

# Über die Bindung zwischen abgeschlossenen Schalen, über Löcher in d-Schalen, über polare Kovalenz und über die Abbildung von Orbitalen: der Fall Cuprit\*\*

Shu-Guang Wang und W. H. Eugen Schwarz\*

## 1. Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte des gerade zu Ende gegangenen Jahrhunderts hatten intellektuelle Kreise engagierte Versuche unternommen (vgl. etwa Feyerabend<sup>[1]</sup>), die rationale Aufklärung oder den kritischen Rationalismus (z.B. von Popper<sup>[2]</sup>) zu überwinden. Allerdings sind vor allem seitens der Naturwissenschaftler die kritischen Stimmen gegen den erkenntnistheoretischen Relativismus nie verstummt (interessant hier Sokal<sup>[3]</sup>). Der Postmodernismus und der intellektuelle Relativismus waren von Thomas Kuhns<sup>[4]</sup> einflussreicher These vorbereitet worden, dass die geschichtliche Entwicklung der (Natur-)Wissenschaft in einer Abfolge unverträglicher Standpunkt bestehe.

Zu diesem in „kulturellen Kreisen“ beliebten „relativistischen“ Glauben an unterschiedliche Standpunkte<sup>[1, 4]</sup> passen die Deutungen<sup>[5, 6a]</sup> einer experimentellen Untersuchung an Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) mittels Röntgen- und Elektronenbeugung, die sich mit den vier Themen der Titelzeile befassen. Die Autoren vertreten den Standpunkt,<sup>[5]</sup> sie lieferten die erstmalige experimentelle Bestätigung für die kontroverse Hypothese, dass ionische wie kovalente Bindungen zwischen Kupfer und Sauerstoff im Cuprit vorliegen, sie belegten die Existenz von kovalenten Bindungen zwischen weit entfernten Kupferpaaren,  $\text{Cu}^+ \cdots \text{Cu}^+$ , und ihre Arbeiten würden wahrscheinlich zu einer Revision der Chemielehrbücher führen. Während Röntgenbeugung keine detaillierten Ladungsdichteverteilungen liefern könne, sei es hier das erste Mal, dass ein Orbital auf solchem Genauigkeitsniveau gesehen werde, nämlich ein ungewöhnliches d-Orbital-Loch im  $\text{Cu}^+$ , das eine eindrucksvolle Übereinstimmung mit  $d_{z^2}$ -Orbitalen in Lehrbüchern zeige.<sup>[6a]</sup> Über diese Aussagen wurde während der letzten

Wochen des Jahres 1999 in vielen renommierten Zeitschriften wie *Nature* berichtet,<sup>[6]</sup> und *Chemical and Engineering News*<sup>[6c]</sup> zählte sie zu den fünf wichtigsten chemischen Forschungsergebnissen des letzten Jahres. In diesem Essay soll an Lehrbuchwissen erinnert werden. Zusätzlich werden einige neue quantenchemische Rechenergebnisse beigelegt.<sup>[7]</sup>

## 2. Polare Cu-O-Bindung im Cuprit

$\text{Cu}_2\text{O}$  hat sowohl als Muttersubstanz einiger Hochtemperatursupraleiter wie wegen seiner bemerkenswerten Kristallstruktur beträchtliches Interesse gefunden.<sup>[5, 8–11]</sup> Die Sauerstoffionen bilden ein diamantartiges, tetraedrisches Gitter. Zwischen je zwei benachbarten  $\text{O}^{2-}$  sitzt als Abstandshalter ein  $\text{Cu}^+$ , das so die üblichen linearen  $[\text{OCuO}]^{3-}$ -Hanteln bildet. Der Cu-O-Abstand von 185 pm entspricht den üblichen effektiven Ionenradien<sup>[12]</sup> von ca. 135 pm für  $\text{O}^{2-}$  (bei der Koordinationszahl KZ = 4) und von ca. 50 pm für  $\text{Cu}^+$  (KZ = 2). Wegen der recht großen O-O-Abstände von  $2 \times 185 = 370$  pm weist das Gerüst große Hohlräume auf, in die ein zweites, gleichartiges Gitter ohne direkte Bindung zwischen den beiden Gittern eingepasst werden kann. Die Kupferionen bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter, d.h., jede Elementarzelle enthält acht  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder mit einem Volumen von je  $a^3/24$  (Gitterparameter  $a = 427$  pm,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 302$  pm) und dazwischen vier oktaedrische  $\text{Cu}_6$ -Hohlräume mit einem Volumen von je  $a^3/6$ . Ein Viertel der  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder ist gemäß Raumgruppe  $Pn\bar{3}m$  (Nr. 224/2) mit O-Atomen besetzt, während die anderen Tetraeder und alle Oktaeder leer sind.

Seit der Anfangszeit der Quantenchemie in den 1930er Jahren gehören die Konzepte des partiellen Ladungstransfers zwischen Atomen und Ionen sowie der polaren Kovalenz zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität (von Cu 1.8, von O 3.5) zum theoretisch wohlfundierten Rüstzeug der Chemiker.<sup>[13]</sup> Danach wären effektive Ladungen von  $\text{Cu}^{0.5+}$  und  $\text{O}^{1.0-}$  zu erwarten. Wir haben quantenchemische Rechnungen mit erweiterten Basissätzen an Cu-O-Clustern (Abbildung 1) durchgeführt<sup>[7]</sup> (nach der Dichtefunktionalmethode, DFT, und nach der SCF-MP2-Methode, inklusive relativistischer Korrekturen) und erhielten Mulliken-Ladungen und natürliche Partialladungen im Bereich von  $\text{Cu}^{(0.5\pm 0.1)+}$   $\text{O}^{(1.0\pm 0.2)-}$ .

