

# Topologie der Kristallstruktur und chemische Bindung in Laves-Phasen\*\*

Alim Ormeci, Arndt Simon\* und Yuri Grin\*

Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Atomen in intermetallischen Verbindungen ist immer noch Gegenstand vieler Untersuchungen.<sup>[1,2]</sup> Verschiedene Methoden wurden zur Analyse der chemischen Bindung in dieser Gruppe anorganischer Verbindungen herangezogen; unter anderem wurden tiefere Einblicke in die komplexe Kristallstruktur von  $\text{NaCd}_2$  mithilfe von Extended-Hückel- und DFT-Rechnungen (LDA) gewonnen.<sup>[3]</sup> Laves-Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $MN_2$  und ihre ternären Abkömmlinge umfassen eine ungewöhnlich große Zahl binärer intermetallischer Verbindungen. Die Faktoren, welche die Bildung von Laves-Phasen beeinflussen, galten als verstanden. Bereits in der Frühphase wurden die geometrische Stabilitätsregel sowie elektronische Kriterien für die Bildung von bestimmten Strukturvarianten, z.B. kubische oder hexagonale Laves-Phasen, entwickelt. Die geometrische Regel<sup>[4-6]</sup> beruht auf den Prinzipien einer dichten Packung von Kugeln unterschiedlicher Größe, und sie erfordert einen „idealen“ Radienquotient von  $r_M/r_N = \sqrt{3}/2 = 1.225$  als notwendige Bedingung für die Bildung dieser Strukturfamilie. Die einzige zu jener Zeit bekannte Alkalimetall-Laves-Phase  $\text{KNa}_2$ <sup>[7]</sup> schien dieser Regel zu folgen: Der Radienquotient von  $r_{\text{K}}/r_{\text{Na}} = 1.24$  für die chemisch sehr ähnlichen Metalle K und Na ist dem idealen Wert sehr nahe.<sup>[8]</sup> Was die elektronische Regel betrifft, so galt, dass die Valenzelektronenkonzentration (VEC) den entscheidenden Faktor darstellt, welcher die Strukturvielfalt von Laves-Phasen bestimmt. Beide Faktoren – Elektronenkonzentration und Atomgröße – wurden in einer theoretischen Studie als wichtig eingestuft.<sup>[9]</sup> Eine spätere kritische Auswertung von Literaturdaten<sup>[10]</sup> ergab insbesondere, dass sich die meisten Laves-Phasen bei Radienquotienten von 1.15 und 1.30 bilden und außerdem beim „idealen“ Wert von 1.225 lediglich einige wenige Vertreter gefunden werden. Erste Versuche, die chemische Bindung zu untersuchen, wurden im Rahmen des „Tight-binding“- und des Extended-Hückel-Formalismus unternommen,<sup>[11,12]</sup> später wurden quantenchemische Studien mit der „Augmented-plane-waves“-Technik durchgeführt.<sup>[13]</sup> Experimentell wurde

versucht, die Elektronendichte aus Beugungsdaten zu ermitteln.<sup>[14]</sup>

In einem Pearson-Diagramm wird der „ideale“ Radienquotient aus der Bedingung für spannungsfreie Kontakte  $M-N$  und  $N-N$  in Abhängigkeit von den Atomradien der Elemente  $r_M$  und  $r_N$  bestimmt.<sup>[15]</sup> Jedoch folgt die Verteilung von existierenden Strukturen im Pearson-Diagramm dieser Bedingung nur wenig, insbesondere, wenn die konstituierenden Elemente chemisch sehr unterschiedlichen Charakter aufweisen wie K und Bi. Die Entdeckung weiterer Laves-Phasen der Alkalimetalle –  $\text{CsNa}_2$ <sup>[16]</sup> und  $\text{CsK}_2$ <sup>[17]</sup> – hat klar gezeigt, dass der Radienquotient (hier  $r_{\text{M}}/r_{\text{N}} = 1.43$  und 1.15) auch im Fall sehr ähnlicher Metalle vom „idealen“ Wert signifikant abweichen kann. Dieser Befund stimmt mit den Schlussfolgerungen von Lit. [9] überein. Die Atomabstände  $d_{ij}$  in allen drei Alkalimetall-Laves-Phasen folgen genau einer linearen Vegard-Gleichung (1).

$$d_{ij} = F_{ij}(r_M + 2r_N) \quad (1)$$

In dieser Gleichung sind die Faktoren  $F_{ij}$  durch die geometrischen Eigenschaften der Kristallstrukturen definiert, die auf einer dichtesten Packung von Kugeln verschiedener Größe beruhen.<sup>[17,18]</sup> Eine theoretische Begründung dieses Verhältnisses wurde in Lit. [19] gegeben. Die Atomradien  $r_M$  und  $r_N$  wurden aus den beobachteten Abständen in den jeweiligen Elementen abgeleitet und auf die Koordinationszahl 12 normiert. Unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Koordinationszahlen der  $M$ - und  $N$ -Atome in den Laves-Phasen ergab sich die allgemeine Gleichung (2).

