

## Supraleitung in $\text{MgB}_2$ bei 39 K – eine sensationelle und zugleich kuriose Entdeckung

Jürgen Köhler\*

Supraleitung wurde im Jahre 1911 durch Kammerlingh Onnes in Quecksilber, das mit flüssigem Helium auf 4 K gekühlt war, entdeckt. Mittlerweile hat man bei vielen metallischen Elementen und Verbindungen diese Materialeigenschaft nachweisen können, doch lagen die kritischen Temperaturen  $T_C$ , außer bei den in den letzten Jahren entdeckten keramischen Oxocuprat-Supraleitern, immer unterhalb von 30 K. So war es eine Sensation, als Jun Akimitsu im Januar dieses Jahres bekannt gab,<sup>[1]</sup> dass das metallische Magnesiumdiborid  $\text{MgB}_2$  bereits unterhalb der relativ moderaten Temperatur von 39 K supraleitend wird.<sup>[2]</sup> Das Interesse der Autoren galt eigentlich halbleitendem  $\text{CaB}_6$ , das bei geringer Dotierung mit Elektronen ferromagnetisch wird.<sup>[3]</sup> In diesem Borid sollte Calcium partiell durch das leichtere Homologe Magnesium ersetzt werden, und es lag nahe, dass seit 1953 bekannte  $\text{MgB}_2$ ,<sup>[4, 5]</sup> die borreichste Phase im System Mg/B, als Startmaterial einzusetzen. Dieses ist kommerziell erhältlich, kostet im Moment etwa einen € pro Gramm und ist ein gebräuchliches Reagens zur Herstellung von elementarem Bor, Boranen oder Übergangsmetallboriden.<sup>[6]</sup> Man kann sich das Erstaunen der Forscher vorstellen, als sie feststellten, dass eine Chemikalie, die in jedem Laborschrank stehen könnte, offensichtlich schon bei 39 K supraleitend wird (Abbildung 1).

Die Entdeckung erscheint besonders kurios, wenn man bedenkt, dass Generationen von Wissenschaftlern seit fast einem Jahrhundert größte Anstrengungen unternommen haben, neue Supraleiter mit höheren Sprungtemperaturen zu finden. Allen voran ist hier B. T. Matthias zu nennen, der in den sechziger und siebziger Jahren Tausende metallischer Oxide, Nitride, Carbide und auch zahlreiche Boride hergestellt, dotiert und auf Supraleitung getestet hat.<sup>[7]</sup> Trotzdem war bis Mitte der achtziger Jahre der  $T_C$ -Wert von 23 K in  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ <sup>[8]</sup> eine obere Grenze, die unüberwindbar schien. Wegen des aussichtslos scheinenden Unterfangens, zu höheren Sprungtemperaturen zu gelangen, wurden in den USA für die Suche nach neuen supraleitenden Materialien jahrelang keine öffentlichen Forschungsgelder mehr vergeben. Dies

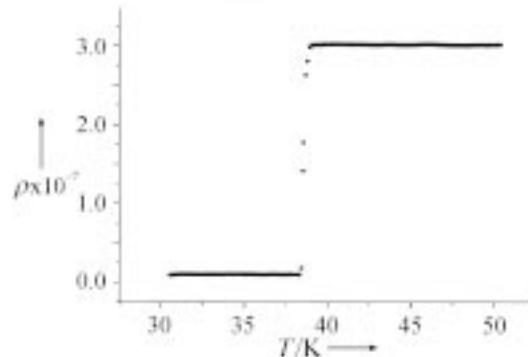


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands (der Resistivität)  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] (unten) von kommerziell erworbenem Magnesiumdiborid  $\text{MgB}_2$  (oben).

