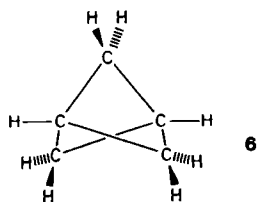


Ebenso wie in **1** liegt in **2** das formal bindende σ -MO der zentralen Bindung (HOMO) energetisch höher (allerdings um nur 0.02 Hartree) als die formal antibindenden, entarteten π^* -MOs. Letztere werden durch die Wechselwirkung mit den drei peripheren Siliciumatomen stabilisiert. Es handelt sich dabei um „ σ -überbrückte π -Wechselwirkungen“, wie sie von Jackson, Allen et al.^[3] beschrieben wurden. Die Bedeutung solcher Wechselwirkungen wurde allerdings bei anderen Untersuchungen der Bindung in **1** angezweifelt^[4].

Bereits beim Vergleich von **3** mit **4**^[5] haben wir darauf hingewiesen, daß das unterschiedliche Verhalten der entsprechenden polycyclischen Kohlenstoff- und Silicium-Ringsysteme auf die Unterschiede in den Spannungen zurückgeführt werden kann. Während Systeme mit Silicium-Dreiringen stärker gespannt sind als ihre Kohlenstoffanaloge, gilt für Vierringe das umgekehrte^[5]. Bei der Ringöffnung **3** \rightarrow **4** werden die Dreiringe zu Vierringen, und die Ringspannung nimmt daher stärker ab als bei den entsprechenden carbocyclischen Systemen. Deshalb bevorzugt Bicyclobutan eine geschlossene Struktur ähnlich der von **3**. Dieselbe Situation wiederholt sich in **2** mit seinen Vierringen und einem SiSi₂Si₃-Bindungswinkel von etwa 100°. Eine Geometrie mit einem kurzen SiSi₃-Abstand, für die wir kein Energieminimum finden konnten, wäre wegen der Existenz von drei Silicium-Dreiringen energiereicher (Tabelle 2).

Trotz des im Singulettzustand vorhandenen Diradikal-Charakters, der sich an den Brückenkopf-Si-Atomen zeigt, und der schwachen SiSi₃-Bindung ist die Spannungsenergie in **2** vergleichsweise niedrig (62.2 kcal mol⁻¹ nach einer Pseudopotential-MC-SCF-21G*-Rechnung)^[10-12], vor allem wenn man sie mit der Spannungsenergie von [1.1.1]Propellan **1** (102 kcal mol⁻¹) vergleicht^[2a,c]. Diesen Unterschied findet man auch zwischen den Ringspannungsenergien von Bicyclo[1.1.1]pentan **6** (67 kcal mol⁻¹)^[2c] und Bicyclo[1.1.1]pentasilan **5** (37 kcal mol⁻¹)



mit 3-21G*)^[3b,11]. Während der Abstand der Brückenkopf-atome in **6** (1.88 Å) viel größer ist als der in **1** (1.60 Å)^[2,3], unterscheiden sich die entsprechenden Abstände in **2** (ca. 2.73 Å) und **5** (2.92 Å)^[13] nicht so deutlich, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß Si-Si-Bindungen durchweg länger sind.

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Spannungsenergie, die für **2** vorhergesagt wird, und der beachtlichen experimentellen Erfolge bei den Synthesen von **1** und **3**^[6b] sowie von zahlreichen kleinen Silicium-Ringsystemen, sollte die Synthese geeigneter Derivate von **4** eine Herausforderung für die Experimentatoren sein. Im großen und ganzen ähnlich sind die Schlüsse, die Allen et al.^[3b] und Nagase et al.^[10] aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen solcher Systeme gezogen haben.

Eingegangen am 31. Juli 1987 [Z 2385]

[1] a) Umfassende Untersuchung der Bindung in Kohlenwasserstoffen: K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 985; b) andere Bindungsanalysen von **1**: W. Stohrer, R. Hoffmann, *ibid.* 94 (1972) 779; M. D. Newton, J. M. Schulman, *ibid.* 94 (1972) 773; N. D.

Epitotis, *ibid.* 106 (1984) 3170; P. Politzer, K. Jayasuriya, *J. Mol. Struct.* 135 (1986) 245; R. P. Messmer, P. A. Schultz, *ibid.* 108 (1984) 7407, zit. Lit. 2-4.

