

Supraleitung und chemische Bindung in Quecksilber

Shuiquan Deng, Arndt Simon* und Jürgen Köhler

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich wurde eine Hypothese vorgestellt, die den chemischen Ursprung der Supraleitung auf eine Tendenz zur paarweisen Lokalisierung für einen Teil der Leitungselektronen zurückführt.^[1] In Kristallen, deren chemische Bindungen sich anhand der elektronischen Bandstruktur beschreiben lassen, ist das gleichzeitige Vorhandensein von Bändern mit großer Dispersion („steile Bänder“) und solchen mit kleiner („flache Bänder“) am Fermi-Niveau E_F offenbar eine Voraussetzung für die Entstehung von Supraleitung. Die flachen Bänder bedeuten, daß einige der Leitungselektronen einen verschwindend kleinen Fermi-Geschwindigkeit im normal leitenden Zustand aufweisen. Die Betrachtungsweise ähnelt formal einem physikalischen Modell,^[2] das auf einem Wechselspiel zwischen itineranten Elektronen in einem breiten Band mit lokalen Paaren von Elektronen in einem schmalen Band basiert. Durch die Analyse konkret berechneter Bandstrukturen wird bei unserer Betrachtung ein direkter Zusammenhang zur chemischen Bindung im jeweiligen Supraleiter hergestellt.

Nach einem Vorschlag von Krebs sind in bestimmten Richtungen knotenfreie Kristallorbitale eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Supraleitung.^[3] Ausgehend von dieser Idee setzten Johnson und Messmer SCF- $X\alpha$ -SW-Clusterrechnungen ein und erhielten bemerkenswert genaue Voraussagen für die Supraleitungsparameter einiger Elemente und Verbindungen.^[4] Allerdings basiert dieser Realraum-Ansatz auf Berechnungen für Cluster und nicht für ausgedehnte Festkörper. Bezogen auf die vollständige Bandstruktur werden die Verhältnisse am Γ -Punkt diskutiert.

Supraleitung wurde an Quecksilber entdeckt ($T_c = 4.2\text{ K}$).^[5] Wir berichten hier über Untersuchungen zur elektronischen Struktur des Metalls im normalleitenden Zustand anhand von Berechnungen der Fermi-Fläche, der gesamten Zustandsdichte (density of states, DOS) sowie der Orbitalanalyse der projizierten Bandstruktur. Unser besonderes Augenmerk gilt dabei dem Auftreten von flachen Bändern am Fermi-Niveau E_F und dem Charakter der chemischen Bindung für diese flachen Bandbereiche. Der Begriff flaches Band bezieht sich dabei auf einen möglicherweise kleinen Teil eines Bandes, der in ein schmales, von E_F zentriertes Energiefenster fällt und in welchem die Gruppengeschwindigkeiten der Elektronen gegen null gehen. Die Breite des Energiefensters sollte der Debye-Frequenz entsprechen, wurde jedoch wegen möglicher Ungenauigkeiten der Bandstrukturrechnung auf einen vierzigfachen höheren Wert gesetzt. Wir benutzten die LMTO-Methode^[6] zur Berechnung der Energiedispersion $E(\mathbf{k})$ in der irreduziblen Brillouin-Zone (BZ).^[7] Nach Erhalt von $E(\mathbf{k})$

wurde die skalare Geschwindigkeitsverteilung^[12] in der gesamten BZ berechnet. Zur Bestimmung der maximalen Geschwindigkeit und auch der Lage und Form der flachen Bänder diente ein eigenes Programm.^[13] Die Ausdehnung der flachen Bänder ist sehr klein. Zur Analyse der Bindungsverhältnisse ist es ausreichend, jeweils einen \mathbf{k} -Punkt zu wählen. COOP-Kurven^[14] an einigen ausgewählten \mathbf{k} -Punkten – nicht gemittelt über die gesamte BZ – wurden hierzu auf der Basis der semiempirischen Extended-Hückel(EH)-Methode berechnet,^[15, 16] und die Parameter wurden so angepaßt, daß eine gute Übereinstimmung mit dem aus LMTO-Rechnungen erhaltenen Verlauf der Bänder vorlag. Für die so angepaßten Bänder wurden Bindungsanalysen durchgeführt.^[17]

Die Bandstruktur von Quecksilber ist besonders leicht im Sinne des Szenarios flaches Band/steiles Band zu analysieren. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, weist die gesamte Zustandsdichte bei E_F kein lokales Maximum auf und ist mit $N(E_F) = 0.29$ Zuständen/(eV·Zelle) sehr klein. Die zugehörigen Bänder weisen nur 6p- und 6s-Charakter auf, d.h., d-Elektronen tragen nicht zu metallischen und supraleitenden Eigenschaften von Quecksilber bei. Abbildung 1 zeigt die

