

# Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper

Von Roald Hoffmann\*

Wollen Chemiker die erstaunlichen elektronischen Eigenschaften von Festkörperverbindungen verstehen, müssen sie die Sprache der Festkörperphysik, der Bandstrukturen, erlernen. Es soll hier versucht werden, diese Sprache zu entmystifizieren, indem klare Parallelen zu allgemein bekannten Begriffen der Theoretischen Chemie gezogen werden. Der Chemiker bringt in das gemeinsame Bemühen von Physikern und Chemikern um ein Verständnis der Bindung in ausgedehnten Systemen ein hohes Maß an Intuition und einige einfache, aber wirkungsvolle Vorstellungen ein. Am wichtigsten sind dabei der Begriff der Bindung und der Gebrauch von Grenzorital-Argumenten. Wie aber findet man lokalisierte Bindungen in all den vollständig delokalisierten Bändern? Interpretationshilfen wie Zustandsdichten und ihre Aufteilung sowie Kristallorbital-Überlappungspopulationen ermöglichen es, Bindungen „aufzuspüren“ und die Grenzorbitale auffindig zu machen, die für die Struktur und Reaktivität sowohl in ausgedehnten Systemen als auch in diskreten Molekülen entscheidend sind.

## Einleitung

Niemand muß eine *apologia pro vita sua* der Festkörperchemie vorlegen. Die Welt um uns besteht aus ein-, zwei- und dreidimensionalen Makromolekülen, die natürlichen (biologischen und abiologischen) Ursprungs oder Kunststoffe sind. Metalle, Legierungen und Verbundwerkstoffe – seien es Kupfer, Bronze oder Keramiken – haben eine zentrale, einflußreiche Rolle in unserer Kultur gespielt. Mineralien sind die Grundlage der Farben, mit denen wir unsere Wände streichen, und des Glases, durch das wir die Welt um uns betrachten. Unsere Kleidung besteht aus organischen Polymeren, sei es nun Nylon oder Wolle. Neue Materialien – ternäre anorganische Supraleiter und leitende organische Polymere – zeigen ungewöhnliche elektrische und magnetische Eigenschaften und versprechen, die Technologie der Zukunft zu prägen. Festkörperchemie ist wichtig, sie ist lebendig und wächst.

Angesichts der Lebendigkeit und Anziehungskraft des Gebiets gehe ich ein gewisses Risiko ein, wenn ich nun einige kleinere Probleme anschneide, die ich im Grenzgebiet von Festkörperchemie und -physik sowie der übrigen Chemie erkenne. Dies geschieht jedoch nicht in destruktiver, sondern in konstruktiver Absicht; es sei im folgenden versucht, einige jener Schwierigkeiten zu überwinden.

Am interessantesten sind bei vielen der neuen Verbindungen die elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Chemiker dürfen nicht nur neue Materialien herstellen und deren Strukturen aufklären, sondern sie müssen auch lernen, deren Eigenschaften quantitativ zu bestimmen. Die Geschichte der Verbindungen, die heute im Mittelpunkt der aufregenden Entwicklungen bei der Hochtemperatur-Leitfähigkeit stehen, zeigt dies sehr deutlich. Darüber hinaus müssen Chemiker in der Lage sein, sich mit der elektronischen Struktur der Verbindungen, die sie herstel-

len, auseinanderzusetzen, um zu verstehen, wie sie Struktur und Eigenschaften gezielt beeinflussen können. Damit sind wir bereits beim ersten Problem: Für ein solches Verständnis ist die Kenntnis der Sprache der modernen Festkörperphysik, der Bändertheorie, unumgänglich. Aber diese Sprache ist im allgemeinen nicht Teil der Ausbildung von Chemikern. Sie sollte es sein.

Ich vermute, Physiker glauben nicht, daß Chemiker ihnen viel über die Bindung im Festkörper mitteilen können. Dem würde ich nicht zustimmen. Chemiker haben mit den einfachen, intuitiven Begriffen von kovalenter und ionischer Bindung ein hohes Maß an Verständnis für die Struktur von Festkörpern gewonnen. Sie denken dabei oft sehr lokal. Chemiker haben einen guten Blick für Bindungen oder Cluster. Unsere Literatur und unser gutes Gedächtnis ermöglichen es uns, sofort Dutzende von Strukturen und Molekülen zu nennen, die mit der jeweils untersuchten Verbindung in Zusammenhang stehen. Durch große empirische Erfahrung und ein wenig einfache Theorie haben Chemiker viel intuitives Wissen über das „Was, Wie und Warum“ des Zusammenhalts von Molekülen erworben. Um es so provokativ wie möglich zu sagen: Unsere Freunde aus der Physik können zwar die elektronische Struktur eines Moleküls oder eines Festkörpers besser berechnen als wir, aber sie *verstehen* sie oft nicht so gut wie wir – mit all der erkenntnistheoretischen Komplexität, die mit dem Ausdruck „eine Sache verstehen“ verknüpft ist.

Chemiker brauchen sich dem Dialog mit Physikern nicht mit Minderwertigkeitsgefühlen zu stellen; die Erfahrungen aus der Molekülchemie sind immens wertvoll bei der Interpretation komplexer elektronischer Strukturen. (Ein weiterer Grund, sich nicht unterlegen zu fühlen: Erst wenn das Molekül synthetisiert ist, kann man seine Eigenschaften untersuchen. Der synthetisch arbeitende Chemiker „hält die Zügel in der Hand“.) Dies alles bedeutet nicht, daß es nicht einige Mühe kosten wird, die Skepsis der Physiker zu überwinden, daß sie von Chemikern etwas über Bindungen lernen könnten.

Ein weiteres Grenzgebiet ist das zwischen der Festkörperchemie, meist anorganisch, und der Molekülchemie, sowohl anorganisch als auch organisch. Die theoretischen

[\*] Prof. Dr. R. Hoffmann  
Department of Chemistry and Materials Science Center  
Cornell University, Baker Laboratory  
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

Konzepte, deren sich der Festkörperchemiker so erfolgreich bedient, sind – mit einer Ausnahme – nicht aus der Molekülchemie entlehnt. Selbst auf die Gefahr hin, zu stark zu vereinfachen: Am wichtigsten ist die Vorstellung von Ionen (elektrostatische Kräfte, Madelung-Energien) und einer definierten Größe dieser Ionen (Ionenradien, Packungsargumente). Der Erfolg dieser einfachen Vorstellungen veranlaßte Festkörperchemiker, diese Konzepte selbst für Systeme mit stark kovalenten Bindungen zu benutzen. Was kann falsch an einer Vorstellung sein, die so gut funktioniert, die Strukturen und Eigenschaften erklärt? Was falsch daran ist oder sein kann, ist, daß die Anwendung eines solchen Modells ein ganzes Gebiet, eine Gruppe von Wissenschaftlern, dem „Herz“ der Chemie entführt. Das Herz der Chemie, daran besteht kein Zweifel, ist das Molekül. Meiner persönlichen Überzeugung nach muß man, wenn es eine Wahl zwischen verschiedenen Erklärungen in der Festkörperchemie gibt, die Erklärung wählen, die es gestattet, Zusammenhänge zwischen der vorliegenden Struktur und diskreten organischen und anorganischen Molekülen zu erkennen. Derartige Zusammenhänge zu entdecken hat einen wissenschaftlichen Wert an sich. Ebenso ist es „politisch“ sinnvoll. Wiederum provozierend möchte ich sagen, daß viele Festkörperchemiker sich isoliert haben, indem sie es vorziehen, keine Bindungen in ihren Verbindungen zu sehen. (Kein Wunder, daß ihre Kollegen aus der Organik und selbst aus der Anorganik nicht an ihrer Arbeit interessiert sind.)

Das führt mich natürlich zu der einzigen Ausnahme: dem bewundernswerten und nützlichen Zintl-Konzept. Diese einfache Vorstellung wurde von Zintl eingeführt und von Klemm, Busmann, Herbert Schäfer und anderen popularisiert<sup>[1]</sup>. Sie besagt, daß man sich für Verbindungen  $A_xB_y$ , in denen A viel elektropositiver als das Hauptgruppenelement B ist, vorstellen (aber auch nur vorstellen) kann, daß die Atome A ihre Elektronen auf die Atome B übertragen, die dann ihrerseits diese Elektronen benutzen, um Bindungen zu bilden. Dieser äußerst einfache Gedanke ist meiner Meinung nach das wichtigste theoretische Konzept (und wie wenig theoretisch ist es) in der Festkörperchemie dieses Jahrhunderts. Es ist nicht nur extrem wichtig, weil es viel Chemie erklärt, sondern vor allem, weil es eine Brücke zwischen Festkörperchemie und Organischer Chemie sowie Hauptgruppenchemie schlägt.

Die drei Probleme, die ich herausgestellt habe – und lassen Sie mich wiederholen, daß ich sie in einem lebendigen Arbeitsgebiet für relativ klein halte – sind: 1. Auf Seiten der Chemiker Wissenslücken (und daher Angst), was die Sprache der Festkörperphysik betrifft; 2. auf Seiten der Physiker eine ungenügende Wertschätzung des intuitiven Gefühls der Chemiker für Bindungen; 3. auf Seiten der Festkörperchemiker ein nicht ausreichendes Bemühen, Beziehungen zur Molekülchemie herzustellen. Die Beschreibung dieser Punkte als Probleme ist eine Verallgemeinerung meinerseits mit all den damit verbundenen Gefahren. Typologien und Verallgemeinerungen spiegeln häufig weniger die Wirklichkeit wider als die Schwäche des Geistes, dem sie entspringen.

Was kann ein theoretischer Chemiker zur Minderung dieser Probleme, sofern es wirkliche Probleme sind, beitragen? Ein theoretischer Chemiker kann in der Tat viel tun. Mit seinen gründlichen Kenntnissen in Festkörperphysik

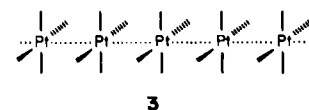
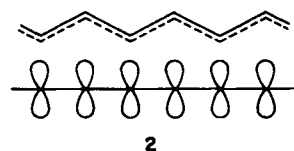
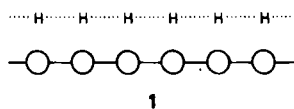
(die im Prinzip vorhanden sein sollten, es aber häufig nicht sind) und seinem Gefühl für Bindungen sowie seinem Wissen um die erstaunliche strukturelle Vielfalt der Verbindungen, die seine Kollegen aus der Chemie gemacht haben, sollte der theoretische Chemiker in der beneidenswerten Lage sein, die Brücke zwischen Chemie und Physik schlagen zu können. Es sollte uns möglich sein, beim oben genannten Punkt 1 Abhilfe zu schaffen, indem wir unseren Kollegen zeigen, daß Bändertheorie nicht schwierig ist. Die Punkte 2 und 3 sind problematischer. Wir müssen unsere Kollegen aus dem experimentellen Lager dazu bewegen, Bindungen, Cluster und molekulare Strukturen in neuen Verbindungen zu sehen. Sie können diese Einheiten jedoch ohne unsere Hilfe sehr viel besser erkennen, als wir das können. Und es wird einiges dazu gehören, Physiker davon zu überzeugen, daß Chemiker zu etwas anderem zu gebrauchen sind, als Substanzen herzustellen; daß sie in der Tat verstehen, was Elektronen in Molekülen und Festkörpern tun.

Tatsächlich wird dies von theoretischer Seite schon seit einiger Zeit versucht. Dabei möchte ich besonders die Beiträge von Jeremy Burdett<sup>[2,3]</sup> anführen. Er lieferte – seit den Pionierarbeiten von Pauling – die ersten neuen Ideen zu dem Problem, was die Strukturen von Festkörpern bestimmt. Ebenso ist Myung-Hwan Whangbo<sup>[4,5]</sup> zu nennen, dessen Untersuchungen der Bindung in niederdimensionalen Materialien wie Niobseleniden, tetrathiafulvalenartigen organischen Leitern und Molybdänbronzen viel zu unserem Verständnis des Gleichgewichts von Delokalisierung und Elektronenabstoßung in festen Leitern beigetragen haben. Auf Seiten der Physiker haben Jacques Friedel, Walter A. Harrison, Volker Heine, James C. Philipps, Ole Krogh Andersen und David W. Bullett ein ungewöhnlich großes Einfühlungsvermögen in die Chemie und für die Denkweise des Chemikers gezeigt.

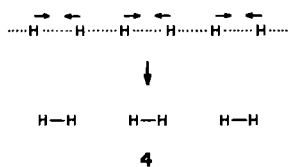
In diesem Aufsatz will ich hauptsächlich an dem oben erwähnten Punkt 1 arbeiten: der Verbreitung der Sprache der Bändertheorie unter Chemikern<sup>[6–8]</sup>. Es wird versucht, so viele Beziehungen wie möglich zu unseren traditionellen Denkweisen über die chemische Bindung herzustellen, und gerade dieser Aspekt sollte für jeden Physiker, der vielleicht diesen Beitrag liest, von Interesse sein. Der Ansatz wird einfach, teilweise sogar zu stark vereinfacht sein. Wenn detaillierte Ergebnisse von Rechnungen vorgestellt werden, basieren sie auf Extended-Hückel-Rechnungen oder deren Festkörperpendant, der LCAO-Methode („tight binding method“) mit Überlappung.

## Orbitale und Bandstrukturen in einer Dimension

Normalerweise läßt es sich leichter mit kleinen, einfachen Dingen arbeiten, und eindimensional unendliche Systeme sind besonders leicht vorstellbar<sup>[2–5]</sup>. Vieles aus der Physik der dreidimensionalen Festkörper gibt es auch in einer Dimension. Wir wollen mit einer Kette äquidistanter H-Atome 1 oder dem isomorphen  $\pi$ -System eines delokalisierten Polyens ohne Bindungsalternanz 2, das wir uns für den Augenblick gestreckt vorstellen, beginnen. Wir werden dann zu einem Stapel quadratisch-planarer  $Pt^{II}$ -Komplexe 3,  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  oder des entsprechenden Modellsystems  $[PtH_4]^{2+}$ , übergehen.

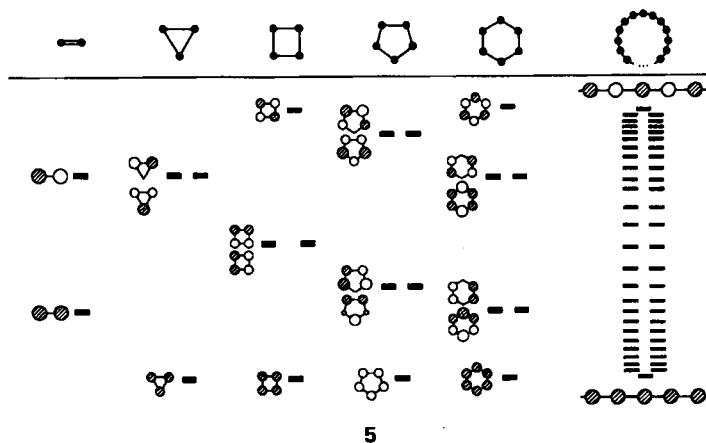


An dieser Stelle ein Einschub: Jeder Chemiker hätte ein intuitives Gefühl dafür, wie sich die Modellkette aus H-Atomen 1 verhielte, wenn man sie aus den Zwängen ihrer theoretischen Konstruktion befreite. Bei Normaldruck würde sie in eine Kette von H<sub>2</sub>-Molekülen übergehen (4).



Der Physiker (und wir werden es bald ebenso machen) würde diesen einfachen Prozeß der Bindungsbildung analysieren, indem er das Band für das Polymer mit äquidistanten Atomen berechnete. Er würde dann erkennen, daß das Polymer eine Instabilität, Peierls-Verzerrung genannt, aufweist. Mit dieser Beschreibung hängen Begriffe wie starke Elektron-Phonon-Kopplung, Paarungs-Verzerrung oder 2k<sub>F</sub>-Instabilität zusammen. Der Physiker käme dann zu dem Schluß, daß das anfangs vorliegende Polymer mit äquidistanten H-Atomen eine Kette von H<sub>2</sub>-Molekülen bilden muß. Ich erwähne diesen Gedankengang hier, um darauf hinzuweisen – und ich werde das immer wieder tun –, daß die Intuition des Chemikers wirklich ausgezeichnet ist. Wir müssen jedoch die Begriffe unserer verwandten Wissenschaften in Einklang bringen. Es ist – nebenbei bemerkt – nicht klar, ob die „Verzerrung“ 4 auch noch bei 2 Mbar stattfindet.

Zurück zu unserer Kette äquidistanter H-Atome. Es stellt sich heraus, daß es rechnerisch sinnvoll ist, sich diese Kette als unmerklich gebogenes Segment eines großen Rings vorzustellen (man spricht von der Anwendung cyclischer Grenzbedingungen). Die Orbitale mittelgroßer Ringe, die auf dem Wege zu diesem sehr großen Ring liegen, sind wohlbekannt. Sie sind in 5 abgebildet. Bei einem H<sub>2</sub>- (oder Ethylen-)Molekül gibt es ein bindendes σ<sub>g</sub>(π) und ein energetisch höher liegendes antibindendes σ<sub>u</sub><sup>\*</sup>(π<sup>\*</sup>)-Orbital. In cyclischem H<sub>3</sub> oder in Cyclopropenyl haben wir ein nichtentartetes Orbital unter zwei entarteten Orbitalen, in Cyclobutadien das vertraute „eins-zwei-eins“-Muster, und so fort. Die Orbitale treten mit Ausnahme des tiefsten (und gelegentlich des höchsten) als Paare entarteter Orbitale auf. Mit steigender Energie steigt die Zahl der Knoten. Dasselbe Bild würde man für ein unendliches Polymer er-



warten: im untersten Niveau keine Knoten, im obersten maximale Knotenzahl. Dazwischen sollten die Orbitale paarweise auftreten, wobei mit der Energie die Zahl der Knoten steigt. Die Schreibweise des Chemikers für das Band dieses Polymers ist rechts in 5 gezeigt.

### Bloch-Funktionen, k, Bandstrukturen

Benutzt man die Translationssymmetrie, kann man all diese Orbitale besser darstellen. Angenommen wir haben ein Gitter, dessen Punkte mit dem Index n=1, 2, 3, 4... wie in 6 bezeichnet sind, und pro Gitterpunkt gebe es eine Basisfunktion (ein H-1s-Orbital), χ<sub>0</sub>, χ<sub>1</sub>, χ<sub>2</sub> etc. Dann sind die symmetrieadaptierten Linearkombinationen ψ in 6 ge-

$$\begin{array}{c} \text{---} a \text{---} \\ n=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \dots \\ \chi_0 \quad \chi_1 \quad \chi_2 \quad \chi_3 \quad \chi_4 \\ \psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n \end{array}$$

geben (man bedenke, daß Translation ebensogut eine Symmetrieoperation ist wie jede andere auch). a ist der Abstand der Gitterpunkte, die Gitterkonstante in einer Richtung, und k ist ein Index, der angibt, gemäß welcher irreduziblen Darstellung der Translationsgruppe ψ transformiert. Wir werden gleich erkennen, daß k noch viel mehr ist. Im Augenblick jedoch ist es nur ein Index für eine irreduzible Darstellung, ebenso wie a, e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub> Symmetriebezeichnungen der Punktgruppe C<sub>s</sub> sind.

In der Festkörperphysik hat der Vorgang der Symmetrieadaptierung einen anderen Namen: Bildung von Bloch-Funktionen<sup>[3,5,6,8]</sup>. Um dem Chemiker zu zeigen, daß man mit 6 wirklich bekommt, was man nach 5 erwartet, wollen wir untersuchen, welche Kombinationen ψ für zwei spezielle Werte von k, k=0 und k=π/a, erzeugt werden (siehe 7). Beim Vergleich von 5 und 7 erkennt man,

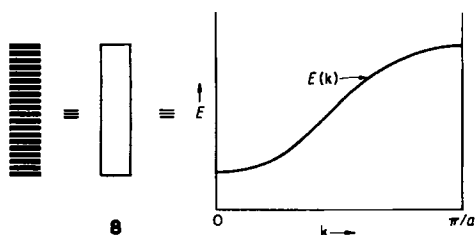
$$\begin{array}{l} k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{i0n} \chi_n = \sum_n \chi_n = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots \\ \quad \quad \quad \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots \\ \quad \quad \quad \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array}$$

7

daß die Wellenfunktion für  $k=0$  am stärksten bindend ist und diejenige für  $k=\pi/a$  der oberen Kante des Bandes entspricht. Mit anderen  $k$ -Werten erhalten wir eine saubere Beschreibung der anderen Niveaus des Bandes.  $k$  zählt also auch die Knoten. Je größer der Absolutwert von  $k$  ist, desto mehr Knoten hat die Wellenfunktion. Man muß jedoch vorsichtig sein. Es gibt einen bestimmten Bereich für die Werte von  $k$ , und wenn man diesen verläßt, erhält man keine neue Wellenfunktion, sondern reproduziert lediglich eine bereits bekannte. Dieser Bereich ist gegeben durch das Intervall  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$  oder  $|k| \leq \pi/a$ . Man nennt ihn die erste Brillouin-Zone, den Bereich eindeutiger  $k$ -Werte.

Wie viele Werte für  $k$  gibt es dort? So viele wie es Translationen in einem Kristall oder – anders ausgedrückt – mikroskopische Elementarzellen in einem makroskopischen Kristall gibt: Sagen wir  $N_A$  ( $N_A$  = Avogadro-Zahl), wobei es auf ein paar mehr oder weniger nicht ankommt. Es gibt ein Energieniveau für jeden Wert von  $k$  (eigentlich ein Paar entarteter Niveaus für jedes Paar positiver und negativer  $k$ -Werte, denn es gilt  $E(k) = E(-k)$ , wie ein einfach zu beweisendes Theorem sagt). Die meisten Darstellungen von  $E(k)$  enthalten den redundanten Bereich  $E(-k)$  nicht, sondern zeigen  $E(|k|)$  und bezeichnen es als  $E(k)$ . Darüber hinaus sind die erlaubten Werte von  $k$  gleichmäßig im  $k$ -Raum, reziproker Raum oder Impuls-Raum genannt, angeordnet. Der Zusammenhang zwischen  $k=1/\lambda$  und dem Impuls folgt aus der de-Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$ . Bemerkenswerterweise bezeichnet  $k$  also nicht nur die Symmetrie und zählt die Knoten, sondern ist auch ein Wellenvektor und daher ein Maß für den Impuls.

Was der Chemiker also in 5 als Band zeichnet (in etwa wiederholt links in 8, und weil er ermüdet, zeichnet er nur ca. 20 Linien oder einfach einen Kasten anstelle von  $N_A$  Niveaus), wird der Physiker seinerseits als ein Diagramm, in dem  $E(k)$  gegen  $k$  aufgetragen ist, darstellen (rechts in 8).



Erinnern wir uns, daß  $k$  quantisiert ist. Es gibt eine endliche, wenn auch sehr große Zahl von Niveaus in dem Diagramm rechts. Es sieht nur deshalb kontinuierlich aus, weil es mit einem feinen „Nadeldrucker“ gezeichnet wurde.  $N_A$  Punkte sind in diesem Bereich zusammengezwängt. Kein Wunder also, daß wir eine zusammenhängende Kurve sehen.

Graphen, in denen  $E(k)$  gegen  $k$  aufgetragen wird, heißen Bandstrukturen. Selbstverständlich können sie sehr viel komplizierter sein als in diesem einfachen Beispiel, aber wie kompliziert sie auch immer sein mögen: man kann sie verstehen.

### Bandbreite

Ein sehr wichtiges Merkmal eines Bandes ist seine *Dispersion* oder *Bandbreite*, d.h. die Energiedifferenz zwi-

schen dem höchsten und niedrigsten Niveau des Bandes. Was bestimmt die Bandbreite? Das, was auch die Aufspaltung der Energieniveaus in einem „Dimer“, sei es Ethylen oder  $H_2$ , bestimmt: die Überlappung zwischen den Orbitalen, die in Wechselwirkung treten (in einem Polymer ist dies die Überlappung zwischen benachbarten Elementarzellen). Je größer die Überlappung zwischen den Nachbarn, desto größer die Bandbreite. Abbildung 1 illustriert

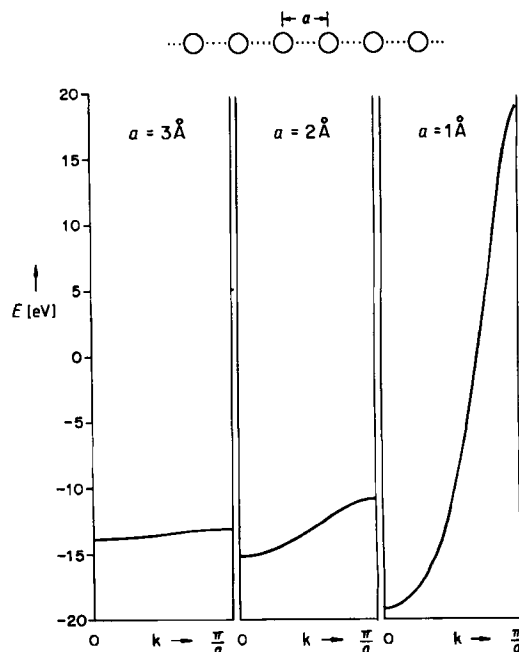


Abb. 1. Bandstruktur einer Kette von H-Atomen mit H-H-Abständen von 3, 2 und 1 Å. Die Energie eines isolierten H-Atoms ist -13.6 eV.

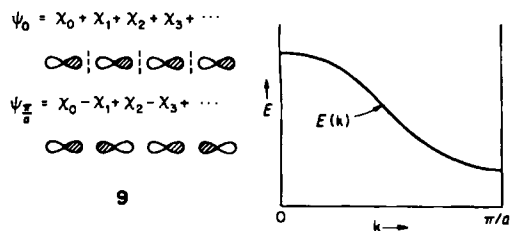
dies im einzelnen für eine Kette von H-Atomen im Abstand von 3, 2 und 1 Å. Die Überlappung ist in den Rechnungen berücksichtigt. Daher ist das Band unsymmetrisch bezüglich seines „Ursprungs“, der Energie eines freien H-Atoms bei -13.6 eV. Für zwei Niveaus, ein Dimer, gilt Gleichung (a). Die bindende  $E_+$ -Kombination wird weni-

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \quad (a)$$

ger stabilisiert als die antibindende  $E_-$ -Kombination destabilisiert wird. Das hat nichttriviale Konsequenzen für die Chemie, denn hier liegt der Ursprung der Vierelektronen-Abstoßungen und sterischer Effekte in Einelektronen-Theorien<sup>[8]</sup>. Ein ähnlicher Effekt ist die Ursache des „Aufspreizens“ der Bänder in Abbildung 1.

### Bandverlauf

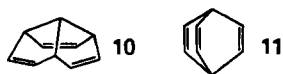
Ein anderes interessantes Merkmal der Bänder ist ihr Verlauf. Der schöne mathematische Algorithmus 6 ist universell anwendbar. Er sagt nichts aus über die Energien der Orbitale am Zonenzentrum ( $k=0$ ) verglichen mit denen am Zonenrand ( $k=\pi/a$ ). Bei einer Kette von H-Atomen ist es klar, daß  $E(k=0) < E(k=\pi/a)$ . Aber betrachten wir eine Kette von p-Funktionen 9. Aus der Translations-symmetrie resultieren die gleichen Kombinationen, aber nun ist die Energie eindeutig bei  $k=0$  am höchsten, da



dies der am stärksten antibindenden Kombination von p-Orbitalen entspricht.

Das Band aus den s-Orbitalen einer Kette von H-Atomen „läuft bergauf“, das aus p-Orbitalen „bergab“ (jeweils vom Zonenzentrum zum Zonenrand). Allgemein gilt, daß die Topologie der Orbitalwechselwirkungen den Bandverlauf bestimmt.

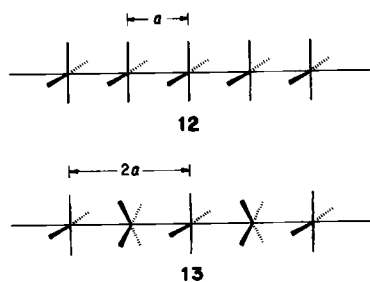
Ich möchte an dieser Stelle ein Analogon aus der Organischen Chemie erwähnen, um mit dieser Vorstellung vertraut zu machen. Betrachten wir die Wechselwirkungen der drei  $\pi$ -Bindungen in 10 und 11 durch den Raum. Auf-



grund der dreizähligen Symmetrie der Moleküle muß es jeweils eine a- und eine e-Kombination der  $\pi$ -Bindungen geben. Die Gruppentheorie liefert uns die symmetrieadaptierten Linearkombinationen: Für die Darstellung a ist dies  $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$ , für e als eine der unendlich vielen Möglichkeiten  $\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3$  und  $\chi_1 - \chi_3$ , wobei  $\chi_1$  das  $\pi$ -Orbital der Doppelbindung 1 ist etc. Die Gruppentheorie sagt uns jedoch nicht, ob das a-Orbital energetisch tiefer liegt als die e-Orbitale. Dafür benötigt man die Chemie oder Physik. Aus der Auswertung der Topologie der Orbitale läßt sich einfach schließen, daß in 10 das a-Niveau unter dem e-Niveau liegt, in 11 jedoch das Gegenteil der Fall ist. Zusammenfassend gilt: Die Bandbreite wird durch die Überlappung zwischen den Zellen festgesetzt, der Bandverlauf durch die Topologie der Überlappung bestimmt.

### Ein Stapel ekliptisch angeordneter, quadratisch-planarer $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe

Wir wollen unser neu erworbenes Wissen an einem etwas komplizierteren Beispiel, als es eine Kette von H-Atomen ist, prüfen. Es handelt sich um ekliptisch gestapelte quadratisch-planare  $d^8$ - $\text{PtL}_4$ -Komplexe 12. Die normalen Tetracyanoplatinate (z. B.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ) zeigen in der Tat solch eine Stapelung im Festkörper. Der Pt-Pt-Abstand ist mit ca. 3.3 Å relativ uninteressant. Aufregender sind die teilweise oxidierten Materialien, z. B.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}]$  oder



$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{FHF})_{0.25}]$ . Auch diese sind gestapelt, nun aber in der gestaffelten Anordnung 13, in der die Pt-Pt-Abstände mit 2.7–3.0 Å viel kürzer sind. Der Pt-Pt-Abstand ist erwiesenermaßen umgekehrt proportional zur Oxidationszahl von  $\text{Pt}^{[9]}$ .

