

Die Untersuchung des Phasenübergangs von FeZrF₆ mit der Mössbauer-Spektroskopie

J. PEBLER, D. REINEN, K. SCHMIDT UND F. STEFFENS

*Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Marburg, Germany*

Received November 30, 1977

FeZrF₆ exhibits a phase transition from the trigonal LiSbF₆ structure type to the cubic high-temperature modification with an ordered ReO₃ lattice at 212.3°K. From the temperature dependence of the quadrupole splitting in the temperature range 212°K ≤ T ≤ 4.1°K an axial splitting parameter |Δ₁| = 68 cm⁻¹ could be deduced, which is valid for T < 50°K and decreases linearly to 27 cm⁻¹ (210°K) with increasing temperature. There is structural evidence supporting this interpretation and identifying the axial ligand field component as being of trigonal symmetry. Ligand field and EPR spectroscopic results, however, prove the existence of an additional dynamic Jahn–Teller coupling of tetragonal symmetry, which is obviously not seen by Mössbauer spectroscopy.

I. Einführung

Übergangsmetall-Fluoride der Stöchiometrie U^{II}Me^{IV}F₆ zeigen mit fallender Temperatur Phasenübergänge von der kubischen geordneten ReO₃- zur hexagonalen LiSbF₆-Struktur [$R\bar{3}$] (1). Die Gitterkonstanten der kubischen Phasen sind zumeist innerhalb einer geringen Fehlerbreite durch die Ionenradiensummen nach Shannon und Prewitt (2) reproduzierbar,¹ sodaß diese Struktur durch ein 3-dimensional linear eckenverknüpftes Gerüst aus Koordinationsoktaedern beschreibbar ist, die alternierend durch U^{II}- und Me^{IV}-Ionen zentriert sind. Der Phasenübergang führt in eine hexagonale Struktur mit stark geschrumpftem Elementarzellvolumen V_h^{*}

und nichtlinearen U^{II}–F–Me^{IV}-Verknüpfungswinkeln γ.¹ Die in Abb. a gezeigte Abhängigkeit der geometrischen Größen V_h^{*} und γ von der Temperatur für die Verbindung FeZrF₆ läßt erkennen, daß am Phasenübergang eine sprunghafte Verkleinerung des Elementarzellvolumens und des Verknüpfungswinkels beobachtet wird, die sich jedoch unterhalb der Temperatur des Phasenübergangs noch deutlich fortsetzt. Diese Schrumpfung erfolgt so, daß die hexagonale c_h-Achse länger und die a_h-Achse prozentual sehr viel deutlicher kleiner wird. Dieser Effekt führt zu der aus der Geometrie der LiSbF₆-Struktur ableitbaren Aussage, daß die U^{II}F₆- und Me^{IV}F₆-Oktaeder vermutlich trigonal geweitet sind (D_{3d}-Symmetrie mit α < 54°44'; α ≡ Winkel zwischen der 3-zähligen Oktaederachse und den M–F-Bindungsrichtungen). Diese trigonale Weitung sollte umso ausgeprägter sein, je größer die Differenz zwischen c_h/3^{1/2} und der kubischen Gitterkonstanten a_k bzw. der entsprechenden Ionenradiensumme ist (1).¹

¹ FeZrF₆ (1): kubisch $\frac{208 \pm 5^\circ\text{K}}{208^\circ\text{K}}$ hexagonal. (a) kubische Phase: a_k = 8,08₈ Å; V_k = 529 Å³ (Z = 4) [T_u = 208°K]. Ionenradiensumme: a^{*} = 8,08 Å. (b) hexagonale Phase: c_h/3^{1/2} = 8,10₄ Å; a_h = 5,59₄ Å; V_h^{*} = 507 Å³ [T_u = 208°K]. c_h/3^{1/2} = 8,13₄ Å; a_h = 5,54₆ Å; V_h^{*} = 500 Å³ [T = 80°K]. V_h^{*} = $\frac{2}{3}3^{1/2} a_k^2 c_h$ (Pseudozellvolumen mit Z = 4). γ ≈ 159° [T = 80°K].

