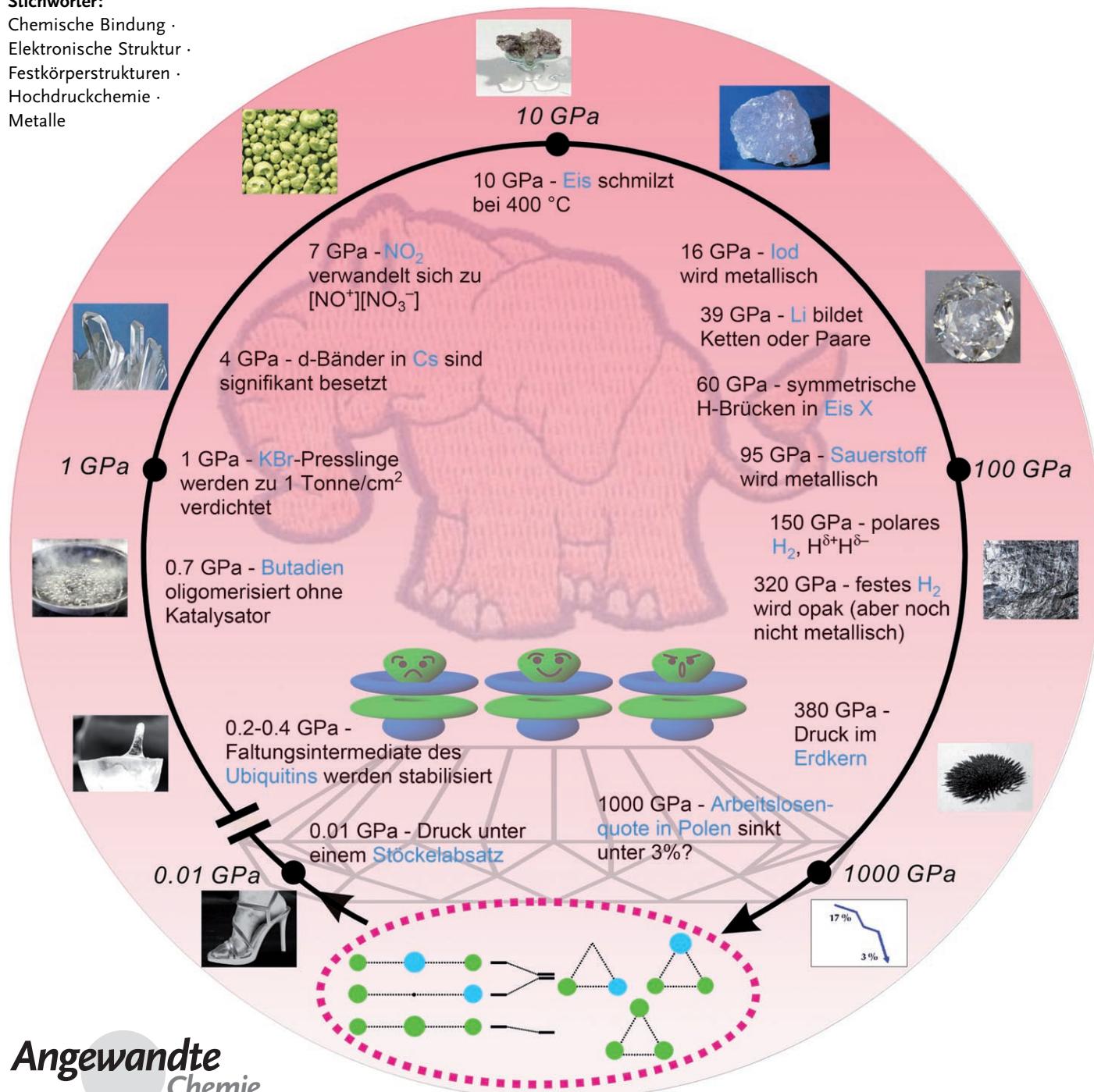


Chemie unter höchsten Drücken: eine Herausforderung für die chemische Intuition

Wojciech Gochala,* Roald Hoffmann,* Ji Feng* und Neil W. Ashcroft*

Stichwörter:

Chemische Bindung ·
Elektronische Struktur ·
Festkörperstrukturen ·
Hochdruckchemie ·
Metalle



Angewandte
Chemie

Mithilfe von Diamantstempelzellen und Stoßwellentechniken ist es heute möglich, Materie unter Multimegarabar-Drücken (d. h. mehreren hundert GPa) zu studieren. In diesem Druckbereich sind die Eigenschaften von Materialien völlig anders als bei 1 atm (ca. 10⁵ Pa). Um wie viel andersartig die Chemie bei hohen Drücken ist und welche Rolle die chemische Intuition für das Verständnis von Materie bei hohen Drücken spielen kann, wird in diesem Aufsatz untersucht. Wir werfen einen genauen Blick auf die hierarchische Abfolge struktureller Veränderungen, die im Zuge einer Dichtezunahme auftreten. Dazu gehören: a) Verdrängen des Van-der-Waals-Raumes (bei Molekülkristallen); b) Erhöhung der Koordination; c) Verkürzung kovalenter Bindungen und Größenverkleinerung von Anionen; d) ein extremes Druckregime, in dem sich Elektronen von Atomen entfernen und neue Formen von Elektronenkorrelationen auftreten. Beispiele verblüffenden chemischen und physikalischen Verhaltens, das unter solchen extremen Bedingungen auftritt, wechseln sich in diesem Aufsatz ab mit qualitativen chemischen Überlegungen zu den beteiligten Bindungsverhältnissen.

1. Das Extremgebiet hoher Drücke

Druck und Temperatur beeinflussen alle Eigenschaften eines chemischen Systems, und sie bestimmen das Schicksal einer chemischen Reaktion. Gase sowie auch Phasen und chemische Gleichgewichte, an denen gasförmige Reagentien beteiligt sind, reagieren auf äußeren Druck besonders stark. Flüssigkeiten und Feststoffe sind weniger kompressibel als Gase, allerdings beschränkt sich unsere Alltagserfahrung nur auf Drücke (oder Stoßwirkungen) bis etwa 100 atm. Aber selbst höhere Drücke scheinen keine großen Auswirkungen auf Materie zu haben: Ein Chemiestudent, der einen gewöhnlichen KBr-Pressling für IR-Messungen präpariert (mit einer Handpresse), setzt das fein gemahlene Material etwa 10000 atm aus, dennoch kommt es zu keiner wesentlichen Änderung der physikochemischen Eigenschaften der gepressten Substanz, abgesehen von ihrer Verdichtung zu einem mehr oder minder gleichmäßigen Pressling. Die im Pressling enthaltenen Substanzen waren dann einem Druck von gerade etwa 1 GPa ausgesetzt (10000 bar = 9869 atm = 145038 lbs/sq.in. = 1 GPa).

Die Situation ändert sich völlig, wenn ein Druck von 100 oder gar 500 GPa auf chemische Elemente oder Verbindungen wirkt.^[1] Unter solch drastischen Bedingungen kann die Änderung der freien Enthalpie des Systems (über den pV-Term der Gibbs-Energie $G = E + pV - TS$) bis zu 10 eV für ein zweiatomiges System betragen^[2] und ist damit größer als die Bindungsenergie jeder chemischen Bindung unter Normaldruck. Daraus wird klar, dass im Multimegarabar-Bereich neue chemische Bindungen gebildet und bestehende Bindungen stark deformiert werden können (normalerweise kommt es zur Komprimierung, aber manchmal auch zu einer zeitweiligen Streckung, wie wir noch sehen werden).

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Das Extremgebiet hoher Drücke | 3695 |
| 2. Eine hierarchische Abfolge von Umwandlungen | 3696 |
| 3. Auspressen des Van-der-Waals-Raumes | 3697 |
| 4. Koordinations-Alchemie | 3697 |
| 5. Chemische Bindungen unter hohem Druck | 3699 |
| 6. Höhere Koordination: vier Sichtweisen | 3700 |
| 7. Erhöhung der Koordination durch Mehrzentrenbindung | 3701 |
| 8. Ein numerisches Experiment: N ₂ stark unter Druck | 3703 |
| 10. Die differenzierte Stauchung von ionischen Gittern | 3705 |
| 11. Übergang in den metallischen Zustand unter Druck | 3705 |
| 14. Dicht gepackt ist nicht dicht genug | 3709 |
| 15. Bühne frei für virtuelle Atomorbitale | 3710 |
| 16. Voller Spekulationen | 3711 |

Und so geschieht es auch. Zum Beispiel verwandelt sich ein „Atomkristall“ von Xe (der unter 1 atm bei -112°C schmilzt) bei nur 50 GPa in einen sehr kompakten und hochschmelzenden (ca. 3000°C) Festkörper.^[3] Offensichtlich werden neue, starke Xe-Xe-Bindungen gebildet (ja, warum sollte man sie nicht Bindungen nennen, selbst wenn sie sich von den Bindungen bei Umgebungsbedingungen, die wir so

[*] Prof. W. Grochala

ICM and Department of Chemistry
Warsaw University, Warsaw 02-106 (Polen)

E-Mail: wg22@cornell.edu

Prof. R. Hoffmann, J. Feng

Baker Laboratory

Department of Chemistry and Chemical Biology
Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

E-Mail: rh34@cornell.edu

jf262@cornell.edu

Prof. N. W. Ashcroft

Laboratory of Atomic and Solid State Physics

Department of Physics

Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

E-Mail: nwa@ccmr.cornell.edu

gut zu kennen glauben, ziemlich unterscheiden mögen?), die das Gerüst des Feststoffs selbst noch bei sehr hohen Temperaturen intakt halten. Wir werden gleich noch eine sehr viel verblüffendere Physik und Chemie bei hohem Druck erleben.

Bei einem Druck von 200 GPa verkleinert sich das Volumen eines Festkörpers typischerweise um einen Faktor 1.5 bis 5,^[4] entsprechend einer Schrumpfung entlang aller Raumrichtungen (im isotropen Fall) um einen Faktor von etwa 1.1–1.7. Diese Veränderungen sind gewaltig. Hat chemisches Denken in dieser Welt überhaupt einen Platz? Es scheint unwahrscheinlich, dass Physiker, die seit langem mit diesen extremen Bedingungen umgehen, chemischen Vorstellungen allzuviel Platz einräumen. Auf der anderen Seite haben Chemiker – mit und ohne Hilfe detaillierter quantenmechanischer Rechnungen – zweckmäßige und taugliche Methoden entwickelt, um zu erklären, was Atome zusammenhält. Die Stärke solcher Konzepte liegt in ihrem qualitativen Charakter.

Wir wollen zeigen, dass sich aus einfachen Vorstellungen zur chemischen Bindung ein nützliches Gedankengerüst für das Verständnis von Struktur und Reaktivität auch unter hohen Drücken ableiten lässt – oder anders ausgedrückt: dass man eine chemische Intuition für die Beschreibung von Materie unter ultrahohen Drücken entwickeln kann.

Dieser Aufsatz verknüpft qualitative Vorstellungen über Bindungsverhältnisse unter hohem Druck mit Beispielen verblüffender chemischer und physikalischer Erscheinungen. Wir haben nicht die Absicht, eine erschöpfende oder kritische

Übersicht zu geben;^[5,6] unser Ziel ist es vielmehr, die faszinierenden Phänomene anhand ausgewählter Beispiele zu veranschaulichen, strukturelle und elektronische Gesetzmäßigkeiten auszumachen und zu versuchen, diese qualitativ zu begründen.^[7] Diese Deutungsversuche sind notwendigerweise vorläufig und spekulativ.

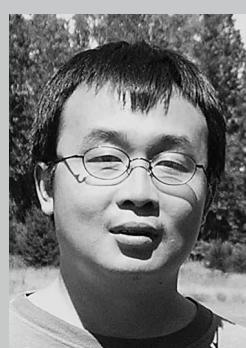
2. Eine hierarchische Abfolge von Umwandlungen

Experimentelle und theoretische Studien ergeben ein recht klares Bild von den Faktoren, die die geometrischen Veränderungen bei Ausübung von Druck auf einen bei Umgebungsdruck molekularen Festkörper bestimmen. Es lassen sich vier Regimes mit charakteristischen Längen- und Energieskalen unterscheiden; diese sind, geordnet nach ansteigender Energie, durch folgende Vorgänge und Merkmale gekennzeichnet:

- Vordringen in den repulsiven Bereich des zwischenmolekularen Potentials;
- Erhöhung der Koordination von Hauptgruppen- und Übergangsmetallatomen;
- Verkürzung kovalenter Bindungen und Größenverkleinerung von Anionen;
- Eine gänzlich neue Welt, in der Elektronen ihre Atome verlassen und neue Formen von Elektronenkorrelationen auftreten.



Wojciech Grochala wurde 1972 in Warschau, Polen, geboren. Seine chemische Ausbildung und wissenschaftliche Laufbahn verbinden ihn mit der Universität Warschau, wo er derzeit das Labor für Technologie neuer Funktionsmaterialien leitet. Er studierte außerdem bei Roald Hoffmann (Ithaca) und Peter P. Edwards (Birmingham). Die Forschungen seiner Arbeitsgruppe gelten neuen Materialien (Supraleitern, Wasserstoffspeichermaterialien, molekularen Speicherträgern, Katalysatoren) und Phänomene (Hochdruckphänomene, ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen von Übergangselementen, Elektromerie).



Ji Feng wurde 1977 in der Provinz Sichuan in China geboren. Er erhielt Abschlüsse als B.S. (2000) und M.S. (2003; Synthese nanostrukturierter Materialien) im Fach Chemieingenieurwesen an der National University of Singapore. Sein Interesse an der Feststoffchemie führte ihn 2003 an die Cornell University, wo er bei Professor Roald Hoffmann und Professor Neil W. Ashcroft über die Quantenchemie kristalliner Materialien unter extremen Drücken arbeitet.



Roald Hoffmann ist seit seinem Abschlussjahr am Columbia College, inspiriert von Vorlesungen George Fraenckels und Ron Breslows, von den Eigenschaften der chemischen Bindung in Molekülen fasziniert. Sein einziger experimenteller Exkurs war tatsächlich eine missglückte Hochdrucksynthese eines Porphyrs, die ein brandneues Labor rämpionierte. Er hat das Gefühl, mit seinem Interesse dem Brückenschlag zwischen Chemie und Physik geltend, Chemikern die Angst vor der Sprache der Festkörperphysik genommen zu haben. Das Beste, was sich über ein anderes Ziel sagen lässt – Physiker davon zu überzeugen, dass eine chemische Intuition ihren Wert hat –, ist, dass er es noch nicht aufgegeben hat. (Photo Maciek Zienkiewicz)



Neil Ashcroft wurde kurz vor dem 2. Weltkrieg in London geboren und übersiedelte 1947 nach Neuseeland. Er erhielt Abschlüsse in Physik und Mathematik an der Universität von Neuseeland und promovierte 1964 bei Dr. J. M. Ziman am Cavendish-Laboratorium in Cambridge über die theoretische Physik kondensierter Materie. Nach einem Postdoktorat an der University of Chicago gelangte er an die Cornell University, wo er heute, nach vier Jahrzehnten Forschung und Lehre, Horace White-Professor Emeritus für Physik ist. Seine Forschungsinteressen gelten der Theorie von Vielteilchensystemen, einschließlich Untersuchungen der elektronischen und strukturellen Ordnung von Systemen, deren Dichte sich auf statischem oder dynamischem Weg systematisch erhöhen lässt.

Zweifellos überlappen diese Regimes. Betrachten wir sie der Reihe nach, um zu sehen, wie die neuen Spielregeln lauten.

3. „Auspressen“ des Van-der-Waals-Raumes

Die Kompression von Molekülkristallen unter moderaten Drücken (<10 GPa) ist insofern spektakulär, als im Frühstadium der Druckanstiegs eine große Volumenabnahme stattfindet – der „Van-der-Waals-Raum“ wird am leichtesten angegangen. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel aus einer theo-

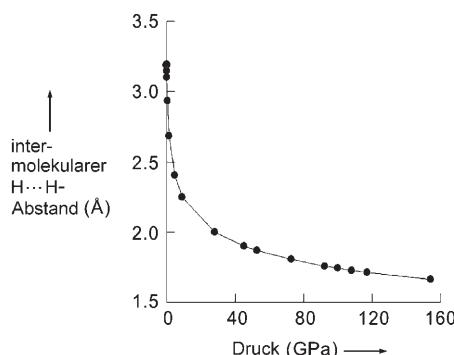


Abbildung 1. Die druckabhängige Änderung der intermolekularen H...H-Abstände in einer hypothetischen Silanstruktur. Bemerkenswert ist die steile Abnahme des H...H-Abstands im Bereich unterhalb 10 GPa.

retischen Untersuchung von SiH₄ unter Druck.^[8] Eine der 13 in dieser Studie untersuchten Strukturen ist bei Umgebungsdruck ein molekularer Festkörper bestehend aus tetraedrischen SiH₄-Einheiten mit Z=1 und der Raumgruppe I43m. Abbildung 1 zeigt die druckabhängige Änderung des kleinsten intermolekularen H...H-Abstandes der Struktur. Bei geringem Druck setzt eine starke Abnahme ein, die sich dann abschwächt.

Noch sind viele Fragen zum Van-der-Waals-Regime offen. Gewöhnlich betrachtet man lediglich den elektronisch anziehenden Term der zwischenmolekularen Potentiale, die die Phasenübergänge bestimmen, während der repulsive Term meist wenig beachtet wird. Bei der Beschreibung von Druckeffekten kommt man mit dem Modell harter Kugeln nicht sehr weit – unter hohem Druck werden alle Wände weich, es fragt sich nur, in welchem Ausmaß. Wieviel Energie muss z.B. aufgewendet werden, um einen H...H-Abstand in einem (H₂)...(H₂)-Dimer auf 1.5 Å zu verkleinern? Die Frage ist nicht einfach, da wir es hier mit „lebender“ Materie zu tun haben – die Moleküle oder Ionen, die in unserer Vorstellung den Festkörper zusammenpressen, werden ihrerseits selbst komprimiert.

Das beim Silan zu beobachtende Verhalten ist charakteristisch für alle Molekülkristalle unter Druck – nennen wir es eine Faustregel: **A) Van-der-Waals-Raum wird am leichtesten komprimiert.**

In den Anfangsstadien der Druckerhöhung passiert wenig wirklich Interessantes (für einen Chemiker). Sobald aber die

intermolekularen Wechselwirkungen „hart“ genug werden, beginnt der pV-Term, gegen die „echten“ chemischen Bindungen zu arbeiten, und die Elektronendichte lagert sich in erheblichem Maße um. Eine typische Abfolge der Ereignisse schließt den Übergang von Atomen zu höherer Koordination ein, sofern übermäßige Energiebarrieren dies nicht verhindern. Schließlich kann das System eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Polymerisation eingehen, d.h. eine nun nicht mehr molekulare ausgedehnte Phase bilden.^[9] Die Erhöhung der Koordination ist ein naheliegendes Verhalten, mit dem sich ein Stoff an höhere Dichten anpasst.

Wir wenden uns nun einigen Beispielen der spektakulären und ungewöhnlichen Strukturchemie zu, die sich hierbei ergibt, und schließen eine qualitative Analyse der zugrunde liegenden Bindungsverhältnisse an.

4. Koordinations-Alchemie

Ein Zusammenpressen der stärksten chemischen Bindungen (die von Elementen der 2. Periode und H gebildet werden) führt zu einigen erstaunlichen chemischen Phänomenen. Betrachten wir CO₂ und N₂ (Abbildung 2), die trotz

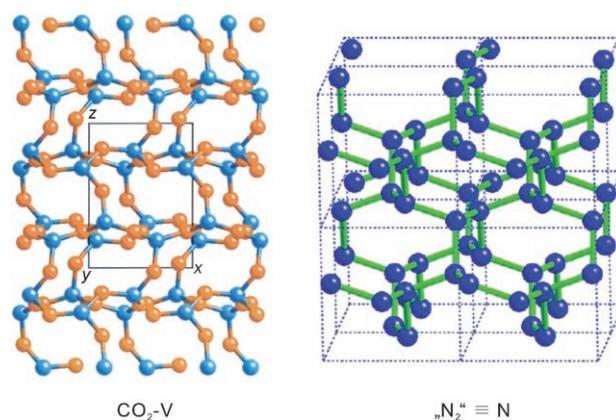


Abbildung 2. Kristallstrukturen von CO₂ (Phase V, C blau, O orange) und von polymerisiertem N₂.

ihres ungesättigten Charakters thermodynamische Senken sind. Bei hohem Druck ist der ungesättigte Zustand recht leicht chemischen Reaktionen ausgesetzt. Es ist bekannt, dass das lineare CO₂-Molekül zu einem ausgedehnten Feststoff polymerisiert (Phase V, >35 GPa und 1800 K), der offenbar einer polymorphen Form von SiO₂ ähnelt (die genaue Struktur ist nicht bekannt).^[10] In der Phase V ist die lokale Koordination des Kohlenstoffs annähernd tetraedrisch. Bei hinreichender Kompression wird sogar N₂, das die stärkste homonukleare Bindung aufweist, zu einem Polymer (>110 GPa und 2000 K).^[11] In dieser neuen Phase ist jedes N-Atom dreifach koordiniert und pyramidal, ähnlich wie im Ammoniakmolekül oder in ausgedehnten Strukturen von Gruppe-15-Elementen.

