



Materialchemie Hot Paper



Orbitale als Ausgangspunkt der Chemischen Bindung in Ge–Sb–Te-Phasenwechselmaterialien**

Jan Hempelmann[†], Peter C. Müller[†], Christina Ertural, und Richard Dronskowski*Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202115778

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202115778

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202115778

Abstract: Schichtartige Phasenwechselmaterialien des Typs Ge–Sb–Te werden industriell zur Datenspeicherung verwendet und sind auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung, um den quantenchemischen Ursprung ihrer Eigenschaften zu verstehen. Zur Analyse der zugrundeliegenden periodischen Wellenfunktion untersuchen wir die wechselwirkenden Atomorbitale einschließlich ihrer Phaseninformation mit Hilfe des Kristallorbitalbindungsindex und der Fragmentkristallorbitalanalyse. In voller Übereinstimmung mit Ergebnissen aus langreichweitigen projizierten Kraftkonstanten untermauern wir die besondere Rolle von Mehrzentrenbindungen entlang geradliniger atomarer Anordnungen. Ebendiese Mehrzentrenbindung ähnelt der bekannten Dreizentren-Vierelektronenbindung in Molekülen, hat aber im festen Zustand weitreichende Auswirkungen für die üblicherweise als “metavalent” bezeichneten Materialeigenschaften und verdeutlicht die Zusammenhänge. Es liegt nahe, daß diese Mehrzentrenbindung die Ursache für das erstaunliche Bindungsbruch- und Phasenwechselverhalten sowie für die zu kleinen “van-der-Waals”-Lücken zwischen den einzelnen Schichten ist.

Einleitung

Phasenwechselmaterialien (PCM, von engl. *phase-change materials*) sind seit sechs Jahrzehnten ein intensiv diskutiertes Forschungsthema.^[1] Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Fähigkeit, schnell und umkehrbar zwischen einem amorphen und einem physikalisch unterscheidbaren kristallinen Zustand zu schalten, werden PCM sowohl in optischen als auch in resistiven Speichermedien eingesetzt, indem die beiden Phasen zum Schreiben und Lesen der Daten Verwendung finden.^[2] Vertreter dieser Materialklasse sind im allgemeinen solche elektronenüberschüssigen Verbindungen, die die 8–N-Regel verletzen, wobei Monotelluride der Hauptgruppe IV wie GeTe, SnTe oder PbTe als prototypische Materialien fungieren. Die entsprechenden elektronenpräzisen 8–N-Vertreter CaTe, SrTe und BaTe (mit Edelgaskonfiguration für alle Atome) verhalten sich unauffällig. Trotz vernachlässigbarer Elektronegativitätsunterschiede^[3] sind der Kochsalz-Typ und verwandte Strukturen – ansonsten eher in ionischen Verbindungen zu finden – für GeTe, SnTe und PbTe üblich, obwohl eine tetraedrische Koordination (mit für eine kovalente Bindung notwendigen kürzeren Abständen) zumindest auf den ersten Blick typischer erscheint.^[4]

In Anbetracht der bereits erwähnten ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften und der materialwissenschaftlichen Bedeutung der PCM verwundert es nicht, daß die Klassifizierung bestehender PCM und die Suche nach noch besseren Vertretern intensiv erforscht wird. Die Summe aller gegenwärtig verfügbaren empirischen Befunde hat es erlaubt, ihr besonderes Eigenschaftsspektrum zu umreißen und zugleich als ihr *Eigenschaftsportfolio* zu bezeichnen,^[5] zu dem typischerweise^[6] eine außergewöhnlich große optische Dielektrizitätskonstante, eine ungewöhnlich große elektrische Leitfähigkeit und ein großer Grüneisen-Parameter gehören.^[7] Aus chemischer Sicht ist die hohe Wahrscheinlichkeit von Mehrfachemissionen in der Atomsonden-tomographie (APT, von engl. *atom probe tomography*)^[8] erwähnenswert, die bisher als “Verkleben” von Atomen interpretiert wurde, selbst nachdem diese aus dem Kristall herausgerissen wurden. Die offensichtlichste und unbestreitbarste Struktureigenschaft sind die zu kleinen van-der-Waals-Lücken in schichtartigen PCM-Systemen, die sich bis heute nicht überzeugend erklären lassen.^[9]

Das zuvor genannte Eigenschaftsportfolio hat sich als geradezu typisch für das Phasenwechselverhalten erwiesen, obwohl sich ihre Ursache bisher einer eingehenden Bindungsanalyse (auf Orbitalbetrachtungen fußend) entzogen hat. Nichtsdestoweniger war es möglich, verschiedene Mate-

[*] J. Hempelmann,[†] P. C. Müller,[†] C. Ertural, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-mail: dronsk@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. R. Dronskowski
Jülich-Aachen Research Alliance (JARA-CSD)
RWTH Aachen University
52056 Aachen (Deutschland)
und
Hoffmann Institute of Advanced Materials
Shenzhen Polytechnic
7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, Shenzhen 518055 (China)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Eine frühere Version dieses Manuskripts ist auf einem Preprint-Server hinterlegt worden (<https://doi.org/10.1101/261362>).

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

rialien, darunter auch PCM, auf der Grundlage einer Elektronendichteaufteilung empirisch abzubilden^[10] und daraus Deskriptoren für Ionizität (übertragene Elektronen, ET, von engl. *electrons transferred*) und Kovalenz (geteilte Elektronen, ES, von engl. *electrons shared*) abzuleiten, wobei hervorragende PCM zwischen kovalenten und metallischen Bindungsregimen zu liegen kommen. Die Ionizität dürfte bei verschwindenden Elektronegativitätsunterschieden vernachlässigbar sein,^[3] was sich in kleinen Werten der Mulliken- und Löwdinladung der jeweiligen Atome widerspiegelt.^[11,12] Folglich erscheint der Begriff der metavalenten Bindung für einen Bereich zwischen Metallen und prototypisch kovalenten Materialien als durchaus geeignet und trennt ihn zugleich von beiden ab.

Im folgenden werden wir durch eine orbitalbasierte Analyse der zugrundeliegenden PCM-Wellenfunktion den quantenchemischen Nachweis für die mechanistische Ursache der metavalenten Bindung als Festkörperanalogon der Mehrzentrenbindung liefern, die bereits für Moleküle jenseits der 8–N-Regel bekannt ist. Die Mehrzentrenbindungs-idee im PCM-Kontext wurde schon vor kurzem vermutet,^[13] und außerdem wurde das Konzept der Mehrzentrenbindung, wie sie in Zintl-Klemm-ähnlichen Polyanionen von Sb, Te und Sn auftritt, vor mehr als zwei Jahrzehnten analysiert.^[14] Solche Polyanionen fehlen jedoch im vorliegenden kochsalz-ähnlichen Fall völlig, vielmehr werden die elektronenreichen (formalen) Kationen als Ursache der Mehrzentrenbindung identifiziert.

Diese Arbeit erweitert einen früheren theoretischen PCM-bezogenen Befund, vor allem bezüglich des Auftretens ungewöhnlich langreichweitiger projizierter Kraftkonstanten

(pFC, von engl. *projected force constant*),^[15] die in kochsalz-artigen Chalkogenid-PCM entdeckt wurden.^[11] Ganz analog zu einem molekularen quantenchemischen Ansatz verwenden wir den Kristallorbitalbindungsindex (COBI, von engl. *crystal orbital bond index*), um nicht nur paarweise, sondern auch Mehrzentrenwechselwirkungen aufzuspüren, die bisher für die Festkörpertheorie unzugänglich waren.^[16] Zugleich erfolgt ein Vergleich mit der Fragmentkristallorbitalzerlegung (FCO, von engl. *fragment crystal orbital*).^[17] Miteinander kombiniert deuten sowohl COBI/FCO als auch pFC stark auf dieselbe Bindungssituation hin, wenn sie auf das pseudobinäre System GeTe-Sb₂Te₃ (oft als “GST” bezeichnet) angewendet werden.

