

about experimental measurements of charge density.<sup>[15, 16]</sup> Significant results about charge states and bonding in various crystals have been obtained by X-ray diffraction, especially, for organic crystals with light elements where the proportion of bonding electrons is much higher and thus much easier to measure. For inorganic crystals with a relatively small unit cell, experimental measurement of charge density requires very great accuracy for the few low order reflections that contain critical bonding information. This is where electron diffraction can play an important role.

- [1] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1757.
- [2] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, *401*, 49.
- [3] For example, see: *Electronic Structure, Dynamics, and Quantum Structural Properties of Condensed Matter* (Eds.: J. T. Devreese, P. Van Camp), Plenum, New York, **1984**.
- [4] W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 433.
- [5] C. G. Darwin, *Philos. Mag.* **1922**, *43*, 800.
- [6] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 558.

- [7] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30*, 129.
- [8] J. M. Zuo, *Microsc. Res. Tech.* **1999**, *46*, 220.
- [9] J. M. Zuo, M. O'Keeffe, P. Rez, J. C. H. Spence, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4777.
- [10] R. Restori, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 201.
- [11] A. Kirfel, K. Eichhorn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 271.
- [12] C. R. A. Catlow, A. M. Stoneham, *J. Phys. C* **1983**, *16*, 4321; K. Jug, Z. B. Maksic in *The Meaning and Distribution of Atomic Charges in Molecules, Part 3: Molecular Spectroscopy, Electronic Structure and Intermolecular Interactions* (Ed.: Z. B. Maksic), Springer, Berlin, **1991**.
- [13] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8245.
- [14] P. Marksteiner, P. Blaha, K. Schwarz, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, *64*, 119.
- [15] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [16] V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov, *Electron Density and Bonding in Crystals*, Institute of Physics, Bristol, **1996**.
- [17] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
- [19] M. O'Keeffe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226.
- [20] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Nature* **1984**, *309*, 411.
- [21] J. M. Zuo, P. Blaha, K. Schwarz, *J. Phys. C: Condens. Matter* **1997**, *9*, 7541.

## Abschließender Kommentar zur Diskussion um den „Fall Cuprit“\*\*

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

### Einleitung

In der jüngeren Vergangenheit sind 1) Wechselwirkungen zwischen abgeschlossenen Schalen, 2) polare Kovalenzen, 3) Löcher in d-Schalen und 4) die direkte Abbildung von Orbitalen<sup>[1]</sup> Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Die Diskussionen erreichten ihren Höhepunkt mit der „direkten Beobachtung von d-Orbital-Löchern und einer Cu-Cu-Bindung in Cu<sub>2</sub>O“<sup>[2]</sup> und dem „Sehen von Elektronen auf ihren Bahnen“ in *Nature*<sup>[3]</sup>. Da dort keine weiteren Diskussionen über diskussionswürdige Aussagen erwünscht waren, mussten Kommentare anderenorts erscheinen<sup>[4, 4-6]</sup> (siehe auch Lit. [7, 8] und insbesondere die Zitate [6a–h] in Lit. [1]). In unserem Essay<sup>[1]</sup> hatten wir uns auf die oben genannten vier Themenkreise konzentriert und über ein Dutzend Punkte berührt. Auf etwa die Hälfte von ihnen gehen Zuo et al. in ihrem vorstehend abgedruckten Brief<sup>[9]</sup> ein (bezüglich der anderen Punkte siehe etwa Lit. [4–6]), darunter die folgenden:

- 1) die korrekten Werte der *experimentellen Strukturfaktoren* von idealen Cuprit(Cu<sub>2</sub>O)-Kristallen;

- 2) die Zuverlässigkeit der daraus *abgeleiteten Elektronendichteverteilungen* im Bereich des Sauerstoffatoms wie in dem der Kupferatome sowie die Existenz oder Nichtexistenz einer lokalen Elektronendichteansammlung im Zentrum der ansonsten „leeren“ Cu<sub>4</sub>-Tetraeder der Cuprit-Struktur;
- 3) die *effektiven Ladungen* der O- und Cu-Atome;
- 4) die Genauigkeiten und Diskrepanzen zwischen den diversen Beugungs- und quantenmechanischen Daten.

Der Zweck unseres Essays<sup>[1]</sup> und insbesondere der vier diesbezüglichen Abschnitte dieser Korrespondenz ist es, die offenen wissenschaftlichen Detailfragen so klar wie möglich zu formulieren. Mögliche Antworten sowie Vorschläge, sie auf wissenschaftliche Art zu stützen, werden ebenfalls gegeben. Im abschließenden Abschnitt 5 sollen folgende allgemeinere Probleme angesprochen werden: a) Welche Kräfte halten Cuprit zusammen; b) wie stark deformiert sind die Kupfer- und Sauerstoff-Einheiten in Cuprit; c) wie ionisch ist dieses Übergangsmetalloxid.