$$(2r_M - d_{MM})/2r_N = 0.6450 r_M/r_N - 0.7670 \quad (2)$$

Hier ist  $d_{MM}$  der kürzeste Abstand zwischen den  $M$ -Atomen.<sup>[18]</sup> Diese Gleichung beschreibt die Kristallstrukturen von Laves-Phasen als dichteste Packungen von Kugeln verschiedener Größe und gilt sowohl für die kubische als auch für die hexagonale Variante, vorausgesetzt, dass die letztere einen „idealen“ Quotienten von  $c/a = \sqrt{8/3}$  aufweist. Zahlreiche Phasen, die aus chemisch ähnlichen Metallen bestehen, folgen ziemlich genau Gleichung (2), wenn auch einige Verbindungen gefunden wurden, die signifikant von dieser Regel abweichen (Abbildung 1).<sup>[18,20,21]</sup>

Folglich kann die Position einer Verbindung im Pearson-Diagramm bezüglich Gleichung (2) als Richtlinie für die Analyse der chemischen Bindung in der scheinbar homogenen Familie von Laves-Phasen dienen. Extrema stellen intermetallische Verbindungen dar, die einerseits eine geringe Elektronegativitätsdifferenz der Komponenten aufweisen

[\*] Dr. A. Ormeci, Prof. Yu. Grin

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-4646-4002  
E-Mail: grin@cpfs.mpg.de

Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1642  
E-Mail: a.simon@fkf.mpg.de

[\*\*] Wir danken Roald Hoffmann für wertvolle Diskussionen und Viktor Bezugly für die Berechnungen an  $\text{Pb}_4^{4-}$ .

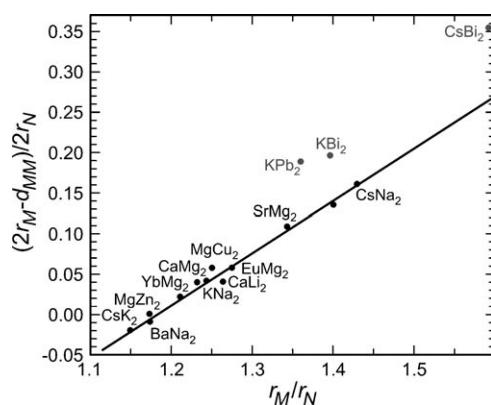


Abbildung 1. Pearson-Diagramm für ausgewählte Laves-Phasen. Die durchgezogene Linie entspricht der Gleichung (2).

oder andererseits eher salzartige Spezies mit großer Elektronegativitätsdifferenz darstellen.

Dies war der Ausgangspunkt unserer Überlegungen zur Bindung in Laves-Phasen. Um die Bindungsähnlichkeiten und -verschiedenheiten zu visualisieren, wurden für einige Vertreter die Elektronenlokalisierbarkeit und die Elektronendichte analysiert. Ein erster Versuch einer solchen Analyse wurde an der Laves-Phase  $\text{CaAl}_2$ <sup>[22]</sup> mithilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)<sup>[23]</sup> unternommen. Lokale Maxima der ELF wurden zwischen den Aluminium- sowie zwischen den Aluminium- und den Calciumatomen gefunden und deuteten auf eine Bindungssituation hin, die sich von elementarem Aluminium grundsätzlich unterscheidet. Wir nutzen den Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (electron localizability indicator, ELI)<sup>[24]</sup> zur Detektion von Wechselwirkungen zwischen Atomen in den Laves-Phasen. Der ELI wurde zunächst ortsabhängig definiert als diejenige Menge von Elektronenpaaren mit gleichem Spin pro bestimmter ausreichend kleiner Ladung in einem kompakten Raumbereich (Mikrozelle) und deswegen als ELI-q bezeichnet. Eine andere Variante von ELI, genannt ELI-D, stellt ortsabhängig die mittlere Zahl von Elektronen dar, die für einen bestimmten Anteil von Elektronenpaaren mit gleichem Spin erforderlich sind.<sup>[24]</sup> Abweichungen von der sphärischen Verteilung von ELI für nichtwechselwirkende Atome treten entweder in Form von lokalen Maxima zwischen den Atomen auf oder in Form einer Strukturierung der inneren Schalen. Beide Besonderheiten gelten als Merkmale von Wechselwirkungen zwischen Atomen.<sup>[26]</sup> Für die folgenden Ausführungen wird der ELI-D verwendet und verkürzt als ELI bezeichnet. Die Ergebnisse der Rechnungen für ausgewählte Laves-Phasen sind in Abbildung 2 (ELI-Verteilung in der (1120)-Ebene) und Abbildung 3 (Isoflächen von ELI) dargestellt.

