

# Topologische Bifurkationsanalyse: Elektronenstruktur von $\text{CH}_5^{+**}$

Dominik Marx\* und Andreas Savin

$\text{CH}_5^+$ , das Produkt der formalen Addition eines Protons an Methan, ein stabiles und starres Molekül, ist sehr fluxional und schwer faßbar. Der Grund dafür sind die sehr kleinen Energiebarrieren zwischen den vielen entarteten ekliptischen globalen  $e\text{-C}_s$ -Minima,<sup>[1–5]</sup> wobei nach der neuesten, besten Schätzung die Differenz zwischen einem Minimum und dem  $C_{2v}$ -symmetrischen Übergangszustand lediglich  $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt.<sup>[5]</sup> Dies führte zu Spekulationen, daß die Wasserstoffatome im Rotations-Schwingungsgrundzustand von  $\text{CH}_5^+$  durch Pseudorotationen sehr leicht ihre relativen Positionen wechseln.<sup>[3,6]</sup> Diese Vorstellung wurde kürzlich mit ab-initio-Quantensimulationen bestätigt, in denen alle Kerne von  $\text{CH}_5^+$  als Quantenteilchen behandelt wurden.<sup>[7]</sup> Noch wichtiger war der Befund, daß eine  $\text{H}_2$ -Einheit an der Apexposition des  $\text{CH}_3$ -Dreiecks ein charakteristisches Strukturmerkmal von  $\text{CH}_5^+$  im quantenmechanischen Grundzustand ist.

Eine sich anschließende fundamentale Frage ist die nach der Art der chemischen Bindung, die solch ein stark fluxionales Molekül zusammenhält. Die  $e\text{-C}_s$ -Struktur wird üblicherweise beschrieben durch drei normale Zweizentren-Zweielektronen-C-H-Bindungen und eine elektronenarme Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zwischen dem Kohlenstoffkern und den beiden Wasserstoffkernen der  $\text{H}_2$ -Einheit.<sup>[8,9]</sup> Inwieweit ist diese Vorstellung gültig, wenn man auch die selbst im Grundzustand vorhandene Fluxionalität in Betracht zieht? Wir werden diese Frage durch eine topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion  $\text{ELF}^{[10]}$  von repräsentativen Konfigurationen aus ab-initio-Quantensimulationen<sup>[7]</sup> beantworten.

Beschreiben wir zunächst einige wichtige Eigenschaften der Elektronenlokalisierungsfunktion. Sie kann als ein lokales Maß für die Pauli-Abstoßung zwischen den Elektronen im dreidimensionalen Raum aufgrund des Ausschlußprinzips betrachtet werden. Damit können wir Raumbereiche definieren, die mit unterschiedlichen Elektronenpaaren in einem Molekül oder Festkörper assoziiert sind. Die Definition der ELF  $\eta(\mathbf{r})$  ist durch die Gleichungen (a)–(d) gegeben, wobei über alle einfach be-

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + (D/D_h)^2} \quad (\text{a})$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (\text{b})$$

$$D_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{c})$$

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{d})$$

setzten Einelektronen(spin)orbitale  $\psi_i(\mathbf{r})$  in einem  $N$ -Elektronensystem summiert wird. Diese Funktion ist normiert auf das Intervall von Null bis Eins und ist groß in Raumbereichen, in denen die Pauli-Abstoßung klein ist, d. h. in Bereichen, in denen zwei Elektronen mit antiparallelem Spin im Raum gepaart vor-

liegen. In Bereichen zwischen Elektronenpaaren ist sie dagegen klein. Dadurch, daß die ELF Elektronenpaare ausfindig macht, stellt diese Funktion eine direkte Verbindung zur Sichtweise des Chemikers von einer chemischen Bindung her, die oft als Linie zwischen Atomen gezeichnet wird. Sie ist nicht auf Gleichgewichtsstrukturen eines Moleküls beschränkt, sondern kann auch im Verlauf einer chemischen Reaktion verfolgt werden. Für eine ausführliche Diskussion der ELF verweisen wir auf frühere Arbeiten,<sup>[10–13]</sup> für eine Interpretation im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie besonders auf Lit.<sup>[14]</sup>