Die wirkliche Prüfung des Verständnisses ist die Prognose. Wir wollen also versuchen, die Bandstrukturen von 12 und 13 näherungsweise ohne Rechnung vorherzusagen, nur aufbauend auf den allgemeinen Prinzipien, die uns zur Verfügung stehen. Lassen wir erst einmal Überlegungen über die Natur des Liganden L beiseite – gewöhnlich ist es  $\text{CN}^-$ . Da aber wahrscheinlich nur die quadratisch-planare Umgebung wesentlich ist, stellen wir uns  $\text{H}^\oplus$  vor, des Theoretikers „liebste Kind“. Beginnen wir mit 12, denn die Elementarzelle ist hier die chemische  $\text{PtL}_4$ -Einheit; in 13 hingegen ist sie verdoppelt  $[(\text{PtL}_4)_2]$ .

Man beginnt immer mit dem Monomer. Welches sind seine Grenzorbitale? Das klassische Kristallfeld- oder Molekülorbitalbild eines quadratisch-planaren Komplexes (Abb. 2) führt zu einer „vier-unter-eins“-Aufspaltung des

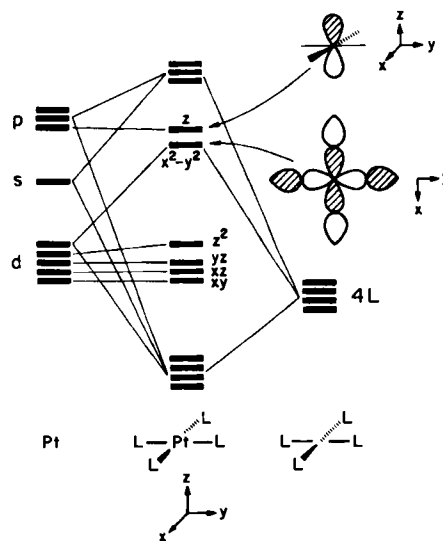


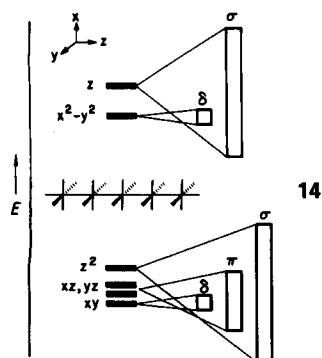
Abb. 2. MO-Diagramm zur Ableitung der Grenzorbitale eines quadratisch-planaren  $\text{PtL}_4$ -Komplexes.

d-Orbitalsatzes<sup>[8]</sup>. Bei 16 Elektronen sind die Orbitale  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xy}$  besetzt,  $d_{x^2-y^2}$  ist unbesetzt. Das metallzentrierte  $p_z$ -Orbital konkurriert mit dem durch das Ligandenfeld destabilisierten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital: Beide können das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) sein. Diese beiden Orbitale können in verständlicher Weise manipuliert werden:  $\pi$ -Acceptoren erniedrigen,  $\pi$ -Donoren erhöhen die Energie von  $p_z$ ; bessere  $\sigma$ -Donoren erhöhen die Energie von  $d_{x^2-y^2}$ .

Wir bilden das Polymer. Jedes MO der Monomere erzeugt ein Band. Es kann (wird) weiteres symmetriebedingtes Mischen zwischen symmetriegleichen Orbitalen im Polymer geben (z. B. haben s,  $p_z$  und  $d_{z^2}$  unterschiedliche Symmetrie im Monomer, aber die Symmetrie einiger ihrer MOs im Polymer ist gleich). Es ist jedoch ein guter Ansatz, dieses sekundäre Mischen zu ignorieren und ausgehend von jedem Niveau des Monomers unabhängig ein Band zu entwickeln.

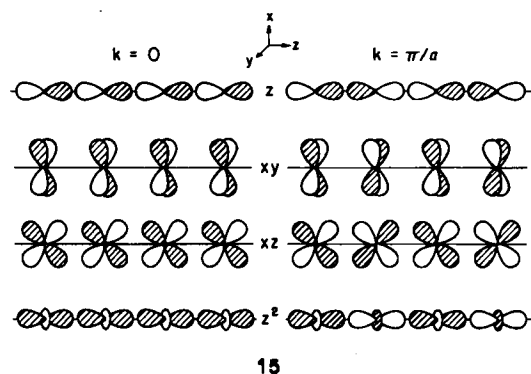
Zuerst die Meinung des Chemikers über die entstehenden Bandbreiten (siehe 14): Die von den  $p_z$ - und  $d_{z^2}$ -Orbi-

talen ausgehenden Bänder werden breit sein, diejenigen, die von  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  ausgehen, werden eine mittlere Bandbreite haben; und die von  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy}$  ausgehenden Bänder werden schmal sein. Diese Beschreibung entspringt der Erkenntnis, daß die Wechselwirkungen im ersten Fall ( $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ) vom  $\sigma$ -Typ sind und somit einer großen



Überlappung zwischen den Zellen entsprechen. Der  $d_{xz}d_{yz}$ -Satz weist eine mittlere  $\pi$ -Überlappung auf, und die  $d_{xy}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale (letzteres enthält natürlich Beiträge vom Liganden, aber das verändert die Symmetrie nicht) sind vom  $\delta$ -Typ.

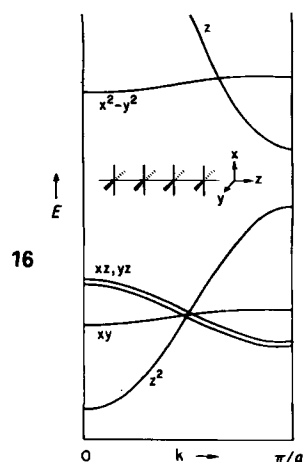
Ebenso ist der Bandverlauf leicht zu erkennen. Schreiben wir die Bloch-Funktionen im Zonenzentrum ( $k=0$ ) und am Zonenrand ( $k=\pi/a$ ) auf: Nur jeweils eine der  $\pi$ - und  $\delta$ -Funktionen ist in 15 dargestellt. Man erkennt sofort,



daß die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Bänder vom Zonenzentrum an „berg-auf laufen“ (die Kombination für  $k=0$  ist am stärksten bindend), während die  $p_z$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Bänder „bergab laufen“ (die Kombination für  $k=0$  ist am stärksten antibindend). Unsere Prognose für die Bandstruktur, die Überlegungen zur Bandbreite und Orbitaltopologie vereint, ist im Diagramm 16 dargestellt. Für eine echte Abschätzung der Bandbreite müßte man die verschiedenen Überlappungen tatsächlich berechnen, und diese wären wiederum abhängig vom Pt-Pt-Abstand.

Die Bandstruktur, wie sie eine Extended-Hückel-Rechnung für einen Pt-Pt-Abstand von 3.0 Å liefert, zeigt Abbildung 3. Sie stimmt mit unseren Erwartungen sehr gut überein. Es gibt natürlich Bänder ober- und unterhalb der gerade beschriebenen Grenzorbitale. Dies sind die Pt-H- $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale.

Um eine Beziehung zur Molekülchemie herzustellen, sei angemerkt: Zur Konstruktion von 16, einer grob geschätzten Bandstruktur für einen Cyanoplatinat-Stapel, benötigt man weder neue Physik, noch neue Chemie oder neue Ma-



thematik, nichts was über das hinausgeht, was jeder Chemiker bereits als eines der schönsten Modelle der modernen Chemie kennt: *Cottons* Beschreibung der Metall-Me-

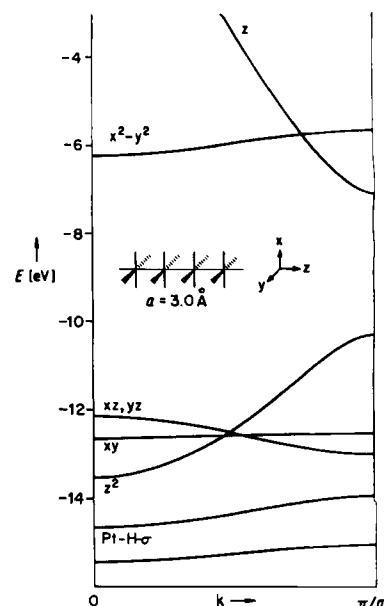
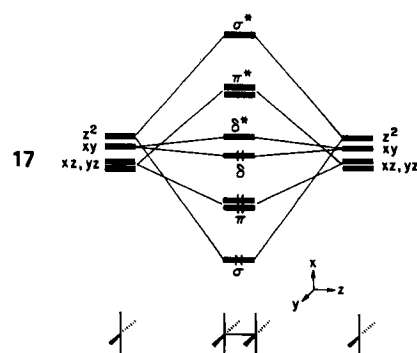


Abb. 3. Berechnete Bandstruktur einer ekliptischen  $[\text{PtH}_3]^{2+}$ -Stapelverbindung. Der Abstand zwischen den Stapelkomponenten beträgt 3 Å. Das mit  $xz, yz$  bezeichnete Orbital ist zweifach entartet.

tall-Vierfachbindung<sup>[10]</sup>. Aufgefordert, die Vierfachbindung z. B. in  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  zu erklären, würden wir das Diagramm 17 zeichnen. Wir bilden bindende und antibin-



dende Kombinationen der  $d_{xz}(\sigma)$ -,  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}(\pi)$ - und  $d_{x^2-y^2}(\delta)$ -Grenzorbitale eines jeden  $\text{ReCl}_4^\ominus$ -Fragments. Die  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Aufspaltung machen wir größer als die  $\pi$ - $\pi^*$ -Aufspaltung, diese wiederum größer als die  $\delta$ - $\delta^*$ -Aufspaltung. Derselbe Vorgang spielt sich im Festkörper ab. Sicher, es gibt einige Niveaus mehr, aber hier hilft uns die Translationssymmetrie. Es ist wirklich einfach, symmetrieadaptierte Linearkombinationen, die Bloch-Funktionen, niederzuschreiben.

## Das Fermi-Niveau

Es ist wichtig, die Zahl der Elektronen in einem Molekül zu kennen. Die Chemie von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ist anders als die von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , und  $\text{CR}_3^\ominus$ -Ionen verhalten sich anders als  $\text{CR}_3^\bullet$ -Radikale oder  $\text{CR}_3^\oplus$ -Ionen. In  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2\ominus}$ , dem Prototyp eines Komplexes mit Vierfachbindung, liegt formal  $\text{Re}^{\text{III}}$ ,  $d^4$ , vor, d. h. insgesamt sind acht Elektronen auf die Grenzorbitale des Diagramms 17 zu verteilen. Für die Vierfachbindung füllen sie die  $\sigma$ - und  $\delta$ -Niveaus sowie zwei  $\pi$ -Niveaus. Wie sieht es im Fall des  $[\text{PtH}_4]^{2\oplus}_\infty$ -Polymers 12 aus? Jedes Monomer ist ein  $d^8$ -System. Bei  $N_A$  Elementarzellen wird es  $N_A$  Orbitale in jedem Band geben. Jedes Orbital kann zwei Elektronen aufnehmen. Damit sind in 12 die ersten vier Bänder gefüllt, das  $xy$ -,  $xz$ -,  $yz$ - und  $z^2$ -Band. Das Fermi-Niveau, das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO), befindet sich genau an der oberen Kante des  $z^2$ -Bandes. (Genaugenommen gibt es eine andere, thermodynamische Definition des Fermi-Niveaus, die auf Metalle und Halbleiter anwendbar ist<sup>[6]</sup>, doch wir werden hier das Fermi-Niveau nur einfach als Entsprechung des HOMOs betrachten.)

Gibt es eine Bindung zwischen den Pt-Atomen dieses  $[\text{PtH}_4]^{2\oplus}_\infty$ -Polymers? Wir haben bisher keine formale Beschreibung der Bindungseigenschaften eines Orbitals oder eines Bandes gegeben. Ein kurzer Blick auf 15 und 16 zeigt uns jedoch, daß die Unterkante *jedes* Bandes, sei es  $z^2$ ,  $xz$ ,  $yz$  oder  $xy$ , bindend, die Oberkante antibindend ist. Füllt man ein Band vollständig, ebenso wie man bindende und antibindende Orbitale eines Dimers besetzt (man denke an  $\text{He}_2$  oder an  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  und  $\text{Ne}_2$  im Vergleich), resultiert keine Bindung. Es ergibt sich vielmehr ein antibindender Zustand. Warum also findet man Stapel aus nichtoxidierten  $\text{PtL}_4$ -Molekülen? Es könnten van-der-Waals-Wechselwirkungen sein, die wir auf diesem niedrigen Niveau der Quantenchemie nicht berücksichtigen. Ich glaube aber, daß es auch einen Beitrag aufgrund von Orbitalwechselwirkungen gibt, d. h. eine wirkliche Bindung, die auf dem Mischen von  $z^2$ - und  $z$ -Bändern beruht<sup>[11]</sup>. Wir werden darauf bald zurückkommen.

Die Bandstruktur liefert bereits eine Erklärung, warum sich der Pt-Pt-Abstand bei der Oxidation verringert. Typisch ist ein Verlust von 0.3 Elektronen pro Pt<sup>[9]</sup>. Diese Elektronen müssen aus dem oberen Teil des  $z^2$ -Bandes stammen, das dann zu 15% unbesetzt ist. Diese freigewordenen Zustände sind für die Bindung nicht unwichtig. Sie sind stark Pt-Pt- $\sigma$ -antibindend. Daher ist es nicht verwunderlich, daß eine partielle Pt-Pt-Bindung entsteht, wenn man aus diesen Niveaus Elektronen entfernt.

Das Fermi-Niveau des oxidierten Materials schneidet ein Band, d. h. wir haben keine Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus. Die nichtoxidierten

Cyanoplatinate haben eine beachtliche Bandlücke; sie sind Halb- oder Nichtleiter. Die oxidierten Materialien sind gute niederdimensionale Leiter. Vor allem deshalb sind sie für Physiker interessant<sup>[9,11]</sup>.

Im allgemeinen ist die Leitfähigkeit ein nicht einfach zu erklärendes Phänomen, und es mag mehrere Mechanismen geben, die die Bewegung von Elektronen in einem Material erschweren<sup>[6]</sup>. Eine Vorbedingung für gute elektrische Leitfähigkeit ist, daß das Fermi-Niveau ein oder mehrere Bänder schneidet (wir werden bald den Begriff der Zustandsdichte benutzen, um dies präziser auszudrücken). Man muß jedoch erstens auf Verzerrungen achten, die zu Bandlücken am Fermi-Niveau führen und zweitens auf sehr schmale Bänder, die das Fermi-Niveau kreuzen, denn dies führt zu lokalisierten Zuständen und nicht zu guter Leitfähigkeit<sup>[4,6]</sup>.

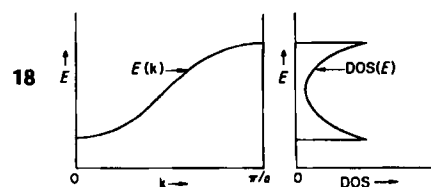
## Zustandsdichte

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß man in einem Festkörper, einem sehr großen Molekül, mit einer großen Zahl von Niveaus oder Zuständen befaßt ist. Wenn es  $n$  Atomorbitale (Basisfunktionen) in der Elementarzelle gibt, die  $n$  Molekülorbitale erzeugen, und wenn es in unserem makroskopischen Kristall  $N$  Elementarzellen gibt ( $N$  ist eine Zahl in der Größenordnung von  $N_A$ ), dann haben wir  $N \cdot n$  Orbitale im Kristall. Viele davon sind besetzt, und – grob gesprochen – in denselben Energiebereich eingezwängt, in dem sich auch die Niveaus des Moleküls oder die der Elementarzelle befinden. In einem diskreten Molekül können wir ein Orbital oder eine kleine Untergruppe von Orbitalen (HOMO, LUMO) als Grenz- oder Valenzorbitale des Moleküls auswählen, die für seine Struktur, Reaktivität etc. wesentlich sind. Auf keinen Fall aber kann ein einzelnes der unzähligen vielen Orbitale im Kristall dessen Struktur oder Reaktivität bestimmen.

Es gibt jedoch einen Weg, die Sprache der Grenzorbitale auch für Festkörper zu bewahren. Wir können nicht über ein einzelnes Niveau, vielleicht aber über eine Gruppe von Niveaus sprechen. Es gibt viele Möglichkeiten, die Niveaus einzuteilen. Ein ganz offensichtlicher Weg ist es, alle Niveaus in einem vorgegebenen Energieintervall zu betrachten. Die Zustandsdichte (Density of States, DOS) ist gemäß (b) definiert. Für das einfache Band einer Kette von

$$\text{DOS}(E)dE = \text{Anzahl der Niveaus zwischen } E \text{ und } E + dE \quad (\text{b})$$

H-Atomen hat die DOS-Kurve die in 18 gezeigte Form. Man beachte: Da die Niveaus gleichmäßig entlang der  $k$ -



Achse angeordnet sind und da die  $E(k)$ -Kurve, die Bandstruktur, eine einfache Cosinusform hat, gibt es an der Unter- und Oberkante des Bandes mehr Zustände in einem

vorgegebenen Energiebereich als in der Bandmitte. Allgemein ist  $DOS(E)$  umgekehrt proportional zur Steigung des Graphen von  $E(k)$  gegen  $k$ . Oder „auf gut Deutsch“: je flacher das Band, desto größer die Zustandsdichte bei der entsprechenden Energie.

Der Verlauf der DOS-Kurven läßt sich aus den Bandstrukturen vorhersagen. Abbildung 4 zeigt die DOS-Kurve für die  $[PtH_4]^{2\ominus}$ -Kette. Sie hätte anhand der Bandstruktur auf der linken Seite skizziert werden können. Im allgemeinen ist die genaue Konstruktion von DOS-Kurven jedoch eine Aufgabe, die man am besten Computern überläßt. Die Zustandsdichtekurve zählt Niveaus. Integriert bis zum Fermi-Niveau ergibt sie die Gesamtzahl der besetzten MOs und nach Multiplikation mit zwei die Gesamtelektronenzahl. Demnach zeigt die DOS-Kurve die Energieverteilung der Elektronen.

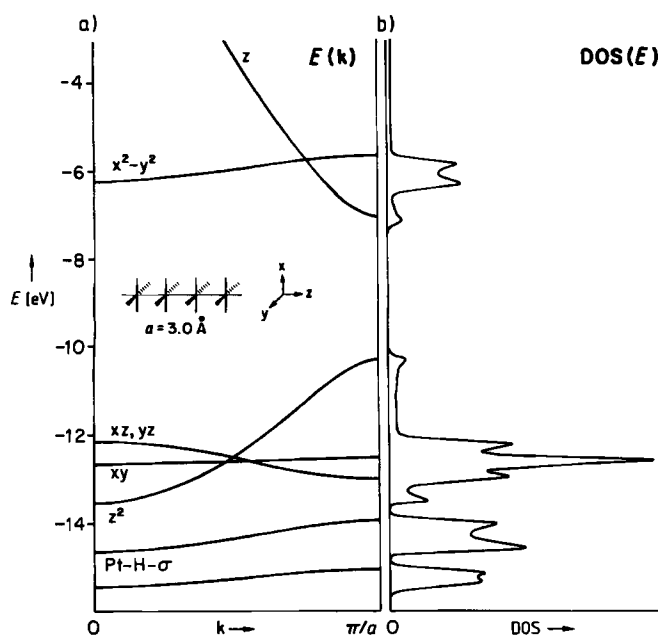
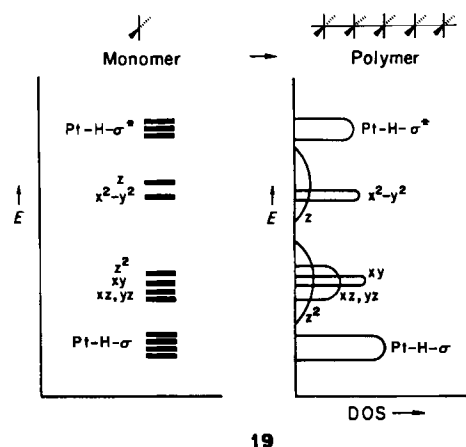


Abb. 4. a) Bandstruktur, b) Zustandsdichte (DOS) einer eklipsierten  $[PtH_4]^{2\ominus}$ -Stapelverbindung. Die DOS-Kurven sind so verbreitert, daß die zwei Maxima, die durch das  $xy$ -Band verursacht werden, nicht aufgelöst sind.

Ein bedeutender Aspekt der DOS-Kurven ist, daß sie uns aus dem reziproken Raum, dem  $k$ -Raum, in den Realraum zurückbringen. Die Zustandsdichte ist ein Mittelwert über die Brillouin-Zone, über alle  $k$ -Werte, für die es Molekülorbitale bei der vorgegebenen Energie geben kann. Der Vorteil ist überwiegend psychologischer Natur. Wenn mir diese Verallgemeinerung gestattet ist: Ich glaube, Chemiker (Kristallographen ausgenommen) fühlen sich im großen und ganzen im reziproken Raum nicht sehr wohl. Sie ziehen es vor, zum direkten Raum zurückzukehren und darin zu denken. Es gibt noch einen weiteren Grund, warum die Rückkehr zum Realraum wichtig ist: *Chemiker können intuitiv die Zustandsdichte eines jeden Materials näherungsweise skizzieren.* Man muß nur die Atome kennen, ihre ungefähren Ionisierungspotentiale und Elektronegativitäten und eine gewisse Vorstellung von der Größenordnung der Überlappung zwischen den Zellen haben (gewöhnlich aus der Struktur ersichtlich).

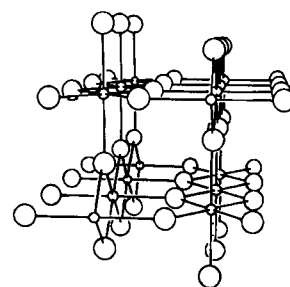
Nehmen wir als Beispiel das  $\{[PtH_4]^{2\ominus}\}_\infty$ -Polymer. Die monomeren Einheiten sind im Polymer noch eindeutig er-

halten. Bei mittleren Monomer-Monomer-Abständen (z. B. 3 Å) ist die Überlappung zwischen den Elementarzellen hauptsächlich durch die  $d_{z^2}$ - und  $p_x$ -Orbitale bedingt. Dann folgt die Überlappung der  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -Orbitale vom  $\pi$ -Typ; alle anderen Wechselwirkungen werden wahrscheinlich gering sein. 19 skizziert unsere Erwartungen. Ich habe



hier weder besonders darauf geachtet, die integrierten Zustände maßstabsgetreu zur Gesamtzahl der Zustände zu zeichnen, noch habe ich die zwei Maxima in der Zustandsdichte, die jedes Band erzeugt, berücksichtigt; ich will lediglich die Breite eines jeden Bandes andeuten. Man vergleiche 19 und Abbildung 4.

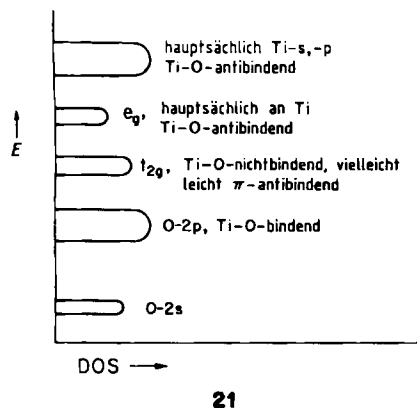
Dies war einfach, da das Polymer aus molekularen Monomer-Einheiten aufgebaut ist. Wir wollen uns nun an einem von Natur aus dreidimensionalen System versuchen. Die Rutilstuktur ist ein relativ gängiger Strukturtyp. Wie 20 zeigt, ist in dieser Struktur jedes Metallatom okta-



20

edrisch umgeben, jeder Ligand (z. B. O) ist an drei Metallatome gebunden. Wir haben unendliche Ketten kantenverbundener  $MO_6$ -Oktaeder, die sich in einer Richtung im Kristall fortpflanzen. Der Metall-Metall-Abstand ist jedoch jeweils ziemlich groß<sup>[12]</sup>. Es gibt keine Monomer-Einheiten hier, nur ein unendliches Band. Dennoch sind recht gut identifizierbare, oktaedrisch koordinierte Gitterplätze vorhanden. Für jeden dieser Gitterplätze müssen die  $d$ -Orbitale des Metalls in einen  $t_{2g}$ - und einen  $e_g$ -Orbitalsatz aufspalten, die klassische Kristallfeldaufspaltung „drei unter zwei“. Wir müssen uns nur noch vergegenwärtigen, daß O deutlich getrennte 2s- und 2p-Niveaus hat und keine O-O- und M-M-Wechselwirkungen im Kristall vorliegen, um etwas in der Art von 21 vorauszusagen.





Man beachte, daß das Skizzieren der DOS-Kurve die Berechnung der Bandstruktur *per se* umgeht. Nicht, daß diese Bandstruktur sehr kompliziert ist. Aber sie ist dreidimensional, und unsere Übungsbeispiele bisher waren einfach und eindimensional. Daher wird uns die für  $\text{TiO}_2$  berechnete Bandstruktur (Abb. 5) kompliziert erscheinen. Die Zahl der Bänder hat sich verdoppelt (z. B. zwölf O-2p-, sechs  $t_{2g}$ -Bänder), einfach weil unsere Zelle zwei Formel-

neuen Supraleiter zu konstruieren, die auf den  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Strukturen basieren. Wenn Sie damit fertig sind und festgestellt haben, daß diese Verbindungen elektrisch leitend sein sollten, dann denken Sie darüber nach, daß dies weder Ihnen noch sonst jemandem eine Voraussage darüber ermöglicht, ob Verbindungen, die geringfügig von diesen Stöchiometrien abweichen, bemerkenswerte Supraleiter sein werden oder nicht.

Man sollte die Fähigkeit des Chemikers, eine approximative Zustandsdichte zu skizzieren, nicht geringschätzen. Sie gibt uns enorme Möglichkeiten und ermöglicht uns ein qualitatives Verständnis sowie das Erkennen deutlicher Zusammenhänge mit lokalen, chemischen Anschauungsweisen wie dem Kristall- und Ligandenfeldmodell. Ich möchte hier einen Festkörperchemiker, *John B. Goodenough*, erwähnen, der über Jahre hinweg und besonders in seinem richtungsweisenden Buch<sup>[13]</sup> gezeigt hat, wie gut die näherungsweise Konstruktion von Bandstrukturen durch den Chemiker sein kann.

19 und 21, die qualitativen DOS-Diagramme für  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -„Stapel“ bzw.  $\text{TiO}_2$ , enthalten jedoch mehr als eine bloße Abschätzung der DOS. Sie enthalten auch eine

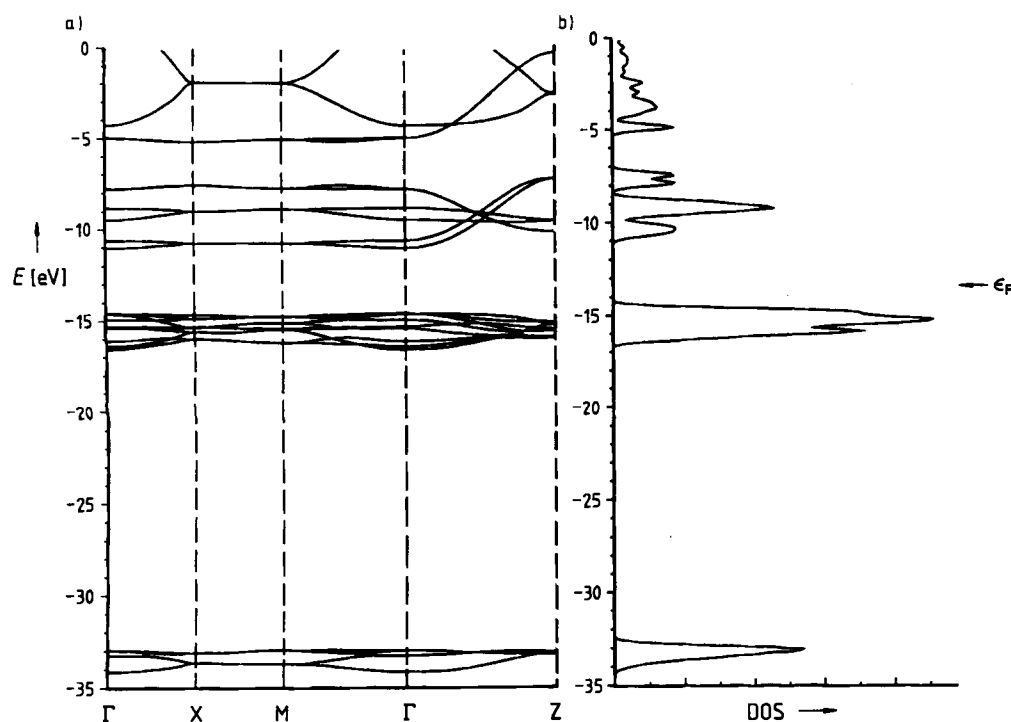


Abb. 5. a) Bandstruktur und b) Zustandsdichte von Rutile. Die beiden Ti-O-Abstände in der vorgegebenen Struktur betragen 2.04 Å (2×) und 2.07 Å (4×).  $\epsilon_F$  ist die Energie des Fermi-Niveaus.

einheiten  $[(\text{TiO}_2)_2]$  enthält. An die Stelle einer Variablen des reziproken Raums treten mehrere Linien ( $\Gamma \rightarrow X$ ,  $X \rightarrow M$  etc.), die verschiedenen Raumrichtungen der dreidimensionalen Brillouin-Zone entsprechen. Mit diesen Komplikationen beim Übergang von einer Dimension zu drei Dimensionen werden wir uns bald befassen. Ein kurzer Blick auf die DOS zeigt, daß sie den Erwartungen in 21 nahekommt. Es gibt wohlgetrennte O-2s-, O-2p-, Ti- $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Bänder<sup>[12]</sup>.