Bei diesen Polymerisationen werden neue Bindungen gebildet, und andere werden gebrochen. Wichtig dabei ist, dass die Bindungsbrüche Mehrfachbindungen betreffen, die,

trotz ihrer Gesamtstärke, auf die Bindungsanteile bezogen schwächer sind als die zugrunde liegenden σ -Bindungen. Der Bindungsbruch von π -Bindungen führt zu keiner nennenswerten Expansion, wogegen die Bildung neuer Bindungen ganz sicherlich „verdichtend“ wirkt. In dieser Welt stellt der pV -Term die Regeln auf!

Auch elektronenreiche Moleküle, die zwar keine π -Bindungen bilden, aber über „ungeteilte“ einsame Elektronenpaare verfügen, gehen bei hohem Druck intermolekulare Bindungen über eben diese freien Elektronen ein. H_2O und S_8 sind gute Beispiele. Bei Kompression über 60 GPa bildet Wasser „Eis X“ (Abbildung 3).^[12,13] Diese Phase besteht aus

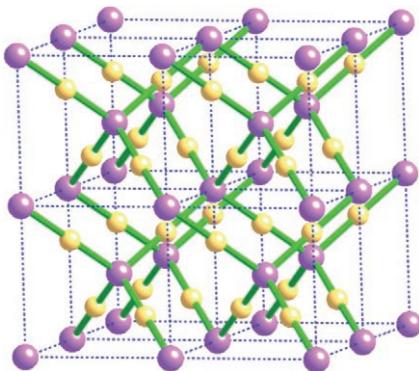


Abbildung 3. Kristallstruktur von H_2O (Eis X; O violett, H gelb).

einander durchdringenden Diamantgittern, und man kann nicht mehr zwischen intramolekularen O-H-Bindungen und intermolekularen „Wasserstoff-O···H-Bindungen“ unterscheiden; sämtliche O-H-Bindungen sind nunmehr gleich lang. Die O-H-O-Brücken sind symmetrische, stark elektronenreiche Dreizentrenbindungen, und die molekulare Integrität des Wassermoleküls ist komplett verschwunden.

Ein weiteres Beispiel ist elementarer Schwefel, der einsame Elektronenpaare gegen neue σ -Bindungen eintauscht. Bei Umgebungsdruck liegt Schwefel als molekulare Phase mit klassischen S_8 -Kronen vor (Phase I, Abbildung 4). Die kleinsten nichtbindenden S···S-Abstände zwischen zwei S_8 -Kronen betragen 3.37 und 3.50 Å.^[14] Bei steigendem Druck wandelt sich elementarer Schwefel zuerst in ein 1D-Polymer um, das aus helicalen Ketten mit drei Atomen je Windung besteht (Phase II, > 1.5 GPa, bei Erwärmung).^[15] In dieser Struktur bilden die S-Atome zwei kurze Bindungen (2.025 Å), und es gibt schwache bindende S···S-Wechselwirkungen von 3.18 Å und länger.

Bei Druckerhöhung über 36 GPa (bei 300 K) geht Phase II in Phase III über, die ebenfalls aus Helixketten besteht, diesmal aber mit vierzähliger Schraubenachse. Jedes S-Atom geht zwei kurze Bindungen ein (2.09 Å), in einem Winkel von 101°; dazu gibt es vier Sekundärwechselwirkungen von 3.02 Å.

Die sekundären Wechselwirkungen machen chemisch Sinn, denn sie erinnern an viele ähnliche Wechselwirkungen in Kristallstrukturen von Elementen der Gruppen 14–17 bei Normaldruck.^[16] Man kann sich ein Kontinuum von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vorstellen (mit dem einsamen Elektronenpaar von E als Donor und E-E- oder E-X- σ^* -Or-

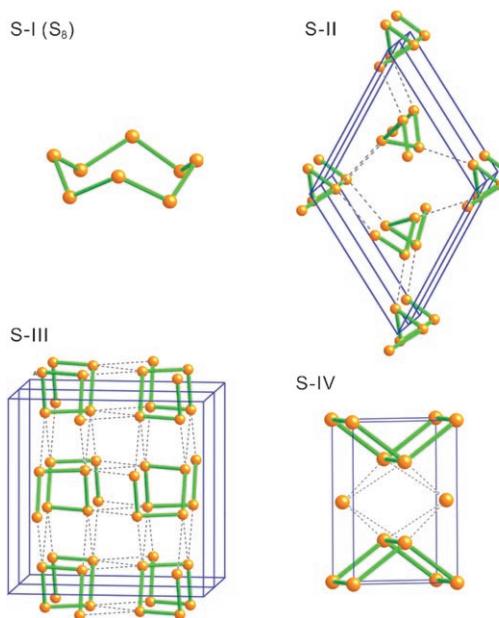


Abbildung 4. Kristallstrukturen von Schwefel bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen (Phasen I, II, III, IV). Man beachte, dass die Struktur von S-IV nicht vollständig verfeinert wurde; die y-Koordinate von S ist nicht bestimmt und wird hier willkürlich gesetzt. Primäre Bindungen sind als grüne Stäbe dargestellt, sekundäre Wechselwirkungen als gestrichelte Linien.

bitalen als Akzeptor), die zu einem hypervalenten Zustand verschmelzen. Die längere Primärbindung in S-III (vergleichen mit S-II) geht mit einer kürzeren nichtbindenden Wechselwirkung einher.

Die danach entstehende Phase IV (innenzentriert orthorhombisch, > 83 GPa, 300 K) mit (2+2+4)- und (2+4+4)-koordiniertem S in gewellten Schichten ist metallisch (und supraleitend)^[17] und unterscheidet sich beträchtlich von den vorangehenden, zweifach koordinierten Allotopen. Der bis jetzt letzte experimentell gefundene Phasenübergang liegt bei > 160 GPa und führt zu einer hexagonalen Phase V. Weitere Umwandlungen in eine kubisch-primitive Phase VI^[18] und schließlich in die kubisch innenzentrierte Phase VII mit achtfach koordiniertem S^[19] wurden für bislang nicht erreichte Drücke von 285 GPa bzw. 550 GPa vorausberechnet.

Analogien zwischen Hochdruckphasen leichter Elemente und den Normaldruckphasen ihrer schwereren Homologen sind allgemein verbreitet.^[20] In dem speziellen Beispiel hier erinnert die Phase S-II stark an die Normaldruckphasen von Se und Te, während die Phase S-III der Hochdruckphase Se-VII und die Phase S-IV den Hochdruckphasen Se-IV und Te-III ähnelt. Die Phase S-V, die mit Se-V und Te-IV identisch ist, wird auch vom β -Po eingenommen.

In einem aufschlussreichen Beitrag formulierten Prewitt und Downs Faustregeln für Strukturänderungen unter hohem Druck,^[21] die auf einem immensen Erfahrungsschatz an kristallchemischen und mineralogischen Befunden gründen und von Paulings kristallchemischen Regeln inspiriert sind.^[22] Zwei der Regeln von Prewitt und Downs lauten: „4. Druckerhöhung erhöht die Koordinationszahl“ und „9. Die Elemente verhalten sich bei hohem Druck so, wie die im Peri-

odenystem unter ihnen stehenden Elemente bei geringeren Drücken.“ Die oben beschriebenen quasi-alchemistischen Transmutationen von CO₂ (in eine SiO₂-Struktur) und von N₂ (in ein an die Elementstrukturen von P erinnerndes Allotrop) sind mit diesen Regeln ebenso im Einklang wie die Umwandlung der Schwefelallotrope hin zu höher koordinierten Systemen unter Druck. Gleichermaßen trifft auch auf viele andere Systeme zu.^[23]

Betrachten wir die Elementstrukturen bei Normaldruck, so treten die deutlichsten Unterschiede zwischen der zweiten Periode (C, N, O, ...) und den tieferen Perioden auf. Wir sehen aber auch, dass neue Entwicklungen in der Hochdruckchemie diese Unterscheidung zunehmend verwischt haben. Wir meinen, dass die Regeln von Prewitt und Downs völlig richtig sind. Sie lassen sich in einer Faustregel zusammenfassen: **B) Ionische und kovalente Strukturen, gleich ob molekular oder ausgedehnt, reagieren auf Druck durch Erhöhung der Koordination.**

In diesem Aufsatz erweitern wir die Regeln von Prewitt und Downs (sowie die Gesetzmäßigkeiten und Strategien, die Goodenough, Kafalas und Longho in einer scharfsinnigen Analyse struktureller und elektronischer Veränderungen unter Druck beschrieben haben)^[24] auf den Bereich der kovalent gebundenen und molekularen Strukturen. Ferner werden wir Verbindungen zur zugrunde liegenden Quantenmechanik und zur Molekülorbitaltheorie herstellen, womit wir im nächsten Abschnitt beginnen.

5. Chemische Bindungen unter hohem Druck

Weshalb eigentlich sollten die 4. und 9. Regel von Prewitt und Downs oder unsere entsprechende Regel B Gültigkeit besitzen? Warum sollten kleine Atome unter hohen Drücken ihre Bindung so verändern, dass sie den schwereren Homologen ähnlich werden? Würde man nicht eher annehmen, dass das Komprimieren großer Atome und das Erzwingen eines kleineren Atomvolumens dazu führt, dass die schwereren Atom den leichteren ähnlich werden? Und doch beobachten wir genau das Gegenteil!

Gehen wir einen Schritt zurück und betrachten qualitativ die Wirkung von Druck auf eine chemische Bindung. Man kann sich überlegen, dass die Bildung einer chemischen Bindung zwischen zwei (oder mehr) Atomkernen ein Weg ist, mit dem die Kerne ihre gegenseitige Abstoßung vermindern. Ein Teil der Elektronendichte bewegt sich von den isolierten Atomen in den dazwischen befindlichen Raum. Wir bezeichnen diese erhöhte (gemeinsame) Elektronendichte als Bindung.^[25] Die Gleichgewichtsbindungsgröße resultiert aus einer Balance zwischen der gegenseitigen Abstoßung der Kerne, der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen,^[26] der stabilisierenden (anziehenden) Elektron-Kern-Wechselwirkung^[27] und kinetischer Energie.

Das einzige, was an dieser Beschreibung und ihren Folgerungen beeindruckt, ist ihre Naivität;^[28] mit den Worten Mullikens: „*die chemische Bindung ist nicht so einfach wie wir denken*“. Umso erstaunlicher, zu welcher Fülle an Molekülen und ausgedehnten Strukturen diese starke vereinfachte Sicht geführt hat...

Ein weiteres Problem, dem wir uns von Beginn an stellen müssen, betrifft die unterschiedlichen Maße der Bindungsstärke, insbesondere bei Druckeinwirkung. Von einigen recht gut verstandenen Ausnahmen abgesehen (z.B. die angeregten ${}^{1,3}\Sigma_u^+$ -Zustände von C₂, die eine kürzere Gleichgewichtsbindung als der Grundzustand haben),^[29] besteht eine dreifache Korrelation zwischen höherer Bindungsdissoziationsenergie, kleinerem Abstand zwischen den Kernen und großer Kraftkonstante (Badger-Regel). Wir interessieren uns aber für komprimierte Bindungen, an denen Druck-Volumen-Arbeit verrichtet wurde, und es ist nicht klar, wie eine Bindungsdissoziationsenergie unter Druck zu definieren ist. Die Kriterien Abstand und Kraftkonstante bleiben aber weiterhin gültig, und sie sind nach unserer Meinung gute Indikatoren für die Bindungsstärke.^[30]

Die Einwirkung äußerer Drucks bringt die Kerne in einem Molekül näher zusammen, und die gegenseitige Abstoßung der Kerne wird somit stärker. Die Elektronendichte muss sich nun dieser neuen Situation anpassen – sie tut es dadurch, dass mehr Dichte in den Zwischenkernbereich wandert (Abbildung 5).^[31]

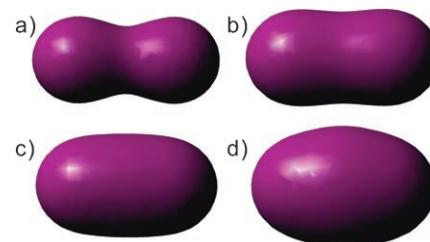


Abbildung 5. Gesamtelektronendichte in einem N₂-Molekül für einen N-N-Abstand von a) 1.3 Å (verlängerte Bindung), b) 1.096 Å (berechnete Gleichgewichtsbindungsgröße), c) 0.9 Å und d) 0.7 Å (deutlich komprimierte Bindung). Darstellung unter Verwendung eines Isowerts der Elektronendichte von 0.2 eÅ⁻³.

Dies lässt sich vergegenwärtigen, wenn wir das Einelektronen-Molekülorbitalschema der Bindung betrachten. Nehmen wir z.B. ein typisches bindendes Molekülorbital eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls (räumlicher Anteil), $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ mit $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2} + 2S_{12}$ wobei S_{12} die Überlappung der Basisorbitale ist. Die Elektronendichte für ein Elektron in diesem Molekülorbital ist $|\Psi|^2 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}$. Der umgebungsbezogene Term („off-site term“), $2c_1c_2S_{12}$, ist ein ungefähres Maß für die kovalente Bindung, d.h. die gemeinsame Elektronendichte.^[32] Wenn S_{12} zunimmt, werden die Koeffizienten kleiner, und der $2c_1c_2S_{12}$ -Term vergrößert sich auf Kosten der beiden kernbezogenen c_1^2 - und c_2^2 -Terme („on-site terms“).

Eine chemische Bindung wird durch Kompression oft verkürzt und wird dabei kovalenter. Prewitt und Downs kommen in ihrer 3. Regel zum gleichen Schluss: „*Eine gegebene Bindung wird kovalenter, wenn sie gestaucht wird*“.^[33] Wir werden bald sehen, dass eine solche Stauchung bei moderaten Drücken nur in einer etwas künstlichen Situation stattfindet, wenn keine externen Bindungen gebildet werden.

Legt man das Prinzip „kurze Bindung = starke Bindung“ zugrunde, dann sollte eine Bindung auch stärker werden,

wenn man den Druck erhöht. Dies äußert sich gewöhnlich in einer steigenden Kraftkonstante der Bindungen, oder, anders ausgedrückt, in starrer werdenden Phononen. Man kann sich auch vorstellen, dass externer Druck die Anharmonizität auf der langreichweitigen Seite eines Molekülpotentials abschneidet.

Es finden sich gelegentliche Ausnahmen von diesem Prinzip, so bei der Symmetrisierung von Wasserstoffbrücken, die mit einer Verschiebung einer O-H-Schwingung zu niedrigerer Frequenz einhergehen kann. Ein wichtiger Fall ist H₂,^[34] bei dem sich die charakteristische Normalstreckenschwingung unter Druck zuerst verstärkt (unserer Meinung nach eine Wirkung der direkten Bindungsstauchung) und dann, bei noch höherem Druck, wieder abschwächt (Bildung eines ausgedehnten Gitters und einsetzende Bildung von metallischem H₂).^[35]

6. Höhere Koordination: vier Sichtweisen

Dieses vereinfachte Bild gilt für *intramolekulare* chemische Bindungen. Es kann aber auch auf eine Situation übertragen werden, in der sich Atome anderer Moleküle an das betrachtete Zentralatom annähern. Die Abstoßung zwischen den Kernen erhöht sich dann ebenfalls, und das System muss den gleichen Trick anwenden wie zuvor, nämlich einen Teil der Elektronendichte in den zwischenmolekularen Bereich zu verschieben, um so der gegenseitigen Abstoßung entgegenzuwirken.

Das Druckregime erhöhter Koordination ist sehr chemisch. Die Frage lautet: Wie schwer (oder wie leicht) fällt es einem Zentralatom E in einem Molekül EL_n (L ist ein Ligand), weitere, ursprünglich an ein anderes Molekül gebundene Atome in seine Koordinationssphäre eintreten zu lassen? Aus der 1-atm-Welt wissen wir, dass Moleküle der zweiten Periode solchen „assoziativen“ Reaktionen mit sehr großen Energien widerstehen. Demgegenüber ist es für Verbindungen von Elementen der dritten und tieferen Perioden relativ einfach, eine höhere Koordination (maximal etwa 9) zu erlangen. So ist NH₅ (trigonal-bipyramidal oder quadratisch-pyramidal) kein lokales Minimum auf seiner Potentialenergiefläche,^[36] ganz im Gegensatz zu PH₅, AsH₅ usw. Kristallchemische Studien zeigen für Si, P und S eine recht flache Potentialenergiefläche bei zunehmender Ligation.

Im Folgenden stellen wir vier Sichtweisen auf das faszinierende und wichtige Phänomen der Koordinationserhöhung unter Druck vor. Wir werden durchaus Stellung beziehen, welche dieser Sichtweisen uns am nützlichsten erscheint, wollen unseren Blick aber nicht vor anderen Beschreibungen verschließen. Einige der Erklärungsmuster mögen zwar miteinander unvereinbar sein (in Sinne Kuhns), können aber dennoch zu einem brauchbaren Ergebnis führen. Entwicklungen vollziehen sich in der Chemie oft auf diese Weise.

6.1. Chemische Härte und Polarisation

In einer bestimmten Verbindung, ob nun ein Molekül oder Feststoff, ordnen sich die Atomkerne normalerweise so

an, dass die chemische Härte η des Gesamtsystems hin zu ihrem größtmöglichen Wert strebt.^[37] Die chemische Härte ist $\eta = (\text{IP} - \text{EA})/2$ (IP = Ionisationspotential, EA = Elektronenaffinität), entsprechend ungefähr der Hälfte der Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Energieniveaus. Anders ausgedrückt – und im Bewusstsein des gefährlichen Anthropomorphismus, der sich hier versteckt –, versucht der Grundzustand eines chemischen Systems (z. B. N₂), den Einfluss seiner eigenen angeregten Konfigurationen zu minimieren, indem er sie in den Grundzustand einmischt und dabei die Energien dieser Konfigurationen/Zustände erhöht.^[38] Von einem noch anderen Blickwinkel aus betrachtet, kann dieser Einfluss der elektronischen Struktur auf die Geometrie als eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung beschrieben werden.

Bei einem Druckanstieg über ein Megabar kommen einige bei 1 atm recht hoch liegende angeregte Konfigurationen ins Spiel und mischen nun signifikant in den Grundzustand des Systems ein.^[39] Eine ähnliche Argumentation werden wir später bei der Diskussion des Übergangs in metallische Zustände wieder aufgreifen: Energieniveaus verbreitern sich zu Energiebändern, und infolgedessen verkleinert sich gewöhnlich die Lücke zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus.^[40] Die zugehörigen Anregungen zeigen unter Druck niedrigere Energien, und die Zustände mischen deshalb stärker in den Grundzustand ein. Für z. B. N₂ sind die relevanten Anregungen diejenigen vom π - π^* -Typ; sie führen zur Streckung der N-N-Bindung und sind mit zu berücksichtigen, wenn wir eine N₂-Einheit beschreiben, die mit anderen N₂-Einheiten verbunden ist (ein Polymer also).