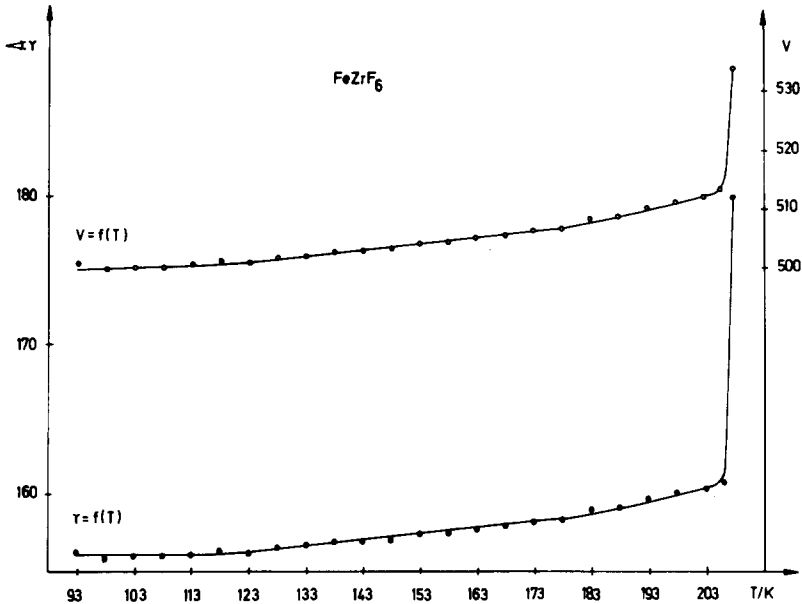


ABB. 1. Die Temperaturabhängigkeit des Elementarzellvolumens V und des $\text{Fe}^{11}\text{-F-Zr}^{IV}$ -Verknüpfungswinkels γ von FeZrF_6 im Intervall $90^\circ\text{K} < T \leq T_u$ [$V \equiv V_u^*$ bzw. V_k].

Im Ligandenfeldspektrum des FeZrF_6 ist der angeregte 5E_g -Zustand um 1800 cm^{-1} [300°K ; Bandenlagen 7000 u. 8800 cm^{-1}] bzw. 1300 cm^{-1} [$4,2^\circ\text{K}$; Bandenlagen 7500 u. 8800 cm^{-1}] aufgespalten (Abb. 2). Die eben dis-

kuertierte trigonale Verzerrungskomponente der FeF_6 -Oktaeder kann nicht die Ursache der Aufhebung der Bahnentartung dieses Terms sein, sodaß eine zusätzliche tetragonale Jahn-Teller-induzierte Ligandenfeldkomponente im angeregten Zustand angenommen werden muß (Abb. 3 und Diskussion).

Um zusätzliche Informationen über die Symmetrie und Größe der Deformation der U^{11}F_6 -Oktaeder im Bereich der hexagonalen und kubischen Modifikationen zu erhalten, wurde die Verbindung FeZrF_6 im Temperaturbereich zwischen $4,2$ und 400°K mössbauerspektroskopisch vermessen.

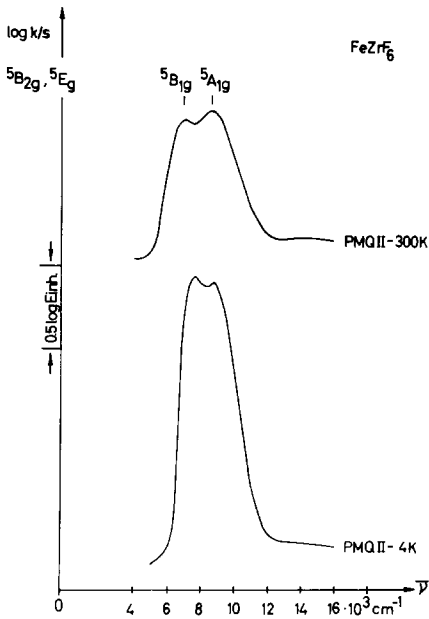


ABB. 2. Ligandenfeldspektren des FeZrF_6 .

II. Meßergebnisse

Der Mössbauer-Effekt an ${}^{57}\text{Fe}$ in FeZrF_6 wurde relativ gegen eine $10\text{ mCi } {}^{57}\text{Co(Pd)}$ -Quelle ($T = 296^\circ\text{K}$) bestimmt. An die Mössbauer-Spektren paßten wir Lorentzlinien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an (Abb. 4). Der experimentelle Aufbau ist an anderer Stelle beschrieben (3). Aus dem bei Raumtemperatur ermittelten Wert der Isomerieverschiebung $\delta = 1,250(8)\text{ mm sec}^{-1}$ läßt

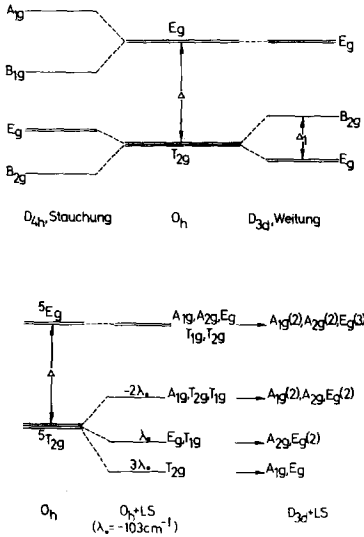


Abb. 3. Termschema des Fe^{2+} -Ions [nur Quintett-Zustände] in oktaedrischer Koordination mit tetragonaler und trigonaler Ligandenfeldkomponente (oben) bzw. bei Berücksichtigung der LS-Kopplung und einer trigonalen Verzerrung (unten).

