

# Transmissionsoptimierte Einkristallstrukturbestimmung und elektronische Struktur von Bi<sub>3</sub>Ni

Transmission-Optimized Single-Crystal Structure Determination and Electronic Structure of Bi<sub>3</sub>Ni

Michael Ruck<sup>a</sup> und Tilo Söhnel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Auckland, Private Bag 92019, Auckland, New Zealand

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Ruck. Fax: (+49) 351-463-37287.

E-mail: Michael.Ruck@tu-dresden.de

Z. Naturforsch. **61b**, 785 – 791 (2006); eingegangen am 8. Februar 2006

*Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet*

Crystals of Bi<sub>3</sub>Ni were synthesized using iodine as mineralizer. X-ray diffraction on a single-crystal including transmission-optimized measurement and optimized absorption correction ( $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1302 \text{ cm}^{-1}$ ) results in a structure model (*Pnma*;  $a = 887.96(7)$ ,  $b = 409.97(3)$ ,  $c = 1147.8(1)$  pm) with significant deviations in interatomic distances compared with previous data from X-ray and neutron investigations. From quantum chemical calculations and from the structural chemistry of the subhalides related to Bi<sub>3</sub>Ni the chemical structure of the intermetallic compound can be derived. In the crystal structure the Ni atoms have a capped trigonal prismatic coordination of Bi atoms with strong bonds Ni–Bi and Ni–Ni. The prisms constitute rods  $\infty^1[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$  by sharing the non-capped square faces. The bonding between the intermetallic rods is clearly weaker than inside them, leading to a preservation of this structural fragment in the subhalides of Bi<sub>3</sub>Ni. In accordance with the low temperature superconductivity of the compound, its electronic band structure shows steep and flat bands at the Fermi level. DFT and ELF calculations reveal a separation of delocalized conduction electrons inside the prism rods and largely localized valence electrons between them.

**Key words:** Intermetallics, Ultra-High Absorption, Crystal Structure, Bonding, Electronic Localisation

## Einleitung

Ein grundlegendes Problem der Chemie intermetallischer Phasen ist die weitgehende Unkenntnis über die Art und die Stärke der chemischen Bindung in ihnen. So erfolgen die Beschreibung und die graphische Darstellung ihrer Kristallstrukturen oft nur als ungegliederte Anordnung von Atomen, wie zum Beispiel im Atlas zu Pearson's Handbook of Intermetallic Phases [1], oder anhand rein topologischer Aspekte, die in der Regel auf (Koordinations-)Polyedern oder Netzwerken beruhen [2, 3] und deren chemische Signifikanz nicht selten fragwürdig ist. Dieser Mangel hat erhebliche Konsequenzen: Die Majorität der intermetallischen Verbindungen, vielleicht mit Ausnahme der Zintl-Phasen, ist ihrem Wesen nach mit dem klassischen (molekül-)chemischen Instrumentarium nicht zu erfassen. Daher fehlen allgemein nutzbare Ansätze, eine weiterführende Chemie zu betreiben, die sich vorgeprägter Strukturfragmente aus interme-

tallischen Verbindungen bedient und diese verfügbar macht, sei es zur chemischen Modifikation oder aber zu deren Reorganisation in neuen Festkörpern und an Oberflächen.

Im Zuge unserer Arbeiten über ternäre Bismutsubhalogenide [4] stießen wir auf eine Reihe von Substanzen [5–7], die mit einiger Berechtigung als Subhalogenide der intermetallischen Verbindung Bi<sub>3</sub>Ni [8–10] bezeichnet werden können, da in ihnen eben jene in sich chemisch stark gebundenen Strukturfragmente auftreten, welche auch die intermetallische Verbindung selbst prägen.

Zur Kristallstruktur von Bi<sub>3</sub>Ni liegen zwei Literaturangaben vor, die auf mit CuK-Strahlung angefertigten Drehkristallaufnahmen [11] bzw. auf Neutronenbeugung am Pulver [12] beruhen. Trotz des in beiden Fällen gleichen Strukturprinzips und nicht zu verschiedener Gitterparameter unterscheiden sich die daraus hervorgehenden interatomaren Abstände unerwartet stark. Die bedeutendsten Differenzen betreffen die Abstände

Ni–Ni mit 253 pm nach [11] bzw. 270 pm nach [12] und Ni–Bi(3)\* mit 283 bzw. 264 pm.

