

Abb. 1. Elektronendichte ρ (als „Wolke“) und ELF (durch Farbe) in ausgewählten Ebenen der Moleküle 1 und 2 (Farbskala links in den Bildern). a) und b) Vierringebene in 1; um die Struktur von ELF besser hervorzuheben, sind in b) aufeinanderfolgende Wertebereiche alternierend hell und dunkel dargestellt. Die C-Atome liegen links und rechts, die Si-Atome oben und unten; ihre Lagen sind durch weiße Kreuze markiert. Zwischen den beiden Si-Atomen befindet sich ein blaugrünes „Tal“, also existiert keine direkte Si-Si-Bindung. Die ELF-Maxima liegen deutlich außerhalb der topologischen Verbindungslinien des C_2Si_2 -Rings (vgl. Abb. 2). c) und d) Die beiden Spiegelebenen von 2 (Blickrichtung entsprechend 2a bzw. 2b). Die Ebene in c) enthält die beiden C-Atome und die an diese gebundenen H-Atome, die SiH_2 -Flügel sind oberhalb und unterhalb der gezeigten Ebene. Die kleine weiße Region in der Mitte entspricht der schwachen (gekrümmten) C-C-Bindung, die großen weißen Regionen links und rechts unten den C-H-Bindungen, die kleineren weißen Regionen oberhalb der (blauen) C-Atome sind Reste der C-Si-Bindungen. Die Ebene in d) enthält die beiden Si-Atome und die an diese gebundenen H-Atome. Zwischen den Si-Atomen ist keine weiße Region zu sehen. In der Mitte unter den Si-Atomen geht die Ebene durch die C-C-Bindung (kleiner weißer Bereich unterhalb der senkrecht auf der Bildebene stehenden C-C-Verbindungsline).

Bindung^[2]. Der relativ kleine Bereich hoher ELF-Werte spricht für eine „schwache“ Bindung, in Übereinstimmung mit der großen Bindungslänge. Das weiße ELF-Maximum

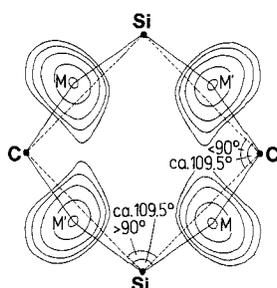


Abb. 2. ELF von 1 als Höhenliniendiagramm. Es sind nur die Werte 0,80, 0,84, 0,88, 0,92 und 0,96 dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen als topologische Verbindungen zwischen den Atomen den klassischen Bindungen mit Bindungswinkeln nahe 90° . Die durchgehenden Linien verbinden die C- und Si-Kerne mit den ELF-Maxima M und M'. Die resultierenden Winkel sind angegeben (vgl. Text).

ist auch deutlich von der geraden topologischen C-C-Verbindungsline verschoben. Seine Lage entspricht überraschend genau der aus einem einfachen Strukturmodell abgeleiteten

gebogenen Bindung^[2]. Zwischen den Si-Atomen gibt es, wie erwartet, keine Bindung (Abb. 1 d).

Eingegangen am 12. August 1991 [Z 4863]

CAS-Registry-Nummern:
1, 287-55-8; 2, 79647-93-1.

- [1] G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *399*, 257–262; K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1983**, *502*, 61–65; $C_2Si_2H_8$ wurde z.B. von M. O’Keeffe, G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4574–4577, theoretisch untersucht, die Si-Si-Bindung z.B. von R. S. Grey, H. F. Schaeffer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6577–6585, diskutiert.
- [2] G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87–108; P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374–377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364.
- [3] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [4] 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.
- [5] Programm MOLPRO: SCF-Teil von W. Meyer, H. J. Werner, MC-SCF-Teil von H. J. Werner, P. J. Knowles, (*J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053–5063; *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259–267), freundlicherweise von Prof. Dr. H. J. Werner zur Verfügung gestellt, von Prof. Dr. H. Stoll auf der Cray-2 in Stuttgart installiert. Herr M. Kohout (Universität Stuttgart) hat zur Entwicklung des Programms MEROP (zur Berechnung der Elektronendichte und von ELF) beigetragen und das Programm MPLOT (zur Darstellung der Höhenlinien in Abb. 2) erstellt.
- [6] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1321–1328; Basisätze: [4s,4p] zu (2s,2p) kontrahiert nach H.-J. Poppe (persönliche Mitteilung, **1988**). Polarisationsfunktionen: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; M. M. Frand, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. De Fries, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665. Die Exponenten der Gauß-Funktionen sind für C: s: 2.581190, 1.596882, 0.408595, 0.138945; p: 8.257547, 1.960285, 0.551454, 0.155007; d: 0.8, für Si: s: 3.513432, 1.503285, 0.408595, 0.089488; p: 1.462293, 0.939390, 0.152439, 0.058065; d: 0.45. H-Basis von R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728 (mit Polarisationsfunktion p: 1.1).
- [7] J. Flad, F. X. Fraschio, B. Miehlich, *Programm GRAPA*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, **1989**.
- [8] C-Atom aus dem Prentice Hall Model Kit; Si-Atom als Dreiding-Modell.