Laves-Phasen, die nur aus Alkalimetallen bestehen – wie  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{CsK}_2$ ,  $\text{CsNa}_2$  – weisen eine sphärische Verteilung des ELI in den inneren Schalen auf. Dies zeigt, dass die Elektronen dieser Schalen an der Bindung im Valenzbereich nicht teilnehmen, und ist in Einklang mit dem erwarteten Verhalten (siehe Abbildung 2 für  $\text{CsNa}_2$ ). Zwei Arten von ELI-Maxima wurden gefunden. Die topologische Analyse zeigt, dass diese polysynaptische Einzugsbereiche haben.<sup>[25]</sup> Die

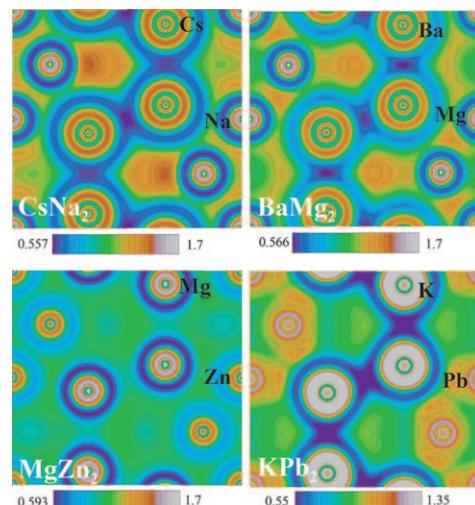


Abbildung 2. Elektronenlokalisierbarkeitsindikator in den Laves-Phasen  $\text{CsNa}_2$ ,  $\text{BaMg}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$  und  $\text{KPb}_2$ . ELI-Verteilungen in der (1120)-Ebene werden gezeigt.

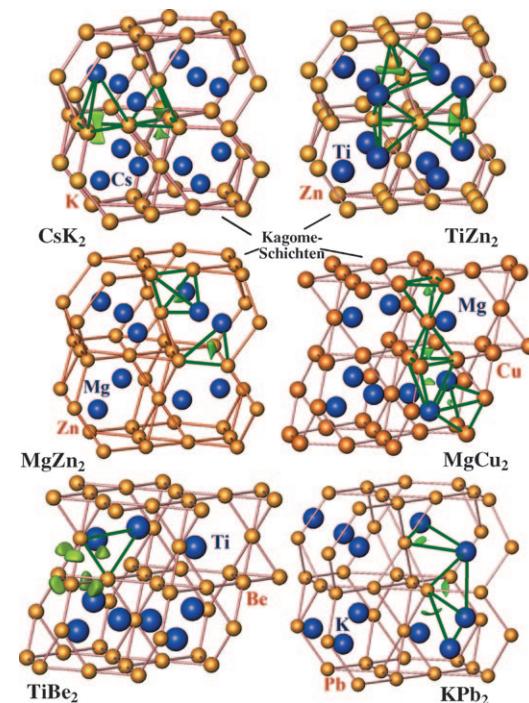


Abbildung 3. ELI-Isoflächen visualisieren die Lagen der ELI-Attraktoren und zeigen die Mehrzentrenbindungen in ausgewählten Laves-Phasen.

eine Art von Maxima befindet sich in Tetraedern  $N_4$ , die andere in Tetraedern  $MN_3$ . Beide stellen Vier-Zentren-Wechselwirkungen dar (siehe Abbildung 3 für  $\text{CsK}_2$ ).

Mit zunehmender VEC kommen wir zu  $\text{BaMg}_2$  (Abbildung 2). Hier sind drei Arten von ELI-Attraktoren zu finden, die sich nahe dem Mittelpunkt der  $N-N$ -Kontakte befinden, aber diesem gegenüber leicht verschoben sind und  $M-N$ -Mehrzentrenbindungen anzeigen; zwei davon stellen Vier-Zentren-Bindungen  $M_2N_2$  dar (genau genommen Sechs-Zentren-Bindungen  $M_4N_2$ ). Die dritte Art der Attraktoren

befindet sich gegenüber den Seitenkanten von Bipyramiden im Tetraedernetzwerk und stellt Drei-Zentren-Bindungen  $MN_2$  dar (genau genommen Fünf-Zentren-Bindungen  $M_3N_2$ ).