sich ablesen, daß das Fe^{2+} -Ion im FeZrF_6 high-spin-konfiguriert ist. Wie der Vergleich mit der Isomerieverschiebung des FeF_2 : $\delta = 1,19 \text{ mm sec}^{-1}$ (4), mittlerer Fe-F-Abstand: $2,08 \text{ \AA}$ —belegt, ist Fe^{2+} im FeZrF_6 (Fe-F-Abstand $\approx 2,05 \text{ \AA}$) stark ionisch gebunden. Der Verlauf der ^{57}Fe -Quadrupolaufspaltung ΔE^Q in Abhängigkeit von der Temperatur legt die Unterscheidung zweier Temperaturbereiche nahe (Abb. 5):

1. Bei $T \geq 212,3^\circ\text{K}$ ist die Absorptionslinie im Mössbauer-Spektrum nicht verbreitert ($\Delta E^Q = 0$).

2. Bei $T < 212,3^\circ\text{K}$ wird eine ^{57}Fe -Quadrupolwechselwirkung $\Delta E^Q \neq 0$ gemessen, die sich mit fallender Temperatur deutlich vergrößert.

Die Umwandlungstemperatur $T_u = 212,3^\circ\text{K}$ entspricht dem röntgenographisch bei $208 \pm 5^\circ\text{K}$ gefundenen Phasenübergang von der kubischen Hochtemperatur- zur hexagonalen Tieftemperatur-Modifikation (I) (Abb. 1). Aus der Sicht der Mössbauer-Spektroskopie kann

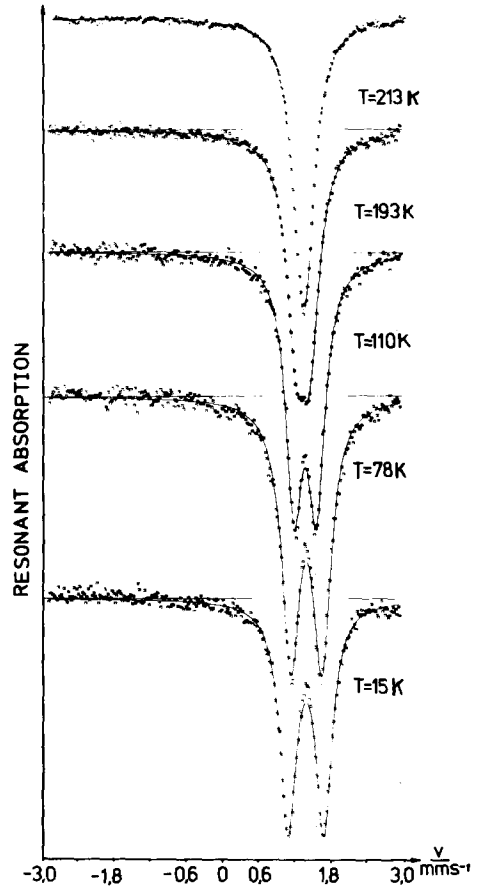


Abb. 4. Mössbauer-Spektren von FeZrF_6 bei charakteristischen Temperaturen (relativ gegen eine $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ -Quelle).

der Bereich unterhalb von T_u dreifach unterteilt werden (Abb. 5):

2.1. In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs im Bereich $205^\circ\text{K} \leq T < T_u$ fällt die Quadrupolaufspaltung für $T \rightarrow T_u$ steil auf $\Delta E^Q = 0$ ab. Die angegebenen ΔE^Q -Werte dieses Temperaturbereichs resultieren aus einem Zwei-Linien-Fit mit gleichen Amplituden und Halbwertsbreiten.

2.2 An das Temperaturintervall 2.1 schließt sich ein Zwischenbereich $205^\circ\text{K} > T > 50^\circ\text{K}$ an, in dem die Quadrupolaufspaltung ΔE^Q in guter Näherung linear mit sinkender Temperatur zunimmt.