- [2] a) K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* 17 (1985) 379, zit. Lit.; b) *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1227; c) *Angew. Chem.* 98 (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 312.
- [3] a) J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 591; b) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, unveröffentlicht.
- [4] a) A. B. Pierini, H. F. Reale, J. Medrano, *J. Mol. Struct.* 148 (1986) 109; b) D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4133.
- [5] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364, zit. Lit.
- [6] a) Eine theoretische Untersuchung von **3** (aber nicht **4**) beschreiben S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2564; b) die Röntgenbeugungsdaten eines Derivats von **3** findet man bei R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79; c) eine theoretische Untersuchung von **4** (aber nicht **3**) beschreiben T. Dabisch, W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896.
- [7] Die Standard-HF-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 82 durchgeführt: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986. Zitate zu den durchgeführten MC-SCF-Rechnungen sind in [5] enthalten.
- [8] Die MC-SCF-Wellenfunktion für **4** zeigt eine ganz ähnliche Zusammensetzung, $\psi_{MC} = 0.95 \psi_b - 0.30 \psi_a$ [5]. ψ_b (ψ_a) ist die Konfiguration, in der das bindende (antibindende) σ -MO der Si1-Si3-Brücke doppelt besetzt ist.
- [9] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736; A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *ibid.* 83 (1985) 735. Diese Bindungsordnungen hängen natürlich etwas vom verwendeten Basissatz ab (die 3-21G*-Bindungsordnungen für **2** lauten: SiSi₃=0.245, SiSi₂=0.834) und sollten nur relativ zueinander interpretiert werden; die Absolutwerte dieser Zahlen haben kaum eine Bedeutung.
- [10] S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* 6 (1987) 2456, geben eine Spannungsenergie von 69 kcal mol⁻¹ für **2** an (SCF-6-31G*-Rechnung). Diese Autoren betrachten die negativen Partialladungen an den Brückenkopf-Siliciumatomen als Besonderheit von **2**. Allerdings handelt es sich dabei um ein allgemeines Merkmal, das immer dann auftritt, wenn Silicium von mehreren SiH₃- oder SiH₂-Gruppen umgeben ist. Beispielsweise lauten die mit 3-21G berechneten natürlichen Ladungen [9] an den zentralen Si-Atomen wie folgt: -0.106 in **2** (-0.163 mit 3-21G*), aber -0.378 in Si(SiH₃)₄, +0.019 in **5**, +0.028 in **3**, +0.072 in **4** und +0.019 in HSi(SiH₃)₃. In allen diesen Molekülen haben Siliciumatome in SiH₂-Gruppen Ladungen von +0.34 \pm 0.1 und in SiH₃-Gruppen Ladungen von +0.55 \pm 0.02.
- [11] In [3b] werden 71.3 und 37.4 kcal mol⁻¹ für **2** bzw. **5** angegeben. Diese Ergebnisse wurden mit einer Pseudopotential-SCF-31G*(spd)-Rechnung erhalten. Unsere Pseudopotential-SCF-21G*-Rechnung ergab für **2** einen Wert von 72.4 kcal mol⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Allen sowie mit dem Wert von Nagase (SCF 69 kcal mol⁻¹) [10]. Darüber hinaus haben wir die Ringspannungsenergie mit einer „Zwei-Konfigurationen(σ^2, σ^{*2})-pro-Si-Si-Bindung“-Wellenfunktion berechnet und somit eine Elektronenkorrelations-Korrektur gewonnen. Die Erniedrigung der Gesamtenergie beträgt für eine normale SiSi-Bindung 4.7 kcal mol⁻¹, während die diradikalische zentrale SiSi-Bindung in **2** um 14.9 kcal mol⁻¹ stabilisiert wird. Demnach werden die Ringspannungsenergien in **2** und auch in **4** durch SCF-Rechnungen um mehr als 10 kcal mol⁻¹ überschätzt.
- [12] Allen Berechnungen von Spannungsenergien liegen die üblichen homodesmotischen Gleichungen zugrunde [3b, 5, 10].
- [13] Die erstmalige Synthese eines Derivats von **5** wurde kürzlich von S. Masamune et al. beschrieben (*Fifth Int. Symp. Organosilicon Chem.*, St. Louis, MO, USA, Juni 1987).

