

Gitterenergetische Berechnungen an geometrischen Deformationen der Rutil-Struktur

VON KURT SAHL

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, 34 Göttingen, Lotzestrasse 16–18, Deutschland

(Eingegangen am 24. Februar 1965)

Electrostatic lattice energies and interatomic distances have been calculated for a series of orthorhombic deformations of the tetragonal rutile structure including a structure with hexagonal close-packing of the anions. If only electrostatic forces and non-coulombic repulsive forces act, the tetragonal structures are more favourable. With increasing polarization of the anions, the orthorhombic deformations become more favourable.

Im tetragonalen Rutil-Typ (Raumgruppe $P4_2/mnm$; $Z=2$) kristallisieren Ionen-Verbindungen der Formel $A^{2n+}B_2^{n-}$. Die Kationen A besetzen die Punktlage $2(a)$: $000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, die Anionen B die Punktlage $4(f)$: $xx0; \bar{x}\bar{x}0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$. Die Elementarzelle ist in Fig. 1 im Schrägriss dargestellt. Die Kationen sind oktaedrisch koordiniert, die Anionen planar dreieckig. Jedes Oktaeder ist mit zwei benachbarten Oktaedern über Kanten so verknüpft, dass Oktaederketten in Richtung der c -Achse entstehen. In Fig. 1 sind die sechs Bindungen vom Kation in der Mitte der Elementarzelle aus eingezeichnet. Vier der Nachbarn liegen in den Basisflächen der Elementarzelle. Die gleichwertigen Bindungen $(A-B)_1$ zu diesen vier Anionen bilden um $[001]$ einen Winkel α , der bei den bekannten Verbindungen des Rutil-Typs $\sim 80^\circ$ beträgt. Die von den $(A-B)_1$ verschiedenen, aber untereinander gleichwertigen Bindungen $(A-B)_2$ zu den beiden weiteren Nachbarn in $z = \frac{1}{2}$ bilden einen Winkel β von 45° mit der Zone $[100]$. Die Differenz zwischen diesen Abständen ist jedoch im allgemeinen klein (unter $0,04 \text{ \AA}$. – Baur, 1961).

Fig. 2(a) zeigt die Atomanordnung des Rutil-Typs parallel $[001]$. Fig. 2(b) ist eine Projektion parallel zu den Schichten einer hexagonalen Dichtestpackung von Anionen, in welche oktaedrisch koordinierte Kationen analog wie im Rutil-Typ eingelagert sind. Die Strukturen sind einander sehr ähnlich. In der Anordnung mit hexagonaler Dichtestpackung der Anionen ist $\alpha = 90^\circ$ (ideales Oktaeder) und $\beta = 35^\circ 15' 52''$. Setzt man fest, dass die Symmetrie der Koordinationsoktaeder

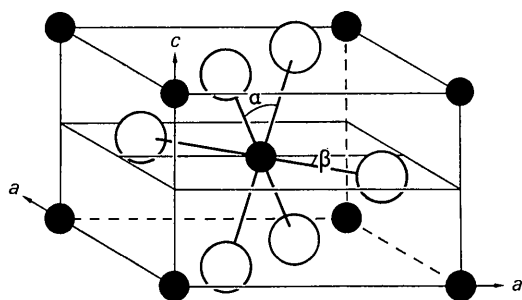


Fig. 1. Schrägriss einer Elementarzelle der Rutil-Struktur. Kleine Kreise: Kationen. Grosse Kreise: Anionen. Die Winkel α und β beziehen sich auf die Angaben im Text.

mmm sein soll und dass gilt $(A-B)_1 = (A-B)_2 = \text{const.}$, so kann man die Strukturen der Fig. 2(a) und 2(b) durch Änderung von α und β geometrisch ineinander überführen. Dabei ändern sich die Gitterkonstanten und auch die Parameter der Anionen. Für $\beta \neq 45^\circ$ müssen die Strukturen mit einer rhombischen Elementarzelle der Symmetrie $Pnmm$ beschrieben werden (diese Zelle ist in Fig. 2(b) eingezeichnet).