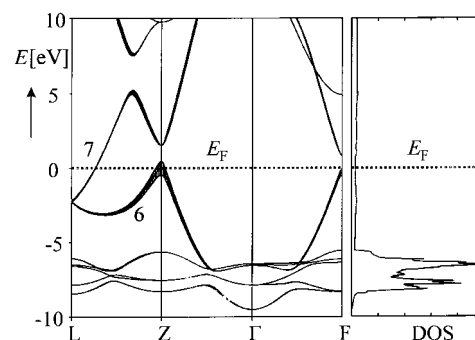


Abb. 1. Bandstruktur und Zustandsdichte (gesamte DOS) von Quecksilber. Die Zeichenstärke für die Bänder („fatness“) bezeichnet den Beitrag vom p_z -Orbital.

Energiedispersion $E(\mathbf{k})$ für die sieben Bänder unterhalb E_F längs ausgezeichneter Symmetrierichtungen in der BZ.

Das höchste besetzte Band (Band 7) kreuzt das Fermi-Niveau, während die Maxima des nächst tieferliegenden Bandes (Band 6) am Z- und F-Punkt bei E_F liegen. Diese flachen Bänder haben ausschließlich p-Charakter, da s (gerade) und p (ungerade) in den speziellen Punkten nicht mischen. Wie die „Fat-band“-Darstellung zeigt, weist das flache Band in Z ausschließlich p_z -Orbitalcharakter auf (siehe unten). In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus relativistischen APW-Berechnungen^[18] und auch nach de Haas-van-Alphen-Messungen^[19] besteht die berechnete Fermi-Fläche (Abb. 2) aus sechs elektronischen Linsen (Band 7), die die großen hexagonalen Flächen der BZ zentrieren, sowie einer vielfach durchbrochenen Fläche (Band 6). Die Fermi-Geschwindigkeit nimmt jeweils vom Zentrum der Linsen zum Rand hin ab und ist auf der vielfach durchbrochenen Fermi-Fläche entlang den Kanten der großen hexagonalen Flächen der BZ klein, während sie entlang der Kanten der Rechtecksflächen groß ist.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. S. Deng, Dr. J. Köhler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1091
E-mail: remon@simpow.mpi-stuttgart.mpg.de

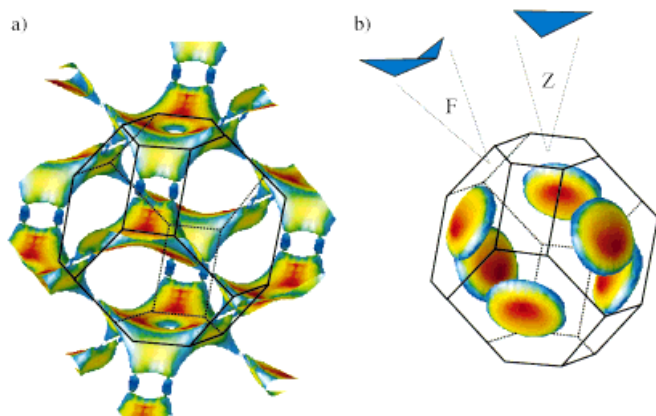


Abb. 2. Fermi-Fläche von Quecksilber für Band 6 (a) und Band 7 (b) mit eingezeichneter Brillouin-Zone. Die Geschwindigkeit der Elektronen nimmt von blau nach rot zu. In b) sind zusätzlich die Isogeschwindigkeitsflächen beim Wert 0.03 (atomare Einheiten) innerhalb des Energiefensters $E_F \pm 0.28$ eV für Band 6 in F und Z hundertfach vergrößert dargestellt.

Band 7, das steile Band, kreuzt das Fermi-Niveau mit verschiedenen Geschwindigkeiten in der gesamten BZ, wobei 1.29 (atomare Einheiten) der Maximalwert ist. Der höchste Wert für die Geschwindigkeit der Elektronen innerhalb des Energiefensters von $E_F \pm 0.28$ eV beträgt 1.88 für Band 7 und 1.83 für Band 6. In den Maxima von Band 6 bei Z und F haben die Elektronen verschwindende Geschwindigkeiten. Im Energiefenster von $E_F \pm 0.28$ eV gilt dies nur für diese beiden k -Punkte in der gesamten BZ. Die große Mehrheit der Leitungselektronen weist dagegen hohe Geschwindigkeiten auf. Im gleichen Energiefenster ist der Isogeschwindigkeitswert 0.03 für Band 6 in Abbildung 2 gezeichnet; die Darstellung gibt eine Vorstellung von der geringen Ausdehnung der flachen Bänder.