[\*] Prof. Dr. W. H. E. Schwarz, Dr. S.-G. Wang

Fachbereich Chemie, Universität Siegen  
57068 Siegen (Deutschland)  
Fax: (+49) 271-740-2851  
E-mail: schwarz@chemie.uni-siegen.de

[\*\*] Wir danken den Kollegen Profs./Drs. G. von Bünau, B. Engelen, H. D. Lutz, J. Niu-Schwarz und A. Pfitzner (Siegen), R. Hoffmann (Ithaka), C. J. Humphreys (Cambridge), A. Kirfel (Bonn), T. Lippmann und J. Schneider (Hamburg), K. Schwarz (Wien), M. Spackman (Armidale), M. O’Keeffe, J. C. H. Spence und J. M. Zuo (Tempe) für ihre Diskussionsbeiträge sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

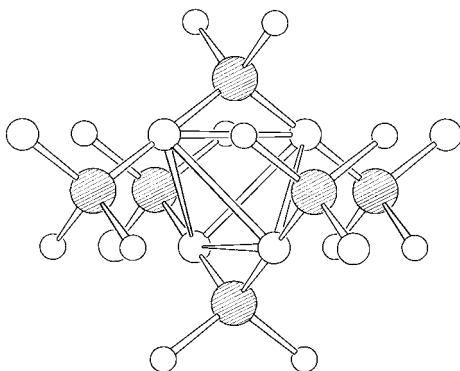


Abbildung 1. Aus dem Cuprit-Gitter geschnittene Cu-O-Cluster. In der Mitte ein Cu<sub>4</sub>-Tetraeder auf 6d-Wyckoff-D<sub>2d</sub>-Position, umgeben von sechs O-Atomen (große, schraffierte Kreise). Jedes O-Atom ist tetraedrisch von vier Cu-Atomen umgeben. Für die Rechnungen wurden unterschiedlich viele der peripheren Cu-Atome symmetrisch so durch Punktladungen zwischen 0 und 0.5 ersetzt, dass ein insgesamt neutrales System erhalten wurde.

Die experimentelle röntgenkristallographische Elektronendichtebestimmung hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einer reifen Technik entwickelt; sie nutzt Synchrotronstrahlung und Flächendetektoren, Beugung an Einkristallen und an Pulvern sowie Elektronen- und Neutronenstreuung, verknüpft mit theoretischen Methoden. Dazu existieren kompetente Zusammenfassungen.<sup>[14, 15]</sup> Im Gegensatz zum seitens der *Nature*-Redaktion unterstützten Standpunkt<sup>[6a]</sup> ist Cu<sub>2</sub>O in der Vergangenheit mehrfach experimentell untersucht worden,<sup>[8–11]</sup> woraus effektive Ladungen im Bereich Cu<sup>(0.45–0.65)+</sup> und O<sup>(0.9–1.3)–</sup> abgeleitet wurden. Die neueste experimentelle Arbeit an Cu<sub>2</sub>O<sup>[5]</sup> ist ein weiteres schönes Beispiel für den hohen Stand der Kunst wie für mögliche Fallstricke im Bereich der Elektronendichtemessung und für die synergistischen Wechselwirkungen verschiedener Methoden. Bemerkenswerterweise differieren die effektiven Ladungen nach Lit. [5] (Cu<sup>1.0+</sup> O<sup>2.0–</sup>) beträchtlich von den oben erwähnten, weitgehend konvergenten theoretischen und experimentellen Werten.

### 3. Das d-Loch bei d<sup>10</sup>-Cu<sup>+</sup> und der effektive Ionenradius von Cu<sup>+</sup>

In der Literatur findet man gelegentlich<sup>[5, 9, 10, 16]</sup> die Bemerkung, der Cu-O-Abstand sei im Vergleich zu den effektiven Ionenradien recht kurz. Ähnliche Bemerkungen wurden bei anderen Verbindungen gemacht (siehe z. B. die Diskussion in Lit. [17]). Teilweise beruhen solche Bemerkungen auf lange überholten Tabellierungen, teilweise auf der Vernachlässigung der wohlbekannten starken Abhängigkeit der effektiven Radien von der Koordinationszahl. Es ist auch bekannt,<sup>[16–19]</sup> dass die Fastentartung der nd-, (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale und die lineare Koordination bei den Münzmetall(i)-Atomen zu ausgeprägter Hybridisierung der nd<sub>2z</sub><sup>2</sup>- und (n+1)s-Orbitale zu einem σ-artigen Orbital, d<sub>6</sub>, (Abbildung 2) und damit zu einer geringen Abplattung führt. Alle experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Verbindungen mit [XCuX]<sup>3–</sup>-Hanteln (X = Chalkogen) liefern bisher konsistente „kurze“ Atomabstände, z. B. 185 pm für [OCuO]<sup>3–</sup>.<sup>[17, 19]</sup>

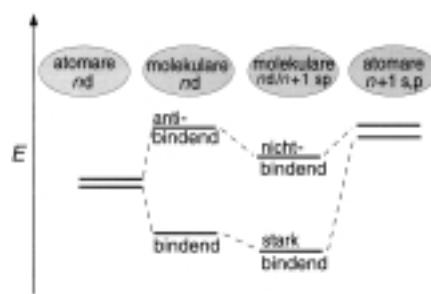


Abbildung 2. Orbitalenergieniveau-Schema für atomare nd- und (n+1)-sp- sowie molekulare d-d- und dsp-dsp-Orbitale.