Die Elektronenlokalisierung in den Festkörperstrukturen der Elemente: die Diamantstruktur**

Von Andreas Savin*, Ove Jepsen, Jürgen Flad,
Ole Krogh Anderson, Heinzwerner Preuß und
Hans Georg von Schnering

Im Prinzip ist das Verfahren zum Auffinden lokalisierter Orbitale, welche in der Chemie der Moleküle oft zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse herangezogen werden, für Moleküle und Festkörper nicht unterschiedlich (vergleiche CH_4 und Diamant). Es liefert bei bestimmten Strukturen mehrere gleichwertige Orbitalsätze, ist also dann nicht eindeutig. Diese Nicht-Eindeutigkeit kennt man sowohl bei monomeren Cyclen wie Benzol als auch bei unendlichen Polyketten^[1]. In Festkörpern kommt die Nicht-Eindeutigkeit wegen der höheren Koordination häufig vor, und deshalb werden lokalisierte Orbitale hier nur selten verwendet. Eine Analyse im Ortsraum kann aber dennoch durchgeführt werden, wenn man anstelle der nicht eindeutigen lokalisierten Orbitale die eindeutige Elektronenlokalisierungsfunktion

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Savin, Dr. J. Flad, Prof. Dr. H. Preuß
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dr. O. Jepsen, Prof. Dr. O. Krogh Andersen,
Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. O. Gunnarsson, Stuttgart, danken wir für wertvolle Hinweise.

(ELF)^[2] verwendet. Wir haben in dieser Arbeit erstmals die ELF für kristalline Festkörper berechnet.

Die Elektronenlokalisierungsfunktion wurde von Becke und Edgecombe als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eingeführt, ein Elektron in der Umgebung eines anderen Elektrons mit gleichem Spin anzutreffen^[2]. ELF ist also ein Maß für die Pauli-Abstoßung. Die explizite Formel ist Gleichung (a). Dabei ist K die Krümmung der Paardichte für

$$\text{ELF} = [1 + [K(r)/K_h(\rho(r))]^2]^{-1} \quad (\text{a})$$

Elektronen gleichen Spins, $\rho(r)$ die Dichte am Ort r und K_h der Wert von K im homogenen Elektronengas mit der Dichte ρ . Die ELF-Werte liegen, per definitionem, zwischen Null und Eins. Werte nahe Eins werden erreicht, wenn sich in der Umgebung eines Elektrons kein anderes mit gleichem Spin befindet, also zum Beispiel in Bindungen und in freien Elektronenpaaren. Werte nahe Null sind für den Bereich zwischen zwei Elektronenschalen typisch (Pauli-Prinzip). Im homogenen Elektronengas ist $\text{ELF} = 0.5$.

Für Untersuchungen an Festkörpern hat sich die Methode der lokalen Dichtefunktionale (LDF)^[3,4] als außerordentlich zuverlässig erwiesen. In LDF existieren aber gerade die Paardichte und deren Krümmung K nicht explizit. Nun sind für ELF jedoch auch andere Interpretationen als (a) möglich^[5], mit deren Hilfe diese Funktion auch innerhalb der LDF-Methode zu erhalten ist. In dieser Methode wird nach Kohn und Sham^[6] bei vorgegebener Elektronendichte $\rho(r)$ die Einteilchendichtematrix γ [Gl. (b)] durch Energiemini-

$$\gamma(r, r') = \sum_i^N \varphi_i(r) \varphi_i(r') \quad (\text{b})$$

mierung bestimmt (φ sind Orbitale, N ist die Zahl der Elektronen; für $r = r'$ ist $\gamma(r, r) = \rho(r)$). Weil $\gamma(r, r')$ nur im Ausdruck für die kinetische Energie T vorkommt [Gl. (c), ∇ : Nabla-Operator], wird die wesentliche Information nicht