Das Einmischen angeregter Konfigurationen (und die Beteiligung virtueller Atomorbitale, die bei Umgebungsdruck nahezu unbesetzt sind) ist ein Mechanismus für die Hybridisierung. Die Atome der zweiten Periode sind chemisch relativ hart. Eine Kompression senkt angeregte Zustände ab, macht die Atome weicher und ermöglicht so die Rehybridisierung. Als Folge davon werden harte und weniger polarisierbare Atome schwereren Atomen ähnlich. Sie werden weicher; ihre Elektronendichte ist nun beweglicher und weniger gerichtet.^[41] Das ist ein Weg, um zu verstehen, warum die komprimierten leichten Atome ihren schwereren Analoga ähnlich werden.

6.2. Wechselnde Bedeutung der Mehrfachbindung

Warum sind Mehrfachbindungen (und die damit einhergehende geringe Koordination) bei Elementen ab der dritten Periode ungewöhnlich? Dies ist eine zentrale Frage, wenn es gilt, chemische Trends bei Normaldruck innerhalb des Periodensystems zu beschreiben.

Wählen wir eine Molekülorbitalbetrachtung, so stellen wir fest, dass diese Elemente lange σ -Bindungen bilden, sodass die für eine wirksame Mehrfachbindung notwendige p-p- π -Überlappung gering ist. Die resultierende π - π^* -Aufspaltung einer hypothetischen E=E-Bindung ist dann ebenfalls klein, und die π -Bindung ist deshalb reaktiv – gegen Säuren, Basen, Radikale, Polymerisation.

Das Problem ist nicht thermodynamischen, sondern kinetischen Ursprungs. P_2 , mit einer festen Dreifachbindung, ist das stabilste homonukleare zweiatomige Molekül der zweiten Reihe, ist aber dennoch nicht „in Flaschen“ verfügbar – die bei Umgebungsbedingungen beständigen Allotrope des Phosphors haben alle Einfachbindungen und dreibindige Strukturen.

Wir meinen, dass das Konzept der Mehrfachbindung wichtig ist, um den charakteristischen Unterschied zwischen den Elementen der zweiten Periode und tieferer Perioden zu beschreiben, uns ist aber nicht klar, welchen Effekt der Druck auf diesen Bindungstyp hat.

6.3. s,p-Vermischung

Eine starke Vermischung der s- und p-Orbitale (äquivalent zu einer Hybridisierung), wie sie bei Elementen der zweiten Periode auftritt, begünstigt die Bildung definierter Koordinationsgeometrien (z.B. das allgegenwärtige Tetraeder bei Elektronenoktettverbindungen) sowie auch das, was wir als „Valenzsättigung“ kennen. Bei geringer s,p-Vermischung, insbesondere bei elektronenreichen Systemen, werden dagegen höhere Koordinationen bevorzugt.^[42]

Alle Befunde weisen auf eine geringer werdende s,p-Vermischung hin, wenn man sich innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten bewegt (bei Umgebungsdruck). Die Überlappung bestimmt die Wechselwirkung zwischen den s- und p-Orbitalen (über den Faktor H_{ij}^2 im störungstheoretischen Ausdruck $\Delta E = H_{ij}^2/[E_i - E_j]$; H_{ij} ist das Matrixelement des Hamilton-Operators und in etwa proportional zu S_{ij} , der Überlappung der wechselwirkenden Orbitale). Bewegt man sich innerhalb einer Gruppe hinab, so vermindert sich die Abschirmung der s-Orbitale, und zwar in stärkerem Ausmaß als bei den p-Orbitalen gleicher Hauptquantenzahl. Die besetzten s-Orbitale nähern sich stärker an den Kern an (was größtenteils aus einem relativistischen Effekt resultiert), und ihre Überlappung trägt zu einem immer geringeren Anteil zur chemischen Bindung bei, wenn man innerhalb einer Gruppe nach unten geht.

Wir haben keinen zufriedenstellenden Weg gefunden, um die Koordinations-Alchemie unter hohem Druck mithilfe des Konzepts der s,p-Vermischung zu erklären. Auf den ersten Blick sollte die Kompression bei Elementen der dritten Periode und darunter zu einer stärkeren s,p-Vermischung führen und die Systeme in definierte Koordinationsweisen mit $Z_K = 2, 3, 4$ zwingen. Dies ist aber weder im Einklang mit den strukturellen Befunden, noch erklärt es die unter Druck drastisch veränderten Koordinationsweisen bei Elementen der Gruppen 14–16.

6.4. VSEPR

Das VSEPR-Modell (valence shell electron pair repulsion model),^[43] das auf den jedem Chemiker so vertrauten Lewis-Strukturen beruht, ermöglicht qualitative Beschreibungen und in manchen Fällen die Vorhersage von Molekülgeometrien. Im VSEPR-Modell ermittelt man lokale Elektronen-

paare (einsame Paare, Bindungspaare) und approximiert diese, in der einfachsten Variante, als elektrische Punktladungen. Indem man die gegenseitige Abstoßung zwischen den lokalisierten Paaren minimiert, erhält man die bevorzugte Anordnung der Liganden um das Atomzentrum.

Welche Auswirkungen hat hoher Druck im VSEPR-Modell? In der Weise, in der zahlreiche Atomzentren, die alle von einer beträchtlichen Elektronendichte umgeben sind, in eine größere Nähe gezwungen werden, verkleinert sich der Abstand zwischen den lokalisierten Elektronenpaaren. Ein Ausweg, um die Elektron-Elektron-Abstoßung innerhalb jedes Elektronenpaares und zwischen den Paaren zu vermindern, besteht in einer Neuorganisation der Bindungen, in der Art, dass in der neuen Kristallphase mehr Bindungen um jedes Atom angeordnet sind, jede einzelne Bindung aber weniger Elektronendichte hat. Daher lassen sich, zumindest von einem sehr allgemeinen Standpunkt aus, Polymerisationen und die Erhöhung von Koordinationszahlen im Rahmen des VSEPR-Modells sinnvoll beschreiben. Ob sich hiermit auch irgendwelche Vorhersagen machen lassen, bleibt abzuwarten.

Es gibt zwei Bindungsarten, von denen wir glauben, dass sie mehr als andere im Regime mittlerer Bindungsenergien unter hohem Druck, in dem Atome ihre Koordinationssphäre erweitern, eine Rolle spielen. Diese werden wir im folgenden Abschnitt diskutieren.

7. Erhöhung der Koordination durch Mehrzentrenbindung

In der Chemie ist man dem Problem begegnet, dass Atome anscheinend mehr Bindungen eingehen können als Elektronen oder Orbitale zur Verfügung stehen (z.B. in $B_{12}H_{12}^{2-}$ und XeF_6).^[44] Als sehr dienlich erwiesen sich hier die jedem Chemiker vertrauten Konzepte der elektronenarmen und elektronenreichen Drei- oder Mehrzentrenbindungen. Eine kurze Übersicht hierzu findet sich im Anhang A. Wir werden zeigen, dass das Konzept der Mehrzentrenbindung hilfreich ist, um das Entstehen von erhöhter Koordination unter hohem Druck zu erklären.

Eng mit dem Konzept der elektronenreichen Dreizentrenbindung verbunden ist ein typisches Strukturmerkmal, das bei einer Vielzahl von Kristallstrukturen bei Umgebungsdruck gefunden wird (oft unter der Rubrik „sekundäre Wechselwirkungen“ verbucht): ein einsames Elektronenpaar an einem Atom, das auf eine σ -Bindung in einem anderen Molekül zeigt, und zwar bei einem Abstand unterhalb des Van-der-Waals-Abstandes.^[16] Solche sekundären Wechselwirkungen sind bei Elementen der dritten oder tieferen Perioden nur selten abstoßend.

Und sie sind Vorbote dessen, was unter Druckeinwirkung geschieht. Diese sekundären Wechselwirkungen, die allmählich in elektronenreiche Dreizentrenbindungen übergehen, haben einen Satz von Wechselwirkungen zur Folge, die zu einer größeren Kompaktheit führen, wobei sich in vielen Fällen die Koordinationszahlen über die klassischen Werte von 2, 3 und 4 hinausbewegen. Eine entscheidende Rolle spielt dieser Effekt bei den bereits erwähnten Hochdruck-

strukturen des Schwefels, beim Iod und bei den Elementen der Gruppe 15, speziell As und Sb, die unter Druck ein kubisch-primitives Gitter bilden.

Wie können diese sekundären Wechselwirkungen anziehend sein, und in welcher Beziehung stehen sie zur symmetrischen Dreizentrenbindung? Am besten betrachtet man diesen Bindungstyp im Donor-Akzeptor-Bild. Nehmen wir als Beispiel I_3^- , das aus I^- und I_2 gebildet wird. Wenn sich I^- an I_2 annähert (siehe die Orbitale von I^- und I_2 in Abbildung 6), so tritt sicherlich eine abstoßende Wechselwirkung

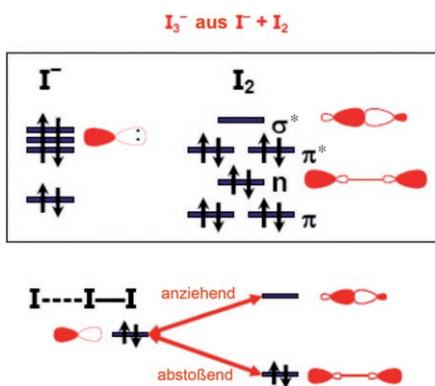


Abbildung 6. Grenzorbitale für die Annäherung eines I^- -Ions an ein I_2 -Molekül zur Bildung eines I_3^- -Ions; die relevanten Grenzorbitale sind rot gezeichnet.

zwischen dem p-Orbital von I^- und dem höher liegenden n-Orbital des einsamen Elektronenpaares von I_2 auf. Gleichzeitig kommt es zu einer anziehenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital des I^- und dem relativ niedrig liegenden σ^* -Orbital des I_2 . Es lässt sich zeigen, dass die resultierenden Orbitale problemlos in die der symmetrischen Dreizentrenbindung übergehen.

Dieses Bild impliziert, dass sich solche Systeme mit Donor-Akzeptor-Bindung/elektronenreicher Dreizentrenbindung häufig durch eine feine Balance der anziehenden und abstoßenden Bindungskräfte auszeichnen. So ist I_3^- bei Umgebungsdruck manchmal symmetrisch, manchmal nicht.^[45] Die Energiebarriere für die Symmetrisierung (d. h. die Erhöhung der Koordination am zentralen Iod-Atom) kann nicht hoch sein – in der Gasphase ist sie gleich null. Eine ähnlicher Satz von Wechselwirkungen steht dem molekularen I_2 unter Druck zur Verfügung (bei etwas geringerer Elektronenzahl pro Atom). Eine Erhöhung der sonst üblichen Koordinationszahl um 1 geht bei Elementen der Gruppe 17 und bei H leicht vonstatten und ist mit nur wenig Energieaufwand verbunden. Entsprechend leicht erhöhen sich die Koordinationszahlen um 2 für Elemente der Gruppe 16, um 3 für Gruppe 15 und um 4 für Gruppe 14.

Man kennt eine Reihe von Kristallstrukturen, in denen bei Umgebungsdruck sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Anordnungen auftreten (bei gleicher Elektronenzahl). Ein bemerkenswertes Beispiel ist die Struktur von Li_2Sb , die sowohl kontinuierliche lineare Sb^{2-} -Ketten als auch Sb_2^{4-} -Paare enthält.^[46] Und für die Valenzelektronenzahl 5

existiert eine Vielzahl idealer quadratischer Gitter (und verzerrter Varianten davon).^[47]

Die Bildung elektronenärmer und elektronenreicher Mehrzentrenbindungen wird mit steigendem Druck begünstigt, wie wir anhand einiger Beispiele zeigen wollen.

7.1. Druckinduzierte Elektronenmangelbindungen

Modelle der Elektronenmangelbindung eignen sich zur Beschreibung der Nichtdiamantstrukturen von Gruppe-14-Elementen. Sie bieten sich auch an, um die Si-H-Bindung (H-H- und Si-Si-Wechselwirkungen einmal außer Acht gelassen) in einigen vor kurzem theoretisch untersuchten Hochdruckstrukturen von SiH_4 zu erklären.^[8, 48, 49]

Betrachten wir z.B. eine von Pickard und Needs vorgeschlagene $I4_1/a$ -Struktur relativ niedriger Enthalpie (bei hohem Druck), die in Abbildung 7 (links) gezeigt ist. Jedes Si-Atom hat acht Wasserstoffatome als nächste Nachbarn, von

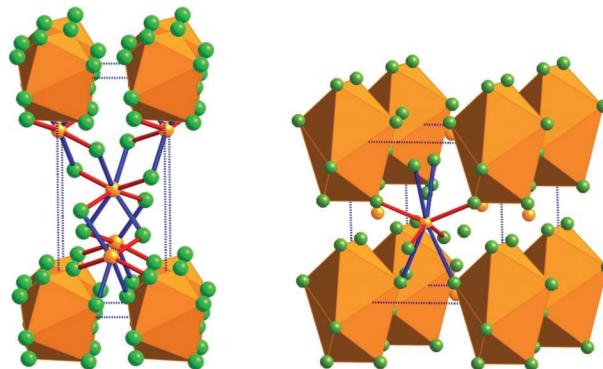


Abbildung 7. Zwei energetisch niedrige, achtfach koordinierte Strukturen für SiH_4 unter Druck (H grün, Si orange). In der linken Struktur (nach Pickard und Needs,^[48] bei 160 GPa) bildet jedes Si-Atom vier Paare von H-Brücken (ähnlich wie im Diboran) zu vier weiteren Si-Atomen; in der rechten Struktur^[8] (144 GPa) bildet jedes Si-Atom acht ($4+4$) Si-H-Si-Brücken zu acht unterschiedlichen Si-Atomen. Zwar erscheinen die beiden Strukturen recht unterschiedlich, die Umgebungen der Si-Atome – jeweils ein aus H-Atomen gebildetes Deltaeder mit einem gestauchten (rot) und einem gestreckten Tetraeder (blau) – zeigen jedoch eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

denen jeweils zwei eine Brücke zu einem weiteren Si-Atom herstellen. Die Stöchiometrie ist $SiH_{8/2}$. Jede Si-H₂-Si-Einheit setzt vier Elektronen ein (eines von jedem Si- und H-Atom), um die vier Zentren in einer Diboran-artigen Struktur zu verbinden. Jedes Si-Atom ist von vier solcher Si-H₂-Si-Einheiten umgeben. Das Problem ist nun, dass diese Bindungsweise acht Orbitale pro Si benötigt, Si aber nur vier Orbitale hat. Ein solcher Fall ist uns bereits begegnet, und er lässt sich ohne Schwierigkeiten lösen, indem man für die s- und p-Orbitale am Zentralatom delokalisierte Bindungen annimmt. In ganz ähnlicher Weise enthält unsere Struktur (rechts in Abbildung 7) acht Dreizentrenelektronenmangelbindungen vom Typ Si-H-Si an jedem Si.

Allgemein gilt: Setzt man ein gesättigtes Molekül (ein Analogon des Methans) hohem Druck aus, so führt der Weg

zu höherer Koordination (die ja letztlich einsetzen muss) immer über eine Mehrzentren-Elektronenmangelbindung.

7.2. Elektronenreiche Mehrzentrenbindungen unter Druck

Die Auswirkung einer Druckerhöhung auf elektronenreiche Dreizentrensysteme lässt sich ablesen, wenn man eine Auswahl von $\text{F}^- \cdots \text{Sb} \cdots \text{F}^-$ -Strukturen in der Cambridge Structural Database (CSD) betrachtet.^[50] Wenn R_1 und R_2 die beiden F-Sb-Abstände sind, so liefert $R_1 + R_2$ ein Maß für die gesamte „Größe“ des Dreizentrensystems (das man sich als mehr oder minder invers druckabhängig vorstellen kann) und $R_1 - R_2$ ein Maß für dessen Asymmetrie. In Abbildung 8

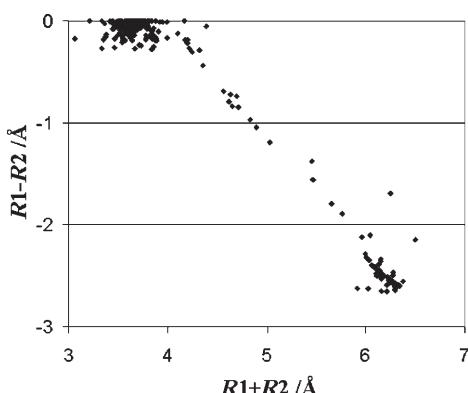


Abbildung 8. Diagramm $R_1 - R_2$ gegen $R_1 + R_2$ für eine Auswahl hypervalenter $\text{F}^- \cdots \text{Sb} \cdots \text{F}^-$ -Einheiten aus der CSD. R_1 ist der kleinere und R_2 der größere der beiden F^- -Sb-Abstände.

ist für eine Auswahl von Strukturen $R_1 - R_2$ gegen $R_1 + R_2$ aufgetragen. Man erkennt bei kleinen Werten von $R_1 + R_2$ eine große Ansammlung nahezu symmetrischer Strukturen, während asymmetrische Strukturen nur bei großen ($R_1 + R_2$)-Werten auftreten. Je mehr Raum das $\text{F}^- \cdots \text{Sb} \cdots \text{F}^-$ -System zur Verfügung hat, desto asymmetrischer wird es. Der „Analgrechner“ der experimentellen Struktur (keine Berechnungen hier!) zeigt klar, dass bei Druckerhöhung eine Symmetrisierung – und damit eine erhöhte Koordination – bevorzugt wird. Für die große Zahl hypervalenter Fragmente in der CSD ergibt sich ein ähnliches Bild.

Wir gelangen also zur Faustregel **C) Eine höhere Koordination wird relativ leicht erreicht, indem Donor-Akzeptor-Bindungen allmählich in Mehrzentrenbindungen übergehen. Die Bildung von Mehrzentrenbindungen, elektronenreichen oder elektronenarmen, dient über das gesamte Periodensystem hinweg als ein Mechanismus zur Strukturverdichtung (und ist somit eine Antwort auf eine Druckerhöhung).**

Zwei abschließende Bemerkungen: In der vorangegangenen Diskussion sind die d-Orbitale der Hauptgruppenelemente unberücksichtigt geblieben. Der post-Pauling'sche Konsens besagt, dass höhere Drehimpulsfunktionen (z. B. 3d für S) zwar beimischen können, vornehmlich aber der Verbesserung des Basisatzes dienen und ihre Beteiligung nicht entscheidend ist.^[51] Das trifft bei Umgebungsdruck zu. Wir werden aber später noch gut belegte Beispiele dafür sehen,

dass virtuelle Orbitale (bei 1 atm) unter hohem Druck real besetzt werden, und dass bei Systemen unter Druck selbst eine schwache Besetzung der d-Orbitale bestimmte Observablen beeinflusst. Für hohe Drücke muss man die Frage nach der Beteiligung von d-Orbitalen noch einmal gesondert betrachten.

Bei sehr hohen Drücken wird die Koordination zwangsläufig sehr hoch sein und über 8 liegen. Es leuchtet ein, dass die Bestimmung der schon bei Umgebungsdruck nicht einfach festzulegenden Koordinationszahl bei Extremdrücken noch komplizierter wird. Alles rückt näher zusammen, und man kann lediglich die relativen Abstände zwischen nahen Nachbarn und die Absolutwerte der Abstände untersuchen.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Mehrzentrenbindungsarten ergibt sich ein zweiter Punkt: Eine wirklich hohe n -fache Koordination erfordert delokalisierte Bindungen unter Beteiligung von vier Orbitalen des Zentralatoms (für ein Hauptgruppenelement und ohne d-Orbitale) und n Ligandorbitalen (dies gilt auch für die elektronenreichen Elemente auf der rechten Seite des Periodensystems). Für fast alle Situationen dieser Art lassen sich Bindungsschemata konstruieren.^[52] Aus einer solch hohen Koordination ergibt sich dann zwangsläufig eine Elektronenmangelbindung, und unsere Vorstellung von elektronenarmen und elektronenreichen Systemen verschmilzt zu einer Mehrzentrensituation.

8. Ein numerisches Experiment: N_2 stark unter Druck

Unsere künstliche Einteilung in Druckregimes kann nicht sehr genau sein. Um der Ordnung willen haben wir Prozesse voneinander getrennt, die bei Einwirkung von Druck auf kondensierte Materie nebeneinander ablaufen, wenn auch mit unterschiedlichem Einfluss auf die Gesamtenergie. Bei Molekülkristallen geht die sukzessive Annäherung der Moleküle mit dem allmählichen Auftreten sekundärer Wechselwirkungen einher. Diese „schwachen Bindungen“ wandeln sich dann bei weiterer Druckerhöhung in stärkere um. Die Koordinationszahl wird größer, und das System polymerisiert. Die „alten“ kovalenten Bindungen werden dabei ebenfalls komprimiert.