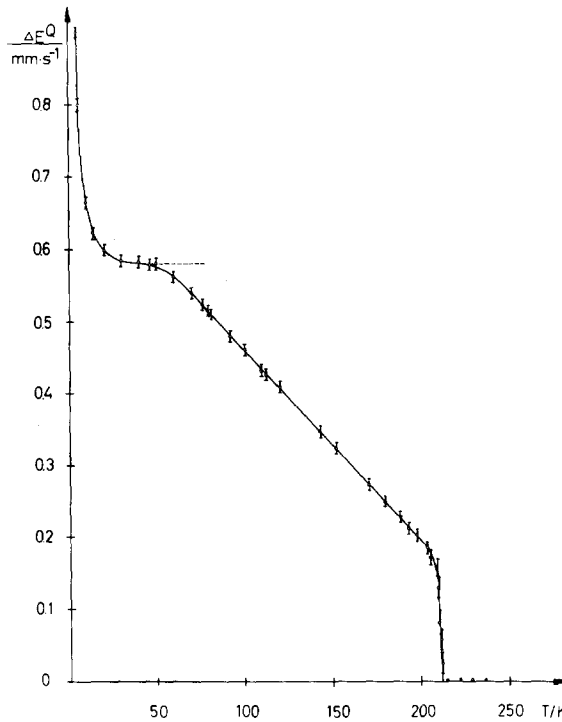


ABB. 5. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung ΔE^Q von FeZrF_6 im Bereich $4,2^\circ\text{K} \leq T \leq 240^\circ\text{K}$. (Der nach Gl. (3) theoretisch bestimmte ΔE^Q -Verlauf mit $\alpha^2\lambda = -96 \text{ cm}^{-1}$ und $|\Delta_1| = 68 \text{ cm}^{-1}$ ist gestrichelt Weitergeführt.)

2.3 Bei $T \lesssim 50^\circ\text{K}$ steigt ΔE^Q exponentiell mit fallender Temperatur an ein Verhalten, das bei Fe(II)-high-spin-Verbindungen häufig beobachtet wird.

Die bei $4,2^\circ\text{K}$ gemessene Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q = 0,9 \text{ mm sec}^{-1}$ ist klein im Vergleich zu Meßdaten anderer Fe^{2+} -Verbindungen, liegt aber in der Größenordnung der ΔE^Q -Werte, die für Fe^{2+} in $M^{II}\text{TiO}_3$ (Ilmenitgitter) mitgeteilt werden (5). In diesem Verbindungstyp besitzen die FeO_6 -Oktaeder ebenfalls eine trigonale Feldkomponente, jedoch von der Symmetrie C_{3v} mit unterschiedlichen Fe-O-Abständen von 2,03 und 2.15 Å (je $3 \times$).

III. Diskussion

Die Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q(^5T_{2g})$ ist allgemein durch die Gleich. (1) gegeben. Dabei

$$\Delta E^Q = \left| \frac{1}{2} e^2 Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \left\{ (1-R)q_{\text{val}} + (1-\gamma_\infty)q_{\text{Glt}} \right\} \right| \quad (1)$$

sind q_{val} bzw. q_{Glt} die elektrischen Feldgradienten des Valenzelektronen- bzw. Gitterbeitrags als Folge des rein ionischen Kristallfeldeffekts, R bzw. γ_∞ die Sternheimer-Faktoren und Q das Quadrupolmoment des 14,4 keV-Niveaus des ^{57}Fe -Kerns. Da es vernünftig erschien, aufgrund der gegebenen kristallographischen Argumente eine achsiale Symmetrie des elektrischen Feldgradienten anzunehmen, haben wir den Asymmetrieparameter $\eta = 0$ gesetzt. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich unter der Voraussetzung, daß der Gitterbeitrag zum elektrischen Feldgradienten klein gegenüber dem Valenzbeitrag $[(1-R)q_{\text{val}} \gg (1-\gamma_\infty)q_{\text{Glt}}]$ ist. Diese

Annahme ist berechtigt, da ⁵⁷Fe-Mössbauer-Untersuchungen am d⁵-konfigurierten Fe³⁺-Ion im FeF₃, das im strukturanalogen hexagonalen VF₃-Typ kristallisiert,² eine vernachlässigbare Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q = (\Delta E^Q)_{\text{Git}} < 0,02 \text{ mm sec}^{-1}$ ergaben (6). Nach allem vereinfacht sich Gl. (1) zu:

$$\Delta E^Q = \Delta E_{\text{val}}^Q = \frac{1}{2} e^2 Q (1 - R) q_{\text{val}} \quad (2)$$