Der Einbau von Übergangsmetallen in Laves-Phasen führt zu komplexeren Topologien des ELI. Beide Prototypen,  $MgZn_2$  und  $MgCu_2$ , zeigen vergleichbare Muster: Die inneren Schalen von Cu und Zn sind nicht strukturiert (siehe Abbildung 2 für  $MgZn_2$ ). Ähnlich wie im Fall von  $BaMg_2$  sind die Attraktoren in den Tetraedern  $N_4$ ,  $M_2N_2$  und  $MN_3$  positioniert und stellen Mehrzentrenbindungen dar (siehe Abbildung 3 für  $MgZn_2$  und  $MgCu_2$ ).

Beide Vertreter der titanhaltigen Laves-Phasen –  $TiZn_2$  und  $TiBe_2$  – unterscheiden sich stark in der ELI-Topologie (Abbildung 3). Die Tatsache, dass die inneren Schalen von Titan nicht strukturiert sind, ist auf den ersten Blick unerwartet und signalisiert die ausschließliche Beteiligung von Elektronen der vierten Schale an den Bindungen zu Beryllium oder Zink. Die ELI-Maxima in  $TiZn_2$  befinden sich in den gemischten Tetraedern, wie im Fall der Magnesiumverbindungen. Trotz der gleichen Zahl an Valenzelektronen ist die ELI-Verteilung in  $TiBe_2$  einfacher als in  $TiZn_2$ . Die Attraktoren werden in Dreiecken  $MN_2$  gefunden (oder genau genommen in Bipyramiden  $M_3N_2$ ), befinden sich aber in der Nähe der  $N$ - $N$ -Kontakte. Eine dominante Rolle dieser  $N$ - $N$ -Kontakte in der Bindungssituation von C14-Phasen wurde bereits früher betont.<sup>[12]</sup>

In der ELI-Darstellung von  $KPb_2$  (Abbildung 2 und 3) wurden keine Attraktoren zwischen K und dem Netzwerk gefunden. Nur eine Art von ELI-Attraktoren wurde beobachtet. Diese befinden sich in der letzten Schale der  $N$ -Atome (jeweils sechs Attraktoren pro  $N$ -Atom). Aus topologischer Sicht sind diese Attraktoren trisynaptisch (Drei-Zentren-Bindungen  $M_2N$ , Abbildung 3), aber ihre Lage in der Außenschale der Bleiatome impliziert eine geschlossenschalige Konfiguration. Zusätzlich deutet die Strukturierung der letzten Schale in Richtung der  $N$ -Nachbarn auf eine  $N$ - $N$ -Bindung hin.<sup>[26]</sup> Die ringartige ELI-Verteilung um die  $Pb_4$ -Tetraeder herum weist auf eher kovalente Wechselwirkungen im Tetraedernetzwerk hin. Das Muster ist dem in der Zintl-Verbindung  $K_4Pb_4$  mit diskreten  $Pb_4^{4-}$ -Anionen ähnlich (Abbildung 4).

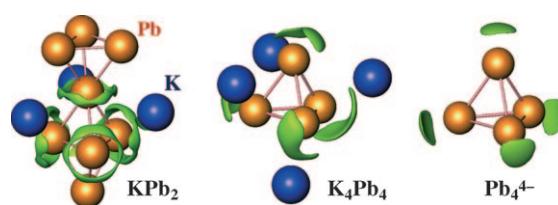


Abbildung 4. ELI-Isoflächen um die  $Pb_4$ -Tetraeder in  $KPb_2$  (siehe auch Abbildung 3),  $K_4Pb_4$  und im isolierten Anion  $Pb_4^{4-}$ .

Trotz der Differenzen in der Topologie von ELI und in der chemischen Zusammensetzung der diskutierten Phasen zeigt das Gesamtbild der Bindung auch Ähnlichkeiten. So sind die ELI-Maxima meistens in der Nähe von  $N$ -Atomen zu finden; es gibt keine Maxima zwischen den  $M$ -Atomen (Abbildung 2 und 3). Die Stabilität der Strukturmuster von Laves-Phasen

weist auf ähnliche Ursachen hin, wie sie zur Entstehung von Mustern der dichtesten Kugelpackung bei verschiedenen chemischen Elementen führen. Um die Rolle des Ladungstransfers als mögliche treibende Kraft zu evaluieren, wurden die Atomladungen mithilfe der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM) analysiert.<sup>[27]</sup> Im Rahmen dieser Methode werden die Grenzen eines Atoms im Molekül oder im Festkörper durch Null-Fluss-Flächen im Gradientenfeld der Gesamtelektronendichte definiert. Charakteristische Formen der QTAIM-Atome in den Laves-Phasen  $CsBi_2$  und  $KPb_2$  sind in Abbildung 5 gezeigt. Die Integration der Elektronendichte innerhalb der Bereiche, die durch Null-Fluss-Flächen getrennt werden (Atombassins), ergibt die Ladung eines Atoms (siehe *Methoden*).