Möchten Sie etwas probieren, das ein bißchen (aber nicht viel) anspruchsvoller ist? Versuchen Sie, die DOS der

chemische Beschreibung der Lokalisierung der Zustände im Realraum (z. B. sind sie an Pt oder H, an Ti oder O lokalisiert) und eine Spezifizierung ihrer Bindungseigenschaften (Pt-H-bindend, -nichtbindend oder -antibindend etc). Der Chemiker erkennt sofort – oder aber er fragt danach –, wo im Raum sich die Elektronen befinden und wo die Bindungen. Es muß einen Weg geben, wie diese zutiefst chemischen Fragen nach Lokalisierungen beantwortet werden können, sogar wenn in den Molekülorbitalen des Kristalls, den Bloch-Funktionen, die Elektronen über den gesamten Kristall delokalisiert sind.

## Wo sind die Elektronen?

Eine der interessantesten Spannungen in der Chemie resultiert aus dem Wunsch, Elektronen bestimmten Zentren zuzuordnen – ein Wunsch, der sich aus einem atomaren, elektrostatischen Bild von Atomen in Molekülen ableitet – und dem Wissen, daß Elektronen nicht so lokalisiert sind, wie wir es gerne hätten. Nehmen wir das Zweizentren-Molekülorbital von Gleichung (c), in dem sich  $\chi_1$  an

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (c)$$

Zentrum 1 und  $\chi_2$  an Zentrum 2 befindet. Nehmen wir weiter an, die Zentren 1 und 2 seien nicht identisch und  $\chi_1$  und  $\chi_2$  seien normalisiert, aber nicht orthogonal.

Die Elektronenverteilung in diesem MO ist durch  $\psi^2$  gegeben.  $\psi$  sollte normiert sein, so daß Gleichung (d) gilt.  $S_{12}$

$$1 = \int \psi^2 d\tau = \int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2)^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12} \quad (d)$$

ist das Überlappungsintegral zwischen  $\chi_1$  und  $\chi_2$ . Soviel zu der Frage, wie ein Elektron in  $\psi$  verteilt ist. Nun ist es offensichtlich, daß der Anteil  $c_1^2$  Zentrum 1 und der Anteil  $c_2^2$  Zentrum 2 zuzuordnen ist.  $2c_1 c_2 S_{12}$  ist eindeutig eine Größe, die mit der Wechselwirkung in Beziehung steht. Sie wird Überlappungspopulation genannt, und wir werden sie bald mit der Bindungsordnung in Zusammenhang bringen. Aber was müssen wir tun, wenn wir daran festhalten wollen, die Elektronendichte zwischen den Zentren 1 und 2 aufzuteilen? Wir wollen, daß sich alle Teildichten zu eins addieren,  $c_1^2 + c_2^2$  aber tun dies nicht. Wir müssen irgendwie die „Überlappungsdichte“  $2c_1 c_2 S_{12}$  den beiden Zentren zuweisen. Mulliken schlug eine demokratische Lösung vor (die wir Mulliken-Populationsanalyse<sup>[14]</sup> nennen), indem er  $2c_1 c_2 S_{12}$  gleichmäßig auf die Zentren 1 und 2 verteilte. Somit erhält Zentrum 1 die Dichte  $c_1^2 + c_1 c_2 S_{12}$  und Zentrum 2 die Dichte  $c_2^2 + c_1 c_2 S_{12}$  zugeordnet; beide Ausdrücke addieren sich garantiert zu eins. Man sollte sich aber darüber im klaren sein, daß das Mulliken-Rezept für die Auftei-

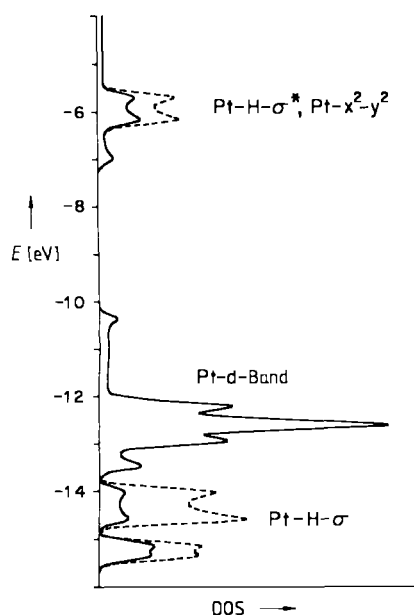


Abb. 6. Pt-Beitrag (durchgezogene Linie) zur Gesamt-DOS (gestrichelt) einer ekliptischen  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung. Beträge, die nicht von Pt stammen, gehen auf die vier H-Atome zurück.

lung der Überlappungsdichte, obwohl eindeutig definiert, ziemlich willkürlich ist.

Was der Computer macht, ist nur wenig komplizierter, denn er summiert diese Beiträge für jedes Atomorbital an einem gegebenen Zentrum (es gibt mehrere davon) oder über jedes besetzte MO (es kann viele davon geben). Im Kristall geschieht das für mehrere k-Punkte in der Brillouin-Zone. Der Computer kehrt dann zum Realraum zurück, indem er über diese Punkte mittelt<sup>[15]</sup>. Das Endergebnis ist eine Aufteilung der Gesamtzustandsdichte in Beiträge von Atomen oder Orbitalen. Bei „Festkörperleuten“ heißen diese Beiträge oft „DOS-Projektionen“ oder „lokale DOS“. Wie auch immer sie genannt werden, sie teilen die DOS unter den Atomen auf. Die Integration dieser Projektionen bis zum Fermi-Niveau ergibt die Gesamtelektronendichte für ein bestimmtes Atom oder in einem bestimmten Orbital. Danach kann durch Bezug auf eine Standard-Dichte ein Ladungsüber- oder -unterschub bestimmt werden.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Aufteilung der Elektronendichte zwischen Pt und H in der  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung bzw. zwischen Ti und O im Rutil. Alles ist wie in 19 bzw. 21 vorhergesagt und wie es nach Meinung des Chemikers auch sein muß: Die energetisch tiefer liegenden Orbitale sind an den elektronegativeren Liganden (H bzw. O) lokalisiert, die höher liegenden am Metallatom.

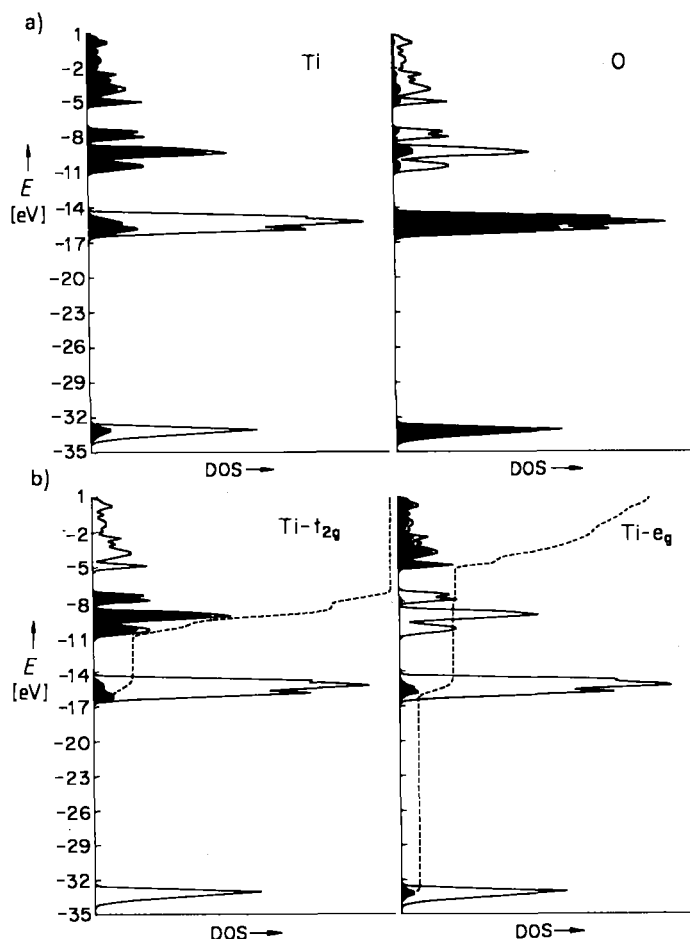
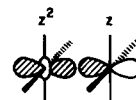


Abb. 7. a) Ti- und O-Beiträge (dunkle Flächen) zur Gesamt-DOS (durchgezogene Linie) in Rutil  $\text{TiO}_2$ . b)  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Anteile von Ti (dunkle Flächen). Die gestrichelten Linien sind die zugehörigen Integrationskurven (auf einer Skala von 1 bis 100%).

Brauchen wir genauere Informationen? In  $\text{TiO}_2$  möchten wir vielleicht das Bild der Kristallfeldtheorie erhalten sehen. Also fragen wir nach den Beiträgen der Orbitale, die den  $t_{2g}$ - ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  in einem lokalen Koordinatensystem) und den  $e_g$ -Satz ( $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ ) aufbauen. Deren Beiträge sind in Abbildung 7 ebenfalls gezeigt. Man beachte die klare Trennung der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitalsätze. Wir finden einen geringen Dichtebeitrag des  $e_g$ -Satzes im O-2s- und O-2p-Band ( $\sigma$ -bindend) und des  $t_{2g}$ -Satzes im O-2p-Band ( $\pi$ -bindend). Beide Orbitalsätze des Metalls ( $t_{2g}$  und  $e_g$ ) sind zu einem Band verbreitert, aber die Ähnlichkeit zum lokalen, oktaedrischen Kristallfeld ist noch immer sehr deutlich.

Für  $[\text{PtH}_4]^{2+}$  könnten wir den Computer beispielsweise nach den  $d_{z^2}$ -Beiträgen zur DOS oder nach dem  $p_z$ -Anteil fragen (Abb. 8). Betrachten wir die  $z$ -Komponente der

Aber an jedem Punkt im Innern der Brillouin-Zone ist die Symmetriegruppe von  $\psi$  isomorph mit  $C_{4v}^{(15)}$ , und sowohl die  $z$ - als auch die  $z^2$ -Bloch-Funktionen transformieren wie  $a_1$ . Daher mischen sie. Dieses Mischen führt zu einer – aber wirklich nur geringen – bindenden Wechselwirkung.



22

Der Verlust dieser bindenden Wechselwirkung bei der Oxidation des Stapels, wodurch der Pt-Pt-Abstand vergrößert werden sollte, wird kompensiert durch den Verlust an antibindender Wechselwirkung, der dadurch zustande kommt, daß sich die entleerten Orbitale an der Oberkante des  $z^2$ -Bandes befinden.

Wir haben gesehen, daß man Elektronen im Kristall auffindig machen kann. Aber ...

### Wo sind die Bindungen?

Überlegungen, die wie in 19 und 21 unter der Annahme lokalisierter Bindungen angestellt werden, führen praktisch automatisch dazu, bestimmten Orbitalen und damit Bändern Bindungseigenschaften zuzuordnen. Es muß einen Weg geben, diese Bindungen in den voll delokalisierten Bändern, die uns eine quantenchemische Rechnung liefert, wiederzufinden.

Es ist möglich, das Konzept der Überlappungspopulation auf Festkörperkristalle zu übertragen. Erinnern wir uns daran, daß bei der Integration von  $\psi^2$  für ein Zweizentren-Orbital  $2c_1c_2S_{12}$  ein Charakteristikum der Bindung ist. Wählt man das Überlappungsintegral  $S_{12}$  positiv (was immer möglich ist), dann verhält sich  $2c_1c_2S_{12}$ , wie es für ein Maß für die Bindungsordnung zu erwarten ist: Es ist positiv (bindend), wenn  $c_1$  und  $c_2$  gleiche, und negativ, wenn sie unterschiedliche Vorzeichen haben; die Größe der Mulliken-Überlappungspopulation, denn so werden die  $2c_1c_2S_{ij}$  genannt (summiert über alle Orbitale der beiden Atome und über alle besetzten MOs), hängt von  $c_i$ ,  $c_j$  und  $S_{ij}$  ab.

Weiter zum Festkörper: Naheliegender ist es, alle Zustände in einem bestimmten Energieintervall zu nehmen und sie anhand der Mulliken-Überlappungspopulation  $2c_1c_2S_{ij}^{(14)}$  auf ihre Neigung zur Bindung zu untersuchen. Damit definieren wir eine mit der Überlappungspopulation gewichtete Zustandsdichte. Das Kürzel OPWDOS lag auf der Hand, unglücklicherweise war aber sein Anfang bereits durch einen anderen gängigen Begriff der Festkörperphysik belegt. Daher haben wir diese gewichtete Zustandsdichte COOP genannt (Crystal Orbital Overlap Population, ausgesprochen co-op)<sup>(16)</sup>. Die in diesem Akronym enthaltene Andeutung, daß Orbitale zusammenarbeiten, um eine Bindung im Kristall zu knüpfen, ist nicht zufällig.

Um ein Gefühl für diese gewichtete Zustandsdichte zu bekommen, wollen wir überlegen, wie die COOP-Kurve

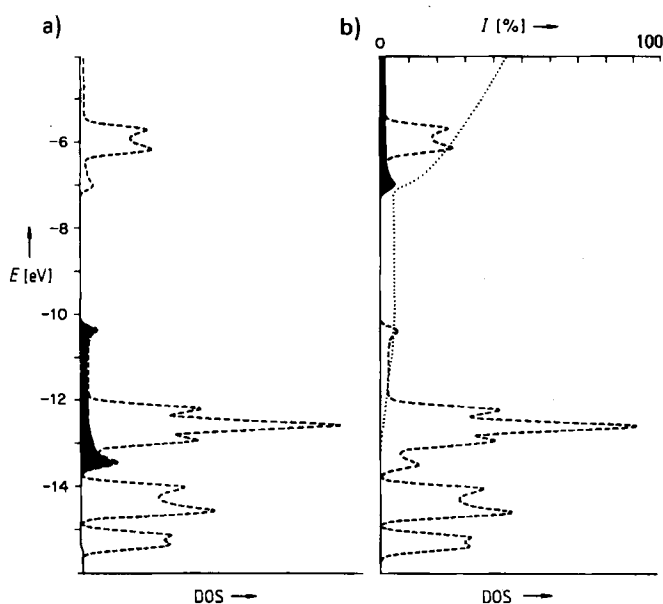
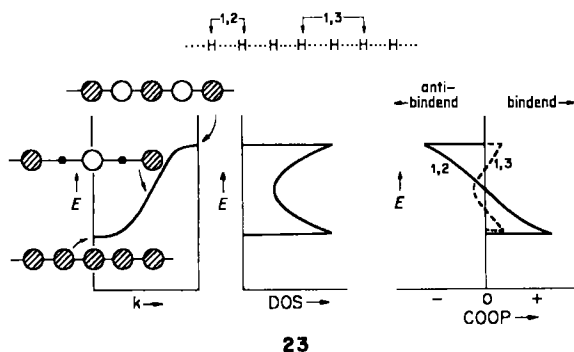


Abb. 8. a)  $d_{z^2}$ -, b)  $p_z$ -Beiträge (dunkle Flächen) zur Gesamt-DOS (gestrichelt) einer ekliptischen  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung. Die punktierte Linie entspricht der Integration  $I$  des Beitrags der  $p_z$ -Orbitale.

DOS in  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ , sehen wir einen geringen Beitrag am oberen Rand des  $z^2$ -Bandes. Dies läßt sich am einfachsten anhand der punktierten Integrationskurve in Abbildung 8b erkennen. Diese einfache Integration  $I$  zählt (etwa ebenso wie die in der NMR-Spektroskopie übliche Integration), auf einer Skala von 0 bis 100%, wieviel Prozent des interessierenden Orbitals bei einer gegebenen Energie besetzt sind. Am Fermi-Niveau in nichtoxidiertem  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ , d. h. zu Beginn der großen Bandlücke zwischen ca.  $-10$  und  $-7.3$  eV, sind etwa 4% der  $z$ -Zustände besetzt. Wie ist dies möglich? Es gibt zwei denkbare Erklärungen. Lokal gesehen kann die Donorfunktion eines Monomers ( $d_{z^2}$ ) mit der Acceptorfunktion ( $p_z$ ) ihres Nachbarn in Wechselwirkung treten (22). Die Überlappung ist gut, aber die Übereinstimmung in den Energien ist schlecht<sup>(16)</sup>. Die Wechselwirkung ist daher gering, aber vorhanden. Die zweite Möglichkeit wäre, eine Wechselwirkung der Bloch-Funktionen oder symmetrieadaptierten  $z$ - und  $z^2$ -Kristallorbitale in Erwägung zu ziehen. Sie mischen nicht bei  $k=0$  und  $k=\pi/a$ .

für eine Kette von H-Atomen aussieht. Die einfache Bandstruktur und die Zustandsdichte sind noch einmal zusammen mit der COOP-Kurve in 23 abgebildet.



23

Um eine COOP-Kurve zu berechnen, muß man eine Bindung spezifizieren. Greifen wir zunächst die 1,2-Wechselwirkung heraus. Die Bandunterkante ist 1,2-bindend, der mittlere Bereich nichtbindend, die Oberkante antibindend. Daher ist es einleuchtend, daß die COOP-Kurve die in 23 rechts dargestellte Form hat. Aber nicht alle COOP-Kurven sehen so aus. Nehmen wir eine 1,3-Wechselwirkung (ziemlich unsinnig für eine lineare Kette, aber gar nicht so unsinnig, wenn die Kette gewinkelt ist), dann sind Unter- und Oberkante des Bandes bindend, der mittlere Abschnitt ist antibindend. Diese Kurve, in 23 rechts gestrichelt dargestellt, hat eine andere Form; die 1,3-Wechselwirkungen sind natürlich wesentlich geringer, denn  $S_{ij}$  nimmt mit zunehmendem Abstand rasch ab.

Man beachte die allgemeinen Charakteristika der COOP-Kurven: positive sind bindende und negative sind antibindende Bereiche; die Amplituden sind von der Anzahl der Zustände im entsprechenden Energieintervall, der

Größe der Überlappung und den MO-Koeffizienten abhängig.

Das Integral über die COOP-Kurve bis zum Fermi-Niveau ergibt die Gesamt-Überlappungspopulation der ausgewählten Bindung. Dies bringt uns zu einer anderen Betrachtungsweise der DOS- und COOP-Kurven. Sie sind im Kristall die differentiellen Analoga zu Elektronenzahlen und Bindungsordnungen. Die Integration der DOS bis zum Fermi-Niveau ergibt die Gesamtelektronenzahl, das Integral über die COOP-Kurve ergibt die Gesamt-Überlappungspopulation, die sich zwar wie eine Bindungsordnung verhält, mit dieser aber nicht identisch ist. Dennoch kommt der Theoretiker mit ihr dem schlecht definierten, aber phantastisch nützlichen und einfachen Konzept der Bindungsordnung am nächsten.

Als etwas komplizierteres Beispiel wollen wir nun die COOP-Kurven der  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Kette untersuchen. Abbildung 9 zeigt sowohl die Pt-H- als auch die Pt-Pt-COOP-Kurve. Ebenso ist die DOS-Kurve für das Polymer abgebildet. Die Beschreibung bestimmter Wechselwirkungen als bindend oder antibindend liegt auf der Hand und entspricht völlig den Erwartungen aus der approximativen Skizze 19: Die Bänder bei  $-14$  und  $-15$  eV sind Pt-H- $\sigma$ -bindend, das Band bei  $-6$  eV ist Pt-H- $\sigma$ -antibindend (dies entspricht dem durch das Kristallfeld destabilisierten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital). Es überrascht nicht, daß der große Teil der d-Niveaus zwischen  $-10$  und  $-13$  eV nicht zur Pt-H-Bindung beiträgt. Aber natürlich sind es diese Orbitale, die an der Pt-Pt-Bindung beteiligt sind. Man kann die ziemlich komplexe Struktur im Bereich von  $-10$  bis  $-13$  eV einfach verstehen, wenn man sie als eine Überlagerung von  $\sigma(d_{x^2}-d_{x^2})$ ,  $\pi((d_{xz},d_{yz})-(d_{xz},d_{yz}))$  und  $\delta(d_{xy}-d_{xy})$ -Bindungen und Antibindungen betrachtet. Jeder Bindungstyp erzeugt ein Band, dessen Unterkante bindend und dessen Oberkante antibindend ist (vgl. 15 und Abb. 3). In 24 sind schematisch die Teil-COOP-Kurven und die aus ihnen resultierende Gesamtstruktur gezeigt. Der  $\delta$ -Beitrag zur COOP ist

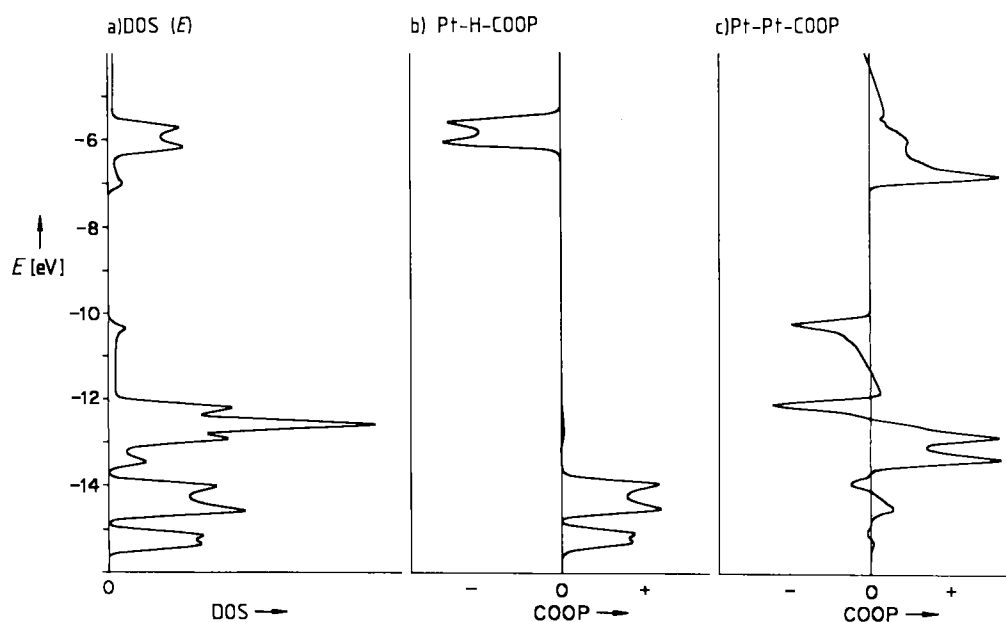
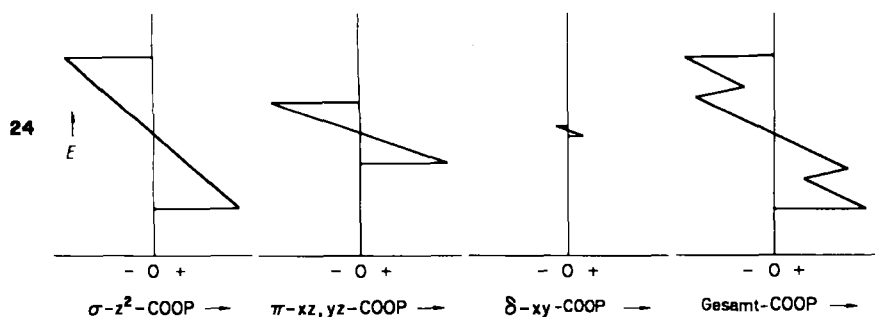


Abb. 9. Gesamt-DOS (a) und Kurven der Pt-H- (b) sowie der Pt-Pt-Kristallorbital-Überlappungspopulation (c) für eine eclipische  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung.



aufgrund der schlechten Überlappung gering. Der große Pt-Pt-bindende Bereich um  $-7$  eV korrespondiert mit der Unterkante des Pt-z-Bandes.

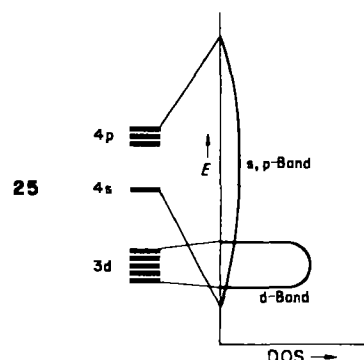
Wir haben nun eine klare Darstellung von Pt-H- und Pt-Pt-bindenden Eigenschaften als einer Funktion der Energie. Betrachten wir jetzt ein oxidiertes Material: Die Folgen der Oxidation für die Bindungen werden aus Abbildung 9 „sonnenklar“. Elektronen, die von der Oberkante des  $z^2$ -Bandes bei ca.  $-10$  eV entfernt werden, stammen aus Orbitalen, die Pt-Pt-antibindend und Pt-H-nichtbindend sind. Wir erwarten also, daß sich der Pt-Pt-Abstand innerhalb der Stapel verringert, was ja tatsächlich der Fall ist.

Die Veränderung der Elektronenzahl ist eine der Strategien der Festkörperchemiker. Elemente können ersetzt, Atome eingelagert, Nichtstöchiometrien verstärkt werden. Oxidation und Reduktion, in der Festkörperchemie wie in der normalen Chemie in Lösungen, sind die typisch chemischen Vorgehensweisen (obwohl von der experimentellen Seite her nicht immer trivial). Die Schlüsse, die wir für die Pt-Pt-Kette zogen, waren einfach und leicht vorhersehbar. Andere Fälle sind mit Sicherheit komplizierter. Die COOP-Kurven ermöglichen es uns mit einem Blick, die Einflüsse von Oxidation und Reduktion auf einzelne Bindungslängen, d.h. welche Bindungen schwächer, welche stärker werden, abzuschätzen.

Die zur Bandstruktur von Rutil (Abb. 5b, in Abb. 10a wiederholt) gehörende COOP-Kurve für die Ti-O-Bindung ist außerordentlich einfach (Abb. 10b). Man beachte

die bindenden Zustände in den tiefer liegenden, O-zentrierten Bändern und die antibindenden Zustände im  $e_g$ -Orbitalsatz, der durch das Kristallfeld destabilisiert ist. Wie erwartet ist der  $t_{2g}$ -Satz Ti-O-antibindend.

Wir wollen uns nun daran versuchen, die DOS für etwas von  $[\text{PtH}_4]^{2+}$  oder  $\text{TiO}_2$  völlig Verschiedenes vorherzusagen – für das kubisch-flächenzentrierte Metall Nickel. Die Valenzorbitale eines jeden Metallatoms sind 3d, 4s und 4p, die energetisch etwa wie links in 25 angeordnet sind. Jedes



von ihnen verbreitert sich zu einem Band. Wir können die Bandbreiten anhand der Überlappung abschätzen. Die s- und p-Orbitale sind diffus; ihre Überlappung wird daher groß sein, so daß ein breites Band entsteht. Darüber hinaus mischen beide sehr stark. Die d-Orbitale sind kontra-

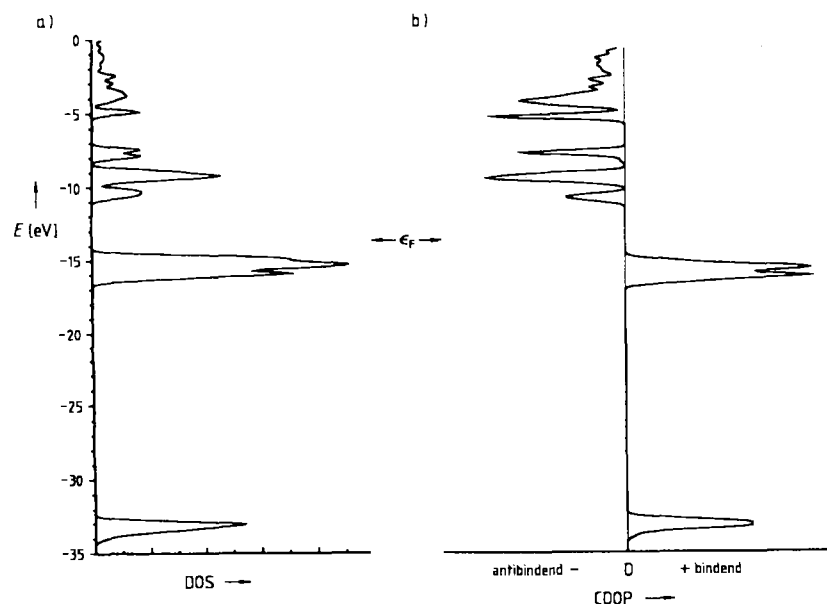


Abb. 10. a) DOS und b) TiO-COOP für Rutil.

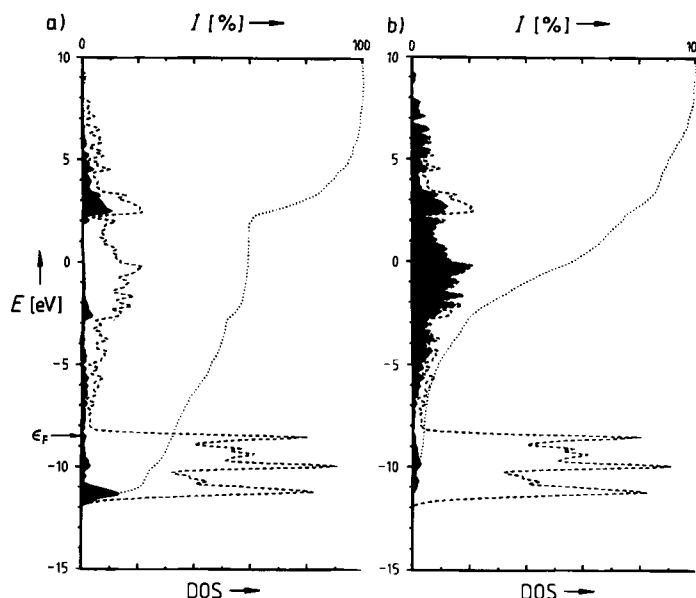
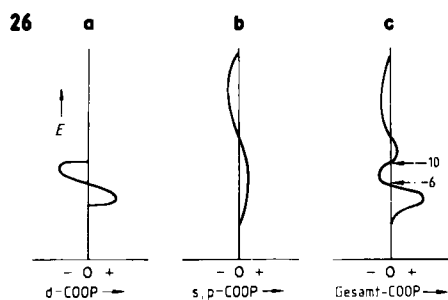


Abb. 11. Gesamt-DOS (gestrichelte Linie) und die darin enthaltenen 4s- (a) und 4p-Beiträge (b) für Nickel. Die punktierten Linien sind Integrationen über die Besetzung der jeweiligen Orbitale.

hiert und werden demnach zu einem relativ schmalen Band führen. Die berechnete DOS für Nickel (unter Umgehung der tatsächlichen Bandstrukturen) ist zusammen mit ihren s- und p-Beiträgen in Abbildung 11 dargestellt. Alles, was nicht s- oder p-Beiträge sind, sind d-Beiträge. Wir finden die prinzipielle Form aus 25 wieder. Am Fermi-Niveau ist ein beträchtlicher Teil des s-Bandes besetzt, so daß sich als berechnete Ni-Konfiguration  $d^{9.15}s^{0.62}p^{0.23}$  ergibt<sup>[17]</sup>.