Im Gegensatz zum Fe³⁺-Ion mit einem ⁶A_{1g}-Bahnsingulett als Grundzustand in einem Ligandenfeld mit O_h-Symmetrie besitzt Fe²⁺ einen bahnentarteten ⁵T_{2g}-Grundterm, so daß ein endlicher Wert für q_{val} resultiert. Der simultane Einfluß einer achsialen Ligandenfeldkomponente und der LS-Kopplung hebt die 15-fache Entartung des ⁵T_{2g}-Grundterms auf (Abb. 3). Für diesen Fall läßt sich Gl. (2) wie folgt schreiben (7):

$$\begin{aligned} \Delta E^Q &= \Delta E_{\text{val}}^Q = \frac{2}{7} e^2 Q (1 - R) \overline{r^{-3}} \frac{\alpha^2 \lambda}{\lambda_0} \times \\ & \quad F(\Delta_1, \alpha^2 \lambda, T) \\ &= 4,8 \text{ mm sec}^{-1} \frac{\alpha^2 \lambda}{\lambda_0} F(\Delta_1, \alpha^2 \lambda, T). \end{aligned} \quad (3)$$

In diesem Ausdruck sind auch Kovalenz-Anteile der Fe-F-Bindung berücksichtigt, die den Bahndrehimpuls \hat{L} , die LS-Kopplungskonstante λ_0 ($= -103 \text{ cm}^{-1}$) und den Erwartungswert des Ionenradius $\overline{r^{-3}}$:

$$\overline{r^{-3}} = \langle R_{3d} | r^{-3} | R_{3d} \rangle \quad (3a)$$

reduzieren können. Der Parameter α (≤ 1) ist ein symmetriestimmter Kovalenzfaktor, der Kovalenzeinflüsse außerhalb der radialen Effekte—die λ_0 zu $\lambda < \lambda_0$ reduzieren—auffängt. Die Größe F , der sog. Ingallsfaktor, ist eine Funktion des achsialen Ligandenfeldparameters Δ_1 , der LS-Kopplung sowie der Temperatur T (8).

Detaillierten Untersuchungen von T. Fujita *et al.* (9) folgend gehen wir davon aus, daß Gl. (3) auch für kleine Quadrupolauf-

spaltungen Gültigkeit besitzt, und haben versucht, mit ihrer Hilfe das Temperaturverhalten der Quadrupolaufspaltung von FeZrF₆ zu simulieren. Die auffällige Temperaturabhängigkeit von ΔE^Q bei sehr kleinen Temperaturen (Abb. 5) deutet daraufhin, daß die achsiale Aufspaltung des ⁵T_{2g}-Grundterms Δ_1 und der LS-Kopplungsparameter λ von vergleichbarer energetischer Größenordnung sein sollten (Abb. 3). Die Wahl der Ingallskurven wurde dementsprechend auf solche mit den Parameterwerten $|\Delta_1| \approx |\lambda|$ beschränkt. Die explizite Rechnung zeigt, daß Gl. (3) nur für den Tieftemperaturbereich $T \lesssim 50^\circ \text{K}$ eine gute Anpassung an den Kurvenverlauf von $\Delta E^Q(T)$ liefert. Die beste Übereinstimmung erzielten wir mit den Parametern $\alpha^2 \lambda = -96 \text{ cm}^{-1}$ und $|\Delta_1| = 68 \text{ cm}^{-1}$. Der LS-Kopplungsparameter ist gegenüber dem für das freie Fe²⁺-Ion charakteristischen Wert nur um 7% reduziert. Unter der Annahme, daß $\alpha^2 \lambda$ im gesamten Temperaturbereich konstant ist, läßt sich das Absinken von ΔE^Q im Temperaturintervall $50^\circ \text{K} < T \lesssim T_u$ mit steigender Temperatur als durch eine Abnahme des achsialen Parameters Δ_1 verursacht verstehen. Die Berechnung von $\Delta_1(T)$ (mit $\alpha^2 \lambda = -96 \text{ cm}^{-1}$) aus den experimentell bestimmten ΔE_{val}^Q -Werten nach Gl. (3) liefert, daß die achsiale Feldkomponente linear mit steigender Temperatur von $|\Delta_1| = 68 \text{ cm}^{-1}$ (50°K) bis auf 27 cm^{-1} (210°K) abnimmt.

Eine eindeutige Aussage über das Vorzeichen von Δ_1 war nicht möglich, da beide Vorzeichen im engen Temperaturbereich zwischen 4,2 und 50°K eine vergleichbar gute Anpassung lieferten (Abb. 3). Ausgehend von den eingangs diskutierten geometrischen Überlegungen scheint jedoch die Annahme vernünftig, daß die achsiale Ligandenfeldkomponente Δ_1 positiv ist, einer trigonalen Weitung mit der Symmetrie D_{3d} entsprechend. Es resultiert ein zweifach bahnentarteter ⁵E_g(⁵T_{2g})-Grundterm (Abb. 3).