Ein neuer Mechanismus für Supraleitung in Oxidkeramiken**

Von Michael J. S. Dewar*

Die Entdeckung der neuen Hochtemperatursupraleiter^[1,2] hat größte Aufmerksamkeit erregt, nicht nur wegen möglicher praktischer Anwendungen, sondern auch, weil die Supraleitung in diesen Verbindungen nicht ohne weiteres mit dem konventionellen Bardeen-Cooper-Schrieffer

[*] Prof. Dr. M. J. S. Dewar
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research und von der Robert A. Welch Foundation gefördert.

fer(BCS)-Mechanismus erklärt werden kann^[3]. Hier wird ein radikal anderer Mechanismus vorgeschlagen, der auf Elektron-Hopping zwischen Metallatomen in unterschiedlichen Valenzzuständen, gesteuert durch zwei kooperative Gitterschwingungen, beruht. Andere Interpretationen sind eher Varianten der BCS-Theorie und basieren auf der konventionellen Bändertheorie der Festkörper und der Elektron-Phonon-Kopplung. Der Mechanismus, der hier vorgeschlagen wird, postuliert eine starke Kopplung zwischen Paaren von Gitterschwingungen und Elektron-Hopping, die zum Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung führt auf eine Art, die an den Jahn-Teller-Effekt erinnert. Daß Elektron-Hopping in diesen neuen Materialien eine Rolle spielt, wurde auch von anderen erkannt^[4,5].

Die Grundidee soll an Yttrium-Barium-Kupferoxid (YBCO) illustriert werden: Die Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entspricht einer Situation, in der ein Drittel Cu^{III} - und zwei Drittel Cu^{II} -Zentren vorliegen. YBCO hat einen schichtartigen Aufbau^[2,4]. Zwei Lagen (A) bestehen aus Netzen quadratisch koordinierter Cu-Atome, die über O-Atome verknüpft sind, während die dritte (B) parallele, linear verknüpfte CuO_2 -Einheiten enthält. Die Schichten A sind durch Y-Ionen voneinander getrennt und die A- und B-Schichten durch Ba-Ionen. Nach Zusammensetzung und Kristallsymmetrie sind entweder die Cu-Atome in den A-Schichten zweiwertig und in den B-Schichten dreiwertig, oder die Cu-Atome in den A-Schichten sind in einem gemischavalenten Zustand, d.h. eine Hälfte ist Cu^{II} und die andere Cu^{III} , während in der B-Schicht Cu^{II} vorliegt. Wir gehen vom zweiten Fall aus. Jedes Cu-Atom ist näherungsweise quadratisch-planar von vier O-Atomen umgeben, mit größeren Abständen zu Cu- oder O-Atomen über und unter den Zentren der Quadrate. Dies ist die Koordinationsgeometrie, die für Cu^{II} und Cu^{III} erwartet wird: Die $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitale (AOs) sind doppelt besetzt, während das $d_{x^2-y^2}$ -AO einfach besetzt (Cu^{II}) oder leer ist (Cu^{III}).

Betrachten wir eine lineare Anordnung $(-\text{Cu}-\text{O}-)_n$ von CuO -Einheiten, die sich entlang der x -Richtung in einer A-Schicht erstrecken, und nehmen wir an, daß abwechselnd Cu^{II} - und Cu^{III} -Zentren vorliegen (Abb. 1), was wegen der höheren Coulomb-Abstoßung zwischen den Cu^{III} -Ionen plausibel ist. In Situationen dieser Art wird üblicherweise die Unterscheidung zwischen verschiedenen Valenzzuständen durch Resonanz aufgehoben. Hier jedoch unterscheiden sich die beiden Zustände strukturell, denn die Cu-O-Bindungen sind kürzer für Cu^{III} als für Cu^{II} , und die Kopplung zwischen den Cu-Atomen ist klein. Die Annahme einer Verzerrung vom Peierls-Typ ist deshalb sinnvoll, was zu einer Lokalisierung führt (Abb. 1a).