Die angepaßte semiempirisch berechnete Bandstruktur stimmt mit der selbstkonsistent berechneten für alle Bänder unterhalb E_F gut überein, so daß man der Analyse der Bindungseigenschaften für die flachen Bänder auf der Basis semiempirischer Ergebnisse vertrauen kann. Die über die ganze BZ hinweg gemittelten Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn (2.986 Å) haben schwach bindenden Charakter für die Bandzustände bei E_F . Dies gilt besonders für die Zustände in den flachen Bereichen von Band 6, wie die spezifisch für den Z- und F-Punkt berechneten COOP-Kurven deutlich machen.

Das Kristallorbital von Quecksilber am Z-Punkt weist reinen p_z -Charakter auf (siehe Abb. 1), was sich aus LMTO- und EH-Rechnungen ergibt, während am F-Punkt p_z -, p_y - und p_x -Orbitale hybridisiert (mit dominierendem p_z -Anteil) vorliegen. Die Kristallorbitale von Band 6 sind für den Z- bzw. F-Punkt in Abbildung 3 gezeigt. In beiden Fällen ist der imaginäre Anteil des Kristallorbitals sehr klein und wurde daher vernachlässigt. Das Kristallorbital bei Z hat D_{3d} -Symmetrie wie der Z-Punkt selbst, während dasjenige bei F C_{2h} -Symmetrie aufweist.

In Z entspricht die Orbitalanordnung in den Richtungen aller drei primitiven Gittervektoren (2.986 Å) $\sigma(p_z-p_z)$ -Bindungen, während in Richtung der Flächendiagonale (3.457 Å) $\pi(p_z-p_z)$ -Wechselwirkung vorliegt. Allerdings sind die p_z -

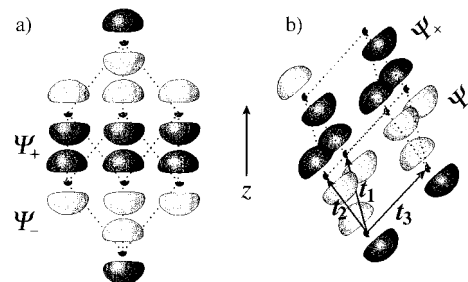


Abb. 3. Kristallorbitale für Band 6 im Z- (a) und F-Punkt (b). Das Orbital in a) weist ausschließlich p_z -Charakter auf, während das Orbital in b) aus einer Mischung von $-0.2642p_x - 0.4577p_y - 0.5633p_z$ im Ursprung der primitiven Zelle besteht. In beiden Fällen stellen die mit Ψ_+ bzw. Ψ_- bezeichneten Schichten ausgedehnte knotenfreie Bindungssysteme dar.

Orbitale nicht parallel zu den Gittervektoren ausgerichtet, so daß die σ -Bindung schwach ist. Am F-Punkt sind die Orbital-Wechselwirkungen sowohl entlang t_1 als auch entlang t_2 vom $\sigma(p-p)$ -Typ während sie entlang der t_3 -Richtung vom $\pi(p-p)$ -Typ sind. In der t_1t_2 -Ebene sind die Orbitalwechselwirkungen entlang der t_1t_2 -Richtung ebenfalls vom $\pi(p-p)$ -Typ, während die in den t_1t_3 - und t_2t_3 -Ebenen vom $\sigma(p-p)$ -Typ sind. Wie in Abbildung 3a gezeigt ist, resultieren aus den $\pi(p_z-p_z)$ -Wechselwirkungen in Z knotenfreie Kristallorbitale mit einer Anordnung in Schichten senkrecht zur dreizähligen Achse. Zwischen benachbarten Schichten treten Knoten auf. Abbildung 3b zeigt entsprechende Verhältnisse für den F-Punkt, wobei die knotenfreien Schichten zur dreizähligen Achse geneigt verlaufen und wiederum durch Knotenebenen getrennt sind. Die Topologien der Kristallorbitale für die flachen Bänder entsprechen damit genau den eingangs diskutierten Kriterien.^[3, 4]