Welche COOP-Kurve würde man für Nickel erwarten? Als erste Näherung könnten wir die COOP-Kurve für jedes Band einzeln erzeugen (26a,b). Jedes Band in 25 hat



einen tiefer liegenden, Ni-Ni-bindenden und einen höher liegenden, Ni-Ni-antibindenden Teil. Die zusammengesetzte Kurve zeigt 26c (zusätzlich ist eingetragen, wie weit die Bänder mit sechs und zehn Elektronen pro Atom gefüllt sind). Die berechnete COOP-Kurve ist in Abbildung 12 dargestellt. Unsere Erwartungen aus 26c sind ziemlich gut erfüllt.

Eine COOP-Kurve für die Metall-Metall-Bindung wie in 26c oder Abbildung 12 kann man für alle Übergangsmetalle erwarten. Die Energieniveaus mögen zwar auf der Energieskala aufwärts oder abwärts verschoben sein, ihre Bindungscharakteristika sind jedoch wahrscheinlich unverändert. Nehmen wir an, daß eine ähnliche Bandstruktur und COOP-Kurve für alle Metalle erhalten wird („Festkör-

perleute“ würden es das starre Bändermodell nennen), dann gewinnt Abbildung 12 eine enorme Aussagekraft. Sie faßt die Kohäsionsenergien aller Metalle in einfacher Weise zusammen. Geht man die Übergangselemente periodenweise durch, wird die M-M-Überlappungspopulation (die einen eindeutigen Bezug zur Bindungs- oder Kohäsionsenergie hat) zunächst bis zu einem Höchstwert bei etwa sechs Elektronen pro Metall (Cr, Mo, W) ansteigen. Danach wird sie abfallen und bei Elementen mit wenigen s- und p-Elektronen wieder ansteigen. Bei mehr als 14 Elektronen ist ein Metall unwahrscheinlich. Die Netto-Überlappungspopulation für so hohe Koordination wird negativ; molekulare Allotrope mit niedrigerer Koordination sind begünstigt. Es steckt wesentlich mehr als das Gesagte hinter den Kohäsionsenergien und Metall-Nichtmetall-Übergängen, doch sehr viel der zugehörigen Physik und Chemie läßt sich aus der einfachen Konstruktion in 26 ableiten.

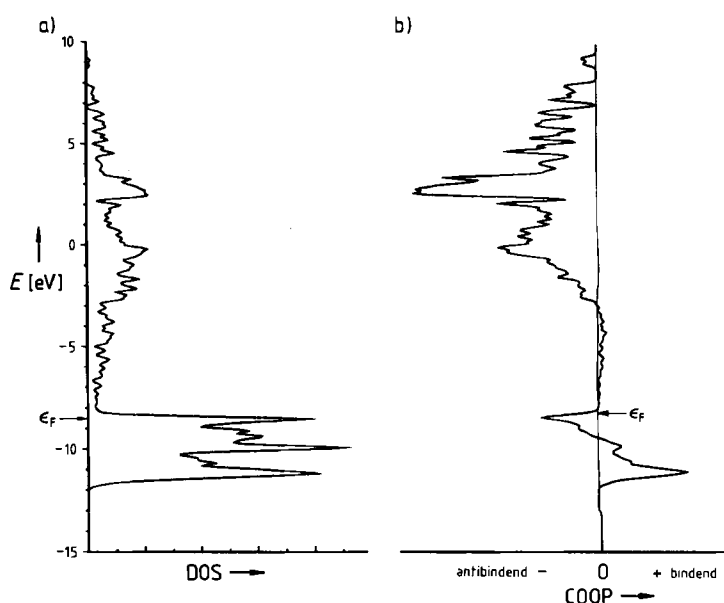


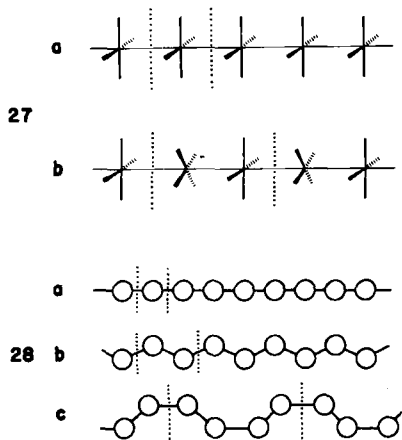
Abb. 12. a) Gesamt-DOS und b) COOP-Kurve für die Bindungen zwischen den nächsten Ni-Nachbarn in Nickel.

Mit ein wenig Anstrengung haben wir unser Instrumentarium zusammengestellt – Zustandsdichten und ihre Zerlegung, die Kristallorbital-Überlappungspopulationen –, mit dem wir von einem komplizierten, völlig delokalisierten Satz von Kristallorbitalen oder Bloch-Funktionen zu einer chemischen Beschreibung mit lokalisierten Orbitalen übergehen können. Es steckt kein Geheimnis dahinter. Ich hoffe sogar gezeigt zu haben, wieviel Aussagekraft die Konzepte des Chemikers haben. Die Abschätzung der DOS und der Bindungscharakteristika eines  $[[PtH_4]^{2+}]_\infty$ -Polymers, von Rutil oder Nickel ist wirklich einfach.

Natürlich besteht Festkörperphysik aus mehr als Bandstrukturen. Ob es den Mechanismus der Leitfähigkeit, das bemerkenswerte Phänomen der Supraleitfähigkeit oder die Vielfalt der festkörperspezifischen elektrischen und magnetischen Phänomene betrifft: Hier benötigt man die Werkzeuge und den Einfallsreichtum der Physik<sup>[6]</sup>. Hinsichtlich der Bindung im Festkörper glaube ich jedoch liefert die Physik nichts Neues (einige mögen da anderer Ansicht sein), sondern lediglich eine andere Sprache.

## Mehr als eine elektronische Einheit in der Elementarzelle: Das Falten von Bändern

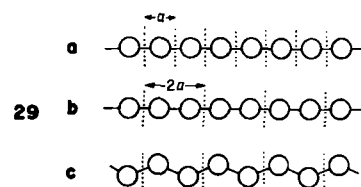
Die oxidierten Cyanoplatinate sind im Festkörper nicht ekliptisch (27a), sondern gestaffelt (27b) angeordnet. Ein Polyen liegt nicht als einfache lineare Kette 28a vor, sondern natürlich zumindest als *s-trans*- oder Zickzackkette 28b. Es könnte auch eine *s-cis*-Kette 28c bilden, und offensichtlich sind damit die Anordnungsmöglichkeiten nicht erschöpft. Die Natur scheint immer wieder eine Möglichkeit zu finden, an die wir nicht gedacht haben. In



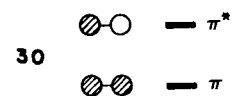
27a und 28a enthält die Elementarzelle eine elektronische Grundeinheit, eine  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ - bzw. eine CH-Gruppe. In 27b und 28b ist diese Elementarzelle doppelt so groß, näherungsweise, was ihre Dimensionen betrifft, und exakt in der chemischen Zusammensetzung. In 28c haben wir vier CH-Gruppen pro Elementarzelle. Unter rein physikalischen Gesichtspunkten könnte man sagen, jedes der Systeme in 27 und 28 sei ein Teil für sich. Ein Chemiker würde wohl denken, daß sich durch das Verdoppeln, Vervielfachen (oder gar Versiebzehnfachen) des Inhalts einer Elementarzelle nicht viel ändert. Wenn die geometrischen Verzerrungen der elementaren elektronischen Einheiten, die aneinandergereiht werden, nicht stark sind, ist es wahrscheinlich, daß deren elektronischen Eigenschaften erhalten bleiben.

Die Anzahl der Bänder in einer Bandstruktur ist gleich der Anzahl der Molekülorbitale in der Elementarzelle. Wenn also die Elementarzelle 17mal so viele Atome wie die Grundeinheit enthält, werden auch 17mal so viele Bänder resultieren. Die Bandstruktur sieht vermutlich chaotisch aus. Das Gefühl des Chemikers, daß ein Heptadekamer nur eine geringe Störung der zugrundeliegenden elektronischen Einheit ist, kann man benutzen, um eine komplizierte Rechnung zu vereinfachen. Wir wollen sehen, wie das geht; zuerst für die Polyenkette, danach für das  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Polymer.

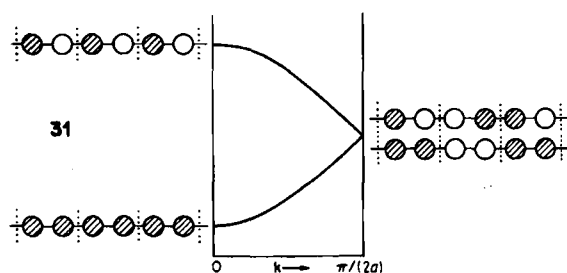
28a, b und c unterscheiden sich voneinander nicht nur durch die Zahl der CH-Einheiten in der Elementarzelle, sondern auch in ihrer Geometrie. Betrachten wir sie der Reihe nach. Zunächst bereiten wir durch Verdopplung die Elementarzelle für die Verzerrung von 28a nach 28b vor, danach tritt die eigentliche Verzerrung ein. Die Reihenfolge der Ereignisse ist in 29 dargestellt. Angenommen wir konstruieren die Orbitale von 29b, des Polymers mit verdoppelter Elementarzelle, anhand folgender Standardvor-



schrift: 1. Man nehme die MOs der Elementarzelle; 2. man bilde aus ihnen Bloch-Funktionen. In der Elementarzelle haben alle MOs des Dimers  $\pi$ - oder  $\pi^*$ -Charakter (30). Je-

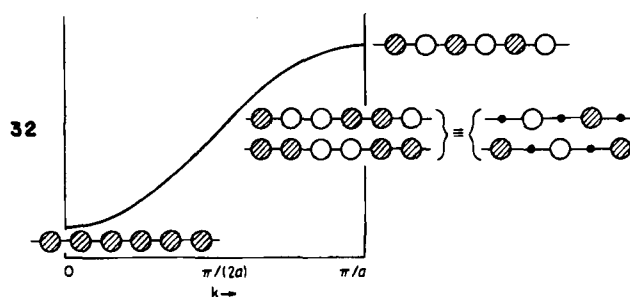


des von ihnen verbreitert sich zu einem Band. Das  $\pi$ -Band „läuft bergauf“, das  $\pi^*$ -Band „bergab“ (31). Die Orbitale der Zonengrenzen sind in 31 dargestellt. Auf diese Weise



können wir erkennen, daß die Oberkante des  $\pi$ - und die Unterkante des  $\pi^*$ -Bandes bei  $k = \pi/(2a)$  exakt entartet sind. Es gibt (bis jetzt) keine Bindungsalternanz in diesem Polyen. Die beiden Orbitale könnten auch auf andere Art konstruiert worden sein, sie weisen aber immer noch die gleiche Knotenstruktur auf – ein Knoten nach je zwei Zentren.

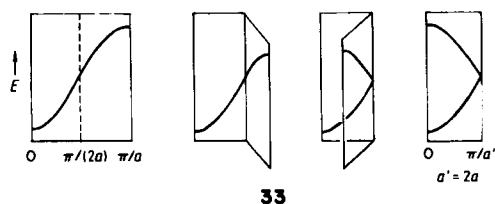
Wenn wir uns nun von dieser Betrachtungsweise lösen, einen Schritt zurückgehen und die Orbitale einer linearen Kette mit einer CH-Gruppe pro Elementarzelle 29a aufbauen, erhalten wir 32. Die Brillouin-Zone für 29b ist halb so groß wie die für 29a, da die Elementarzelle von 29b



doppelt so groß ist wie die von 29a. Jetzt erkennen wir, daß die Orbitale dieser Polymere selbstverständlich gleich sind. Die Polymere sind identisch, es ist nur eine etwas eigenwillige Laune, die uns veranlaßt hat, im ersten Fall eine CH-Einheit, im zweiten Fall zwei CH-Einheiten pro Elementarzelle zu wählen. Ich habe beide Konstruktionen unabhängig voneinander vorgestellt, um die Identität der Orbitale zu verdeutlichen.

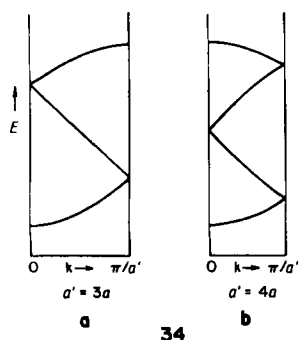
Wir haben also zwei Wege, dieselben Orbitale darzustellen. Die Bandstruktur in 31 mit zwei Bändern ist identisch

mit der in 32, die nur ein Band enthält. Für 32 ist lediglich das Band des Minimalpolymers mit nur einer CH-Gruppe pro Elementarzelle „zurückgefaltet“ worden. Dieser Vorgang ist in 33 dargestellt<sup>[18]</sup>. Er läßt sich fortsetzen: Ver-



33

dreifacht man die Elementarzelle, erhält man die Bandstruktur 34a, vervierfacht man sie, erhält man 34b, etc. Wichtig dabei ist jedoch nicht die Redundanz, d.h. die



34

gleiche Sache aus mehreren Blickwinkeln zu betrachten. Vielmehr gibt es zwei bedeutende Konsequenzen oder Anwendungen dieses Faltens. Erstens, wenn man erkennt, daß eine Elementarzelle mehr als eine elektronische Einheit enthält (was häufig der Fall ist), ermöglicht es das Wissen um die zugehörige Vervielfachung der Bänder (erinnern wir uns: 32 → 31, 34a oder 34b) dem Chemiker, die gedankliche Analyse zu vereinfachen. Die Multiplizität der

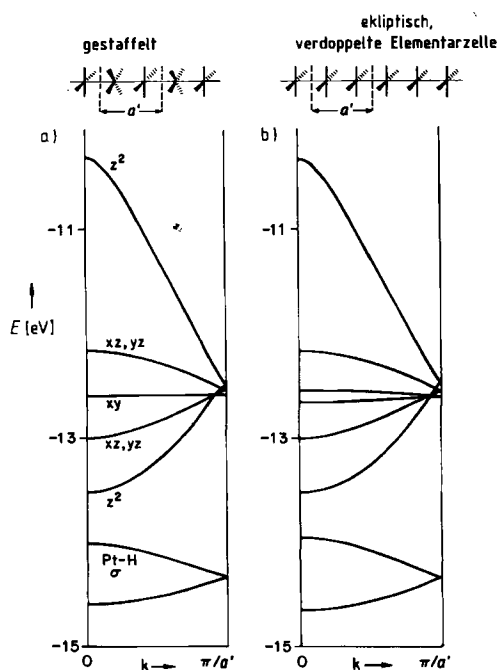
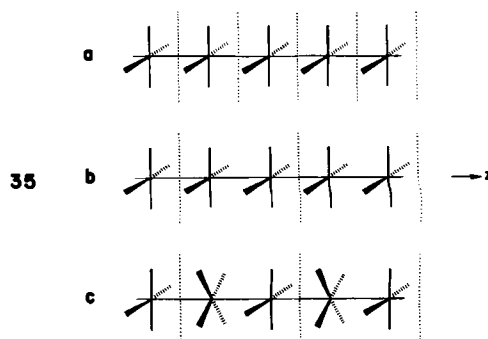


Abb. 13. Vergleich der Bandstruktur einer gestaffelten  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung (a) und der „zurückgefalteten“ Bandstruktur eines ekliptischen Stapels, der zwei  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Einheiten in einer Elementarzelle enthält (b).

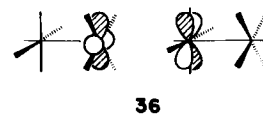
Bänder folgt aus der Zellvergrößerung. Zweitens, kehren wir den Faltungsprozeß gedanklich in einer Modellrechnung um, können wir zum grundlegenden elektronischen Bestandteil – dem wahren Monomer – zurückkehren.

Um diesen Punkt zu verdeutlichen, will ich die Bandstruktur der gestaffelten  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Kette 27b zeigen (Abb. 13a). Es gibt hier doppelt so viele Bänder wie im Fall des ekliptischen Monomers (das xy-Band ist zweifach entartet). Das überrascht nicht, denn die Einheitszelle im gestaffelten Polymer ist  $[\{\text{PtH}_4\}^{2+}]_2$ . Es ist jedoch möglich, die Bandstruktur in Abbildung 13a als geringfügig gestörte Struktur des ekliptischen Polymers aufzufassen. Man stelle sich eine Verdopplung der Elementarzelle des ekliptischen Polymers und daran anschließend eine 45°-Drehung jeder zweiten Einheit um die z-Achse vor (35a → 35b → 35c). Der



35

Schritt von 35a nach 35b ist trivial, ein einfaches Umfalten. Das Resultat ist in Abbildung 13b dargestellt. Die Abbildungen 13a und 13b sind nahezu identisch. Es gibt einen geringfügigen Unterschied im xy-Band, das im „zurückgefalteten“ ekliptischen Polymer verdoppelt und nicht entartet (Abb. 13b), im gestaffelten Polymer jedoch entartet ist. Man hat zwei Möglichkeiten, diesen Unterschied zu erklären. Beide folgen daraus, daß beim Übergang von 35b zu 35c wirklich eine Drehung stattfindet. Gruppentheoretisch gesehen hat das gestaffelte Polymer ein neues, höheres Symmetrieelement, eine achtfache Drehsymmetrieachse. Höhere Symmetrie bedeutet mehr Entartungen. Es ist leicht zu erkennen, daß die beiden Kombinationen 36 ent-



36

artet sind. Abgesehen von diesem kleinen Schönheitsfehler sind die Bandstrukturen des „zurückgefalteten“ ekliptischen und des gestaffelten Polymers sehr, sehr ähnlich. Daher können wir das Argument umkehren, um ausgehend von dem ekliptischen Polymer das gestaffelte zusammen mit der hier kleinen Störung durch die Drehung jeder zweiten Einheit zu verstehen.

Die Intuition des Chemikers sagt, daß das ekliptische und das gestaffelte Polymer *nicht* sehr unterschiedlich sein können, zumindest bis die Liganden beginnen zusammenzustoßen, und für diese sterischen Effekte geht die Intuition noch viel weiter. Die Bandstrukturen mögen unterschiedlich aussehen, da das eine Polymer eine Grundeinheit, das andere zwei Grundeinheiten pro Elementarzelle hat. Chemisch gesehen sollten beide Polymere jedoch sehr



ähnlich sein. Wir können das sehen, wenn wir vom reziproken Raum zum Realraum zurückkehren. Abbildung 14, in der die DOS des gestaffelten (Abb. 14a) und des ekliptischen Polymers (Abb. 14b) verglichen werden, zeigt, wie ähnlich die Verteilung der Energieniveaus in beiden Polymeren ist.

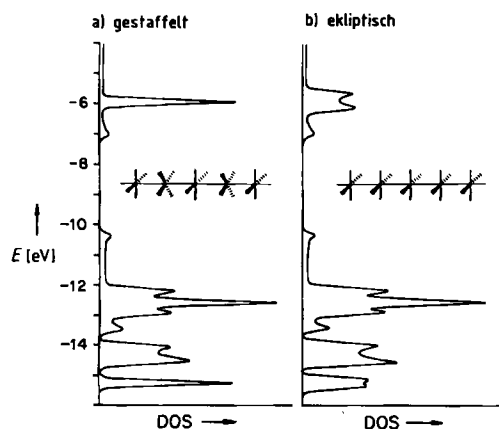
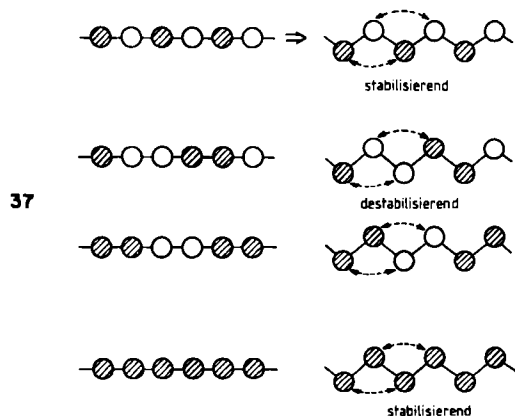


Abb. 14. Vergleich der DOS einer gestaffelten (a) und einer ekliptischen (b)  $[\text{PtH}_4]^{2+}$ -Stapelverbindung.

Es gibt einen weiteren Grund, sich mit diesem Prozeß des Faltens vertraut zu machen. Die Konstruktion von Bändern durch Falten kann Voraussetzung dafür sein, daß man eine chemisch bedeutsame Verzerrung des Polymers verstehen lernt. Um diesen Aspekt zu veranschaulichen, kehren wir zum Polyen 29 zurück. Der Schritt von 29a zu 29b bringt keine Verzerrung mit sich. 29b ist jedoch nur eine Zwischenstation, eine Vorbereitung für die wirkliche Verzerrung zu der realistischeren gewinkelten Kette 29c. Wir müssen diesen Prozeß schrittweise analysieren, wenn wir die Orbitale von 29c verstehen wollen.

Natürlich bleibt das  $\pi$ -System des Polymers nahezu unverändert, wenn wir von 29a über 29b zu 29c gehen. Wenn die Abstände zwischen den nächsten Nachbarn konstant gehalten werden, tritt die erste wirkliche Veränderung bei den 1,3-Wechselwirkungen auf. Sie sind in einem Polyen wahrscheinlich nicht besonders groß, da die  $\pi$ -Überlappung außerhalb des normalen Bindungsbereichs schnell abfällt. Wir können abschätzen, was geschehen wird, indem wir einige Punkte des Bandes explizit aufschreiben und entscheiden, ob die entstehende 1,3-Wechselwirkung stabilisierend oder destabilisierend ist (37). Natürlich ist



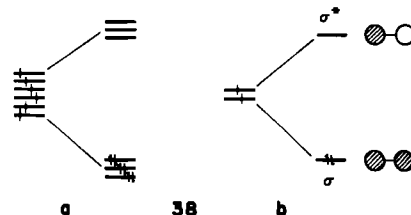
ein reales CH-Polymer gewinkelt; dies hat jedoch nichts mit dem  $\pi$ -System zu tun, sondern ist eine Folge der Spannung.

Das Polyen kann und wird jedoch auf andere Art verzerrt werden, und zwar durch die Lokalisierung der Doppelbindungen. Dies ist ein Beispiel für die wichtige Peierls-Verzerrung, dem Festkörper-Analogon des Jahn-Teller-Effekts.

## Bindungen im Kristall

Sieht ein Chemiker eine Molekülstruktur, die freie Radikale, Orbitale mit ungepaarten Elektronen enthält, würde er für sie eine geometrische Veränderung vorhersagen, bei der sich die Elektronen paaren und Bindungen bilden. Diese Überlegung, der man sich, weil sie so naheliegend ist, fast nicht bewußt zu sein scheint, steht hinter der Annahme des Chemikers, daß aus einer Kette von H-Atomen eine Kette von  $\text{H}_2$ -Molekülen entstehen wird.

Übersetzen wir diese Vorstellung in ein Molekülorbitalbild, erhalten wir 38a, eine Anzahl (hier sechs) von Radikalen, die Bindungen bilden. Der Vorgang der Bindungsbildung folgt dem  $\text{H}_2$ -Beispiel (38b), d. h. bei der Bildung jeder einzelnen Bindung wird ein Niveau energetisch gesenkt und ein anderes angehoben; das System wird stabilisiert, indem zwei Elektronen das untere, das bindende Orbital besetzen.



In der Festkörperphysik hat die Bildung von Bindungen nicht so im Mittelpunkt gestanden wie in der Chemie. Die Gründe dafür sind offensichtlich: Die interessantesten Entwicklungen in der Festkörperphysik haben auf dem Gebiet der Metalle und Legierungen stattgefunden. Für diese dichtest- oder nahezu dichtestgepackten Verbindungen schienen die chemischen Betrachtungsweisen mit im großen und ganzen lokalisierten Orbitalen irrelevant. Ebenso schien es bei einer anderen Gruppe von Verbindungen, den ionischen Festkörpern, sinnlos, von Bindungen zu reden. Ich behaupte, daß es eine ganze Bindungsskala gibt, die auch das, was wir gewöhnlich metallische, kovalente und ionische Bindung nennen, einschließt, und daß in der Tat beträchtliche Überschneidungen zwischen den scheinbar so unterschiedlichen Beschreibungen der Bindung in metallischen, kovalenten und ionischen Festkörpern gibt. Ich vertrete den Standpunkt, daß der kovalente Ansatz die zentrale Stelle einnimmt, und ich werde daher nach Bindungen suchen, auch wenn andere glauben, es gäbe sie nicht. Ein Grund dafür, solche Eigensinnigkeit zu dulden, könnte sein, daß die anderen Ansätze (metallisch, ionisch) schon die Möglichkeit hatten, das Problem anzugehen, – warum also nicht diesem Ansatz eine Chance geben? Ein zweiter Grund – ich habe ihn schon früher erwähnt – ist, daß man beim Denken und Sprechen über Bindungen im Kristall eine psychologisch wertvolle Beziehung zur Molekülchemie herstellt.

Um zu unserer Diskussion über Bindungsbildung in Molekülen und Festkörpern zurückzukommen, wollen wir die einfache, chemische Blickrichtung vom Beginn dieses Kapitels weiterverfolgen. Das Leitmotiv, implizit in 38 enthalten, ist: *Maximiere die Bindung*.

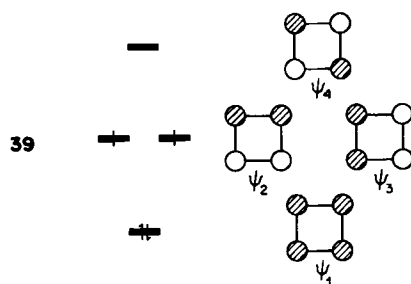
Der Bindung können sich Hindernisse in den Weg stellen: Elektronenabstoßung, sterische Effekte, z. B. daß sich zwei Radikale nicht so nahe kommen können, daß eine Bindungsbildung möglich ist. Es liegt auf der Hand, daß der stabile Zustand ein Kompromiß ist – einige Bindungen müssen geschwächt werden, um andere Bindungen zu stärken. Im allgemeinen jedoch wird ein System sich so verzerren, daß Bindungen zwischen Radikalzentren möglich werden. In die Sprache der Zustandsdichten übertragen bedeutet dies: *Die Maximierung der Bindung im Festkörper ist mit einer Erniedrigung der DOS am Fermi-Niveau verbunden; bindende Zustände müssen dabei zu niedrigeren, anti-bindende zu höheren Energien verschoben werden.*

### Die Peierls-Verzerrung

Ein natürlicher Ausgangspunkt für die Betrachtung von Festkörpern ist ihre hohe Symmetrie – eine lineare Kette, ein kubisches oder dichtestgepacktes dreidimensionales Gitter. Die Orbitale der hochsymmetrischen, idealisierten Strukturen sind einfach zu erhalten, aber sie entsprechen oft nicht dem Zustand maximaler Bindung. Dessen Strukturen sind weniger symmetrisch, Verzerrungsvarianten der einfachsten Struktur-Archetypen.

Der Chemiker denkt gewöhnlich umgekehrt, er geht von lokalisierten Strukturen aus. Es gibt jedoch einen Fall, dessen Erklärung der Denkweise des Festkörperphysikers entspricht. Dies ist der Jahn-Teller-Effekt<sup>[19]</sup>, und es lohnt sich, seine Wirkung an einem einfachen Beispiel zu zeigen.

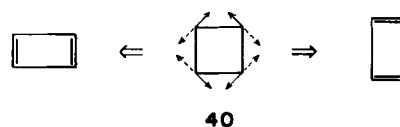
Die Hückel- $\pi$ -MOs von quadratisch-planarem Cyclobutadien sind wohlbekannt; sie folgen dem bekannten 1-2-1-Muster von 39. Wir haben hier eine typische Jahn-



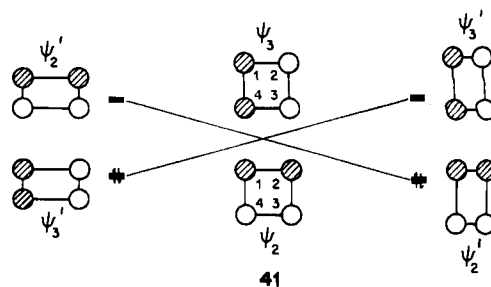
Teller-Situation – zwei Elektronen in einem Satz aus zwei entarteten Orbitalen. (Wir müssen natürlich die verschiedenen Zustände berücksichtigen, die aus dieser Besetzung resultieren. Das Jahn-Teller-Theorem trifft nur auf einen davon zu<sup>[19]</sup>.) Das Theorem besagt, daß solch eine Situation eine starke Kopplung von Schwingungen und elektronischer Bewegung notwendig macht. Es sagt aus, daß mindestens eine Normalschwingung existieren muß, die die Entartung des Systems aufhebt und zu einer Energieerniedrigung führt (und dabei natürlich die Symmetrie erniedrigt). Es gibt sogar an, welche Schwingungen dies bewirken.

Die wirksamste Normalschwingung im vorliegenden Fall ist in 40 dargestellt. Sie erniedrigt die Symmetrie von

$D_{4h}$  nach  $D_{2h}$ , d. h. – um die Sprache des Chemikers zu benutzen – sie führt zu lokalisierten Doppelbindungen. Der Einfluß dieser Jahn-Teller-Verzerrung auf die Orbitale ist



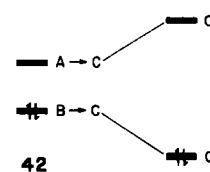
leicht erkennbar. 41 verdeutlicht, wie die Entartung des e-Orbitalsatzes in den beiden Schwingungsphasen aufgehoben wird. Bei der Bildung des Rechtecks rechts in 40 und 41 wird  $\psi_2$  stabilisiert: die 1-2- und 3-4-Wechselwirkungen



gen, die im Quadrat bindend waren, sind durch die Verzerrung stärker, die 1-4- und 2-3-Wechselwirkungen, die antibindend waren, schwächer geworden. Das Gegenteil gilt für  $\psi_3$  – es wird durch die Verzerrung zum Rechteck rechts destabilisiert. In der entgegengesetzten Phase der Schwingung (nach links in 40 und 41) wird  $\psi_3$  stabilisiert und  $\psi_2$  destabilisiert.