### 1. Die experimentellen Strukturfaktoren

Die verlässlichsten experimentellen Strukturfaktoren für Cu<sub>2</sub>O stammen höchstwahrscheinlich aus Arizona (Zuo et al.<sup>[2, 9]</sup>) und Hamburg (Lippmann und Schneider<sup>[10]</sup>) sowie Zitate [11a, b] in Lit. [1]). Letztere Arbeiten wurden allerdings von Zuo et al. nicht berücksichtigt. Deren Aussage,<sup>[9]</sup> die Unterschiede in den publizierten Elektronendichtekarten beruhten auf Unterschieden in den Strukturfaktoren niedri-

[\*] Prof. Dr. W. H. E. Schwarz, Prof. Dr. S. G. Wang<sup>[+]</sup>  
Theoretische Chemie der Universität Siegen  
57068 Siegen (Deutschland)  
Fax: (49) 271-740-2851  
E-mail: schwarz@chemie.uni-siegen.de  
[+] Heimatadresse: School of Chemistry, Jiao Tong University  
Shanghai (China)  
[\*\*] Wir danken P. Coppens (SUNY, Buffalo), A. Kirfel (Bonn), T. Lippmann (DESY, Hamburg), P. Pyykkö (Helsinki) und E. Scerri (Los Angeles) für Diskussionen.

ger Ordnung, ist immer noch nicht belegt. Wir empfehlen hier nochmals, dass die beiden experimentellen Gruppen die Datensätze der jeweils anderen Gruppe ihren eigenen Multipolverfeinerungs-Prozeduren unterwerfen. Derzeit ist nämlich unklar, ob und wie sehr sich die experimentellen Befunde tatsächlich unterscheiden.

## 2. Die daraus errechneten Elektronendichten

Es ist selbstverständlich, dass Elektronendichteverteilungen, die mittels verschiedener mathematischer Prozeduren aus Daten verschiedener Streuexperimente an verschiedenen Materialproben erzeugt wurden, differieren. Die Elektronendichten wurden unter Zugrundelegung des Modells schwingender, starrer Atome durch Anpassung einer Einfach-Zeta-Multipol-Basis an die Messdaten gewonnen. Die Einfach-Zeta-Näherung kann beispielsweise zu unphysikalischen Korrelationen der berechneten „experimentellen“ Dichten an verschiedenen Gitterpositionen führen.

1) Am meisten Aufsehen erregte der Vorschlag eines Elektronendifferenzdichtemaximums von  $0.2 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  im Zentrum der ansonsten leeren  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder ( $d(\text{Cu} \cdots \text{Cu}) = 3 \text{ \AA}$ , aber der effektive Radius von  $\text{Cu}^+$  ist nur  $0.5 \text{ \AA}$ ). Diese Stelle wird von sechs  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in Abständen von  $2.1$  und  $3.0 \text{ \AA}$  umgeben, hat daher kein günstiges elektrisches Potential,<sup>[1]</sup> und die womöglich unphysikalischen äußeren Elektronendichteschwänze des Einfach-Zeta-Modells für die Sauerstoffatome<sup>[2]</sup> überlappen dort beträchtlich. Wir empfehlen, dem Modell eine Gauß-Funktion im  $\text{Cu}_4$ -Zentrum hinzuzufügen und an die experimentellen Daten anzupassen, um an der diskutierten Stelle eine weniger künstlich verzerrte „experimentelle“ Dichte zu generieren. Jedenfalls werden mehr Argumente benötigt als die einfache Behauptung,<sup>[9]</sup> dass die Dichte dort kein Artefakt des verwendeten Modells sei. Zuo's Verweis auf Abbildung 3 in Lit. [9] überzeugt auch nicht: Der Konturlinienabstand ist dort zu groß ( $0.2 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ), und außerdem ist in dieser Abbildung gerade *kein* Maximum im  $\text{Cu}_4$ -Zentrum erkennbar. Wir wiederholen, dass für Van-der-Waals-Wechselwirkungen keine „Bindungsdichte“ zwischen den Kupfer-Ionen erforderlich ist.

2) Recht gute Übereinstimmung zwischen Zuo's und unseren Dichten besteht im Bereich der Sauerstoffatome. Die entgegengesetzte Behauptung von Zuo et al.<sup>[9]</sup> ist uns nicht verständlich. Jedenfalls ist in unserer berechneten Elektronendichtekarte (siehe Abbildung 4 in Lit. [1]) *kein* großer Überschuss an Elektronendichte um die Sauerstoffatome zu erkennen, wie er [auch] im Experiment und in den Rechnungen [von Zuo et al.<sup>[2]</sup>] fehlt.

