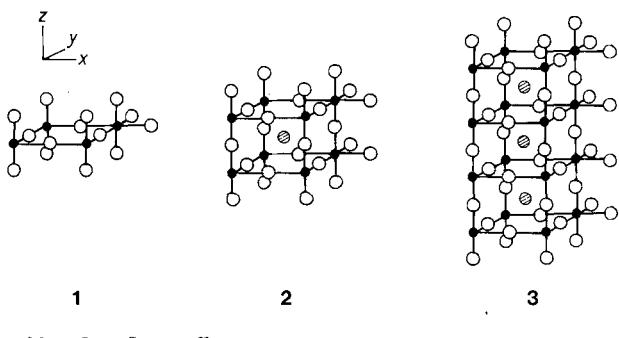


- [8] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1403.  
[9] S. Garcia Blanco, M. P. Gómez Sal, S. Martinez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1572.  
[10] F. Bottomley, G. O. Egharevba, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4353.  
[11] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982.

## Aurivillius-Phasen, eine neue Klasse von Metallocid-Supraleitern?\*\*

Von Kyeong Ae Yee, Thomas A. Albright\*, Dongwoon Jung und Myung-Hwan Whangbo\*

Eine Reihe von  $AB_{n-1}M_nO_{3n+1}$ -Phasen enthalten übereinander geschichtete  $M_nO_{3n+1}$ -Blöcke mit Perowskit-Struktur; M ist dabei typischerweise ein Übergangsmetall (z. B. Ti, Nb, Ta, Cr, W, Fe), B ist ein elektropositives Element (z. B. Na, K, Ca, Sr, Ba, Gd, La, Y, Pr, Sn, Pb, Bi), und n ist die Anzahl der  $MO_2$ -Schichten je Perowskit-Block<sup>[1-3]</sup>. **1**, **2** und **3** sind Perowskit-Block-Modelle für n = 1, 2 bzw. 4.



● M, ○ B, □ Sauerstoff

Die meisten Aurivillius-Phasen, bei denen die Komponente A aus  $Bi_2O_2$ -Schichten besteht, welche die Perowskit-Blöcke mit  $n \leq 5$  voneinander trennen, sind ferroelektrisch. Daneben ist eine ähnliche Klasse von  $AB_{n-1}M_nO_{3n+1}$ -Verbindungen mit A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, oder  $NR_4$  (R = Alkyl) mit n bis zu 7 bekannt<sup>[4]</sup>. Von Schnerring et al. wiesen bereits darauf hin<sup>[5b]</sup>, daß die Kristallstruktur der Aurivillius-Phasen und der neuen Hochtemperatur-Supraleiter vom Bi-Ca-Sr-Cu-O- und vom Tl-Ca-Ba-Cu-O-Typ einander verblüffend ähnlich sind<sup>[5]</sup>. Das Metallatom in den bekannten Aurivillius-Phasen hat allerdings die Elektronenkonfiguration  $d^0$ , während Kupfer in den Kupferoxid-Supraleitern  $d^9$ -konfiguriert ist. Auf der Basis von Berechnungen der Bandstruktur von **1-3** mit der „tight-binding“-Methode<sup>[6-8]</sup> können wir zeigen, daß die elektronische Struktur von Aurivillius-Phasen mit übereinander geschich-

[\*] Prof. Dr. T. A. Albright, K. A. Yee  
Department of Chemistry, University of Houston  
Houston, TX 77204-5641 (USA)

Prof. Dr. M.-H. Whangbo, D. Jung  
Department of Chemistry, North Carolina State University  
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society, dem Texas Center for Superconductivity an der University of Houston (prime grant MDA 972-88-G-0002 von der Defense Advanced Research Projects Agency sowie dem Staat Texas) und der NSF durch eine großzügige Zuteilung von Rechenzeit am Supercomputercenter in Pittsburgh (T.A.A.) sowie durch DOE, Office of Basic Sciences, Division of Materials Sciences (grant DE-FG05-86ER45259, M.-H.W.) gefördert.

teten Perowskit-Blöcken, die annähernd  $d^3$ -konfigurierte Metallatome enthalten, mit der der Cu-O-Supraleiter bemerkenswerte Ähnlichkeiten aufweist. Diese Aurivillius-Phasen könnten folglich eine neue Klasse von Supraleitern bilden.