Manchmal ist es einfacher, Dinge mit dem Computer zu tun, und die verschiedenen Druckregimes können in einem numerischen Experiment^[31] mit einem hypothetischen N_2 -Trimer, $(\text{N}_2)_3$, gut veranschaulicht werden. Zwei N_2 -Moleküle (bei festgehaltenem N-N-Abstand von 1.096 Å) werden in Richtung eines dritten, zentralen N_2 -Moleküls bewegt (dessen Bindungslänge R im Verlauf der Optimierung frei variieren darf). Der Winkel $\text{N} \equiv \text{N} \cdots \text{N}$ wird willkürlich auf 109.47° festgelegt. Abbildung 9 zeigt die Gesamtenergie des Systems sowie den optimierten zentralen Abstand R . Die Abnahme von $R_{\text{N} \cdots \text{N}}$ – des Abstandes zwischen dem zentralen NN und den „drückenden“ N_2 -Molekülen – ist mit einer deutlichen Reorganisation der elektronischen Struktur verbunden. Die Gesamtenergie des Systems steigt anfangs sehr langsam an, bis zu einem $R_{\text{N} \cdots \text{N}}$ -Wert von etwa 2 Å. Das entspricht hauptsächlich dem ersten Druckregime (Verdrängen des Van-der-Waals-Raumes). Hierbei kommt es aber auch zu

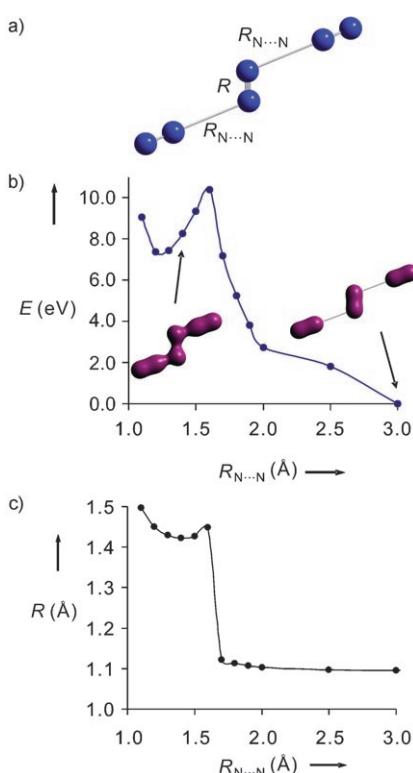


Abbildung 9. Ergebnisse eines Computerexperiments.^[31] a) Internes Koordinatenensystem. b) Gesamtenergie, E [eV], als Funktion von $R_{N\cdots N}$ [\AA]; ebenfalls gezeigt sind die Gesamtelektronendichten in zwei „ $(N_2)_3$ -Molekülen“ für $R_{N\cdots N} = 3.0$ und 1.4 \AA (als Dichte-Isowert wurde 0.2 e\AA^{-3} gewählt). c) Der intramolekulare N-N-Abstand R des zentralen N_2 -Moleküls, auf das der Druck ausgeübt wird.

anziehenden Wechselwirkungen zwischen den „angreifenden“ einsamen Elektronenpaaren des N_2 und den π^* -Orbitalen des zentralen N_2 . Im Bereich zwischen $R_{N\cdots N} = 1.7$ und 2.0 \AA verlängern diese anziehenden Wechselwirkungen die zentrale Bindung. Bei weiterer Druckzunahme steigt die Energie sehr steil an und erreicht ihren Höchstwert bei $R_{N\cdots N} = 1.6 \text{ \AA}$, um dann wieder abzunehmen.

Dieser Energieverlauf wird begleitet von einer zunächst geringen Verlängerung der zentralen N-N-Bindung von $R = 1.096 \text{ \AA}$ (typisch für eine $N\equiv N$ -Bindung) auf 1.12 \AA (bei $R_{N\cdots N} = 1.7 \text{ \AA}$) und dann einem Sprung auf 1.45 \AA (typisch für eine N-N-Einfachbindung) bei $R_{N\cdots N} = 1.6 \text{ \AA}$. Die hier beobachteten Diskontinuitäten mit Spitzen in Energie- und Abstandsparametern sind für „verbogene“ Reaktionen charakteristisch,^[53] d.h. für Niveaumerkungen entlang des Reaktionspfades. Bei noch geringeren $R_{N\cdots N}$ -Abständen ($1.6\text{--}1.2 \text{ \AA}$) wird R wieder etwas kleiner, da sich das System nun an die neue elektronische Situation anpasst.

Im schließlich letzten Druckregime, in unserem Beispiel der Bereich $R_{N\cdots N} < 1.2 \text{ \AA}$, wird die kovalente Bindung eines Moleküls mit niedriger Kernladungszahl Z kräftig gestaucht. Dieser Prozess erfordert den höchsten Energieaufwand. Bei diesen kleinen N-N-Abständen werden sowohl die beiden neu gebildeten („intermolekularen“) σ -Bindungen als auch die „alten“ („intramolekularen“) σ -Bindungen der zentralen

N_2 -Einheit zusammengedrückt. Unsere Rechnungen streifen diesen Bereich nur, und wir brechen unsere Diskussion an der Stelle ab, da ein Modell mit eingefrorenen externen N_2 -Abständen in diesem Druckregime unrealistisch ist.

Insgesamt halten wir fest, dass die Elektronendichte in der zentralen $N\equiv N$ -Bindung deutlich verringert wird, wenn sich unter Druck zwei externe Stickstoffmoleküle an das zentrale N_2 annähern, während sich gleichzeitig in den $N\cdots N$ -Bereichen neue Elektronendichte aufbaut (siehe Abbildung 9b).

Wir haben in dieser Modellreaktion plötzliche Sprünge der Energie und der Abstände gesehen. Damit kommen wir zum nächsten Punkt.

9. Lässt sich aus der Orbitalsymmetriekontrolle etwas lernen?

Die Stauchung eines Systems ähnelt in gewisser Weise einer konzentrierten chemischen Reaktion, und in der Tat zeichnet sich letztere durch ein negatives Aktivierungsvolumen aus. Hier bietet sich ein neuer Denkansatz, in dem Sinne, dass eine extreme Volumenkontraktion hochenergetische „Zwischenstationen“ erzeugt. Könnte man solche elektro-nisch ungünstigen Umstände dann als Voranschreiten auf einem (im Sinne der Orbitalsymmetriekontrolle)^[53] verbote-nen Reaktionspfad betrachten? Dem die Moleküle über Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade zu entweichen versuchen? In treffendem Sprachgebrauch würden wir von Gitterphononen oder Pseudorotationen reden, die bei hohem Druck aktiviert werden.

Der wichtige Punkt sei angesprochen, dass in der Hochdruckforschung die leise Hoffnung herrscht, dass die (aus Sicht der 1-atm-Welt) exotischen Hochdruckstrukturen, die man nach statischer oder Schockkompression erhält, in intaktem Zustand in die „normale“ Welt zurückgebracht werden könnten.^[54] Damit könnte die Anwendung von hohem Druck zu einem Synthesewerkzeug werden, sogar einem von industrieller Bedeutung.

Ermutigend ist natürlich das Beispiel des Diamants, der geochemisch oder im Labor unter hohem Druck entsteht und, obwohl metastabil bei 1 atm, kinetisch extrem beständig ist. Darf man sich Ähnliches von einigen der ungewöhnlichen Hochdruckpolymorphe erhoffen, z.B. des N_2 oder CO_2 ? Für den Stickstoff bezweifeln wir es.^[55] Es bleibt zu untersuchen, wieviel Phosphor man N zusetzen muss, um allotrope Modifikationen mit Einfachbindungen bei Umgebungsdruck zu erhalten.^[56]

Das Problem hat in verschiedener Gestalt Eingang in die Literatur gefunden.^[57] Wir verweisen insbesondere auf den chemisch orientierten Übersichtsartikel von Schettino und Bini und auf deren Arbeiten zur Selektivität in Butadien-Reaktionen unter Druck.^[58] Viele der Phasenübergänge, die zu grundauf neuen Polymorphismen führen, erreicht man bei hohen Temperaturen (wie auch bei hohen Drücken). Große Aktivierungsbarrieren sind überwunden worden. Ist das neue Polymorph thermodynamisch ziemlich instabil (bei Umgebungsbedingungen) und ist die Reaktion, die das Polymorph bei Umgebungsdruck in eine stabile Form umwandelt, erlaubt (insbesondere wenn gasförmige Produkte beteiligt sind),

dann ist es unwahrscheinlich, dass das Hochdruckpolymorph „überlebt“. Wenn aber alle zu den stabileren Strukturen führenden Reaktionspfade (einschließlich Niveaurezungen) symmetrieverboten sind, könnte das metastabile Isomer überleben. Vielleicht kann man eine grobe Regel aufstellen: **D) Orbitalsymmetriebetrachtungen betreffen die Wahrscheinlichkeit, ob ein Hochdruckprodukt die Rückkehr zur Metastabilität unter Umgebungsdruck „überlebt“.**

Eine weitere Komplikation, die wir bislang vermieden haben, muss noch angesprochen werden. Unter hohem Druck verlaufen manche Reaktionen unter Disproportionierung und der Freisetzung einer Produktspezies. Ein Beispiel ist die Umwandlung von N_2O in $[\text{NO}^+][\text{NO}_3^-]$, die von der Bildung von Stickstoff begleitet werden muss.^[59] Ein interessanter Fall ist Kohlenmonoxid, das sich photochemisch oberhalb 3.2 GPa und thermisch oberhalb 3 GPa (unter Wärmezufuhr) in ein Polymer umwandelt, das die Rückkehr zu Umgebungsbedingungen übersteht (mit einem Verlust an CO_2).^[60] Die Struktur des Polymers – es scheint fünfgliedrige Lactonringe und konjugierte C=C-Ketten zu enthalten – ist nicht trivial.

An dieser Stelle verlassen wir die molekularen Festkörper und wenden uns einem anderen Extrem zu, der ionischen Bindung unter Druck.

10. Die differenzierte Stauchung von ionischen Gittern

Dank des langwährenden und noch immer anhaltenden Interesses an druckinduzierten Phasenübergängen in „einfachen“ ionischen Halogeniden steht uns eine Vielfalt an experimentellen und theoretischen Daten über ionische Feststoffe unter Druck zur Verfügung. Bei hohem Druck gehen alle MX-Verbindungen ($M = \text{Na}, \text{K}$ und Rb , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aus ihrer bei Umgebungsdruck vorliegenden NaCl-Struktur (B1) in die CsCl-Struktur (B2) über.^[61,62] Das M^+ -Ion ist in B1 sechsfach (oktaedrisch) koordiniert, in B2 achtfach (kubisch).

Dass sich leichtere Alkalimetalle bei Druckerhöhung wie das schwere Cs verhalten, wäre mit der 4. und 9. Regel nach Prewitt und Downs (siehe Abschnitt 4) in Einklang. Bemerkenswert ist, dass die B1-B2-Übergänge der unterschiedlichen Halogenide eines gegebenen Kations bei ähnlichen Drücken p_T auftreten. Mit steigender Größe des Kations sinkt dieser Wert stark ab, z. B.: Rb ($p_T = 0.3\text{--}0.5$ GPa), K ($p_T = 1.9\text{--}3.5$ GPa), Na ($p_T = 27\text{--}32$ GPa), Li ($p_T > 100$ GPa).^[63] Die sehr geringe Abhängigkeit von p_T von der Art des Anions weist auf die aus der 1-atm-Welt bekannte Bedeutung der Kationengröße für das Erreichen einer Achterkoordination hin.^[64]

Auch wenn uns der faszinierende Vorschlag von O’Keeffe und Hyde, man solle vornehmlich die kristallchemische Rolle der Kation-Kation-Wechselwirkungen betrachten,^[65] durchaus gegenwärtig ist, wollen wir doch einen klassischen Blick auf die bestimmenden Parameter der Kristallstruktur werfen.

Anionen sind um Größenordnungen besser polarisierbar als Kationen,^[66] und sie sind auch kompressibler.^[67,68] Bei fortschreitender Stauchung eines Systems verringert sich also hauptsächlich die Größe der Anionen. Dies ermöglicht, dass Anionen wirksamer um ein gegebenes Kation packen und dass Elektronendichte aus Zwischenkernbereichen (bei

sechsfacher Koordination) für zusätzliche Bindungen (bei achtfacher Koordination) zur Verfügung steht.

Wir befinden uns nun im Reich der in der Geochemie wichtigen Strukturen von Mineralien. Einige Regeln von Prewitt und Downs beziehen sich explizit auf solche Strukturen: „5. Das Sauerstoffatom ist kompressibler als die Kationen“ und „7. O-O-Packungswechselwirkungen sind wichtig“. Versuchen wir also erneut, den kovalenten und den ionischen Bereich miteinander zu verbinden, und stellen wir eine weitere Faustregel auf, die eine Menge Wissen zusammenfasst: **E) In Ionenkristallen sind Anionen kompressibler als Kationen; deshalb erhöht sich die Koordinationszahl (besonders die der Kationen) bei hohem Druck.**

Natürlich sollte es leichter sein, acht kleine F^- -Ionen um z. B. K^+ zu packen als acht große I^- . Iodid ist aber kompressibler als Fluorid, und anscheinend heben sich die beiden Trends fast gegenseitig auf, sodass man für KF und KI ähnliche p_T -Werte erhält.

Das Phänomen, dass Anionen bei hohem Druck zusammengepresst werden, zeigt sich in einer Reihe interessanter Beobachtungen. Beispiele sind die Phasenübergänge von CaO ,^[69] CdO ^[70] und verwandten Verbindungen, BeX ($X = \text{Se}, \text{Te}$),^[71] BAs ,^[72] Csh ,^[73] Si_3N_4 ,^[74] Ge_3N_4 ,^[75] und P_3N_5 .^[76] Man könnte schon überrascht sein, dass Cs^+ elffach koordiniert ist, Sc^{III} einen kubischen Gitterplatz einnimmt^[77] und die kleinen Be^{II} - und B^{III} -Ionen sechsfach koordiniert sind, umgeben von Tellurid- oder Arsenidanionen beträchtlicher Größe.^[78]

Wenden wir die Regel E auf eine Fluoridumgebung an, so können wir erwarten, dass oktaedrisch koordinierte Sn^{IV} , Pb^{IV} -, Pa^V - und U^{VI} -Kationen unter hohem Druck achtfach koordiniert werden,^[79] während größere Kationen (wie Zr^{IV} , Hf^{IV} , Ce^{IV} und Th^{IV}) in zehn- oder sogar zwölffacher Umgebung vorliegen könnten. Das ist aber erst der Anfang; bisher wurde nur ein sehr schmales Spektrum an Substanzen untersucht, das ausgewählte Elemente sowie wenige binäre und ternäre Verbindungen (vornehmlich Oxide) umfasst. Viele weitere Studien sind zu erwarten.^[80\text{--}82]

11. Übergang in den metallischen Zustand unter Druck

Rechnungen zu SiH_4 und GeH_4 sagen voraus, dass die schwereren H-reichen Tetrahydride der Gruppe 14 bei moderaten Drücken metallisch werden.^[8,48,49] Im Folgenden betrachten wir eine zentrale Frage der Hochdruckforschung: den Übergang von Halbleitern und Isolatoren in den metallischen Zustand.

Der Übergang von Halbleitern und selbst Isolatoren in den metallischen Zustand ist kein neues Thema. Schon 1935 vermerkte Bernal (zitiert von Wigner und Huntington)^[83] einen Sachverhalt, der uns als nächste Faustregel dient: **F) Unter hinreichend hohem Druck werden alle Materialien metallisch.**

Warum aber sollte so etwas geschehen? Eine Antwort kann aus mindestens zwei Perspektiven gegeben werden – die erste ist einfach: Eine Kompression führt zu einer größeren Überlappung und damit stärkeren Wechselwirkung zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen.

Ein Beispiel ist ein (hypothetisches) einfaches kubisches Gitter aus Kr-Atomen, dessen Elektronenkonfiguration wir als $[Ar]3d^{10}4s^24p^65s^05p^0$ beschreiben würden; die 4p-Valenzelektronen sind von den unbesetzten 5s-Orbitalen gut separiert (durch etwa 8 eV). Wegen ihrer Oktettkonfiguration wechselwirken die Kr-Atome bei Umgebungsdruck nur sehr schwach miteinander. Eine große Energiedifferenz zwischen 4p und 5s sorgt dafür, dass die Polarisierbarkeit von Kr klein ist^[84,85] und die dispersiven Wechselwirkungen folglich gering sind. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis einer Modellrechnung.^[86] Die von den 4p-Orbitalen gebildeten Elektronenbänder sind recht schmal und betragen ca. 2 eV bei einem Kr-Kr-Abstand von 4.04 Å (typischer Van-der-Waals-Kontakt). Die aus den diffuseren virtuellen 5s- und 5p-Orbitalen gebildeten Bänder sind viel breiter und haben eine Dispersion von ca. 10 eV.

Bei Druckeinwirkung auf unseren Modellkristall rücken die Kr-Atome näher zusammen, und die besetzten und unbesetzten Atomorbitale treten stärker miteinander in Wechselwirkung. Die entsprechenden Bänder verbreitern sich mit zunehmendem Druck. Bei 100 GPa ist das 5s,5p-Band auf 20 eV und das 4p-Band auf 10 eV verbreitert. Setzt sich der

Trend fort, so sollte bei hinreichend hohem Druck die Lücke zwischen den Bändern geschlossen werden (Bandkreuzung). Damit sollten, zumindest theoretisch, die lokalisierten Valenzelektronen von Kr, Xe oder Rn von einem bestimmten Punkt an delokalisiert sein.^[87]

Für Kr hat das bislang niemand beobachtet. Aber das schwerste und am leichtesten polarisierbare der nichtradioaktiven Edelgase, Xenon, konnte bei 70–90 GPa dazu gebracht werden, seinen „edlen“ Charakter aufzugeben und ein Gitter mit hexagonal dichter Packung (hcp) zu bilden. Bei noch viel höherem Druck (132–150 GPa) schließt sich dann der Übergang in den metallischen Zustand an.^[88] Die isoelektronischen ionischen Analoga CsI und BaTe werden bei ähnlichen Drücken von 115 GPa^[89] bzw. 200 GPa^[90] ebenfalls metallisch. Von einer bestimmten Kompression an sind die Zustandsgleichungen von CsI und Xe praktisch nicht mehr voneinander zu unterscheiden.^[91] CsI ist ein schönes Beispiel für ein ionisches Halogenid, bei dem große, polarisierbare einsame Elektronenpaare (des I^-) mit den Bändern der diffusen Cs^+ -Zustände überlappen, sodass ein metallischer Zustand erreicht wird.

Anzumerken ist, dass die Verkleinerung der Bandlücke im Bereich mittlerer Drücke kein allgemein auftretendes Phänomen ist. Bei klassischen Halbleitern vergrößert sich die direkte Bandlücke oft mit steigendem Druck über einen beträchtlichen Druckbereich hinweg.^[40,92] Es gibt auch Hinweise darauf, dass die Bänder bestimmter Metallstrukturen, z. B. von Li^[93] und Ca,^[94] bei größerem Druck schmäler werden.

Man kann den Übergang in einen metallischen Zustand auch aus einem anderen Blickwinkel betrachten: Das Goldhammer-Herzfeld-Kriterium^[84] besagt einfach, dass der Übergang von einem Isolator oder Halbleiter in ein Metall unter solchen Dichtebedingungen wahrscheinlich wird, bei denen die Volumenpolarisierbarkeit divergiert; das heißt, Elektronen können den Atomen oder Molekülen durch eine infinitesimale Störung entrissen werden. Diese Argumentation sagt voraus, dass ein Material metallisch wird, wenn $f\alpha V_m$ den Wert 1 annimmt, wobei f ein dimensionsloser, die Kristallpackung beschreibender Faktor, α die statische Polarisierbarkeit der mikroskopischen Komponente und V_m das von ihr eingenommene Volumen ist. Man erkennt sofort, dass die Schlüsselvariable hier die Dichte ist, die sich mithilfe moderner Hochdrucktechnologien gezielt einstellen lässt. Viele Systeme zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Goldhammer-Herzfeld-Theorie.

Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, wie der Übergang zu metallischem Charakter durch eine Änderung der Kristallsymmetrie verursacht und/oder unterdrückt werden kann.

12. Auf dem Weg zu höherer Symmetrie

Menschen lieben Symmetrien, aber es gibt keinen Beleg dafür, dass die Natur dies auch tut. Diejenigen A-B-A-Moleküle, die stabil sind, haben zwei gleiche A-B-Abstände, ob nun linear oder gewinkelt – es existieren aber ebensoviele dissozierte Systeme A + B-A, die das asymmetrische Extrem verkörpern. Das oben erwähnte I_3^- -Ion ist ein Mi-

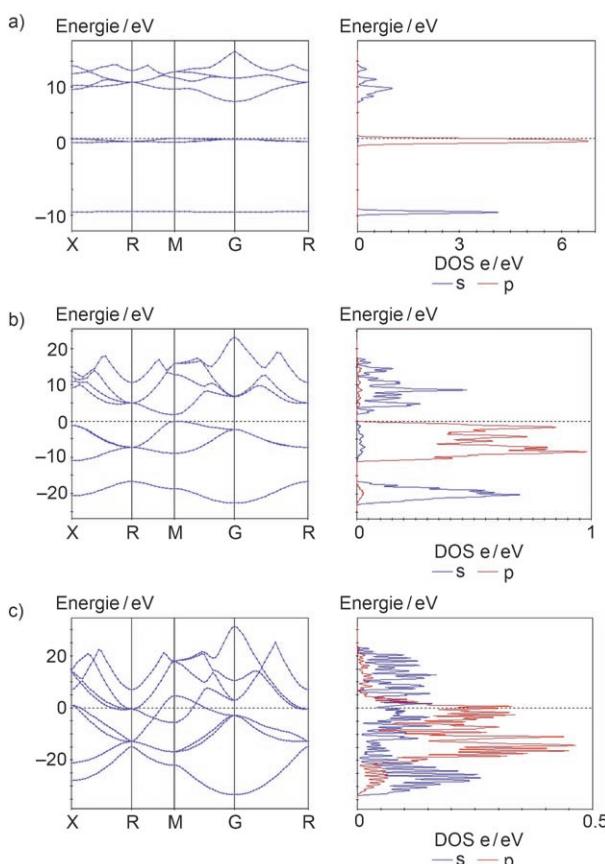


Abbildung 10. Druckinduziertes Schließen der Bandlücke in einem Modellsystem (einfacher kubischer Kristall aus Kr-Atomen). a) Zellvektor 4.04 Å, $p=0$ GPa; Bandlücke von 8 eV. b) Zellvektor 2.60 Å, $p=100$ GPa; direkte Bandlücke von 3 eV. c) Zellvektor 2.11 Å, $p=500$ GPa; die Bandlücke ist nun geschlossen. Der Beitrag der s-Orbitale zu den Zustandsdichten (DOS) ist in Blau, der Beitrag der p-Orbitale ist in Rot dargestellt.

krokosmos für sich – kombiniert mit unterschiedlichen Kationen gibt es Hunderte von Strukturen dieses Anions, symmetrische und asymmetrische.

Zur Diskussion von Symmetrien – oder Abweichungen davon – hat sich das Jahn-Teller-Theorem erster und zweiter Ordnung als immens nützlich erwiesen.^[95] Die charakteristische Symmetrieroberation des kristallinen Zustands ist die Translation; eine Jahn-Teller-Verzerrung, die die Translationssymmetrie (und folglich weitere Symmetrien) bricht, bezeichnet man als Peierls-Verzerrung. Eine kurze Einführung zur Peierls-Verzerrung findet sich im Anhang B.

Der Sachverhalt lässt sich auch auf eine formalere Weise im Rahmen der Einelektronbändertheorie für kristalline Festkörper ausdrücken. Betrachten wir zwei Elektronenzustände (Orbitale) am Fermi-Niveau, die durch \mathbf{k}^* -Vektoren im reziproken Raum miteinander verknüpft sind (man spricht von Nesting-Vektoren): Eine Verzerrung ermöglicht es, dass das System durch Kopplung der beiden Kristallorbitale energetisch stabilisiert wird, falls die Verzerrung den Vektor \mathbf{k}^* in einen reziproken Gittervektor überführt.^[96] Nahe gelegene Orbitale, die nur näherungsweise entartet sind, können durch Effekte zweiter Ordnung ebenfalls zur Stabilisierung beitragen.

Im Allgemeinen wird ein Abstand zwischen Atomen unter Druck verkleinert. In einem Peierls-verzerrten System hat das normalerweise eine größere Banddispersion zur Folge. Diese wiederum führt zu einer größeren Energiedifferenz zwischen den gepaarten, wechselwirkenden Zuständen nahe am Fermi-Niveau, sodass der Grad an Stabilisierung, der durch eine Peierls-Verzerrung erreichbar wäre, abgeschwächt wird (Abbildung 11).

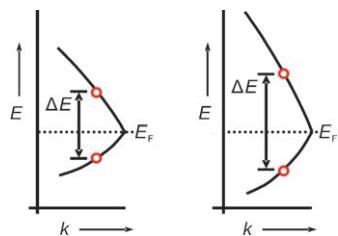


Abbildung 11. Die Energiedifferenz ΔE zwischen wechselwirkenden Niveaus in der Nähe des Fermi-Niveaus wird mit zunehmender Banddispersion größer, wenn man von niedrigem Druck (links) zu höherem Druck (rechts) übergeht. Der Wert von ΔE geht in den Nenner des Störungsterms für die Stabilisierung des Systems ein; ein großer Wert schwächt die aus der Peierls-Verzerrung gewonnene Stabilisierung ab.

Dies ist der Grund, weshalb eine bei 1 atm vorliegende Verzerrung durch Komprimieren des Systems aufgehoben werden kann. Ein Beispiel ist „CsAu^{II}Cl₃“, das bei 1 atm in der kooperativ verzerrten Jahn-Teller-Form Cs₂[Au^ICl₂]-[Au^{III}Cl₄] vorliegt.^[97] Ein ähnlicher Effekt sollte auch bei „Ti^{II}F₂“ (auch als Ti^ITi^{III}F₄ beschrieben),^[98] „Ni^{III}F₃“ (d.h. Ni^{II}Ni^{IV}F₆) und „Ga^{II}Cl₂“ (d.h. Ga^IGa^{III}Cl₄) auftreten.^[99]

In der Molekülchemie hat man (sehr allmählich) erkannt, dass die Symmetrie einiger Moleküle durch eine feine Balance zwischen Starrheit und Verzerrbarkeit von Bindungen bestimmt wird. Zum Beispiel sind die π -Bindungen des

Benzols nach dem Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung verzerrbar, während die σ -Bindungen des Moleküls für Starrheit sorgen; ein Benzolmolekül zeigt keine Bindungsalternierung.^[100]

Ein ähnliches Szenario gilt für metallische Festkörper. Die größten Beiträge zu einer Peierls-Verzerrung stammen von Zuständen nahe am Fermi-Niveau, wo teilweise gefüllte Bänder beteiligt sind. Der Peierls-Effekt liefert eine Verzerrungskraft, während andere Wechselwirkungen wie Coulomb-Abstoßung und Abstötungen, die aus Bändern unterhalb des teilweise gefüllten Bandes herrühren (z.B. σ -Mannigfaltigkeiten in einem π -verzerrbaren System) effektiv abstoßend sein können. Dies liegt daran, dass sich ein gefülltes Band (z.B. ein σ -Band in einem linearen System) bei einer Paarungsverzerrung in ein bindendes und ein antibindendes Band aufspaltet. Im Vergleich zum unverzerrten System wird das bindende Band dann stabilisiert, wogegen das antibindende in einem größeren Ausmaß destabilisiert wird. Dies ist eine klassische Folge der Orbitalüberlappung; in der Chemie sprechen wir von Vierelektronenabstoßung oder Pauli-Abstoßung. Insgesamt kostet jedes bei einer Elektronenpaarung vollständig gefüllte Band Energie.

Bei kleinerem Atomabstand werden die abstoßenden Wechselwirkungen stärker, was zur Folge hat, dass die gleiche Verzerrung mit einem größeren Energieaufwand verbunden ist. Dies ist in Abbildung 12, in der verschiedene Zustands-

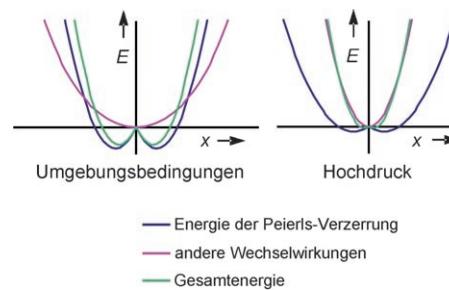


Abbildung 12. Energiekomponenten bei einem zu einer Verzerrung führenden Prozess. Die x-Achse ist eine allgemeine Verzerrungsvariable. Man beachte, dass die Energiekurven nicht unbedingt symmetrisch sein müssen.

energien als Funktion einer allgemeinen Verzerrungsvariable x dargestellt sind, qualitativ gezeigt. Eine Verzerrung wird nur dann eintreten, wenn eine Peierls-Störung ein geeignetes Ausmaß an Stabilisierung zur Verfügung stellt.^[101]

Sehen wir uns nun ein spezielles Problem eines Hochdrucksystems an. Bei Umgebungsdruck besteht ein Iod-Kristall aus I₂-Molekülen, also Paaren von I-Atomen. Im Experiment^[102] lässt sich die Strukturumwandlung (unter Druck) von I₂ als kontinuierliche Dissoziation von I₂-Molekülen oder als Verlängerung der I-I-Bindungen beschreiben. Eine zweidimensionale Anordnung von I₂-Molekülen mit einer rechteckigen Elementarzelle dissoziert in quadratische Netze von Iod-Atomen. Gewöhnlich beschreibt man diesen Dissoziationsprozess mit lokalisierten HOMO-LUMO-Wechselwirkungen benachbarter I₂-Moleküle. Wenn sich die Struktur aber immer weiter ausdehnt, dann kann eine Be-

schreibung in Form von delokalisierten MOs zutreffender werden. Außerdem ist der Iod-Kristall merkwürdigerweise über einen großen Druckbereich inkommensurabel. Vielleicht könnte eine andere Beschreibung auf der Basis der Peierls-Verzerrung hilfreich sein.^[103]

Abbildung 13 zeigt die Fermi-Fläche eines quadratischen Netzes von Iod-Atomen im metallischen Zustand. Die durch

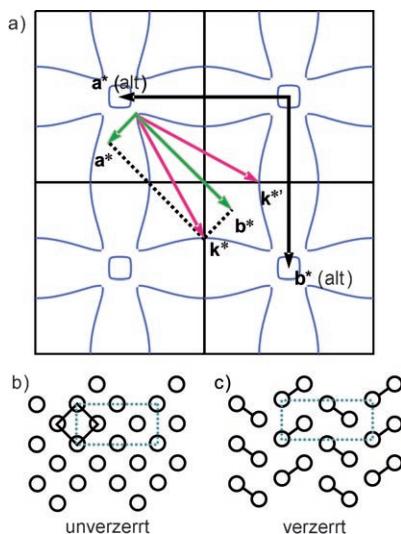


Abbildung 13. a) Fermi-Fläche (erweiterte Zone, jeder schwarze Kasten entspricht einer 1. Brillouin-Zone) eines quadratischen Netzes von Iod-Atomen mit einem kleinsten I-I-Abstand von 2.9 Å, basierend auf Extended-Hückel-Rechnungen. Die Vektoren $a^*(\text{alt})$ und $b^*(\text{alt})$ sind die primitiven reziproken Gittervektoren des quadratischen Netzes. Es sind zwei mögliche Nesting-Vektoren dargestellt, k^* und k''^* , die eine mögliche Verzerrung zu einer rechteckigen, durch a^* und b^* zu beschreibenden Elementarzelle anzeigen. b) Einzelne Lage aus Iod-Atomen vor der Verzerrung. Die Kreise markieren die Iod-Atome, das schwarze Quadrat die tetragonale Elementarzelle und das gepunktete Rechteck die durch die Nesting-Vektoren festgelegte rechteckige Überzelle. c) Experimentelle Struktur von Iod bei 19 GPa (Lit. [102]) mit einer I-I-Bindungslänge von etwa 2.72 Å.

a^* und b^* festgelegte Verzerrung kann zwei der Nesting-Vektoren,^[104] k^* und k''^* , in reziproke Gittervektoren überführen. Dies sind die Verhältnisse, wie sie unter Umgebungsbedingungen im Iod-Kristall vorliegen. Eine Druckerhöhung erzwingt nun, dass die Peierls-Verzerrung wieder aufgehoben wird.^[105] Die inkommensurable Beschaffenheit der Struktur ergibt sich aus einer kontinuierlichen und subtilen Deformation der Fermi-Fläche. Unsere Rechnung zeigt, dass die Topologie der Fermi-Fläche des quadratischen Iod-Netzes recht robust gegen Kompression ist. Bei starker Kompression kann die Energiestabilisierung durch die Peierls-Verzerrung den erforderlichen Energieaufwand dann nicht mehr kompensieren: Die Struktur wird symmetrisch. Im Fall des Iods resultiert ein einatomiges Gitter mit einer ungeraden Zahl von Elektronen pro primitiver Elementarzelle, was notwendigerweise zu metallischem Charakter führt.

Unsere nächste Faustregel ist damit eher als eine Art Wegweiser zu sehen: **G) Das Konzept der Peierls-Verzerrung ist hilfreich, um die Symmetrisierung (oder die Abwesenheit**

einer solchen) in Festkörpern unter hohem Druck zu verstehen. Allgemein gilt, dass bei einer Erhöhung des Drucks der Stabilitätsgewinn aus der Peierls-Verzerrung abgeschwächt wird und stärker werdende Abstoßungseffekte eine Symmetrisierung bewirken. Darüber hinaus sind aber noch weitere Faktoren zu berücksichtigen, z. B. bei einfachen Metallen.

13. ... oder doch zu niedrigerer?

Die andere Seite der Geschichte ist nicht weniger interessant. Inzwischen kennt man viele Hochdruckpolymorphe der Elemente, die dichter sind und *zugleich* eine niedrigere Symmetrie haben als die dicht gepackten Strukturen bei normalen oder moderat erhöhten Drücken.^[106]

Einige ungewöhnliche und mit Symmetrierniedrigung verbundene Deformationen lassen sich mit der Peierls-Verzerrung erklären, sofern man die bequeme Denkweise aufgibt, dass Elektronen – selbst delokalisierte – immer noch mit Atomrumpfen verbunden sind. Ein sehr schönes Beispiel eines solchen Phänomens findet man bei dem „einfachen“ Metall Lithium, für das unter Druck eine erstaunliche symmetriebrechende Bildung von Atompaaaren vorhergesagt wurde.^[87a] Und tatsächlich findet diese auch statt.

Man nimmt an, dass an dieser Deformation eine besondere Art der Peierls-Verzerrung beteiligt ist. Bei Druckanstieg gewinnt der „inaktive“ und mehr oder weniger starre Rumpfzustand ($\text{Li } 1s^2$) zunehmend an Bedeutung, indem er ein größeres Teilvolumen einnimmt. Als Folge davon beginnen Verdrängungskräfte auf die Valenzelektronen zu wirken, was diesen immer weniger Raum lässt. Die stärkeren Potenzialkräfte, die von den Rumpfniveaus ausgehen, führen dann letztlich dazu, dass eine Peierls-Verzerrung eine größere Stabilisierung bewirken kann.

Im gepaarten Zustand halten sich die 2s-Elektronen des Li hauptsächlich zwischen den Li_2 -Einheiten auf (Abbildung 14a).^[107] Diese Hochdruckstruktur ist analog zu den Strukturen der Elektride.^[108] Tatsächlich wurde für Li unter Druck (etwa zwischen 40 und 50 GPa) ein symmetriebrechender Übergang beobachtet (Abbildung 14b).^[87b] Zwar war die Struktur etwas anders als von der Theorie vorhergesagt,^[109] die unerwartete Deformation unterstreicht aber die Bedeutung theoretischer Arbeiten innerhalb der Hochdruckforschung.

In einem Druckregime, in dem der gepaarte Zustand vorherrscht, können Metalle wie Lithium halbleitend oder isolierend werden.^[110] Es wird auch vorhergesagt, dass Atompaares in verdichten Wasserstoffphasen beständig sind, einhergehend mit einem Ladungstransfer zwischen den Wasserstoffatomen, was zumindest ansatzweise zu einem ionischen Charakter in elementarem molekularem Wasserstoff führt.^[111]

Eine Peierls-Instabilität kann auch entstehen, wenn sich die Struktur einer Verbindung durch Druckanstieg entweder kontinuierlich oder abrupt ändert. Die Bandstruktur (und damit die Fermi-Fläche) ändert sich mit der Strukturänderung. Neaton und Ashcroft fanden, dass in diesem Fall die Nesting-Vektoren^[87a] an Bedeutung gewinnen (oder neu auftreten können), wodurch es zu druckinduzierten Peierls-

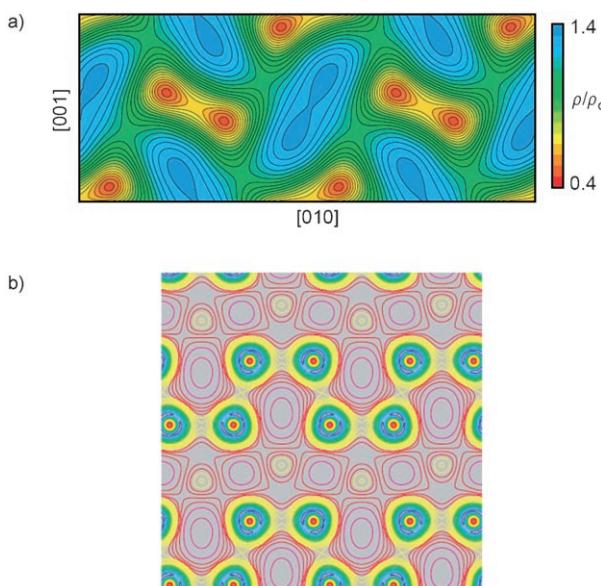


Abbildung 14. a) Berechnete Valenzelektronendichte der vorhergesagten Li-Phase mit gepaarten Atomen unter Druck ($r_s = 2.0$ Bohr; r_s ist definiert durch $4\pi r_s^3/3 = 1/\rho$; ρ ist die mittlere Valenzelektronendichte). Die Li-Atome befinden sich in den Zonen mit niedrigster Valenzelektronendichte (orangegefärbte Bereiche). Die Valenzelektronendichte entspricht dem gezeigten Farbschema. b) Berechnete Valenzelektronendichte in der tatsächlichen Lithiumphase unter hohem Druck (45 GPa, $\rho = 0.116 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Farbschema: niedrige Elektronendichte: blau; hohe Elektronendichte: rot. Wiedergabe mit Genehmigung.^[87b]

Verzerrungen kommt. Auch bei Isolatoren und Halbleitern sind Instabilitäten zweiter Ordnung möglich, für gewöhnlich sind diese aber nicht verzerrt, da die allein aus der Peierls-Verzerrung resultierende Stabilisierung nicht ausreichend ist. Man kann darüber spekulieren, ob sich die Situation unter Druck ändert, wenn die Bandlücke bei Kompression kleiner werden kann und die durch die Verzerrung bewirkte Stabilisierung zunimmt.

Es gibt noch einiges mehr, was man von dem sehr einfachen Metall Li lernen kann. Bergara, Neaton und Ashcroft^[112] fanden in theoretischen Studien, dass sich eine veränderte Dichte auf sehr unterschiedliche Weise auf die 2s- und 2p-Bänder des Lithiums auswirkt. In Allelektronen-LDA-Rechnungen und in Valence-only-Rechnungen mit nichtlokalem Pseudopotential verbreiterte sich das 2p-Band wie erwartet, während das 2s-Band sogar abflachte – ein Phänomen, das man bei Valence-only-LDA-Rechnungen mit lokalem Pseudopotential nicht beobachtet. Dieses Verhalten wurde damit erklärt, dass der Rumpfzustand, in dem Fall 1s, die 2s- und 2p-Bänder unterschiedlich beeinflusst. Abgesehen von der Hartree-Abschirmung belegt der Rumpfzustand die Valenzzustände mit Orthogonalitätsrandbedingungen (dem nichtlokalen Projektor des Pseudopotentials). Da das Pseudopotential nur s-Charakter ausprojiziert, erfahren Orbitale mit p-Symmetrie das vollständige Kern- und Hartree-Potential, während die 2s-Orbitale in dazu unterschiedlicher Weise beeinflusst werden.