Bollnow (1925), Lennard-Jones & Dent (1927) und Pauling (1928) haben unter der Voraussetzung $(A-B)_1 = (A-B)_2$ für verschiedene Werte des Winkels α die Madelung-Zahlen für den tetragonalen Rutil-Typ ($\beta = 45^\circ$) berechnet. Baur (1961) führte analoge Berechnungen für $(A-B)_1 \neq (A-B)_2$ durch. Lennard-Jones & Dent (1927), Pauling (1928) und Baur (1961) haben neben den Madelung-Zahlen auch die nicht-Coulomb'schen Abstossungskräfte berücksichtigt. Die enge geometrische Verwandtschaft der in Fig. 2(a) und 2(b) dargestellten Strukturen legt es nahe, mit Hilfe von gitterenergetischen Berechnungen zu untersuchen, warum die Verbindungen, die im tetragonalen Rutil-Typ kristallisieren, nicht in einem rhombischen Gitter mit angenäherter hexagonaler Dichtestpackung der Anionen vorkommen. Zu diesem Zweck soll α von 70° bis 90° und β von 35° bis 45° variiert werden. (Die geometrischen Verhältnisse oberhalb und unterhalb $\beta = 45^\circ$ sind zueinander spiegelbildlich; bei $\beta = 54^\circ 44' 8''$ tritt wieder eine hexagonale Dichtestpackung der Anionen auf).

Die Tatsache, dass bei dieser geometrischen Variation die Kation-Anion-Abstände konstant gehalten werden können, ist wichtig. Während nämlich die rein elektrostatischen Kräfte zwischen Ionen bekannter Ladung sehr genau berechnet werden können, lassen sich z. B. die nicht-Coulomb'schen Abstossungskräfte nur näherungsweise ermitteln. Es ist deshalb zweckmässig, die nächsten Kation-Anion-Abstände bei der Deformation konstant zu halten, damit der Beitrag der entsprechenden Zentralkräfte kleiner Reichweite konstant bleibt.

Änderung der interatomaren Abstände mit α und β

Den Abstandsberechnungen und gitterenergetischen Berechnungen wurden Modell-Strukturen mit $d_{AB} = (A-B)_1 = (A-B)_2 = 1,000000 \text{ \AA}$ zugrundegelegt. Aus den

angegebenen Abständen erhält man die Werte für Strukturen mit $d_{AB} \neq 1$ durch Multiplikation mit d_{AB} .

In der hexagonalen Dichtestpackung ist jedes Anion von 12 gleich weit entfernten Anionen umgeben. In Fig. 2(b) sind die 12 Nachbarn des Anions B(1) (nach Schichten geordnet): $1 \times B(2)$, $2 \times B(3)$; $1 \times B(6)$, $2 \times B(5)$; $2 \times B(4)$, $2 \times B(7)$ und die beiden Anionen, die sich im Abstand c_h über und unter B(1) befinden. Bei den hier durchgeführten geometrischen Deformationen sind die Abstände B(1)–B(3), B(1)–B(4), B(1)–B(5) und B(1)–B(7) unabhängig von α und β (in den Modellstrukturen mit A–B=1,0 Å bleibt ihre Länge stets $\sqrt{2}$ Å). Die Abstände c_h und B(1)–B(2) sind unabhängig von β . Fig. 3 zeigt ihren Verlauf bei der Änderung von