Da zuverlässige Strukturdaten unerlässlich sind, um die Beziehung zu den Subhalogeniden quantitativ analysieren zu können, wurden Einkristalle von Bi<sub>3</sub>Ni hergestellt, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Auf der Basis der so gewonnenen Daten erfolgten quantenchemische Rechnungen auf Dichtefunktional-Niveau, die detaillierte Auskunft über die Stärke interatomarer Wechselwirkungen geben und insgesamt zur Entwicklung einer Vorstellung über die chemische Organisation der Kristallstruktur im Sinne von Strukturfragmenten führen sollten.

## Experimenteller Teil

### Präparation von Bi<sub>3</sub>Ni

Bi<sub>3</sub>Ni kann durch thermische Umsetzung der Elemente (Bismut, > 99,99 %, Fluka; Nickel, 99,99 %, Aldrich) in evakuierten Quarzglasampullen erhalten werden. Der eintägigen Vorreaktion bei etwa 1270 K schließt sich eine zwei- bis dreiwöchige Temperung etwa 20 K unterhalb der Temperatur des Peritektikums von Bi<sub>3</sub>Ni bei 740 K [13, 14] an. Durch Zusatz von ca. 15 mol-% Iod (> 99,5 %, Merck; zweifach sublimiert [15]), das als Mineralisator wirkt, und Lagerung der Ampulle in einem steilen Temperaturgradienten von 710 K (Eduktseite) nach 440 K (teilweise Kondensation von BiI und BiI<sub>3</sub>) wird die Ausbildung von nadelförmigen Bi<sub>3</sub>Ni-Einkristallen auf dem metallischen Regulus erreicht. Zugleich entstehen unter diesen Bedingungen auch Kristallnadeln der ternären Subiodide Bi<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub>I<sub>3</sub> [5] und Bi<sub>12,86</sub>Ni<sub>4</sub>I<sub>6</sub> [6].

### Röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur

Buerger-Präzessionsaufnahmen an Einkristallen von Bi<sub>3</sub>Ni bestätigen die literaturbekannte, orthorhombische Zelle und die Raumgruppe *Pnma*. Aus Guinier-Aufnahmen (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung, interner Si-Standard, 37 Reflexe, [16]) wurden die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur ermittelt (Tab. 1).

Durch den hohen Schweratomanteil hat Bi<sub>3</sub>Ni ein extrem hohes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung; der lineare Absorptionskoeffizient für Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung beträgt  $\mu = 1302 \text{ cm}^{-1}$ . Zum Vergleich: das Blei eines Primärstrahlfängers hat den nur unwesentlich größeren Absorptionskoeffizienten  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1382 \text{ cm}^{-1}$ . Infolgedessen durchdringt selbst im Idealfall der senkrechten Durchstrahlung des verwendeten, lediglich 8  $\mu\text{m}$  dicken Kristalls nur gut ein

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für Bi<sub>3</sub>Ni bei 293(2) K.

Summenformel	Bi <sub>3</sub> Ni
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 887,96(7)$ , $b = 409,97(3)$ , $c = 1147,8(1) \text{ pm}$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Molvolumen	$V_m = 62,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Berechnete Dichte	$\rho = 10,90 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallabmessungen	$0,12 \times 0,10 \times 0,008 \text{ mm}^3$
Messanordnung	Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens/Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , $-10 \leq h \leq 10$ , $-4 \leq k \leq 4$ , $-13 \leq l \leq 13$
Messmodus	$\omega$ -Abtastung; $\psi$ -Winkel maximaler Transmission [17]
Korrekturen	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor
Absorptionskorrektur	analytisch [18], Kristallbeschreibung an 6 $\psi$ -abgetasteten Reflexen optimiert [19]
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1302 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren	0,41 bis 0,12
Reflexanzahl	2926 gemessen; 423 unabhängig
Gütwerte der Mittelung	$R(\text{int}) = 0,079$ ; $R(\sigma) = 0,051$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; Basis: $F_o^2$ -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren [20]
Parameteranzahl	26
Restelektronendichte	+1,9 bis -1,9 e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Gütwerte der Verfeinerung	$R1(292 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0,035$ $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,027$

Drittel der Strahlung die Probe. Soll die nächst dickere Dimension des Kristalls von 0,1 mm durchstrahlt werden, so reduziert sich die Transmission auf  $2 \cdot 10^{-6}$ , also praktisch auf null.