Unsere Ergebnisse legen ein recht anschauliches Szenario für das Auftreten von Supraleitung in Quecksilber (und anderen konventionellen Supraleitern) nahe. Nach der Bandstruktur haben die Leitungselektronen in Quecksilber große Fermi-Geschwindigkeiten mit Ausnahme einiger weniger, die in Ruhe sind. Diese müssen Singulett-Elektronenpaare bilden, deren Kondensation zum supraleitenden Zustand führt.^[20] Die Paarung kann über die Kopplung der Zustände im flachen Band mit dynamischen Gitterverzerrungen, Phononen, erfolgen, die die Stärke der bindenden Wechselwirkung für die Zustände in den Maxima periodisch modulieren. Eine hinreichende Energieabsenkung liefert die Spin-Paarungsenergie. Phononen führen zu einer dynamischen Verschiebung der flachen Bänder relativ zu E_F . Kommen die flachen Bänder oberhalb E_F zu liegen, so streuen die Elektronenpaare in leere Zustände der steilen Bänder nahe E_F . Bei T_c stabilisiert sich der gepaarte Zustand durch Kondensation, und die entleerten Zustände in den flachen Bändern werden kontinuierlich aus dem großen Reservoir von Elektronen in den steilen Bändern neu besetzt, so daß mehr und mehr Bosonen erzeugt werden.

Vorausgesetzt, die vorgestellte Hypothese trifft die chemischen Bedingungen für das Auftreten von Supraleitung, so sind zwei Aspekte besonders erwähnenswert. Zum einen liegen in der Bandstruktur von Quecksilber flache Bänder nur dann nahe E_F , wenn relativistische Effekte in den Rechnun-

gen berücksichtigt werden; andernfalls liegen sie ungefähr 1 eV unterhalb E_F . Folglich ist Quecksilber ein relativistischer Supraleiter. Zum anderen haben die flachen Bänder derart winzige Ausdehnungen, daß die Identifizierung dieser Zustände mit dem Auftreten von Supraleitung geradezu an die Suche nach einer Stecknadel im Heuhaufen erinnert.^[21]

Eingegangen am 3. September 1997 [Z10888]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Extended-Hückel-Rechnungen • Quecksilber • Supraleitung

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1788.
- [2] V. B. Geshkenbein, L. B. Ioffe, A. I. Larkin, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 3173; J. Ranninger, J. M. Robin, *Physica C* **1995**, 253, 279; R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Modern Phys.* 1990, 62, 113; A. S. Alexandrov, J. Ranninger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 1796; *ibid.* **1981**, 24, 1164; J. Ranninger in *Polarons and Bipolarons in High- T_C Superconductors and Related Materials*, (Hrsg.: E. K. H. Salje, A. S. Alexandrov, W. Y. Liang), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, S. 67.
- [3] H. Krebs, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 9, 269.
- [4] K. H. Johnson, R. P. Messmer, *Synthetic Metals* **1983**, 5, 151.
- [5] H. Kamerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)* **1911**, 14, 113.
- [6] Selbstkonsistente „First-principles-linear-muffin-tin-orbital“-Methode, O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob in *Electronic Band Structure and its Applications* (Hrsg.: M. Yussouff), Springer, Berlin, **1986**, S. 1–57.
- [7] Korrekturen^[8] zur „Atomic-sphere“-Approximation (ASA) wurden eingesetzt, um genauere Ein-Elektronen-Hamilton-Operatoren und Überlappungs-Matrizen zu erhalten. Im Rahmen der lokalen Dichtefunktionaltheorie (LDA) der Dichtefunktionaltheorie wurde das Austausch-Korrelationspotential nach Barth und Hedin berechnet.^[9] Zur Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte innerhalb der Atomkugeln wurde die Ein-Teilchen-Dirac-Gleichung anstelle der Schrödinger-Gleichung gelöst. Alle k -Raum-Integrationen wurden mit der Tetraeder-Methode^[10] unter Verwendung von 4237 irreduziblen k -Punkten durchgeführt. Der zugrundeliegende Basissatz bestand aus 6s-, 6p-, 5d- und 5f-Orbitalen, wobei letztere („down-folded“^[11]) ladungsbehaftet sein können, jedoch keinen Einfluß auf die Hamilton-Operatoren und Überlappungs-Matrizen haben. Dies führt zur Verkürzung der Rechenzeit und vermeidet Störungen der Phasenverschiebungen durch höhere Partialwellen oder gar die Entstehung von Geisterbändern. Zur Vermeidung einer zu großen Überlappung der Atomsphären (1.6842 Å) wurde eine Leerkugel mit einem Radius von 0.8924 Å in (0,0,0.8832) eingesetzt. Damit enthält der benutzte Basissatz zusätzlich 1s- und 2p-Orbitale (down-folded) innerhalb der Leerkugel.
- [8] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060.
- [9] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1971**, 4, 2064.
- [10] P. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 16223.
- [11] W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 2439.
- [12] Die Gruppengeschwindigkeit des Elektrons ist als $v(k) = (1/\hbar) \nabla_k E(k)$ definiert; hier wird die Geschwindigkeit als Skalar $v(k) = \sqrt{v(k) \cdot v(k)}$ behandelt.
- [13] S. Deng, MPI-FKF, Stuttgart **1997**.
- [14] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3528.
- [15] G. A. Landrum, YAEHMO: Another EHMO package, Cornell University, Ithaca, NY (USA), **1997**.
- [16] Die Rechnungen wurden mit den Strukturdaten $a = 2.986$ Å, $\alpha = 70.743$, Raumgruppe $R\bar{3}m$ in der primitiven anstelle der rhomboedrischen Elementarzelle durchgeführt. Die Symbole für die speziellen k -Punkte in der BZ und das kartesische System wurden der Aufstellung von Bradely und Cracknell entnommen.^[17] EH-Parameter: H_{ii} [eV] (Koeffizienten ζ_i) für Hg: 6s – 13.68 (2.649), 6p – 8.47 (2.631), 5d – 17.50 (6.436); Doppel- ζ -Funktionen: 5d C_1 0.6438, ζ_2 3.032 und C_2 0.5215.

