

Spektroskopische Untersuchungen und Phasenbeziehungen im System $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Von

H. P. Fritzer, E. Sliue und K. Torkar

Aus dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. März 1972)

Optical Studies and Phase Relations in the System

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

The series $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ was prepared by solid state reactions with Li_2CO_3 and $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. The thermal stability of the microcrystalline samples (α - NaFeO_2 type, space group $R\bar{3}m$) was controlled by X-ray methods. The diffuse reflectance spectra at 25 °C in the region from 12 to 30 kK were analyzed by the extended crystal field theory. From the spin-allowed peaks characterized by a multiphonon structure Dq - and *Racah-B*-values were obtained for cubic site symmetry (neglecting trigonal distortions and spin-orbit effects) that are only slightly dependent on the Cr-content, in contrast to the ruby series. Dq is partly due to the influence of the secondnearest Li^+ -neighbours leading to a greater effective charge of the oxygen ligands in the bond. The broad spin-forbidden peak at 15 kK points to a magnon satellite structure caused by antiferromagnetic ordering.

Aus Li_2CO_3 und $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ wurde durch Festkörperreaktionen die Mischkristallreihe $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ hergestellt. Die thermische Stabilität der mikrokristallinen Substanzen (α - NaFeO_2 -Typ, Raumgruppe $R\bar{3}m$) wurde röntgenographisch verfolgt. Die diffusen Reflexionsspektren (12 bis 30 kK, 25 °C) wurden mit dem Modell der erweiterten Kristallfeldtheorie ausgewertet. Die durch Multiphononen-Struktur charakterisierten spin-erlaubten Banden ergeben für kubische Mikrosymmetrie Dq - und *Racah-B*-Werte, die im Gegensatz zur Rubinreihe nur wenig von Cr-Gehalt abhängen. Dq beruht zum Teil auf dem Einfluß von zweitnächsten Li^+ -Nachbarn, wodurch die effektive Ladung der Sauerstoff-Liganden in der Bindung größer ist. Die breite spin-verbotene Bande bei 15 kK deutet auf eine Magnon-Satellitenstruktur durch antiferromagnetische Ordnung hin.

1. Einleitung

Komplexe ternäre Oxide der Alkalimetalle $A_aM_bO_c$ sind von Interesse wegen ihres dimorphen bzw. polymorphen Verhaltens im Hinblick auf die Koordinationszahlen der Kationen¹. Die Lithiumverbindungen mit $c = a + b$ bevorzugen dabei tetraedrische und oktaedrische Sauerstoff-Koordinationen, wenn $M(\text{III}) = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ². Die hier interessierenden Al- und Cr-Verbindungen kristallisieren in der 6,6-koordinierten Struktur des α - NaFeO_2 -Typ, der eine Überstrukturvariante des NaCl-Typs darstellt³. Ausgangspunkt zu dieser Arbeit war die Kenntnis der Isomorphie von α - LiAlO_2 und LiCrO_2 , die für die thermische Stabilisierung der oktaedrischen Mikrosymmetrie im Aluminat durch Dotieren mit Cr(III) ausgenützt worden war⁴.

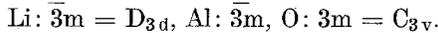
Der Einbau von Ionen der 3d-Übergangselemente in ein diamagnetisches Wirtsgitter bewirkt Änderungen mancher elektronischer Eigenschaften, wie die teilweise bzw. ganze Aufhebung der Orbitalentartung der Energieniveaus durch das Kristallfeld der Umgebung. Grundsätzlich ist die Zahl und Art der Niveaus von der Elektronenstruktur des freien Ions, der Stärke des Kristallfeldes und der Symmetrie der im Gitter möglichen Koordinationspolyeder abhängig. Dadurch werden vor allem die optischen Spektren und die magnetischen Momente des 3d-Ions beeinflusst, deren Kenntnis somit wesentliche Aufschlüsse über die Eigenschaften solcher Ionen in Kristallen geben. In Oxiden kann der Einbau das Reaktionsverhalten im festen Zustand, die Stabilität und die Existenzbereiche polymorpher Zustände verändern. In günstigen Fällen ermöglicht die Dotierung mit Übergangselementen eine Stabilisierung technisch wichtiger Phasen (z. B. hinsichtlich Farbe und Magnetismus) zu höheren Temperaturen.