In Abbildung 1 a sind die Dispersions-Relationen der Bänder des  $t_{2g}$ -Blocks für die  $TiO_4$ -Schicht in **1** dargestellt. Die

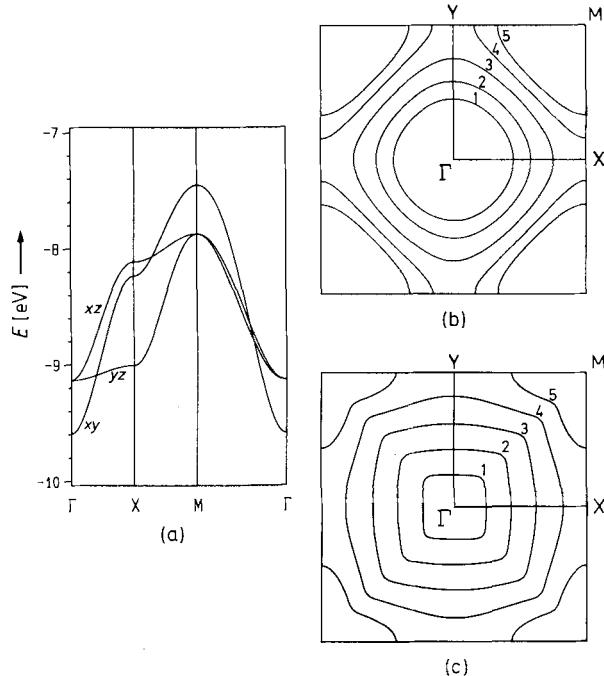
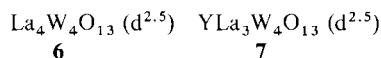
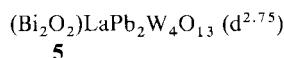
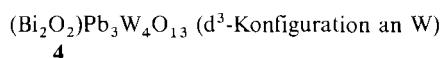


Abb. 1. (a) Dispersions-Relationen der Bänder des  $t_{2g}$ -Blocks, berechnet für die  $TiO_4$ -Schicht in **1**, mit  $\Gamma = (0,0)$ ,  $X = (a^*/2,0)$  und  $M = (a^*/2,b^*/2)$ . – Fermi-Oberfläche des xy-Bands (b) und des xz-Bands (c), berechnet für die Elektronenkonfigurationen  $d^x$  ( $x = 1-5$ ) am Metall M; die Zahlen 1–5 entsprechen hierbei den Konfigurationen  $d^1-d^5$ .

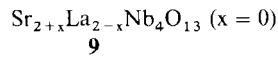
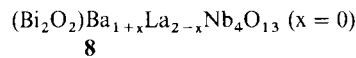
Dispersionscharakteristik und das Profil der Zustandsdichten des xy-Bandes sind denen der  $x^2-y^2$ -Bänder der  $CuO_2$ -Schichten in Cu-O-Supraleitern sehr ähnlich<sup>[9, 10]</sup>. Das xy-Band der  $TiO_4$ -Schicht weist antibindende  $\pi$ -Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-p-Orbitalen, die  $x^2-y^2$ -Bänder der Cu-O-Schichten hingegen weisen antibindende  $\sigma$ -Wechselwirkungen zu den Sauerstoff-Orbitalen auf. Die Abbildungen 1b und 1c zeigen die für Elektronenkonfigurationen  $d^x$  ( $x = 1-5$ ) berechneten Fermi-Oberflächen für die xy- bzw. xz-Bänder. Die Fermi-Oberflächen des yz-Bands stimmen bis auf ihre Zentrierung am Punkt M mit denen des xz-Bands überein. Alle Fermi-Oberflächen sind geschlossen, und somit sind die drei Bänder zweidimensional metallisch. Die Fermi-Oberflächen der Aurivillius-Phasen mit  $d^3$ -konfigurierten Metallen haben nahezu die gleiche Form wie diejenigen der halbgefüllten  $x^2-y^2$ -Bänder der Kupferoxid-Supraleiter<sup>[9, 10]</sup>; demnach könnten Aurivillius-Phasen mit übereinander geschichteten Perowskit-Blöcken und  $d^3$ -konfigurierten Metallen den Weg zu einer neuen Klasse von Supraleitern öffnen. Valenz- oder Ladungsfluktuationen, die als essentiell für die Supraleitung in Cu-O-Supraleitern angesehen werden<sup>[9b, 11]</sup>, wären auch in solchen Perowskit-Blöcken vorhanden. Durch chemisches Dotieren oder durch Einschließen der B-Atome (für  $n \geq 2$ ) in die s-Bänder erzeugte Loch-Zustände (für M oder O) können problemlos die Fermi-Oberfläche durchdringen. Das lineare Elektron-Loch-Elektron-Paar-Modell<sup>[12]</sup> läßt sich zur Erklärung der Supraleitung hier ebenso verwenden wie bei Cu-O-Supraleitern: Konzertierte *in-plane*-M-O-„breathing“-Schwingungen können durch lokale Jahn-Teller-Verzerrungen erzeugt werden. Unsere Bandstrukturberechnungen für **1** mit je einer  $Bi_2O_2$ -