änderte sich erst, als vor fünfzehn Jahren Bednorz und Müller<sup>[9]</sup> das erste supraleitende Oxocuprat mit einem  $T_C$ -Wert von 40 K! vorstellten, wofür sie ein Jahr später den Nobel-Preis für Physik erhielten. Die darauf folgende Suche nach weiteren derartigen Substanzen führte zur Entdeckung anderer keramischer Hochtemperatur-Supraleiter.<sup>[10]</sup> Der beste Supraleiter dieser modernen Generation arbeitet zwar oberhalb von 100 K, kann jedoch nicht genügend Strom für praktische Anwendungen leiten, ohne deutlich unter seine kritische Temperatur gekühlt zu werden. Auch bei den klassischen Supraleitern wurden inzwischen höhere  $T_C$ -Werte erreicht, z. B. 33 K in  $\text{Cs}_x\text{Rb}_y\text{C}_{60}$ ,<sup>[11]</sup> 30 K in  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ,<sup>[12]</sup> und 52 K in Löcher-dotierten Oberflächen von  $\text{C}_{60}$ -Kristallen.<sup>[13]</sup>  $\text{MgB}_2$  liegt mit 39 K im gleichen Bereich und war bei der Suche nach neuen Supraleitern jahrzehntelang schlicht übersehen worden.

Die Struktur von  $\text{MgB}_2$  ist hexagonal mit B- und Mg-Schichten, die abwechselnd entlang der  $c$ -Achse gestapelt sind (Abbildung 2). Die B-Atome bilden ein Bienenwaben-Netz ( $6^3$ -Netz), also ähnliche Schichten wie die C-Atome in

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Köhler  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1091  
E-mail: jkoeh@simaix.mpi-stuttgart.mpg.de

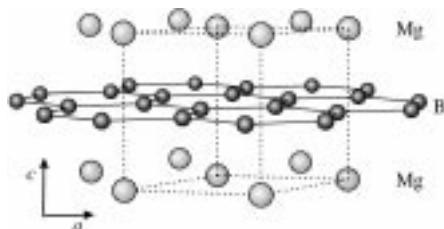


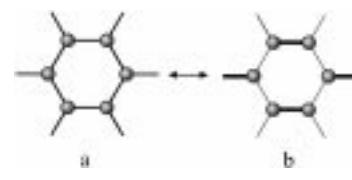
Abbildung 2. Kristallstruktur von  $\text{MgB}_2$  zusammen mit der Elementarzelle. Graphisch hervorgehoben sind die  $\text{B}_2^{2-}$ -Schichten.

Graphit, und jedes B-Atom ist darin äquidistant von drei anderen B-Atomen umgeben. Ober- und unterhalb der Zentren der benzolartigen  $\text{B}_6$ -Ringe, die zweidimensional kondensiert sind, befinden sich die Mg-Atome. Die  $\text{B}_2^{2-}$ -Schicht ist isoelektronisch zu den C-Schichten in Graphit und hat ebenfalls ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atomorbitalen.

Was aber macht den entscheidenden Unterschied zwischen Graphit, der auch bei tiefsten Temperaturen nicht supraleitend wird, und  $\text{MgB}_2$  aus? Durch die zwischen den  $\text{B}_2^{2-}$ -Schichten liegenden  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen ist die Struktur von  $\text{MgB}_2$  ausgeprägter dreidimensional, was eine Stabilisierung der senkrecht zur Ebene liegenden  $\pi$ -Orbitale zur Folge hat. Gemäß Bandstrukturrechnungen<sup>[14]</sup> ist deren Energie so weit abgesenkt, dass sie unterhalb der  $\text{p}-\sigma$ -Orbitale zu liegen kommen. Dadurch werden Elektronen aus den  $\text{p}-\sigma$ -Bändern von den  $\text{p}-\pi$ -Bändern aufgenommen, was einer Löcher-Dotierung der  $\text{p}-\sigma$ -Bänder entspricht. Mit anderen Worten, die Fermi-Kante schneidet die  $\text{p}-\sigma$ -Bänder in  $\text{MgB}_2$ , was hier wohl mit entscheidend für das Auftreten der Supraleitung ist. Durch den Austausch von Mg gegen Al lässt sich dieses Band wieder füllen, was bei Dotierungsgraden unterhalb von 10% zu einem niedrigeren  $T_c$ -Wert und bei höheren Dotierungsgraden schließlich zum vollständigen Verschwinden der Supraleitung führt.<sup>[15]</sup>