In dieser Arbeit werden die Kristallfeldspektren in diffuser Reflexion von Cr(III) in der LiAlO_2 -Matrix gemessen und mit dem Modell der erweiterten Kristallfeldtheorie ausgewertet⁵. Durch die elektronische Struktur der $3d^3$ -Konfiguration wird der koordinative Einbau auf Plätze mit vorwiegend oktaedrischer Mikrosymmetrie bevorzugt, was sich in kovalenten Beiträgen zu den Kristallfeldparametern zu erkennen gibt. Weitere Untersuchungen beziehen sich auf die thermische Stabilität der Cr-dotierten komplexen Oxide. Diese Arbeiten werden durch vergleichende optische Untersuchungen an der $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristallreihe ergänzt.

2. Strukturdaten

α - LiAlO_2 . Im äquimolaren System $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3$ existieren bei gewöhnlichem Druck zwei Strukturen, das tetragonale γ - LiAlO_2 mit tetraedrischer Koordination von Li und Al⁶, und das hier interessierende

α -LiAlO₂ mit oktaedrischer Koordination für beide Kationen⁷. Diese Verbindung kristallisiert im α -NaFeO₂-Typ mit der Raumgruppe D_{3d}^5 - $R\bar{3}m$, wobei für hexagonale Indizierung ($a = 2,80$, $c = 14,2 \text{ \AA}$) folgende Platzsymmetrien vorliegen:



LiCrO₂. Diese Verbindung ist mit dem Aluminat isomorph, wobei die Cr(III)-Ionen in der hexagonalen Zelle ($a = 2,88$, $c = 14,6 \text{ \AA}$) ebenfalls D_{3d} -Mikrosymmetrie haben³.

In beiden Gittern liegen hexagonale, parallel zueinander orientierte Li- und M(III)-Schichten vor, die durch Sauerstoff-Schichten voneinander getrennt sind, welche die (111)-Ebenen der NaCl-Struktur sind.

α -Al₂O₃. Die hexagonale Zelle ($a = 4,76$, $c = 13,0 \text{ \AA}$) hat die Raumgruppe D_{3d}^6 - $R\bar{3}c$ mit Al(III) auf C₃-Plätzen⁸.

Cr₂O₃. Es liegt die Korundstruktur ($a = 4,96$, $c = 13,6 \text{ \AA}$) vor, bei der Cr(III) ebenfalls C₃-Plätze besetzt, die aber im Gegensatz zum reinen Korund näher dem Zentrum der Elementarzelle liegen⁸.

3. Experimenteller Teil

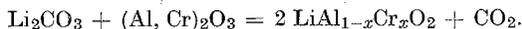
3.1. Präparate

α -LiAlO₂: Die Herstellung erfolgte durch Festkörperreaktion von äquimolaren Mischungen aus feingemahlenem Li₂CO₃ und α -Al₂O₃ (Degusit-Tiegel, 600 °C, 50 Stdn., mehrmaliges Homogenisieren). Dabei mußte berücksichtigt werden, daß bei Temperaturen über 650 °C die Bildung von (hier unerwünschtem) γ -LiAlO₂ bevorzugt erfolgt⁹.

Cr₂O₃: Eine CrCl₃-Lösung wurde mit NH₄OH behandelt, der Niederschlag Cl-frei gewaschen und nach Trocknen und vorsichtiger Wärmebehandlung 50 Stdn. bei 1200 °C gegläht.

LiCrO₂: Die Darstellung erfolgte analog zu der des Aluminates mit Cr₂O₃ anstelle von Al₂O₃. Zusätzlich wurde eine thermische Nachbehandlung (24 Stdn., 1100 °C) angeschlossen.

Die Mischkristallreihe Li(Al, Cr)O₂ konnte nicht durch Festkörperreaktionen aus Li₂CO₃, Al₂O₃ und Cr₂O₃ hergestellt werden, weil sich dabei sofort LiCrO₂ bildet, das mit dem Korund nicht definiert reagiert. Deshalb wurden zunächst Verbindungen des Typs (Al_{1-x}Cr_x)₂O₃ durch Glühen (50 Stdn., 1200 °C) aus Korund und Cr₂O₃ präpariert, die hierauf bei 600 °C äquimolar mit Li₂CO₃ umgesetzt wurden:



Vollständiger Umsatz war dabei unter mehrmaligem Homogenisieren während der Reaktion nach 50 Stdn. zu erzielen.