Um angesichts dieser Absorptionsverhältnisse noch einen auswertbaren Datensatz zu erhalten, erfolgte die Messung auf einem Vierkreisdiffraktometer unter Transmissionsoptimierung (Tab. 1). Bei diesem Verfahren wird jeder Reflex unter dem individuell vorberechneten  $\psi$ -Winkel gemessen, für den die Transmission maximal ist [17]. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist das gegenüber konventionellen Messungen erheblich günstigere Signal-Rausch-Verhältnis. Das Verhältnis  $I/\sigma(I)$  kann nach der Messung nicht mehr positiv verändert werden, da jegliche Absorptionskorrektur nur eine relative Skalierung der gemessenen Reflexintensitäten bewirkt.

Ein weiterer Aspekt ist, dass bei hohen Absorptionskoeffizienten selbst numerische Absorptionskorrekturen stark

\*Die Nummerierung der Atome wurde vereinheitlicht; Bi(3) ist das überdachende Atom des [NiBi<sub>7</sub>]-Prismas.

Tab. 2. Orts- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Bi<sub>3</sub>Ni bei 293(2) K. Alle Atome besetzen Wyckoff-Positionen 4c mit  $y = 1/4$  und  $U_{12} = U_{23} = 0$ . Die Koeffizienten  $U_{ij}$  (in pm<sup>2</sup>) beziehen sich auf den Tensor des anisotropen Auslenkungsparameters der Form  $\exp\{-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k lb^*c^*]\}$ . Die  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ . Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an.

Atom	$x$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$	$U_{eq}$
Bi(1)	0,4114(1)	0,17901(6)	277(5)	173(4)	145(4)	45(4)	198(2)
Bi(2)	0,2981(1)	0,88968(8)	224(6)	179(4)	191(5)	-43(4)	198(2)
Bi(3)	0,3820(1)	0,59301(7)	221(8)	510(6)	266(6)	-57(4)	332(3)
Ni	0,0897(3)	0,5193(2)	177(13)	188(11)	150(12)	20(12)	172(5)

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) für Bi<sub>3</sub>Ni. Abstände zwischen Prismensträngen sind mit einem Stern markiert. Operationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (i)  $1/2 - x, -y, z - 1/2$ ; (ii)  $1/2 - x, 1 - y, z - 1/2$ ; (iii)  $1 - x, -y, 1 - z$ ; (iv)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (v)  $1/2 - x, -y, z + 1/2$ ; (vi)  $1/2 - x, 1 - y, z + 1/2$ ; (vii)  $x + 1/2, y, 1/2 - z$ ; (viii)  $x, y, z - 1$ ; (ix)  $x + 1/2, y, 3/2 - z$ ; (x)  $x, y, z + 1$ ; (xi)  $-x, -y, 1 - z$ ; (xii)  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; (xiii)  $x - 1/2, y, 1/2 - z$ ; (xiv)  $x - 1/2, y, 3/2 - z$ ; (xv)  $x, y - 1, z$ ; (xvi)  $x, y + 1, z$ .

Bi(1)	- Ni <sup>i,iii</sup>	275,0(2)	Bi(3)	- Ni	273,0(3)
	- Ni <sup>vii</sup>	277,3(3)		- Bi(1 <sup>v,vi</sup> )	345,8(1)
	- Bi(2 <sup>iii,iv</sup> )	338,8(1)		- Bi(2)	348,6(1)*
	- Bi(3 <sup>ii</sup> )	345,8(1)		- Bi(2 <sup>i,ii</sup> )	349,3(1)
	- Bi(2 <sup>viii</sup> )	347,0(1)		- Bi(3 <sup>iii,iv</sup> )	362,7(2)*
	- Bi(2 <sup>ii</sup> )	367,5(1)*		- Bi(2 <sup>ix</sup> )	370,0(1)*
	- Bi(3 <sup>iii,iv</sup> )	379,7(1)*		- Bi(1 <sup>iii,iv</sup> )	379,7(1)*
	- Bi(1 <sup>xv,xvi</sup> )	409,93(3)		- Bi(3 <sup>xv,xvi</sup> )	409,93(3)
Bi(2)	- Ni <sup>v,vi</sup>	272,2(2)	Ni	- Ni <sup>xi,xii</sup>	263,4(4)
	- Ni <sup>ix</sup>	279,3(3)		- Bi(2 <sup>i,ii</sup> )	272,2(2)
	- Bi(1 <sup>iii,iv</sup> )	338,8(1)		- Bi(3)	273,0(3)
	- Bi(1 <sup>x</sup> )	347,0(1)		- Bi(1 <sup>v,vi</sup> )	275,0(2)
	- Bi(3)	348,6(1)*		- Bi(1 <sup>xiii</sup> )	277,3(3)
	- Bi(3 <sup>v,vi</sup> )	349,3(1)		- Bi(2 <sup>xiv</sup> )	279,3(3)
	- Bi(1 <sup>v,vi</sup> )	367,5(1)			
	- Bi(3 <sup>xiv</sup> )	370,0(1)*			
	- Bi(2 <sup>xv,xvi</sup> )	409,93(3)			