Unsere quantenchemischen Rechnungen lieferten folgende Atomorbitalpopulationen für das „Cu<sup>0.5+</sup>“-Ion in Cu<sub>2</sub>O: d<sup>9.5</sup>s<sup>0.75</sup>p<sup>0.25</sup>. Zuo et al.<sup>[5]</sup> geben d<sup>9.8</sup>s<sup>0.2</sup>p<sup>0.0</sup> an, d. h. ein weniger ausgeprägtes 3d-Loch und wesentlich weniger Elektronendichte in der 4sp-Schale. Übereinstimmung herrscht hinsichtlich des Auftretens eines Elektronenmangels in der formal vollbesetzten d-Schale bei gleichzeitigem Elektronenüberschuss in der 4sp-Schale des (formal) einfach geladenen Cu<sup>1+</sup>-Ions auch mit früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen.<sup>[8–11, 16–19]</sup> Die Elektronendichte von Cu<sub>2</sub>O und die Differenzdichte bezüglich Cu<sup>+</sup>- und O<sup>2–</sup>-Ionen (letztere in einer Umgebung von positiven Punktladungen gegen Autoionisation stabilisiert) sind in den Abbildungen 3–5 dargestellt. Man beachte die Übereinstimmung unserer SCF-MP2-Resultate (wie auch der Bandstrukturrechnungen in Lit. [5]) mit einer gängigen experimentellen Dichte.<sup>[5, 9–11]</sup>

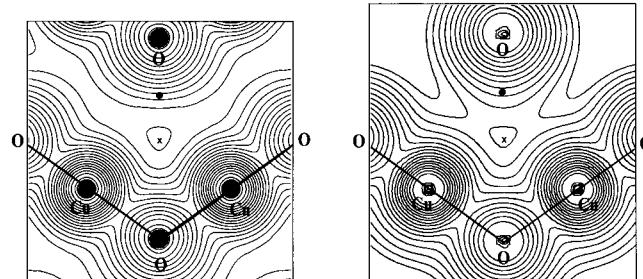


Abbildung 3. Gesamtelektronendichte im Cuprit. Gerade, fette Linien deuten die O-Cu-O-Einheiten an, der Punkt (\*) die Stelle, über und unter der die anderen beiden Kupferatome des Cu<sub>4</sub>-Tetraeders liegen. Konturlinienwerte  $0.05 \times 1.5^n \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Links: Experimentelle Resultate von Lippmann und Schneider.<sup>[11]</sup> Rechts: Unsere SCF-MP2-Rechnung. Man beachte die Ähnlichkeiten, z. B. das Dichteminimum im Zentrum von Cu<sub>4</sub> (\*) mit  $(0.05 \pm 0.02) \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  experimentell und  $0.07 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  berechnet. Da die Rechnung für einen Cluster und nicht für einen ausgedehnten Kristall durchgeführt wurde, fällt die theoretische Dichte nach außen auf null ab.

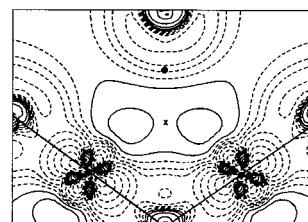


Abbildung 4. Berechnete (SCF-MP2) Differenzdichte zwischen Cuprit und den Ionen Cu<sup>+</sup>/O<sup>2–</sup>. Konturlinienwerte  $\pm 0.025 \times 2^n \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), negative Höhenlinien gestrichelt. Man beachte den Sattel (statt eines Maximums) im Zentrum des Cu<sub>4</sub>-Tetraeders (\*),  $\Delta\rho < 0.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .

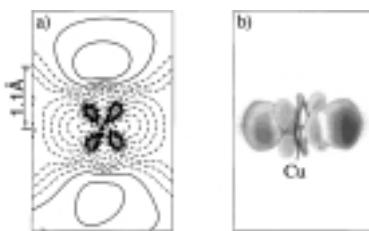


Abbildung 5. a) Berechnete Differenzdichte um das Cu-Atom im Cuprit, O-Cu-O-Achse horizontal (siehe Legende zu Abbildung 4). Man beachte das  $d_{\sigma}$ -Loch auf der horizontalen Achse, die unterschiedliche Elektronendichte in den beiden  $d_{\sigma}$ -Lappen und die diffusen, ausgedehnten positiven Lappen oben und unten (Gürtel) wegen der  $d_{\sigma}$ -s-Hybridisierung. b) Mit den Daten in Lit. [5] generierte Computergraphik; keine positiven Lappen oben und unten.

#### 4. Die Orbitale in „Nature“

Ein Moleköl oder Kristall mit  $N$  Elektronen wird quantenmechanisch durch die Vielelektronen-Wellenfunktion  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ , den Dichtekern  $D(x_1, \dots x_N, x'_1, \dots x'_N)$  oder, im Rahmen der DFT, die Einteilchenwahrscheinlichkeitsverteilung, die Dichte  $\rho(x_1)$ , beschrieben. Dabei steht jedes  $x_j$  für eine kanonische Variable (wie Ort, Impuls, Drehimpuls) eines der äquivalenten Teilchen (Elektronen).  $\Psi$  und  $D$  können z. B. mittels irgendwie gewählter Einelektronen-Basisorbitale  $\varphi_j$  dargestellt werden (es gibt auch andere Möglichkeiten). Entsprechend kann man die Dichte z. B. gemäß Gleichung (1) formulieren, wobei  $n_j$  die Besetzungszahl des Orbitals  $\varphi_j$  ist.

$$\rho(r) = \sum_j^{\infty} n_j |\varphi_j(r)|^2 \quad (1)$$

Man beachte, dass die Orbitale, im Gegensatz zur messbaren Dichte, keineswegs eindeutig sind, sie stellen vielmehr willkürliche Zerlegungsstücke der Gesamtdichte dar (zur Problematik des Zusammenhangs von Dichte und Orbitalen siehe Lit.[20]). Einige wichtige Punkte seien in Erinnerung gerufen:

*Erstens* kann man bei manchen  $N$ -Elektronen-Systemen die Orbitale  $\varphi_j$  so wählen, dass die Besetzungszahlen  $n_j$  für  $j = 1 \dots N$  etwa den Wert 1 haben, während für die unendlich vielen anderen Orbitale mit  $j > N$  die Besetzungszahlen ungefähr 0 sind. In diesen Fällen ist die Orbitalnäherung gut anwendbar [Gl. (2)]. Analog gilt für die meisten (aber nicht alle<sup>[21]</sup>) Systeme im Rahmen der DFT Gleichung (3). Wenn wir nun zwei verwandte  $N$ -Elektronen-Systeme a und b (etwa  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $2\text{Cu}^+ + \text{O}^{2-}$ ) verglichen, ist die Elektronendifferenzdichte durch Gleichung (4) gegeben.

$$\rho(r) \approx \sum_j^N 1 \times |\varphi_j^{\text{MO}}(r)|^2 \quad (2)$$

$$\rho(r) = \sum_j^N 1 \times |\varphi_j^{\text{DFT}}(r)|^2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho^{\text{ab}} = \rho^a - \rho^b &= \sum_j^N |\varphi_j^{\text{a,DFT}}|^2 - \sum_j^N |\varphi_j^{\text{b,DFT}}|^2 \\ &\approx \sum_j^N |\varphi_j^{\text{a,MO}}|^2 - \sum_j^N |\varphi_j^{\text{b,MO}}|^2 \end{aligned} \quad (4)$$

*Zweitens* ist die Orbitalreorganisation öfter gering, d. h., für die meisten Orbitale der beiden Systeme gilt  $\varphi_j^{\text{a,DFT}} \approx \varphi_j^{\text{b,DFT}}$

bzw.  $\varphi_j^{\text{a,MO}} \approx \varphi_j^{\text{b,MO}}$ . Wenn das für alle  $j$  außer  $j = N$  zutrifft, gilt Gleichung (5).

$$\Delta\rho^{\text{ab}} \approx |\varphi_N^{\text{a,MO}}|^2 - |\varphi_N^{\text{b,MO}}|^2 \approx |\varphi_N^{\text{a,DFT}}|^2 - |\varphi_N^{\text{b,DFT}}|^2 \quad (5)$$

$\Delta\rho^{\text{ab}}$  ist die Differenz zweier überall positiver (Orbital)-dichten und liefert bei Integration über den gesamten Raum null; die positiven und negativen Bereiche der Differenzdichte heben sich genau auf. Wenn man einen Ionisationsprozess betrachtet, beschreibt  $\varphi_N^{\text{b,DFT}}$  bzw.  $\varphi_N^{\text{b,MO}}$  das abionierte Elektron, dessen Dichte über den ganzen Raum verteilt ist und daher an jedem Ort nahezu verschwindet. Dann gilt Gleichung (6), d. h., die nicht überall positive Differenzdichte  $\Delta\rho^{\text{ion}}$  kann oft (aber eben nicht immer) durch eine einzelne (überall positive) Orbitaldichte angenähert werden.

$$\Delta\rho^{\text{ion}} \approx |\varphi_N^{\text{a,MO}}|^2 \approx |\varphi_N^{\text{a,DFT}}|^2 \quad (6)$$

Wenn die chemische Bindung in einer kristallinen Verbindung interessiert, vergleicht man die experimentell untersuchte Verbindung mit den theoretisch berechneten Atomen oder geeignet ausgewählten Ionen. Dann sind  $\varphi_N^{\text{b,MO}}$  bzw.  $\varphi_N^{\text{b,DFT}}$  die atomaren oder ionischen Orbitale, und  $\varphi_N^{\text{a,MO}}$  bzw.  $\varphi_N^{\text{a,DFT}}$  sind im Wesentlichen innerhalb einer Elementarzelle lokalisierte Wannier-Orbitale.  $\Delta\rho^{\text{Bindung}}$  ist dann die Differenz zweier lokalisierter Ladungsdichteverteilungen.

Also, wenn erstens beide Systeme durch eine endliche Zahl geeignet gewählter Orbitale gut angenähert werden können und zweitens die meisten Orbitale der beiden Systeme ganz ähnlich gewählt werden können, dann lässt sich die Differenzdichte zwischen dem experimentell untersuchten realen System und dem geeignet gewählten theoretischen Bezugssystem durch die Differenz der beiden gewählten Orbitaldichten annähern. Wenn außerdem *drittens* eines der beiden Orbitale recht diffus ist, dann wird die Differenzdichtegraphik von der Form der anderen Orbitaldichte bestimmt. Hat zudem *viertens* dieses Orbital große Werte nur im Bereich eines Atoms, ähnelt  $\Delta\rho$  einer Atomhybriddichte. Im Bereich der Übergangsmetallverbindungen trifft man öfter auf diese spezielle Situation. Beispiele mit Differenzdichtegenauigkeiten von einigen  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  bis zu wenigen  $0.01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  wurden schon zusammenfassend referiert.<sup>[14, 15]</sup> Ein frühes Beispiel für eine Differenzdichte  $\Delta\rho$ , die wie die Lehrbuchabbildung eines d-Atomorbitals aussieht, stammt aus dem Jahre 1976,<sup>[22]</sup> ein besonders hübsches, farbiges Computerbild findet man in *Nature*<sup>[5]</sup> (Abbildung 5b). Korrekt formuliert handelt es sich hier jedoch nicht um Orbitale, sondern um die Dichtedifferenz für zwei Systeme, die die genannten vier Voraussetzungen erfüllen.