Die Stelle, an der die ELF einen Maximalwert erreicht, der Attraktor, kann als Kennzeichen eines Elektronenpaares dienen. Um einen Bereich um ein Maximum zu bestimmen, kann man alle Punkte im Raum mit  $\eta(\mathbf{r}) \geq f$  heranziehen, wodurch ein  $f$ -Lokalisierungsbereich definiert wird.  $f$  ist eine positive Konstante, die kleiner ist als der Wert des Maximums. Dieser Raumbereich kann durch Darstellung der Isofläche mit  $\eta(\mathbf{r}) = f$  veranschaulicht werden. Sie umgibt genau einen Attraktor, wenn  $f$  nahe beim Wert des entsprechenden ELF-Maximums liegt. Für einen gegebenen Wert von  $f$  können auch mehrere geschlossene Isoflächen auftreten, die verschiedene Attraktoren umgeben. Wird der Wert von  $f$  verkleinert, so verschmelzen räumlich getrennte  $f$ -Lokalisierungsbereiche, und es entstehen geschlossene Isoflächen, die mehr als einen Attraktor enthalten. Mit anderen Worten, es gibt zumindest einen Pfad, der bei Verkleinerung von  $f$  mehrere Attraktoren verbindet. Selbstverständlich umfaßt die Isofläche im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0$  alle Attraktoren, d. h. alle Elektronenpaare, wohingegen die Attraktoren im Grenzfall  $\eta \rightarrow 1$  voneinander getrennt werden.<sup>[15]</sup>

Dieses Verhalten kann durch ein Bifurkationsdiagramm dargestellt werden, das ausschließlich die Maxima der ELF und die Sattelpunkte zeigt, an denen Verschmelzungen stattfinden.<sup>[16]</sup> Die Konnektivität dieser charakteristischen Punkte entspricht dem hierarchischen Verschmelzungsmuster der Isoflächen. Durch Betrachtung des Teils des Bifurkationsdiagramms mit  $\eta(\mathbf{r}) > f$  kann man die Zahl der Attraktoren in einem  $f$ -Lokalisierungsbereich identifizieren, da alle Maxima innerhalb dieses Bereichs miteinander verbunden erscheinen. Dies läßt darauf schließen, daß eine kovalente Bindung umso besser definiert ist, je größer die Differenz zwischen dem ELF-Maximum und dem Sattelpunkt ist, bei dem die erste Verschmelzung stattfindet.

Die Nützlichkeit dieses Konzeptes sei durch die Darstellung von zwei  $f$ -Lokalisierungsbereichen mit  $\eta(\mathbf{r}) \geq 0.98$  und  $0.6$  anhand des Lehrbuchbeispiels Methan verdeutlicht (Abb. 1a–c). In der Rechnung wurden nur die Valenzelektronen explizit einbezogen und die inerten, inneren Elektronen durch Pseudopotentiale beschrieben. Man erkennt vier deutlich voneinander separierte Maxima für  $\eta > 0.71$  (Abb. 1a), die den vier C-H-Bindungen zugeordnet werden können, wohingegen alle vier Lokalisierungsbereiche unterhalb des Bifurkationswertes  $\eta^* \approx 0.71$  verschmelzen (Abb. 1b, c). Dies führt zu dem in Abbildung 1d gezeigten, besonders einfachen Bifurkationsdiagramm.

Darüber hinaus ermöglicht es die Attraktorstruktur der ELF, getrennte Raumbereiche anhand der Gradienten der ELF zu definieren.<sup>[12,17,18]</sup> Für einen Punkt im Raum wird der Gradientenpfad bis zu einem Attraktor verfolgt, womit dieser Punkt dem Attraktor zugeordnet wird. Die Menge aller Raumpunkte, die einem Attraktor so zugeordnet wurden, wird Becken genannt. Im Falle der Valenzschale von  $\text{CH}_4$  wird der Raum in vier äquivalente Becken aufgeteilt, die den vier C-H-Bindungen entsprechen. Die Integration der Elektronendichte ergibt 1.98 Elektronen pro Becken, also beinahe den nach der Lewis-Vorstellung einer kovalenten Bindung erwarteten Wert 2. Die letzte

[\*] Dr. D. Marx

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689-1701  
E-mail: marx@pr.mpi-stuttgart.mpg.de

Dr. A. Savin

Laboratoire de Chimie Théorique (CNRS), Université Pierre et Marie Curie  
place Jussieu, F-75252 Paris (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Bernard Silvi und Jürg Hutter für hilfreiche Diskussionen.