fehlerbehaftet sind, da die Kristallgestalt auf dem Diffraktometer nicht mit der notwendigen Genauigkeit im Bereich von Mikrometern bestimmt werden kann. So wirkt sich im vorliegenden Fall ein kaum zu vermeidender Fehler von 0,005 mm bei der Bestimmung des Strahlwegs durch die Probe als Faktor 2 in der korrigierten Reflexintensität aus. Für die analytische Absorptionskorrektur [18] wurde daher die am Mikroskop ermittelte Kristallbeschreibung anhand von sechs  $\psi$ -abgetasteten Reflexen rechnerisch optimiert [19].

Auf der Basis dieses Datensatzes konvergierte die Strukturverfeinerung [20] in der Raumgruppe  $Pnma$  unter Einbindung anisotroper Auslenkungsparameter schnell mit einem abschließenden Gütewert von  $wR2(\text{alle } F_o^2) = 0,027$ . Da das Atom Bi(3) größere Auslenkungen von der Schwerpunktlage zeigt als die anderen Atome in der Struktur (vor allem  $U_{22}$ ), wurden probeweise Verfeinerungen in der Raumgruppe  $Pn2_1a$  durchgeführt. Der Wegfall der Spiegelebene

senkrecht zu [010] und damit der Lagesymmetrie  $.m.$  für alle Atome führt jedoch zu keiner wesentlichen Änderung der Atomparameter. Ebenso erbrachten Verfeinerungen unter Einbindung von Tensoren dritter und vierter Stufe (anharmonisches Schwingungsverhalten) [21] nur marginale Verbesserungen der Gütewerte, so dass die konventionelle Beschreibung mit Tensoren zweiter Stufe (harmonische Näherung) beibehalten wurde. Die so erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tab. 3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-391336 angefordert werden.

#### Quantenchemische Rechnungen

Für die quantenchemische Berechnung der DOS (density of states), der COHP (crystal orbital Hamilton population) [22] und der ELF (electron localisation function) [23] wurde das Programmpaket TB-LMTO-ASA [24] mit dem Dichtefunktional LDA nach Barth und Hedin [25] benutzt. Um eine zu große Überlappung zwischen den Atomen innerhalb der ASA-Näherung (atomic sphere approximation) zu vermeiden, wurden neun leere Sphären in die Elementarzelle automatisch eingefügt [26]. Als Basissätze dienten Orbitale vom Muffin-tin-Typ (Bi: 6s, 6p; Ni: 3d, 4s, 4p). Die inneren Elektronen wurden als „soft core“ behandelt, während die höheren unbesetzten Orbitale mittels „downfolding“-Technik [27] einbezogen wurden. Die Integration der Zustandsdichte (DOS) wurde nach der Tetraedermethode [28] mit 2025 k-Punkten in der Brillouin-Zone durchgeführt.

Die Berechnung der Bandstruktur erfolgte mit dem Programm WIEN97 [29] unter Benutzung der LAPW (linearized augmented plane wave) Methode und dem GGA-Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof [30]. Alle Valenzzustände wurden mittels skalar-relativistischer Wellenfunktionen ohne Spin-Bahn-Kopplung beschrieben. Als Muffin-tin-Radien wurden 2.6 au für Bi und 2.4 au für Ni gewählt, sowie RKMAX und GMAX mit  $8 \text{ au}^{-1}$  bzw.  $14 \text{ au}^{-1}$ . Die Integration innerhalb der Brillouin-Zone erfolgte mit 220 unabhängigen k-Punkten.