3) Nach unseren Dichtefunktional- (DFT) und Ab-initio-MP2-Cluster-Rechnungen ergeben sich ebenso wie nach den experimentellen und mit DFT-Methoden berechneten Kristall-Elektronendichten von Zuo et al. (Abbildung 3 in Lit. [9]) stark lokalisierte Ladungsdichteanhäufungen in den nicht ganz vollen 3d-Schalen der Kupferatome nahe den Atomkernen. Zusätzlich finden wir einen ausgedehnten Ring geringer 3d-4s-Hybrid-Dichte bei Abständen von über  $1 \text{ \AA}$  in der äquatorialen Ebene um Cu, der bei Zuo et al. fehlt (vgl. Abbildung 5a, b in Lit. [1]). Allerdings sind unsere beiden

niedrigsten Konturlinienwerte  $0.025$  und  $0.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ , während Zuo et al. erst mit  $0.2$  und  $0.4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  beginnen. Wir empfehlen, sich beim Vergleichen von Konturlinienkarten auf Linien ähnlicher Größenordnungen zu beziehen.

## 3. Effektive Atomladungen

Obwohl die Definition von atomaren Partialladungen in Verbindungen mit prinzipiellen Problemen verbunden ist,<sup>[11]</sup> haben sie für den praktisch tätigen Chemiker doch eine konkrete Bedeutung. Der Sinn in der Mitteilung von Ladungswerten besteht also in der Vermittlung eben solcher nützlicher Information. Die Formeln  $\text{A}^{1.0+}\text{B}^{1.0-}$  oder  $\text{Cu}_3^{1.0+}\text{O}^{2.0-}$  (Zuo et al.<sup>[2]</sup>) bedeuten für den Chemiker, dass diese Verbindungen so ionisch sind wie etwa  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}$ . Im Gegensatz dazu fanden wir nur partiell ionische, polare Bindungen in  $\text{Cu}_2\text{O}$  sowie etwas kovalente Überlappungspopulation.<sup>[1]</sup> Wir regen an, zu untersuchen, welche „chemische“ Bedeutung die von Zuo et al.<sup>[2]</sup> berechneten Ladungszahlen haben könnten.

## 4. Übereinstimmungen und Unterschiede

### 4.1. Experimente

Eines der von Zuo et al.<sup>[9]</sup> angesprochenen Probleme bei experimentellen Elektronendichtebestimmungen ist das der Nullpunkts- und der thermischen Bewegung der Atome im Kristall. Man versucht, diese Bewegung in experimentellen und theoretischen statischen Dichtekarten auf unterschiedliche Weise zu eliminieren. Die vielfältigen experimentellen<sup>[12]</sup> und theoretischen Erfahrungen (z. B. Lit. [13]) zeigen, dass Untersuchungen bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff, und noch mehr natürlich bei Raumtemperatur, die Ermittlung einiger feinerer Details von Bindungsdichten aus Röntgen- oder Elektronenbeugungsdaten sowie Schwingungsver-smierten Rechnungen von vorne herein ausschließen. In diesem Bereich sind „Helium-Temperaturen“ ( $10\text{--}20 \text{ K}$ ) unbedingt zu empfehlen. Des Weiteren empfehlen wir den Experimentatoren, bei der Datenanalyse anharmonische Terme höherer Ordnung in den Debye-Waller-Faktoren mit-zuberücksichtigen.

### 4.2. Rechnungen

Im Prinzip sind auch die quantenchemischen Rechnungen aus diversen Gründen problematisch. Zuo et al.<sup>[9]</sup> erwähnen etwa die Schwierigkeiten der DFT-Technik bei Übergangsmetallen mit offenen d-Schalen. Sie weisen auf eine partielle Unterbesetzung der Cu-3d-Schale in Cuprit hin und interpretieren dieses Faktum fälschlich als einen Zustand zwischen geschlossenem  $\text{Cu}^+(\text{d}^{10})$  und offenem  $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ . In Wirklichkeit hat aber das Kupfer in Cuprit eine abgeschlossene, wenn auch polarisierte, d. h. eine 3d-4sp-hybridisierte Schale. Des Weiteren weisen Zuo et al.<sup>[2, 9]</sup> auf mögliche Unterschiede zwischen einem Kristall und einem in ein Kristallfeld einge-

betteten Cluster hin. Allerdings stimmen Zuo's DFT-SCF-Rechnungen am Kristall und unsere DFT-SCF-Rechnungen am eingebetteten Cluster sowie unsere entsprechenden Ab-initio-MP2-Korrelationsrechnungen überraschend gut überein. So sind die Resultate bezüglich des Sattelpunktes der Elektronendifferenzdichte am Zentrum der heiß diskutierten  $\text{Cu}_4$ -Tetraeder nicht nur untereinander, sondern auch mit dem experimentellen Resultat der DESY-Gruppe<sup>[10]</sup> innerhalb von nur  $0.02 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$  (!) identisch. Allein Zuo's „experimentelle“ Dichtekarte<sup>[2]</sup> weist einen merklich höheren Wert ( $0.2$  statt  $0.05 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$  Differenzdichte) in diesem wesentlichen Raumbereich auf.