In seinen verschiedenen Zusammensetzungen gehört das GST-System zu den bekanntesten heute verwendeten Phasenwechselmaterialien^[18] und ist eng mit Sb₂Te₃ verwandt (Abbildung 1), das in dem vom Kochsalz abgeleiteten Bi₂Te₃-Schichttyp kristallisiert,^[19] mit Bindungswinkeln nahe 90° und fast gleichen Sb–Te-Bindungslängen, doch ist es aus fünf atomlagendicken “Fünferschichten” (Te–Sb–Te–Sb–Te) aufgebaut. Sb₂Te₃ kann zudem chemisch mit Verbindungen wie Ge₁Sb₂Te₄ (GST124), Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) und Ge₃Sb₂Te₆ (GST326) zur gesamten GST-Materialfamilie “erweitert” werden (Abbildung 1). In ihrer stabilsten Strukturvariante wird Ge in die Mitte der Fünferschicht eingefügt, wodurch die Schichtdicke für jede hinzugefügte GeTe-Formeleinheit effektiv um zwei Atome anwächst.^[20] Je mehr GeTe hinzugefügt wird, desto stärker nähert sich die resultierende Phase natürlich dem reinen GeTe an, das sowohl in der stabilen Peierls-verzerrten α -GeTe-, als auch in der meta-

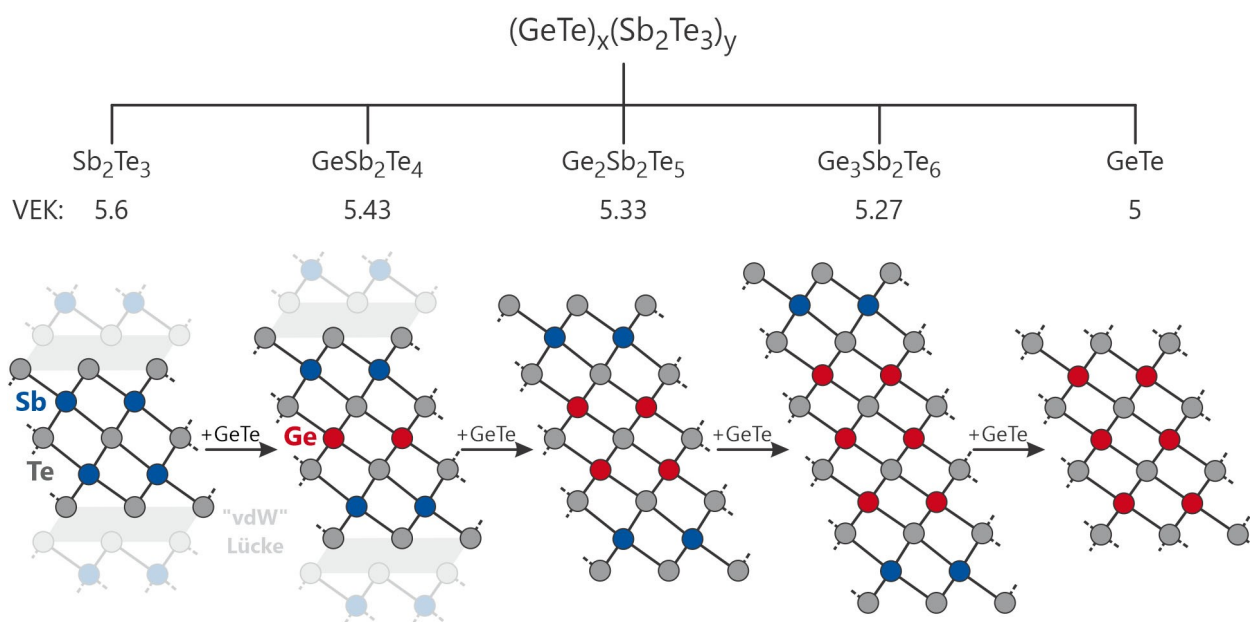


Abbildung 1. Schematische Strukturentwicklung des pseudo-binären Systems GeTe-Sb₂Te₃ (“GST”), dargestellt als zweidimensionale Projektionen. Ausgehend von Sb₂Te₃ auf der linken Seite werden GeTe-Einheiten zentral eingefügt. Für Sb₂Te₃ und GeSb₂Te₄ auf der linken Seite veranschaulichen die nächsten beiden (ausgeblendeten) Atome benachbarter Schichten die Lage der van-der-Waals-Lücke. Das Endglied auf der rechten Seite ist das Kochsalz-GeTe, das keine derartige Lücke besitzt. Die Valenzelektronenkonzentration (= Gesamtvalenzelektronenzahl geteilt durch die Anzahl der Atome) nimmt von links nach rechts gemäß 5.6, 5.43, 5.33, 5.27 und 5 ab.

stabilen kochsalzartigen β -GeTe-Struktur kristallisiert.^[21] Die etwas rätselhafte strukturelle Lücke zwischen zwei Schichten (d.h. zwischen den endständigen Te-Atomen) wurde aus offensichtlichen Gründen oft als van-der-Waals-Lücke (vdW-Lücke) bezeichnet, doch zeigt sich bei näherer Betrachtung, daß diese Lücke *deutlich* (12 %) kleiner als die Summe der jeweiligen vdW-Radien ist.^[9] Da jedoch kein äußerer Druck im GPa-Bereich anliegt, *muß* es mehr als nur einfache vdW-Kräfte geben; tatsächlich haben frühere projizierte COHP-Analysen bereits eine kleine, aber signifikante Kovalenz über die Lücke hinweg ergeben.^[12] Letztere resultiert aus den weiter unten erläuterten Mehrzentrenbindungen, die in allen hier untersuchten Phasenwechselmaterialien vorliegen.

Wie bereits 1927^[22] genial mittels Valenzbindungstheorie erkannt, handelt es sich bei der kovalenten Bindung um ein quantenchemisches Interferenzphänomen, bei dem die wechselwirkenden atomaren Wellenfunktionen (nicht aber die Elektronendichte) entweder konstruktiv (Bindung) oder destruktiv (Antibindung) wechselwirken, mit allen Konsequenzen für die resultierende molekulare Wellenfunktion und ihre Energetik. In der modernen Sprache der Molekülorbitaltheorie^[23] ergibt sich das Wasserstoffmolekül H_2 dann aus der konstruktiven Überlappung zweier 1s-Atomorbitale sowie der Bildung eines bindenden und von beiden Elektronen “besetzten” σ_g -Molekülorbitals, das eine H–H-Einfachbindung sowie die He-Edelgaskonfiguration für beide H-Atome liefert. Das antibindende σ_u^* -Molekülorbital bleibt leer, wie in Abbildung 2a,b durch eine DOS- und COBI-Darstellung (siehe unten) skizziert.^[24] Praktisch derselbe Orbitalmechanismus (nur etwas komplizierter aufgrund von mehr Atomorbitalen) findet sich für zweiatomige Verbindungen wie N_2 , größere Moleküle wie C_2H_6 und sogar für Proteine jedweder Größe, die alle die Oktettregel ($8-N$) erfüllen. Wird diese Regel aber *nicht* erfüllt, kommt es zu Mehrzentrenbindungen, wie sie in der molekularen Quantenchemie bereits seit Jahrzehnten bekannt sind, sei es in

Form der elektronenarmen Dreizentren-Zweielektronenbindung ($3c2e$) in B_2H_6 ^[25] oder der elektronenreichen Dreizentren-Vierelektronenbindung ($3c4e$) in XeF_2 ,^[26] sogar andere Szenarien wurden berichtet.^[27] Beispielhaft ist die elektronische Struktur von XeF_2 in Abbildung 2c–e skizziert. Die Existenz von XeF_2 geht auf Molekülorbitale mit σ -Symmetrie zurück, die von den p-Orbitalen entlang der Bindungsrichtung^[26c] ausgebildet werden, aber auch einen Beitrag des s-Orbitals enthalten.^[28] Obwohl Xe in XeF_2 eine Valenzelektronenzahl von 10 statt 8 aufweist, sind die erhaltenen Molekülorbitale verglichen zu den Atomorbitalen energetisch abgesenkt, und es kommt zu einer bindenden Wechselwirkung und einem stabilen Molekül. Eine detaillierte und sogar quantitative Analyse dieses Bindungsmechanismus kann mittels eines verallgemeinerten Bindungsindex^[29] durchgeführt werden, der der ursprünglichen Wiberg-Mayer-Idee ähnelt.^[30] Der neue Kristallorbitalbindungsindex (COBI),^[16] der in Abbildung 2 für molekulares H_2 und XeF_2 dargestellt ist, dient nicht nur als Wiberg-Mayer-Äquivalent für periodische Festkörper, sondern ermöglicht auch die Analyse von Dreizentren- (Vierzentren-, Fünfzentren- usw.) zusätzlich zu paarweisen Wechselwirkungen in gleichermaßen Molekülen wie auch Festkörpern. Beispielsweise ergibt sich der dreizentrische COBI⁽³⁾ [vgl. Gleichung (1)] als gemitteltetes Produkt von Dichtematrizen mit Atomorbitalen (μ, ν, χ) an drei Atomen und allen ihren Kombinationen.^[16]

$$COBI^{(3)} = P_{\mu\nu} P_{\nu\chi} \sum_{j,k} w_k \operatorname{Re}(c_{\chi,jk}^* c_{\mu,jk}) \cdot \delta(\epsilon_j(\mathbf{k}) - E) \quad (1)$$

Die Festkörperberechnung wird für sämtliche Bänder j an allen $\mathbf{k}$ -Punkten durchgeführt. Während der Zweizentren-COBI recht intuitiv der chemischen Bindungsordnung entspricht, ist die Interpretation eines Mehrzentrenbindungsindex nicht trivial. Aus molekularen Anwendungen wissen wir, daß negative Werte des Dreizentrenbindungsindex für elektronenreiche Wechselwirkungen und positive