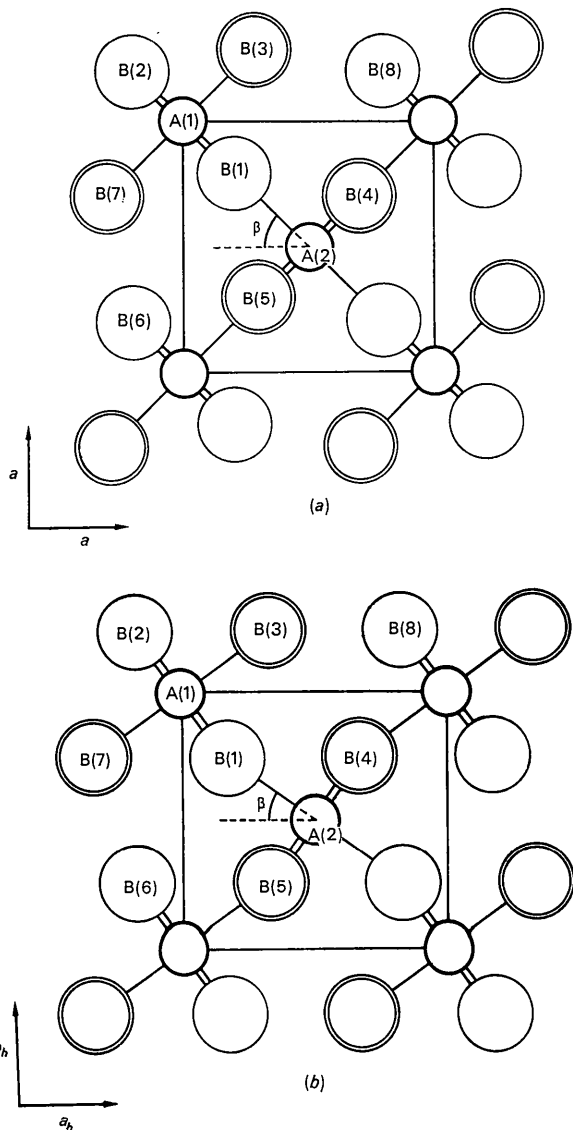


Fig. 2. Projektion um [001] der tetragonalen Rutil-Struktur (a) und einer rhombischen Deformation der Rutil-Struktur mit hexagonaler Dichtestpackung der Anionen (b). Gitterkonstanten: a , a , c in (a) bzw. a_h , b_h , c_h in (b). Kleine Kreise: Kationen. Einfache grosse Kreise: Anionen in z bzw. $z_h = \frac{1}{2}$. Doppelte grosse Kreise: Anionen in z bzw. $z_h = 0$ und 1,

α . An den Parallelogrammen B(1)–B(3)–B(8)–B(4) in den Projektionen 2(a) und 2(b) erkennt man den gegensinnigen Verlauf der Abstände B(1)–B(8) und B(3)–B(4) (welcher mit B(1)–B(6) gleichwertig ist) mit Variation von β .^{*} Die Länge dieser in gleicher Anzahl vorhandenen Abstände (pro Anion enthält die Struktur je einen dieser Abstände) hängt in weit stärkerem Masse von β als von α ab (Fig. 4).

* Für $\beta = 45^\circ$ (Rutil-Typ) werden die beiden Abstände gleich lang.

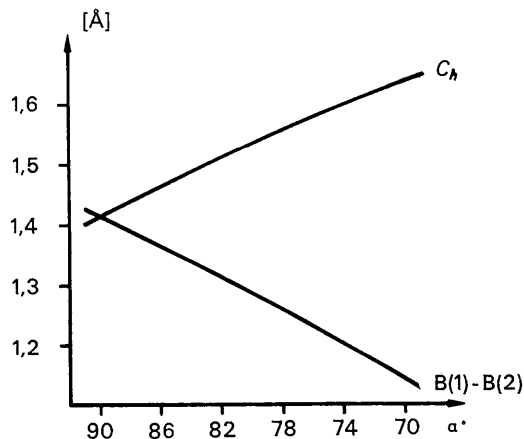


Fig. 3. Variation der Gitterkonstanten c_h und des Abstandes B(1)–B(2) mit dem Winkel α . Bei $\alpha = 90^\circ$ (hex. Dichtestpackung der Anionen) sind beide Abstände gleich lang.