Bei einer antisymmetrischen Gitterschwingung (ν_1) (volle Pfeile in Abb. 1a) schrumpfen die entsprechenden Cu^{II} -O-Bindungen, und die Cu^{III} -O-Bindungen werden gedehnt. Ist die Amplitude ausreichend, um die (mittleren) Bindungslängen an den Cu-Atomen umzukehren, findet Elektronentransfer statt und damit ein Austausch von Cu^{II} und Cu^{III} (verbunden mit entsprechenden CuO-Bindungslängenänderungen, siehe Abb. 1b). Der gesamte Elektronentransfer geht in die gleiche Richtung und führt somit zu einem Nettotransfer negativer Ladung. Ist die Amplitude der zugehörigen Nullpunktschwingung groß genug, geschieht die Ladungsübertragung spontan ohne externe Anregung. Jeder halbe Cyclus der Schwingung führt zu einer ähnlichen Ladungsübertragung zwischen benachbarten Cu-Atomen.

Die Richtung der Ladungsübertragung ist jedoch zufällig, da zu dem Zeitpunkt, an dem alle CuO-Abstände gleich sind, die Cu-Atome äquivalent sind. Die Richtung eines Elektronentransfers hängt nicht von der des vorher-

gehenden ab, noch ist die Übertragung in verschiedenen Teilen korreliert. Erst ein elektrisches Feld führt zu einem Elektronenfluß. Gerichteter Transfer bedingt eine Verringerung der Unordnung und damit auch der Entropie. Dieser Mechanismus, der dem von Simon^[3] vorgeschlagenen ähnelt, liefert eine Erklärung der Leitfähigkeit, jedoch nicht der Supraleitung.

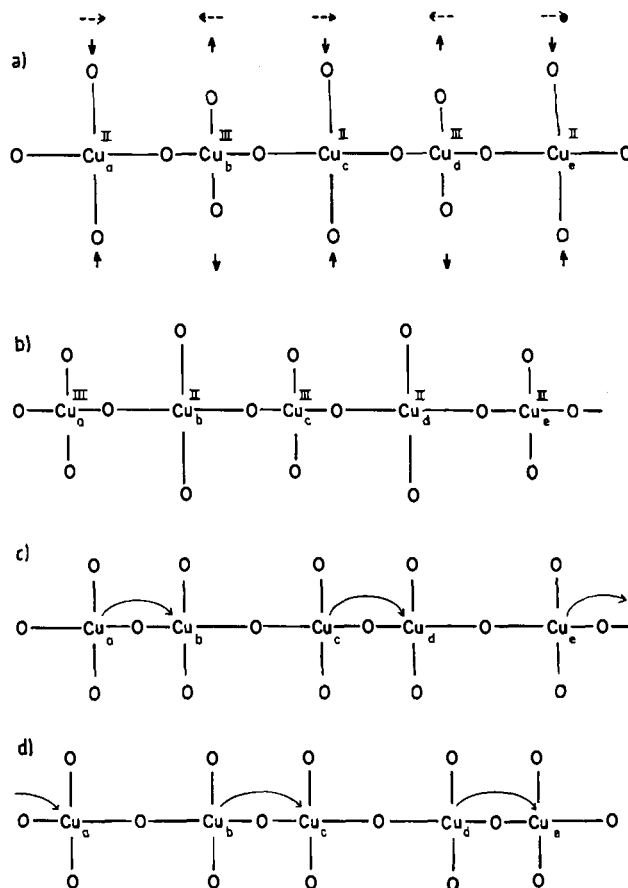


Abb. 1. Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für Supraleitung am Beispiel einer Kupferoxid-Kette. Die Unterschiede zwischen den CuO-Bindungslängen sind betont.

Die zweite Schwingung (ν_2 , unterbrochene Pfeile in Abb. 1a) führt zu einem alternierenden Anwachsen und Verkürzen des Abstandes zwischen Paaren benachbarter Cu-Atome. Sind die Abstände gerade dann verschieden lang, wenn ν_1 die Cu-Atome gleichwertig werden läßt, wird der Elektronentransfer bevorzugt zwischen Cu_2 -Paaren mit geringem Abstand stattfinden (Pfeile in Abb. 1c). Wenn die beiden Schwingungen ν_1 und ν_2 gleiche Frequenz haben, werden die Cu-Cu-Abstände beim nächsten Elektronentransfer umgekehrt sein, wodurch dieser die gleiche Richtung bekommt wie der vorhergehende (Abb. 1d). Das Zusammenspiel beider Schwingungen führt zu einem kontinuierlichen Elektronenfluß, solange die Schwingungen synchronisiert bleiben. Die Erzeugung eines Stromflusses erfordert Energie, um sowohl die Entropieabnahme als Folge der Synchronisation der Schwingungen zu kompensieren, als auch das zugehörige Magnetfeld aufzubauen. Nach einer Anfangsenergiezufuhr sollte der Strom dann aber verlustfrei fließen.