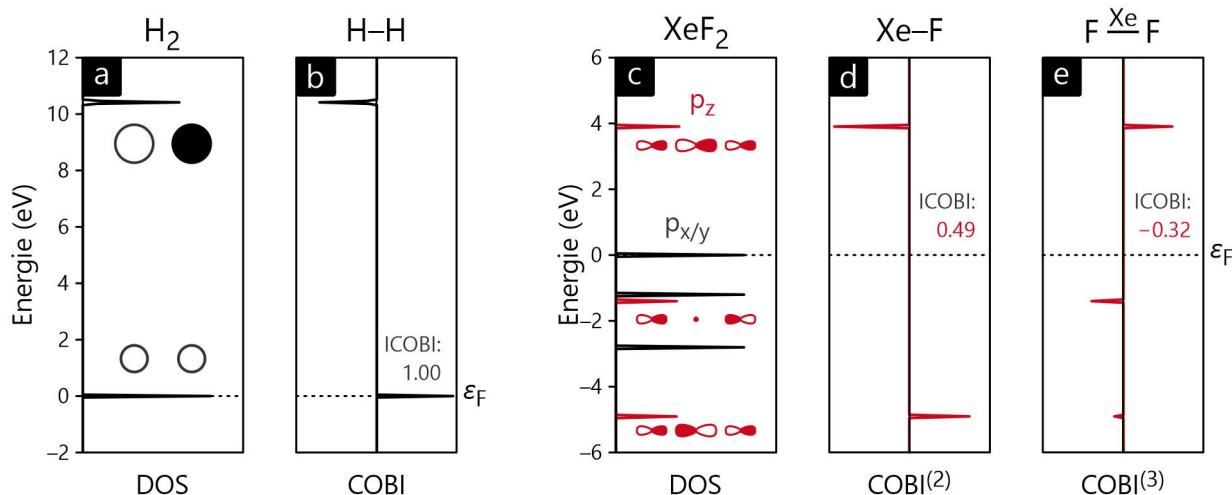


Abbildung 2. Molekulare Zustandsdichten (DOS) und Kristallorbitalbindungsindex (COBI) für H_2 (a, b) sowie DOS-, Zweizentren- und Dreizentren-COBI-Diagramme für XeF_2 (c–e). Die molekularen DFT-Berechnungen wurden unter Verwendung periodischer Randbedingungen und ebener Wellen (VASP) durchgeführt und dann für die endgültige Analyse auf lokale Atomorbitale projiziert (LOBSTER).

für Systeme mit einem Elektronendefizit stehen. Insofern zeigt Abbildung 2d auf der Grundlage des integrierten COBI⁽²⁾-Wertes (ICOB^I) eine zweizentrische Xe–F-Bindungsordnung von 0.49 sowie einen signifikanten integrierten COBI⁽³⁾-Wert von –0.32 für das dreizentrische F–Xe–F, der also klar die Mehrzentrenbindung in XeF₂ nachweist. Zusätzlich zu den Zwei- und Dreizentrenwechselwirkungen gibt es auch nichtbindende Beiträge (schwarze Energieniveaus in der DOS-Darstellung in Abbildung 2c). Wir weisen noch einmal darauf hin, daß eine solche Unterscheidung zwischen Bindung, Antibindung und Nichtbindung nur durch die Orbitalphaseninformation möglich ist. Alle nichtbindenden Beiträge sind rot gekennzeichnet und anhand von Orbitalzeichnungen illustriert, die mit Abbildung 2d,e verglichen werden können. COBI in all seinen Spielarten ist Teil von LOBSTER,^[31] das für ebene-Wellen-basierte Simulationen die Analyse chemischer Bindungen im Rahmen lokaler Orbitale ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion

Aus im weiteren Verlauf offensichtlichen Gründen greifen wir zunächst das GeTe in Kochsalzstruktur auf, für das bereits Hinweise auf Mehrzentrenwechselwirkungen gefunden wurden, allerdings mittels projizierter Kraftkonstanten,^[11] d.h. aus phononischer Sicht. Elektronisch gab es gleichfalls indirekte Hinweise auf Mehrzentrenbindungen. Eine frühere COHP-basierte GeTe-Bindungsanalyse des Kochsalztyps mit Defekten auf den Ge-Positionen erwies, daß ein Ge-Atom zwischen zwei Te-Atomen die Te–Te-Bindungsenergie (Kohn–Sham-Anteil) um einen Faktor von fast 40 steigert; ohne das dazwischenliegende Ge-Atom gibt es fast keine Te–Te-Wechselwirkung, also muß eine Art von Mehrzentrenwechselwirkung vorhanden sein.^[32] Der Einfachheit halber werden wir uns nun auf Dreizentrenwechselwirkungen konzentrieren. Glücklicherweise gibt es im Kochsalztyp wegen der hohen Symmetrie und der orthogonalen p-Orbitale nur zwei unterschiedliche Arten von Dreizentrenwechselwirkungen zu berücksichtigen: eine erste, die sich von Te zu Te erstreckt und durch Ge vermittelt wird, von nun an praktischerweise als Te^{Ge}Te notiert. Umgekehrt gibt es eine zweite, die sich von Ge zu Ge erstreckt und von Te vermittelt wird; wir formulieren sie als Ge^{Te}Ge. Zur bildhaften Analyse stellen wir in Abbildung 3 orbitalweise Dreizentren-COBI-Diagramme vor, zusätzlich deren integrierte Werte und ihre Kombination für die gesamte Dreizentrenwechselwirkung. Da es in β -GeTe (im Gegensatz zu α -GeTe) keine klare Trennung in molekulartige Einheiten gibt, dürften vermutlich keine diskreten Dreizentrenbindungen existieren. Ebenso ist der Wechselwirkungsbereich nicht notwendigerweise auf drei Zentren beschränkt, also betrachten wir, wie bereits vorgeschlagen,^[11] wahrscheinlich nur Teilbeiträge zur gesamten Mehrzentrenwechselwirkung über n Zentren hinweg. Die Daten wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (VASP),^[33] projektorerweiterten Wellen,^[34] dem GGA-basierten PBEsol-Funktional^[35] und der D3-Korrektur mit Becke–Johnson-Dämpfung generiert.^[36] Zur Abrasterung des reziproken Raums wurden $\mathbf{k}$ -Punkt-

Netze nach Monkhorst–Pack^[37] und die Brillouinzoneintegration inklusive Blöchl's Tetraedermethode verwendet.^[38] Nach struktureller Optimierung wurden die ebenen Wellen mit LOBSTER auf eine lokale Orbitalbasis projiziert.^[31,39] Auf den ersten Blick ist zu sehen, daß sich die COBI-Diagramme in Abbildung 3 qualitativ ähneln und mächtige Orbitalwechselwirkungen über denselben Energiebereich zeigen. $p_x^{\text{Te}}p_x$ (Abbildung 3a,e) wurde bereits als Hauptkomponente der Mehrzentrenbindung vorgeschlagen, nun durch COBI⁽³⁾ bestätigt, aber $s^{\text{Te}}p_x$ leistet ebenfalls einen bedeutenden Beitrag. Es ist bemerkenswert, daß sich die beiden Orbitalbeiträge für Te^{Ge}Te zu einem Netto-ICOB^I von –0.10 addieren, während sich diejenigen für Ge^{Te}Ge gegenseitig auslöschen und einen ICOB^I-Wert von null ergeben. Mit anderen Worten vermittelt das dazwischenliegende Ge-Atom (mit einer formalen 4s²-Konfiguration, die lokal von der Oktettregel abweicht) die Mehrzentrenbindung, während das analoge Te-Atom (mit einer formalen Xe-Konfiguration und gültiger Oktettregel) keine Nettobindungswechselwirkung erlaubt. Dieses Ergebnis ist nicht allzu überraschend, und die vereinfachten Fragmentkristallorbitaldiagramme auf der rechten Seite (Abbildung 3d,h) veranschaulichen die vorliegende Bindungssituation. Im Gegensatz zu COBI⁽³⁾, der das dreiatomige Fragment als eine Einheit beschreibt, ähnelt die FCO-Analyse einem klassischen MO-ähnlichen Ansatz, der paarweise Wechselwirkungen wie in einem Fragmentmolekülorbitaldiagramm beschreibt.^[40] Um die Interpretation für den unendlich ausgedehnten Festkörper zu vereinfachen, modellieren wir das TeTe-Fragment durch zwei einzelne Te-Atome und umgehen so eine zusätzliche Diagonalisierung der entsprechenden Hamiltonmatrix. In Anlehnung an das FCO wird der gesamte Satz der Orbitalwechselwirkungen als Ergebnis zweier wechselwirkender Fragmente (Ge und TeTe in Abbildung 3d) dargestellt.

Abbildung 3d,h beweist, daß es eine signifikante Orbitalüberlappung gibt, da die einzelnen 4s/4p- und 5s/5p-Niveaus energetisch sehr nahe beieinander liegen. Also ist der zuvor erwähnte vernachlässigbare Ladungstransfer bestätigt, und es handelt sich wirklich um nichtionische Materialien.