Schicht unter- und oberhalb des Perowskit-Blocks ergeben keinen Hinweis auf einen signifikanten Beitrag der  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Schichten zu den Bändern des  $t_{2g}$ -Blocks. Berechnungen für **2** und **3** ohne eingeschlossene B-Atome zeigen, daß die wesentlichen Merkmale der Bänder des  $t_{2g}$ -Blocks erhalten bleiben. Die  $xz$ - und  $yz$ -Bänder sind über die außerhalb der  $\text{MO}_2$ -Schichten liegenden, verbrückenden Sauerstoffatome schwach gekoppelt, die  $xy$ -Bänder hingegen nicht. Dieses Verhalten entspricht genau demjenigen der  $x^2-y^2$ -Bänder der Cu-O-Supraleiter<sup>[9, 10]</sup>.

Bis jetzt zielten alle Synthesen von  $\text{AB}_{n-1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ -Phasen auf  $d^0$ -Systeme, doch sollten, aufgrund der hohen Toleranz gegenüber einem Austausch von A, B und M,  $d^n$ -Varianten ( $n > 0$ ) zugänglich sein. Da die  $t_{2g}$ -Bänder durch eingebaute Bi-Atome stark gestört werden (dies ist möglicherweise aber auch ein Artefakt der Parametrisierung), sollten sich elektropositivere Elemente besser für B eignen. Potentielle Modellverbindungen mit  $n = 4$  sind die Spezies **4–7**.



Vielleicht eignen sich jedoch auch Systeme mit annähernder  $d^1$ -Konfiguration; sind nämlich die außerhalb der Schicht liegenden M-O-Bindungen kürzer als diejenigen innerhalb der Schicht – wie für  $d^n$ -Systeme ( $n > 0$ ) zu erwarten<sup>[13]</sup> – so werden die  $xz$ - und  $yz$ -Bänder angehoben, und das  $xy$ -Band kann selbst bei  $d^1$ -Metallen nahezu halbgefüllt sein.  $d^1$ -Systeme mit  $n = 4$  sind beispielsweise **8** und **9**.



**9** ist von besonderem Interesse, da erst kürzlich an Sr-La-Nb-O-Filmen Hochtemperatur-Supraleitung nachgewiesen wurde<sup>[14]</sup>. Auch durch einen Austausch der Sauerstoffatome außerhalb der M-O-Schichten gegen stärkere  $\pi$ -Donoren wie Stickstoffatome könnten die  $xz$ - und  $yz$ -Bänder über das  $xy$ -Band angehoben werden. Für andere Werte von  $n$  gibt es zahlreiche denkbare Zusammensetzungen mit den oben genannten Elektronenkonfigurationen. Wir sind uns natürlich möglicher Strukturalternativen vom Fluorit- oder Pyrochlor-Typ bewußt, ebenso möglicher elektronischer Instabilitäten wie Ladungs- oder Spindichtewellen, die eine Supraleitung verhindern könnten. Wir haben weder einen allgemeingültigen Mechanismus für das Phänomen der Supraleitung vorgeschlagen noch  $T_c$  für eine der hier betrachteten Substanzen berechnet. Die Analogien der elektronischen Eigenschaften dieser Block-Schicht-Strukturen und der Cu-O-Supraleiter verdienen nach unserer Ansicht eine experimentelle Überprüfung.

Eingegangen am 25. Januar 1989 [Z 3140]

- [1] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1949) 463, 499; 2 (1950) 519; 5 (1952) 39.
- [2] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, J. F. Dorrian, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 1029.
- [3] L. E. Cross, R. C. Pohanka, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 939.
- [4] a) A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3727; b) J. Gopalakrishnan, V. Bhat, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*

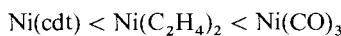
22 (1987) 413; M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, *ibid.* 23 (1988) 837.