Betrachten wir nun eine A-Schicht in YBCO, in der abwechselnd Cu^{II} und Cu^{III} vorliegt (siehe Abb. 2). Die Gitterschwingung ν_1 (vertikale Pfeile in Abb. 2) führt zu einer

Oszillation der Ladung zwischen benachbarten Cu-Atomen in x -Richtung. Daß der Elektronentransfer dann in nur eine Richtung stattfindet, wird durch die Gitterschwingung v_2 (horizontale Pfeile in Abb. 2) bewirkt. Wenn die Schwingungen ähnliche Frequenz haben und ihre Phasenbeziehung richtig ist, dann hat die Ladungsübertragung bei jeder Schwingung für alle x -(CuO) $_n$ -Anordnungen im Kristall die gleiche Richtung. Sind die Schwingungen einmal synchronisiert, kann der Strom ohne weiteren Anstoß fließen, Supraleitung ist erklärt.

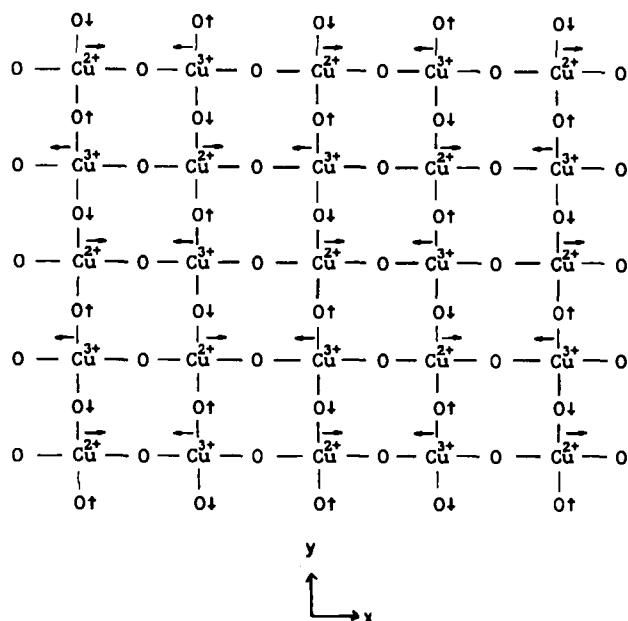


Abb. 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Supraleitung in einer A-Schicht von YBCO (siehe Text).

Die Parallelen zum Jahn-Teller-Effekt sind augenfällig. In beiden Fällen führt eine Gitterschwingung zu einer großen Änderung der elektronischen Wellenfunktion, und die Born-Oppenheimer-Näherung ist nicht mehr anwendbar. Auch kann keine der beiden Schwingungen allein auf „klassische“ Weise behandelt werden, da dies eine Trennung von elektronischen und nuclearen Variablen in den zugehörigen Wellenfunktionen voraussetzt. Der hier beschriebene Leitungsmechanismus kann deshalb mit der konventionellen Bandtheorie nicht behandelt werden. Die Bewegungen von Elektronen und Atomkernen sind aber im supraleitenden Zustand stark gekoppelt. Damit der vorgeschlagene Mechanismus funktioniert, müssen v_1 und v_2 exakt synchronisiert sein. Da beide Schwingungen ähnlich sind, würde man in einem klassischen Modell ähnliche, aber nicht gleiche Frequenzen erwarten. Die starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung sollte die Schwingungen zur Resonanz bringen. Es sei nochmals betont, daß keine Energie nötig ist, um die Resonanz aufrechtzuerhalten, sondern lediglich um diesen Zustand zu erreichen.