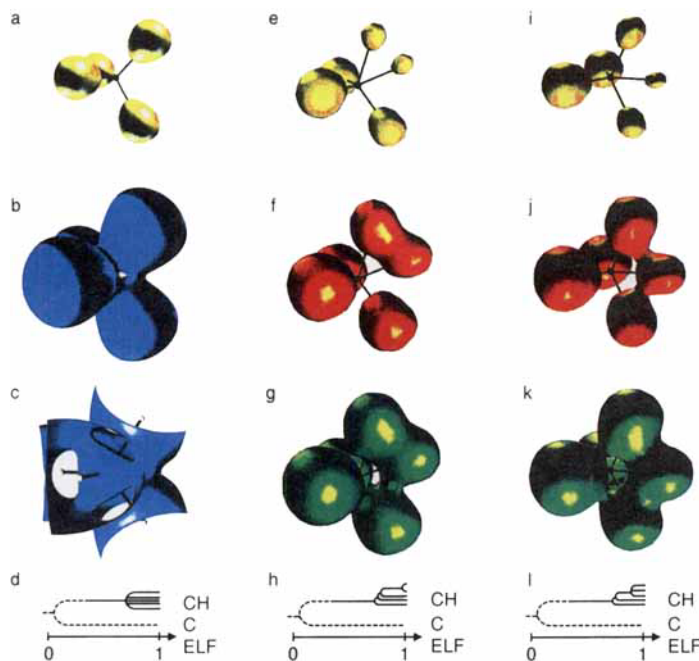


Abb. 1. ELF-Isoflächen ( $\eta(r) = f$ ) der  $f$ -Lokalisierungsbereiche des globalen Minimums von  $\text{CH}_4$  mit  $f = 0.98$  (gelb, a), 0.60 (blau, b) und 0.60 mit aufgeschnittenen Isoflächen (blau, c); von  $e\text{-C}_2\text{H}_5^+$  mit  $f = 0.98$  (gelb, e), 0.88 (rot, f) und 0.70 (grün, g); von  $\text{C}_{2v}\text{-CH}_3^+$  mit  $f = 0.98$  (gelb, i), 0.88 (rot, j) und 0.70 (grün, k). Resultierende Valenzbifurkationsdiagramme für d)  $\text{CH}_4$ , h)  $e\text{-C}_2\text{H}_5^+$  und l)  $\text{C}_{2v}\text{-CH}_3^+$ . Gestrichelte Linien (nur schematisch): unter Einbeziehung der Elektronen der  $1s^2$ -Schale des Kohlenstoffatoms.

angegebene Dezimalstelle schätzen wir als nicht signifikant ein, da die numerische Integration auf der Grundlage eines endlichen Gitters durchgeführt wurde. Selbstverständlich würde das Becken der chemisch inerten inneren Elektronen bei einer Rechnung unter Einbeziehung aller Elektronen ebenfalls erscheinen.

Der nichttriviale Fall des quanten-fluxionalen  $\text{CH}_5^+$  kann nun genauso behandelt werden. Zuerst haben wir die charakteristischen ELF-Werte der relevanten Bifurkationspunkte  $\eta^*$  separat für die beiden wichtigsten stationären Punkte auf der Potentialfläche zu bestimmen, d.h. für das globale  $e\text{-C}_s$ -Minimum (Abb. 1e–g) und für den  $\text{C}_{2v}$ -Übergangszustand niedrigster Energie (Abb. 1i–k). Für das globale Minimum finden wir für  $\eta \rightarrow 1$  fünf Maxima, wobei allerdings zwei der sie umgebenden Lokalisierungsbereiche bereits bei dem erstaunlich hohen Wert von  $\eta^* \approx 0.97$  verschmelzen (Abb. 1f). Das so entstandene Becken entspricht dem Bindungselektronenpaar der  $\text{H}_2$ -Einheit und des Kohlenstoffatoms, wohingegen die anderen drei getrennten Becken von den normalen C-H-Zweizentrenbindungen des  $\text{CH}_3$ -Dreibehns herrühren. Die Integration der Elektronendichte der acht Valenzelektronen in den Becken liefert in allen vier Fällen Werte von ungefähr zwei Elektronen pro Becken (1.72, 1.97, 1.98 für die CH-Becken und 2.27 für das  $\text{CH}_2$ -Becken mit C-H-Bindungslängen von ungefähr 1.10, 1.08, 1.08 bzw. 1.17 Å). Man kann also die besondere Bindung zwischen den zwei Wasserstoffkernen und dem Kohlenstoffkern als eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung bezeichnen.<sup>[8, 9]</sup> Die Integrationswerte scheinen aber außerdem darauf hinzudeuten, daß die Dreizentrenbindung mehr Elektronen als nur zwei benötigt, um drei Atome zusammenzuhalten, und daß die dazu nötige Elektronendichte hauptsächlich von einer der C-H-Zweizentrenbindungen „geborgt“ wird, die so zur schwächsten und damit längsten der drei Zweizentrenbindungen wird. Dieses topologische Muster ist stabil über einen weiten Bereich auf der ELF-Skala hinunter bis ungefähr  $\eta^* \approx 0.78$ , wo alle Valenzlokalisierungs-