## Ergebnisse und Diskussion

In der intermetallischen Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  sind die Ni-Atome durch je sieben Bi-Atome in Form eines einfach überkappten, trigonalen Prismas koordiniert. Die  $[\text{NiBi}_7]$ -Prismen sind über die Rechteckflächen zu linearen Strängen  $\infty[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$  kondensiert (Abb. 1). Als Folge der Prismenkondensation bilden die Ni-Atome eine Zickzackkette mit vergleichsweise kurzen Ni–Ni-Abständen von 263,4(4) pm. Dieser Wert liegt etwa in der Mitte des sehr breiten Intervalls, das die beiden früheren Strukturbestimmungen mittels Röntgen- (253 pm nach [11]) bzw. Neutronenbeugung (270 pm nach [12]) aufspannen. Eine erhebliche Differenz findet sich auch für den Abstand Ni–Bi(3) mit 283 pm nach [11], 264 pm nach [12] und 273,0(3) pm in der aktuellen Untersuchung. Trotz dieser bemerkenswerten Unterschiede in den interatomaren Abständen liegen die am Einkristall bestimmten Atomkoordinaten noch im Vertrauensbereich von  $\pm 3\sigma$  der Parameter aus der Strukturbestimmung mittels Neutronenpulverdiffraktometrie [12].

Aus der begründeten Annahme, dass zwischen den Bi- und Ni-Atomen eine signifikante chemische Bin-

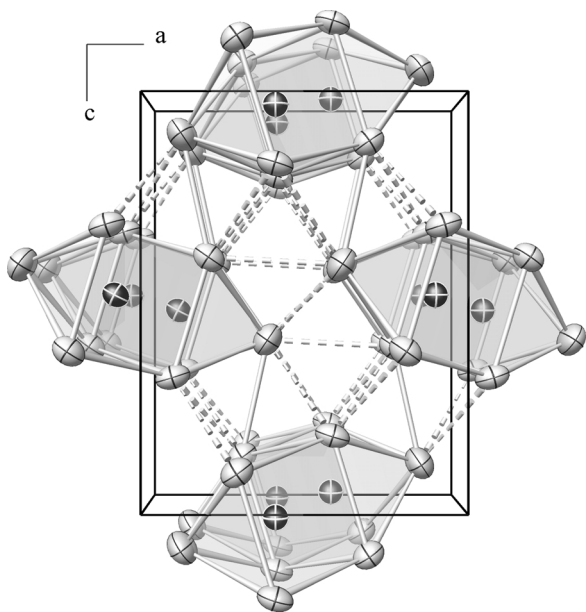


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  parallel  $[010]$ . Durchgängige Stäbe repräsentieren Bi–Bi-Abstände bis 350 pm, unterbrochene Stäbe Abstände bis 390 pm. Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % besitzt.

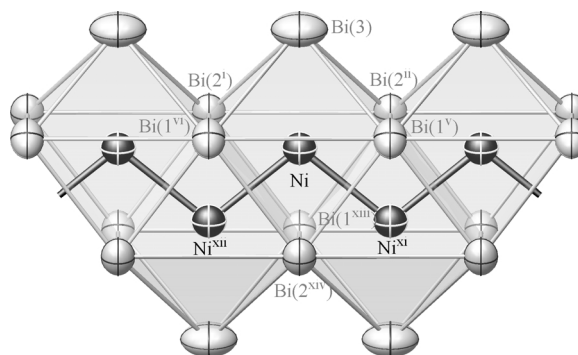


Abb. 2.  $\frac{1}{1}[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$ -Prismenstrang in  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ . Die Ellipsoide umhüllen den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95 % besitzt. Symmetriecodes vgl. Tab. 3.

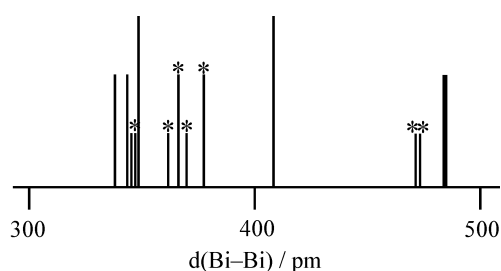


Abb. 3. Histogramm der Bi–Bi-Abstände bis 500 pm (vgl. Tab. 3). Abstände zwischen Prismensträngen sind mit einem Stern markiert.