Bei diesem Mechanismus der Supraleitung ist nur die Bewegung einzelner Elektronen entlang linearer CuO-Anordnungen entscheidend. Es ist möglich, daß in YBCO Elektronen benachbarter A-Schichten gekoppelt sind und der Elektronentransfer paarweise stattfindet (Elektronenpaar-Hopping). Darin scheint jedoch kein besonderer Vorteil zu liegen, weil für den Mechanismus entscheidend ist, daß sich alle Elektronen im gesamten Kristall „konzertiert“ bewegen. Selbst wenn Elektronenpaare beteiligt sein sollten, wären diese nicht mit den Cooper-Paaren der BCS-Theorie vergleichbar.

Im hier vorgeschlagenen Mechanismus der Supraleitung kann diese nur unterbrochen werden, wenn die Phasenbeziehung zwischen v_1 und v_2 durch andere Gitterschwingungen zerstört wird. Kann dies durch andere Nullpunktschwingungen bewirkt werden, ist das Material kein Supraleiter. Bei Supraleitern muß es Schwingungsmoden höherer Frequenz geben, deren Wellenlängen kurzwelligen Schwingungen, die an der Supraleitung beteiligt sind (siehe Abb. 2) ähneln. Damit sind auch die Anregungsenergien sehr hoch (Frequenzen an der oberen Kante des 0K-Phononenbandes), und entsprechend hoch ist die Temperatur, die zur Anregung benötigt wird. Die hohe Sprungtemperatur von YBCO, die mit der BCS-Theorie nur unzureichend erklärt werden kann, kann mit dem hier präsentierten Mechanismus unmittelbar verstanden werden. Selbst Supraleitung oberhalb 90 K würde ins Bild passen. Die Sprungtemperatur hängt nicht nur von der Energie der störenden Schwingungsmoden ab, sondern auch davon, wie leicht v_1 und v_2 entkoppelt werden können. Dies sollte von den Frequenzen im nichtgekoppelten Zustand abhängen. Auch die bemerkenswerte Unempfindlichkeit von YBCO gegenüber Magnetfeldern läßt sich verstehen: Da ein Magnetfeld die Schwingungsfrequenzen eines Kristalls nicht merklich ändert, ist der Einfluß auf die Supraleitung nur gering. Oberhalb der kritischen Temperatur, wenn die Elektron-Zwei-Phononen-Wechselwirkung unterbrochen ist, zeigen diese Materialien kein ungewöhnliches Verhalten. YBCO ist bei höheren Temperaturen ein schlechtes Metall.

Unverstanden und mit der BCS-Theorie nicht erklärbar ist bei YBCO auch die Unempfindlichkeit der Sprungtemperatur gegenüber $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenaustausch. Beim hier präsentierten Mechanismus ist dieser Befund nicht überraschend, da der $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austausch die kritischen Schwingungsfrequenzen in vergleichbarem Ausmaß ändert. Um Supraleitung zu ermöglichen, müssen die Frequenzen nur ähnlich sein, die absoluten Werte sind unbedeutend.

Die Anwendbarkeit des hier vorgestellten Mechanismus ist nicht auf Kuperverbindungen beschränkt. Im Kristall muß lediglich eine lineare Anordnung von Metallatomen in zwei Valenzstufen existieren, so daß ein Zusammenspiel von zwei Gitterschwingungen zu Leitung durch gerichtetes Elektron-Hopping führt. Bei den Bismutoxid-Supraleitern^[6] könnte – unter Beteiligung von Bi^{III} - und Bi^{V} -Zentren – ein analoger Mechanismus wirksam sein (vgl. ^[5]). Es ist auch nicht unbedingt notwendig, daß die Valenzzustände alternieren; der Mechanismus funktioniert noch, wenn z. B. in YBCO nur jedes dritte Cu-Atom in jeder A-Schicht Cu^{III} wäre. Die Wellenlänge der beiden relevanten Schwingungen im Kristall wären dann jedoch eineinhalbmal größer und die Energien zur Anregung der Störschwingungen entsprechend niedriger. YBCO-Materialien der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x > 0$) sind zwar noch supraleitend, doch sinkt die Sprungtemperatur mit zunehmendem x .