#### 5. Zur Form von Orbitalen

Orbitaldichten  $|\varphi|^2$  sind reelle, positive Funktionen im dreidimensionalen Raum. Die Orbitalfunktionen selbst können dort positive und negative „Phasen“ haben (oder komplexe Phasen, etwa in Magnetfeldern, oder quaternionische Phasen<sup>[23]</sup> im relativistischen Fall mit Spin-Bahn-Wechselwirkung). Die Orbitalfunktionen lassen sich durch Konturflächen gleichen Funktionswerts oder in zweidimensionalen

Schnitten durch Höhenlinienkarten darstellen. Höhenlinien oder Einhüllende verschiedenen Vorzeichens oder verschiedenen Werts können sich selbstverständlich nicht berühren, sondern sind notwendigerweise durch ein Gebiet mit einer Nullfläche oder ein Gebiet mit anderen Dichtewerten von einander getrennt. Die Orbitallappen von p- und d-AOs erweisen sich als recht ausladend (Abbildung 6a). Eben deswegen können sie in verschiedene Raumrichtungen überlappen und  $\sigma$ - wie  $\pi$ -Bindungen bilden.

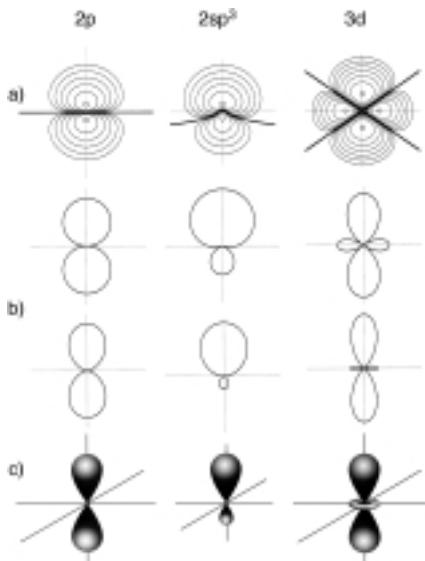


Abbildung 6. Orbitalplots und -bilder eines C-2p-, C-2sp<sup>3</sup>- und Cr-3d-Orbitals. a) Konturplots (die Null-Linien sind fett), b) Polardarstellungen (oben:  $r=|Y|$ , unten:  $r=Y^2$ ), c) symbolische Lehrbuch-Orbitalbilder.

Im Fall unhybridisierter Atomorbitale lassen sich die Orbitalfunktionen in Polarkoordinaten  $r, \theta, \varphi$  faktorisieren,  $\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$ . Den durch den Winkelfaktor  $Y(\theta, \varphi)$  definierten Orbitaltyp kann man symbolisch durch die Flächen  $r=|Y(\theta, \varphi)|$  und  $r=|Y(\theta, \varphi)|^2$ , d.h. durch Polardarstellungen wiedergeben (Abbildung 6b). Die Lappen dieser symbolischen Orbitale berühren sich tangential. Es existiert keine direkte Beziehung zwischen den (theoretischen oder experimentellen) Orbitaldichte-Verteilungen und diesen symbolischen Darstellungen.

Noch einen Schritt weiter gehen viele Lehrbuchautoren, wenn sie die Orbitallappen noch schlanker gestalten und sich nur in einer Spalte berühren lassen (Abbildung 6c). Diese Bilder eignen sich für eine übersichtliche, „transparente“ Darstellung chemischer Bindungen, ihnen fehlen jedoch die zwar unübersichtlichen, aber für das Auftreten einer Bindung wesentlichen Überlappungen. Selbstverständlich kann, unabhängig von der Wahl jeglicher sinnvoller Referenzdichte, keine (etwa experimentelle) Differenzdichte mit derartigen symbolischen Lehrbuch-Orbitalen übereinstimmen. Einige Lehrbuchautoren bezeichnen diese letzteren „Orbitalbilder“ entsprechend auch als irreführend.

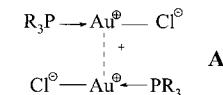
## 6. Bindungen zwischen abgeschlossenen Schalen

Seit einer ganzen Reihe von Jahren wird das Thema von Bindungen zwischen abgeschlossenen Schalen intensiv erforscht und diskutiert.<sup>[24]</sup> Atome mit abgeschlossenen Schalen

werden unterschieden in solche mit einer Valenz-s<sup>2</sup>- (wie He, Be, Ba, Au<sup>-</sup>), -p<sup>6</sup>- (wie O<sup>2-</sup>, Rb<sup>+</sup>, Xe) und -d<sup>10</sup>-Schale (wie Pd, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>). Vier Arten von Kräften spielen bei der Wechselwirkung zwischen abgeschlossenen Schalen eine Rolle: 1) die Dispersionsanziehung  $F \sim \alpha^2/R^6$  oder  $F \sim v^2/R^6$ , wobei  $R$  der zwischenatomare Abstand ist,  $\alpha$  die elektrische Polarisierbarkeit und  $v$  das effektive Atomvolumen der beiden Atome; 2) elektrostatische Kräfte im Fall eines geladenen Atoms, insbesondere die Ion-induzierte Dipolanziehung  $F \sim \alpha/R^4$ ; 3) die Pauli-Abstoßung, die greift, sobald die mit Elektronen beiderlei Spins gefüllten Schalen überlappen; 4) spezifische Wechselwirkungen zwischen überlappenden Orbitalen, die zu einer Erniedrigung der Pauli-Abstoßung beitragen, indem es zu einer Hybridisierung mit energetisch dicht über der gefüllten Schale liegenden virtuellen Orbitalen kommt (z.B. 2s-2p- oder 3d-4s-Hybridisierung). Im letzten Fall kann ein recht kleiner Gleichgewichtsabstand resultieren, bei dem die Kräfte der ersten Art (und im Ionen-Fall der zweiten Art) recht groß werden.