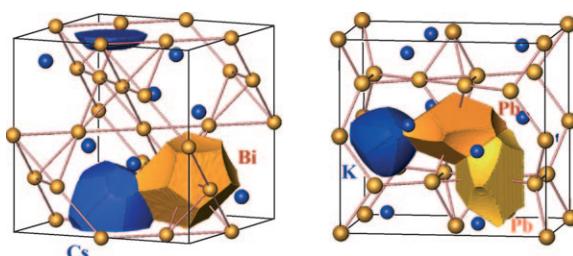


Abbildung 5. QTAIM-Atome in den Laves-Phasen  $CsBi_2$  (Strukturtyp  $MgCu_2$ , links) und  $KPb_2$  (Strukturtyp  $MgZn_2$ , rechts).

Der maximale normalisierte Ladungsübertrag ist bei maximaler Elektronegativitätsdifferenz eins. Für eine Vielzahl von Laves-Phasen  $MN_2$  ist der normalisierte Ladungsübertrag von den  $M$ - auf die  $N$ -Atome gebunden an die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Elementen  $N$  und  $M$ . Es wurden Elektronegativitäten nach Sanderson<sup>[28]</sup> und Allred und Rochow<sup>[29]</sup> verwendet. Eine Analyse der Relation zwischen dem normalisierten Ladungsübertrag und der Elektronegativitätsdifferenz (Abbildung 6) zeigt, trotz relativ

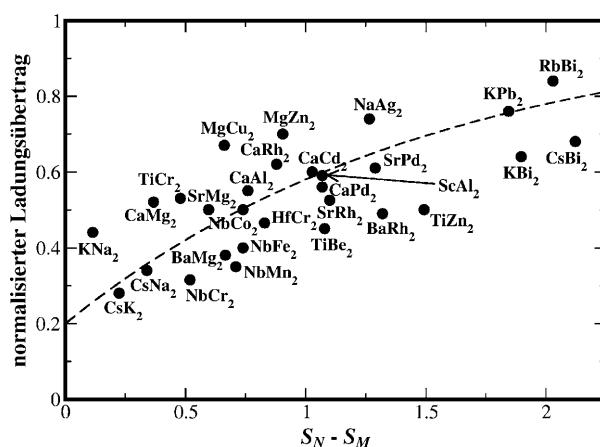


Abbildung 6. Auftragung der normalisierten QTAIM-Ladungsübertragung gegen die Elektronegativitätsdifferenz für ausgewählte Laves-Phasen für die Sanderson-Elektronegativitätsskala. (Für die Allred-Rochow-Skala ergeben sich ähnliche Ergebnisse.)

starker Streuung der Datenpunkte, die erwartete Tendenz zur Erhöhung des Ladungsübertrags mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz.  $\text{BaNa}_2$ <sup>[21]</sup> zeigt einen kleinen umgekehrten Ladungsübertrag ( $-0.16$ ) von  $N$  zu  $M$ . Dies ist in Einklang mit der Elektronegativitätsskala von Sanderson und im Widerspruch zu den Elektronegativitäten nach Allred und Rochow und bedarf deswegen zusätzlicher Untersuchungen. Der Ursprung des Ausgleichswerts von 0.2 wurde durch Berechnung des normalisierten Ladungsübertrags für die hypothetischen Verbindungen „ $\text{KK}_2$ “, „ $\text{SrSr}_2$ “ und „ $\text{NbNb}_2$ “ geklärt. Überraschenderweise zeigen die Berechnungen auch für die gleichartigen Atome in diesen Verbindungen einen normalisierten Ladungsübertrag von etwa 0.2 von  $M$  zu  $N$ ! Wir betrachten diesen elektronegativitätsunabhängigen Teil als durch die spezifische Topologie der Kristallstruktur verursacht.