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla_r \nabla_r \gamma(r, r') |_{r=r'} d^3r \quad (\text{c})$$

von der sechsdimensionalen Funktion $\gamma(r, r')$, sondern von der dreidimensionalen Dichte $t(r)$ der kinetischen Energie getragen [Gl. (d)]. Es ist bekannt^[7], daß $t(r)$ einen be-

$$t(r) = \frac{1}{2} \nabla_r \nabla_r \gamma(r, r') |_{r=r'} \quad (\text{d})$$

stimmten Wert nicht unterschreiten kann, der durch (e) definiert ist. Dieser Minimalwert wird erreicht, wenn die Orbi-

$$t(r) \geq \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (\text{e})$$

tales proportional zu $\sqrt{\rho}$ sind. Nach dem Pauli-Prinzip ist dies bei Elektronen nur für höchstens zwei Orbitale möglich, nämlich für eines mit α - und eines mit β -Spin. Dadurch wird in der Regel eine positive Abweichung erzwungen [Gl. (f)], welche wir als lokale kinetische Energiedichte nach Pauli

$$t_p(r) = t(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (\text{f})$$

bezeichnen wollen^[8]. Es stellt sich heraus, daß es Raumbereiche gibt, in denen t_p gegen Null geht. Wir sagen, daß hier Elektronenpaare lokalisiert sind. Mit Hilfe von t_p kann man ein wohldefiniertes Maß finden, welches der Definition von ELF in der bisher^[2,9] verwendeten Hartree-Fock-Näherung entspricht [Gl. (g)]. $t_{p,h}$ ist der Wert, den man für t_p beim homogenen Elektronengas mit der Dichte $\rho(r)$ erhält.

$$\text{ELF} = [1 + [t_p(r)/t_{p,h}(\rho(r))]^2]^{-1} \quad (\text{g})$$

Zur graphischen Darstellung bedienen wir uns – wie bisher für Moleküle^[9] – eines Programms^[10], welches die Elektronendichte und die ELF-Werte darstellt (über die Dichte bzw. Farbe der Punkte). Wie auf einer Landkarte reichen die Farben von Blau (kleine ELF-Werte) über Grün, Gelb und Braun zu Weiß (die hohen ELF-„Berge“). Der Hintergrund ist schwarz. Von den berechneten Elektronendichten werden

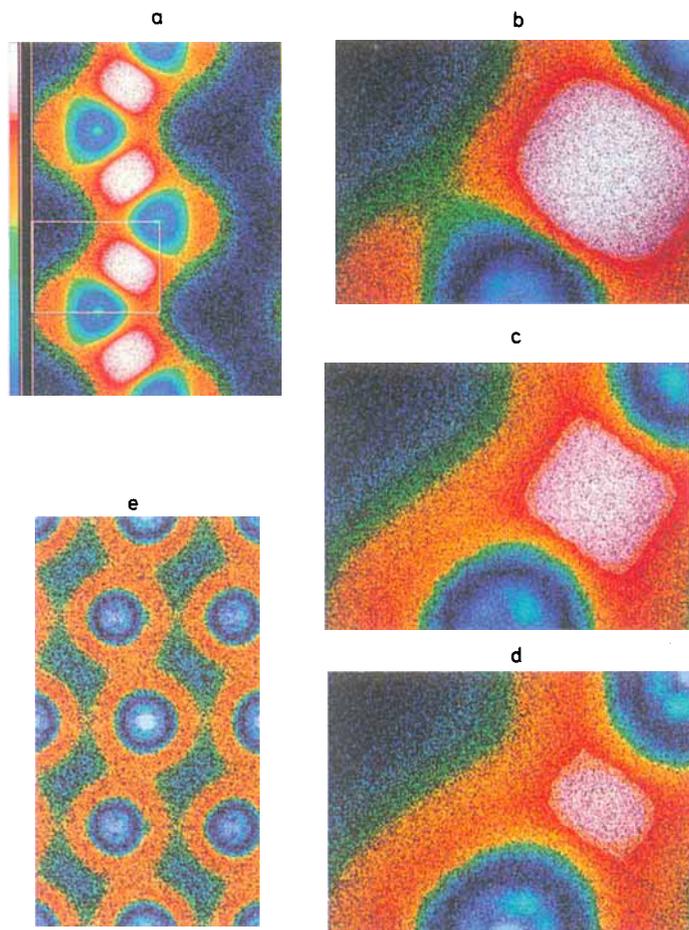


Abb. 1. Valenzelektronendichte ρ (als „Wolke“) und ELF (durch Farbe) in Elementen mit Strukturen vom Diamanttyp und in β -Sn. (Ansteigende ELF-Skala: blau, grün, gelb, braun, weiß; Hintergrund schwarz; der blaue Bereich um die Kerne ergibt sich aus dem Fehlen der Rumpfe.) a) Diamant; die weißen Regionen entsprechen den C-C-Bindungen; der kleine weiße Rahmen zeigt den Ausschnitt für die Bilder b)–d). b) Silicium, c) Germanium, d) α -Zinn, e) β -Zinn; die weißen Regionen sind nicht mehr vorhanden, und die Ketten weisen nur noch eine mittelgroße Lokalisierung auf (orange/gelb). Zwischen den Ketten existieren Wechselwirkungen.