Die schwächste Anziehung zwischen abgeschlossenen Schalen tritt in He<sub>2</sub> auf, da hier  $\alpha$  und  $v$  besonders klein sind. Die Potentialkurve ist in diesem Fall gerade tief genug (berechnetes Minimum bei  $R_e = 3 \text{ \AA}$  ist  $D_e = 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[25]</sup> um die Nullpunktsschwingung bei einer Dissoziationsenergie  $D_0$  von nur  $10^{-5} \text{ kJ mol}^{-1}$  zu ermöglichen.<sup>[26]</sup> Die bislang stärkste Anziehung zwischen abgeschlossenen Schalen wurde kürzlich mit einer Dissoziationsenergie  $D_0$  von  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das atomar-anionische System BaAu<sup>-</sup> vorhergesagt.<sup>[27]</sup>

Molekulare Au<sup>1</sup>-Verbindungen wie  $(R_3P\text{-Au-Cl})_2 \mathbf{A}$  bilden eine sehr interessante Gruppe von Clustern.<sup>[28]</sup> Die aurophile Au<sup>+</sup>-Au<sup>+</sup>-Bindung hat Energien im Bereich von  $20-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[24, 29]</sup> Zwei extreme Erklärungen für diese Wechselwirkung zwischen abgeschlossenen 5d<sup>10</sup>-Schalen finden sich in der Literatur. Die früheren, semiempirischen Rechnungen, etwa in den Gruppen von Hoffmann, Mingo und Schmidbaur,<sup>[30]</sup> überbetonten die Verringerung der nd<sup>10</sup>-nd<sup>10</sup>-Pauli-Abstoßung durch nd-(n+1)s(p)-Hybridisierung (siehe Abbildung 2). Nach einem anderen Standpunkt ist allein die Dispersion, d.h. die Elektronenkorrelation für die Au<sup>1</sup>-Au<sup>1</sup>-Anziehung verantwortlich.<sup>[24]</sup> In diesem Zusammenhang ist die s<sup>2</sup>-s<sup>2</sup>-Wechselwirkung von Be<sub>2</sub> bemerkenswert.<sup>[31]</sup> Wegen der 2s-2p-Hybridisierung steigt die Pauli-Abstoßung erst bei kleineren Kernabständen unter  $2 \text{ \AA}$  stark an. Obwohl auf dem Niveau des unkorrelierten Hartree-Fock-Orbitalmodells keinerlei Bindung auftritt, ist die Pauli-Abstoßung im Abstandsbereich über  $2 \text{ \AA}$  schwach genug, um von der bei kürzeren Abständen stark ansteigenden Van-der-Waals-Anziehung überkompensiert zu werden. Zusammen liefert dies dann ein Potentialkurvenminimum beim Abstand  $R_e = 2.45 \text{ \AA}$  ( $D_0 = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



Neuere Untersuchungen der Bindungssituation von Au<sup>1</sup>-Clusterverbindungen<sup>[32]</sup> legen, wie zu erwarten, nahe, dass die synergistische Kooperation von Orbitalwechselwirkung und Elektronenkorrelation auch die Au<sup>1</sup>-Au<sup>1</sup>-Bindung bedingen. Es ist zu betonen, dass solche Bindungen nicht durch ausgeprägte „Bindungsdichten“ zwischen den Atomen aus-

gezeichnet sind. Die Gründe dafür sind, dass zum einen die Dispersionsanziehung ein Zweielektroneneffekt ist, der sich auf die Einelektronendichte  $\rho$  nur geringfügig auswirkt, und zum anderen für die (durch die Hybridisierung allerdings reduzierte) Pauli-Abstoßung eine Dichtereduktion im Überlappungsbereich typisch ist.

### 7. Cu-Cu-Bindung zwischen abgeschlossenen Schalen im Cuprit?

O'Keeffe hat schon vor langem darauf hingewiesen, dass gemäß den Madelung-Konstanten die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Punktladungsgittern im  $\text{Cu}_2\text{O}$  schwach repulsiv ist.<sup>[33]</sup> Für die in Abschnitt 2 erwähnten Größen der effektiven Ladungen erhält man im Punktladungsmodell eine Abstoßungsenergie von etwa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . In der Tat gibt es Anzeichen für eine strukturelle Instabilität im Sauerstoff-Untergitter,<sup>[34, 35]</sup> doch ist das  $\text{Cu}_4\text{O}_2$ -Doppelgitter offensichtlich gerade noch stabil. Entweder muss also Cuprit eine topologisch bemerkenswerte elektronische Ladungsdichteverteilung aufweisen, mit womöglich weitreichenden Konsequenzen für die Hochtemperatursupraleiter, wie verschiedentlich spekuliert,<sup>[5, 6a, 8]</sup> oder die Dispersions- und Polarisationseffekte von vermutlich einigen  $\text{kJ mol}^{-1}$  reichen nach konventionellerer Vorstellung aus, um die elektrostatische Abstoßung zu kompensieren.

Zusätzlich könnten natürlich spezielle Orbitalwechselwirkungen zum Zusammenhalt der beiden Cuprit-Untergitter beitragen. Im Gegensatz zu mehreren experimentellen und theoretischen Untersuchungen<sup>[9–11, 16]</sup> haben Fischer et al. schon früher<sup>[8]</sup> sowie Zuo et al. jetzt „erstmalig“<sup>[5]</sup> eine beträchtliche Elektronendifferenzdichte von  $0.2 \text{ e Å}^{-3}$  im Volumen aller leerer  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder angegeben, d.h. etwa  $0.1 \text{ e}$  an jeder der sechs  $6d[1/4\ 1/4\ 3/4]-D_{2d}$ -Positionen.