Für die Ge-vermittelte Wechselwirkung in Abbildung 3a–d kann der negative ICOB^I genauso wie die Mehrzentrenbindung in Molekülen verstanden werden. GeTe mit einer Valenzelektronenkonzentration von 5 (nicht 4 wie beim 8–N-Äquivalent CaTe) ist ein elektronenreiches System, das durch p-Orbitale bestimmt wird, und weist daher eine elektronenreiche Mehrzentrenbindung auf, die sich in einem negativen ICOB^I manifestiert. Sein Wert (–0.099) entlang nur einer Richtung ist deutlich kleiner als im molekularen Fall, aber das ist zu erwarten: die Mehrzentrenbindung tritt entlang *dreier* zueinander senkrechter Richtungen auf, und auch Mehrzentrenwechselwirkungen mit mehr als drei Zentren sind plausibel. Für molekulares XeF₂ hört dagegen alles mit dem eindimensionalen dreizentrischen Fall und ICOB⁽³⁾ = –0.32 auf.

Für den Fall Ge^{Te}Ge kommen die Besonderheiten periodischer Materialien ins Licht. Trotz vergleichbarer Orbitalwechselwirkungen unterhalb des Fermi-niveaus (er-

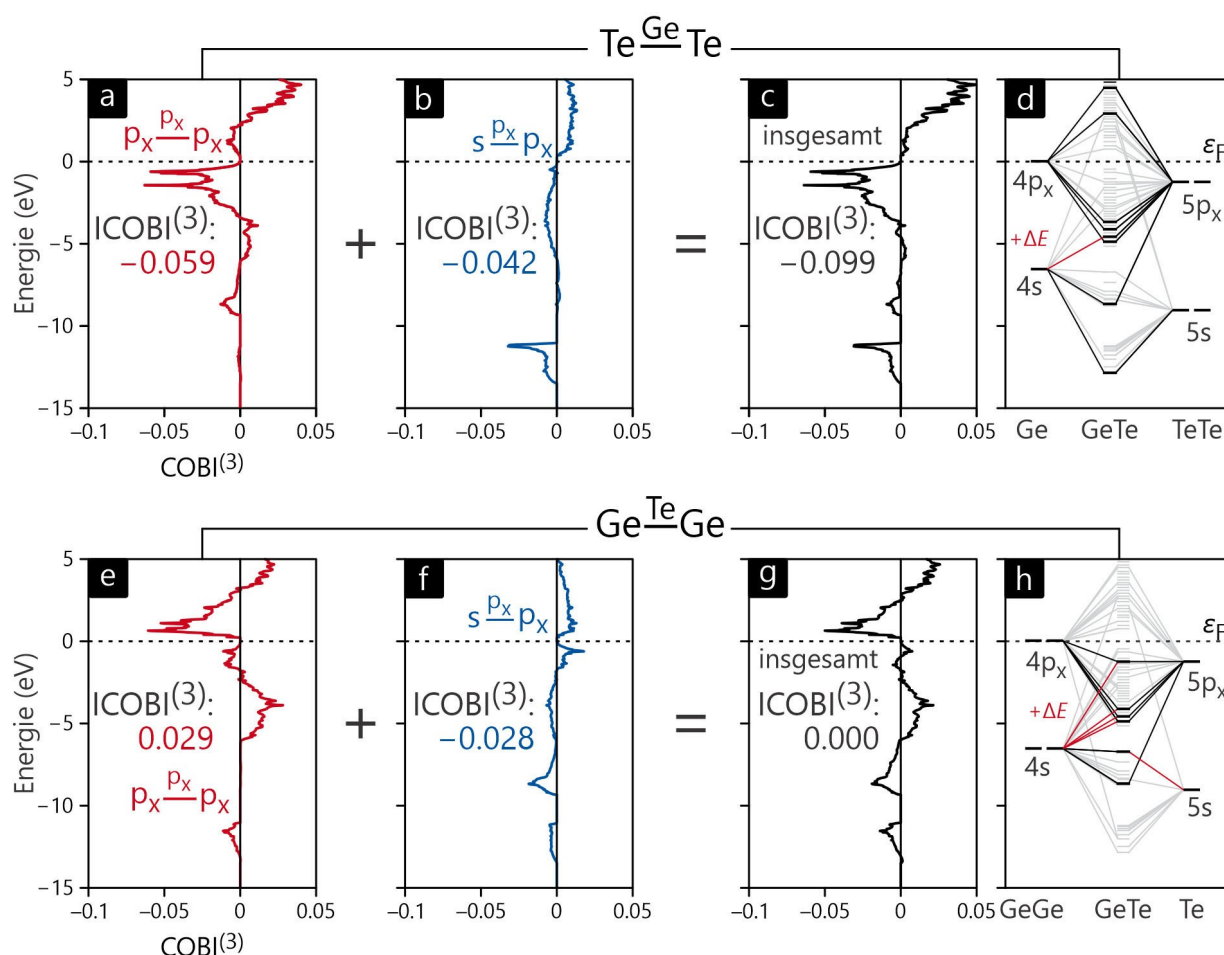


Abbildung 3. Orbitalweise und gesamte Dreizentren-COBI-Diagramme für $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$ (a–c) und $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$ (e–g) sowie ihre jeweiligen Fragmentkristallorbitale (FCO) (d) und (h). Alle diesbezüglichen ICObI-Integralwerte sind angegeben. Man beachte, daß sich bei $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$ die Beiträge von $p_x \xrightarrow{p_x} p_x$ und $s \xrightarrow{p_x} p_x$ zu einem negativen Dreizentren-ICObI von insgesamt etwa -0.10 addieren, während sie sich bei $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$ gegenseitig aufheben ($\text{ICObI} = 0.00$) und insofern einen nichtbindenden Zustand über mehrere Zentren hinweg bedeuten.

sichtlich anhand der von null verschiedenen Diagrammwerte in Abbildung 3e,f) beträgt das $\text{COBI}^{(3)}$ -Integral wie schon erwähnt genau null (Abbildung 3g). Auf der Basis des Fragmentkristallorbitaldiagramms entspricht dieser elektronische Zustand dem Dreizentrenäquivalent einer nichtbindenden Wechselwirkung. In der Molekülorbitaltheorie weisen nichtbindende Zustände auf das Vorhandensein freier Elektronenpaare hin, etwa wie im klassischen Fall des Stickstoffmoleküls. Obwohl eine völlige Analogie für den Fall der Dreizentrenwechselwirkung eher unwahrscheinlich sein dürfte – zumindest das Ausmaß der Lokalisierung über die Zentren hinweg ist unklar – wurden die Eigenschaften und die Existenz freier Elektronenpaare innerhalb der metavalenten Materialfamilie zuvor lebhaft diskutiert.^[13,41] Darauf basierend halten wir die Vorstellung eines gerichteten bzw. teilweise delokalisierten “quasi-Elektronenpaares”, wie man ein Dreizentrenäquivalent fassen könnte, für plausibel.

Bemerkenswerterweise sind die beiden ICObI-Werte für $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$ und $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$ zwar sehr unterschiedlich, aber ihre projizierten Kraftkonstanten (pFC) fallen nahezu gleich

aus, wobei diejenige der nichtbindenden Dreizentrenwechselwirkung sogar größer ist. Diese gitterdynamischen Eigenschaften wurden mit Phonopy ermittelt,^[42] Einzelheiten sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Wir betonen erneut, daß die pFC nachweislich auf Mehrzentrenwechselwirkungen in GeTe hinweisen.^[11] Obschon die pFC auf einem völlig anderen theoretischen Hintergrund – nämlich auf Kräften und Phononen – beruhen, können sie die Wechselwirkungsstärke zwischen zwei beliebigen Atomen in einer Supercelle leicht quantifizieren. Als mögliche Erklärung bietet sich im Fall des GeTe wegen der außerordentlich starken Kraftkonstanten für sehr weit voneinander entfernte Atome eine Mehrzentrenbindung an.

Um auf die verschwindende $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$ -Dreizentrenwechselwirkung zurückzukommen, ist der elektronische Zustand bezüglich der Orbitalwechselwirkungen anscheinend nichtbindend (weil sie sich gegenseitig aufheben) und führt zu keiner Energieabsenkung dieses Zustands. Dennoch ist die geradlinige Konfiguration immer noch empfindlich gegenüber geometrischen Störungen und läuft auf eine hohe pFC hinaus, so daß ein kollektiver Nettobeitrag dieses nichtbin-

denden Szenarios resultiert. Dies wird ebenfalls durch die Metastabilität von β -GeTe und die zueinander rechtwinkligen linearen Ketten unterstützt, denn letztere erleichtern die Mehrzentrenwechselwirkungen gemäß $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$.