bereiche zu verschmelzen beginnen. Die gesamte Valenzschale ist bei  $\eta^* \approx 0.7$  vervollständigt (Abb. 1h). Somit finden wir zwei Bifurkationspunkte  $\eta^*$ : einen, an dem die beiden die Wasserstoffkerne der  $\text{H}_2$ -Einheit umgebenden Isoflächen verschmelzen, und einen, an dem die so entstandene Isofläche, die nun die  $\text{H}_2$ -Einheit umfaßt, mit den anderen drei Isoflächen der normalen CH-Bindungen verschmilzt.

Die aus der ELF-Landschaft (Abb. 1i–k) gewonnene Bifurkationshierarchie des  $\text{C}_{2v}$ -Übergangszustands ist topologisch davon verschieden (Abb. 1l). Drei der fünf Lokalisierungsbereiche verschmelzen bei  $\eta^* \approx 0.89$ , und das entstehende Becken faßt vier (4.01) über vier Zentren verteilte Elektronen (siehe Lit.<sup>[5]</sup> für solch eine Vermutung), wohingegen die restlichen zwei Becken mit ungefähr je zwei Elektronen (1.97 und 1.96) von den beiden normalen C-H-Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen herrühren. Die gesamte Valenzschale, d.h. die Verschmelzung aller vorher getrennten Becken, wird bei  $\eta^* \approx 0.74$  gebildet.

Nachdem die charakteristischen Punkte in der Bifurkationshierarchie der beiden Grenzstrukturen bestimmt worden sind, können wir den quantenmechanischen Grundzustand von  $\text{CH}_5^+$  inklusive der Tunnel- und Nullpunkteffekte<sup>[7]</sup> analysieren. Daher wenden wir die Bifurkationsanalyse, wie für die stationären Punkte der  $e\text{-C}_s$ - und der  $\text{C}_{2v}$ -Struktur dargestellt, auf eine statistische Gesamtheit von 64 Konfigurationen an, die aus früheren ab-initio-Quantensimulationen stammt.<sup>[7]</sup> Dementsprechend erhalten wir die ELF für jede dieser Konfigurationen aus Elektronenstrukturrechnungen basierend auf ersten Prinzipien.<sup>[19]</sup> Dies liefert für jede Konfiguration die Bifurkationsdiagramme und damit die ELF-Werte  $\eta^*$ , bei denen die beiden maßgeblichen Bifurkationen der Valenzschale stattfinden. Die interessierende resultierende Größe ist ein Histogramm oder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\eta^*)$  dieser Bifurkationspunkte, wobei die Verbreiterung ausschließlich durch quantenmechanisches Tunneln und Rotations-Schwingungs-Nullpunktsfluktuationen verursacht wird. Simulationen, bei denen die Kerne als klassische Teilchen approximiert werden, ergaben, daß thermische Fluktuationen bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar sind, wogegen sie bei Raumtemperatur von ähnlicher Größenordnung sind.<sup>[20]</sup>

Die beiden Äste der Verteilungsfunktion, die in Abbildung 2 separat gezeigt werden, weisen zwei markante Peaks bei den