Die Autoren von Lit. [5] glauben, alle Extinktions-, Absorptions- und weitere Intensitätsfehler eliminiert zu haben, was bei Cuprit bekanntermaßen schwierig ist,<sup>[9]</sup> und dass sich keine Artefakte bei der Verarbeitung der Messdaten zu angepassten Modelldichten eingeschlichen haben. Allerdings sind keinerlei statistische oder systematische Unsicherheiten für  $\Delta\rho$  angegeben, auch nicht an der Wyckoff-Position  $6d$ , für die eine besondere Fehlerempfindlichkeit erwartet wird. Das Zentrum des  $\text{Cu}_4$ -Loches ist gestaucht-oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen (axiale/äquatoriale Abstände 213/302 pm) umgeben. Bei diesen Abständen erzeugt die für die Multipolverfeinerung verwendete Ein-Zeta-Basis<sup>[5]</sup> aber noch beträchtliche Dichteschwänze. Zwei andere Erklärungen für die angegebene Dichte im  $\text{Cu}_4$  können allerdings ausgeschlossen werden: Sauerstoff auf falschen  $\text{Cu}_4$ -Tetraederrücken im dafür erforderlichen Prozentbereich erscheint trotz der experimentellen Anzeichen für eine Tendenz zu Sauerstoff-Fehlordnung viel zu groß, desgleichen überschüssige Elektronen wegen eines entsprechend großen O-Unterschusses, Cu-Überschusses oder Zerfalls von  $\text{Cu}^+$  in  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}$ .

Der Verlauf des elektrostatischen Potentials innerhalb der  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder ist recht flach und wegen des Einflusses der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sogar leicht abstoßend; das Plateau fällt zu den Kernen hin ab (Abbildung 7). Nach unseren Rechnungen<sup>[7]</sup>

füllt zusätzliche Elektronendichte daher die Löcher in der Cu-3d-Schale auf, belebt aber nicht das Gebiet hohen Potentials in der Mitte der  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder. Für das ideale System berechnen wir eine elektronische Überschussdichte in einem trigonal deformierten Gürtel um die Cu-d<sup>10</sup>-Schale, entsprechend der d-s-Hybridisierung mit Dichtemangel auf der dazu senkrechten Cu-O-Achse. Die  $D_{3d}$ -Lagesymmetrie von Cu wird in der Abbildung der „Kupfer-Sauerstoff-Bindung“ von Lit. [5] sehr schön wiedergegeben, nur der diffuse Gürtel fehlt (siehe Abbildung 5 b).

Unsere Rechnungen liefern wie gesagt kein ausgeprägtes Dichtemaximum, sondern ein Minimum und nur eine sehr geringe Differenzdichte von unter  $0.05 \text{ e Å}^{-3}$  im Cu-Zentrum, in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen in Lit. [5], auch bei Verwendung einer zusätzlichen flexiblen Basis ebendort (siehe Abbildung 3 und 4). Eine merkliche Elektronendichteansammlung zwischen  $\text{Cu}^+$ -Ionen tritt wohl nur bei Cu-Cu-Abständen  $\leq 2.5 \text{ Å}$  auf wie im  $\text{Cu}_2$ -Molekül (222 pm) oder im Cu-Metall (256 pm). Als Modell untersuchten wir das künstliche  $(\text{CuF})_2$ -Dimer **B** bei verschiedenen Cu-Cu-Abständen. Die erhaltenen Differenzdichten sind in Abbildung 8 dargestellt. Bei Abständen bis herunter zu etwa  $2.5 \text{ Å}$  überlagern sich die Schwänze der d-s-Hybridgürtel um die  $\text{Cu}^+$ -Ionen, ohne sich wesentlich zu beeinflussen. Der Cu-Cu-Abstand im Cuprit ist aber  $3 \text{ Å}$ .

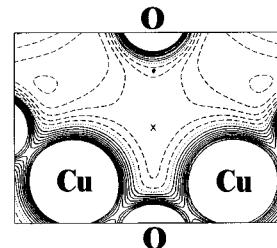


Abbildung 7. Elektrostatisches Potential in einem  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder des Cuprit. Man beachte das sehr flache Plateau im Zentrum (\*). Abstand der Konturlinien 1 V, Konturlinien für repulsive Werte gestrichelt; Nulllinie gepunktet. Das Madelung-Potential ist im Zentrum ähnlich klein und flach.

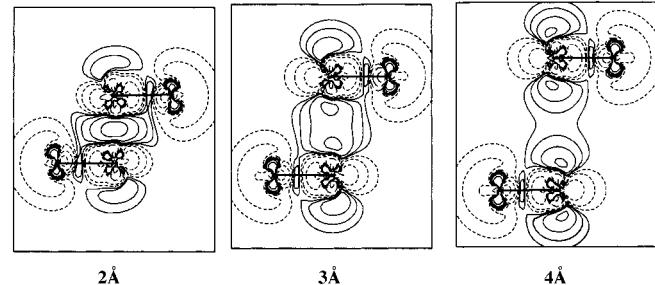
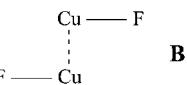


Abbildung 8. Differenzdichte zwischen dem  $(\text{CuF})_2$ -Modell **B** und  $\text{Cu}^+$ -Ionen bei Cu-Cu-Abständen von 2, 3 und 4 Å. Konturlinienwerte  $\pm 0.01 \times 2^n \text{ e Å}^{-3}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), Konturlinien für negative Werte gestrichelt.

