und die partielle Elektronendichte auf der Basis von ladungselfstkonistenten Hückel-Parametern H_{ii} berechnet und graphisch zwei- oder dreidimensional dargestellt werden können.
- [35] Programm MEHMACC: modifizierte Extended-Hückel-Version des QCPE-Programms EHMACC[36] von U. Häußermann, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler (Anfragen unter mehmacc@inorg.chem.ethz.ch).
- [36] Programm EHMACC: M.-H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffman, R. Hoffmann.
- [37] TB-LMTO-ASA: tight-binding linear muffin-tin orbital in the atomic sphere approximation (Programm TB-LMTO): M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, G. Krier, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1994**, unveröffentlichte Ergebnisse. Alle TB-LMTO-ASA-Rechnungen basieren auf der LDA-Näherung unter Verwendung des Austausch-Korrelationspotentials nach Barth und Hedin[38]. Die Radien der Muffin-tin-Kugeln und eventuell im Rahmen der ASA-Näherung erforderlicher Leerkugel E wurden entsprechend der von Jepsen und Andersen[39] beschriebenen Vorgehensweise bestimmt.
- [38] U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1972**, *5*, 1629.
- [39] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1995**, *97*, 35.
- [40] Programm GRAPA: J. Flad, F.-X. Frasch, B. Miehlich, Institut für Theoretische Chemie der Universität, Stuttgart, **1989**.
- [41] D. Seebach, H. M. Bürger, D. A. Plattner, R. Nesper, T. F. Fässler, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2581.
- [42] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 136; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**, S. 135.
- [43] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Barton, Boston, **1991**; R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495.
- [44] Natürlich zeigt die ELF ebenso wie die Elektronendichte die Gesamtsymmetrie der entsprechenden Einheit im Gegensatz zur landläufigen Lehrbuchformulierung mit durch Bindestriche symbolisierten lokalisierten Zweielektronenzentren.
- [45] Auf das Vorliegen eines Torus statt dreier separierter Attraktoren im isoelektronischen XeF_2 wurde schon früher hingewiesen: S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1321.
- [46] A. Savin, H. J. Flad, O. Flad, H. W. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [47] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [48] M. Kohout, A. Savin, J. Flad, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Computer Aided Innovation of New Materials II* (Hrsg.: M. Doyama), Elsevier, **1997**, S. 261.
- [51] A. Savin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [52] M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 527.
- [53] T. F. Fässler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [54] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [55] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [56] W. Höhle, Yu. Grin, U. Wedig, M. Schulthess, H. G. von Schnerring, R. Kellner, H. Binder, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [57] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, *10*, 9.
- [58] Y. Grin, persönliche Mitteilung.
- [59] P. von R. Schleyer, J. Kapp, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 363.
- [60] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 295, 311; H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 308.
- [61] A. N. Fitch, S. A. Barrett, B. Fender, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *4*, 501.
- [62] R. Chevrel in *Superconductor Materials Sciences—Metallurgy, Fabrication and Application* (Hrsg.: S. Foner, B. B. Schwarz), Kap. 10, Plenum, New York, **1981**.
- [63] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 281.
- [64] E. Zeller, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3203.
- [65] P. Pykkö, N. Runberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *24*, 1812.
- [66] M. N. Gluhovtsev, P. von R. Schleyer, A. Stein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5541.
- [67] A. Burkhardt, Dissertation, Universität Stuttgart, **1992**.
- [68] H. G. von Schnerring, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243.
- [69] „Einfache Muster in komplexen Strukturen“: H. G. von Schnerring, U. Wedig, R. Nesper, L. Schröder, R. H. Cardoso Gil, W. Carrillo-Cabrera, *Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft* **1994**, *S*, 390.
- [70] K. A. Solntsev, Y. A. Buslaev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1988**, *31*, 633.
- [71] A. M. Mebel, O. P. Charkin, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1988**, *31*, 2263.
- [72] F. A. Cotton, X. Feng, M. Shang, W. A. Wojtczak, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1050.
- [73] L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1877.
- [74] F. A. Cotton, J. Lu, M. Shang, W. A. Wojtczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4364.
- [75] A. Currao, Dissertation, ETH Zürich, **1995**.
- [76] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert in *Organosilicon Chemistry, Vol. II, From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, P. Weis), VCH, Weinheim, **1995**, S. 469.
- [77] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert, noch unveröffentlicht.
- [78] R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 919.
- [80] B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 464.
- [81] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1967**, *13*, 603.
- [82] A. Currao, J. Curda, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 85.
- [83] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [84] D. G. Pettifor, *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 37; P. Villars, *J. Less-Common Met.* **1986**, *119*, 89; P. Villars, K. Girgis, F. Hulliger, *ibid.* **1982**, *42*, 89.
- [85] U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2069.
- [86] U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *106*, 2073.