dung besteht und somit den  $[\text{NiBi}_7]$ -Prismen als chemischen Entitäten Bedeutung zukommt, resultiert die (bereits früher gewählte) Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  als Stabpackung von Prismensträngen parallel zur Richtung  $[010]$  (Abb. 2). Anhand topologischer Aspekte wie den interatomaren Abständen lässt sich diese strenge Gliederung allerdings anfechten. Wie das Histogramm der Bi–Bi-Abstände (Abb. 3) vor Augen führt, sind Intra- und Interstrangabstände keineswegs klar separiert. Nimmt man 400 pm als Grenzwert für eine nennenswerte bindende Wechselwirkung zwischen Bi-Atomen, so scheinen die Stränge intensiv untereinander verknüpft.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen helfen in der Beurteilung der Abstände hinsichtlich ihrer Bedeutung für die chemische Bindung weiter. Wie aus der Populationsanalyse (COHP in Abb. 4) hervorgeht, dominieren Bindungen Ni–Bi und Ni–Ni, während die zahlreichen Wechselwirkungen zwischen Bi-Atomen in Summe deutlich schwächer bindend sind. Entgegen früheren Aussagen [5], die auf Extended-Hückel-Rechnungen basierten, sind die kur-

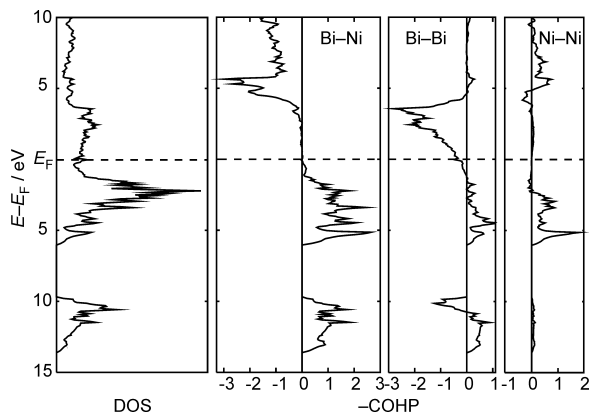


Abb. 4. Gesamtzustandsdichte (density of states, DOS) für Bi<sub>3</sub>Ni und Überlappungspopulationen (crystal orbital Hamilton population, COHP) für interatomare Abstände bis 410 pm.

zen Ni–Ni-Abstände also nicht nur eine Folge der Flächenverknüpfung der [NiBi<sub>7</sub>]-Polyeder. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen sollte bei der Darstellung der Prismenstränge mehr Gewicht auf die heteronuklearen Bindungen gelegt werden.

Nach Literaturangaben [31] ist Bi<sub>3</sub>Ni bei Raumtemperatur ein metallischer Leiter mit mäßiger und deutlich anisotroper elektrischer Leitfähigkeit, die starken Phononeneinflüssen unterliegt. In der berechneten Zustandsdichte (DOS; Abb. 4) liegt das Fermi-Niveau erwartungsgemäß in einem Bereich kontinuierlicher und mittel hoher Zustandsdichte. In der elektronischen Bandstruktur (Abb. 5) finden sich Bänder, die das Fermi-Niveau mit einem steilen Gradienten schneiden, und zwar insbesondere für Wellenvektoren, die eine Komponente in *b*\*-Richtung besitzen ( $\Gamma$ –Y; Z–T; X–S; R–U). Die Leitungselektronen sind demnach besonders entlang der  $\infty$ [NiBi<sub>1/1</sub>Bi<sub>6/3</sub>]-Stränge leicht beweglich.

Daneben existieren nahe dem Fermi-Niveau auch Bänder geringer Dispersion, die auf starke elektronische Lokalisierung hindeuten, also auf kovalente Bindungen oder freie Elektronenpaare. Bi<sub>3</sub>Ni geht bei tiefer Temperatur (unterhalb 10 K [32, 33]) in den supraleitenden Zustand über. Damit bestätigt sich erneut das „Szenario flacher und steiler Bänder“ [34, 35], welches als charakteristisches Merkmal eines Supraleiters in der elektronischen Bandstruktur diskutiert wird.

Die flachen Bänder nahe dem Fermi-Niveau sind vorwiegend durch die *p*-Zustände der Bi-Atome geprägt, während die steilen Bänder auch erhebliche Beiträge von den *d*-Orbitalen der Ni-Atome aufweisen.