Unter Verwendung des ionischen Punktladungsmodells der Kristallfeldtheorie läßt sich aus der gefundenen achsialen Liganden-

² Das LiSbF₆-Gitter ist eine Strukturvariante des VF₃-Typs mit einer Ordnung der Kationen auf den Oktaederplätzen.

feldkomponente Δ_1 auf die Verzerrung der FeF_6 -Oktaeder rückschließen. Die trigonale Aufspaltung des ${}^5T_{2g}$ -Grundterms ist im Rahmen dieses Modells durch den folgenden Ausdruck gegeben:³

$$\Delta_1 = 3D\sigma + \frac{20}{3}D\tau = \frac{e^2}{21} \left\{ 27 \frac{\bar{r}^2}{R^3} (3 \cos^2 \beta - 1) + 5 \frac{\bar{r}^4}{R^5} (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3 + 2^{1/2} 7 \sin^3 \beta \cos \beta) \right\}. \quad (4)$$

β ist der von der 3-zähligen Oktaederachse und dem Zentralion-Ligand-Abstand R eingeschlossene Winkel, der im unverzerrten Oktaeder von der Größe $\beta_{\text{okt.}} = 54^\circ 44'$ ist. Die Gl. (4) vereinfacht sich bei sehr kleinen Abweichungen $\beta' = \beta - \beta_{\text{okt.}}$ vom Oktaederwinkel [$\cos \beta' \simeq 1$, nur lineare Terme in $\sin \beta'$] zu:

$$\Delta_1 \simeq -\frac{2}{7} 2^{1/2} e^2 \sin \beta' \left\{ g \frac{\bar{r}^2}{R^3} - 5 \frac{\bar{r}^4}{R^5} \right\}. \quad (4a)$$

Mit den für das freie Fe^{2+} -Ion bekannten \bar{r}^2 -Integralen (Gl. 3a): $\bar{r}^2 = 0,3901 \text{ \AA}^2$ und $\bar{r}^4 = 0,3525 \text{ \AA}^4$ (10) sowie einem Fe-F-Abstand in FeZrF_6 von $R = 2,05(1) \text{ \AA}$ lassen sich aus Gl. (4a) unter Verwendung der aus dem Temperaturverlauf der elektrischen Quadrupol-aufspaltung bestimmten Δ_1 die Winkelabweichungen β' berechnen. Sie betragen bei $T \leq 50^\circ\text{K}$: $-0,23^\circ$ [$\Delta_1 = 68 \text{ cm}^{-1}$] und bei 210°K unmittelbar vor dem Phasenübergang: $-0,09^\circ$ [$\Delta_1 = 27 \text{ cm}^{-1}$]. Obwohl diese im unzureichenden Punktladungsmodell berechneten Angaben sicherlich nur eine halbquantitative Abschätzung darstellen, ist die Aussage einer lediglich sehr kleinen trigonalen Verzerrung der FeF_6 -Oktaeder im LiSbF_6 -Gitter des FeZrF_6 sicherlich signifikant. Eine analoge Rechnung läßt sich auch im Angular-Overlap-Modell (11) durchführen. In diesem Fall ist Δ_1 die folgende Funktion von β' , wenn wiederum die Voraussetzung $\beta' \ll \beta_{\text{okt.}}$

gemacht wird:

$$\Delta_1 = -2^{1/2} 6e_\pi \sin \beta'. \quad (5)$$

Die Energieparameter $e_\lambda = K_\lambda \cdot S_\lambda^2$ ($\lambda = \sigma, \pi$) sind zum Quadrat der Standard-Überlappungsintegrale proportionale Bindungsparameter, die die Stärke der Fe-F-Bindung, nach σ - und π -Symmetrie separiert, beschreiben. Mit Überlappungsintegralen $S_\sigma = 0,0948$ und $S_\pi = 0,0518$ [jeweils für $a(\text{Fe-F}) = 2,05 \text{ \AA}$] errechnen sich die Energieparameter zu:⁴ $e_\sigma = 7190 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 3220 \text{ cm}^{-1}$. Der aus diesen Angaben resultierende Wert für den Ligandenfeldparameter $\Delta = 3e_\sigma - 4e_\pi = 8700 \text{ cm}^{-1}$ ist nur wenig größer als der experimentelle Wert von 8000 cm^{-1} , sodaß die berechneten e_λ -Parameter für eine Abschätzung brauchbar sind. Mit Hilfe von Gl. (5) erhält man für die Winkelabweichungen β' mit $-0,14^\circ$ ($\Delta_1 = 68 \text{ cm}^{-1}$) und $-0,06^\circ$ ($\Delta_1 = 27 \text{ cm}^{-1}$) kleinere Werte als im Kristallfeldmodell.