- [5] Siehe z. B. a) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science (Washington, D.C.)* 239 (1988) 1015; C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *ibid.* 240 (1988) 631; M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippin, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Nature (London)* 332 (1988) 420; b) H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574; c) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature (London)* 332 (1988) 55; d) C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 941.
- [6] Für die Berechnungen an **1** ( $\text{TiO}_2$ ;  $\text{NbO}_4$ ), am „Sandwich“-Analogon ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{NbO}_4$ ), an **2** ( $\text{BiNb}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) und an **3** ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ;  $\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ) wurden folgende Atomparameter verwendet: Das Ionisationspotential und der Orbital-Exponenten betragen – 32.3 eV bzw. 2.275 für O-2s, – 14.8 eV bzw. 2.275 für O-2p, – 21.2 eV bzw. 2.76 für Bi-6s, – 13.0 eV bzw. 2.29 für Bi-6p, – 10.10 eV bzw. 1.89 für Nb-5s, – 6.86 eV bzw. 1.85 für Nb-5p, – 8.97 eV bzw. 1.50 für Ti-4s und – 5.44 eV bzw. 1.50 für Ti-4p. Die 3d-Orbitale von Ti und die 4d-Orbitale von Nb werden durch zwei Slater-Funktionen beschrieben (in Klammern stehen die Mischungskoeffizienten): – 10.81 eV mit 4.55 (0.5206) und 1.40 (0.7839) für Ti-3d, – 12.49 eV mit 4.08 (0.6401) und 1.64 (0.5516) für Nb-4d.
- [7] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6093.
- [8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 13 (1963) 1397; J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [9] Siehe z. B. a) M.-H. Whangbo, M. Evain, M. A. Beno, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1829, 1831, 1832; b) J. K. Burdett, G. V. Kulkarni, K. Levin, *ibid.* 26 (1987) 3652; c) L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1028; L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, *Solid State Commun.* 63 (1987) 395.
- [10] F. Herman, R. V. Kasowski, W. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 204.
- [11] a) A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579; b) M. J. S. Dewar, *ibid.* 99 (1987) 1313 bzw. 26 (1987) 1273.
- [12] M.-H. Whangbo, E. Canadell, M. Evain, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2394.
- [13] R. A. Wheeler, M.-H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2222.
- [14] T. Ogushi, Y. Hakuraku, H. Honjo, G. N. Suresha, S. Higo, Y. Ozono, I. Kawano, T. Numota, *J. Low Temp. Phys.* 70 (1988) 485.

## Amin-bis(ethen)nickel(0)-Komplexe; Struktur von 1-Azabicyclo[2.2.2]octan-bis(ethen)nickel(0)\*\*

Von Wilfried Kaschube, Klaus R. Pörschke\*, Werner Bonrath, Carl Krüger und Günther Wilke

Nach Behrens und Hieber et al. bildet  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  oder in Pyridin oberhalb – 25 °C gelbe, leicht disproportionierende Substitutionskomplexe  $[(\text{NH}_3)\text{Ni}(\text{CO})_3]$  und  $[(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (als Gemisch isoliert)<sup>[13 a]</sup> bzw.  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Ni}(\text{CO})_3]$  (IR-Nachweis)<sup>[13 b]</sup>. In den erstgenannten Verbindungen wird nach dem HSAB-Konzept von Pearson<sup>[14]</sup> die „weiche“ Lewis-Säure Nickel(0) von einer „harten“ Base koordiniert. Eigene Untersuchungen belegen für die  $\sigma$ -Donoren  $\text{R}^\ominus$ <sup>[15]</sup> und  $\text{H}^\ominus$ <sup>[16]</sup> eine Abstufung der Acceptorstärke von Nickel(0) in der Reihe



(cdt = *trans,trans,trans-1,5,9-Cyclododecatrien*). Danach sollte die Amin-Nickel(0)-Bindung der Alken-stabilisierten

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. R. Pörschke, Dr. W. Kaschube, Dr. W. Bonrath [+], Prof. Dr. C. Krüger [+], Prof. Dr. G. Wilke  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

[\*\*] 5. Mitteilung über Amin-Nickel-Komplexe, zugleich 11. Mitteilung zur Lewis-Acidität von Nickel(0). – 4. Mitteilung bzw. 10. Mitteilung: [I] bzw. [2].