Als Zwischenfazit veranschaulichen die Beispiele $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$ und $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$, wie COBI und pFC sich bei der Aufklärung der Bindungssituation in Materialien wie GeTe gegenseitig ergänzen. Wir halten fest, daß die beiden Deskriptoren völlig unabhängig voneinander sind und mit äußerst unterschiedlichen Methoden berechnet werden. Während COBI (zur Ermittlung der Bindungsordnung) aus der Wellenfunktion extrahiert wird, werden die pFCs (zur Ermittlung der Bindungssteifigkeit) störungstheoretisch mittels Atomverschiebungen hergeleitet. Obwohl die Bindungsenergie (als Maß für die "Stärke" einer Bindung) und die entsprechende Kraftkonstante oft parallel zueinander verlaufen,^[43] gibt es keinen echten theoretischen Grund für eine solche Verknüpfung. So ist beispielsweise die Bindungsdissoziationsenergie von CO größer als die von N_2 , aber für die entsprechenden Kraftkonstanten gilt das genaue Gegenteil. Und dennoch laufen beide Deskriptoren für das diesbezügliche PCM-relevante physikalische Phänomen auf das gleiche Resultat hinaus, wenn auch auf unterschiedliche Weise. Bei einer geradlinigen Anordnung von p-Orbitalen könnte man insofern behaupten, daß der Zusammenhang zwischen den von COBI und pFC festgestellten Phänomenen einer Beziehung zwischen *Ursache* (lineare Mehrzentrenorbitalwechselwirkung) und *Wirkung* (ungewöhnlich hohe Kraftkonstanten zwischen diesen weit entfernten Atomen) entspricht, also eine Folge der Born-Oppenheimer-Näherung ist, denn die elektronische Struktur geht den Schwingungen voraus.

Wenn die orbitalbasierten COBI- und gitterdynamischen pFC-Argumente für die Mehrzentrenbindung in kochsalzartigem GeTe gültig sind, sollten sie auch für andere kochsalzartige Materialien gelten, sofern eine ähnliche Valenzelektronenkonzentration vorliegt. Wie bereits angedeutet, findet

man solche Eigenschaften auch für herausragende schichtartige PCM wie Sb_2Te_3 und das gesamte GST-System. Zu welchen Auswirkungen führt nun die begrenzte Kettenlänge, die durch die endständigen Atome (an der vermeintlichen van-der-Waals-Lücke) in diesen schichtartigen Materialien hervorgerufen wird?

Abbildung 4 liefert die COBI-Diagramme und die entsprechenden ICOBI-Werte für verschiedene $\text{Te}^{\text{M}}\text{Te}$ -Dreizentrenwechselwirkungen in unterschiedlichen schichtartigen PCM sowie zum Vergleich in kochsalzartigem GeTe. Bemerkenswerterweise *sinkt* mit zunehmendem GeTe-Gehalt des Materials und der Annäherung an β -GeTe der ICOBI-Wert stetig von einem anfänglichen Wert von -0.158 in Sb_2Te_3 auf den zuvor diskutierten Wert von -0.099 für GeTe. Angesichts der chemischen Natur des GST als pseudobinärem System aus Sb_2Te_3 und GeTe ist diese monotone Verschiebung chemisch intuitiv, da mit zunehmendem Ge/Sb-Verhältnis die Valenzelektronenkonzentration und damit auch der ICOBI (Bindungsordnung) abnimmt. Während die zusätzlichen GeTe-Einheiten im System die Elektronenzahl absenken, scheinen sie die zugrundeliegende chemische Natur der Mehrzentrenbindung nicht wesentlich zu verändern. Also überrascht es nicht allzu sehr, daß die projizierten Kraftkonstanten aller Verbindungen unabhängig vom GeTe-Gehalt groß bleiben. Anders ausgedrückt scheint das atomare "Verkleben" über große Entfernungen ein grundsätzliches Phänomen in PCM zu sein und der Mehrzentrenbindung zu entspringen. Erneut erinnern wir daran, daß dieses Verhalten experimentell aus der Atomsondentomographie bekannt ist.

Nichtsdestoweniger verändert sich auch die Gesamtform der elektronischen Strukturen (dargestellt durch die COBI-Diagramme in Abbildung 4) allmählich, da sich das ausgeprägte Sb_2Te_3 -artige Erscheinungsbild mit zunehmendem GeTe-Gehalt immer mehr in das von GeTe verwandelt; also dürfte der GeTe-Gehalt des GST-Systems die elektronischen Eigenschaften der Verbindung steuern.^[44] Dieser Ef-

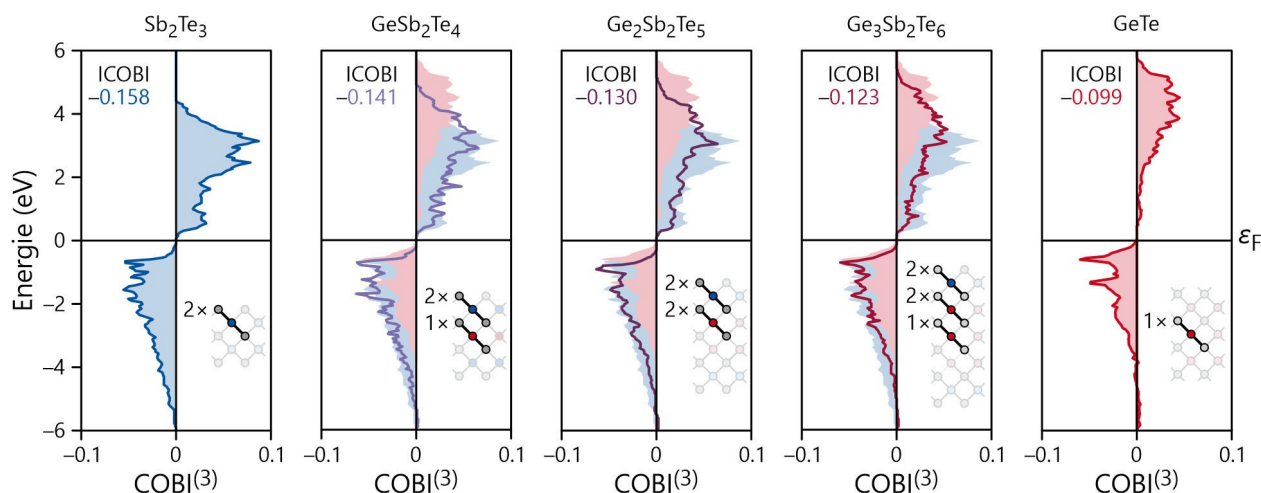


Abbildung 4. Gemittelte schichtinterne Dreizentren-COBI des Typs $\text{Te}^{\text{M}}\text{Te}$ für Sb_2Te_3 , GST124, GST225, GST326 und GeTe. Die COBI-Gestalt verschiebt sich allmählich von der des Sb_2Te_3 (blau) zu der des GeTe (rot). Die Piktogramme beziehen sich auf die verschiedenen Arten der Dreizentrenwechselwirkung, die in dem jeweiligen System vorhanden sind.

fekt wirkt sich allerdings nicht vollständig auf den chemischen Bindungsmechanismus aus.

Die bemerkenswerteste Entdeckung bei der Untersuchung der chemischen Bindungen des schichtartigen Bi_2Te_3 -PCM ist jedoch das Auftreten von Mehrzentrenwechselwirkungen, die die vermeintliche van-der-Waals-artige Lücke zwischen den einzelnen Schichten überbrücken und sich sowohl aus COBI als auch aus pFC ergeben.

Als anschauliches Beispiel nehmen wir das binäre Sb_2Te_3 und seine Fünferschichten, deren Drei- und Vierzentrenwechselwirkungen in Abbildung 5 dargestellt sind; genau dasselbe Phänomen findet sich auch bei den anderen Mitgliedern des GST-Systems. Neben den offensichtlichen Dreizentrenwechselwirkungen innerhalb der Schicht (bereits zuvor für $\beta\text{-GeTe}$ ohne vdW-Lücke hervorgehoben) findet man ein erhebliches Maß an bindenden Wechselwirkungen in den Dreizentren- $\text{Sb}^{\text{Te vdW}}\text{Te}$ (in rot), also über die Lücke

hinweg, einer elektronischen Kommunikation zwischen den Schichten entsprechend. Dies ist gleichermaßen aus der von null verschiedenen COBI-Abbildung, als auch aus dem signifikanten ICOBI von -0.041 (rund $\frac{1}{4}$ des ICOBI innerhalb der Schicht) ersichtlich. Analog zeigt die Vierzentren- $\text{Sb}^{\text{Te vdW Te}}\text{Sb}$ -Wechselwirkung (ebenfalls in rot) ein auffallend ähnliches COBI-Verhalten, wobei ihr ICOBI-Wert (-0.027) fast so groß ist wie der für drei Zentren. Ebenso ist die Stärke der Kraftkonstante vergleichbar mit dem schicht-internen $\text{Te}^{\text{SbTe}}\text{Sb}$, stärker noch als die pFC der Dreizentrenwechselwirkung über die Lücke hinweg. Offensichtlich tragen Mehrzentrenwechselwirkungen dazu bei, das strukturelle Kochsalzmotiv auch über einzelne Schichten hinweg aufrechtzuerhalten, und sie liefern eine intuitive Erklärung für die Lückengröße zwischen den Schichten. Mehrzentrenorbitalwechselwirkungen lassen die Lücke schrumpfen, wodurch sie deutlich kürzer ausfällt als für reguläre van-der-