- [87] G. L. Dirichelet, *J. Reine Angew. Math.* **1850**, *40*, 216; G. F. Voronoi, *ibid.* **1908**, *134*, 198.
- [88] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1928**, *68*, 404.
- [89] F. Laves, *Z. Kristallogr.* **1931**, *78*, 208.
- [90] W. Fischer, E. Koch, E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1971**, 227.
- [91] J. C. Schön, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1081. Siehe auch die daraus resultierende Korrespondenz zwischen L. C. Allen und J. K. Burdett sowie J. C. Schön (*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2003).
- [92] L. C. Allen, J. F. Capitani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8810; W. P. Anderson, J. K. Burdett, P. T. Czech, *ibid.* **1994**, *116*, 8808.
- [93] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, **1964**.
- [94] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnerring, *Jahresbericht des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung Stuttgart*, **1995**, I-73; Posterbeitrag B14 im Rahmen des Symposiums für Theoretische Chemie, Loccum, **1995**.
- [95] H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 870.
- [96] Y. Grin, U. Wedig, F. Wagner, H. G. von Schnerring, A. Savin, *J. Alloy Compd.* **1997**, *255*, 203.
- [97] Yu. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnerring, Posterbeitrag C29, European Solid State Conference, Montpellier, **1996**.
- [98] Yu. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204.
- [99] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Åström, *J. Solid State Chem.* **1975**, *9*, 92.
- [100] R. Nesper, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, **1989**; M. Oehme, Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**.

- [101] E. Tekman, S. Cirai, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1989**, *40*, 10286; J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998; J. Tersoff, *ibid.* **1986**, *57*, 440; M.-H. Whangbo, S. N. Magonov, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 355.
- [102] T. Fässler, U. Häußermann, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 625.
- [103] Siehe z. B. die Übersicht: H. N. Waltenbrug, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1689.
- [104] H. Neddermeyer, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, *26*, 18; R. Kliese, B. Röttger, D. Badt, H. Neddermeyer, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 824.
- [105] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1; E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, *20*, 245; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1; *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 183; W. Klemm, *FIAT-Review of German Science, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946, Anorganische Chemie Teil IV*, *26*, 103; W. Klemm, *Trab. Reun. Int. React. Solidos 3rd* **1956**, *1*, 447; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 329; E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* **1956**, *101*, 1608; E. Mooser, W. B. Pearson in *Progress in Semiconductors*, Vol. 5 (Hrsg.: G. A. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgess), Heywood, London, **1960**, S. 103; W. Klemm, *Festkörperprobleme*, Vieweg, Braunschweig, **1963**; E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90; H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694.
- [106] H. G. von Schnerring, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1033; M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1984**, *30*, 4870; M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 465.
- [107] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, M. C. Böhm, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 51.
- [108] R. Nesper, S. Wengert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 985.
- [109] B. Eisenmann, H. Limartha, H. Schäfer, H. A. Graf, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1518.
- [110] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 13; C. Harmon, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *31*, 427.
- [111] H. G. von Schnerring, M. Somer, J. Curda, persönliche Mitteilung.
- [112] H. G. von Schnerring, U. Bolle, J. Curda, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, M. Schultheiss, U. Wedig, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 984.
- [113] In $\text{Ba}_3\text{Ge}_4\text{X}$ findet man für X eine Splitposition, die auch mit der Existenz eines tetragonal fehlgeordneten Acetylidanions C_2^{2-} zu vereinbaren wäre: H. G. von Schnerring, persönliche Mitteilung. Die anhand der Ba_3Ge_4 -Struktur berechnete ELF lässt natürlich auch das zu, gibt aber erwartungsgemäß einen speziellen Hinweis auf eine weniger symmetrische Atomverteilung.
- [114] B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 464.
- [115] W. Gerlach, *Z. Phys.* **1922**, *9*, 184; W. Primak, H. Kaufmann, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *7*, 2043.
- [116] H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc. London* **1948**, *58*, 133; J. Hutton, R. J. Nelmes, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 916.
- [117] A. Currao, R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [118] Erfahrungsgemäß überschätzen EH-Rechnungen die Bandlücken, während die LMTO-Analyse systematisch zu kleinen Werten liefert. Wenn mit beiden Methoden keine Bandlücke resultiert, liegt mit großer Wahrscheinlichkeit ein Metall vor.
- [119] B. Bergsma, B. O. Loopstra, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 92.
- [120] A. F. Andresen, A. J. Maeland, D. Slotfeld-Ellingsen, *J. Solid State Chem.* **1977**, *20*, 93.
- [121] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 830.
- [122] H. G. von Schnerring hat solche strukturchemischen Zusammenhänge stets gesucht. Den Begriff „hierarchische Beziehung“ hat er in vielfacher Hinsicht in den neunziger Jahren selbst geprägt, vgl. z. B. Lit. [69]; W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1556; W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1994**, *620*, 247; Lit. [33].
- [123] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, *61*, 77.
- [124] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [125] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, **1989**.