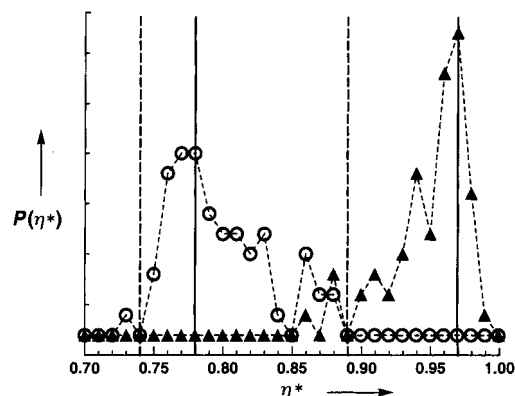


Abb. 2. Verteilungsfunktion  $P(\eta^*)$  der ELF-Bifurkationspunkte  $\eta^*$  im Quantengrundzustand von  $\text{CH}_5^+$ ;  $P$  und  $\eta^*$  sind dimensionslose Größen. Gezeigt sind die beiden partiellen Verteilungsfunktionen aus den getrennten Histogrammen der Bifurkationspunkte mit den größten (ausgefüllte Dreiecke) und den zweitgrößten ELF-Werten (offene Kreise). Die Summe dieser beiden Beiträge liefert die Gesamtverteilungsfunktion (hier nicht gezeigt). Die verbindenden, gestrichelten Linien sind als Hilfe eingezeichnet. Die gleiche Analyse liefert für die beiden Strukturen der stationären Punkte notwendigerweise je zwei scharfe Peaks: Die senkrechten durchgezogenen oder gestrichelten Linien markieren diese vier charakteristischen Peakpositionen für das globale  $e\text{-C}_s$ -Minimum ( $\eta^* \approx 0.78, 0.97$ ) bzw. für den  $\text{C}_{2v}$ -Übergangszustand ( $\eta^* \approx 0.74, 0.89$ ).

Bifurkationspunkten  $\eta^* \approx 0.78$  und  $0.97$  auf, was einen bedeutenden Beitrag von  $C_s$ -artigen Konfigurationen zum Quantengrundzustand von  $CH_5^+$  erkennen läßt. Darüber hinaus hat die Verteilungsfunktion Minima bei  $\eta^* \approx 0.74$  und  $0.89$ , bei den Werten also, die sich für die Bifurkationshierarchie der idealen  $C_{2v}$ -Struktur von  $CH_5^+$  als charakteristisch erwiesen haben. Damit unterstützt die Elektronenstrukturanalyse basierend auf den Bifurkationen der ELF eindeutig das Konzept einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, die  $CH_5^+$  zusammenhält.

Wir haben eine leistungsfähige Ergänzung der topologischen Analysemethoden der Elektronenstruktur von Molekülen vorgestellt, die maßgeschneidert ist, um extrem fluxionale Moleküle zu untersuchen. Insbesondere haben wir gezeigt, daß der Begriff einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zwanglos aus dieser Analyse hervorgeht, sogar für den quantenmechanischen Grundzustand eines stark fluxionalen Moleküls wie  $CH_5^+$ . Darüber hinaus glauben wir, daß unsere Methode vielfältige Anwendungen in dem aufstrebenden Gebiet der ab-initio-Simulationen von Molekülen bei endlicher Temperatur finden wird, bei denen man es nicht mehr mit wenigen hochsymmetrischen stationären Punkten zu tun hat, sondern mit einem Ensemble, das viele von idealen Symmetrien abweichende Konfigurationen umfaßt.

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10184]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Elektronenlokalisierung · Elektronenstruktur · Hypervalente Verbindungen

- [1] W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5625–5630.
- [2] P. von R. Schleyer, J. W. d. H. Carneiro, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 997–1003.
- [3] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716–3720.
- [4] M. Kolbuszewski, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3649–3653.
- [5] H. Müller, W. Kutzelnigg, J. Noga, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1863–1869.
- [6] G. A. Scuseria, *Nature (London)* **1993**, *366*, 512–513.
- [7] D. Marx, M. Parrinello, *Nature (London)* **1995**, *375*, 216–218.
- [8] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
- [9] a) G. A. Olah, *Carbocations and Electrophilic Reactions*, VCH, Weinheim, **1974** (besonders Kap. 3 und 4); b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985** (besonders Kap. 3 und 5); c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987** (besonders Kap. 1, 5 und 7).
- [10] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [11] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412.
- [12] B. Silvi, A. Savin, *Nature (London)* **1994**, *371*, 683–686.
- [13] R. F. W. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398–15415.
- [14] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187–188.
- [15] P. Mezey in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, **1990**, S. 265–294.
- [16] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- [17] R. Thom, *Stabilité structurelle et morphogénèse*, Interditions, Paris, **1972**.
- [18] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [19] Der Hohenberg-Kohn-Sham-Dichtefunktionalformalismus in der Darstellung mit ebenen Wellen und Pseudopotentialen wird benutzt: R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689–746. Insbesondere verwenden wir die Beckes Austauschgradientenkorrektur erweiterte lokale Dichtenäherung: J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079; A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. Wie gezeigt liefert diese Methode exzellente Resultate [7], besonders für die entscheidende Energiedifferenz zwischen den stationären  $e-C_s$ - und  $C_{2v}$ -Punkten von  $CH_5^+$ , wie ein Vergleich mit Rechnungen auf hohem Niveau ergab [1–5]. Unser ELF-Modul basiert auf dem Programm