Die einfache Interpretation der oben erwähnten Ergebnisse bedarf weiterer Aufklärung, denn unter anderem ist der signifikante normalisierte Ladungsübertrag für die Alkalimetallverbindungen überraschend (z.B. etwa 0.5 für  $\text{KNa}_2$ ). Eine detaillierte Prüfung der QTAIM-Atomvolumina der Alkalimetalle zeigt große Unterschiede für dieselbe Atomsorte in verschiedenen Verbindungen. Erwähnt seien nur die Extrema: Ein K-Atom hat ein Volumen von  $42 \text{ \AA}^3$  und  $86 \text{ \AA}^3$  in  $\text{KNa}_2$  bzw.  $\text{CsK}_2$ , und ein Cs-Atom ist durch die Werte von  $67 \text{ \AA}^3$  und  $91 \text{ \AA}^3$  in  $\text{CsNa}_2$  bzw.  $\text{CsK}_2$  charakterisiert. Auf der anderen Seite zeigten die QTAIM-Berechnungen im System Cs-K,<sup>[30]</sup> dass das Volumen von Caesium mit dessen zunehmender Konzentration zunimmt. Auch die Laves-Phase  $\text{CsK}_2$  folgt dieser Tendenz. Solch große Elektronegativitätsdifferenzen sind möglich und sinnvoll nur im Fall einer eher gleichmäßigen Verteilung der Elektronendichte zwischen den Atomen, ähnlich wie es für elementare Metalle gefunden wird. Diese Annahme wurde durch Vergleich der Valenzelektronendichten (VED) in den Bassins der  $M$ - und  $N$ -Atome, die sich eigentlich nur marginal unterscheiden sollten, bestätigt. Im Fall einer kleinen Elektronegativitätsdifferenz hat die VED im jeweiligen Atombassin in der Tat ungefähr gleiche Werte für die  $M$ - und  $N$ -Atome, wenn die entsprechenden Rumpfvolumina von den QTAIM-Atomvolumina subtrahiert werden (siehe *Methoden*). Für die Verbindungen  $\text{KNa}_2$ ,  $\text{CsNa}_2$  und  $\text{CsK}_2$  wurden Differenzen zwischen den Valenzelektronendichten der  $M$ - und  $N$ -Atome von  $0.00144 \text{ e \AA}^3$ ,  $0.00002 \text{ e \AA}^3$  bzw.  $0.00241 \text{ e \AA}^3$  berechnet. Für Laves-Phasen von  $M$ - und  $N$ -Atomen mit großen Elektronegativitätsdifferenzen sind die Differenzen zwischen den Valenzelektronendichten um eine Größenordnung höher, z.B.  $0.08659 \text{ e \AA}^3$  in  $\text{CsBi}_2$ . Zusammen mit der ELI-Analyse deutet diese Tatsache auf eine verstärkte Tendenz zur Bildung von  $N^{\delta-}$ -Anionen. Deswegen wird die Kristallstruktur von  $\text{KPb}_2$  durch den Ladungsübertrag auf das polyanionische Netzwerk aus spitzen- und flächenverknüpften  $\text{Pb}_4$ -Tetraedern dominiert, die als diskrete anionische Einheiten in der kationenreichen Verbindung  $\text{K}_4\text{Pb}_4 = \text{K}^+\text{Pb}_4^{4-}$  bekannt sind (Abbildung 4). Der Übergang von einer intermetallischen Phase zu einer normalvalenten Verbindung ist im Fall von  $\text{KBi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}$  noch ausgeprägter: Die Elektronenzahl für das  $\text{Bi}_{2.4}\text{Pb}_{1.6}^{2-}$ -Tetraeder ist sehr nahe derjenigen von elementarem Phosphor  $\text{P}_4$ , und das charakteristische Strukturmuster

von Laves-Phasen – kondensierte Tetraeder – ist durch Bildung diskreter tetraedrischer Einheiten verzerrt.<sup>[31]</sup>

Der Quotient der Valenzelektronendichten in den Atombassins der  $M$ - und  $N$ -Atome erwies sich als weiteres gutes Maß zur Charakterisierung der chemischen Bindung in Laves-Phasen (Abbildung 7). Im linken Teil des Diagramms

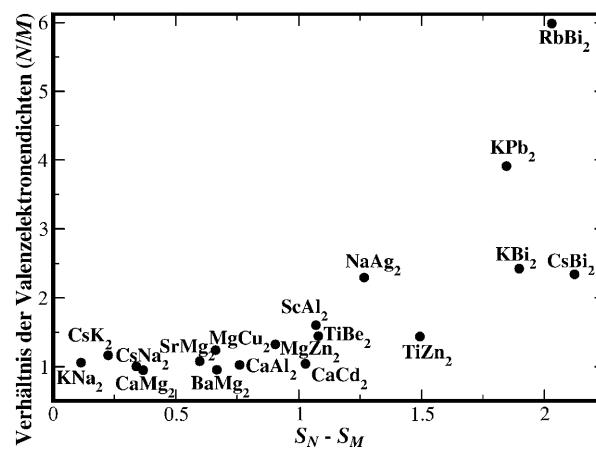


Abbildung 7. Auftragung der Valenzelektronendichtequotienten gegen die Elektronegativitätsdifferenz für Laves-Phasen (für die Sanderson-Elektronegativitätsskala).