Die Kernaussage des Jahn-Teller-Theorems wird hier deutlich: Eine symmetrierniedrigende Verzerrung hebt eine Orbitalentartung auf, indem sie ein Orbital stabilisiert, das andere destabilisiert. Man beachte die phänomenologische Parallele zu 38 im vorigen Abschnitt.

Um von diesem Effekt zu profitieren, bedarf es nicht unbedingt einer wirklichen Entartung. Betrachten wir ein System aus zwei nicht-entarteten Orbitalen (42), die in einer



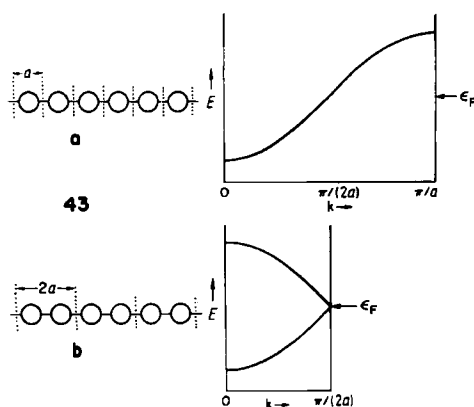
Geometrie unterschiedliche Symmetrie (hier mit A und B bezeichnet) haben. Wenn eine Schwingung die Symmetrie erniedrigt, so daß diese Orbitale wie dieselbe irreduzible Darstellung, nennen wir sie C, transformieren, dann treten sie in Wechselwirkung, mischen und „stoßen einander ab“. Der Terminus technicus für diesen Effekt ist „Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung“<sup>[19]</sup>. Bei zwei Elektronen im System wird das System dadurch stabilisiert.

Die zentrale Aussage des Jahn-Teller-Effekts, erster oder zweiter Ordnung, ist: Eine hochsymmetrische Geometrie führt zu einer Entartung, die durch eine symmetrierniedrigende Verzerrung unter Stabilisierung aufgehoben werden kann. Zu beachten ist jedoch, daß die Entartung allein nicht ausreicht, zusätzlich ist die richtige Elektro-

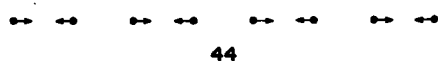
nenzahl erforderlich. Im Fall des Cyclobutadiens **39** (oder jeder quadratisch-planaren Struktur) tritt eine Stabilisierung durch eine Verzerrung nach  $D_{2h}$  für drei, vier oder fünf Elektronen auf, nicht jedoch für zwei oder sechs (z. B.  $S_4^{2+}$ ) Elektronen.

Wir können dieses Konzept auf den Festkörper übertragen. Dort gibt es Entartungen und Fast-Entartungen bei jedem teilweise besetzten Band. Die Entartungen kommen dadurch zustande, daß  $E(k) = E(-k)$  für jedes  $k$  in der Brillouin-Zone ist. Die Fast-Entartung tritt natürlich für  $k$ -Werte gerade ober- und unterhalb des Fermi-Niveaus auf. Im Prinzip ist für jedes teilweise besetzte Band eine Verzerrung, die die Energie des Systems verringert, möglich. In der Fachsprache sagt man, die Teilbesetzung führt zu einer Elektron-Phonon-Kopplung, die eine Bandlücke genau am Fermi-Niveau öffnet. Dies ist die Peierls-Verzerrung<sup>[20]</sup>, das Festkörper-Analogon des Jahn-Teller-Effekts.

Wir wollen sehen, wie dies bei einer Kette von H-Atomen (oder bei einem Polyen) funktioniert. In der ursprünglichen Kette enthält jede Elementarzelle ein Orbital, aus dem das entsprechende einfache Band resultiert (**43a**). Wir

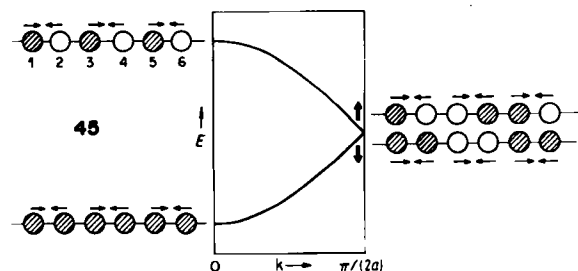


bereiten die Elementarzelle nun durch Verdopplung (**43b**) auf die Verzerrung vor. Das Band ist charakteristisch gefaltet. Das Fermi-Niveau liegt genau in der Mitte des Bandes, da das Band zwei Elektronen pro Orbital aufnehmen kann, für H oder CH jedoch nur ein Elektron pro Orbital vorhanden ist. Das Phonon (die Gitterschwingung), das am effektivsten mit der elektronischen Bewegung koppelt, ist die symmetrische Paarungs-Schwingung **44**. Wir wollen



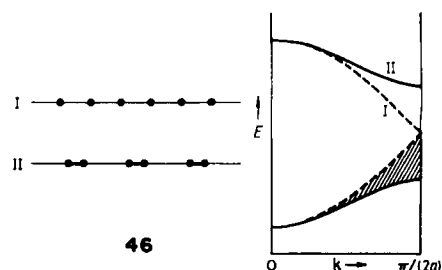
ihre Wirkung auf typische Orbitale an der Bandunterkante, in der Bandmitte (Fermi-Niveau) und an der Bandoberkante untersuchen (**45**).

An der Ober- und der Unterkante des Bandes geschieht nichts. Was man bei der Stärkung der 1–2-, 3–4-, 5–6-

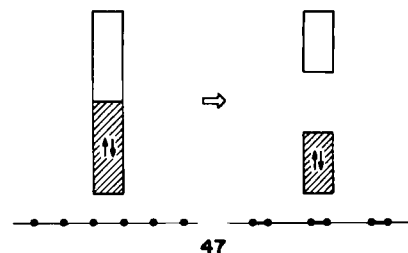


Bindungen (Antibindungen) etc. gewinnt (verliert), verliert (gewinnt) man bei der Schwächung der 2–3-, 4–5-, 6–7-Bindungen (Antibindungen) etc. In der Mitte des Bandes jedoch, am Fermi-Niveau, sind die Effekte drastisch. Eines der entarteten Niveaus wird durch die Verzerrung stabilisiert, das andere destabilisiert. Man beachte die phänomenologische Ähnlichkeit zu Cyclobutadien.

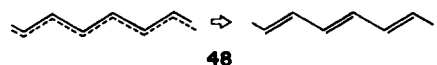
Die Stabilisierung tritt nicht nur am Fermi-Niveau auf, sondern „dringt“ in zweiter Ordnung auch in die Brillouin-Zone ein. Sie nimmt mit  $k$  ab, eine Konsequenz der Wirkungsweise der Störungstheorie. Schematisch ist das Geschehen in **46** dargestellt (I vor, II nach der Verzerrung).



Eine Netto-Stabilisierung des Systems erhält man für jede Lage des Fermi-Niveaus. Maximal ist sie jedoch offensichtlich für ein halbgefülltes Band, und bei genau diesem  $\epsilon_F$  bildet sich die Bandlücke. In Form eines Blockdiagramms läßt sich der Ablauf gemäß **47** zusammenfassen. Die Ähnlichkeit mit **38** ist bemerkenswert.



Der Fall eines Polyens (heutzutage würde man es Polyacetylen nennen) ist besonders interessant, denn vor einigen Jahren entzündeten sich daran heiße Diskussionen. Würden in einem unendlichen Polyen die  $\pi$ -Bindungen wie in **48** gezeigt lokalisiert werden? Salem und Longuet-



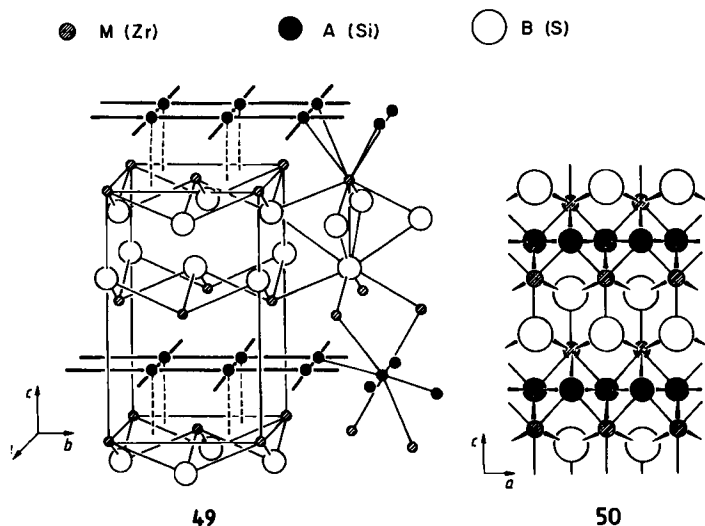
Higgins haben letztlich bewiesen, daß dies der Fall wäre<sup>[21]</sup>. Polyacetylene sind ein aufregendes Gebiet der modernen Forschung<sup>[22]</sup>. Reines Polyacetylen ist ein Nichtleiter. Wird es dotiert, indem man entweder das obere Band in **45** füllt (Reduktion) oder das untere Band entleert (Oxidation), leitet es jedoch ganz hervorragend.

Es gibt viele wunderschöne knifflige Beispiele für die Peierls-Verzerrung erster und zweiter Ordnung von high-spin- und low-spin-Fällen. Dazu sei der Leser auf einen sehr klar geschriebenen Übersichtsartikel von Whangbo<sup>[5]</sup> verwiesen.

Die Peierls-Verzerrung spielt ganz allgemein eine entscheidende Rolle für die von einem System bevorzugte Festkörperstruktur. Die eindimensionale Verzerrung ist

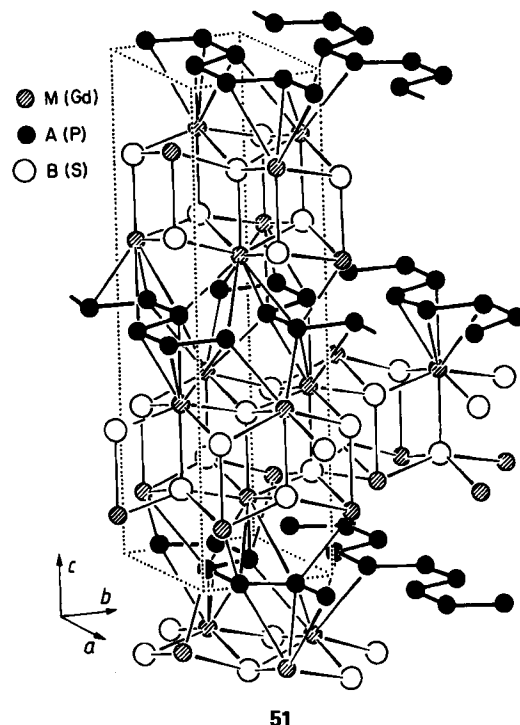
nur ein einfaches Beispiel ihrer Wirkungsweise. Gehen wir daher nun zu höherdimensionalen Beispielen über.

Eine häufig auftretende ternäre Struktur ist die  $\text{PbFCl}(\text{ZrSiS}, \text{BiOCl}, \text{Co}_2\text{Si}, \text{Fe}_2\text{As})$ -Struktur<sup>[23, 24]</sup> Wir werden sie hier MAB nennen, denn in den Phasen, die für uns von Interesse sind, ist das erste Element oft ein Übergangsmetall, und die Komponenten A und B sind Hauptgruppenelemente. 49 ist eine Ansicht dieser Struktur, 50 eine andere.

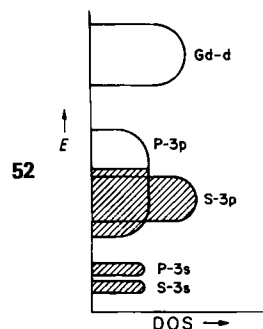


In dieser Struktur sehen wir zwei assoziierte, quadratische Netze aus M- bzw. B-Atomen, die von der nächsten MB-Doppelnetzebene durch ein quadratisches Netz aus A-Atomen getrennt sind. Die A-Schicht ist doppelt so dicht gepackt wie die beiden anderen Schichten, daher die Stöchiometrie MAB. Am interessantesten unter Zintl-Gesichtspunkten ist der kurze A-A-Abstand (typischerweise 2.5 Å für Si), der eine Folge der Packungsdichte der A-Schicht ist und sicherlich im Bereich von A-A-Bindungslängen liegt. Kurze B-B-Abstände treten nicht auf.

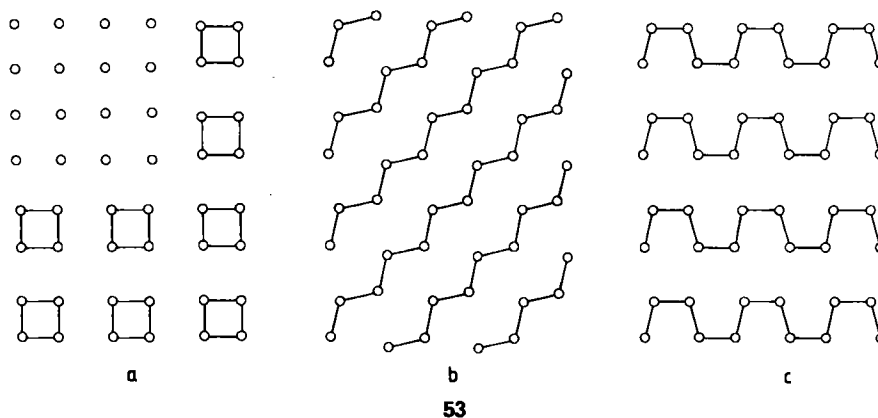
Einige Verbindungen dieser Reihe haben in der Tat die Struktur 49. Bei anderen treten Verzerrungen auf. Der Grund ist einfach zu sehen. Nehmen wir GdPS. Wenn wir die normalen Oxidationsstufen  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{S}^{2-}$  zugrundelegen, kommen wir formal zu  $\text{P}^0$  in der dichter gepackten P-Schicht. Nach Zintl-Zählweise ist  $\text{P}^0$  nichts anderes als S und sollte daher zwei Bindungen pro Atom bilden. Genau das geschieht. Die GdPS-Struktur, gezeichnet nach der hervorragenden Darstellung von Hulliger et al.<sup>[25]</sup>, ist in 51



abgebildet. Man beachte die P-P-cis-Ketten in dieser eleganten Struktur. Auch aufgrund der Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen könnte man eine Bindungsbildung, d.h. eine Verzerrung des quadratischen Netzes, erwarten. 52 zeigt ein qualitatives DOS-Diagramm für GdPS. In die



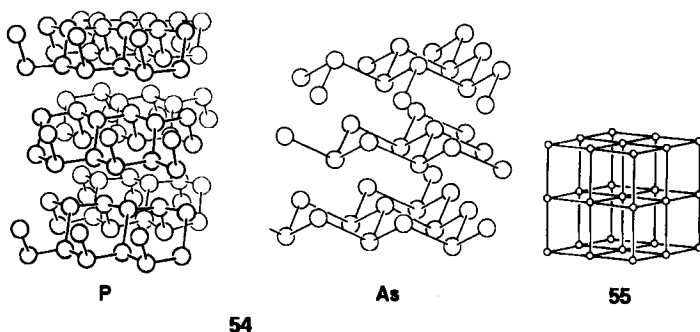
Konstruktion dieses Diagramms sind eine Abschätzung der Elektronegativitäten ( $\text{Gd} < \text{P} < \text{S}$ ) und die Information, daß es in dem unverzerrten, quadratischen Netz kurze P-P-, aber keine kurzen S-S-Abstände gibt, eingegangen. Die Annahme von  $\text{P}^0$  bedeutet, daß das P-3p-Band zu 2/3 gefüllt ist. Das Fermi-Niveau sollte daher wie in 52 gezeigt



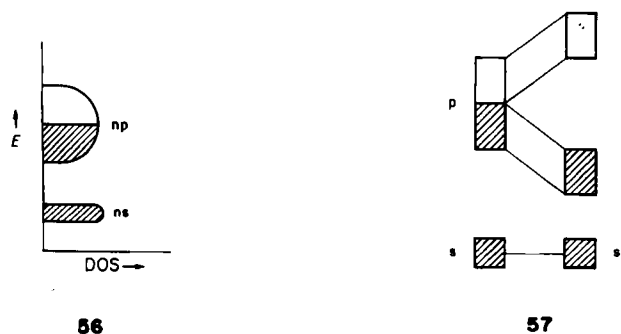
in einen Bereich hoher Zustandsdichte fallen. Daraus sollte eine Verzerrung resultieren.

Die Details dessen, was tatsächlich geschieht, sind an anderer Stelle beschrieben<sup>[24]</sup>. Die Situation ist kompliziert, denn zum einen ist die beobachtete Struktur nicht die einzige Möglichkeit zur Stabilisierung der Stammverbindung; **53** zeigt andere Möglichkeiten, die von *Hulliger et al.*<sup>[25]</sup> vorgeschlagen wurden; links oben in **53a** ist das unverzerrte Gitter eingezeichnet; CeAsS folgt **53c**<sup>[26]</sup>. Zum anderen sind die geometrischen Möglichkeiten der MAB-Strukturen mit diesen Varianten keineswegs erschöpft. Andere Verzerrungen sind möglich, von denen viele als Peierls-Verzerrungen zweiter Ordnung verstanden werden können<sup>[24]</sup>.

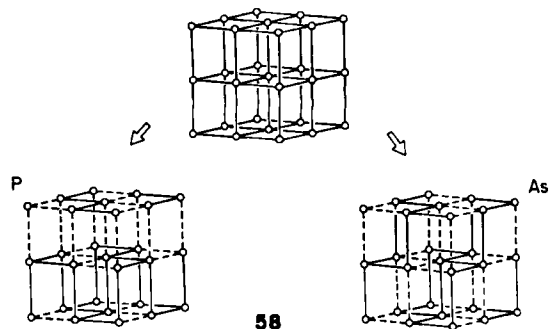
Ein interessantes dreidimensionales Beispiel für die Wirkung einer Peierls-Verzerrung (jedenfalls in einer Betrachtungsweise) ist die Ableitung der Strukturen von elementarem Arsen und schwarzem Phosphor aus einem kubischen Gitter. Diese Behandlung geht auf *Burdett et al.* zurück<sup>[2,27]</sup>. **54** zeigt beide Strukturen in der üblichen Darstellungsweise, die nun in einfacher Weise mit der kubischen Struktur **55** in Beziehung gesetzt werden wird.



Die zur Bandstruktur von **55** gehörende DOS sollte – für ein Element der fünften Hauptgruppe auf jedem Gitterplatz – dem Blockdiagramm **56** entsprechen. Jedes Atom trägt fünf Elektronen bei, so daß bei gefülltem s-Band das p-Band halb besetzt ist. Detailliert ist die DOS an anderer Stelle dargestellt<sup>[27]</sup>. Wir erkennen das, was wichtig ist, ohne Rechnung: ein halbvollbesetztes Band. Dieses System ist ein guter Kandidat für eine Peierls-Verzerrung. Die Paarung aller Atome in x-, y- und z-Richtung führt, wie schematisch in **57** dargestellt, zur maximalen Stabili-



sierung. *Burdett, McLarnan* und *Haaland*<sup>[27a,c]</sup> haben gezeigt, daß es nicht weniger als 36 Verzerrungen des kubischen Gitters gibt. Zwei davon, die zu den Strukturen von schwarzem Phosphor bzw. von Arsen führen, zeigt **58**.



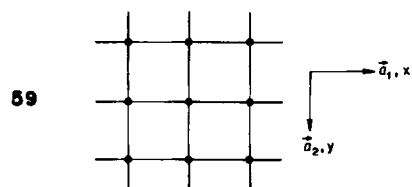
Ein Aspekt des Resultats einer Peierls-Verzerrung, die Erzeugung einer Bandlücke am Fermi-Niveau, könnte aufgrund des letzten Beispiels als typisch für eine solche Verzerrung angesehen werden, ist es jedoch nicht notwendigerweise. In einer Dimension kann man immer eine Peierls-Verzerrung finden, die eine Bandlücke erzeugt. In drei Dimensionen sind die Atome fester aneinander gebunden. In einigen Fällen führt eine stabilisierende Verzerrung zu einer wirklichen Bandlücke, zu einem Nicht- oder Halbleiter. In anderen Fällen führt die Verzerrung zu Bindungsbildung und zur Absenkung einiger Zustände aus dem Bereich des Fermi-Niveaus. Aufgrund der dreidimensionalen Verknüpfung ist es jedoch vielleicht unmöglich, alle Zustände aus der Umgebung des Fermi-Niveaus zu entfernen; eine gewisse Zustandsdichte bleibt dort erhalten; die Verbindung kann immer noch leitend sein.

Die Anwendungen, die in diesem Abschnitt diskutiert wurden, zeigen, daß man zumindest näherungsweise die Bandstrukturen (und die sich daraus ergebenden DOS) von zwei- und dreidimensionalen Materialien kennen muß, bevor man ihren erstaunlichen geometrischen Reichtum verstehen kann. Die Bandstrukturen, die wir im Detail behandelt haben, waren eindimensional. Wir wollen nun genauer betrachten, was geschieht, wenn wir zu höherdimensionalen Systemen übergehen.

## Mehr Dimensionen

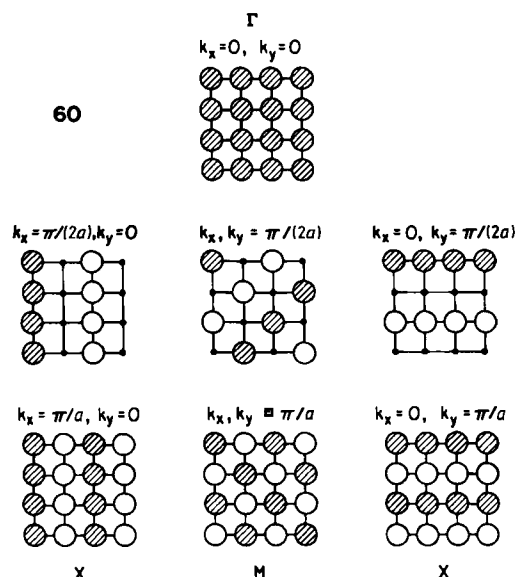
Die meisten Materialien sind zwei- oder dreidimensional. Obwohl eine Dimension „Spaß macht“, müssen wir sie letztlich verlassen und zu höherdimensionalen Problemen übergehen. Nicht viel Neues geschieht, außer daß wir  $\vec{k}$  als einen Vektor mit Komponenten im reziproken Raum behandeln müssen. Die Brillouin-Zone ist nun zwei- bzw. dreidimensional, eine Fläche bzw. ein Volumen<sup>[6,15]</sup>.

Um uns mit einigen dieser Gedanken vertraut zu machen, beginnen wir mit dem quadratischen Gitter **59**, das

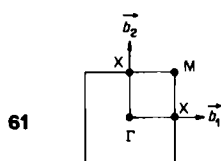


durch die Translationsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  aufgespannt wird. Angenommen, es gibt ein H-1s-Orbital auf jedem Gitterplatz. Es stellt sich heraus, daß man die Schrödinger-Gleichung im Kristall in getrennte Wellengleichungen entlang der x- und y-Achsen zerlegen kann. Jede von ihnen ist

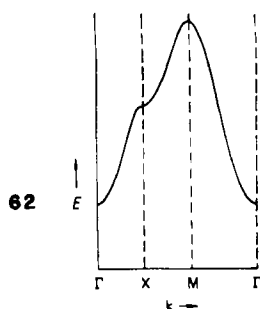
identisch mit der eindimensionalen Gleichung für eine lineare Kette. Es gibt ein  $k_x$  und  $k_y$ , der jeweilige Dimensionsbereich ist  $0 \leq |k_x|, |k_y| \leq \pi/a$  ( $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ ). Einige typische Lösungen zeigt **60**. Ihre Konstruktion ist klar.



Ebenso klar erkennbar sind die Vektoreigenschaften von  $\vec{k}$ . Betrachten wir die Lösungen bei  $(k_x, k_y) = (\pi/(2a), \pi/(2a))$  und  $(\pi/a, \pi/a)$ . Ein Blick darauf zeigt, daß es Wellen sind, die sich in der Richtung fortpflanzen, die der Vektorsumme aus  $k_x$  und  $k_y$  entspricht, d.h. entlang einer Diagonalen. Die Wellenlänge ist umgekehrt proportional zur Größe des Summenvektors. Der  $k$ -Raum wird hier durch die Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  aufgespannt, und der Bereich der erlaubten Werte für  $\vec{k}$ , die Brillouin-Zone, ist ein Quadrat. Es gibt Bezeichnungen für einige spezielle Werte von  $\vec{k}$ :  $\Gamma = (0, 0)$  ist das Zonenzentrum,  $X = (\pi/a, 0) = (0, \pi/a)$ ,  $M = (\pi/a, \pi/a)$  (**61**); auch in **60** sind die speziellen Lösungen für  $\Gamma$ ,  $X$  und  $M$  entsprechend bezeichnet.



Es ist schwierig, die Energieniveaus  $E(\vec{k})$  für alle Werte von  $\vec{k}$  darzustellen. Daher veranschaulicht man gewöhnlich die Entwicklung von  $E(\vec{k})$  entlang bestimmter Linien der Brillouin-Zone. Einige naheliegende Linien sind  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $\Gamma \rightarrow M$ ,  $X \rightarrow M$ . Aus **60** geht hervor, daß die Wellenfunktion an der Stelle  $M$  die höchste Energie hat und an der Stelle



$X$  eher nichtbindend ist, da es ebenso viele bindende (entlang  $y$  oder  $x$ ) wie antibindende (entlang  $x$  bzw.  $y$ ) Wechselwirkungen gibt. Wir würden daher eine Bandstruktur wie in **62** erwarten. Eine berechnete Bandstruktur und die zugehörige DOS für ein Gitter von H-Atomen mit  $a = 2.0 \text{ \AA}$  (Abb. 15) bestätigt **62**.

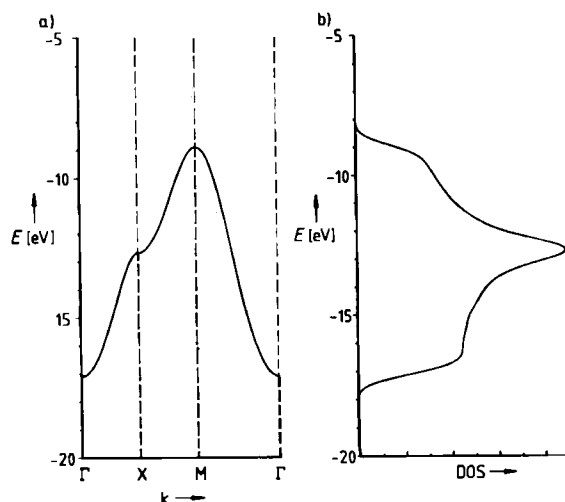


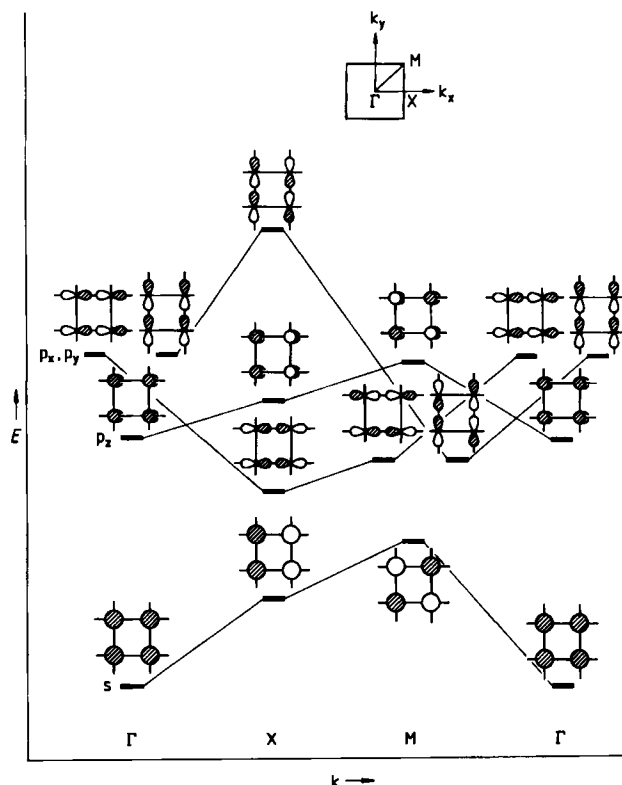
Abb. 15. a) Bandstruktur, b) DOS eines quadratischen Gitters von H-Atomen. Die H-H-Abstände betragen  $2.0 \text{ \AA}$ .

Nach Meinung des Chemikers sollte eine Verzerrung des Schachbrettmusters von H-Atomen in eines von  $\text{H}_2$ -Molekülen eintreten (eine interessante Frage ist dabei, wieviele Möglichkeiten es dazu gibt). Der Physiker würde aufgrund des intensiven Peaks in der DOS für das halbgefüllte Band des quadratischen H-Gitters an eine Gitterschwingung denken, die eine Bandlücke bei  $\epsilon_F$  erzeugt. Jede paarbildende Verzerrung würde das tun.

Wir wollen nun das quadratische Gitter mit einigen  $p$ -Orbitalen besetzen. Die Richtung senkrecht zum Gitter sei  $z$ . Die  $p_z$ -Orbitale unterscheiden sich aufgrund ihrer Symmetrie von den Orbitalen  $p_x$  und  $p_y$ . Eine Spiegelung an der Ebene des Gitters ist eine „gute“ Symmetrieeoperation für alle Werte von  $\vec{k}$ . Die  $p_z$ -Orbitale ergeben eine ähnliche Bandstruktur wie die  $s$ -Orbitale, da die Topologie der Wechselwirkung zwischen diesen Orbitalen ähnlich ist. Aus genau diesem Grund konnten wir im eindimensionalen Fall gleichzeitig über eine H- und eine Polyenkette reden.