Im Rahmen der BCS-Theorie (benannt nach den Entdeckern Bardeen, Cooper und Schrieffer) lässt sich die Sprungtemperatur eines Supraleiters gemäß  $T_c = \omega_{\text{ph}} \exp(-1/\lambda^*)$  berechnen.<sup>[16]</sup> Die Phononenfrequenz  $\omega_{\text{ph}}$  gehört zu der thermischen Schwingung der Atome, die bei einer Elektron-Phonon-Kopplung mit der Konstanten  $\lambda^*$  für die attraktive Wechselwirkung von zwei Elektronen mit  $S = \pm \frac{1}{2}$  entscheidend ist, die zur Bildung von Cooper-Paaren mit  $S = 0$  führt. Der für einen BCS-Supraleiter charakteristische Isotopeneffekt wurde für  $\text{MgB}_2$  nachgewiesen.<sup>[17]</sup> Der  $T_c$ -Wert von  $\text{Mg}^{10}\text{B}_2$  liegt ca. 1 K höher als der von  $\text{Mg}^{11}\text{B}_2$ . Auch nach dem Verlauf der spezifischen Wärme<sup>[18]</sup> und nach rastertunnel-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[19]</sup> ist  $\text{MgB}_2$  ein BCS-Supraleiter mit schwacher bis mittlerer Elektron-Phonon-Kopplung.

Detaillierte Analysen der Elektron-Phonon-Kopplung in  $\text{MgB}_2$  auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen zeigen,<sup>[20, 21]</sup> dass die  $\text{p}-\sigma$ -Elektronen sehr stark mit hochfrequenten B-B-Streckschwingungen koppeln, die sich als Schwingungen mit „benzoiden“ und „chinoiden“ Grenzformeln beschreiben lassen (Schema 1). Bei einer solchen Mode ändert sich sowohl der Überlappungsgrad der  $\pi$ -Bindung als auch derjenige der  $\text{p}-\sigma$ -Bindung, deren zugehöriges Band an



Schema 1. Grenzformeln eines für die Supraleitung in  $\text{MgB}_2$  relevanten Phonons einer  $\text{B}_2^{2-}$ -Schicht: a) „benzoid“ mit gleichen B-B-Abständen, b) „chinoid“ mit kurzen (fett) und langen B-B-Abständen.

der Fermi-Kante liegt. Die Rechnungen liefern eine moderate Elektron-Phonon-Kopplung, aus der sich für  $\text{MgB}_2$  ein  $T_c$ -Wert von 40 K ergibt. Dass sich  $\text{MgB}_2$  gut mittels zuverlässiger theoretischer Werkzeuge beschreiben lässt, zeigen auch Berechnungen seiner druckabhängigen elastischen und elektronischen Eigenschaften,<sup>[22]</sup> nach denen  $T_c$  um  $-1.4$  K pro GPa abnehmen sollte. Dies stimmt gut mit den kurz danach publizierten experimentellen Werten von  $-1.6$  K GPa<sup>-1</sup> überein.<sup>[23, 24]</sup> Durch äußeren Druck werden die B-B- und Mg-B-Abstände verkürzt. Somit werden zwar die Schwingungen härter, d.h.,  $\omega_{\text{ph}}$  wird größer, zugleich wird aber die Zustandsdichte an der Fermi-Kante kleiner, und auch die Elektron-Phonon-Kopplung wird geschwächt, sodass sich die beobachtete Abnahme von  $T_c$  unter Druck im Rahmen des BCS-Szenarios gut erklären lässt.