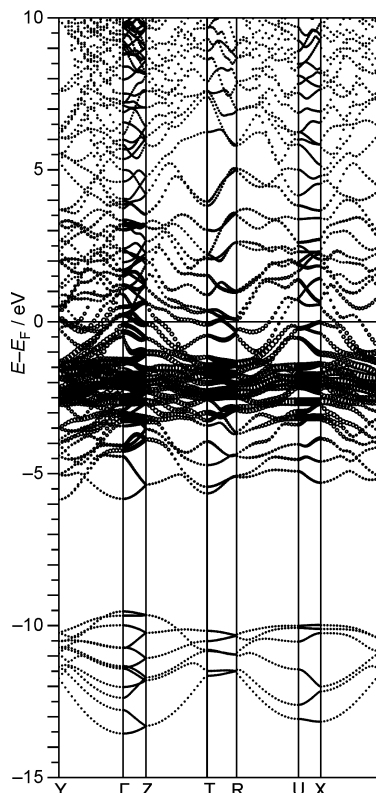


Abb. 5. Bandstruktur für Bi<sub>3</sub>Ni (spezielle Punkte:  $\Gamma$ : 0 0 0; X: 1/2 0 0; Y: 0 1/2 0; Z: 0 0 1/2; R: 1/2 1/2 1/2; S: 1/2 0 0; T: 0 1/2 1/2; U: 1/2 0 1/2); „fat band“ Darstellung für Ni 3d-Orbitale.

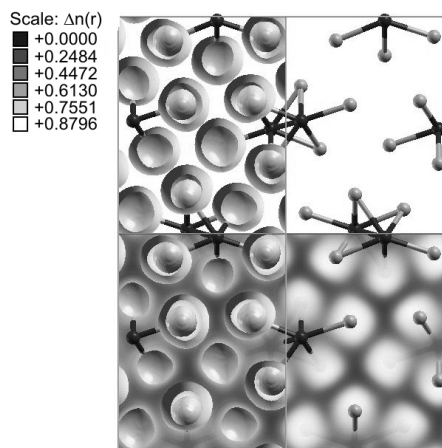


Abb. 6. Schnitt bei  $y = 0,5$  durch die ELF-Isofläche ( $\eta^{iso} = 0,6$ ) links und die Valenzelektronendichte rechts.

Die elektronische Leitfähigkeit scheint demnach vor allem auf das Innere der Prismenstränge konzentriert. Dies zeigt auch die berechnete Elektronenlokalisierung.

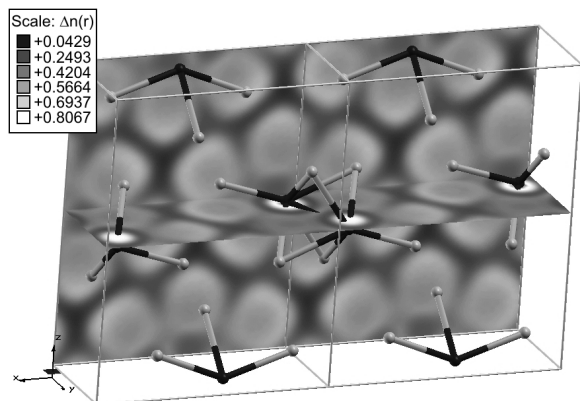


Abb. 7. Schnitte durch die Elektronenlokalisierungsfunktion für  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ .

rungsfunktion deutlich (Abb. 6 und 7): Die ELF innerhalb und zwischen den Strängen nimmt Werte um 0,5 an, was einem homogenen Elektronengas entspricht. Dass die ELF zwischen den Ni-Atomen ebenfalls nicht hoch ist, sollte auf den  $d$ -Charakter der Valenzelektronen zurückzuführen sein. Hingegen dekorieren die freien Elektronenpaare der Bi-Atome, erkennbar als erhöhte Werte der ELF, die Außenseite der Stränge. Es liegt somit eine räumliche Separation von delokalisiert

ten Leitungselektronen innerhalb der Stränge und weitgehend lokalisierten Valenzelektronen zwischen den Strängen vor. Zu einer ganz ähnlichen Aussage kam man bei der Analyse der elektronischen Struktur der intermetallischen Verbindung  $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$  mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion [36].