Die  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale sind ein etwas anderes Problem. Ihre symmetrieadaptierten Kombinationen an den Punkten  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $M$  sind in **63** dargestellt ( $Y$  ist symmetrieequivalent zu  $X$ ; sie unterscheiden sich lediglich in der Wellenausbreitungsrichtung). Jedes Kristallorbital kann durch  $p, p$ - $\sigma$ - und  $-\pi$ -Wechselwirkungen beschrieben werden. Demzufolge sind die  $x$ - und  $y$ -Kombinationen bei  $\Gamma$   $\sigma$ -antibindend und  $\pi$ -bindend; bei  $X$  ist eine  $\sigma$ - und  $\pi$ -bindend, die andere  $\sigma$ - und  $\pi$ -antibindend. Bei  $M$  sind sie  $\sigma$ -bindend und  $\pi$ -antibindend. Es ist klar zu erkennen, daß die  $x$ - und  $y$ -Kombinationen bei  $\Gamma$  und  $M$  entartet sind (wie sich herausstellt auch entlang der Linie  $\Gamma \rightarrow M$ , aber um das zu zeigen, benötigt man etwas Gruppentheorie<sup>[15]</sup>), aber nicht-entartet bei  $X$  und  $Y$  (sowie sonst überall in der Brillouin-Zone).

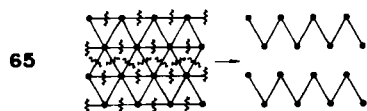
Unter der Annahme, daß die  $\sigma$ -Bindung wichtiger als die  $\pi$ -Bindung ist, kann man diese speziellen Symmetriepunkte der Brillouin-Zone nach ihrer Energie ordnen und



893

treten, bestehen S-S-Kontakte. Das ist die Struktur von stöchiometrischem VS bei hohen Temperaturen ( $> 550^\circ\text{C}$ ). Bei Raumtemperatur weist die Verbindung die niedrigere Symmetrie der orthorhombischen MnP-Struktur auf. Die Strukturumwandlung wird durch eine geringfügige Änderung in der Stöchiometrie von  $\text{VS}_x$  ausgelöst, indem  $x$  bei Raumtemperatur geringere Werte als eins annimmt<sup>[30]</sup>.

Die MnP-Struktur ist eine nur wenig, aber doch signifikant verzerrte Variante des NiAs-Strukturtyps. Die meisten (aber nicht alle) Atombewegungen finden in der Ebene senkrecht zur hexagonalen Achse statt. Als Resultat wird jedes hexagonale Netz in Zickzackketten aufgebrochen (65). Die Isolierung der Ketten ist in 65 übertrieben: Die



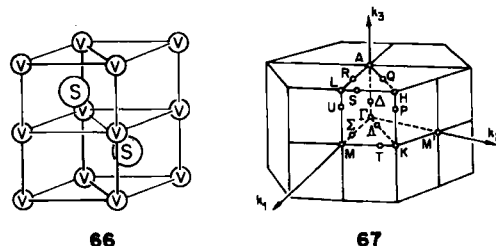
hervorgehobenen kurzen V-V-Abstände nehmen von 3.33 auf 2.76 Å ab, der V-V-Abstand senkrecht zu dieser Ebene (in 65 nicht eingezeichnet) ist jedoch mit 2.94 Å nicht wesentlich größer.

Die Verzerrungen können noch weitergehen. In NiP brechen die M- und P-Ketten, die in der MnP-Struktur erkennbar waren, in  $\text{Ni}_2$ - und  $\text{P}_2$ -Paare auf. Bei den Phosphiden ist es aufgrund experimenteller Befunde klar, daß die Zahl der verfügbaren Elektronen den Übergang von einem Strukturtyp zum anderen steuert: Neun oder zehn Valenzelektronen begünstigen die NiAs-Struktur (für Phosphide), 11–14 Elektronen die MnP-Struktur, und bei noch mehr Elektronen ist die NiP-Struktur bevorzugt. Bei den entsprechenden Arseniden ist dieser Trend weniger eindeutig.

Die Details dieser faszinierenden Umwandlung sind an anderer Stelle besprochen<sup>[29]</sup>. Es ist einleuchtend, daß jede Diskussion mit der Bandstruktur des Aristotyps NiAs beginnen muß (hier berechnet für VS). Sie ist in Abbildung 17 dargestellt. Ein richtiges „Spaghetti-Diagramm“, scheinbar außerhalb der Grenzen menschlichen Verstehens! Warum also nicht auf das Verstehen verzichten und den Computer diese Bänder „ausspucken“ lassen, um ih-

nen zu glauben (oder zu mißtrauen). Nein, damit würde man es sich zu einfach machen. Wir können viel von diesem Diagramm verstehen.

Zuerst die allgemeinen Aspekte: 66 zeigt die hexagonale Elementarzelle. Sie enthält zwei Formeleinheiten ( $\text{V}_2\text{S}_2$ ). Dies zeigt uns sofort, daß wir  $4 \times 2 = 8$  S-Bänder zu erwarten haben, die beiden 3s-Bänder getrennt von den sechs 3p-Bändern. Dazu  $9 \times 2 = 18$  V-Bänder, von denen zehn, der 3d-Satz, energetisch am tiefsten liegen sollten. In der Brillouin-Zone (67) sind einige spezielle Punkte gekenn-



zeichnet. Es gibt Konventionen für diese Bezeichnungen<sup>[6, 15]</sup>. Die Zone ist natürlich dreidimensional.

Die Bandstruktur (Abb. 17) zeigt die Entwicklung der Niveaus in verschiedenen Richtungen der Zone. Vergewissern Sie sich davon, daß Abbildung 17a sechs tiefliegende Bänder (die, wie eine Aufteilung der DOS zeigt, überwiegend S-3p-Bänder sind) und zehn V-3d-Bänder zeigt. Die beiden S-3s-Bänder befinden sich außerhalb des Energiebereichs der Abbildung. An einigen speziellen Punkten der Brillouin-Zone treten Entartungen auf; man sollte also einen allgemeinen Punkt herausgreifen, um die Bänder zu zählen. Die Vermutung, daß diese Struktur aus einfacheren Komponenten besteht, kann durch eine Zerlegung in die V- und S-Untergitter weiterverfolgt werden (Abb. 17b, c). Man beachte die relativ schmalen V-3d-Bänder im Bereich zwischen  $-8$  und  $-9$  eV. Wie die Breite der V-s- und V-p-Bänder zeigt, gibt es Metall-Metall-Bindungen im V-Untergitter. Beim Übergang zum zusammengesetzten VS-Gitter treten auch Veränderungen in den V-3d-Bändern auf. Ein Chemiker würde nach der lokalen  $t_{2g}$ - $e_g$ -Aufspaltung

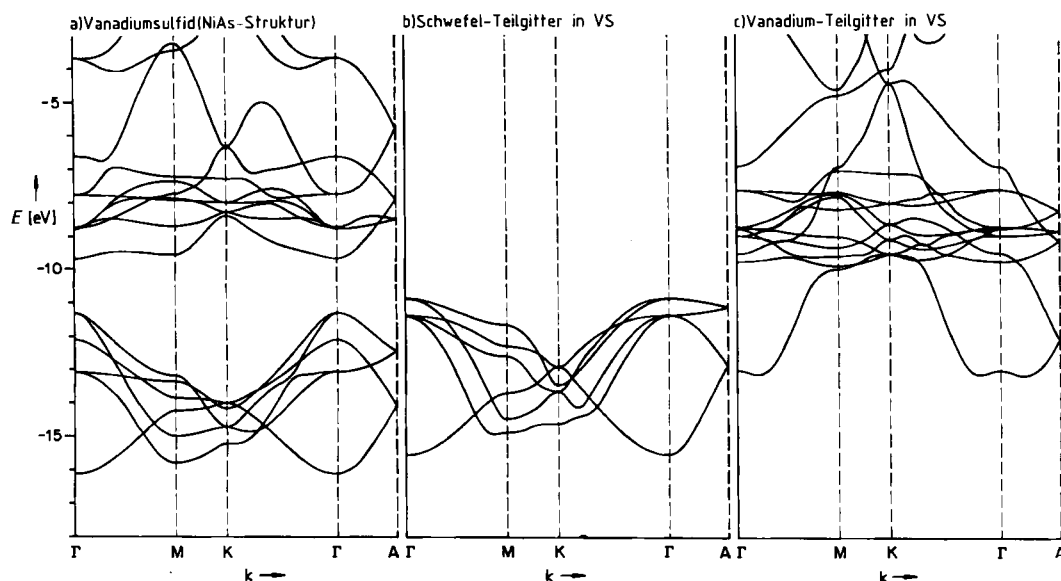
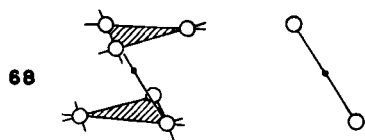


Abb. 17. Bandstruktur für VS in der NiAs-Struktur (a) sowie Bandstrukturen der S- (b) und V-Untergitter (c).

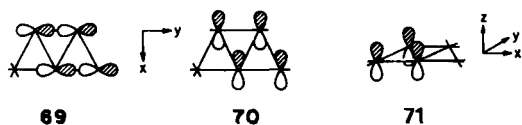


suchen, die für die Oktaederkoordination von Vanadium charakteristisch ist.

Die Bandstrukturen der Komponenten können noch genauer verstanden werden<sup>[31]</sup>. Nehmen wir die S-3p-Teilstruktur am Punkt  $\Gamma$ . Die Elementarzelle enthält zwei S-Atome, die in 68 in einem zweidimensionalen Ausschnitt



des Gitters noch einmal gezeichnet sind, um die Inversionssymmetrie hervorzuheben. 69–71 sind Darstellungen der x-, y- bzw. z-Kombination der zweidimensionalen, he-



xagonalen Schicht von S-Atomen am Punkt  $\Gamma$ . Die x- und die y-Kombination sind offensichtlich entartet und sollten energetisch über der z-Kombination liegen. Erstere sind – lokal gesehen –  $\sigma$ -antibindend, letztere ist  $\pi$ -bindend. Vereinigen wir nun zwei Schichten. Die x- und die y-Bloch-Funktionen der Schichten wechselwirken weniger ( $\pi$ -Überlappung) als die z-Funktionen ( $\sigma$ -antibindend am Punkt  $\Gamma$ , 72). Diese qualitativen Überlegungen (x- und y-Bänder



über den z-Bändern, größere Aufspaltung der z-Bänder als der x- und y-Bänder) sind mit der relativen Lage der S-3p-Bänder in Abbildung 17b und 17a in Einklang.

Mit mehr, zugegebenermaßen ermüdender Arbeit kann man jeden Aspekt dieser „Spaghetti-Diagramme“ und auch, was viel interessanter ist, die elektronische Steuerung des displaziven Übergangs  $\text{NiAs} \rightarrow \text{MnP} \rightarrow \text{NiP}$  verstehen<sup>[29]</sup>.

### Ein Musterbeispiel: Die $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur

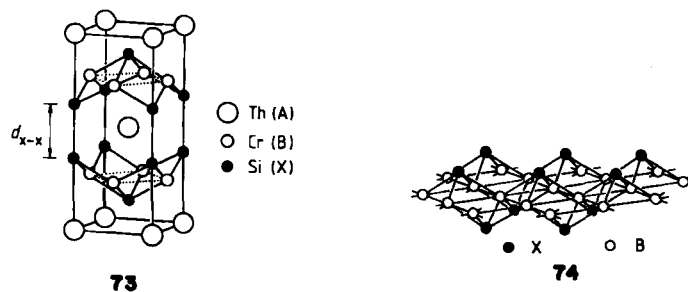
Die vorangegangenen Abschnitte haben das theoretische Rüstzeug zur Analyse der Bindung im Festkörper umrissen. Um zu sehen, wie aus diesen Vorstellungen ein einheitliches Ganzes werden kann, wollen wir ein konkretes Problem diskutieren.

Mehr als 400 Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AB}_2\text{X}_2$  haben die  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur<sup>[32]</sup>. Man wird diese Struktur jedoch vergeblich in irgendeinem der modernen Lehrbücher der Anorganischen Chemie suchen, die uns lediglich den Aufstieg der Anorganischen Molekülchemie, insbesondere der Organometallchemie, in den letzten drei Jahrzehnten schildern. Aber diese Verbindungen existieren, wir kennen ihre Struktur, und sie haben interessante Eigenschaften. A ist üblicherweise ein Seltenerd-, Erdalkali- oder Alkalimetall, B ist ein Übergangsmetall oder Hauptgruppenelement und X ist ein Element der fünften, vierten oder gelegentlich dritten Hauptgruppe. Seit der

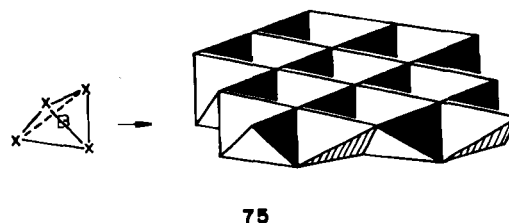
Synthese von  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Verbindungen mit A = Seltenerdmetall durch Parthé, Rossi et al. haben die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Feststoffe große Aufmerksamkeit erregt. Physiker erzählen enthusiastisch von Valenzfluktuationen, „p-wave“- oder „heavy-fermion“-Supraleitung sowie von vielen seltsamen magnetischen Eigenschaften dieser Materialien. Die bloße Struktur dieser Verbindungen enthält bereits vieles, was für den Chemiker interessant ist.

Der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Strukturtyp für Verbindungen mit  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Stöchiometrie ist in 73 abgebildet: Zwischen  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schichten sind A-Schichten eingebaut. Die Bindung zwischen den A- und den  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schichten scheint hauptsächlich ionisch zu sein. Aus diesem Grund machen wir eine Ladungsaufteilung  $\text{A}^{2+}$  und  $\text{B}_2\text{X}_2^{2-}$ . Innerhalb der  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schichten gibt es jedoch nicht nur Hinweise auf kovalente B–X-, sondern auch auf beträchtliche Metall-Metall(B–B)-Bindungen. Typische Metall-Metall-Abstände liegen im Bereich von 2.7–2.9 Å.

Eine Beschreibung der  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schichten in diesen Verbindungen geht von einem ideal quadratisch-planaren zweidimensionalen Gitter von Metallatomen B aus. Ober- und unterhalb der Lücken, die von jeweils vier Atomen gebildet werden, befinden sich, wie in 74 dargestellt, die Atome des Hauptgruppenelements X. Ein Metallatom B ist näherungsweise tetraedrisch von Atomen des Hauptgruppenelements X und darüber hinaus quadratisch-planar von vier weiteren Metallatomen B als nächsten Nachbarn umgeben. Die Koordination der X-Atome ist ungewöhnlicher – sie besetzen die Spitze einer quadratischen Pyramide.



Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß es alternative Wege zur Beschreibung dieser Schichtstruktur gibt. Man kann sich zum Beispiel die  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schicht aus  $\text{BX}_4$ -Tetraedern aufgebaut denken, die über vier ihrer sechs Kanten zweidimensional unendlich verknüpft werden (75). Solche



Packungsdiagramme oder alternativen Wege, ein und dieselbe Struktur zu betrachten, sind von Natur aus nützlich – eine neue Ansicht führt häufig zu neuem Verständnis. Ich möchte noch einmal eine persönliche Meinung äußern: Ich bevorzuge die Strukturdarstellungen, die so viele Zusammenhänge wie möglich mit anderen Teilgebieten der Chemie entdecken helfen. Aus diesem Grund würde ich 74

gegenüber 75 den Vorzug geben – letztere Darstellung führt etwas von dem Aspekt der Bindungen weg.

Der X–X-Abstand innerhalb der Schichten ist groß. Unser Hauptaugenmerk wird sich jedoch in diesem Abschnitt auf den bemerkenswert variierbaren X–X-Abstand  $d_{X-X}$  zwischen den Schichten richten – entlang der Kanten (und über die unteren und oberen Deckflächen der tetragonalen Elementarzelle 73) –, der die wesentliche geometrische Variable in diesen Strukturen ist.

Manchmal ist  $d_{X-X}$  groß, manchmal klein. In Tabelle 1 werden zwei Verbindungsreihen vorgestellt, die von Mewis untersucht worden sind<sup>[33]</sup>. Innerhalb einer Reihe ist das

Tabelle 1. X–X-Abstände in einigen Phosphiden vom  $AB_2X_2$ -Typ.

$AB_2X_2$	$d_{X-X}$ [Å]	$AB_2X_2$	$d_{X-X}$ [Å]
$CaCu_{1.75}P_2$	2.25	$SrCu_{1.75}P_2$	2.30
$CaNi_2P_2$	2.30		
$CaCo_2P_2$	2.45	$SrCo_2P_2$	3.42
$CaFe_2P_2$	2.71	$SrFe_2P_2$	3.43

Kation immer das gleiche, ebenso das Hauptgruppenelement (P); nur das Metallatom variiert. Um einen Anhaltspunkt zu geben: Der P–P-Abstand beträgt in  $P_4$  2.21 Å und in  $Me_2P-PMe_2$  2.192 Å. Die Länge einer P–P-Bindung ist mit 2.19–2.26 Å in vielen Verbindungen bemerkenswert konstant. P=P- und P≡P-Bindungen sind ca. 2.03 bzw. 1.87 Å lang. Es ist klar, daß die kurzen Abstände in den Phosphiden vom  $ThCr_2Si_2$ -Typ charakteristisch für eine echte P–P-Bindung sind. Die großen Abstände, wie etwa 3.43 Å, deuten an, daß praktisch keine Bindung auftritt. Alle bekannten Verbindungen mit einem „nichtbindenden“ X–X-Abstand enthalten Metalle aus der linken Hälfte des Periodensystems. In der Tat läßt sich durch genaue Betrachtung aller Strukturen ein Trend erkennen: Geht man bei den Übergangsmetallen im Periodensystem von links nach rechts, werden die P–P-Abstände kürzer. Hier ist eindeutig ein elektronischer Effekt „am Werk“ – eine P–P-Bindung wird im Festkörper geknüpft oder gebrochen. Wir möchten verstehen, wie und warum das passiert.

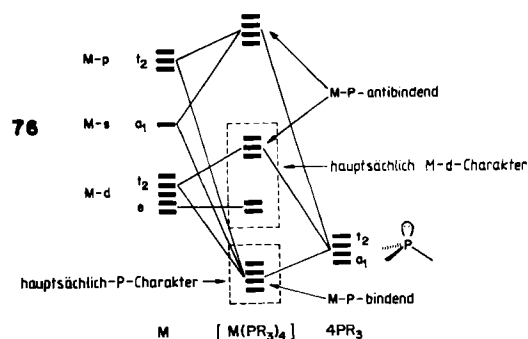
Untersuchen wir jedoch erst einmal, was geschieht, wenn man diese Verbindungen von einem Zintl-Standpunkt aus betrachtet. Ein großer P–P-Abstand würde mit einem gefüllten  $P^{3-}$ -Oktett, eine echte P–P-Bindung mit  $P-P^{4+}$  oder  $P^{2+}$  erklärt. Bei einem divalenten  $A^{2+}$  bliebe für den Fall ohne P–P-Bindung ein Metall B der Oxidationsstufe II, für den mit P–P-Bindung eines der Oxidationsstufe I. Man könnte diesen Trend in etwa mit den Energien der unterschiedlichen Oxidationszustände der Metalle erklären. Aber wie man es auch dreht und wendet, das Zintl-Bild hat seine Schwierigkeiten mit mittleren Abständen. Wie beschreibt man eine P–P-Bindungslänge von 2.72 Å? Ein „delocalisierter Ansatz“ hat keine Schwierigkeiten, eine solche Bindung zu beschreiben.

Chong Zheng und ich<sup>[34]</sup> gingen am Beispiel von  $BaMn_2P_2$ , einer für diesen Strukturtyp charakteristischen Verbindung, schrittweise an die  $AB_2X_2$ -Struktur heran. Zuerst betrachteten wir eine isolierte, zweidimensionale  $Mn_2P_2^{2-}$ -Schicht. Dann bildeten wir ein dreidimensionales  $Mn_2P_2^{2-}$ -Untergitter, indem wir viele solcher Schichten in der dritten Dimension zusammenbrachten.

Betrachten wir eine einzelne  $Mn_2P_2^{2-}$ -Schicht (74). Der Mn–P-Abstand beträgt 2.455 Å und der Mn–Mn-Abstand

innerhalb des quadratischen Metall-Untergitters 2.855 Å. Dieser Abstand liegt eindeutig im Bereich von Metall-Metall-Bindungen. Demnach ist ein breites Band, ein delokalisiertes Bild, unumgänglich. Für eine Einstufung von Wechselwirkungen ist es jedoch einleuchtend, die Mn–P-Bindungen als stärker als die Mn–Mn-Bindungen anzusehen. Wir wollen also den Festkörper in Gedanken aufbauen, indem wir zuerst die Mn–P-Bindungen und danach die Mn–Mn-Bindungen „einschalten“.

Die lokale Umgebung aller Mn-Atome ist näherungsweise tetraedrisch. Hätten wir einen tetraedrisch koordinierten Mn-Komplex, z. B.  $[Mn(PR_3)_4]$ , erhielten wir als qualitatives Bild der Bindung 76. Vier einsame Elektro-



nenpaare der Phosphan-Liganden mit den Symmetrien  $a_1 + t_2$  treten mit den symmetrieäquivalenten Mn-Orbitalen in Wechselwirkung. Dies sind hauptsächlich die Mn-4s- und -4p-Orbitale, aber auch die  $t_2$ -Komponente des Mn-3d-Orbitalsatzes. Vier Orbitale, P–Mn- $\sigma$ -bindende Orbitale, die hauptsächlich an P lokalisiert sind, werden abgesenkt, vier P–Mn- $\sigma$ -antibindende Orbitale, hauptsächlich an Mn, angehoben. Der Mn-d-Orbitalsatz zeigt das erwartete „zwei-unter-drei“-Muster der Aufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld.

Etwas in dieser Art muß auch im Festkörper geschehen. Zusätzlich gibt es hier Mn–Mn-Bindungen innerhalb der

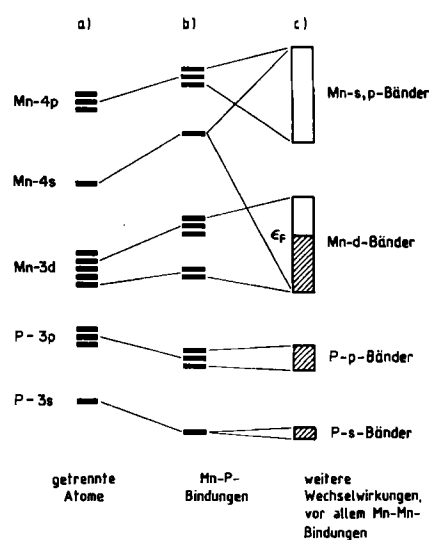


Abb. 18. Schematische Darstellung der Bandstruktur einer  $Mn_2P_2^{2+}$ -Schicht. Bei der Ableitung werden zuerst die lokalen Mn–P-Wechselwirkungen „eingeschaltet“ und danach die Periodizität in zwei Dimensionen sowie die Mn–Mn-Wechselwirkungen. Da die Elementarzelle zwei Mn- und zwei P-Atome enthält, sollte in Wirklichkeit jedes Niveau in den Spalten a und b verdoppelt sein. a) Getrennte Atome. b) „Einschalten“ der Mn–P-Bindungen. c) Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen, vor allem zwischen den Mn-Atomen.

Schichten. Sie führen zu einer Dispersion jener Bänder, die aus Orbitalen mit starkem Metallcharakter aufgebaut sind. Die Gesamtkonstruktion ist in Abbildung 18 dargestellt.

Können wir dieses lokale, sehr chemische Bild der Bindung in einer delokalisierten Bandstruktur erkennen? Sicherlich. Die berechnete (Extended-Hückel)-Bandstruktur und die Gesamtzustandsdichte einer einzelnen  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schicht zeigt Abbildung 19. Die Elementarzelle ist

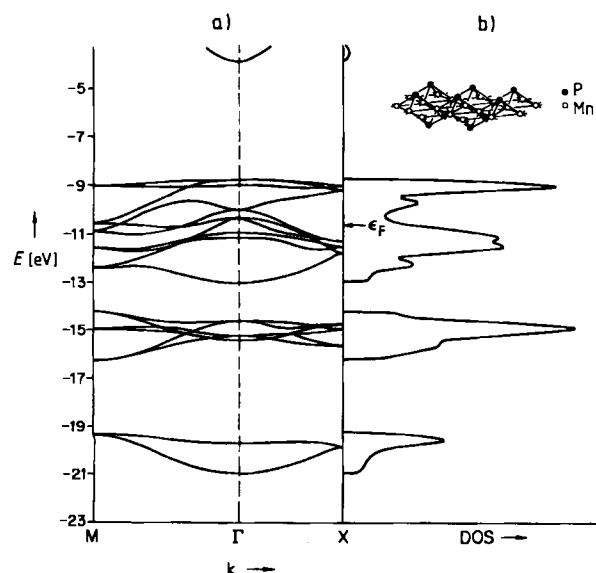


Abb. 19. a) Bandstruktur, b) DOS einer einzelnen  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schicht.

ein Rhomboid aus zwei Mn- und zwei P-Atomen. P ist eindeutig elektronegativer als Mn, und so erwarten wir zunächst zwei Bänder mit hauptsächlich P-3s-Charakter, darüber sechs P-3p-Bänder und darüber zehn Mn-3d-Bänder. Die Zahl der Bänder in Abbildung 19 stimmt damit überein. Eine Zerlegung der DOS (Abb. 20) bestätigt diese Zuordnung.

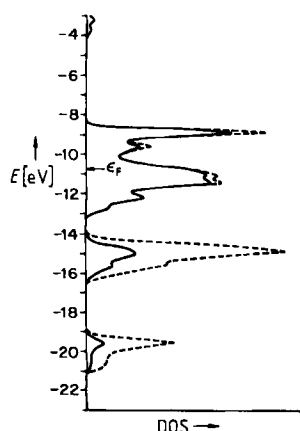


Abb. 20. Gesamt-DOS des zusammengesetzten  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schichtengitters (gestrichelt) sowie die Beiträge der Mn-Orbitale zur DOS (durchgezogene Linie). Beiträge, die nicht von Mn stammen, sind P-Beiträge.

Wie steht es um die Bindungseigenschaften, die anhand des qualitativen Bindungsschemas 76 vorhergesagt werden? Hier ist eine COOP-Kurve (Abb. 21) nützlich. Man

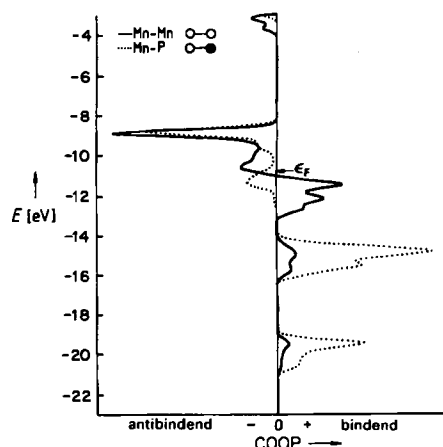


Abb. 21. COOP-Kurve für die Mn-Mn-Bindungen (durchgezogene Linie) und Mn-P-Bindungen (gestrichelt) in einer isolierten  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schicht.

beachte, daß die beiden untersten Bänder (bei  $-15$  und  $-19$  eV) – gemäß der Zerlegung in Abbildung 20 hauptsächlich P-zentriert – Mn-P-bindend sind, während die Bänder mit überwiegendem Metallcharakter um  $-12$  eV Mn-P-nichtbindend sind. Die dichtgebündelten Bänder um  $-9$  eV sind Mn-P-antibindend – sie entsprechen dem durch das Kristallfeld destabilisierten  $t_2$ -Orbitalsatz in 76. Die Unterkante des Bandes mit überwiegend Metallcharakter ist Mn-Mn-bindend, die Oberkante antibindend. Alles ist wie erwartet.

Ein interessanter, leicht abweichender Zugang zur Bindung innerhalb einer Schicht ist es, zuerst die Mn-Mn-Bindungen und danach erst die Mn-P-Bindungen durch Einschieben oder Einlagern eines P-Untergitters „einzuschalten“ (Abb. 22). In Abbildung 22a ist nur das P-Unter-

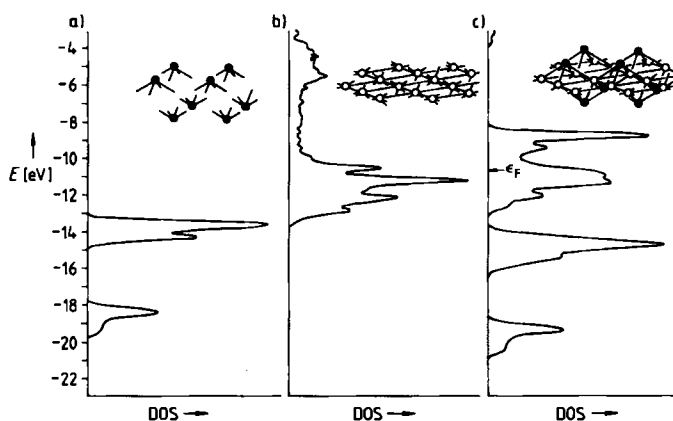


Abb. 22. Gesamt-DOS des P-Untergitters (a), des Mn-Untergitters (b) und der zusammengesetzten  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schicht (c).

gitter berücksichtigt. Wir erkennen die P-3s- (bei  $-19$  eV) und P-3p-Bänder (bei  $-14$  eV). Sie sind schmal, da die P-Atome ca.  $4 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Für das Mn-Untergitter (Abb. 22b) resultiert eine deutlich verbreiterte Zustandsdichte. Der Mn-Mn-Abstand beträgt nur  $2.855 \text{ \AA}$ . Wir haben also ein zweidimensionales Metall mit dem vertrauten breiten s-p- (oben) sowie einem schmalen d-Band (unten) vor uns. Vom 4s-4p-Band ist nur der untere Teil abgebildet. Abbildung 22c zeigt die Zustandsdichte der zusammengesetzten  $\text{Mn}_2\text{P}_2^{\ominus}$ -Schicht. Man beachte, wie sich die P- und Mn-Zustände bei der Bildung des Gesamtgitters

abstoßen und daß ein Teil des Mn-d-Bandes an Ort und Stelle bleibt, ein anderer Teil angehoben wird. Hier steckt innerhalb der delokalisierten Struktur die „Erinnerung“ an die lokale „e-unter-t<sub>2</sub>“-Aufspaltung durch das tetraedrische Kristallfeld. Es gibt keine weitere Möglichkeit, graphisch darzustellen, daß die Vorgänge innerhalb des anorganischen Festkörpers ähnlich denen in einem isolierten anorganischen Molekül sind.