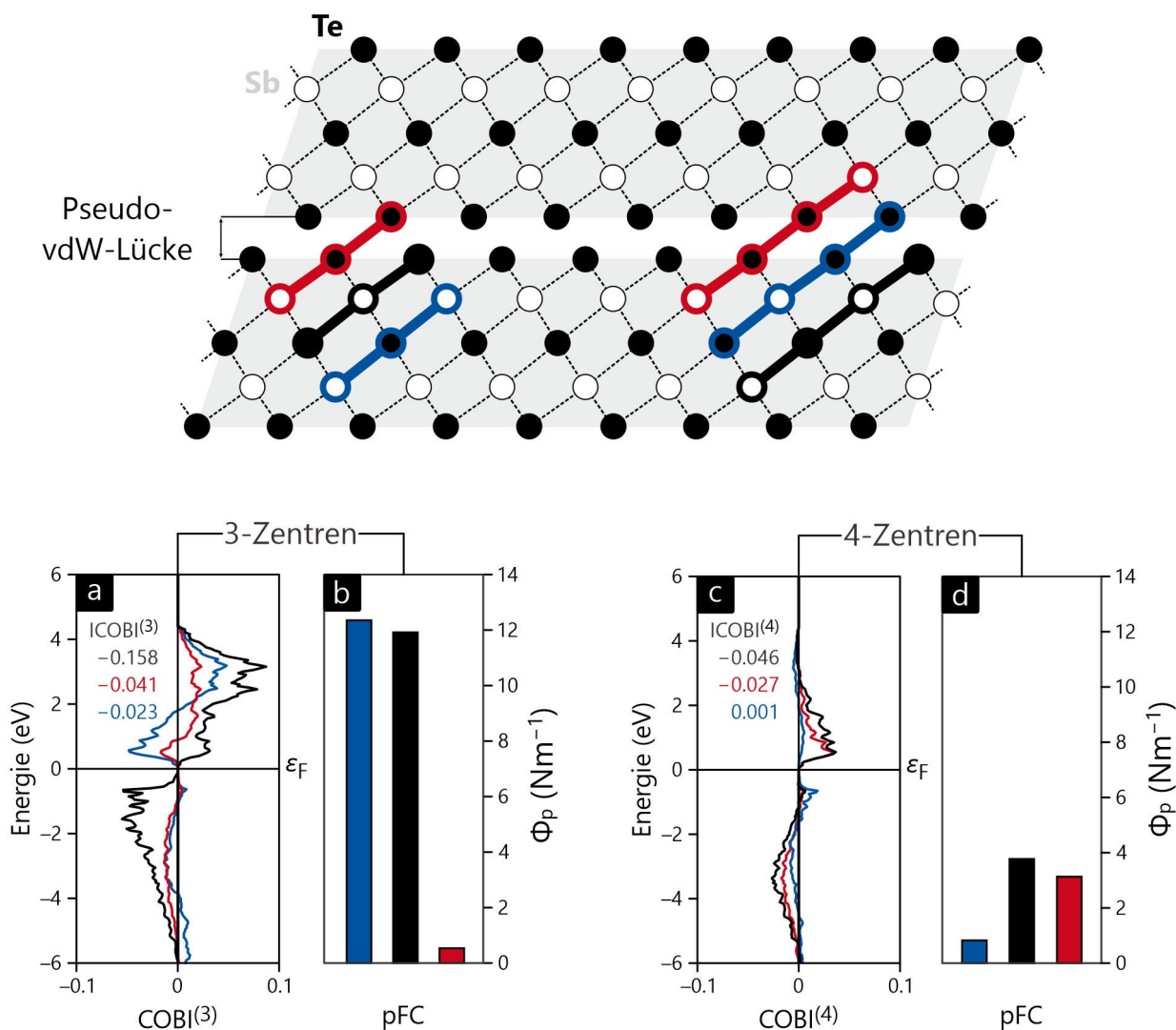


Abbildung 5. COBI-Diagramme (a, c) und projizierte Kraftkonstanten (b, d) für Drei- und Vierzentrenwechselwirkungen innerhalb und zwischen Schichten in Sb_2Te_3 . Man beachte die signifikanten Werte sowohl von (I)COBI als auch von pFC für die lückenüberbrückende $\text{Sb}^{\text{TeTe}}\text{Sb}$ -Vierzentrenwechselwirkung.

Waals-Kräfte, die allein auf Vakuumfluktuationen (und induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) zurückgehen. Man bedenke, daß dies nichts mit der nachträglichen vdW-Korrektur des Austausch-Korrelationsfunktionalis zu tun hat. Erst hier erinnern solche schwachen (obschon deutlich stärker als vdW) Te–Te-Wechselwirkungen über die Lücke hinweg an die in der Literatur beschriebenen polyanionischen Wechselwirkungen, zumindest was ihre Topologie anbelangt.^[14a]

Mechanistisch betrachtet dürften sich solche lückenüberbrückenden Wechselwirkungen etwas von denen unterscheiden, die ausschließlich in einer einzelnen Schicht liegen, denn dies ist klar den kleineren Kraftkonstanten und kleineren ICOBI-Werten für solche überbrückenden Wechselwirkungen zu entnehmen, die in einem schichtabschließenden Te-Atom enden. Vermutlich hängt das mit der Unterbrechung der *Atomabfolge* für die Mehrzentrenbindung am Schichtende zusammen, mit zwei aufeinanderfolgenden Te-Atomen anstelle der üblichen Alternanz, was zu einer elektronisch unterschiedlichen Vierzentrenwechselwirkung führt. Insofern entsteht eine deutliche elektronische Lokalisierung nahe der Lücke, die auf das Vorhandensein freier Elektronenpaare hinweist,^[41e] und macht das Vorhandensein der starken Kraftkonstanten und ICOBI noch ungewöhnlicher.

Wie bereits dargelegt, führt der Übergang vom Kochsalztyp zu schichtartigen Verbindungen wie Sb_2Te_3 durch den Abbau der ausgedehnten Strukturisotropie zur allmählichen Verhaltensänderung hinsichtlich der Mehrzentrenbindungen, die bei den grundlegenden Kochsalzsystemen vergleichsweise einfach aussehen. Eine detaillierte Gesamtschau liefert Abbildung 6, in der die projizierten

Kraftkonstanten der Mehrzentrenwechselwirkungen einer Reihe von Verbindungen gegen ihre entsprechenden integrierten COBI-Werte aufgetragen sind. Wie gut passen diese Werte zusammen?

Schon ein flüchtiger Blick auf Abbildung 6a liefert eine offensichtliche Korrelation zwischen den projizierten Kraftkonstanten (Bindungssteifigkeit) und dem Kristallorbitalbindungsindex (Bindungsordnung). Allgemein entsprechen große Werte der Kraftkonstanten einem großen (negativen) Mehrzentren-ICOBI-Wert und umgekehrt. Die Abbildung zeigt erneut, daß sich der Bindungsmechanismus im GST-System mit wachsendem GeTe-Gehalt nicht qualitativ, sondern nur quantitativ ändert. Unabhängig von der tatsächlichen Zusammensetzung liegen alle äquivalenten Mehrzentrenindizes und Kraftkonstanten so dicht beieinander, daß ein Unterscheidungsversuch nach der Zusammensetzung kaum fruchtet, denn nur die extremen Systemgrenzen – binäres GeTe und Sb_2Te_3 – heben sich vom Rest ab. Diese Trennung fällt jedoch nur bei den projizierten Kraftkonstanten auf, während die ICOBI-Werte weitgehend unverändert bleiben, und damit kann der Unterschied in der Steifigkeit nicht auf einen unterschiedlichen Bindungsmechanismus zurückgehen.