sind Phasen mit einem Quotientenwert um 1 akkumuliert. Der Ladungsübertrag ist in diesen Verbindungen eher klein, Mehrzentrenbindungen wurden durch die ELI-Analyse festgestellt. Diese Art der Wechselwirkung ist der in elementaren Metallen mit nahezu freien Elektronen ähnlich<sup>[32]</sup> und ist die notwendige Bedingung für die Gültigkeit der geometrischen Regel der Größenadditivität, der diese Phasen folgen. Wie auch im Fall des normalisierten Ladungsübertrags zeigt  $\text{BaNa}_2$  sonderbares Verhalten (VED-Quotient von 0.89 bei  $\Delta S = -0.08$  auf der Sanderson-Skala). Offensichtlich spielen in dieser Verbindung die kovalenten Mehrzentrenbindungen zwischen unterschiedlichen Atomarten eine stabilisierende Rolle. Im rechten Teil des Diagramms weichen die Werte des VED-Quotienten signifikant von eins ab, was in Einklang mit einem großen normalisierten Ladungsübertrag zwischen den QTAIM-Atomen ist und die Bildung von  $M^{\delta+}$ -Kationen sowie  $(N_2)^{\delta-}$ -Polyanionen suggeriert.

Die Studie der chemischen Bindung in Laves-Phasen  $MN_2$  mithilfe der QTAIM- und ELI-Methoden lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Mannigfaltigkeit dieser Phasen mithilfe der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den  $M$ - und  $N$ -Atomen verstanden werden kann. Wenn diese Differenz klein ist, bleibt auch der normalisierte Ladungsübertrag von  $M$  zu  $N$  ziemlich klein. Die entsprechende Laves-Phase ist, ähnlich wie die elementaren Metalle, durch Mehrzentrenbindungen charakterisiert. Anders verhält es sich in Phasen, bei denen  $N$  viel stärker elektronegativ ist als die Komponente  $M$  und die einen größeren Ladungsübertrag aufweisen. Gemäß der Analyse der chemischen Bindung mithilfe von ELI erfolgt hier eine Bildung von  $(N_2)^{\delta-}$ -Polyanionen.

## Methoden

Die Analysen der chemischen Bindung wurden auf Basis von First-principle-Berechnungen der elektronischen Struktur durchgeführt. In dieser Studie wurde die FPLO-Methode (full-potential non-orthogonal local orbital) unter Einbeziehung eines kürzlich eingebauten ELI-Moduls<sup>[33]</sup> angewendet. Topologische Analysen des ELI-D mithilfe von Null-Fluss-Flächen im Gradienten-Feld zeigen neben den Rumpfelektronenbereichen auch Bindungsattraktoren und die entsprechenden Bindungsbassins.

Der Ladungsübertrag von einem elektropositiven zu einem elektronegativen Element in einer binären Verbindung ist eine allgemein akzeptierte Betrachtungsweise. Jedoch hat sich eine quantitative Relation zwischen dem Ladungsübertrag und der Elektronegativitätsdifferenz bis jetzt als nicht einfach erfassbar herausgestellt. Wir schlagen zwei Verfahren vor, die bei binären Laves-Phasen angewendet werden können: Im ersten Verfahren werden die Atomladungen nach der QTAIM berechnet. Eine maximale Ladung, die in einer Laves-Phase  $MN_2$  von dem elektropositiven  $M$ -Atom auf ein elektronegatives  $N$ -Netzwerk übertragen werden kann, gibt die Valenzelektronenzahl  $Z_{\text{val}}^{\text{M}}$  von  $M$  (1 für Alkalimetalle, 2 für Erdalkalium und Übergangsmetalle). Weil es pro Formeleinheit zwei  $N$ -Atome gibt, ist die maximale Überschussladung, die ein  $N$ -Atom bekommen kann,  $\Delta Q_{\text{max}} = Z_{\text{val}}^{\text{M}}/2$ . Der berechnete Ladungsübertrag pro  $N$ -Atom ist definiert als  $\Delta Q_N = Q_{\text{AIM}}^{\text{M}} - Z_N$ ; dabei geben  $Z_N$  die Zahl von  $N$ -Atomen und  $Q_{\text{AIM}}^{\text{M}}$  die Gesamtladung in dem Atombassin von  $N$  an. Wir führen den normalisierten Ladungsübertrag als  $f = \Delta Q_N / \Delta Q_{\text{max}}$  ein. Die Relation zwischen  $f$  und der Differenz  $\Delta S$  der Elektronegativitäten  $S_N$  und  $S_M$  wurde für zwei Elektronegativitätskalen untersucht. Dabei wurden folgende Bedingungen berücksichtigt: 1)  $f$  ist selbst für  $\Delta S = 0$  nicht null, es existiert ein elektronegativitätsunabhängiger Ladungsübertrag, der durch die Topologie der Kristallstruktur bedingt ist. 2) Für hohe Werte von  $\Delta S$  soll  $f$  zum Grenzwert 1 tendieren. Unsere Analyse ergab eine Relation  $f = 1 - (1 - f_{\text{geom}}) e^{-\Delta S \lambda}$ . Dabei ist  $f_{\text{geom}}$  eine Zahl zwischen 0.1 und 0.2, und der Parameter  $\lambda$  hat verschiedene Werte für verschiedene Elektronegativitätskalen.