Abschließend sei noch kurz auf die Bedeutung von Akimitsus Entdeckung für mögliche Anwendungen eingegangen. Heutzutage haben supraleitende Materialien in Form starker Magnete bereits ihren Einzug in alltägliche Bereiche gefunden, beispielsweise in Magnetresonanz-Tomographen in Krankenhäusern oder bei Magnetschweebbahnen. Obwohl  $\text{MgB}_2$  nicht gerade der beste Supraleiter ist, können große Erwartungen in sein Anwendungspotential gesetzt werden, denn es ist ein Supraleiter 2. Art<sup>[25]</sup> mit großen Werten für das obere kritische Magnetfeld  $H_{c2}$ , und der kritische Strom, bei dem die Supraleitung verschwindet, ist sehr hoch.<sup>[26]</sup> Dies sind entscheidende Größen für anwendungsfähige supraleitende Drähte<sup>[27]</sup> oder dünne Filme,<sup>[28]</sup> die große Strommengen transportieren können. Da  $\text{MgB}_2$  nur wenig unterhalb seines  $T_c$ -Werts von 39 K als supraleitendes Material einsetzbar ist, besteht sogar die Chance, dass man anstatt mit flüssigem Helium – was technisch sehr aufwändig ist – mit elektrischen Aggregaten kühlen kann.

Das enorme Interesse an der Supraleitung von  $\text{MgB}_2$  führte dazu, dass sich zahlreiche Arbeitsgruppen wie bei einem Goldrausch auf das neue Modethema stürzten, ähnlich wie damals bei den Oxocuprat-Supraleitern vor fünfzehn Jahren. Nur wenige Wochen nach dem Bekanntwerden waren bereits Hunderte von Publikationen auf Preprint-Servoren zu finden, und es entbrannten regelrechte Kopf-an-Kopf-Rennen um Prioritäten. Es bleibt nur zu wünschen, dass dabei nicht zu viele Forschungskapazitäten verschwendet werden und keine unausgereiften Ergebnisse übereilt publiziert werden. Akimitsus Entdeckung lässt aber auf jeden Fall hoffen, dass Varianten von  $\text{MgB}_2$  oder weitere einfache Materialien mit noch höheren kritischen Temperaturen gefunden werden, die zum besseren Verständnis der Supraleitung und zu neuen Anwendungsmöglichkeiten für supraleitende Materialien führen.

- [1] J. Akimitsu, *Symposium on Transition Metal Oxides* (Sendai, Japan, 10. Januar 2001).
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, *410*, 63.
- [3] D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H.-R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, R. Zysler, *Nature* **1999**, *397*, 412.
- [4] J. Russel, R. Hirst, F. A. Kanda, A. J. King, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 870.
- [5] M. Jones, R. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1434.
- [6] E. G. Killian, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 333.
- [7] B. T. Matthias, *Superconductivity of d- and f-Band Metals*, American Institute of Physics, New York, **1972**, S. 367.
- [8] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 480.
- [9] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [10] H. Takagi, *Physica C* **2000**, *341*–348, 3.
- [11] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* **1991**, *352*, 222.
- [12] L. F. Schneemeyer, J. K. Thomas, T. Siegrist, B. Batlogg, L. W. Rupp, R. L. Opila, R. V. Cava, *Nature* **1988**, *332*, 814.
- [13] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **2000**, *408*, 549.
- [14] J. M. An, W. E. Picket, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4366.
- [15] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. Loureiro, M. K. Haas, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, *Nature* **2001**, *410*, 343.
- [16] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175.
- [17] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1877.
- [18] R. K. Kremer, B. J. Gibson, K. Ahn, cond-mat/0102432. Die hier und nachfolgend gegebenen Zitate für elektronische Preprints können unter der Internet-Adresse <http://xxx.lanl.gov/archive/cond-mat> unter Angabe der jeweiligen Nummer abgerufen werden.
- [19] A. Sharoni, I. Fellner, O. Millo, cond-mat/0102325.
- [20] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4656.
- [21] Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **2001**, im Druck; cond-mat/0102499.
- [22] I. Loa, K. Syassen, *Solid State Commun.* **2001**, *118*, 279.
- [23] B. Lorenz, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **2001**, im Druck; cond-mat/0102264.
- [24] M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R. J. Cava, *Science* **2001**, *292*, 75.
- [25] K.-H. Müller, G. Fuchs, A. Handstein, K. Nenkov, V. N. Narozhnyi, D. Eckert, *Solid State Commun.* **2001**, *118*, 1.
- [26] D. K. Finnemore, J. E. Ostenson, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2420.
- [27] P. C. Canfield, D. K. Finnemore, S. L. Bud'ko, J. E. Ostenson, G. Lapertot, C. E. Cunningham, C. Petrovic, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2423.
- [28] W. N. Kang, H.-J. Kim, E.-M. Choi, C. U. Jung, S.-I. Lee, cond-mat/0103179.