Abbildung 6b zeigt außerdem, daß sich die ICOBI-Werte der verschiedenen äquivalenten Dreizentrenwechselwirkungen aus der *Elementnatur* des beteiligten Brückenatoms in $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$, $\text{Te}^{\text{Sb}}\text{Te}$ und $\text{M}^{\text{Te}}\text{M}$ ergeben, und alle drei bilden voneinander getrennte Anhäufungen mit nahezu identischen ICOBI-Werten. Offensichtlich ist das Brückenatom (und seine lokale Elektronenbilanz) für die Dreizentrenbindungsordnung entscheidend. Für $\text{M}^{\text{Te}}\text{M}$ liegt diese Anhäufung am Referenzpunkt (RP) 1 dicht um $\text{ICOBI} \approx 0$,

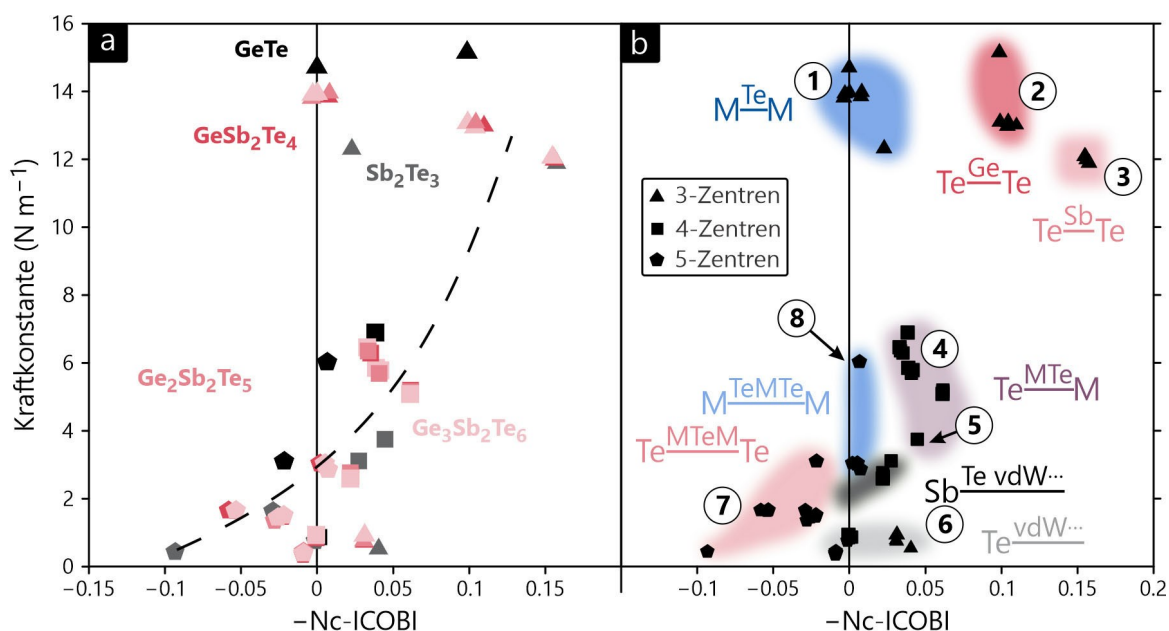


Abbildung 6. Projizierte Kraftkonstanten aufgetragen gegen Mehrzentren-ICOBI für Drei-, Vier- und Fünfstreuzentrenwechselwirkungen in GeTe, GST124, GST225, GST326 und Sb_2Te_3 . In a) zeigen wir, welcher Datenpunkt zu welcher Verbindung gehört. In b) sind die Datenpunkte nach dem Wechselwirkungstyp gruppiert, wobei M entweder für Sb oder Ge steht und vdW eine lückenüberbrückende Wechselwirkung zwischen den Schichten anzeigt. Zur besseren Orientierung sind Referenzpunkte – wie bspw. ① in b) – skizziert, siehe Text.

weitgehend unabhängig davon, ob das genaue Motiv $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Sb}$, $\text{Ge}^{\text{Te}}\text{Ge}$ oder $\text{Sb}^{\text{Te}}\text{Ge}$ ist; die einzige Ausnahme ist $\text{Sb}^{\text{Te}}\text{Sb}$ (nur in Sb_2Te_3 vorkommend), das mit $\text{ICOBI} = -0.023$ vergleichsweise weit entfernt liegt. Man darf mit Sicherheit davon ausgehen, daß die Wechselwirkungen, an denen ein Atom mit abgeschlossener Schale (formal Te^{2-} mit Edelgaskonfiguration) beteiligt ist, einen (schon zuvor gefundenen) insgesamt nichtbindenden Zustand andeuten; selbst der Ausreißer $\text{Sb}^{\text{Te}}\text{Sb}$ mit der höchsten Valenzelektronenkonzentration von 5.6 (unterstes Dreieck in der bläulichen Wolke) verschiebt sich nur geringfügig in den Bindungsbereich. Im Gegensatz dazu erweisen sich $\text{Te}^{\text{Ge}}\text{Te}$ bei RP 2 und $\text{Te}^{\text{Sb}}\text{Te}$ bei RP 3 als herausragende und bedeutsame Dreizentrenwechselwirkungen, die die Rolle der elektronenreichen Brückenatome (formal Ge^{2+} und Sb^{3+} mit einem Zweielektronenüberschuß außerhalb der Edelgasschale) widerspiegeln, und hieraus erwachsen die meisten Mehrzentrenbindungen, wie ebenfalls zuvor beschrieben.

Intraschichtwechselwirkungen über vier Zentren bilden ebenfalls eine Anhäufung mit niedrigerem ICOBI und pFC (RP 4), genau wie erwartet. Erneut sieht Sb_2Te_3 (RP 5) wie ein Ausreißer aus, mit einer weit schwächeren pFC für seine Vierzentrenwechselwirkung. Die lückenüberbrückenden Vier- und Fünfzentrenwechselwirkungen (RP 6), die zu kurze van-der-Waals-Kontakte hervorrufen, haben vergleichsweise starke Kraftkonstanten, nähern sich aber bereits dem $\text{ICOBI} \approx 0$ für fünf Zentren an. Im Gegensatz dazu weisen alle Mehrzentrenwechselwirkungen, die ein kettenabschließendes Te-Atom einschließen, sehr kleine Kraftkonstanten und ICOBI auf.

Manche Fragen bleiben offen, beispielsweise was das Auftreten von relativ schwachen Fünfzentrenwechselwirkungen mit einem positiven ICOBI -Wert (RP 7) betrifft, die noch zu beantworten sind. Selbst eine einfache chemische Interpretation eines solchen Fünfzentrenindex ist eine echte Herausforderung, da – soweit wir wissen – noch nie eine analoge Untersuchung eines solchen Zustandes durchgeführt wurde. Im Falle dreier Zentren würden positive Werte auf eine elektronenarme Mehrzentrenbindung hindeuten, aber in den hier untersuchten, ausgesprochen elektronenreichen Systemen ist dies keine sinnvolle Interpretation. Dies wird auch durch ihre pFC -Werte bestätigt, die kontinuierlich absinken und bei der größten positiven ICOBI -Verbindung am niedrigsten ausfallen; erneut handelt es sich um die elektronenreichste Verbindung Sb_2Te_3 . Wir halten ebenso fest, daß einige Fünfzentrenwechselwirkungen ihr negatives ICOBI -Vorzeichen beibehalten, wobei GeTe und seine $\text{Ge}^{\text{TeGeTe}}\text{Ge}$ -Wechselwirkung (RP 8) tatsächlich Kraftkonstanten erreichen, die mit Vierzentrenwechselwirkungen im GST-System vergleichbar sind. Die Reichweite der Mehrzentrenwechselwirkung darf vernunftgemäß als Indikator für das Ausmaß der elektronischen Delokalisierung zwischen den Zentren interpretiert werden.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines maßgeschneiderten theoretischen Werkzeugkastens bestehend aus Kristallorbitalbindungsindex und Fragmentkristallorbitalanalyse wurde eine orbitalbasierte Untersuchung der chemischen Bindungen im pseudobinären GST-System durchgeführt. In voller Übereinstimmung mit langreichweitigen projizierten Kraftkonstanten gibt es eindeutige Nachweise für elektronenreiche Mehrzentrenbindungen innerhalb dieser Verbindungsklasse. Unseres Wissens wurden solche Mehrzentrenwechselwirkungen, die über elektronenreiche (formale) Kationen vermittelt werden, noch nie zuvor für periodische Festkörper untersucht, zumindest nicht orbitalweise, und zwar aus dem einfachen Grund, daß die oben genannten Werkzeuge bisher nicht verfügbar waren.

Beide Deskriptoren, die für die elektronische Struktur (COBI), als auch die für die phononische Struktur (pFC), untermauern die Existenz von Mehrzentrenbindungen, die in erster Linie über elektronenreiche Zwischenatome wie Ge oder Sb, in geringerem Maße auch über weitere Atome und sogar über van-der-Waals-ähnliche Lücken hinaus erfolgen. Damit entpuppen sich die Materialeigenschaften, die normalerweise mit der metavalenten Bindung assoziiert werden, als eine natürliche Folge von Mehrzentrenbindungen, ähnlich wie im molekularen Fall, aber dennoch anders aufgrund der durchgängigen Verknüpfung in periodischen Festkörpern. Nicht nur führt eine hohe Delokalisierung über viele Zentren hinweg zur erhöhten Leitfähigkeit, auch die weitreichenden Kräfte zwischen den Atomen, die als Folge der Mehrzentrenbindung gewissermaßen “verkleben”, erklären zwanglos die hohe Wahrscheinlichkeit beobachteter Mehrfachemissionen bei der Atomsondentomographie. Wie bereits angedeutet, sind die strukturellen Lücken zwischen den Schichten wegen konstruktiver Atomorbitalmehrzentrenüberlappung kleiner als für van-der-Waals-Lücken erwartet. Prinzipiell sollte sich eine solche brückenübergreifende Bindung in einer ungewöhnlich hohen Elektronendichte innerhalb der Lücke widerspiegeln, die entweder theoretisch mit Hilfe einer QTAIM^[24]-Analyse oder experimentell anhand hochauflösender Elektronendichtemessungen untersucht werden kann.