### 8. Resümee

Bisher scheint für die großen Abstände zwischen den  $\text{Cu}^+$ -Ionen im Cuprit ein zweifelsfreier Nachweis weder für eine kovalenzartige Bindung zwischen den abgeschlossenen Schalen der Ionen noch für eine merkliche Bindungsdichte zwischen ihnen zu existieren. Auch wurden keine substantiellen Zweifel am chemischen Konzept von ionisch-kovalen-

ten Wechselwirkungen in Verbindungen wie Cu<sup>I</sup>-Oxid laut. Die effektiven Atomladungen betragen etwa die Hälfte der Formalladungen. (Zur Problematik der „Einheiten-Definition“ bei effektiven Ladungen von Atomen in Molekülen und Kristallen siehe Lit. [36].) Wegen ausgeprägter d-s-Hybridisierung bei linearer Koordination fehlt etwa ½ Elektron in der 3d-Schale von Cu<sup>+</sup>, während etwa 1 Elektron die 4sp-Schale besetzt. Besonders im Bereich der Übergangsmetallverbindungen ist es nicht ungewöhnlich, wenn die Differenzdichte bezüglich geeigneter gewählter Atom- oder Ionenzustände in manchen Raumausschnitten wie der Unterschied von zwei Atomorbitaldichten oder gar wie eine Atomorbitaldichte aussieht. Die metaphorischen, didaktisch nützlichen Lehrbuch-Orbitalbilder unterscheiden sich in wesentlichen Charakteristika von realen Dichtekonturplots.

- [1] P. K. Feyerabend, *Against Method. Outline of an Anarchistic Theory of Knowledge*, Humanities Press, London, **1975**; P. K. Feyerabend, *Wider den Methodenzwang. Skizze einer anarchistischen Erkenntnistheorie*, Suhrkamp, Frankfurt/Main, **1976**.
- [2] K. R. Popper, *Logik der Forschung*, Springer, Wien **1934/1935**; K. R. Popper, *The Logic of Scientific Discovery*, Hutchinson, London, **1959**.
- [3] A. Sokal, J. Bricmont, *Impostures Intellectuelles*, Odile Jacob, Paris, **1997**; A. Sokal, J. Bricmont, *Fashionable Nonsense*, Picador, New York, **1998**; A. Sokal, J. Bricmont, *Eleganter Unsinn*, Beck, München, **1999**; siehe auch [www.physics.nyu.edu/faculty/sokal](http://www.physics.nyu.edu/faculty/sokal).
- [4] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, University Press, Chicago, **1962**; T. S. Kuhn, *Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp, Frankfurt/Main, **1967**.
- [5] J. M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, 401, 49; siehe auch die Homepages der Autoren, dortige Links sowie [www.asu.edu/asunews/Releases/Cuprите.htm](http://www.asu.edu/asunews/Releases/Cuprите.htm) und [clasdean.la.asu.edu/news/cuprite.htm](http://clasdean.la.asu.edu/news/cuprite.htm).
- [6] a) C. J. Humphreys, *Nature* **1999**, 401, 21 (mit Unterstützung der Herausgeber); b) P. Yam, *Sci. Am.* **1999**, 281 (5), 28; K. Leutwyler, [www.sciam.com/explorations/1999/092099cuprite](http://www.sciam.com/explorations/1999/092099cuprite); c) P. Zurer, *Chem. Eng. News* **1999** (29. November), 38; d) A. G. Samuelson, *Curr. Sci. India* **1999**, 77, 1131; e) *Phys. World* **1999** (Oktober), 5; f) V. Drach, *Phys. Unserer Zeit* **1999**, 29, 263; g) M. Rauner, *Phys. Bl.* **1999**, 55 (11), 17; h) S. Albus, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 1298.
- [7] „A Theoretical Investigation of Cuprite“: S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] D. Mullen, K. Fischer, *Z. Kristallogr.* **1981**, 156, 85; K. Eichhorn, J. Spilker, K. Fischer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, 40, C160.
- [9] R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, 42, 201.
- [10] A. Kirfel, K. Eichhorn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 271; A. Kirfel, H. G. Krane (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor/Deutsches Elektronen-Synchrotron), *HASYLAB/DESY Jahresbericht* **1999**.
- [11] T. Lippmann, J. R. Schneider, *J. Appl. Crystallogr. A* **2000**, 33, 156; T. Lippmann, J. R. Schneider, *HASYLAB/DESY Jahresbericht* **1998**, [www-hasylab.desy.de/science/annual\\_reports/1998/part1/contrib/24/1298.pdf](http://www-hasylab.desy.de/science/annual_reports/1998/part1/contrib/24/1298.pdf); *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, 56, im Druck.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751; R. D. Shannon, *Struct. Bonding Cryst.* **1981**, 2, 53.
- [13] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570; L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka, NY, **1939**; L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**; R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**.
- [14] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov, *Electron Density and Bonding in Crystals*, Institute of Physics, Bristol, **1996**.
- [15] M. A. Spackman, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* **1997**, 94, 177; M. A. Spackman, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* **1994**, 91, 175.
- [16] P. Marksteiner, P. Blaha, K. Schwarz, *Z. Phys. B* **1986**, 64, 119.
- [17] M. S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, 50, 9.
- [18] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4186.
- [19] M. S. Liao, W. H. E. Schwarz, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 2.
- [20] W. H. E. Schwarz, B. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 621; W. H. E. Schwarz, A. Langenbach, L. Birlenbach, *Theor. Chim. Acta* **1994**, 88, 233, zit. Lit.
- [21] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4641.
- [22] B. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 48.
- [23] N. Rösch, *Chem. Phys.* **1983**, 80, 1.
- [24] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597; *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: B. Krebs), VCH, Weinheim, **1992**.
- [25] T. Van Mourik, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9248, zit. Lit.
- [26] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3564; T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5109.
- [27] R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 907.
- [28] P. Pyykkö, Y. F. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604; O. D. Häberlen, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4970.
- [29] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391.
- [30] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 237; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 389; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711; A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2074; A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3986.
- [31] Siehe beispielsweise C. Sosa, J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5974.
- [32] „On the Auophilic Interaction“: S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] M. O’Keeffe, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 3035.
- [34] A. Kirfel, K. Eichhorn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 271; M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel, W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 487.
- [35] J. Hallberg, R. C. Hanson, *Phys. Status Solidi* **1970**, 42, 305.
- [36] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8245.