Noch eine weitere, stärker chemische Einzelheit: Jedes P-Atom der Schicht besetzt die Spitze einer quadratischen Pyramide, deren Grundfläche aus Mn-Atomen gebildet wird, und ist damit in einer ungewöhnlichen Koordination. Ein Chemiker sucht nach einem einsamen Elektronenpaar (77), das von den Liganden weggerichtet ist. Auch



als Theoretiker können wir danach suchen. P-3p<sub>z</sub> sollte am meisten zum Orbital dieses einsamen Elektronenpaares beitragen. Wir befragen also die DOS nach ihrem z-Anteil (Abb. 23). Das p<sub>z</sub>-Orbital ist in der Tat gut lokalisiert, etwa 70% davon in einem Band bei -15 eV. Hier ist das einsame Elektronenpaar.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß eine Lokalisierung im Energieraum (wie wir sie hier für die P-p<sub>z</sub>-Projektion gesehen haben) eine Lokalisierung im Realraum impliziert. Am einfachsten läßt sich dies erkennen, wenn wir an den Anfang dieses Beitrags, zur Konstruktion von Bändern, zurückkehren. Die Molekülorbitale eines Kristalls sind immer vollständig delokalisierte Bloch-Funktionen. Aber es besteht ein Unterschied zwischen dem, was man eine symmetriebedingte Delokalisierung nennen könnte (Bildung von Bloch-Funktionen, geringe Überlappung), und einer wirklichen chemischen Delokalisierung (Überlappung zwischen Elementarzellen). Ersteres führt zu engen, zweiteres zu stark dispersiven Bändern. Dreht man die Argumentation um, sind enge Bänder ein Zeichen für chemische Lokalisierung, während breite Bänder eine wirkliche Delokalisierung bedeuten.

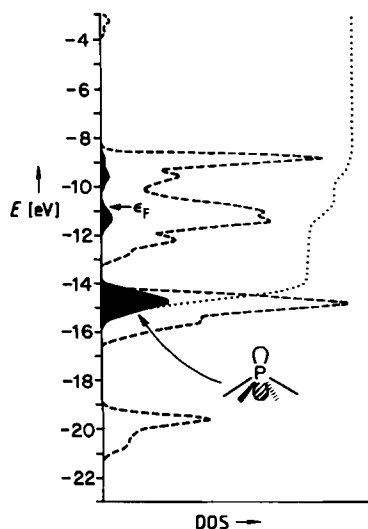


Abb. 23. Beitrag der P-3p<sub>z</sub>-Orbitale (dunkle Flächen) zur Gesamt-DOS (gestrichelt) einer Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O-Schicht. Die gepunktete Linie ist eine Integration des dunklen Bereichs auf einer Skala von 0 bis 100%.

Auf zum dreidimensionalen Festkörper. Bringt man die zweidimensionalen Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O-Schichten zum dreidimensionalen Festkörper Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O (immer noch ohne Gegenionen) zusammen, bilden die P-3p<sub>z</sub>-Orbitale einer Schicht bindende und antibindende Kombinationen mit den entsprechenden Orbitalen der darüber- und darunterliegenden Schichten. Abbildung 24 zeigt die P-3p<sub>z</sub>-Zustandsdichte für einen P-P-Abstand zwischen den Schichten von 2.4 Å.

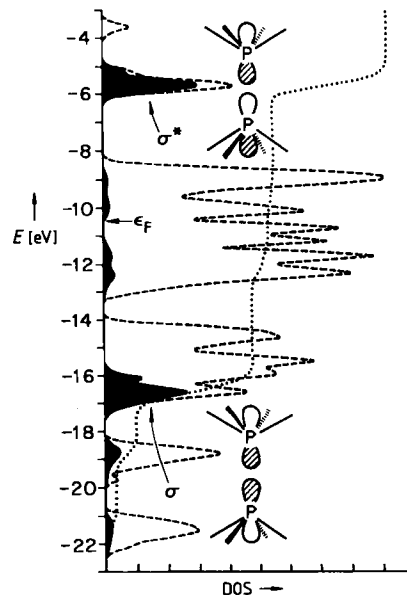
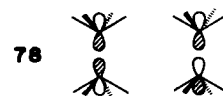


Abb. 24. Beitrag der P-3p<sub>z</sub>-Orbitale (dunkle Flächen) zur Gesamt-DOS (gestrichelt) des dreidimensionalen Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O-Gitters. Die P-P-Bindungs-länge beträgt 2.4 Å. Die gepunktete Linie ist wieder eine Integration (vgl. Abb. 23).

Das breite Band zwischen -8 und -12 eV ist das Mn-3d-Band. Darüber und darunter befinden sich die P-Bänder und darin, recht gut lokalisiert, sind die P-P-σ- und -σ\*-Kombinationen 78. Diese Bänder sind schmal, da die lateralen P-P-Abstände groß sind.

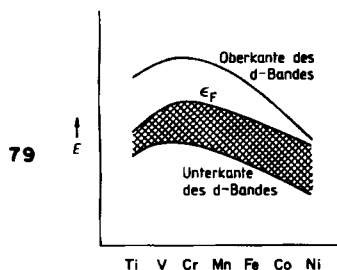


Vielleicht ist es gut, hier innezuhalten und zu rekapitulieren. Es gibt im Festkörper N<sub>A</sub> Niveaus pro Atomorbital. Die Bindung ist vollständig delocalisiert, aber mit den Mitteln der Theoretischen Chemie konnten wir energetisch recht gut lokalisierte Orbitale zweiatomiger Moleküle erkennen. Die energetische Lokalisierung spiegelt die Gültigkeit der Lokalisierung im Raum, d. h. eine Bindung, wider.

Wiederholt man die dreidimensionale Rechnung für verschiedene Abstände zwischen den Schichten oder P-Atomen, treten lediglich die lokalisierten P-P-σ- und -σ\*-Bänder bei unterschiedlichen Energien auf. Ihre Aufspaltung nimmt mit steigendem P-P-Abstand ab, was man auch aufgrund ihres bindenden bzw. antibindenden Charakters erwarten würde.

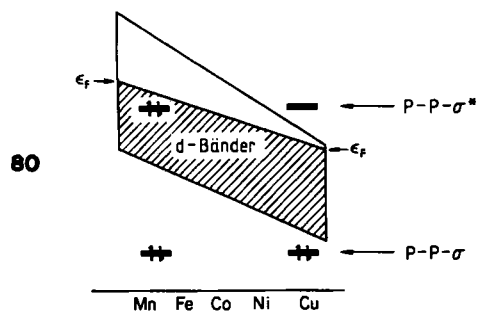
Wir sind jetzt in der Lage, den Einfluß des Übergangsmetalls auf die P-P-Abstände einfach zu erklären. Was geschieht, wenn Mn durch immer weiter rechts im Periodensystem stehende Übergangsmetalle ersetzt wird? Die zu-

nehmende Kernladung wird weniger vollständig abgeschirmt werden, so daß die d-Elektronen fester gebunden werden. Als Ergebnis wird das d-Band energetisch abgesenkt und schmaler. Zugleich wird das Band stärker besetzt. Das Resultat ist kompliziert und wichtig (79). Für Details sei der Leser auf die entscheidenden Arbeiten von O. K. Andersen<sup>[35]</sup> verwiesen.



79 ist die wichtigste Einzelkurve der Metallphysik. In ihrer Bedeutung ist sie ähnlich der Auftragung der Ionisationspotentiale von Atomen oder zweiatomigen Molekülen. Auf der rechten Seite der Übergangsmetallreihe, dem Bereich, der für uns von Interesse ist, fällt das Fermi-Niveau ab, die Elektronenaustrittsarbeit steigt.

Diesem variablen „Energiesee“ von Elektronen denken wir uns nun die P-P- $\sigma$ - und - $\sigma^*$ -Bänder (für einen typischen „bindenden“ P-P-Abstand) überlagert (80). In der



Mitte der Übergangsmetallreihe befindet sich das Fermi-Niveau über dem P-P- $\sigma^*$ -Band,  $\sigma$  und  $\sigma^*$  sind besetzt; es resultiert keine P-P-Bindung. Wenn als Folge der P-P-Abstand größer wird, wird lediglich das  $\sigma^*$ -Band stärker besetzt. Auf der rechten Seite der Übergangsmetallreihe befindet sich das P-P- $\sigma^*$ -Band über dem Fermi-Niveau des Metalls und ist damit unbesetzt. Das gefüllte P-P- $\sigma$ -Band führt zu einer P-P-Bindung. Eine Verkürzung des P-P-Abstandes macht die Situation nur noch eindeutiger.

Die gleichmäßige, stetige Veränderung des P-P-Abstandes erscheint ebenso unvereinbar mit dem gezeigten Orbitalmodell wie mit dem Zintl-Konzept. Das ist jedoch nicht zutreffend. Berücksichtigen wir die Wechselwirkung zwischen P-Atomen und der Schicht von Metallatomen (wie wir zuvor gesehen haben, ist diese Wechselwirkung beträchtlich), ergibt sich ein Mischen der P- und Mn-Orbitale. Die Diskontinuität in 80 wird durch eine allmähliche Änderung der Besetzung der P-P- $\sigma$ - und - $\sigma^*$ -Orbitale abgelöst.

Der experimentell beobachtete Trend wurde somit erklärt. Man kann natürlich wesentlich mehr über die  $AB_2X_2$ -Strukturen sagen, als ich es hier tat<sup>[34]</sup>. Wichtiger als die Erklärungen und Vorhersagen experimenteller Er-

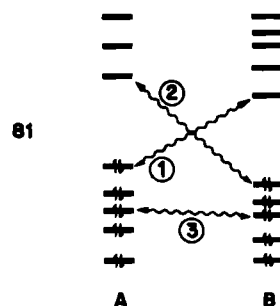
gebnisse, die in diesem Fall möglich sind, ist der erreichbare Grad an Verständnis und der leichte Wechsel zwischen chemischen und physikalischen Betrachtungsweisen.

Eine abschließende Bemerkung zur  $ThCr_2Si_2$ -Struktur: Der Leser wird bemerkt haben, daß wir nicht die Peierls-Verzerrung zur Lösung dieses Problems bemüht haben. Wir hätten das tun können, indem wir – einigermaßen künstlich – eine Struktur gewählt hätten, in der der P-P-Abstand zwischen den Schichten so groß ist, daß die zu P-P- $\sigma$  und - $\sigma^*$  gehörenden DOS genau am Fermi-Niveau gelegen hätten. Anschließend hätte man eine Paarungsverzerrung zu Hilfe ziehen können, die die beobachtete Bindung ergeben hätte. Dies wäre jedoch ein recht künstlicher Ansatz gewesen. Peierls-Verzerrungen sind allgegenwärtig und wichtig, sie sind aber nicht der einzige Weg, um Bindungen im Festkörper zu beschreiben.

### Orbitalwechselwirkungen im Festkörper

Ich habe überall in dieser Arbeit von Grenzorbitalen und Orbitalwechselwirkungen Gebrauch gemacht – der Begriff der Zustandsdichten hat uns das ermöglicht. Es wäre vielleicht angemessen, diese Vorstellungen zu verdeutlichen.

Betrachten wir einfach die Wechselwirkung zweier Moleküle A und B, bei denen es sich nicht um eine Festkörperverbindung handelt. 81 zeigt schematisch drei Arten



von Wechselwirkungen. ① und ② sind stabilisierende Zweielektronen-Wechselwirkungen, ③ ist eine destabilisierende Vierelektronen-Wechselwirkung. Die Linien bei ① und ② zeigen auf die HOMOs und LUMOs jeder Komponente. Ein gewisses Maß an Kontrolle durch die Grenzorbitale ist dadurch angedeutet. In Wirklichkeit wissen wir, daß alle Orbitale in Wechselwirkung treten und daß das Ausmaß der Wechselwirkung anhand der Überlappung und der Energiefaktoren in Gleichung (e)<sup>[6]</sup> beurteilt wird.

$$\Delta E = \frac{|H_{ij}|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (e)$$

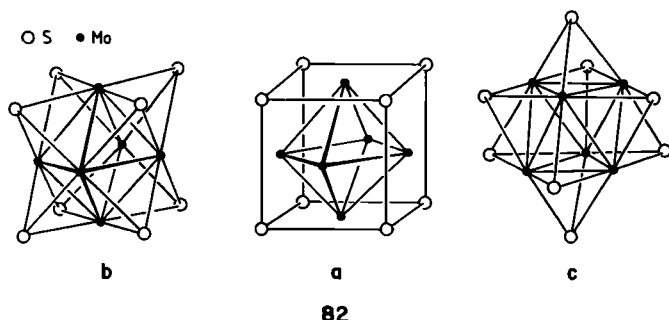
Bei der Wechselwirkung ① agiert A als Donor, B als Acceptor; bei ② sind die Rollen vertauscht. Das Ausmaß des tatsächlichen Ladungstransfers hängt von der Größenordnung der beiden Wechselwirkungen ab, die mit dem störungstheoretischen Ausdruck (e) berechnet werden. Mit der Energiedifferenz  $E_i^0 - E_j^0$  als bestimmendem Faktor wäre in 81 A der Donor.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß diese Beschreibung, auch wenn sie eine enorme Interpretations-

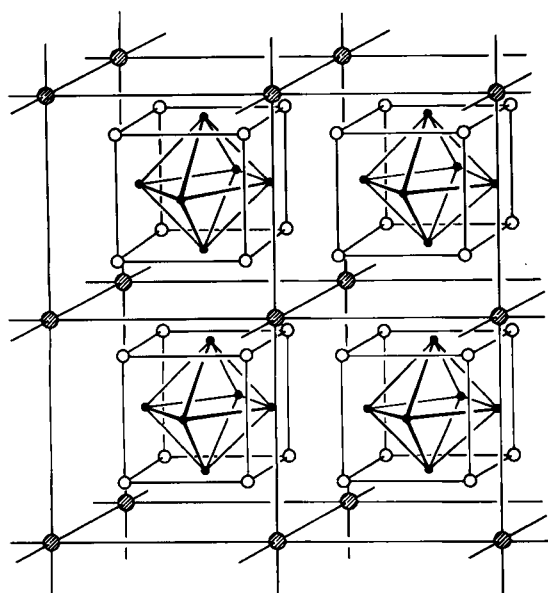
kraft besitzt, nur ein Einelektronenmodell ist. Es ist nicht einfach, Orbitalwechselwirkungen mit einem Vielelektronenmodell genau zu analysieren. Das einfache Bild von **81** scheint dann verloren zu gehen; konkurrierende Wechselwirkungs- und Aufteilungsschemata sind zur Beschreibung vorgeschlagen worden<sup>[36]</sup>. Man kann das Problem einschätzen, das sich bei der Analyse von Wechselwirkungen mit einer wirklichen Vielelektronentheorie stellt, indem man sich klar macht, daß die Energieniveaus von A und B gegenüber Elektronentransfer nicht invariant sind. Ihre Energie ändert sich in Abhängigkeit von der Ladung der Fragmente A und B: Eine positive Ladung führt zu einer Absenkung, eine negative Ladung zu einer Erhöhung der Energie. Macht man sich das wirklich bewußt, hat man die wichtigste Korrektur des einfachen Einelektronenbildes gelernt.

Das Denken in Grenzorbitale, besonders im Hinblick auf Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, ist für den Festkörper von beachtlichem Wert. Ich will dazu zwei Beispiele bringen.

Die Chevrel-Phasen sind eine faszinierende Klasse ternärer Molybdänchalkogenide mit unterschiedlicher Dimensionalität und interessanten physikalischen Eigenschaften<sup>[37]</sup>. In der Stammverbindung  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  treten erkennbare  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Cluster auf. In diesen Clustern, in **82** in

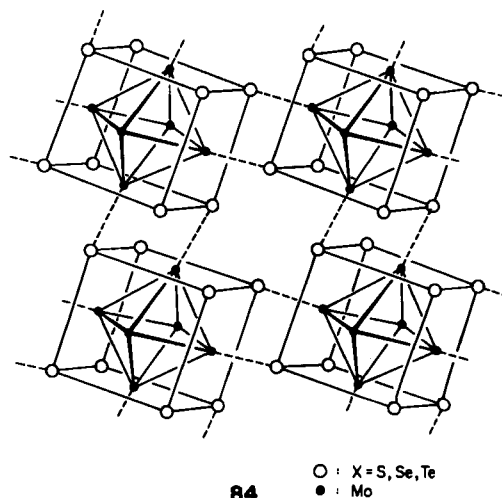


drei Ansichten dargestellt, überbrücken die S-Atome die acht Flächen eines Oktaeders aus Mo-Atomen. Die



● Pb  
○ S  
• Mo

$[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Cluster sind eingebettet in eine Unterstruktur aus kubisch angeordneten Pb-Atomen (**83** zeigt diese gedankliche Konstruktion der Struktur). Aber die Struktur bleibt nicht auf dieser Stufe stehen. In jeder kubischen Zelle sind die  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Einheiten um ca.  $26^\circ$  um die Würfeldiagonale gedreht. Das Ergebnis ist die Struktur **84** (die Pb-Atome fehlen der Übersichtlichkeit halber in dieser Zeichnung).



Warum? Die Antwort steckt implizit in **84**. Es bedarf einer Drehung von etwa dieser Größenordnung, um jedem Mo-Atom innerhalb einer Clustereinheit eine fünfte bindende Wechselwirkung mit einem der S-Atome eines benachbarten  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Clusters zu verschaffen. Führt man eine MO-Rechnung am isolierten Cluster durch (Abb. 25), findet man, daß die fünf energetisch tiefsten unbesetzten Orbitale des Clusters von den Mo-Atomen wegzeigen, „begierig“ auf die Elektronendichte eines benachbarten S-Atoms wartend<sup>[38, 39]</sup>.

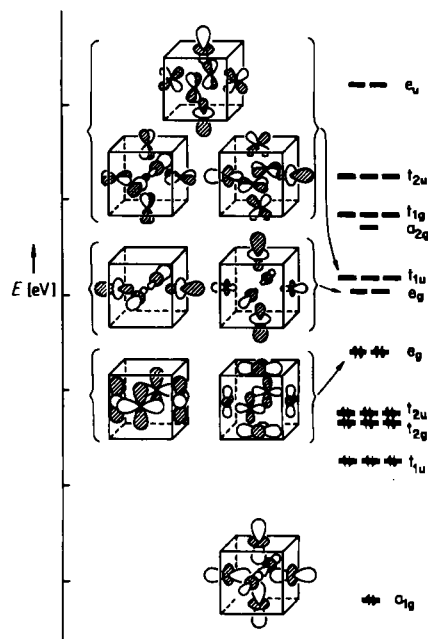
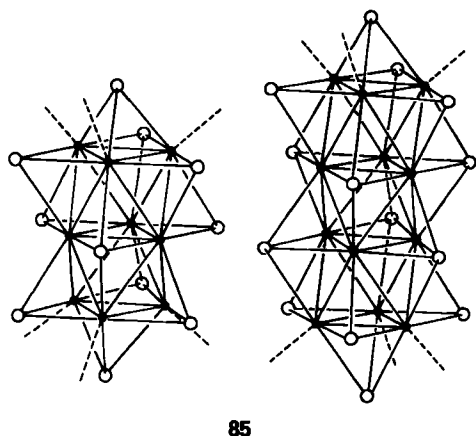


Abb. 25. Grenzorbitale eines  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4+}$ -Clusters und die zugehörige Besetzung mit Elektronen. Einige ausgewählte Orbitale sind dargestellt. Das unterste  $a_{1g}$ -Orbital und die höherliegenden  $e_u$ - und  $t_{1u}$ -Orbitale haben beträchtlichen lokalen  $z^2$ -Charakter, d. h. sie zeigen von den Würfelflächen weg.

Die Struktur dieser Verbindung wird durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen bestimmt. Dies gilt auch für  $\text{In}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$  und  $\text{K}_2\text{Mo}_9\text{S}_{11}$ , die  $[\text{Mo}_{12}\text{X}_{14}]$ - bzw.  $[\text{Mo}_9\text{X}_{11}]$ -Cluster enthalten (85)<sup>[37]</sup>. Eine MO-Rechnung für jeden dieser Cluster zeigt markante, tiefliegende unbesetzte Orbitale, die von den endständigen Mo-Atomen wegzeigen, genau an den Stellen, an denen die gestrichelten Linien in 85 sind. So verknüpfen und verbinden sich diese Cluster in ihren jeweiligen Festkörperstrukturen.



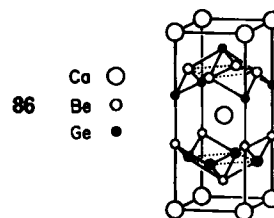
85

Diese Donor-Acceptor-Analyse der Kristallstruktur legt den Schluß nahe, daß man, um diese Cluster als diskrete molekulare Einheiten „in Lösung zu bringen“, eine bessere Base L als das Molekül selbst anbieten muß. Nur dann kann man zu diskreten  $[\text{Mo}_6\text{X}_8 \cdot \text{L}_6]^4$ -Komplexen gelangen.

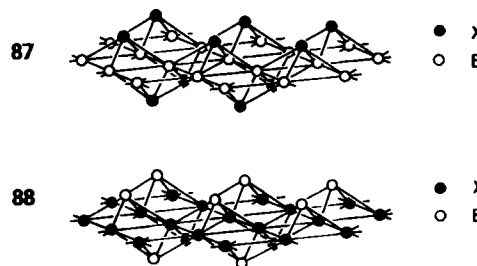
Mit unserem Wissen läßt sich noch ein weiterer Schluß aus Abbildung 25 ziehen. Wenn sich die Cluster zum Gitter 83 zusammenlagern, werden die fünf LUMOs der Symmetrie  $e_g$  bzw.  $t_{1u}$  in Abbildung 25 durch Wechselwirkungen mit den S-Atomen benachbarter Würfel energetisch angehoben. Alle Cluster-Niveaus werden sich zu Bändern verbreitern. Wird das dem HOMO (Symmetrie  $e_g$ ) entsprechende Band breit oder schmal sein? Dieses Band ist von entscheidender Bedeutung, denn zählt man die Elektronen in  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ , kommt man auf 22 Elektronen pro  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{2-}$ -Einheit. Somit wäre das HOMO-Band halb besetzt (zwei Elektronen pro Cluster weniger als in Abb. 25 für  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4-}$  gezeichnet). Ein Blick auf die Abbildung zeigt, daß das fragliche Niveau aus Mo-d-Funktionen besteht, die bezüglich der nach außen weisenden Mo-S-Achsen  $\delta$ -Symmetrie aufweisen. Die Anlagerung der benachbarten Zellen erzeugt für dieses Band nur geringe Dispersion. Das Resultat ist eine hohe DOS am Fermi-Niveau, eine von mehreren Bedingungen für Supraleitfähigkeit<sup>[40]</sup>.

Eine interessante Variation des Donor-Acceptor-Themas im Festkörper ist, daß weder Donor noch Acceptor diskrete Moleküle sein müssen, so wie es ein  $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ -Cluster für einen anderen in den Chevrel-Phasen ist. Wir können statt dessen einen Elektronentransfer von einem Untergitter zu einem anderen haben, was schon zur Erklärung des variablen X-X-Abstandes in der  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Struktur vom  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ diente. In diesem Fall fungiert das gesamte Übergangsmetall- oder B-Untergitter, das aus quadratischen Netzen aufgebaut ist, als Donor oder Acceptor, als reduzierendes bzw. oxidierendes Agens für das X-Unter-

gitter, das aus X-X-Paaren besteht. Ein weiteres Beispiel ist die bemerkenswerte  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur 86<sup>[41]</sup>, in der



eine  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Schicht (87) identisch mit einer Schicht aus der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur ist. In der anderen Schicht (88) tauschen die B- und die X-Komponenten die Plätze. Diese Schichten sind nicht identisch, sondern isomer, und sie werden unterschiedliche Fermi-Niveaus haben. Eine Schicht im Kristall wird ein Donor für die andere Schicht sein. Können Sie ableiten, welche die Donor- und welche die Acceptorschicht sein wird?

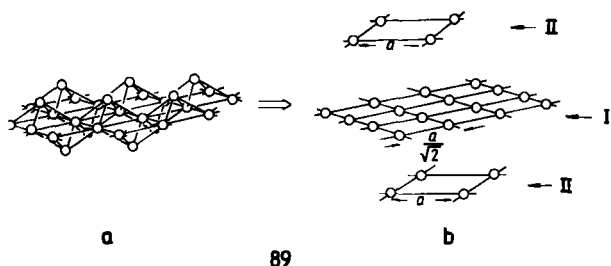


## Was gibt es Neues im Festkörper?

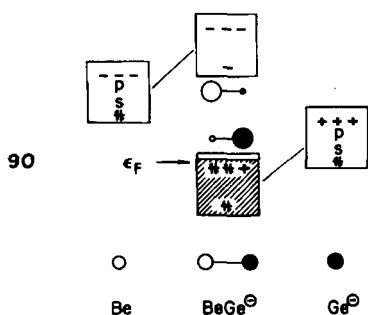
Wenn alle Bänder im Kristall schmal sind (wie sie es in Molekulkristallen und extrem ionischen Festkörpern sind), d.h. wenn es kaum Überlappung zwischen den sich wiederholenden molekularen Einheiten gibt, kann man von keiner neuen Art der Bindung sprechen. Sind jedoch wenigstens einige der Bänder breit, gibt es Delokalisierung, eine neue Bindungsart, ein Molekülorbitalbild wird notwendig. Das heißt nicht, daß wir nicht sogar bei sehr großer Dispersion, einem sehr delokalisierten Zustand, ein lokales Bild der Bindung zurückgewinnen können. Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, daß wir Bindungen sehen können. Aber es kann qualitativ neue Vorstellungen zur chemischen Bindung geben, die aus der beträchtlichen Delokalisierung resultieren. Erinnern wir uns an die Konsequenzen der Aromatizität in der Organischen Chemie und an die Elektronenabzählregeln für Gerüstelektronenpaare in der Anorganischen Clusterchemie<sup>[42]</sup>.

Die Sprache der Orbitalwechselwirkungen, der Störungstheorie, gibt uns ein Werkzeug an die Hand, das sich ebenso zur Analyse dieser stark delokalisierten Systeme eignet, wie es für kleine diskrete Moleküle anwendbar ist. Nehmen wir zum Beispiel die Frage, die wir am Ende des vorigen Abschnitts gestellt haben. Wir haben zwei isomere, zweidimensionale Gitter 87 und 88. Welches der beiden wird der Donor sein, welches wird das stabilere sein?

Die Gitter sind aus einer jeweils gleichen Anzahl von Atomen der Elemente B und X zusammengesetzt, die die beiden Untergitter I und II in 89 bilden. Die Elemente



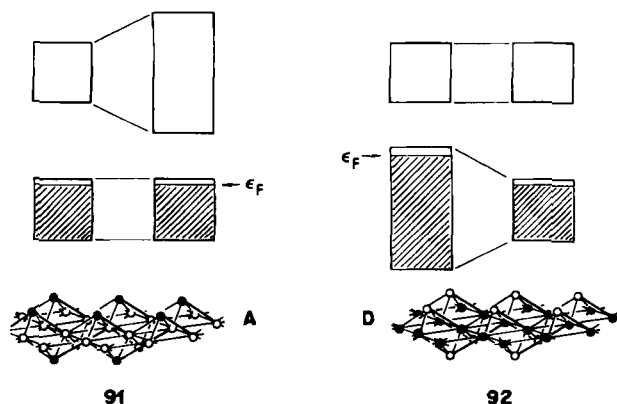
sind im allgemeinen Fall unterschiedlich elektronegat. In  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  ist eines davon ein Übergangsmetall, das andere ein Hauptgruppenelement, in  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  sind beide Hauptgruppenelemente. Nehmen wir für unsere Diskussion  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  als Modell; das Wechselwirkungsdiagramm für die lokalen Effekte ist 90 (Ge ist elektronegativer als Be).



Damit ist noch nichts über die Bandbreite gesagt – die Orbitalblöcke sind einfach nur Blöcke, die die ungefähren Positionen der Niveaus angeben. Der untere Block leitet sich offensichtlich weitgehend von den Orbitalen des elektronegativeren Elements ab. Die Füllung des Bandes entspricht tatsächlich der  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur, d.h.  $\text{Be}_2\text{Ge}_2^{2-}$  oder  $\text{BeGe}^0$ , also sieben Elektronen für zwei Hauptgruppenatome.

Die Orbitale werden zu Bändern. Die Breite der Bänder ist abhängig von der Überlappung zwischen den Einheiten. Die Atome auf den Gitterplätzen II sind weiter voneinander entfernt als die auf den Gitterplätzen I (erinnern wir uns hier an die kurzen Metall-Metall-Abstände in der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur). Wir können sagen, daß das Untergitter I stärker dispersiv ist als das Untergitter II. Die Orbitale der Atome auf den Gitterplätzen I werden also breitere Bänder bilden als die der Atome auf den Gitterplätzen II.

Wir haben nun zwei Möglichkeiten: Die elektronegativeren Atome können die weniger dispersiven Gitterplätze (Gitter II) oder die stärker dispersiven Gitterplätze (Gitter I) besetzen. Die Folgen sind in 91 und 92 dargestellt.



Welche Schicht die stabilere sein wird, und welche das höhere Fermi-Niveau haben wird, hängt von der Elektronenzahl ab. Für einen Fall wie  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  oder allgemein, wenn das tieferliegende Band mehr als halbbesetzt ist, wird das elektronegativer Atom das weniger disperse Teilgitter bilden (91). Diese Schicht wird ein höheres Ionisierungspotential aufweisen und daher ein schlechterer Donor sein.