## 5. Resümee

Die Madelung-Energie eines Punktladungsmodells von Cuprit ist im Sinne von  $[\text{Cu}_4\text{O}_2] \rightarrow 2[\text{Cu}_2\text{O}]$  leicht repulsiv.<sup>[14]</sup> Multipolwechselwirkungen sowie Polarisations- und Dispersionsbeiträge zur Kohäsionsenergie scheinen ausreichend, um die Stabilität zu erklären.<sup>[1]</sup> Die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen an Cu-O-Clustern und ähnlichen Systemen<sup>[15, 16]</sup> sind mit solchen Vorstellungen konsistent. Der isolierte Hinweis<sup>[2]</sup> auf eine lokale Ladungsanhäufung an einem hochgelegenen Potentialsattelpunkt<sup>[1]</sup> zwischen  $3 \text{ \AA}$  voneinander entfernten  $\text{Cu}^+$ -Ionen, die als kovalente  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ -Bindung gedeutet wird, ist so unerwartet und ungewöhnlich, dass es weiterer Untersuchungen und Überprüfung bedarf. Vorschläge in diese Richtung wurden oben formuliert.

Die Übereinstimmung der verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen ist hinsichtlich folgender Punkte erstaunlich gut: 1) Die Sauerstoffanionen sind nur geringfügig deformiert. 2) Die Kupferkationen sind geschlossenschalige Untereinheiten mit einem kernnahen Dichtedefizit in der 3d-Schale längs der O-Cu-O-z-Achse und in der xy-Ebene, und zwar im Wesentlichen wegen d-s-Hybridisierung (die zu einer geringen Dichtezunahme in der xy-Ebene bei größeren Kernabständen führt). Dazwischen treten lokale

Dichtemaxima auf, so dass die Differenzdichte topologisch einem f-Atomorbital ähnelt. Betont sei, dass die Cu-O-Kovalenz mit einem Elektronendefizit, bezogen auf  $\text{Cu}^+$  und  $\text{O}^{2-}$ , auf der Bindungsachse korrespondiert.

Diskrepanzen bestehen hinsichtlich folgender Punkte: 1) die Elektronendichte in den „leeren“  $\text{Cu}_4$ -Tetraedern – die Mehrzahl der Untersuchungen ergibt dort eine sehr geringe Dichte; 2) das Ausmaß des ionischen Charakters von Cuprit – wir finden kovalente Rückbindung des nur formalen  $\text{O}^{2-}$ -Ions in die 4sp-Schale des (nur eine partielle positive Ladung aufweisenden) Kupfer-Ions.

- [1] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1757.
- [2] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, *401*, 49.
- [3] C. J. Humphreys, *Nature* **1999**, *401*, 21.
- [4] M. A. Spackman, J. A. K. Howard, R. Destro, *Int. Union Crystallogr. Newsl.* **2000**, *8*(1), 2.
- [5] E. Scerri, *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*(11), im Druck.
- [6] E. Scerri, *Foundat. Chem.* **2000**, *2*, 1; *Proceedings of PSA 2000*, Philosophy of Science Association, East Lansing, MI, USA, **2000**, im Druck.
- [7] J. I. Pascual, J. Gómez-Herrero, C. Rogero, A. M. Baró, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J. M. Soler, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 78.
- [8] M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*(36), 8.
- [9] J. M. Zuo, M. O'Keeffe, M. Kim, J. C. H. Spence, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3791. (Dort kritisieren die Autoren ihr eigenes „Mediengeschwätz“, für das sie sich nicht verantwortlich erklären.)
- [10] T. Lippmann, J. R. Schneider, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, im Druck.
- [11] J. Meister, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8245.
- [12] 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**.
- [13] H. Bruning, W. H. E. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M. O'Keeffe, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 3035.
- [15] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536; P. Reiß, F. Weigend, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3925; L. S. Wang, H. B. Wu, S. R. Desai, L. Lou, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 8028.
- [16] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597; P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451; K. Doll, P. Pykkö, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2339.