Zum Schluß ein Vorschlag, wie der von mir präsentierte Mechanismus experimentell geprüft werden könnte: Da die Sprungtemperatur durch die Anregung spezifischer Störschwingungen festgelegt ist, könnte die Supraleitung durch Einstrahlung geeigneter Frequenz unterhalb der Sprungtemperatur (IR-Laser) unterbrochen werden.

Eingegangen am 20. August,
veränderte Fassung am 25. September 1987 [Z 2407]

- [1] K. A. Müller, J. G. Bednorz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 4678.
[2] C. W. Chu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 4681.

- [3] W. Buckel: *Supraleitung. Grundlagen und Anwendung*. Physik Verlag, Weinheim 1977.
- [4] H. Steinfink, J. S. Swinnea, Z. T. Sui, H. M. Hsu, J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3348.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
- [6] A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 27.

Supraleitung – eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung im Festkörper läßt ihr Auftreten verstehen**

Von Werner Urland*

Bei der chemischen Bindung im Festkörper unterscheidet man zwischen Ionen-, Atom- und Metallbindung. Verbindungen werden nach diesen Bindungen und deren Übergänge eingeteilt^[1], wobei eine triangulare Auftragung entsprechend den Phasendiagrammen ternärer Systeme zweckmäßig ist^[2]. Hier wird eine neue Klassifizierung der chemischen Bindung im Festkörper vorgestellt, die das Auftreten von Supraleitung^[3] verstehen läßt. Die Überlegenheit der neuen Klassifizierung, die sich *nicht* an das Periodensystem anlehnt, drückt sich noch darin aus, daß auch zwischenmolekulare Bindungen und neben den elektrischen auch die magnetischen Eigenschaften der Festkörper berücksichtigt werden. Die vorgestellte Klassifizierung ist eine konsequente Weiterentwicklung der Vorstellungen von Anderson^[4] und Woolley^[5].

Die Bindungsenergie und damit die chemische Bindung im Festkörper wird im wesentlichen durch Delokalisation, Korrelation und Lokalisation von s-, p- und d-Elektronen mit den jeweiligen Energiebeiträgen E_{Del} , E_{Kor} und E_{Lok} bestimmt.

E_{Del} bedeutet die Summe der Energien der Elektronen, die sich mit einem bestimmten Impuls $(h/2\pi)k$ bewegen (itinerante Elektronen mit der Energie $E(k)$) und ergibt sich theoretisch als Einelektronen-Problem nach der Bändertheorie. Die Breite des zugehörigen nicht vollständig besetzten Bandes kann als Maß für die Größe von E_{Del} angesehen werden und nimmt mit der Stärke der Überlappung der Orbitale der einzelnen Atome zu. Bei freien Elektronen ist E_{Del} gleich der kinetischen Energie der Elektronen.

E_{Kor} ist die Energie für die spinabhängige Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Sie trägt der Tatsache Rechnung, daß sich die gleichgeladenen Elektronen aus dem Wege gehen und führt nach der ersten Hundtschen Regel bei Atomen oder isolierten Ionen zur „high spin“-Anordnung und damit zu Paramagnetismus. Die theoretische Behandlung des Paramagnetismus erfolgt nach verschiedenen Versionen des Formalismus der Ligandenfeldtheorie, z. B. nach dem Angular-Overlap-Modell^[6,7]. E_{Kor} führt bei Festkörperverbindungen mit mehr oder minder starker Überlappung von Atomorbitalen – beginnende Delokalisation und damit Zunahme des Verhältnisses $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ – zur magnetischen Wechselwirkung und dem Auftreten kooperativer magnetischer Phänomene, z. B. Antiferromagnetismus, Ferromagnetismus oder auch Spindichtewellen. Der Antiferromagnetismus läßt sich dabei nach dem Formalismus des Superaustauschs beschreiben, der mit $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$ anwächst^[4]. Eine starke Zunahme der Überlappung der Atomorbitale (starker Anstieg von $E_{\text{Del}}/E_{\text{Kor}}$) ist schließlich

mit einem so großen Gewinn an kinetischer Energie der Elektronen verbunden, daß die Abstoßungsenergie der sich näher kommenden Elektronen überwunden wird und es zu einer völligen Delokalisierung kommt.