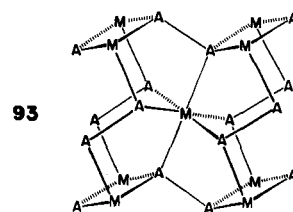
Das Stabilitätsargument kann noch weiter erläutert werden. Es beruht auf demselben Überlappungs-Abstoßungs-Argument, das auch die asymmetrische Aufspaltung der Bänder in einer Kette von H-Atomen (Abb. 1) erklärte. Wenn Orbitale in Wechselwirkung treten, sind die antibindenden Kombinationen stärker antibindend als die bindenden Kombinationen bindend sind [vgl. Gl. (a)]. Die Besetzung antibindender Kombinationen, d.h. hier des oberen Bereichs dieser breiten Bänder, erfordert viel Energie. Schlußfolgerungen über die Stabilität hängen also wie in der Molekülchemie stark von der Elektronenzahl ab. Daher ergäbe sich der umgekehrte Schluß, wenn das tieferliegende Band weniger als halbbesetzt wäre: Das elektronegativer Element sollte nun den stärker dispersiven Gitterplatz einnehmen.

Daß in  $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Strukturen vom  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ das elektronegativer Element den weniger dispersiven Platz besetzen sollte, impliziert, daß in den meisten Fällen das Hauptgruppenelement X auf den quadratisch-pyramidalen Plätzen des Untergitters II zu finden sein wird. Da Ge elektronegativer als Be ist, sollte in  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  die Schicht, in der Ge die stärker dispersiven Plätze besetzt (die untere Schicht in 86) für die obere Schicht als Donor fungieren.

Eine berechtigte Frage wäre nun: Wenn eine Schicht (die Acceptorschicht) in  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  stabiler ist als die andere (die Donorschicht), warum bildet sich die  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur überhaupt? Warum geht sie nicht in die  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur, der nur die Acceptorschicht zugrunde liegt, über? Die Antwort liegt im Gleichgewicht zwischen kovalenten und dativen Wechselwirkungen begründet: Bei einigen Elementen ist die durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen den Schichten gewonnene Bindungsenergie wichtiger als die Stabilität einer isolierten Schicht<sup>[41]</sup>.

Manchmal ist die durch die Delokalisierung ausgelöste Störung groß genug, um die lokalen, chemischen Bindungsvorstellungen auf den Kopf zu stellen. Ich will zwei Beispiele dafür skizzieren.

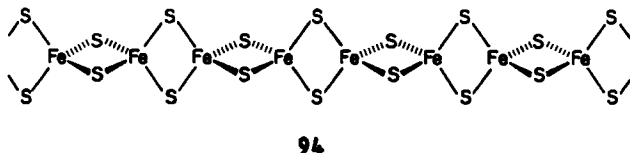
Markasit und Arsenopyrit sind häufige Strukturtypen für  $\text{MA}_2$ -Verbindungen, in denen M ein „spätes“ Übergangsmetall und A ein Element der fünften oder sechsten Hauptgruppe ist. Der Zusammenhang zwischen der Struktur 93 und der Rutilstruktur ist offensichtlich: Man kann



leicht die Oktaederkoordination des Metalls und die eindimensionalen Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern er-



kennen. Bei den Liganden treten hier jedoch Wechselwirkungen auf: Anstelle der isolierten  $\text{O}^{2-}$  im Rutil finden wir zweiatomige  $\text{S}_2^{2-}$ - oder  $\text{P}_2^{4-}$ -Einheiten in den Markasiten<sup>[43]</sup>. Eine andere Reihe von  $\text{MS}_2$ -Untergittern, nun jedoch in ternären Strukturen wie  $\text{KFeS}_2$  und  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ <sup>[44, 45]</sup>, ist durch niedrige Dimensionalität charakterisiert. In diesen Verbindungen findet man eindimensionale  $\text{MS}_2$ -Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern (94).



In diesen beiden einfachen Strukturtypen treten Metall-Metall-Abstände im Bereich von 2.6–3.1 Å auf. Man kann darüber streiten, ob damit eindeutige Metall-Metall-Bindungen vereinbar sind. Bei verbrückenden Liganden ist eine echte Metall-Metall-Bindung besonders schwer von einer Bindung nur über die Brückenliganden zu unterscheiden. Sicherlich wird die Metall-Metall-Bindung, wenn es sie überhaupt gibt, nicht sehr stark sein. Der Chemiker würde also bestimmt von der lokalen Umgebung des Metalls ausgehen, die bemerkenswert einfach ist, und eine „drei-unter-zwei“-Oktaederaufspaltung der Metall-d-Orbitale in den Markasiten sowie eine „zwei-unter-drei“-Tetraederaufspaltung in den  $\text{MS}_2$ -Ketten voraussagen. Die magische Elektronenzahl für eine low-spin-Struktur mit abgeschlossener Schale wäre demnach  $d^6$  für die oktaedrisch koordinierte Verbindung 93 und  $d^4$  für die tetraedrisch koordinierte Verbindung 94. Bildete man die eindimensionalen Ketten und ginge dann zur dreidimensionalen Struktur über, sollten sich diese Bänder verbreitern – aber nicht sehr; die richtige Elektronenzahl für ein nichtmagnetisches, halbleitendes Verhalten bliebe weiterhin  $d^6$  für 93 und  $d^4$  für 94.

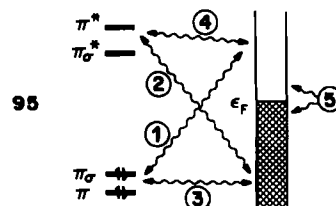
Die experimentellen Fakten sind wie folgt:  $d^6$ -Markasit und -Arsenopyrit sind halbleitend, die  $d^4$ -Verbindungen überraschenderweise aber auch. Die meisten der bisher synthetisierten  $\text{AMS}_2$ -Verbindungen enthalten Metallatome mit Konfigurationen zwischen  $d^5$  und  $d^{6.5}$ ; die gemessenen magnetischen Momente sind ungewöhnlich niedrig.

Rechnungen an diesen Ketten ergaben zu unserer anfänglichen Überraschung, daß die Markasit-Struktur (oktaedrische Koordination) eine Bandlücke sowohl bei  $d^4$  als auch bei  $d^6$  aufweist und die Verbindung mit tetraedrischer Koordination eine bei  $d^{5.5}$  und nicht bei  $d^4$ . Es scheint, daß lokale Kristallfeldvorstellungen keine Gültigkeit haben. Es zeigt sich (der Leser sei hier auf die ausführliche Darstellung in unseren Arbeiten<sup>[43, 45]</sup> verwiesen), daß das lokale Kristallfeld zwar ein guter Ausgangspunkt ist, daß aber weitere delocalisierende Wechselwirkungen (dies sind im betrachteten Abstandsbereich Ligand-Ligand- und Metall-Ligand-, nicht so sehr Metall-Metall-Wechselwirkungen) berücksichtigt werden müssen. Diese Wechselwirkungen im Festkörper verändern die magischen Elektronenzahlen, die nur aufgrund der reinen Metallkoordination erwartet würden.

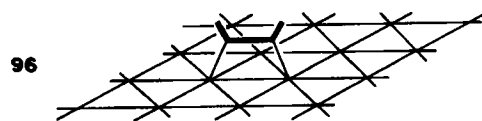
Im vorigen Abschnitt habe ich die Orbitalwechselwirkungen skizziert, die im Festkörper wirksam sind. Es sind

dieselben Wechselwirkungen, die auch Molekülgeometrien und Reaktivitäten entscheidend beeinflussen. Es gibt jedoch ein interessantes neues Merkmal in einigen Festkörperverbindungen: eine durch die Orbitalwechselwirkungen ausgelöste Umstrukturierung der DOS am Fermi-Niveau.

Nehmen wir an, eine der wechselwirkenden Orbitalkomponenten sei lokalisiert und erzeuge deshalb schmale Bänder. Es besteht aber eine Wechselwirkung mit einem Metalluntergitter, das durch eine nennenswerte DOS am Fermi-Niveau charakterisiert ist. Dies ist in 95 schematisch

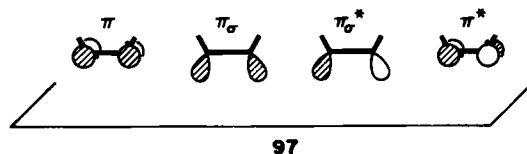


dargestellt. Es ist vielleicht besser, unseren Überlegungen ein wirkliches Beispiel zugrunde zu legen. Betrachten wir ein Acetylen-Molekül, das auf einer Pt(111)-Oberfläche chemisorbiert ist (geringe Bedeckung; 96). Hier sind die



vier  $\pi/\pi^*$ -Niveaus der Acetylen-Schicht die diskreten, schmalen Orbitalbänder und das metallische Band ist das d-Band, das für Pt nahezu vollständig besetzt ist<sup>[46, 47]</sup>.

Die wichtigsten bindenden Zweielektronen-Wechselwirkungen treten zwischen zwei der Acetylen- $\pi$ -Orbitale,  $\pi_\alpha$  und  $\pi_\sigma^*$  (siehe 97) und dem Pt-d-Band auf, denn  $\pi_\alpha$  und

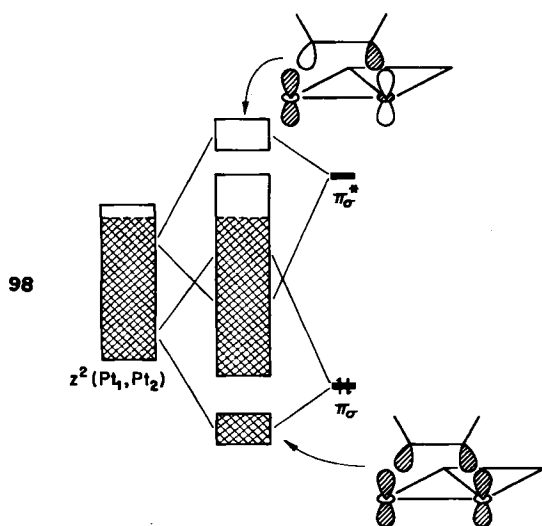


$\pi_\sigma^*$ , die zur Metalloberfläche hin orientiert sind, können mit den Metall-Orbitalen stärker überlappen. Darüber hinaus wechselwirken sie vorzugsweise mit unterschiedlichen Teilen des Bandes, indem sie diejenigen Orbitale der Metalloberfläche auswählen, die eine ähnliche Knotenstruktur wie die Orbitale des Adsorbats haben (siehe 98): In der „parallel-verbrückenden“ Anordnung ist die Wechselwirkung der  $\pi_\sigma$ -Orbitale mit der Unterkante des  $z^2$ -Bandes der Metalloberfläche besser und die der  $\pi_\sigma^*$ -Orbitale mit der Oberkante dieses Bandes.

Beide Wechselwirkungen sind vornehmlich vom Typ ① und ③ (vgl. 81 oder 95), anziehende Zweielektronen- bzw. abstoßende Vierelektronen-Wechselwirkungen. Tatsächlich sind die Konsequenzen für Energie und Bindung etwas kompliziert: Die  $z^2$ - $\pi_\sigma$ -Wechselwirkung wäre destabilisierend, wenn die antibindende Komponente dieser Wechselwirkung unterhalb des Fermi-Niveaus und damit

besetzt bliebe. Tatsache ist aber, daß viele  $z^2$ - $\pi$ -antibindende Zustände über das Fermi-Niveau angehoben werden und somit unbesetzt bleiben. Dies verwandelt eine destabilisierende Vierelektronen- in eine stabilisierende Zweielektronen-Wechselwirkung.

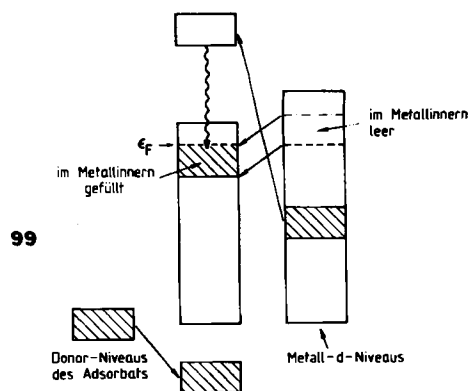
Ein Gegenstück zu dieser Wechselwirkung ist die Wechselwirkung ④ in 95. Normalerweise kümmern wir uns nicht um Nullelektronen-Wechselwirkungen, da sie ohne Elektronen keine Bedeutung haben. Für ein Metall mit einem kontinuierlichen Band von Zuständen fallen jedoch einige dieser Niveaus – es sind wie in 98 angedeutet die bindenden Kombinationen von  $\pi_\sigma^*$  mit der Oberkante des  $z^2$ -Bandes – unter das Fermi-Niveau und werden damit besetzt. Daher tragen auch sie zur Bindung des Adsorbats an die Oberfläche bei.



Es sollte festgehalten werden, daß all diese Wechselwirkungen nicht nur die Metall-Acetylen-Bindung stärken, sondern zugleich die Bindungen im Acetylen-Molekül und im Metall schwächen. Wechselwirkung bedeutet Delokalisierung und das wiederum bedeutet Ladungstransfer. Die Wechselwirkungen ①–④ in 95 „entvölkern“  $\pi_\sigma$  und erhöhen die Besetzung von  $\pi_\sigma^*$ . Beide Vorgänge schwächen die  $\pi$ -Bindung in Acetylen. Das Entfernen von Elektronen von der Unterkante des  $z^2$ -Bandes bringt – ebenso wie eine stärkere Besetzung im oberen Bereich des Bandes – eine Schwächung der Pt-Pt-Bindung mit sich.

Wechselwirkung ⑤, eine Besonderheit des Festkörpers, ist eine Umordnung von Zuständen im Bereich des Fermi-Niveaus als Folge der primären Wechselwirkungen ①–④. Betrachten wir z. B. die Niveaus, die als Folge der Wechselwirkung ③, der Vierelektronen-Abstoßung, über das Fermi-Niveau angehoben werden. Eine mögliche Betrachtungsweise ist folgende: Die Elektronen werden nicht wirklich über das Fermi-Niveau (das in etwa konstant bleibt) angehoben, sondern lediglich am Fermi-Niveau in Niveaus irgendwo im Festkörper verschoben. Schematisch ist dies in 99 dargestellt.

Aber wo ist dieses Irgendwo? Die ankommenden Elektronen stammen hauptsächlich aus Bereichen, die mit der Bindung des Adsorbats nicht direkt zu tun haben. Im vorliegenden Fall können sie aus Niveaus im Inneren des Pt-Festkörpers oder von Pt-Atomen an der Festkörperoberfläche, die nicht an der Bindung zu Acetylen beteiligt sind,



stammen. Ebenso können sie von Pt-Atomen kommen, die Acetylen binden, jedoch aus den Orbitalen, die nicht zur Bindung benutzt werden. Die Metalloberfläche ist zwar ein gutes Reservoir für solche zu verschiebenden Elektronen, doch sind auch diese am Bindungsgeschehen nicht ganz unbeteiligt. Sie gelangen in den oberen Bereich ihres jeweiligen Bandes (vgl. 99) und sind damit Metall-Metall-antibindend. Daher schwächt Wechselwirkung ⑤ die Bindung auf der Oberfläche. Zusammen mit dem bereits erwähnten Ladungstransfer aufgrund der Wechselwirkungen ①–④ ist diese Wechselwirkung Ursache für adsorbatinduzierte Rekonstruktionen der Metalloberfläche.

Ganz allgemein beruht die nicht-dissoziative Chemisorption auf einem empfindlichen Gleichgewicht zwischen attraktiven Oberfläche-Molekül-Wechselwirkungen und den Folgen genau dieser Wechselwirkungen, die die Bindung im Adsorbat und zwischen den Oberflächenatomen schwächen. Dissoziative Chemisorption und Rekonstruktion der Metalloberfläche sind lediglich zwei Extreme ein und derselben Erscheinung.

Ich habe hier ein Beispiel für eine Oberflächenreaktion diskutiert. Eine genauere Analyse der theoretischen Aspekte wird an anderer Stelle gegeben<sup>[48]</sup>. Ich bringe dieses Beispiel, weil ich betonen möchte, daß Oberflächenchemie und -physik nicht isoliert sind, sondern sich mit einem Teil des erstaunlichen Kontinuums der molekularen Bindung beschäftigen. Die Oberflächenforschung, eine Disziplin mit einer aufregenden, explosionsartigen Entwicklung innerhalb des letzten Jahrzehnts, vernachlässigt gelegentlich ihre Verbindung zur Festkörperchemie. Das sollte sie nicht. Festkörperchemiker sollten ihrerseits mehr Gewinn aus den Erkenntnissen der Oberflächenforscher ziehen. Interessanterweise ist die intellektuelle Verbindung zwischen Oberflächenforschung und Molekülchemie nicht geschwächt worden, vielleicht weil ein Bestandteil der Oberflächenforschung, das Adsorbat, ganz offensichtlich ein Molekül ist. Entsprechend hat die Cluster-Oberflächen-Analogie dazu beigetragen, Arbeiten aus der Oberflächenforschung und der Organometallchemie zusammenzubringen.

Unter dem Gesichtspunkt der Orbitalwechselwirkungen passen Oberflächen an sich und Oberflächen, die mit Molekülen wechselwirken, hervorragend in das Dimensionskontinuum von Festkörperchemie und -physik. Es sind zweidimensionale, ausgedehnte Systeme, halb Festkörper, halb Molekül. Die Werkzeuge der Orbitalanalyse lassen sich auf Oberflächen wie auf andere Festkörper anwenden.

Was also ist neu im Festkörper? Mein „Strohmann“-Physiker würde sagen: alles. Dabei würde er an all die faszinierenden Dinge denken, die für ihn von Interesse sind und die ich hier vernachlässigt habe: Supraleitfähigkeit, Ladungs- und Spindichtewellen, „heavy fermions“, Solitonen, nichtlineare optische Phänomene und Ferromagnetismus in all seinen Spielarten. „Nicht viel“ wäre nur eine geringe Übertreibung dessen, was ich in diesem Aufsatz gezeigt habe. Es gibt interessante, neue Konsequenzen der Delokalisierung und der Bildung breiter Bänder, aber selbst diese können in der Sprache der Orbitalwechselwirkungen analysiert werden.

Es würde niemanden überraschen, wenn die Wahrheit irgendwo in der Mitte läge. Es stimmt, daß ich im großen und ganzen die Ursprünge der meisten physikalischen Eigenschaften des Festkörpers ausgelassen habe, besonders bei Phänomenen wie Supraleitfähigkeit und Ferromagnetismus, die gerade an diesen Zustand der Materie gebunden sind. Wollen Chemiker diese Phänomene verstehen, werden sie sehr viel mehr über Festkörperphysik lernen müssen, als ich versucht habe hier zu vermitteln, und sie müssen sie verstehen, wenn sie rationelle Synthesen machen wollen. Ich habe mich hier auf die chemische Vorstellung an sich konzentriert: Der Festkörper ist ein Molekül, sicher – ein sehr großes, aber eben nur ein Molekül. Laßt uns versuchen, aus dem notgedrungen delokalisierten Bild von Bloch-Funktionen den chemischen Kern herauszuschälen: die Bindungen, die Struktur und Reaktivität dieses großen Moleküls bestimmen. Diese Bindungen müssen vorhanden sein.

*Es waren meine Mitarbeiter – Doktoranden, Postdoctoral Fellows und Gastwissenschaftler – die mir Festkörperphysik nahebrachten und die die Algorithmen und Computerprogramme entwickelten, die diese Arbeit ermöglichten. Obwohl ich wie immer die Rechnungen zugunsten der Erklärungen in den Hintergrund gestellt habe, wäre ohne diese Rechnungen wenig Verständnis erreicht worden. Ein früher Beitrag zu unserer Arbeit kam von Chien-Chuen Wan, doch der wirkliche Durchbruch in den Rechnungen und ihrer Interpretation gelang mit den Arbeiten von Myung-Hwan Whangbo, Charles Wilker, Miklos Kertesz, Tim Hughbanks, Sunil Wijeyesekera und Chong Zheng. Ihrem Einfallsreichtum und ihrer Beharrlichkeit verdankt diese Arbeit viel. Einige entscheidende Ideen wurden zu Anfang von Jeremy Burdett geborgt, etwa der Gebrauch eines Satzes spezieller k-Punkte zur Berechnung von Festkörpereigenschaften. Weitere Beiträge kamen von Christian Minot, Jean-Yves Saillard, Dennis Underwood, Georges Trinquier, Santiago Alvarez, Joel Bernstein, Jerome Silvestre, Marja Zonnevylle, Ralph Wheeler, Shen-shu Sung, Wolfgang Tremel, Douglas Keszler und Jing Li.*

*Im Anfangsstadium dieser Arbeiten war eine erneute Zusammenarbeit mit R. B. Woodward, die unserem gemeinsamen Interesse an organischen Leitern entsprungen war, sehr wichtig für mich. Sie wurde tragischerweise durch seinen Tod im Jahre 1979 beendet. Mike Sienko und seine Doktoranden ließen uns freundliche Ermutigung zukommen, indem sie uns die interessanten Strukturen zeigten, an denen sie arbeiteten. Dasselbe tat Thor Rhodin für die Oberflächenforschung. Der Versuch, John Wilkins zu provozieren, war immer lehrreich.*

*In all den Jahren wurde unsere Forschung durch die National Science Foundation gefördert. Ich schulde Bill Cramer und seinen Programmdirektoren Dank für ihre stete Unterstützung. Eine besondere Rolle in der Forschung meiner*

*Gruppe an ausgedehnten Strukturen spielte das Materials Science Center (MSC) der Cornell University, das von der Materials Research Division der National Science Foundation unterstützt wird. Die Aktivitäten des MSC, besonders die interdisziplinären Seminare, die es gefördert hat, aber auch die immer vorhandene Gelegenheit, die Arbeiten in anderen Wissenschaftsbereichen, die mit diesem Gebiet zu tun haben, kennenzulernen, waren für die Entwicklung meiner Arbeit von entscheidender Bedeutung. Meine jüngsten Arbeiten an Oberflächen, die ich im letzten Abschnitt kurz angeschnitten habe, wurden in großzügiger Weise vom Office of Naval Research unterstützt.*

*Ein Grund, warum es in Cornell einfach ist, Wissenschaftsdisziplinen zu verknüpfen, ist die Existenz der Physical Sciences Library, die einen breiten Bereich von Chemie und Physik abdeckt. Ich möchte an dieser Stelle Ellen Thomas und ihren Mitarbeitern für ihren Beitrag danken. Die Zeichnungen, ein kritischer Teil des Unternehmens, unsere Arbeiten vorzustellen, wurden all die Jahre hindurch wunderschön von Jane Jorgensen und Elisabeth Fields ausgeführt. Weiterhin möchte ich meiner Sekretärin Eleanor Stagg für das Schreiben der Manuskripte und ihre Mitarbeit in den vergangenen Jahren danken, sowie Linda Kapitany für das Schreiben des Typoskripts zu diesem Aufsatz.*

*Dieser Bericht entstand, während ich die Tage-Erlander-Gastprofessur des Swedish Science Research Council NFR innehatte. Ich danke Professor Per Siegbahn und den Mitarbeitern am Institut für Theoretische Physik der Universität Stockholm für ihre Gastfreundschaft sowie Ralph Wheeler, Jing Li und Wolfgang Tremel für ihre Hilfe bei den Rechnungen und beim Schreiben des Manuskripts.*

*Viele Kollegen halfen mir durch ihre Kommentare zu diesem Aufsatz – allen voran J. Dunitz (Zürich) und H. G. von Schnering (Stuttgart). Ich danke W. und H. Tremel für die Übersetzung ins Deutsche.*

Eingegangen am 5. März 1987 [A 633]  
Übersetzt von Dr. Wolfgang Tremel, Münster

- [1] a) E. Zintl, G. Woltersdorf, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 41 (1935) 876; E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1; b) W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 319 (1963) 297; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* 1958, 329; c) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; d) H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1, zit. Lit.
- [2] a) J. K. Burdett, *Nature (London)* 279 (1979) 121; b) in A. Navrotsky, M. O'Keeffe (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals*, Academic Press, New York 1981, S. 255; c) *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 34, zit. Lit.
- [3] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1984) 173.
- [4] a) M.-H. Whangbo in J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York 1982, S. 127; b) *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 95, zit. Lit.
- [5] M.-H. Whangbo in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 27.
- [6] Der moderne Klassiker unter den Lehrbüchern der Festkörperphysik ist N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York 1976. Hier drei weitere Einführungen in das Gebiet, die meiner Meinung nach pädagogisch gut aufgebaut und für Chemiker sehr lesbar sind: W. A. Harrison: *Solid State Theory*, Dover, New York 1980; W. A. Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco 1980; S. L. Altman: *Band Theory of Metals*, Pergamon, New York 1970.
- [7] Exzellente Einführungen in dieses Gebiet, stilistisch in der Art dieses Artikels für eine chemische Leserschaft geschrieben, sind [3, 5, 8]; siehe auch M. Kertesz, *Int. Rev. Phys. Chem.* 4 (1985) 125.
- [8] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1985, Kap. 20.
- [9] Übersicht über diese faszinierende Verbindungsklasse: J. R. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 235.
- [10] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, zit. Lit.
- [11] Weitere Informationen zu den Cyanoplatinaten: [4, 5].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Elektronenstruktur von Rutil und verwandten Verbindungen: J. K. Burdett, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* 24 (1985)

- 1741; J. K. Burdett, *ibid.* 24 (1985) 2244; L. F. Mattheis, *Phys. Rev. B: Solid State* 13 (1976) 2433.
- [13] J. B. Goodenough: *Magnetism and the Chemical Bond*, Krieger, New York 1976.
- [14] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833, 2343.
- [15] Hierzu und zur Durchführung von Bandstrukturrechnungen im allgemeinen muß sich ein Chemiker mit der Gruppentheorie im Festkörper vertraut machen. Gute Einführungen: M. Tinkham: *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York 1964; G. Burns, A. M. Glazer: *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York 1978; O. Madelung: *Introduction to Solid State Theory*, Springer, Berlin 1978.
- [16] Diese Übertragung des Begriffs der Überlappungspopulation auf den festen Zustand scheint ganz offensichtlich, doch ich glaube, wir waren die ersten, die diesen Formalismus benutzt haben: a) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3528; b) S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 949; c) M. Kertesz, R. Hoffmann, *ibid.* 3 (1984) 949; c) M. Kertesz, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3453.
- [17] Dies ist das Ergebnis einer Extended-Hückel-Rechnung: J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006. Für quantitativ bessere Rechnungen siehe [35].
- [18] Diese Zeichnung wurde [8] entnommen.
- [19] Originalzitat: H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 161 (1937) 220; für eine Diskussion der Nützlichkeit dieses Theorems zur Ableitung von Molekülgeometrien siehe J. K. Burdett: *Molecular Shapes*, Wiley, New York 1980; *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1959, zit. Lit.; vgl. ebenfalls [3, 5] sowie R. G. Pearson: *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976. Auf ein stereochemisches Problem, übrigens in kondensierter Phase, wurde das Jahn-Teller-Argument erstmals angewendet von J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids* 3 (1957) 20, 318; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 2 (1960) 1; L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature (London)* 179 (1957) 462.
- [20] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*, University Press, Oxford 1972.
- [21] H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 251 (1959) 172.
- [22] Übersicht: M. Kertesz, *Adv. Quantum Chem.* 15 (1982) 161.
- [23] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 171 (1985) 23, zit. Lit.
- [24] Theoretische Analyse dieser Strukturklasse: W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 124; *Inorg. Chem.* 26 (1987) 118; D. A. Keszler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 118.
- [25] F. Hulliger, R. Schmeltzer, D. Schwarzenbach, *J. Solid State Chem.* 21 (1977) 371.
- [26] R. Schmeltzer, D. Schwarzenbach, F. Hulliger, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 463, zit. Lit.
- [27] a) J. K. Burdett, P. Haaland, T. J. McLarnan, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5774; b) J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1079; c) J. K. Burdett, T. J. McLarnan, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5764; P. B. Littlewood, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 11 (1984) 229.
- [28] a) M. C. Zonneville, R. Hoffmann, *Langmuir* 3 (1987), im Druck; b) G. Trinquier, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6696; c) J. Li, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1399.
- [29] a) W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5174, zit. Lit.; b) J. Silvestre, W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Less Common Met.* 116 (1986) 113.
- [30] H. F. Franzen, T. J. Burger, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2268; H. F. Franzen, G. A. Wieggers, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 114.
- [31] Für eine genauere Ausarbeitung siehe [16c, 29].
- [32] W. B. Pearson, *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 278, zit. Lit.
- [33] A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 141.
- [34] a) C. Zheng, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4175; b) *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 292; c) *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3078.
- [35] O. K. Andersen in P. Phariseau, W. M. Temmerman (Hrsg.): *The Electronic Structure of Complex Systems*, Plenum, New York 1984; in F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tossi (Hrsg.): *Highlights of Condensed Matter Physics*, North-Holland, New York 1985.
- [36] J. N. Murrell, M. Randic, D. R. Williams, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 284 (1965) 566; A. Devaquet, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 379; K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 1984; M. Baba, S. Suzuki, T. Takemura, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2078; M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 949; K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236.
- [37] Übersicht: R. Chevrel in S. Foner, B. B. Schwartz (Hrsg.): *Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication and Applications*, Plenum, New York 1981, Kap. 10.
- [38] J.-H. Lin, J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 5.
- [39] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1150.
- [40] Siehe auch O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, *Phys. Rev. B: Solid State* 17 (1977) 1760; H. Nohl, W. Klose, O. K. Andersen in Ø. Fisher, M. B. Maple (Hrsg.): *Superconductivity in Ternary Compounds*, Springer, Berlin 1981, Kap. 6; D. W. Bullett, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 178.
- [41] Vgl. [34c], zit. Lit.
- [42] K. Wade, *Chem. Commun.* 1971, 792; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 559; *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London 1971; D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* 236 (1972) 99.
- [43] Für weitere Zitate siehe S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3287.
- [44] W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52.
- [45] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4108.
- [46] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Langmuir* 1 (1985) 621.
- [47] Die allgemeinen Prinzipien, die den Orbitalwechselwirkungen bei der Chemisorption zugrunde liegen, wurden auch in unserer Arbeit über C-H- und H-H-Aktivierung analysiert [17].
- [48] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.*, im Druck.