Schließlich ist es möglich, aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Gitterparametern der hexagonalen Elementarzelle den Winkel β abzuschätzen. Unter der Voraussetzung einiger plausibler geometrischer Annahmen (1) findet man die folgende Beziehung zwischen der hexagonalen c_h -Achse sowie der kubischen Gitterkonstante a_k und dem Winkel β :

$$\cos \beta = c_h / (3 \cdot a_k). \quad (6)$$

Mit $a_k = 8,08_8 \text{ \AA}$ (T_U) und $c_h/3^{1/2} = 8,13_4 \text{ \AA}$ (80°K)¹ erhält man $\beta = 54,50^\circ$. Die resultierende Winkelabweichung $\beta' = -0,23^\circ$

⁴ Die Überlappungsintegrale wurden unter Verwendung der "double-zeta"-3d-Funktionen von Fe^{2+} nach Richardson *et al.* (12) und der von Clementi (13) angegebenen Wellenfunktionen des F-Atoms gerechnet (14). Diese Basis entspricht derjenigen, die von Smith für die Berechnung von Überlappungsintegralen des Cu^{2+} -Ions mit verschiedenen Liganden gewählt wurde (15). Bei Verwendung dieser Überlappungsintegrale fanden wir bei der Anpassung an experimentelle Ligandenfeldspektren von CuF_6 -Polyedern: $K_\sigma \simeq 0,80 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ und $K_\pi \simeq 1,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Die gleichen K -Faktoren verwendeten wir für das Fe^{2+} -Ion.

³ Δ_1 ist positiv, wenn der ${}^5E_g({}^3T_{2g})$ -Spaltterm unterhalb des ${}^5A_{1g}({}^3T_{2g})$ -Niveaus liegt.

entspricht dem bei 80°K gefundenen Δ_1 -Wert von 60 cm^{-1} und ist in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den unter Verwendung des Kristallfeld- bzw. Angular-Overlap-Modells berechneten Werten von $-0,20^\circ$ bzw. $-0,13^\circ$. Die Abschätzungen nach drei unabhängigen Modellen liefern übereinstimmend eine nur sehr geringe trigonale Winkelverzerrung der FeF_6 -Oktaeder.

Die deutliche Aufspaltung des angeregten 2E_g -Terms im Ligandenfeldspektrum des FeZrF_6 auch oberhalb des Phasenübergangs trigonal \rightarrow kubisch (Abb. 2) spricht für eine merkliche vibronische Kopplung mit der E_g -Normalschwingung des FeF_6 -Polyeders. Eine derartige zusätzliche Jahn-Teller-Komponente wird nicht nur im Existenzbereich der kubischen Phase mit einem elektronischen T_{2g} -Grundzustand, sondern auch für die trigonale Modifikation erwartet, da der durch die D_{3d} -Eigensymmetrie (trigonale Weitung) der FeF_6 -Polyeder erzeugte ${}^5E_g({}^5T_{2g})$ -Grundterm ein Bahndublett ist (Abb. 3). Der ausgeprägte Banden-Aufspaltungseffekt dürfte jedoch kaum mit dem kleinen, mössbauer-spektroskopisch gefundenen Δ_1 -Wert korrelierbar sein. So beträgt z.B. im FeF_2 mit beträchtlich tetragonal geweiteten FeF_6 -Polyedern [$a(\text{Fe-F}) = 2,12\text{ \AA}$ ($4\times$) und $1,99\text{ \AA}$ ($2\times$)] die energetische Differenz des ${}^3B_{2g}({}^5T_{2g})$ -Grundzustands zum ${}^5E_g({}^5T_{2g})$ -Spaltterm 1500 cm^{-1} (Abb. 3), wie aus dem elektronischen Raman-Spektrum ablesbar ist (16). Die Aufspaltung des angeregten oktaedrischen 5E_g -Terms ist im Falle des FeZrF_6 zwar nur etwa halb so groß, wie sie für FeF_2 beobachtet wird, steht jedoch kaum in einer vernünftigen Relation zum sehr kleinen $|\Delta_1|$ -Wert von 68 cm^{-1} .