Die Formulierung von VEC-ähnlichen Ideen unter Verwendung von quantenchemisch berechenbaren Größen beruht auf zwei Beobachtungen: 1) Der elektronegativitätsbedingte Ladungsübertrag involviert nur die Valenzelektronen, die Zahl der Rumpfelektronen wird nicht geändert. 2) Unsere umfangreichen Analysen des ELI haben gezeigt, dass das Rumpfvolumen eines chemischen Elements in verschiedenen Laves-Phasen im Rahmen einer Genauigkeit von 10% unverändert bleibt. Folglich beeinflusst  $\Delta S$  überwiegend die Zahl der Valenzelektronen und das Volumen des Atomvalenzbereichs; diese Größen können einfach durch Kombination von QTAIM- und ELI-Analysen ermittelt werden. Die QTAIM-Analyse liefert das Volumen  $V_M$  und die Ladung  $Q_M$  für ein Atom  $M$  in einer Verbindung, die topologische Analyse des ELI-D ergibt die Rumpfvolumina  $V_{\text{core}}^{\text{M}}$ . Für die Rumpfladungen werden die Werte  $Z_{\text{core}}^{\text{M}}$  des Aufbau-Prinzips verwendet. Die Valenzelektronendichte ist definiert als  $D_M = (Q_M - Z_{\text{core}}^{\text{M}}) / (V_M - V_{\text{core}}^{\text{M}})$ . Für den Quotienten  $D_N / D_M$  wird ein Wert nahe eins erwartet, wenn die Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta S = S_N - S_M$  nicht zu groß ist.

Eingegangen am 14. März 2010,  
veränderte Fassung am 22. Juni 2010  
Online veröffentlicht am 7. Oktober 2010

**Stichwörter:** Chemische Bindung · Elektronegativität · Elektronendichte · Elektronenlokalisierbarkeitsindikator · Laves-Phasen

- [1] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [2] G. J. Miller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523.
- [3] D. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1958.
- [4] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 206.
- [5] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 65.
- [6] G. E. R. Schulze, *Z. Elektrochem.* **1939**, *45*, 849.
- [7] B. Böhm, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *243*, 69.
- [8] F. Laves, H. J. Wallbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *250*, 110.
- [9] Y. Ohta, D. G. Pettifor, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 8189.
- [10] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* **2004**, *12*, 713.
- [11] a) R. Haydock, R. L. Johannes, *J. Phys. F* **1975**, *5*, 2055; b) R. Nesper, G. J. Miller, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 109.
- [12] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 105.
- [13] a) C. Zhang, *Phys. B* **2008**, *403*, 2088; b) W. Chen, J. Sun, *Phys. B* **2006**, *382*, 279.
- [14] Y. Kubota, M. Takata, M. Sakata, T. Ohba, K. Kifune, T. Tadaki, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 1253.
- [15] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 7.
- [16] A. Simon, G. Ebbinghaus, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 616.
- [17] A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter, H.-J. Kullmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 253.
- [18] A. Simon, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 95.
- [19] C. D. Churcher, V. Heine, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, *40*, 291.
- [20] O. Reckeweg, C. Lind, A. Simon, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2004**, *384*, 98.
- [21] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 189.
- [22] U. Häußermann, S. Wengert, P. Hoffman, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2069.
- [23] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [24] a) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651; b) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1499; c) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54.
- [25] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088.
- [26] a) M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 150; b) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5724.
- [27] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [28] a) R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2259; b) R. T. Sanderson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1856; c) R. T. Sanderson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3518; d) R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, **1971**.
- [29] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 261.
- [30] Yu. Grin, A. Simon, A. Ormeci, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1128*, 1128-U08-01.
- [31] S. Ponou, N. Müller, T. F. Fässler, U. Häußermann, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7423.
- [32] A. I. Baranov, M. Kohout, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2161.
- [33] A. Ormeci, H. Rosner, F. R. Wagner, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1100.