E_{Lok} bedeutet die Elektron-Phonon-Wechselwirkungsenergie (vibronische Kopplungsenergie). Ist sie größer als E_{Del} , so kommt es zu einer Lokalisation der Elektronen, wobei aus den delokalisierten (itineranten) Elektronen Elektronenpaare mit antiparallelem Spin werden. Stellt man sich hypothetisches Wasserstoffmetall mit einem halbgefüllten 1s-Band vor, so kommt es bei starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer Peierls-Verzerrung unter Bildung von $\text{H}\uparrow\downarrow\text{H}$ -Molekülen, die durch zwischenmolekulare Bindung zusammengehalten werden^[8]. (Die Peierls-Verzerrung entspricht der bekannten Jahn-Teller-Verzerrung in der Komplexchemie.) Die aufgrund der Peierls-Verzerrung gebildeten Elektronenpaare sind die Elektronenpaare der kovalenten Bindung in der Molekülchemie. Bei Berücksichtigung der Peierls-Instabilität lassen sich Bindung und Struktur von Elementen und Verbindungen verstehen, wie beispielsweise P (schwarz), As, Sb, Bi, β -Sn, C (Diamant), NaCl und $(\text{SN})_x$ ^[8,9]. Neben der an H_2 gezeigten Lokalisierung eines Elektronenpaares infolge einer Dimerisierung aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung ist auch eine Lokalisierung infolge einer inneren Disproportionierung bei linearen Metall-Anion-Metall-Baugruppen möglich, die zu gemischtvalenten Verbindungen führt, wie beispielsweise $(\text{Ag}^+\text{Ag}^{III})\text{O}_2$ ^[10,11], $\text{Ba}_2(\text{Bi}^{III}\text{Bi}^V)\text{O}_6$ ^[12] oder $\text{Cs}_2(\text{Au}^+\text{Au}^{III})\text{Cl}_6$ ^[13].

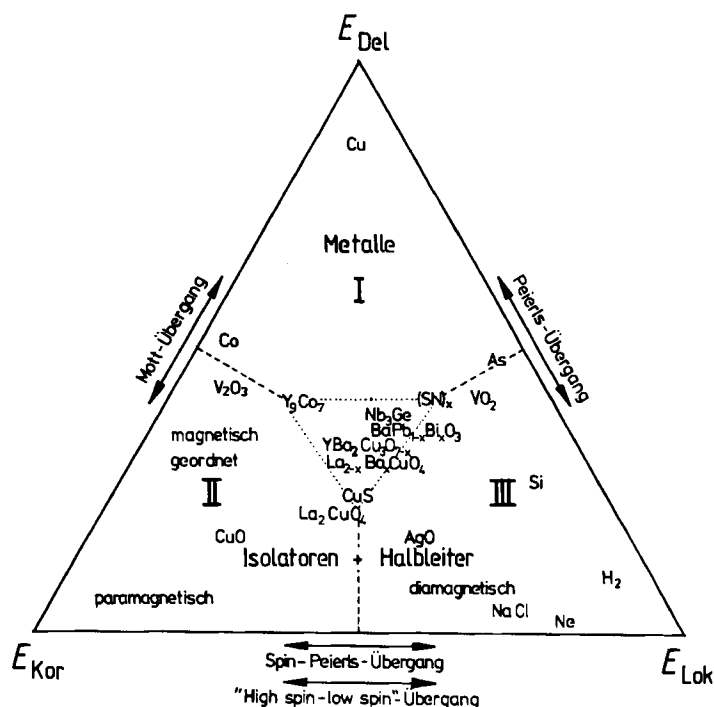


Abb. 1. „Phasendiagramm der chemischen Bindung im Festkörper“ zum Verständnis des Auftretens von Supraleitung. (Ungefähre Werte für x in den Formeln sind im Text angegeben.)

Die chemische Bindung im Festkörper wird nun neu nach den Energien E_{Del} , E_{Kor} und E_{Lok} und deren Übergängen klassifiziert. Die Einteilung läßt sich wieder in Form eines gleichseitigen Dreiecks darstellen, wobei die drei Energien die Ecken bilden (vgl. Abb. 1). In dieses „Phasendiagramm“ lassen sich nun feste Elemente und Verbindungen (bei Atmosphärendruck) entsprechend der

[*] Prof. Dr. W. Urland
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.