Die EPR-Spektren lieferten zusätzliche Evidenz für Vorhandensein einer tetragonalen Jahn-Teller-Feldkomponente. Bei 298°K , d.h. im Existenzbereich der kubischen FeZrF_6 -Modifikation, wird ein isotropes und breites ($\Delta H \approx 1000\text{ Oe}$) Signal mit $g = 2,15$ gefunden. Dieser nahe bei $g_0 = 2,00_{23}$ liegende Wert spricht für eine vibronische Jahn-Teller-

Kopplung, die stark im Vergleich mit der LS -Wechselwirkung ist (17). Bei 77°K hat sich das nun wesentlich intensitätsschwächere Signal zu höheren g -Werten (2,27) verschoben. Diese g -Wert-Verschiebung dürfte auf den Einfluß der statischen D_{3d} -Ligandenfeldkomponente unterhalb des Phasenübergangs zurückzuführen sein, die im Vergleich zur tetragonalen Jahn-Teller-Komponente ein inverses T_{2g} -Aufspaltungsbild induziert (Abb. 3). Die mit fallender Temperatur ausgeprägter werdende trigonale Weitung der FeF_6 -Polyeder (Abb. 1, 5) erklärt auch die weitere Erhöhung von g auf den bei $4,2^\circ\text{K}$ gefundenen Wert von $\approx 2,50$. Das im $4,2^\circ\text{K}$ -Spektrum zusätzlich bei $g_{\text{eff}} \approx 11$ beobachtete, sehr schwache Signal belegt, daß Nullfeld-Aufspaltungseffekte erwartungsgemäß von Bedeutung sind. Die Entartung des T_{2g} ($J = 1$)-Grundzustands (Abb. 3 unten) wird durch den Einfluß der trigonalen Symmetriekomponente zugunsten eines Singulett- und eines Dublett-Terms aufgehoben (18). Die Reduktion der Aufspaltung des angeregten 5E_g -Terms im Ligandenfeldspektrum mit fallender Temperatur (Abb. 2) unterstützt das Argument einer bei tieferen Temperaturen stärkeren trigonalen und vergleichsweise schwächeren tetragonalen Ligandenfeldkomponente.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Parallelität zwischen den Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolaufspaltung (Abb. 5) und der strukturellen Parameter (Abb. 1) bei $80^\circ\text{K} \leq T \lesssim 212^\circ\text{K}$ ebenso wie der kleine Δ_1 -Wert ($\lesssim 70\text{ cm}^{-1}$) eine *statische tetragonale* Jahn-Teller-Verzerrung der FeF_6 -Polyeder mit einiger Sicherheit ausschließen. Die Ligandenfeld- und EPR-spektroskopischen Ergebnisse lassen andererseits jedoch keinen Zweifel daran, daß eine starke *dynamische* Jahn-Teller-Kopplung mit tetragonaler Symmetrie präsent ist.

Literaturverzeichnis

1. D. REINEN UND F. STEFFENS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck (1978).

2. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **825**, 925 (1969).
3. J. PEBLER, K. SCHMIDT, UND H. WASINSKI, *Z. Naturforsch. B* **32**, 507 (1977).
4. K. G. WERTHEIM UND D. N. E. BUCHANAN, *Phys. Rev.* **161**, 478 (1967).
5. A. ITO UND S. MORIMOTO, in "Proceedings of the 5th Conference on Mössbauer Spectroscopy, Bratislava, 1975," S. 161.
6. J. PEBLER UND F. W. RICHTER, *Z. Phys.* **221**, 480 (1969).
7. R. ZIMMERMANN UND H. SPIERING, *Phys. Status Solidi B* **67**, 487 (1975).
8. R. INGALLS, *Phys. Rev. A* **133**, 787 (1964).
9. T. FUJITA, A. ITO, UND K. ONO, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 1143 (1969).
10. A. ABRAGAM UND B. BLEANEY, in "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions," Calderon Press, Oxford (1970).
11. C. K. JØRGENSEN, in "Modern Aspects of Ligand Field Theory," Kap. 13, North-Holland, Amsterdam (1970).
12. J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL, UND W. F. EDGELL, *J. Chem. Phys.* **36**, 1057 (1962).
13. E. CLEMENTI, *IBM J. Res. Develop.* **9**, 2 (1965).
14. A. C. SWITENDICK UND F. J. CORBATÓ, Diamotic Molecular Integral Programm, MJT Comp. Centre (1960).
15. D. W. SMITH, in "Structure and Bonding," Vol. 12; Springer-Verlag, Berlin (1972).
16. J. T. HOFF UND J. A. KONINGSTEIN, *Chem. Phys.* **1**, 232 (1973).
17. F. S. HAM, *Phys. Rev. A* **138**, 1727 (1965); F. S. HAM, W. M. SCHWARZ, UND M. C. M. O'BRIEN, *Phys. Rev.* **185**, 548 (1969).
18. W. LOW UND M. WEGER, *Phys. Rev.* **118**, 1119 (1960); J. S. GRIFFITH, in "The Theory of Transition-Metal Ions," S. 357, Cambridge Univ. Press, New York/London (1960).