stets nur die Valenzelektronendichten dargestellt. Deshalb fehlen in Abbildung 1 die (weißen) Bereiche hoher ELF-Werte um die Kerne, die durch die inneren Schalen entstehen. Statt dessen sieht man um jeden Kern blau-violette Blasen.

In dieser ersten Arbeit über ELF in Festkörpern wird die Diamantstruktur behandelt. Abbildung 1 zeigt die Elektronendichte und ELF in der Ebene (110). Diese Ebene enthält die direkt miteinander verbundenen Atome in Zickzackketten mit allen essentiellen Details der dreidimensionalen Struktur. In Abbildung 1a (Diamant) erkennt man auf den direkten Verbindungslinien zwischen den C-Atomen Regionen hoher Lokalisierung (weiß) – das Elektronenpaar der C-C-Bindung. Der eingerahmte Ausschnitt dient zur Darstellung der elektronischen Veränderungen beim Übergang zu Si, Ge und α -Sn (Abb. 1b–1d). In dieser Reihenfolge werden die der kovalenten Bindung zugeordneten weißen Regionen immer kleiner, und die grüne Einschnürung (Si, Abb. 1b) geht ins Braune über. Damit entstehen Kanäle gleichmäßiger, elektronengasähnlicher Lokalisierung. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß die geschwungene drei-dimensional periodische blaugrüne Region topologisch vollständig der raumteilenden periodischen Knotenfläche D^* entspricht, die ihrerseits allein durch die 3D-Symmetrie bestimmt wird^[11]. Es existieren also sowohl eine dreidimensional periodische Fläche gleicher Elektronendichte^[11] als auch eine entsprechende Fläche gleichen ELF-Wertes, die mit den Konturen der Atome nichts mehr zu tun haben, sondern allein durch die Symmetrie der Translationsgruppe bestimmt sind.

Die tetragonale Struktur des metallischen Zinns (β -Sn) ist mit der Diamantstruktur verwandt. Auch in ihr findet man die essentiellen Details in der Ebene (110). Die Zickzackketten der Diamantstruktur berühren sich jetzt in dieser Ebene. Abbildung 1e zeigt, daß im metallischen β -Sn die (weißen) Bereiche hoher Lokalisierung verschwunden sind. Dafür verbinden nun (gelbe) Regionen mittlerer, elektronengasähnlicher Lokalisierung die Ketten. Die Veränderung der Elektronenlokalisierungsfunktion in der Reihe von Kohlenstoff zu Zinn zeigt also im Ortsraum das Charakteristische des Übergangs von kovalenter zu metallischer Bindung.

Eingegangen am 12. August 1991 [Z 4864]

CAS-Registry-Nummern:

Si, 7440-21-3; Ge, 7440-56-4; Sn, 7440-31-5.

- [1] W. England, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, *5*, 683.
- [2] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [3] Siehe zum Beispiel O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob in *Electronic Band Structure and its Applications* (Hrsg.: M. Yussouff), Springer, Berlin, **1987**, S. 1. Elektronendichten für die Elemente mit Diamantstruktur sind in den folgenden Arbeiten zu finden: O. K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 5253; N. E. Christensen, S. Satpathy, Z. Pawlowska, *ibid.* **1987**, *36*, 1032.
- [4] M. van Schilfhaar, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Program TB-LMTO*. Das in dieser Arbeit verwendete Austauschkorrelationspotential ist aus U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629. In den Rechnungen für die Diamantstruktur setzten wir die Kugeln in gleicher Größe auf die Atome und auf Zwischengitterplätze so, daß sie eine kubische raumzentrierte Struktur bilden.
- [5] J. F. Dobson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4328; siehe auch W. L. Luken, J. C. Culbertson, *Theoret. Chim. Acta* **1984**, *66*, 279.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133; siehe auch J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [7] Y. Tal, R. F. W. Bader, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1978**, *12*, 153.
- [8] $\int t(r)d^3r$ wird die kinetische Energie nach Pauli (Pauli kinetic energy) genannt, das daraus entstehende Potential Pauli-Potential (siehe N. H. March, *Phys. Lett. A* **1986**, *113*, 476; M. Levy, H. Ou-Yang, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 625). Die Beziehung zwischen K und $t(r)$ wurde schon früher beschrieben (E. Ludena, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3157). Sie gilt für die bisher [2, 9] für die Berechnung von ELF verwendete Hartree-Fock-Näherung.
- [9] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- [10] J. Flad, F. X. Fraschio, B. Miehlisch, *Programm GRAPA*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, **1989**.
- [11] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1059; *Z. Phys. B* **1991**, *83*, 407.