Die Bildung von Subhalogeniden wie  $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$  [5],  $\text{Bi}_{12,86}\text{Ni}_4\text{Br}_6$  [6] und  $\text{Bi}_{6,90}\text{Ni}_2\text{Br}_5$  [7] wurde als Oxidation der intermetallischen Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  gedeutet [4]. Dass in den Strukturen der Subhalogenide die  $[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$ -Stränge erhalten bleiben, erklärt sich zwanglos aus der hier diskutierten Bindungssituation in  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ . Auch wird deutlich, dass durch Oxidation, also durch die chemisch induzierte energetische Absenkung des Fermi-Niveaus, vorwiegend Bi–Bi-antibindende Zustände entleert werden, was essentiell zur Stabilität der Subhalogenide beiträgt. Die Frage, ob eine Präorganisation von Strukturfragmenten in der Schmelze stattfindet, kann mangels entsprechender Untersuchungen nicht beantwortet werden. Es gibt jedoch Indizien, die genau dafür sprechen: So stellt die Temperatur des Peritektikums von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  eine kritische Größe bei der Synthese der Subhalogenide dar, die nur im thermischen Existenzbereich der intermetallischen Phase gelingt.

- [1] J. L. C. Daams, P. Villars, J. H. N. van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International, Ohio (1991).
- [2] W. B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley, New York (1972).
- [3] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Eds.), Crystal Structures of Intermetallic Compounds, Wiley, Chichester (2000).
- [4] M. Ruck, Angew. Chem. **113**, 1222 (2001); Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1182 (2001).
- [5] M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 243 (1997).
- [6] M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 453 (1999).
- [7] B. Wahl, Th. Doert, T. Söhnel, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 457 (2005).
- [8] G. Voss, Z. Anorg. Chem. **57**, 34 (1908).
- [9] G. Hägg, G. Funke, Z. Phys. Chem. B **6**, 272 (1929).
- [10] P. Feschotte, J. M. Rosset, J. Less-Common Met. **143**, 31 (1988).
- [11] V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. SS-SR **26**, 337 (1954).
- [12] H. Fjellvåg, S. Furuseth, J. Less-Common Met. **128**, 177 (1987).
- [13] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2. Edition., p. 323, McGraw-Hill, New York – Toronto – London (1958).
- [14] P. Nash, in T. B. Massalski (ed.): Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol. 1, p. 768, ASM International, Materials Park, Ohio (1990).
- [15] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, Bd. 1, S. 290, F. Enke, Stuttgart (1975).
- [16] K. Krogmann, GIVER, Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, Univ. Karlsruhe (1971).
- [17] W. Herrendorf, MESSOPT, Programm zur Berechnung der Messpositionen mit maximaler Transmission bei Einkristalluntersuchungen, und WEGOPT, Programm zur Fahrwegminimierung am Vierkreisdiffraktometer, Univ. Karlsruhe (1993).
- [18] N. W. Alcock, P. J. Marks, K.-G. Adams, ABSPSI, modifizierte Version des Programms von N. W. Alcock und P. J. Marks zur Absorptionskorrektur von Einkristalldaten, Univ. Karlsruhe (1995).
- [19] W. Herrendorf, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestaltbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter,  $\psi$ -abgetasteter Reflexe, Univ. Karlsruhe (1993).
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Göttingen (1997).
- [21] U. Zucker, E. Perenthaler, R. Bachmann, H. Schulz,

- PROMETHEUS, a Program for Sophisticated Structure Refinements, *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 358 (1983).
- [22] R. Dronskowski, P. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8619 (1993).
- [23] A. Savin, O. Jepsen, H. J. Flad, O. K. Andersen, H. W. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **104**, 187 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 185 (1992).
- [24] O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Anderson, TB-LMTO-ASA, Version 4.7; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (1994, last update 2004)
- [25] U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [26] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [27] O. Jepsen, O. K. Anderson, M. Snob, *Linearized Band-Structure Method in Electronic Band Structure and Its Applications*; *Lecture Notes in Physics*; Springer, Berlin (1987).
- [28] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien (1999).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [31] P. Nedellec, F. V. Creppy, L. Dumoulin, J. P. Burger, *Phys. Lett. A* **111**, 67 (1985).
- [32] B. Jayaram, S. N. Ekbote, A. V. Narlikar, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **36**, 1996 (1987).
- [33] Y. Fujimori, S.-I. Kan, B. Shinozaki, T. Kawaguti, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3017 (2000). S. Deng, A. Simon, J. Köhler, *J. Supercond.* **17**, 227 (2004).
- [34] S. Deng, J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem.* **118**, 613 (2006); *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 599 (2006).
- [35] Y. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **107**, 1318 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1204 (1995).