- [17] C. J. Bradely, A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, Clarendon, Oxford, **1972**.
- [18] S. C. Keeton, T. L. Loucks, *Phys. Rev.* **1966**, 146, 429; *ibid.* **1966**, 152, 548; *ibid.* **1968**, 168, 672.
- [19] G. B. Brandt, J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **1966**, 148, 644.
- [20] F. London, *Phys. Rev.* **1938**, 54, 947.
- [21] Die Überprüfung unserer Kriterien für das Auftreten von Supraleitung an den polymorphen Modifikationen des Quecksilbers wäre wichtig, ist jedoch wegen der lückenhaften Kenntnis der Strukturen nicht möglich.

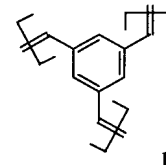
Stilbenoide Dendrimere**

Herbert Meier* und Matthias Lehmann

Stilbenoide Verbindungen haben eine interessante Photo-physik und Photochemie und eignen sich daher für vielfältige materialwissenschaftliche Anwendungen.^[1] Neben den etablierten Einsatzgebieten, z. B. bei optischen Aufhellern, ergeben sich verstärkt neue Anwendungen, z. B. in lichtemittierenden Dioden (LED), in der nicht-linearen Optik (NLO) und in optischen Abbildungs-, Speicherungs- und Schalttechniken.

Mit dem Einbau von stilbenoiden Chromophoren in Dendrimere,^[2] deren Design aus materialwissenschaftlicher Sicht ebenfalls sehr reizvoll ist, stellen wir ein neues Strukturkonzept **1** vor. Die konvergenten, für die einzelnen Generationen gekoppelten Synthesen sind in Schema 1 und 2 wiedergegeben. Die (*E*)-konfigurierten Doppelbindungen werden dabei durch die Wittig-Horner-Reaktion aufgebaut. Als Initiator-kern wird der einfach zugängliche Benzotris(methanphosphonsäurediethylester) **3**^[3] verwendet. Zum Aufbau der Arme dienen der Aldehyd **8**^[4] und das Bisphosphonsäurederivat **7**^[5] mit geschützter Aldehydfunktion; über **7** werden dann die höheren Aldehyde **9**^[6] und **10**^[7] erhalten (Schema 1). Die drei Dendrimergenerationen **1a–c** werden dann durch Reaktion von **3** mit **8**, **9** bzw. **10** (Schema 2) synthetisiert. An der Peripherie sind stets Tris(dodecyloxy)-phenylreste angebracht, die die Löslichkeit erhöhen und – wie unten ausgeführt – zur Bildung von Flüssigkristallphasen (LC) führen. Die *trans*-Selektivität der Wittig-Horner-Reaktion reicht in der stilbenoiden Reihe völlig aus, um innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen zu konfigurationsreinen all-*trans*-Isomeren **1a–c** zu kommen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen die dreizählige Symmetrie der Dendrimere **1a–c**. Die chemischen Verschiebungen sind innerhalb dieser Verbindungsreihen sehr ähnlich (Tabelle 1).

Die MALDI-TOF-Technik eignet sich hervorragend zur Bestimmung der Molekülmassen von **1a–c**. Die gemessenen



[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. M. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J. Becherweg 18–22, D-55099 Mainz
Telefax: Int. +6131/395396
E-mail: hmeier@mzdmza.zdv.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.