Wir können die Hypothese aufstellen, dass dieser Sachverhalt zumindest teilweise für die Unterschiede im Druckverhalten zwischen den Elementen der zweiten Periode und

höherer Reihen sorgt. Sowohl s- als auch p-Zustände werden bei Elementen der dritten und höherer Reihen durch Rumpfzustände beeinflusst. Darüber hinaus könnte ein ähnliches Szenario auch dann gelten, wenn Atomorbitale mit höherer Drehimpulsquantenzahl zur Verfügung stehen (z.B. bei d-Metallen der ersten Reihe).

Die Schlussfolgerung ist hier mehr eine Warnung denn eine Faustregel: **H) Unter extrem hohem Druck können Elektronen ihre Atome verlassen, und es müssen neue „nicht kernzentrische“ Bindungsschemata formuliert werden.**

14. Dicht gepackt ist nicht dicht genug

Fehlender Raum wird zum alles überragenden Problem, wenn wir ein System immer weiter zusammenpressen. Welche Struktur nehmen die Elemente unter hohem Druck an? Instinktiv würden wir sagen, dass sie wohl eine dichte Packung bevorzugen, d.h. eine kubisch flächenzentrierte (fcc) oder hexagonal dichte Packung (hcp) oder Varianten davon. Arbeiten der letzten zehn Jahren haben aber gezeigt, dass diese Vermutung falsch ist.

Die Struktur von Rb-IV^[113] (Abbildung 15) dient als Fallstudie. Wie gezeigt wurde, teilen sich die Rb-Atome zu

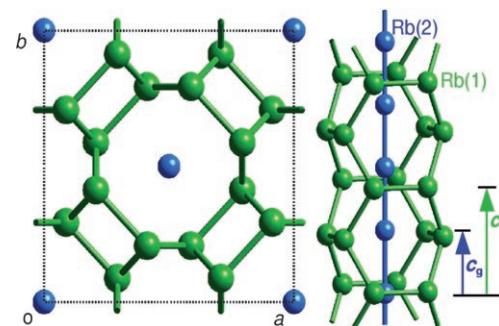


Abbildung 15. Zwei Ansichten der Kristallstruktur von Rb-IV bei 17.2 GPa. Die Periodizitäten der beiden Untergitter (grün und blau) in c -Richtung sind inkommensurabel (c_h und c_g für die Untergitter der Wirt- bzw. Gastkomponente).

zwei Strukturkomponenten auf: zum einen Röhren aus kanterverknüpften Hexagons mit Bootkonformation (grün dargestellt), zum anderen Ketten von Rb-Atomen (blau), die in die Röhren einfädeln. Diese beiden Untergitter sind inkommensurabel. Ähnliche Phasen wurden auch für K, Sr, Ba, As, Sb, Bi und Te beobachtet. Bei einigen dieser Wirt-Gast-Strukturen kann man tatsächlich ein gesondertes „Schmelzen“ der linearen Komponente beobachten. Eine andere Abfolge von Umwandlungen findet sich z.B. beim Barium. Unter Druck vollzieht Ba den Übergang von einer kubisch innenzentrierten Phase (bcc) über eine hcp-Phase in eine inkommensurable Form niedrigerer Symmetrie.^[114]

Offenbar ist also eine dichte Packung nicht dicht genug. Stellen wir folgende Überlegung an: Eine Packung gleich großer Kugeln, wie wir sie von den idealen hexagonal (hcp) und kubisch dicht gepackten (fcc) Strukturen zur Genüge kennen, erreicht bei ca. 74% ($\pi/\sqrt{18}$) des zur Verfügung

stehenden Raumes ihr maximales Ausmaß. Verformte Kugeln können sich nun aber weit effizienter packen, wie eine Studie zu Ellipsoiden und M&M's belegt.^[115] Entsprechendes gilt natürlich für den trivialen Fall einer extremen Verformung zu Würfeln oder zu trigonalen oder hexagonalen Prismen, gekappten Oktaedern, rhombischen, gestreckten und gestauchten Dodekaedern. Die Natur mag keine Spitzen der Elektronendichte (ausgenommen am Ort der Atomkerne, wo keine andere Wahl bleibt), aber man kann sich diesen winkligen Geometrien sachte annähern ...

Das Problem der optimalen Packung ungleich großer Kugeln ist noch nicht gelöst, es ist aber offenkundig, dass Kugeln bestimmter Radienverhältnisse effizienter gepackt werden können als gleich große Kugeln. Zwischen 74 % und 100 % gibt es eine Menge Raum gutzumachen, wenn sich die Kugelgrößen kontinuierlich ändern dürfen.

Bei einem bestimmten Druck kann es also eine Kraft geben, die das Gitter eines Elements E dazu treibt, in Untergitter $(E^{\delta+})_m$ und $(E^{\delta-})_n$ „elektronisch zu disproportionieren“. Ein solches Untergitter kann von beliebiger Dimensionalität sein, und es kann auch mehr als zwei Untergitter geben. Im Prinzip ist es nun möglich, dass sich diese Untergitter effizienter packen.

Die Aufteilung in Untergitter muss nicht unbedingt von einem Elektronentransfer begleitet sein. Man könnte sich eine Disproportionierung in Untergitter A, B, C vorstellen, wobei jedes Untergitter in etwa neutral ist, aber einen unterschiedlichen Bindungstyp aufweist (kovalent, ionisch oder metallisch). Dies erinnert einen an die metallischen „Swiss-Cheese“-Alkalimetall-Suboxide wie Rb_9O_2 und $Cs_{11}O_3$.^[116] Für intermetallische Verbindungen wie $NaCd_2$ wurde die Existenz einander durchdringender kovalenter und ionischer Untergitter vorgeschlagen.^[117]

Auch für Wasserstoff wurde postuliert, dass unter Druck eine Disproportionierung eintritt.^[118] Tatsächlich verstärkt sich bei hohen Drücken die IR-Intensität der H_2 -Streckschwingung (entsprechend einer moderaten Polarisierung),^[119,120] und zwar in einem weit größeren Maße, als dies nur auf der Basis intermolekularer Störungen zu erwarten wäre.^[121] Rechnungen implizieren, dass bei etwa neunfacher Kompression eine spontane Polarisierung von H_2 eintritt.^[122]

Wir kommen zur nächsten Faustregel: **I) Eine Bildung dichter Packungen ist der normale Weg – zumindest für eine gewisse Zeit. Man sollte aber stets aufgeschlossen bleiben: Elektronische Disproportionierungen und nichtklassische Deformationen sphärischer Elektronendichten können zu noch dichteren Packungen führen.**

15. Bühne frei für virtuelle Atomorbitale

Die bisher beschriebenen Phänomene lassen sich mit Konzepten der klassischen Chemie (erweitert um das Konzept der Peierls-Verzerrung) gut erklären. Dabei wird stillschweigend vorausgesetzt, dass das System (sei es molekular oder ein Festkörper) in bestimmte „neutrale“ oder „ionische“ Baueinheiten zerlegt wird, die alle eine hinlänglich bekannte Elektronenkonfiguration haben. Eine typische Anordnung der Atomniveaus wird angenommen (z.B. dass der np -Satz

„über“ den ns -Orbitalen liegt), und Störungen – z.B. dass die nd -Orbitale bei einem Übergangsmetallkation, anders als bei den neutralen Übergangsmetallatomen, unter den $(n+1)s$ -Orbitalen liegen – sind gut verstanden.^[123]

Allerdings gibt es verschiedene Hochdruckphänomene, die mit einem deutlichen Elektronentransfer zwischen zwei Elektronen-Unterschalen verbunden sind. Bei Umgebungsdruck dürfte ein solcher Prozess einen großen Energieaufwand erfordern, weshalb man ihn in diesem Fall auch nicht weiter berücksichtigt. Jedoch gibt es Fälle, in denen es unerlässlich ist, solche unter Normalbedingungen höher liegenden virtuellen Orbitale einzubeziehen, um die Eigenschaften des Systems unter hohem Druck qualitativ erfassen zu können.

Nehmen wir EuO. Dieses zeigt bei moderater Kompression (> 30 GPa) eine unerwartete $4f \rightarrow 5d$ -Promotion, die zu einem druckinduzierten Übergang in den metallischen Zustand führt.^[124] Eu wird formal dreiwertig ($Eu^{III}O^{2-}e^-$), da die Elektronen im $5d$ -Band frei beweglich sind. Zur Modellierung dieses Übergangs ist man gezwungen, neben dem Standardsatz der unbesetzten $6s$ - und $6p$ -Orbitale auch $5d$ -Funktionen zu berücksichtigen. Selbst diese ungewöhnliche Transformation lässt sich ohne Weiteres verstehen, wenn man sich einmal die aus der Chemie der Lanthanoide bekannten „Valenzfluktuationen“ oder die vielfältige Photochemie der Lanthanoidionen in Erinnerung ruft.

Allerdings gibt es einige Transformationen unter Druck (insbesondere bei „elektronisch weichen“ Spezies wie den schwereren Alkalimetallen und anderen relativistischen Atomen), die außerhalb unserer gewohnten chemischen Erfahrungswelt liegen und mit ausgeprägten Änderungen der Elektronenbesetzung verbunden sind. Zum Beispiel ist die Elektronenkonfiguration von komprimiertem Xe bei 140 GPa ungefähr $p^{5.63}d^{0.37}$,^[125] und die beträchtliche Besetzung der d -Orbitale führt zu einem deutlichen Abflachen der Schmelzkurve des Xenons. Wahrscheinlich wird durch die d -Orbitale die Elektronendichte am Xe-Atom labiler und somit anfällig für sekundäre Wechselwirkungen. Dadurch nimmt Xe in der resultierenden hcp-Struktur leicht die hohe Koordinationszahl $6+2$ an. Es stellt sich heraus, dass die d -Orbitale berücksichtigt werden müssen, um Anomalien der Schmelzkurven anderer s,p-Metalle wie Al^[126] und die Supraleitfähigkeit von Y, La und Lu erklären zu können.^[127]

Weitere Beispiele sind Cs und Rb, prototypische s,p-Metalle mit nahezu freien Elektronen, die leicht zu d-Elektronenleitern werden (zwischen ca. 4.2 und 15 GPa für Cs und ca. 53 GPa für Rb), wobei die Besetzung der d -Orbitale sogar über 0.5 steigt!^[128] Einige dieser Phasen weisen ungewöhnlich komplexe Bindungsmuster und eine unerwartete Abnahme der Koordinationszahl auf. Kalium wird bei noch viel höheren Drücken jenseits 1 Mbar mehrere Phasen mit unerwartet niedrigen Schmelzpunkten bildet.^[129]

Es folgt Regel **J) Druck kann die Besetzung von Orbitalen verursachen, von denen ein Chemiker nicht erwarten würde, dass sie an einer Bindung beteiligt sind.**

Struktur und Inhalt des Mendelejew'schen Periodensystems der Elemente lenken seit 140 Jahren unsere chemische Intuition. Abgeleitet wurde das Periodensystem aus Regelmäßigkeiten und Trends,^[130] die gewöhnlich bei den auf der

Erde herrschenden Normalbedingungen, insbesondere des Drucks, festgestellt wurden. Die Frage wäre interessant, wie diese Trends aussehen würden, wenn der „Normaldruck“ in der Größenordnung von z.B. einer Million Atmosphären oder noch höher läge.^[131] Obschon diese Frage mit einigem Recht als unter terrestrischen Verhältnissen unplausibel abgetan werden kann, ist sie für unsere Diskussion, in der wir die Dinge ja gewissermaßen auf den Kopf stellen, von beträchtlicher Bedeutung. Wir untersuchen Verbindungen bei hohem Druck, und es wäre vorstellbar, aus den Ergebnisse zumindest einen Ausschnitt eines Hochdruckperiodensystems abzuleiten.

16. Voller Spekulationen

In den bisher diskutierten Fällen sind *neue* Polymorphe *bekannter* chemischer Substanzen aufgetreten, verbunden mit moderaten Änderungen der elektronischen Struktur (sodass Oxidationszustände erhalten blieben). Wie steht es aber mit vollkommen neuen Materialien und insbesondere solchen, die nach Rückkehr zu Normaldruckbedingungen gewonnen werden können? Was ist mit der Stabilisierung seltener Oxidationsstufen chemischer Elemente? Die Synthese neuer Verbindungen ist das Herzstück der Chemie.

Die Ultrahochdrucksynthese (für die noch keine großtechnischen Anwendungen existieren, wegen der hohen Kosten und der Notwendigkeit, sehr kleine Probenvolumen zu verwenden) hat faszinierende Stöchiometrien hervorgebracht, die bei Umgebungsdruck gänzlich unbekannt und oft sonderbar anmutend sind. Zu diesen Verbindungen zählen Fe_2S und Fe_3S ,^[132] Fe_3S_2 ,^[133] und Mn_2 ($\text{M} = \text{Pt}$,^[134] Ir ,^[135] Os ^[136]). Einige davon, z.B. Fe_2S und Fe_3S , lassen sich nach Rückkehr zu Umgebungsdruck und -temperaturen erhalten, andere, z.B. Fe_3S_2 , dagegen nicht. Ein anderes Beispiel sind natürliche Clathrate, die in Form von Methan- und anderen Alkanhydraten in der Tiefsee und dem Erdmantel vorkommen.^[137] Viele andere Clathrate, die in der Natur (noch) unbekannt sind, sind im Labor charakterisiert worden.^[138]

Was den Aspekt der Metastabilität betrifft, würde man gerne erfahren, weshalb das Fe_2S sein ungewöhnliches, einwertiges Fe^1 nicht in „typischem“ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ und Fe^0 disproportioniert. Haben einige dieser Prozesse hohe Aktivierungsbarrieren, und könnten diese im Rahmen der Orbitalsymmetriekontrolle chemischer Reaktionen gedeutet werden? Und könnte Na_2Cl allein durch die Anwendung von Druck hergestellt werden?^[139]

Wir können unsere Vorstellungskraft noch weiter umherstreifen lassen. Wird man eines Tages ein metastabiles isolierendes Au^+Au^- -Polymorph von Gold erhalten, dem Prototyp eines Elektronenleiters?^[140] Ist es möglich, dass $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{O}^{2-})_2$ und weitere homologe Verbindungen (insbesondere starke Oxidationsmittel wie PbO_2 , KMnO_4 , BaCrO_4 oder BaFeO_4) unter geeigneten Bedingungen eine pyritartige Peroxidverbindung $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}^{2-})_2$ bilden (Abbildung 16)?^[141] Ebenfalls einen Versuch wert sind Be_2SiO_4 (Phenakit) oder AlBO_3 , deren Strukturen bei Umgebungsdruck mit die kürzesten nichtbindenden O···O-Kontakte aufweisen. Welcher Druck ist nötig, um das Ligandenfeld so zu verstärken, dass

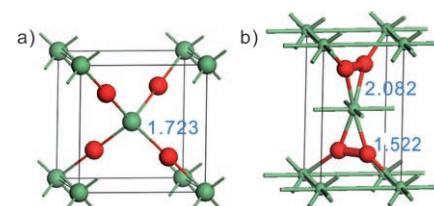


Abbildung 16. Vergleich der (für $p=0$ GPa) optimierten Elementarzellen von a) $\text{Ge}^{\text{IV}}(\text{O}^{2-})_2$ in einer kubischen Anti- Cu_2O -Struktur ($\text{Pn}\bar{3}m$, Nr. 224) und b) $\text{Ge}^{\text{II}}(\text{O}^{2-})_2$ in einer verwandten tetragonalen Struktur ($\text{P}42m$, Nr. 111). Ge: grüne, O: rote Kugeln. Den Rechnungen folge ist die Oxidform gegenüber der Peroxidform um ca. 10 eV pro Zelle ($Z=2$) bevorzugt; die Oxidform hat außerdem ein deutlich geringeres Zellvolumen. Die in (b) gezeigte Struktur ist daher eine hypothetische „Negativdruckform“. Im Falle starker Oxidationsmittel (wie PbO_2 , KMnO_4) könnten die Peroxid-Polymeromorphe gegenüber den Oxidformen stabilisiert werden, möglicherweise unter hohem Druck.

prototypische High-Spin-Verbindungen von Fe^{III} (d^5 -„Pentaradikal“) in eine Low-Spin-Konfiguration übergehen^[142] oder gar Fe-Fe-Mehrfachbindungen entstehen? Und kann es gelingen, die gewöhnlichen Spin-Bahn-Kopplungen unter Druck drastisch zu verändern?^[143]

Könnte man aus abgeschreckten Schmelzen von $[\text{N}^{\text{III}}\text{O}]^+ \cdot [\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$ ^[145, 146] (oder $[\text{CO}]^{2+}[\text{CO}_3]^{2-}$)^[147] neuartige ionische Hochenergiopolymorphe von $\cdot\text{N}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (oder CO_2) erhalten? Wie sehr wird $\text{W}^{\text{VI}}\text{N}_2$ ^[80] stabilisiert (und der zur Bildung erforderliche Druck vermindert), wenn es in einer ternären Phase wie LaWN_3 vorliegt?^[148] Könnte man hexagonales CuH, das sich bei einem Druck von ca. 8 GPa in die Elemente zersetzt,^[149] bei noch höheren Drücken erneut synthetisieren? Welche Chemie steckt hinter der bei Natriumazid (NaN_3) beobachteten Polymerisation des Stickstoffgitters?^[150] Könnte es vielleicht gelingen, bei hohem Druck eine breite Auswahl neuartiger Spezies mit Edelgas-Übergangsmetall-Bindungen zugänglich zu machen?^[151] Welche Drücke wären erforderlich, um Lanthanoide zu „echten“ Übergangsmetallen zu machen, d.h. ihre normalerweise kontrahierte f-Schale an einer Bindung teilnehmen zu lassen,^[152] wie man es von weicheren Actinoiden kennt?^[153, 154] Könnten sich „aurophile Wechselwirkungen“ (ebenso die analogen Cu- und Ag-Wechselwirkungen) zu echten $\text{Au}^1\text{-Au}^1$ -Bindungen entwickeln? Wie hoch muss der Druck sein, um eine Komproportionierung von Au^0 und $\text{Au}^{\text{III}}\text{F}_3$ in das seltene $\text{Au}^{\text{I}}\text{F}$ zu erreichen?^[155] Und kann Eis – möglicherweise mit geringer NH_3 - oder HF-Dotierung, analog zu den bekannten nichtstöchiometrischen festen Ionenleitern – bei extrem hohen Drücken und Temperaturen zu einem Superionenleiter werden?^[156]

Dies sind wilde Spekulationen – aber wir haben gesehen, dass bei hohen Drücken Dinge geschehen, die ungewöhnlich sind: Ungewöhnlich zwar, aber doch im Einklang mit der chemischen Vorstellungskraft. Fortsetzung folgt.

Anhang A. Eine Einführung in die elektronenreiche und elektronenarme Dreizentrenbindung

Wenn wir ein System mit drei Basisorbitalen haben (in einer linearen, gewinkelten oder dreieckigen Anordnung), so

erhält man drei Molekülorbitale, wie es in Abbildung 17 oben für drei s-Orbitale gezeigt ist. Orbitale anderer Symmetrie können an solch einer Bindung ebenfalls teilnehmen, wie in Abbildung 17 unten für das p-Orbital eines Zentralatoms gezeigt ist.

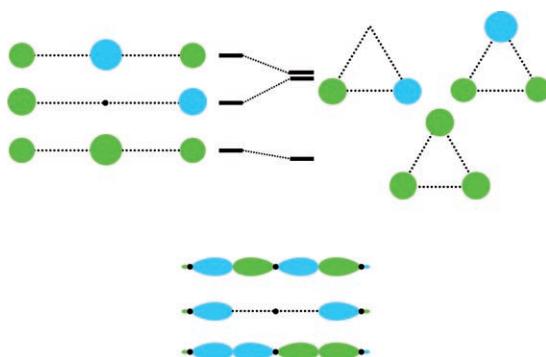


Abbildung 17. Bindungsschemata der Dreizentrenbindung. Oben: drei s-Orbitale in einer linearen und einer Dreiecksanordnung; unten: zwei Hybridorbitale an den terminalen Atomen und ein p-Orbital am Zentralatom in einer linearen Anordnung. Diese Bindungsschemata sind Grenzfälle; eine realistischere Beschreibung umfasst Einmischungen von p-Orbitalen am Zentralatom (oben) sowie von s-Orbitalen (unten).