CPMD, Version 2.5, geschrieben von Jürg Hutter, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995**, unter Mitwirkung der Arbeitsgruppe für Numerical Intensive Computations des IBM Research Laboratory, Zürich, und der Abteilung von Parrinello am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. Grafikprogramm: E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, *Sci.An.*, SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL (USA), **1993**.  
 [20] D. Marx, M. Parrinello, *Z. Phys. D*, im Druck.

## Ungewöhnliche Formen von Edelmetallkolloiden durch Synthese in Mikrogel-Nanoreaktoren\*\*

Markus Antonietti,\* Franziska Gröhn, Jürgen Hartmann und Lyudmilla Bronstein

Die kontrollierte Synthese von nanometergroßen Kolloidteilchen ist von großer Bedeutung für die Überbrückung der Kluft zwischen der Mikrolithographie und der Mikromechanik auf der einen Seite, die eine Strukturierung bis hinab zu 250 nm ermöglichen, und der supramolekularen Chemie auf der anderen Seite, bei der mit den ausgefeilten Methoden der klassischen Chemie Moleküle zunehmender Größe aufgebaut werden. Das Design von Strukturen mit mesoskopischen Abmessungen erfordert neue Techniken, da die Nanomechanik ineffizient und klassische chemische Synthesen zu komplex und zu langwierig wären.

Die Natur lehrt uns, daß eine effektive Strukturkontrolle tatsächlich möglich ist: Bei der Biomineralisation wirken z. B. funktionelle Biomoleküle (Proteine oder Polysaccharide) als Template für das Wachstum von Nanokristallen, Plättchen und Nadeln.<sup>[1–6]</sup> Die spezifische Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen und bestimmten kristallographischen Flächen oder Stellen des wachsenden Keims ermöglicht nicht nur eine Kontrolle der Größe, sondern auch der Form und der Kristallstruktur des anorganischen Produkts.

Dieser Ansatz zur Nanostrukturierung von Materialien läßt sich auf die Synthesechemie übertragen: Mit Langmuir-Filmen kaum wasserlöslicher organischer Verbindungen wurde z. B. das Wachstum von Calciumcarbonat gelenkt und so sowohl die Kristallstruktur als auch die Morphologie gezielt beeinflusst.<sup>[7]</sup> Eine dreidimensionale Erweiterung des biomimetischen Ansatzes wurde von Walsh et al. beschrieben, die wohldefinierte, schwammartig strukturierte Verbindungen durch Ausfällen von Calcium- und Magnesiumcarbonat aus Mikroemulsionsphasen nichtionischer Tenside synthetisierten.<sup>[8]</sup>

Ein anderer Weg zu im Nanometerbereich organisierten Materialien besteht in der Kontrolle der intermolekularen Ordnung der Kolloide: Fendler und Mitarbeiter<sup>[9]</sup> erhielten periodische Anordnungen von Edelmetallkolloiden unter oder in Monolayern, Möller et al.<sup>[10]</sup> stellten kugelförmige Goldpartikel in Blockcopolymer-Mizellen her und untersuchten die Oberflächenstruktur von trocknenden Filmen, und Andres et al.<sup>[11]</sup>

\* Prof. Dr. M. Antonietti, F. Gröhn, Dr. J. Hartmann  
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
 Kantstraße 55, D-14513 Teltow-Seehof  
 Telefax: Int. + 3328/46-204  
 E-mail: pape@mpikg-teltow.mpg.de  
 Dr. L. Bronstein  
 Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
 28 Vavilov str, Moskau 117813 (Rußland)

\*\* Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. L. B. dankt der Volkswagen-Stiftung für ein russisch-deutsches Austauschstipendium. M. Giersing vom Hahn-Meitner-Institut (Berlin) danken wir für die Hilfe bei der Hochauflösungselektronenmikroskopie.