Abbildung von Alkanol-Monoschichten auf Graphit mit molekularer Auflösung**

Von Stefan Buchholz und Jürgen P. Rabe*

Das Adsorptionsverhalten langkettiger Alkane und Alkylverbindungen an der Basalfläche von Graphit ist aufgrund des Modellcharakters dieser Systeme von großem Interesse. So haben Messungen von Adsorptionsisothermen gezeigt, daß Alkane, Alkanole und Carbonsäuren aus unpolaren Lösungsmitteln sich in dicht gepackten Monoschichten anlagern, wobei sich die Moleküle parallel zur Graphitbasalfläche anordnen und die Monoschichten gegenüber einer weiteren Adsorption in einem weiten Konzentrationsbereich stabil sind^[1–3]. Mit der Rastertunnelmikroskopie (RTM) gelingt nun seit kurzem eine direkte strukturelle in-situ-Charakterisierung solcher^[4–8] und ähnlicher^[9–10] Monoschichten (allgemeine Übersicht über RTM-Untersuchungen an „molekularen“ Materialien siehe Lit.^[11]). Wir berichten hier über die Struktur und Dynamik monomolekularer Adsorbatschichten langkettiger Alkanole auf Graphit.

Abbildung 1 zeigt hochgeordnete Bereiche in Monoschichten von a) Octadecanol $C_{18}H_{37}OH$, b) Tetracosanol $C_{24}H_{49}OH$ sowie von c) 1,12-Dodecandiol $HOC_{12}H_{24}OH$. Die Moleküle sind parallel zueinander in Lamellen angeordnet und liegen, wie aus der Breite der Lamellen geschlossen werden kann, in all-*trans*-Konformation vor. An den Lamellengrenzen tritt jeweils ein Versatz um eine halbe Molekülbreite auf. Der Vergleich von RTM-Aufnahmen des Graphitsubstrates mit denen der Adsorbatschichten ergibt, daß sowohl die Moleküllängsachsen als auch die Lamellengrenzen parallel zu Basisvektoren des Graphitgitters verlaufen. Der Winkel von 60° zwischen Molekülachsen und Lamellengrenzen entspricht in sehr guter Näherung einem Versatz benachbarter Alkylketten um zwei Methyleinheiten. Da die Ebene des Kohlenstoffrückgrates annähernd senkrecht zum Substrat verläuft^[7], hat nur jede zweite Methyleinheit Kontakt mit der Graphitoberfläche. Die Wiederholungseinheit – zwei Methyleinheiten – ist 254 pm lang und damit in guter Übereinstimmung mit der tunnelmikroskopisch beobachteten Periodizität entlang der Alkylketten. Während in den Monoschichten von Octadecanol und Dodecandiol (Abb. 1 a und 1 c) überwiegend ein Fischgrätenmuster beobachtet wird, verlaufen bei den länger-kettigen Alkanolen Tetracosanol (Abb. 1 b) und Triacontanol $C_{30}H_{61}OH$ (Abb. 4) die Längsachsen der Moleküle in benachbarten Lamellen parallel zueinander. Die Tatsache, daß gerade das kürzere Alkanol sowie das Alkandiol die Fischgrätenanordnung aufweisen, deutet darauf hin, daß diese gewinkelte Anordnung die Bildung starker Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, während eine parallele Anordnung eine stabilere Packung der Alkylketten ermöglicht. Auch geringe Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie der Monoschichten mit dem Substrat können einen Einfluß haben.

Insbesondere im Falle von Tetracosanol (Abb. 1 b) ist deutlich zu erkennen, daß der Bildkontrast benachbarter Lamellengrenzen unterschiedlich ist, was auf eine Doppellamellenstruktur hinweist. Im Falle von Octadecanol ist dieser Unterschied weniger stark ausgeprägt, jedoch ist auch hier

[*] Dr. J. P. Rabe, Dr. S. Buchholz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der European Science Foundation (Additional Activity: „Chemistry and Physics of Polymer Surfaces and Interfaces“) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für S. Buchholz) gefördert.