Nun kommen die Elektronen hinzu. Die drei Zentren werden entweder durch zwei Elektronen (elektronenarm) oder vier Elektronen (elektronenreich) verbunden. Auf diese Weise erhält man beim Diboran zwei elektronenarme Dreizentrenbindungen, und für die axiale Bindung in PF_5 resultiert eine elektronenreiche Dreizentrenbindung. Das Auftreten von Elektronenmangelbindungen ist nicht auf die Borgruppe beschränkt; sie kommen auch bei den recht stabilen protonierten H_2^- - und CH_4^- -Molekülen (H_3^+ und CH_5^+) vor und sind außerdem an agostischen Wechselwirkungen beteiligt. Das Auftreten elektronenreicher Bindungen ist auf der rechten Seite des Periodensystems weit verbreitet; Beispiele sind molekulares SF_4 , ClF_3 und XeF_2 sowie viele ausgedehnte Strukturen wie die linearen Sb^- -Ketten in LiSb und die quadratischen Sb^{2-} -Netze in BaZnSb_2 .^[42]

Mit einer bestimmten Elektronenzahl geht die Bildung einer bevorzugten geometrischen Struktur einher. Das Walsh-Diagramm für „offene“ und „geschlossene“ Dreizentrenbindungen in Abbildung 17 oben zeigt, dass ein Zweielektronensystem (z.B. H_3^+) die Dreiecksgeometrie bevorzugt, während der Anstieg des zweiten Niveaus dafür sorgt, dass bei vier Elektronen (z.B. H_3^-) eine lineare Geometrie resultiert. Es lässt sich ebenfalls zeigen – wenn auch weniger offensichtlich –, dass sich diese Vorzugsgeometrien bei Vorliegen eines zentralen p-Orbitals umkehren (Abbildung 17 unten).

Die beiden diskutierten Bindungstypen (elektronenreich, elektronenarm) scheinen ziemlich verschieden zu sein. Bei drei Zentren ist der Unterschied am größten (I_3^+ und I_3^-), sind mehr Zentren beteiligt (z.B. I_{2n+1}^+ und I_{2n+1}^- , für große n), so werden die Bindungsschemata immer ähnlicher. Im Grenzfall ist die Bindung bei einem Elektron pro Zentrum maximal (es kann auch ungeteilte Elektronenpaare geben).

Hier besteht eine Beziehung zu den Bedingungen einer Peierls-Verzerrung.

Anhang B. Eine Einführung zur Peierls-Verzerrung

Betrachten wir eine unendliche lineare periodische Kette aus statischen H-Atomen im Abstand a , von denen jedes sein 1s-Valenzorbital mit sich trägt. Die Energieniveaus eines solchen H-Polymers bilden ein Band (Abbildung 18 links).

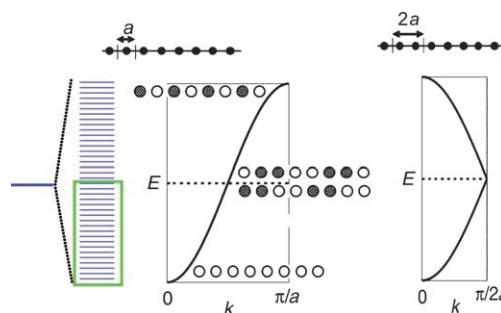


Abbildung 18. Energieband für eine Kette von Wasserstoffatomen mit gleichmäßigem Abstand. Links: Aufspaltung der Atomniveaus in ein Band aus eng beieinander liegenden Niveaus; das Band ist in der Darstellung $E(k)$ gegen k gezeigt, mit einigen Molekülorbitalen im unteren, mittleren und oberen Bereich des Bandes. Rechts: Das gleiche Band, nunmehr zurückgefaltet, mit zwei Atomen pro Elementarzelle.

Die entsprechenden Molekülorbitale (MOs) reichen von einem knotenlosen Orbital (niedrigste Energie) über nicht-bindende Orbitale (ein entartetes Paar in der Bandmitte) bis hin zu einer Kombination mit maximaler Knotenzahl am energetisch oberen Ende des Bandes. Benannt werden die Niveaus häufig nach der Symmetrie der Wellenfunktionen (der irreduziblen Darstellungen der Translationssymmetriegruppe), die wiederum einer Variablen k (der Wellenzahl (dem Wellenvektor bei höheren Dimensionen) im reziproken Raum) entsprechen.^[157]

Ein solches Band kann daher auf noch andere Weise in einem Diagramm $E(k)$ gegen k dargestellt werden (wie in Abbildung 18 gezeigt); man nennt dies die elektronische Bandstruktur. Der Bereich eindeutiger k -Werte wird als erste Brillouin-Zone bezeichnet. Wegen $E(k) = E(-k)$ ist es üblich, nur die nichtredundanten Energiewerte darzustellen, d.h. jene für positives k . Jedes Niveau innerhalb der Zone ist entartet.^[158]

Gibt es nur ein Elektron pro Atom, wie beim Wasserstoff im Grundzustand, so ist genau die Hälfte dieser Niveaus (bis zum Fermi-Niveau) mit jeweils einem Elektronenpaar besetzt. Die Intuition sagt uns, dass in einer solchen Kette von Wasserstoffatomen (bei Umgebungsdruck) eine Atompaarung einsetzt, sodass Diwasserstoffmoleküle entstehen. Um die elektronischen Ursachen dieser Instabilität der Kette zu verstehen, schauen wir uns an, was mit den am Fermi-Niveau liegenden Molekülorbitalen bei einer Verzerrung geschieht.

Eine Bildung von Atompaaaren verdoppelt die Elementarzelle. Um uns auf die mögliche Verzerrung einzustellen,

zeichnen wir als erstes das Band in einer größeren Elementarzelle mit zwei Wasserstoffatomen ein, also in einer kleineren Brillouin-Zone. Hierbei haben wir es zunächst mit den gleichen Molekülorbitalen zu tun wie im Fall eines einzelnen H-Atoms pro Elementarzelle, da (bis jetzt) keine physikalische Veränderung stattgefunden hat (Abbildung 18 rechts). Das Band ist aber „zurückgefaltet“. Nun verschieben wir die Atome von ihren Plätzen und sehen was passiert, wenn das System durch Bildung von Atompaaren verzerrt wird. Der größte Effekt ergibt sich für den Satz entarteter Orbitale (Ψ_1 , Ψ_2) unmittelbar am Fermi-Niveau. Abbildung 19 zeigt, dass

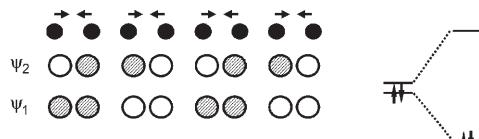


Abbildung 19. Die Paarungsverzerrung einer Kette von Wasserstoffatomen bewirkt die Aufspaltung von Orbitalen am Fermi-Niveau.

die Bildung der Atompaare die phasengleiche, bindende Überlappung verstärkt und die gegenphasige Überlappung in Ψ_1 schwächt. Die Energie von Ψ_1 wird dadurch abgesenkt. Andererseits wird Ψ_2 durch die gleiche Verzerrung destabilisiert, d.h., im Atompaar kommt die antibindende Wechselwirkung zum Tragen. Die stärkste Aufspaltung tritt dort auf, wo strikte Entartung vorliegt, d.h. am Fermi-Niveau. Eine zusätzliche Stabilisierung durch Wechselwirkungen zwischen gefüllten und leeren Bändern kann im gesamten \mathbf{k} -Raum durch Effekte zweiter Ordnung erreicht werden.

Grundsätzlich kommt es bei entarteten (oder nahezu entarteten) Niveaus, die durch zwei Elektronen besetzt werden, zu einer Aufspaltung der Energie. Bei einem Molekül (dem π -System von Cyclobutadien, einem oktaedrischen d^9 -Kupferion) würden wir von einer Jahn-Teller-Verzerrung reden und von der Kopplung der Energieniveaus mit einer Eigenschwingung. Bei einem kontinuierlichen System sprechen wir von der Peierls-Verzerrung und der Kopplung von Elektronenbewegungen mit Gitterschwingungen oder Phononen.

W.G. dankt Greg Landrum, der seine Auszüge der CCSD-Daten zur Verfügung gestellt hat, sowie Leszek Stolarczyk und Lucjan Piela für nützliche Diskussionen. Wir danken dem ICM und dem Fachbereich Chemie der Universität Warschau für finanzielle Unterstützung. Einige Rechnungen wurden an den ICM-Supercomputern ausgeführt. Die Arbeiten in Cornell wurden durch die NSF (DMR-0302347 und DMR-0601461) und die ACS PRF (44853-AC10) unterstützt. Wir danken Paul McMillan für kritische Diskussionen und einem der Gutachter für detaillierte Vorschläge.

Eingegangen am 20. Juni 2006
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] a) R. J. Hemley, N. W. Ashcroft, *Nature* **1996**, *380*, 671; b) R. J. Hemley, N. W. Ashcroft, *Phys. Today* **1998**, *51*, 26; c) J. S. Schilling, *Hyperfine Interact.* **2000**, *128*, 3; d) P. F. McMillan, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 19.
- [2] R. J. Hemley, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 763. In der Hochdruckbranche ist es mittlerweile üblich, Drücke in der Größenordnung von 10 GPa als „moderates Vakuum“ anzusehen.
- [3] R. Boehler, M. Ross, P. Soderlind, D. B. Boerner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5731. Selbst H_2 , eine der flüchtigsten und am schwersten zu verfestigenden Flüssigkeiten, schmilzt bei solchen Drücken oberhalb von $600^\circ C$. Für einige Substanzen (wie Diamant und H_2) werden Maxima in der T_m-p -Abhängigkeit vorhergesagt, was auf die mögliche Bildung amorpher Strukturen bei noch höheren Drücken hinweist: S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, G. Galli, *Nature* **2004**, *431*, 669; A. A. Correa, S. A. Bonev, G. Galli, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1204.
- [4] Bei sehr weicher Materie wie He oder H_2 kann eine Volumenverkleinerung um mehr als den Faktor 5 eintreten, selbst bei Drücken unter 50 GPa (P. Loubeyre, R. Letollec, J. P. Pineaux, H.-k. Mao, J. Hu, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2272). Beim mittelweichen CsH wird bei 200 GPa eine Volumenverkleinerung um den Faktor 2.5 beobachtet (K. Ghandehari, H. Luo, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 385), während bei nur gering kompressiblen Substanzen (wie ZnO und metallischem Al) der Faktor weniger als 2 beträgt (Y. Mori, N. Niya, K. Ukegawa, T. Mizuno, K. Takarabe, A. L. Ruoff, *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 3198; R. G. Greene, H. Luo, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2075). Eine analytische Beziehung wurde vorgeschlagen, mit der für viele Elemente und Verbindungen vereinheitlichte Kurven der Zustandsgleichung erhalten werden: A. M. Molodets, *High Pressure Res.* **2005**, *25*, 267.
- [5] Dieses Feld ist unglaublich expandiert. Als Beispiel nennen wir hier nur einen Übersichtsartikel zu nur einer, wenn auch sehr wichtigen Substanz, nämlich Wasserstoff unter Druck: H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **1994**, *66*, 67.
- [6] Der Leser wird eine Vielzahl von Übersichtsartikeln in der Literatur finden, die in der Folge von P. W. Bridgmans richtungsweisender Arbeit erschienen sind. Wir erwähnen hier nur zwei: A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **1983**, *55*, 65; H. G. Drickamer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1990**, *20*, 1; siehe auch das Schwerpunkttheft zur Chemie unter hohen Drücken: *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 845–1016.
- [7] Wir befassen uns hier nicht speziell mit den Auswirkungen des Drucks auf die Spinvariable, d.h. den Magnetismus; die hier vorgebrachten Argumente lassen sich aber, wenn auch nicht ganz ohne Komplikationen, auf das faszinierende Gebiet magnetischer Strukturen bei hohem Druck übertragen.
- [8] J. Feng, W. Grochala, T. Jaroń, R. Hoffmann, A. Bergara, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 017006.
- [9] Dies geht besonders einfach mit CO , C_2H_2 , $(CN)_2$, CS_2 und ähnlichen Spezies. Selbst das aromatische Benzol geht bei 30 GPa in ein fehlgeordnetes vernetztes Polymer über: P. Pruzan, J. C. Chervin, M. M. Thiéry, J. P. Itié, J. M. Besson, J. P. Forgerit, M. Revault, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6910; siehe V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1951, zit. Lit.
- [10] Die Existenz einer quarzartigen Struktur mit vierfach koordiniertem Kohlenstoff ist unzweifelhaft, allerdings hat es sich als schwierig erwiesen, zu einem Konsens bezüglich der genauen Struktur zu gelangen. Diskutiert werden eine Tridymit- und eine Cristoballit-Struktur, siehe: V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Science* **1999**, *283*, 1510; C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iota, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann, C. Mailhot, *Phys.*

- Rev. Lett.* **1999**, 83, 5527; J. Dong, J. K. Tomfohr, O. F. Sankey, K. Leineweber, M. Somayazulu, P. F. McMillan, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 14685; B. Holm, R. Ahuya, A. Belonoshko, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1258; siehe auch: O. Tschauner, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 75701. Es wird auch diskutiert, ob die Phase CO₂-IV lineare oder gewinkelte Moleküle enthält: J.-H. Park, C. S. Yoo, V. Iota, H. Cynn, M. F. Nicol, T. Le Bihan, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 014107; F. A. Gorelli, V. M. Giordano, P. R. Salvi, R. Bini, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 205503; S. A. Bonev, F. Gygi, T. Ogitsu, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 065501.
- [11] M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 558; M. I. Eremets, R. J. Hemley, H.-k. Mao, E. Gregoryanz, *Nature* **2001**, 411, 170, zit. Lit. Bei etwa 50 K blieb eine geringe Menge des Materials nach Rückkehr zu Umgebungsdruck erhalten.
- [12] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1998; M. Bernasconi, P. L. Silvestrelli, M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 1235.
- [13] Kurt Vonnegut, berühmt für Eis-IX (K. Vonnegut, *Cat's Cradle*, Dell, New York, **1970**), studierte an der Cornell University Chemie und Biologie.
- [14] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr. C* **1987**, 43, 2260.
- [15] O. Degtyareva, E. Gregoryanz, M. Somayazulu, P. Dera, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 152, zit. Lit.
- [16] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3605.
- [17] V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H.-k. Mao, Y. A. Timofeev, *Nature* **1997**, 390, 382.
- [18] S. P. Rudin, A. Y. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 3049.
- [19] O. Zakharov, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 12572.
- [20] Diese Beziehung wurde vor langer Zeit in Studien an geophysikalisch wichtigen Silicatmineralien festgestellt. In der Folge hatte man sich bevorzugt den analogen Germanaten gewidmet, die ähnliche Phasenübergänge bei weitaus geringeren Drücken zeigen. Die Fortschritte bei der Entwicklung von Hochdruckzellen ermöglichen nunmehr auch die Untersuchung von Phasenübergängen in Silikaten.
- [21] Die ausführlichen Regeln finden sich bei: C. T. Prewitt, R. T. Downs, *Rev. Mineral.* **1998**, 37, 283 („High-Pressure Crystal Chemistry“).
- [22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, Kap. 13.
- [23] Es sind einige interessante Ausnahmen von dieser Regel bekannt. So nimmt Ga nach einer Abfolge von Übergängen bei 120 GPa eine fcc-Struktur ein, die bis mindestens 150 GPa stabil ist. Das kleinere Al liegt bei 1 atm in der fcc-Struktur vor, das größere Tl dagegen in der hcp-Struktur: T. Kenichi, K. Kazuaki, A. Masao, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 2482.
- [24] „High-Pressure Synthesis“: J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, J. M. Longo in *Preparative Methods in Solid State Chemistry* (Hrsg.: P. Hagenmuller), Academic Press, New York, **1972**, S. 1–69.
- [25] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D. L. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6358.
- [26] Der Beitrag der Elektronenkorrelation ist selbst bei kleinen Systemen schwer zu quantifizieren. Es wäre interessant zu wissen, wie sich die Elektronenkorrelation bei systematischer Druckeinwirkung z. B. auf einen LiH-Kristall ändert.
- [27] Dieses Bild ist nur bei Elektronen mit kleinen kinetischen Energien gültig. Bei hinreichend großer Kompression kann die Komponente der kinetischen Energie vorherrschend werden, sodass zumindest einige Elektronen frei beweglich werden. Die Balance zwischen Potentialenergie und kinetischer Energie der Elektronen in der chemischen Bindung ist selbst bei geringen Drücken von Bedeutung: a) K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34, 326; b) N. C. Baird, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 660; c) W. Kutzelnigg in *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Bd. 2 (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, Berlin, **1990**, S. 1–44.
- [28] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 546.
- [29] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**. Die Ursache für die verkürzte Bindung in diesem angeregten Zustand ist gut verstanden. Der angeregte Zustand lässt sich gut durch eine einzelne Konfiguration beschreiben, gemäß einer Anregung σ_u nach σ_g, die beide im Wesentlichen Kombinationen einsamer Elektronenpaare sind, die eine schwach antibindend, die andere schwach bindend.
- [30] Bezuglich eines amüsanten Wettkaufs beim Design einer sehr kurzen, in der Tat gestauchten C-C-Bindung, siehe: D. Huntley, G. Markopoulos, P. M. Donovan, L. T. Scott, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7549.
- [31] Die Berechnung wurde mit dem Programm Gaussian03 mit einem B3LYP-Austauschkorrelationsfunktional und dem Standardbasisatz 6-311 + G** ausgeführt.
- [32] Es gibt bestimmte Überlappungstypen (z. B. p-p σ, s-p σ) die bei Kompression nicht gleichmäßig stärker werden, sondern ein Maximum durchlaufen.
- [33] Siehe: G. V. Gibbs, F. C. Hill, M. B. Boisen, R. T. Downs, *Phys. Chem. Miner.* **1998**, 25, 585.
- [34] M. Hanfland, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3760, zit. Lit.
- [35] Siehe die in Lit. [6] zitierten Arbeiten.
- [36] Im Widerspruch zur sonstigen Analogie zwischen Fluoriden und Hydriden ist NF₅ ein lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche.
- [37] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533; b) R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 250.
- [38] Die anfänglichen Eigenfunktionen (bei Umgebungsdruck etwa) sind natürlich orthonormal, weichen aber von der Orthogonalität ab, wenn das System in eine gestauchte Geometrie übergeht. Wenn die Eigenfunktionen dann als Funktionen nullter Ordnung in eine Störungsrechnung eingehen, können sie sich mischen.
- [39] Ein klares Anzeichen für dieses Phänomen (mit der hier wiedergegebenen Erklärung) findet bei der Aufspaltung von Benzolmolekülen unter hohem Druck: L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 085505; V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1951.
- [40] In einigen Fällen (einschließlich Diamant und MgO) wird die Bandlücke bei höherem Druck größer.
- [41] Zum Beispiel kommen in Xe unter hohem Druck die formal unbesetzten d-Orbitale ins Spiel. Durch Hinzufügen der d-Orbitale zum (s,p)-Satz kann Xe neue Bindungsmuster erzielen.
- [42] G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2409.
- [43] a) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339; b) R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. Macdougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7329.
- [44] Zum eleganten Konzept der Dreizentrenbindung haben beigetragen: H. C. Longuet-Higgins, G. C. Pimentel, R. E. Rundle, W. N. Lipscomb, K. S. Pitzer und andere.
- [45] Bei Ionenverbindungen ist die Bildung hypervalenter Bindungen einfacher, selbst bei Umgebungsdruck. Beispiele, die dies bestätigen, sind das symmetrische, „ionische“ HF₂⁻ und die Familie der asymmetrischen, eher kovalent gebundenen Spezies HOH⁻OH⁻, H₂NH⁻NH₂⁻ und H₃CH⁻CH₃⁻. Hieraus entsteht eine Querverbindung der Vierelektronen-Dreizentren-Bindung mit der Dreielektronen-Dreizentren-Bindung in Molekülradikalen (W. Gochala, R. Hoffmann, *Pol. J. Chem.* **2001**, 75, 1603).