Angeichts der gründlichen phänomenologischen Beschreibung metavalenter Materialien überrascht es nicht, daß der hier vorgestellte Mehrzentrenbindungsmechanismus auch den Bindungstyp trefflich charakterisiert, der sowohl mit der metallischen, als auch mit der herkömmlichen kovalenten (Zweizentren-) Bindung verwandt ist und neben dem delokalisierten zugleich einen gerichteten Charakter aufweist. Tatsächlich wurde eine ähnliche Klassifizierung molekularer elektronenreicher Mehrzentrenbindungen, die zwischen Kovalenz und Metallizität vermittelt, auch im Rahmen einer NBO-Analyse für Modelle von Be–Li-Clustern vorgeschlagen.^[45] Während die kovalente Bindung aus interferierenden Wellenfunktionen resultiert, würde eine solche Definition strenggenommen auch die metallische Bindung einschließen, mit einem entscheidenden Unterschied: obwohl die metallische Bindung wie ein Spezialfall der Kovalenz aussieht, geht sie doch auf eine zu geringe

Zahl an Elektronen zurück, die über eine Unmenge an Atomen verteilt bzw. vollständig über den Kristall delokalisiert sind und daher auch die charakteristischen Metalleigenschaften hervorrufen.^[46] Interessanterweise ergeben die gleichfalls interferierenden Wellenfunktionen mit zu vielen Elektronen, wie sie in dieser Arbeit diskutiert werden, die oben erwähnten besonderen PCM-Eigenschaften. Das heißt also, daß die elektronenreiche Mehrzentrenbindung – genau wie die elektronenarme metallische Bindung – als ein Spezialfall der Kovalenz verstanden werden darf. Gestützt auf die Menge an theoretischen und auch experimentellen Daten folgern wir, daß die Mehrzentrenbindung gut mit dem eigenschaftsbasierten Konzept der metavalenten Bindung übereinstimmt, und wir schlagen die Mehrzentrenbindung als den tatsächlichen quantenchemischen Ursprung der Metavalenz vor.

Ausblickend vermuten wir, daß die strategische Kombination von Wellenfunktions- und Gitterdynamikanalyse auch neues Licht auf die chemische Bindung in anderen Materialien werfen dürfte. Zum Beispiel zeigen unsere vorläufigen Untersuchungen an polyanionischen Verbindungen, regulären Zintl-Phasen und auch funktionellen Oxiden wie hochtemperatursupraleitenden Cupraten ein unerwartetes bzw. geradezu erstaunliches Verhalten.

Danksagung

Alle Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 917 “Nanoswitches”. Außerdem danken wir der Jülich-Aachen Research Alliance (JARA) sowie dem IT-Zentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit im Rahmen des Projekts jara0033. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, daß keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Mehrzentrenbindung · Metavalente Bindung · Phasenwechselmaterialien · Wellenfunktionsanalyse

- [1] a) M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 824–832; b) S. Raoux, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, 39, 25–48; c) M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3158–3173; d) C. Koch, G. Schienke, M. Paulsen, D. Meyer, M. Wimmer, H. Volker, M. Wuttig, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 9320–9327.

- [2] a) S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1450–1453; b) S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 240–267; c) S. Raoux, F. Xiong, M. Wuttig, E. Pop, *MRS Bull.* **2014**, 39, 703–710; d) V. L. Deringer, R. Dronskowski, M. Wuttig, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 6343–6359.
- [3] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [4] E. Mooser, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 1015–1022.
- [5] B. J. Kooi, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1908302.
- [6] a) M. Wuttig, V. L. Deringer, X. Gonze, C. Bichara, J.-Y. Raty, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1803777; b) Y. Cheng, S. Wahl, M. Wuttig, *Phys. Status Solidi RRL* **2021**, 15, 2000482.
- [7] Der sogenannte Grüneisenparameter beschreibt die Abhängigkeit der Phononenfrequenzen vom Volumen und ist daher ein Maß für die Anharmonizität der Gitterschwingungen: E. Grüneisen, *Ann. Phys.* **1912**, 344, 257–306.
- [8] M. Zhu, O. Cojocaru-Mirédin, A. M. Mio, J. Keutgen, M. Küpers, Y. Yu, J.-Y. Cho, R. Dronskowski, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1706735.
- [9] M. Küpers, R. P. Stoffel, B. Bong, M. G. Herrmann, Z. Li, A. Meledin, J. Mayer, K. Friesse, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch. B* **2020**, 75, 41–50.
- [10] J.-Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V. L. Deringer, C. Gatti, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1806280.
- [11] J. Hempelmann, P. C. Müller, P. M. Konze, R. P. Stoffel, S. Steinberg, R. Dronskowski, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100163.
- [12] P. M. Konze, Dissertation, RWTH Aachen University (Aachen), 2019.
- [13] a) T. H. Lee, S. R. Elliott, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2000340; b) T. H. Lee, S. R. Elliott, *Phys. Status Solidi RRL* **2021**, 15, 2000516.
- [14] a) G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2408–2448; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2500–2544; b) A. Ienco, R. Hoffmann, G. Papoian, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2317–2325; c) G. Papoian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6600–6608.
- [15] Für projizierte Kraftkonstanten wird der Kraftkonstantentensor aus Phononensimulationen entlang individueller interatomarer Vektoren projiziert. Das Ergebnis ist ein einzelner Skalar, der die Steifigkeit einer paarweisen Wechselwirkung beschreibt: V. L. Deringer, R. P. Stoffel, M. Wuttig, R. Dronskowski, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 5255–5262.
- [16] P. C. Müller, C. Ertural, J. Hempelmann, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 7959–7970.
- [17] a) W. V. Glassey, G. A. Papoian, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 893–910; b) W. V. Glassey, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3245–3260.
- [18] T. Ohta, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2001**, 3, 609–626.
- [19] S. A. Semiletov, *Kristallografiya* **1956**, 1, 403–406.
- [20] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, M. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 161919.
- [21] K. Schubert, H. Fricke, *Z. Naturforsch. A* **1951**, 6, 781–782.
- [22] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, 44, 455–472.
- [23] a) F. Hund, *Z. Phys.* **1926**, 36, 657–674; b) J. P. Lowe, K. A. Peterson, *Quantum Chemistry*, 3rd ed., Elsevier, Academic Press, Burlington, MA, **2006**.
- [24] Nach der Ausbildung des H₂-Moleküls kann eine Elektronendichteaufteilung ebenfalls nützliche Informationen über die chemische Bindung ergeben: R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [25] W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, 153, 373–378.
- [26] a) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1327–1331; b) R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 671–675; c) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 446–448.
- [27] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3509–3517.

- [28] M. L. Munzarová, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4787–4795.
- [29] a) M. Giambiagi, M. S. de Giambiagi, K. C. Mundim, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 423–427; b) A. Sannigrahi, T. Kar, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 569–572.
- [30] a) K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096; b) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
- [31] a) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2557–2567; b) S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035; c) R. Nelson, C. Ertural, J. George, V. L. Deringer, G. Hautier, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1931–1940.
- [32] a) P. C. Müller, Masterarbeit, RWTH Aachen University (Aachen), 2019; b) P. M. Konze, Private Mitteilung.
- [33] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50; c) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; d) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [34] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [35] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov, J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155107.
- [36] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [37] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [38] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223–16233.
- [39] C. Ertural, S. Steinberg, R. Dronskowski, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29821–29830.
- [40] R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson, C.-C. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7644–7650.
- [41] a) E. J. Skoug, D. T. Morelli, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 235901; b) M. D. Nielsen, V. Ozolins, J. P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 570–578; c) S. Lee, K. Esfarjani, T. Luo, J. Zhou, Z. Tian, G. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3525; d) Y. Yu, M. Cagnoni, O. Cojocaru-Mirédin, M. Wuttig, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1904862; e) J.-Y. Raty, C. Gatti, C.-F. Schön, M. Wuttig, *Phys. Status Solidi RRL* **2021**, *15*, 2000534.
- [42] A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* **2015**, *108*, 1–5.
- [43] L. Zhao, M. Zhi, G. Frenking, *Int. J. Quantum Chem.* **2021**, e26773.
- [44] A.-K. U. Michel, M. Wuttig, T. Taubner, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700261.
- [45] C. Landis, F. Weinhold, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5154–5166.
- [46] a) W. P. Anderson, J. K. Burdett, P. T. Czech, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8808–8809; b) L. C. Allen, J. K. Burdett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2003; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2157.

Manuskript erhalten: 19. November 2021
Akzeptierte Fassung online: 10. Januar 2022
Endgültige Fassung online: 2. Februar 2022