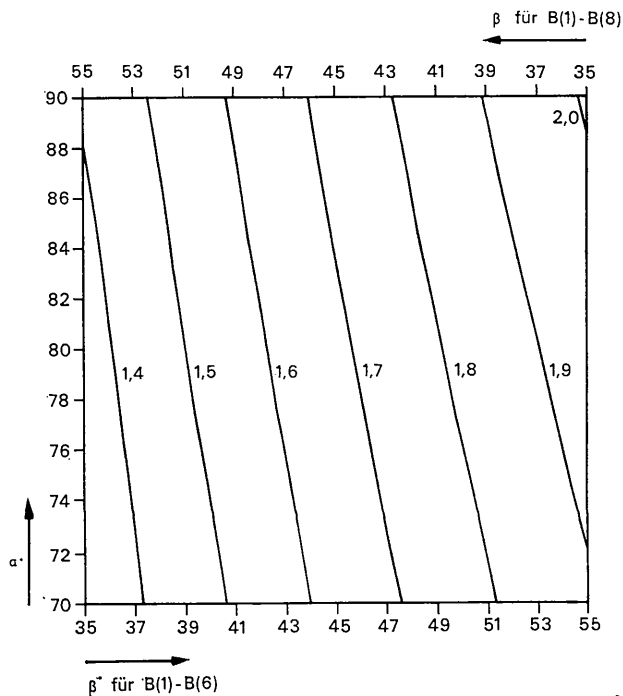


Fig. 4. Variation der Abstände B(1)–B(6) und B(1)–B(8) in Å mit den Winkeln α und β ($^\circ$). Um die gegensinnige Änderung dieser Abstände zu betonen, sind sie in einem Diagramm zusammen dargestellt worden. Die β -Parameter für B(1)–B(6) sind am unteren Rand des Diagramms abzulesen, die β -Parameter für B(1)–B(8) sind am oberen Rand gegensinnig angeordnet,

Änderung der elektrostatischen Gitterenergie mit α und β

Die Berechnungen wurden im wesentlichen nach Ewald (1921) durchgeführt. Es wurden allerdings nicht die Einzelpotentiale berechnet, sondern in einem Gang die Energie der ganzen Elementarzelle (Bertaut, 1952). In der Formel (44) von Bertaut (1952) wurde $K=2,5$ gesetzt. Bei Berücksichtigung aller Punkte des reziproken Raumes bis $\sin \theta/\lambda = 5,0 \text{ \AA}^{-1}$ wurde somit eine Genauigkeit von ± 1 in der vierten Dezimalstelle erreicht. Die Ladungsverteilung wurde als $A^{2+}B_2^{1-}$ angenommen. Fig. 5 zeigt den Verlauf der elektrostatischen Gitterenergie mit α und β . Die Zahlenwerte sind in $e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ pro Zellinhalt (Umrechnungsfaktor in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$: 332,33) angegeben. Für die einzelnen Verbindungen des Rutil-Typs erhält man die Madelung-Zahlen in $e^2 \cdot d_{AB}^{-1}$ aus der Division dieser Zahlenwerte durch 2 (Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle). Tabelle 1 enthält einige spezielle Zahlenwerte. Bei $\beta=45^\circ$ und $\alpha=73,1^\circ$ tritt ein deutliches Maximum der elektrostatischen Gitterenergie auf. Der Energiegewinn bei dem Übergang von der Struktur mit hexagonaler Dichtestpackung der Anionen zu der Struktur mit den Winkelparametern des Maximums beträgt $-0,1293 e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ ($21,49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der Schnitt entlang $\beta=45^\circ$ in Fig. 5 stimmt überein mit den Ergebnissen von Bollnow (1925), Lennard-Jones & Dent (1927), Pauling (1928) und Baur (1961). Bei $\beta=45^\circ$ beträgt der Energiegewinn beim Übergang von $\alpha=90^\circ$ zu $\alpha=73,1^\circ$ ca. -18 kcal .

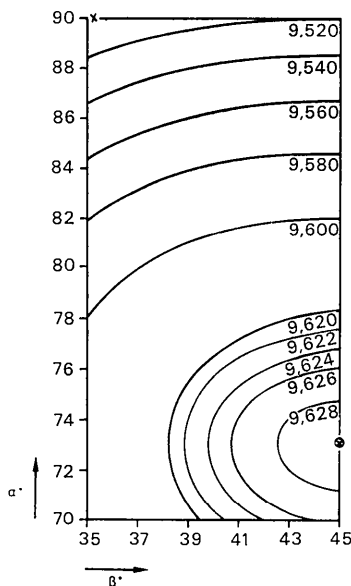


Fig. 5. Variation der elektrostatischen Gitterenergie mit den Winkeln α und β . Die Werte sind in Schritten von 2° für beide Winkel berechnet worden (die Lage des Maximums wurde bei $\beta=45^\circ$ in Schritten von $0,2^\circ$ für α bestimmt). Die Zahlenwerte sind in $e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}$ pro Elementarzelle ($Z=2$) angegeben und beziehen sich auf Strukturen mit $(A-B)_1 = (A-B)_2 = 1,0 \text{ \AA}$.
 × Struktur mit hexagonaler Dichtestpackung der Anionen.
 ⊙ Maximum der elektrostatischen Gitterenergie bei $\alpha=73,1^\circ$ und $\beta=45^\circ$.