- [46] W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 3257.
- [47] Siehe Lit. [42].
- [48] C. J. Pickard, R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 045504.
- [49] M. Martinez-Canales, A. Bergara, J. Feng, W. Gochala, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 2095.
- [50] Um die Suche so allgemein wie möglich zu halten, wurden keine Einschränkungen hinsichtlich der Oxidationsstufe oder der Koordinationszahlen der an der Bindungen beteiligten Atome vorgegeben.
- [51] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272; A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434, zit. Lit.
- [52] Siehe z. B. die Orbitale in BrH_n ($n=3-6$): L. Subramanian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1021.
- [53] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781. Nachdrucke dieses Aufsatzes in Buchform sind im Verlag Chemie und bei Academic Press erschienen.
- [54] Siehe z. B.: R. Bini, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 95.
- [55] In Lit. [11] wird berichtet, dass kleine Mengen an amorphem Material nahe bei Umgebungsdruck bei Temperaturen unter 50 K gewonnen wurden.
- [56] Die Substitution kann eine allgemeine Strategie sein und wurde bereits für die Synthese von Materialien bei hohen Drücken angewendet, z. B. für $\text{LiV}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$: A. Grzechnik, P. F. McMillan, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1071.
- [57] Siehe z. B.: V. Brazhkin, A. G. Lyapin, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 497.
- [58] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1951.
- [59] M. Somayazulu, A. Madduri, A. F. Goncharov, O. Tschauner, P. F. McMillan, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 135504; C. S. Yoo, V. Iota, H. Cynn, M. Nicol, T. Le Bihan, M. Mezouar, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5922.
- [60] S. Benard, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2092; M. J. Lipp, W. J. Evans, B. J. Baer, C. S. Yoo, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 211; W. J. Evans, M. J. Lipp, C. S. Yoo, H. Cynn, J. L. Herberg, R. S. Maxwell, M. F. Nicol, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2520.
- [61] D. L. Heinz, R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 6045; X. Li, R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 474.
- [62] Für die B2-B1-Umwandlung von Cs-Halogeniden und RbF ist der Nominalwert des Drucks natürlich negativ.
- [63] a) R. Boehler, M. Ross, D. B. Boercker, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4589; b) A. B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3638.
- [64] Trends für den Zusammenhang zwischen Umwandlungsdruck und Ionizität des Kristalls sowie zwischen Umwandlungsdruck und dem Verhältnis der Ionenradien von Anion und Kation wurden vorhergesagt: C. Narayana, V. J. Nesamony, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 14338.
- [65] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Structure and Bonding in Crystals* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Wiley, New York, **1981**, Kap. 10; M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Struct. Bonding* **1985**, *61*, 77.
- [66] a) L. Pauling, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1927**, *114*, 181; b) S. S. Jaswal, T. P. Sharma, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*, 509.
- [67] J. S. Nicoll, G. V. Gibbs, M. B. Boisen, R. T. Downs, K. L. Bartelmehs, *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *20*, 617.
- [68] Wir beziehen und hier auf eine „differentialle Kompressibilität“ und meinen damit die relative Schrumpfung eines Anions gegenüber dem Kation.
- [69] R. Jeanloz, T. J. Ahrens, H.-k. Mao, P. M. Bell, *Science* **1979**, *206*, 829.
- [70] H. Z. Liu, H.-k. Mao, M. Somayazulu, Y. Ding, Y. Meng, D. Häusermann, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 094114.
- [71] H. Luo, K. Ghandehari, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7058.
- [72] R. G. Greene, H. Luo, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2476.
- [73] K. Ghandehari, H. Luo, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2264.
- [74] A. Zerr, G. Miehe, G. Sergiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340.
- [75] K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3076.
- [76] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643.
- [77] A. K. Tyagi, J. Koehler, P. Balog, J. Weber, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2620.
- [78] Bei Umgebungsdruck ist $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ der einzige anorganische Festkörper mit sechsach koordiniertem Be^{2+} , während bisher noch kein sechsach koordiniertes B^{III} beobachtet wurde.
- [79] Eine solche Achtfachkoordination wird für Sc^{3+} in der Hochdruckphase LiScF_4 beobachtet: A. K. Tyagi, J. Koehler, P. Balog, J. Weber, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2620.
- [80] P. Kroll, T. Schröter, M. Peters, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4249.
- [81] C. N. Louis, K. Iyakutti, P. Malarvizhi, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 1577.
- [82] D. M. Teter, *MRS Bull.* **1998**, *23*, 22.
- [83] Wigner und Huntington schrieben in einer Fußnote (ohne weitere Literaturangabe): „*It was J. D. Bernal who first put forward the view that all substances go over under high pressure into metallic or valence lattices.*“ Wir glauben, dass Bernal mit „Valenzgitter“ das meinte, was wir heute unter einem kovalenten Festkörper wie Diamant verstehen: E. Wigner, H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 764.
- [84] Die Bedeutung der statischen Polarisierbarkeit von Elektronendipolen für die Metallisierung von Elementen und Verbindungen geht am deutlichsten aus der Herzfeld-Goldhamer-Theorie der Metallisierung hervor. Diese Beschreibung geht auf das Jahr 1927 zurück, siehe: a) D. A. Goldhammer, *Dispersion und Absorption des Lichtes in ruhenden isotropen Körpern; Theorie und ihre Folgerungen*, Teubner, Leipzig, **1913**; b) K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.* **1927**, *29*, 701; c) S. S. Batsanov, *Refractometry and Chemical Structure*, Van Nostrand, New York, **1966**.
- [85] Siehe auch: W. Gochala, R. Hoffmann, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 575.
- [86] W. Gochala, unveröffentlichte Ergebnisse (DFT-GGA/PBE-Rechnungen; Cut-off-Wert 310 eV, k -Punkt-Sampling $12 \times 12 \times 12$, ultraweiche Pseudopotentiale).
- [87] Es gibt einige bemerkenswerte Ausnahmen von der Regel F, insofern ein im Grundzustand metallisches System unter moderatem Druck isolierend oder halbleitend werden kann. Zu den Beispielen gehören die bekannte Umwandlung von Graphit in Diamant, das Auftreten einer halbmetallischen Phase von Li_2 (das in gewisser Weise analog zu molekularem H_2 ist) und die mögliche Umwandlung von Na in einen Isolator bei ca. 1000 GPa. Siehe z. B.: a) J. B. Neaton, N. W. Ashcroft, *Nature* **1999**, *400*, 141; b) M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen, D. L. Novikov, *Nature* **2000**, *408*, 174; c) F. Siringo, R. Pucci, G. G. N. Angilella, *High Pressure Res.* **1997**, *15*, 255.
- [88] a) K. A. Goettel, J. H. Eggert, I. F. Silvera, W. C. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 665; b) R. Reichlin, K. E. Brister, A. K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 669. Es wurde vorhergesagt, dass Kr und Ar bei 310 GPa bzw. 510 GPa metallisch werden: c) I. Kwon, L. A. Collins, J. D. Kress, N. Troullier, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15165.
- [89] a) M. I. Eremets, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya, *Science* **1998**, *281*, 1333. Die Metallisierung von CsI und Xe war in der Theorie schon lange vorhergesagt worden. Bemerkenswerterweise hat sich CsH bisher allen Metallisierungsversuchen bis ca. 250 GPa widergesetzt, was mit der Analogie zwischen Hydriden und Fluoriden im Einklang ist: b) K. Ghandehari, H.

- Luo, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo, *Solid State Commun.* **1995**, 95, 385.
- [90] T. A. Grzybowski, A. L. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 489.
- [91] H.-k. Mao, Y. Wu, R. J. Hemley, L. C. Chen, J. F. Shu, *Science* **1989**, 246, 649.
- [92] Siehe mehrere Beiträge in: *Semicond. Semimetals* **1998**, 54 („High Pressure in Semiconductor Physics I“).
- [93] Siehe Lit. [87a].
- [94] a) S. Lei, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 024512; b) J. Feng, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, 161, 220; U. Opik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1957**, 238, 425; L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, New York, **1966**.
- [96] Bezüglich einer guten Einführung zum Thema Kristallverzerrungen: E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 965.
- [97] N. Kojima, N. Matsushita, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 251, zit. Lit.
- [98] J. Grannec, L. Lozano, J. Portier, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 26.
- [99] Interessanterweise zeigen einige Verbindungen keine Peierls-Verzerrung, obwohl diese unter Umgebungsbedingungen auftreten sollte; Beispiele sind das transparente metallische InO_{1+x} (ein ungefähres s^1 -System), Yb^{III}N (f^{13}), Cu^{II}O und Ag^{II}F_2 (d^9).
- [100] P. C. Hiberty, S. Shaik, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 114, 169.
- [101] Nicht diskutiert haben wir hier den möglichen Einfluss von Ladungsdichtewellen, einem weiteren symmetriebrechenden Mechanismus.
- [102] T. Kenichi, S. Kyoko, F. Hiroshi, O. Mitsuko, *Nature* **2003**, 423, 971.
- [103] Siehe auch die Diskussion in Lit. [42] zur Deformation quadratischer Gitter in ausgedehnten Systemen mit sechs Valenzelektronen.
- [104] Die Zahl möglicher Nesting-Vektoren ist unendlich. Normalerweise verursacht diejenige Kombination von Nesting-Vektoren, die die meisten Punkte auf der Fermi-Fläche miteinander verbindet, die beobachtete Peierls-Verzerrung. Eine Diskussion realer Systeme sollte Nesting-Vektoren in drei Dimensionen berücksichtigen.
- [105] Aufhebung der Peierls-Verzerrung und Komproportionierung von Oxidationsstufen wird bei erhöhtem Druck häufig beobachtet, selbst bei recht exotischen Systemen wie $\text{Fe}^{5+}/\text{Fe}^{3+}$ in CaFeO_3 ; M. Takano, S. Nasu, T. Abe, K. Yamamoto, S. Endo, Y. Takeda, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 3267. Eine kurze Übersicht zu solchen Effekten: G. Demazeau, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 11031.
- [106] U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 376.
- [107] Die 2s-Valenzelektronen können natürlich nicht ganz aus der Li_2 -Einheit ausgestoßen werden; sie müssen nach wie vor für partielle 2s-2s- σ -Bindungen zur Verfügung stehen.
- [108] J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3816.
- [109] Es ist möglich, dass der nötige Druck nicht erreicht wurde, um die vorgeschlagene Struktur aufzufinden.
- [110] Supraleitung tritt auch in verdichtetem Lithium kurz vor dem Metall-Halbleiter-Übergang auf ($T_c \approx 15$ K bei 30 GPa). Siehe: S. Deemyad, J. S. Schilling, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 167001.
- [111] B. Edwards, N. W. Ashcroft, *Nature* **1997**, 388, 652.
- [112] A. Bergara, J. B. Neaton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 8494.
- [113] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 055501.
- [114] R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4081.
- [115] A. Donev, F. H. Stillinger, P. M. Chaikin, S. Torquato, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 255506.
- [116] A. Simon, W. Bräuer, H. J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 875.
- [117] D. F. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1958.
- [118] B. Baranowski, *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 1737.
- [119] M. Hanfland, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3760.
- [120] Siehe auch: H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **1994**, 66, 671.
- [121] Z. Soos, D. Mukhopadhyay, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 194.
- [122] B. Edwards, N. W. Ashcroft, *Nature* **1997**, 388, 652.
- [123] Wenn es doch nur so einfach wäre... Siehe: S. G. Wang, Y. X. Qiu, H. Fang, W. H. E. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4101 für eine klare Analyse der Situation.
- [124] a) A. Jayarama, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, 29, 1674; b) S. Heathman, T. Lebihan, S. Darracq, C. Abraham, D. J. A. Deridder, U. Benedict, K. Mattenberger, O. Vogt, *J. Alloys Compd.* **1995**, 230, 89.
- [125] M. Ross, R. Boehler, P. Soderlind, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 257801. Mit der Einbeziehung von d-Funktionen in die Rechnungen scheint man den Befund, dass die Volumenänderung beim Schmelzen fast null ist (entsprechend einer flachen Schmelzkurve), vernünftig reproduzieren zu können.
- [126] M. Ross, L. H. Yang, R. Boehler, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 184112.
- [127] J. J. Hamlin, V. G. Tissen, J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 094522, zit. Lit.
- [128] a) P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **1948**, 76, 55; b) A. K. McMahon, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 5982; c) L. J. Parker, T. Atou, J. V. Badding, *Science* **1996**, 273, 95; d) H. Tups, K. Takemura, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1776.
- [129] a) E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 185502; b) M. Tromel, K. Taxer, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 139.
- [130] Eine Eingebung hatte Mendelejew vielleicht beim Besuch der historischen Salzminen in Wieliczka nahe Krakau, wo er erkannte, dass Salze wie KCl , NaCl oder NaBr ähnlich aussehen und sich ähnlich verhalten.
- [131] Siehe in diesem Zusammenhang auch das abschließende Kapitel in: D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, Berkeley, **1991**.
- [132] Y. W. Fei, J. Li, C. M. Bertka, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **2000**, 85, 1830.
- [133] Y. W. Fei, C. M. Bertka, L. W. Finger, *Science* **1997**, 275, 1621.
- [134] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 294. Die Stöchiometrie des Materials war Gegenstand erheblicher Diskussionen, siehe: J. von Appen, M. W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4365; A. E. Young, J. A. Montoya, C. Sanloup, M. Lazzeri, E. Gregoryanz, S. Scandolo, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 153102, zit. Lit.
- [135] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans, P. G. Morrall, J. L. Ferreira, A. J. Nelson, *Science* **2006**, 311, 1275.
- [136] A. F. Young, C. Sanloup, E. Gregoryanz, S. Scandolo, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 155501.
- [137] Siehe: E. D. Sloan, Jr., *Nature* **2003**, 426, 353, zit. Lit.
- [138] a) W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Z. Guo, J. Z. Hu, J. F. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. S. Zhao, *Science* **2002**, 297, 2247.
- [139] Bemerkenswerterweise bilden Alkalimetallhalogenide MX bei höherem Druck und höherer Temperatur nichtmischbare metallische Schmelzen mit M_2X -Stöchiometrie; siehe z.B.: W. Freyland, K. Garbade, H. Heyer, E. Pfeiffer, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3745.
- [140] Das Au^+ -Ion würde hier dem Goldion in Au^+Cl^- entsprechen, das Au^- -Ion dem in halbleitendem Cs^+Au^- : a) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 57. Die Disproportionierung von Alkalimetallen erreicht man gewöhnlich

- durch Verwendung von Liganden, die M^+ , z.B. Natrium, stark koordinieren können; b) N. C. Pyper, P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5092. Dieser Vorschlag bezieht sich auf unsere vorausgegangene Diskussion von Elementstrukturen, die bei hohen Drücken „disproportionieren“.
- [141] a) A. R. Oganov, M. J. Gillan, G. D. Price, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 064104. Es gibt Belege für schwache O-O-Bindungen in Tiefquarz und Silicaten bei hohem Druck; b) G. V. Gibbs, K. M. Rosso, D. M. Teter, M. B. Boisen, M. S. T. Bukowinski, *J. Mol. Struct.* **1999**, *486*, 13; c) G. V. Gibbs, M. B. Boisen, K. M. Rosso, D. M. Teter, M. S. T. Bukowinski, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10534.
- [142] Metallisches Fe wird bereits bei einem Druck von 10 GPa nichtmagnetisch und oberhalb 15 GPa supraleitend: K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya, *Nature* **2001**, *412*, 316.
- [143] In einigen Fällen führen selbst beträchtliche Drücke nicht zu einer wesentlichen Änderung einer bestimmten Eigenschaft eines Systems. Betrachten wir die stark kontrahierten f-Elektronen von Lanthanoiden: Für ferromagnetisches Gd-Metall, das ein starkes magnetisches Moment aufweist (typisch für die $4f^7$ -Elektronenkonfiguration), wurde erst bei einer zehnfachen Volumenkontraktion (was einem Druck von 4000 GPa entspricht) ein Verlust von 90% des magnetischen Moments vorhergesagt: Z. P. Yin, W. E. Pickett, www.arXiv.org, cond-mat/0606626v1.
- [144] W. Grochala, unveröffentlichte Ergebnisse (DFT-GGA/PBE-Rechnungen; Cut-off-Wert 300 eV, k -Punkt-Sampling $6 \times 6 \times 6$ für Struktur A, $5 \times 5 \times 3$ für Struktur B, ultraweiche Pseudopotentiale). Zellvolumen: 63.0 \AA^3 (A), 86.2 \AA^3 (B) ($a = 3.641 \text{ \AA}$, $c = 6.506 \text{ \AA}$); Ladung am Sauerstoffatom: -0.94 e (A), -0.50 e (B).
- [145] Y. Song, R. J. Hemley, H.-k. Mao, Z. X. Liu, D. R. Herschbach, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 686. $[\text{NO}_3^+][\text{NO}_3^-]$ wurde hier aus N_2O_4 erhalten. Eine andere Methode ist die Anwendung von hohem Druck auf Distickstoffmonoxid: M. Somayazulu, A. Madduri, A. F. Goncharov, O. Tschauner, P. F. McMillan, H.-k. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 135504; C. S. Yoo, V. Iota, H. Cynn, M. Nicol, T. Le Bihan, M. Mezouar, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5922.
- [146] Nitrosoniumnitrat ist als reiner Feststoff bekannt und ist in IF_5 -Lösungen stabil: a) L. Parts, J. T. Miller, Jr., *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 136; b) X. Z. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 667.
- [147] C. S. Yoo in *Science and Technology of High Pressure: Proceedings of AIRAPT-17* (Hrsg.: M. H. Manghnani, W. J. Nellis, M. Nicol), Universities Press, Hyderabad, **2000**, S. 86–89.
- [148] Erste Ergebnisse zeigen, dass La_2WN_4 (in der K_2NiF_4 -Struktur) gegenüber dem System $2\text{LaN} + \text{WN}_2$ um ca. 2.1 eV je Formeleinheit stabilisiert wird: W. Grochala, *Pol. J. Chem.*, im Druck.
- [149] M. Tkacz, R. Burtovy, *Solid State Commun.* **2004**, *132*, 37.
- [150] M. I. Eremets, M. Y. Popov, I. A. Trojan, V. N. Denisov, R. Boehler, R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10618.
- [151] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [152] a) T. Jaroń, W. Grochala, R. Hoffmann, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1154; b) T. Jaroń, W. Grochala, R. Hoffmann, *J. Molec. Model.*, DOI: 10.1007/s00894-007-0183-x.
- [153] 5f-Elektronen können an stabilen Bindungen beteiligt sein, wie die Existenz von Verbindungen von Th^{IV} , Pa^V , U^{VI} , Np^{VII} und möglicherweise Pu^{VIII} belegt.
- [154] Es gibt bereits Hinweise für eine Beteiligung von f-Orbitalen an der Entstehung intermetallischer AB_2 - und AB_3 -Strukturen von Elementen des f-Blocks: N. V. Chandra Shekar, P. Ch. Sahu, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3207.
- [155] Erste Ergebnisse zeigen, dass diese Komproportionierung unterhalb 40 GPa eintreten sollte: a) D. Kurzydłowski, W. Grochala, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, im Druck.
- [156] a) C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, M. Parrinello, *Science* **1999**, *283*, 44; b) J.-F. Lin, B. Militzer, V. V. Struzhkin, E. Gregoryantz, R. J. Hemley, H.-k. Mao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8423; c) A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Murphy, J. M. Zaug, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 125508; d) N. Goldman, L. E. Fried, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 217801. Die Ionenleitung in undotiertem Wasser wurde bereits gemessen, Superionenleitung wurde unter den experimentellen Bedingungen aber noch nicht erreicht: E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, *Science* **2002**, *295*, 1264. Die hier vorgeschlagene Dotierung mit HF oder NH_3 sollte Defekte erzeugen und die Ionenleitfähigkeit von Eis stark erhöhen.
- [157] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces, A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley, New York, **1988**.
- [158] Wird in die Berechnungen Überlappung einbezogen, dann breitet sich der obere Bereich des Bandes zu höherer Energie aus und der untere Bereich wird komprimiert; siehe auch Beispiele in Lit. [157].