## RNA-Interferenz: ein neuer Weg zur Analyse von Proteinfunktionen

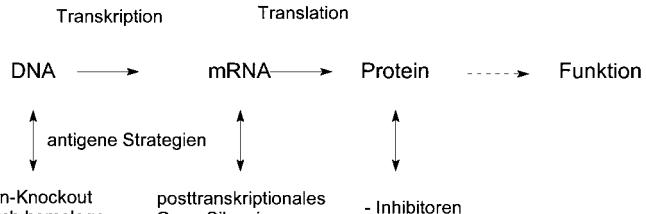
Ute Schepers und Thomas Kolter\*

### Einleitung

In den letzten Jahren sind enorme Anstrengungen zur Analyse des Erbguts einer Reihe von Spezies unternommen worden. Auch das Genom des Menschen wurde sequenziert. Diese Daten bedürfen jedoch zusätzlicher Informationen, um für das Verständnis biochemischer, biologischer und pharmakologischer Zusammenhänge nützlich zu werden. Diese zusätzlichen Informationen betreffen vor allem die Funktion der Genprodukte, weitgehend also der Proteine, die von dem Genom einer Spezies codiert werden (*functional Genomics*). Eine neuartige Technik ermöglicht eine schnellere und einfachere Analyse von Proteinfunktionen, als es bisher in vielen Fällen möglich war. Dabei wird durch doppelsträngige RNA sequenzspezifisch die Genexpression in Zellkulturen und ganzen Organismen auf der Ebene der Messenger-RNA (mRNA) unterbrochen (Schema 1).<sup>[1]</sup>

### Funktion von Proteinen

Seit langem suchen Wissenschaftler nach Methoden, die Funktion von Proteinen zu untersuchen. Die verfügbaren experimentellen Methoden sind meist äußerst zeitaufwändig.



Schema 1. Beispiele für Verfahren zum Ausschalten von Proteinen.

Klassische Verfahren zur Aufklärung der Funktion von Proteinen, aber auch anderen Biomolekülen, sind Ausschaltexperimente. Dazu wird der Phänotyp von Zellkulturen oder ganzen Organismen analysiert, die ein Protein z.B. aufgrund von Mutationen nicht bilden können. Beim Menschen lieferten in vielen Fällen Erbkrankheiten solche Modellsysteme. Als eine der vielversprechendsten neueren Techniken zeichnet sich die RNA-Interferenz ab. Sie beruht auf dem Ausschalten ausgewählter mRNA durch doppelsträngige RNA. Gegenüber anderen antigenen Strategien<sup>[2]</sup> wie dem Gen-Knockout durch homologe Rekombination, Antisense-Oligonucleotiden oder auch Ribozymen<sup>[3]</sup> bietet sie erhebliche Vorteile.

### Geschichte

Entdeckt wurde die RNA-Interferenz 1995 bei Experimenten am Fadenwurm *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*), der in

[\*] Dr. T. Kolter, Dr. U. Schepers

Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-73-77-78  
E-mail: tkolter@uni-bonn.de