mol^{-1} . Dieser Gewinn lässt sich anschaulich darauf zurückführen, dass mit abnehmendem α die Abstände zwischen den höher geladenen Kationen in Richtung der Oktaederketten zunehmen. Während die elektrostatischen Kräfte auf eine Verkleinerung von α bis zu $73,1^\circ$ drängen, wirken die nicht-Coulomb'schen Abstoßungskräfte zwischen den Anionen B(1) und B(2) auf eine Vergrößerung von α hin. Wenn α von 80° auf 70° verkleinert wird, nimmt der Abstand B(1)–B(2) von $1,285 \text{ \AA}$ auf $1,147 \text{ \AA}$ ab (Fig. 3). Im gleichen Bereich für α sind die anderen variablen B–B-Abstände (c_h und B(1)–B(6) bzw. B(1)–B(8)) bedeutend grösser (Fig. 3 und 4), sodass sie keinen wirksamen Beitrag zu den nicht-Coulomb'schen Abstoßungskräften liefern. Damit wird verständlich, dass die Verbindungen, die im Rutil-Typ kristallisieren, einen α -Wert aufweisen, der grösser als $73,1^\circ$ ist: ihre experimentell bestimmten α -Werte liegen um 80° (s.Z.B. Baur, 1956, 1958) in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Lennard-Jones & Dent (1927), Pauling (1928) und Baur (1961).

Tabelle 1. Elektrostatische Gitterenergien E_c für spezielle Werte von α und β bezogen auf $(A-B)_1 = (A-B)_2 = 1,0 \text{ \AA}$

α	β	$E_c (e^2 \cdot \text{\AA}^{-1})$	Bemerkungen
90°	$35^\circ 15' 52''$	$-9,4998$	Struktur mit hexag. D.P. der Anionen
90°	45°	$-9,5200$	$\beta=45^\circ$ bei idealen Oktaedern
$73^\circ 06'$	45°	$-9,6291$	Maximum in Fig. 5

Bei allen Winkeln α beträgt die Änderung der elektrostatischen Gitterenergie beim Übergang von $\beta=35^\circ$ zu $\beta=45^\circ$ ca. $-3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. (Im MgF_2 z. B., wo die Abstände (A–B) um $2,0 \text{ \AA}$ betragen, entspräche die Differenz nur ca. $-1,75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dieser sehr kleine Energiegewinn könnte leicht durch entgegengesetzt gerichtete nicht-elektrostatische Abstoßungskräfte überkompensiert werden. Für die nicht-Coulomb'sche Abstoßung zwischen Ionen kann man in gewisser Näherung ein Kraftgesetz der Form $\lambda \cdot d^{-n}$ annehmen. Darin bedeutet d den interatomaren Abstand; λ und n sind Konstanten, deren Grösse von den betrachteten Ionen abhängt; der Wert von n liegt zwischen 9 und 11 (Lennard-Jones & Dent, 1926). Die nicht Coulomb'schen Abstoßungskräfte nehmen also mit einer hohen Potenz des interatomaren Abstandes ab. Mit β variieren nur die gekoppelten Abstände B(1)–B(6) und B(1)–B(8), die in gleicher Anzahl vorhanden sind. Die Summe der Abstoßungskräfte, die aus diesen Abstandspaaren resultieren, ist am kleinsten, wenn die entgegengesetzt variierenden Abstände gleich lang sind. Dies ist der Fall für $\beta=45^\circ$ bei allen α (s. Fig. 4). Demnach wirken bei Änderung von β die elektrostatischen Kräfte und die nicht-Coulomb'schen Abstoßungskräfte gleichsinnig. Wirken nur diese zentrosymmetrischen Kräfte, so ist die Struktur des tetragonalen Rutil-Typs mit $\beta=45^\circ$ und $\alpha < 90^\circ$ günstiger als eine rhombische Struktur mit angenäherter hexagonaler Dichtestpackung der Anionen.

Der Einfluss der Polarisierbarkeit der Anionen

Alle bisherigen Überlegungen beruhten auf der Annahme, dass die Polarisierbarkeit der Anionen vernachlässigbar ist.

In der Anordnung von Fig. 2(b) ist jedes Anion einseitig von drei Kationen umgeben: das Anion B(1) in $z_h = \frac{1}{2}$ z. B. liegt an der Spitze einer flachen trigonalen Pyramide deren Basis durch A(2) in $z_h = \frac{1}{2}$, A(1) in $z_h = 0$ und A(1') in $z_h = 1$ gebildet wird. Mit zunehmendem β flacht die Pyramide ab: bei $\beta = 45^\circ$ sind die Anionen planar dreieckig umgeben [Fig. 2(a)]. Eventuell vorhandene Polarisationskräfte am Anion sollten eine pyramidale Umgebung begünstigen und den relativ schwachen zentrosymmetrischen Kräften, die auf eine Vergrößerung von β hinstreben, entgegenwirken.

Die Änderung der Koordination um die Anionen mit α lässt sich für den Spezialfall $\beta = 45^\circ$ leicht überblicken [Fig. 2(a)]: in dem Dreieck A(2)-A(1)-A(1') um B(1) beträgt der Winkel A(1)---B(1)---A(1') $(180-\alpha)^\circ$ und die beiden anderen Winkel am Anion betragen $(90+\alpha/2)^\circ$. Mit abnehmendem α gehen alle drei Winkel gegen 120° : dieser Wert wäre erst bei $\alpha = 60^\circ$ erreicht. Da α meist um 80° liegt, sollten nicht-zentrosymmetrische Polarisationskräfte am Anion einer Verkleinerung von α nur schwach entgegenwirken.

Während die Oxide und Fluoride der Formel $A^{2n+}B_2^-$ bei entsprechendem Radienverhältnis in der tetragonalen Rutil-Struktur kristallisieren, haben van Bever & Nieuwenkamp (1935) für CaCl_2 und Brackett, Brackett & Sass (1963) für das isotype CaBr_2 eine rhombische Struktur der Symmetrie $Pnmm$ bestimmt (auf die Isotypie von CaCl_2 und CaBr_2 hatten schon Döll & Klemm, 1939, hingewiesen). In beiden Strukturen sind die Kationen oktaedrisch von 6 Anionen koordiniert und die Anionen pyramidal von 3 Kationen (Tabelle ?). Diese Strukturen gehören in den Rahmen der hier diskutierten geometrischen Deformationen der Rutil-Struktur. Die Verkleinerung des Winkels β bzw.

das Auftreten einer rhombischen Struktur mit zunehmender Polarisierung der Anionen ist in diesen Beispielen deutlich.

Tabelle 2. *Interatomare Abstände und Winkel im CaCl_2 (van Bever & Nieuwenkamp, 1935) und CaBr_2 (Brackett, Brackett & Sass, 1963)*

	CaCl_2	CaBr_2
Abstände (A-B) ₁	$4 \times 2,74 \text{ \AA}$	$4 \times 2,92 \text{ \AA}$
Abstände (A-B) ₂	$2 \times 2,74$	$2 \times 2,88$
Winkel zwischen den (A-B) ₁ und (A-B) ₂	$91,5^\circ$	$91,0^\circ$
α	80,2	82,2
β	39,4	36,5

Sämtliche Berechnungen wurden mit eigenen Programmen auf einer elektronischen Rechenanlage vom Typ IBM 7040 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr J. Zemann danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen während ihrer Durchführung.

Literatur

- BAUR, W. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 515.
 BAUR, W. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 488.
 BAUR, W. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 209.
 BERTAUT, F. (1952). *J. Phys.* **13**, 499.
 BEVER, A. K. VAN & NIEUWENKAMP, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 374.
 BOLLNOW, O. F. (1925). *Z. Phys. radium* **33**, 741.
 BRACKETT, E. B., BRACKETT, T. E. & SASS, R. L. (1963). *J. Inorg. Nuclear Chem.* **25**, 1295.
 DÖLL, W. & KLEMM, W. (1939). *Z. anorg. Chem.* **241**, 245.
 EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys.* pg. **64**, 253.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, M. (1926). *Proc. Roy. Soc. A*, **112**, 230.
 LENNARD-JONES, J. E. & DENT, B. M. (1927). *Phil. Mag.* (7), **3**, 1204.
 PAULING, L. (1928). *Z. Kristallogr.* **67**, 377.