Sämtliche Präparate wurden röntgenographisch auf die Phasenbeschaffenheit untersucht (Philips Diffraktometer mit Zählrohr-Goniometer, Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter). Die Gitterparameter der Endverbindungen der beiden Mischkristallreihen stimmten dabei befriedigend mit den Angaben von Abschnitt 2 überein.

3.2. *Spektroskopische Messungen*

Die ausschließlich mikrokristallinen Präparate wurden mit der Methode der diffusen Reflexionsspektroskopie untersucht. Ein spezieller Proben- teil, der als Zusatz zum Spektralphotometer Beckman Modell DU entwickelt worden ist, ermöglichte Untersuchungen in definierter Gasatmosphäre und im Vak.¹⁰ Die Proben wurden unverdünnt gegen feinteiliges $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Weißstandard im Spektralbereich von 850 bis 340 nm bei Raumtemp. vermessen. Die Intensitäten, denen in der diffusen Reflexion meist nur relative Bedeutung zukommt, blieben unkorrigiert, weil hier nur die Lagen der Bandenmaxima und der Schultern von Interesse sind.

4. Ergebnisse

4.1. *Stabilisierungsversuche*

Die Mischkristallreihe $\text{Li}(\text{Al,Cr})\text{O}_2$ wurde je 50 Stdn. auf 900 bzw. 1100 °C erhitzt, um qualitative Informationen über die Rolle des Cr(III) als Dotierungskomponente für Phasenstabilisierungen zu erhalten. Die Ergebnisse dieser röntgenographischen Untersuchung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Thermisches Verhalten der Mischkristalle $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($H = \gamma\text{-LiAlO}_2$, $hdV = \text{Cr-dotierte } \alpha\text{-LiAlO}_2\text{-Phase}$)

x	900 °C	1100 °C
1,00	unverändert	unverändert
0,50	unverändert	unverändert
0,25	unverändert	$H + hdV$
0,10	$H + hdV$	$H + hdV$
0,03	$H + hdV$	$H + hdV$
0,00	H	H

Die Stabilisierung der hexagonalen α -Phase nimmt mit steigendem Cr-Gehalt zu. Bei geringen Konzentrationen und/oder zu hoher Temperatur tritt Entmischung in die reine tetragonale γ -Phase und α -Mischkristalle ein, die gegenüber der jeweiligen Ausgangssubstanz Cr-reicher sind.

4.2. *Optische Messungen*

Die diffusen Reflexionsspektren des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ sind zusammen mit denen des reinen Cr_2O_3 und Vertretern der Mischkristallreihe $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ in Abb. 1 aufgetragen. Die Energieskala ist in kK (1 kiloKayser = 1 kK = 1000 cm^{-1}) geteilt, während die Intensitätsskala ein willkürliches Einheitenmaß aufweist. Wie schon in Abschnitt 3.2 erwähnt, kommt den spektralen Intensitäten nur relative Bedeutung zu, denn diese hängen nicht nur von der dotierten Menge des farb-

gebenden Ions ab, sondern auch von der Korngröße und Oberflächenstruktur der Kristallite sowie vom Weißstandard. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Spektren übereinander gekennzeichnet.

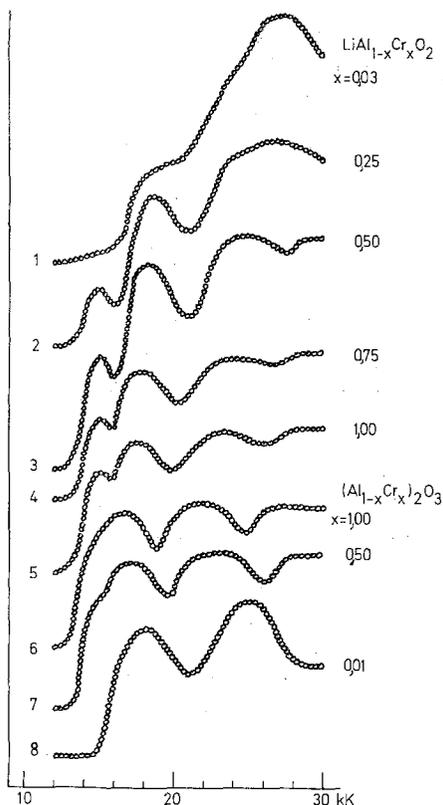


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren bei Raumtemperatur von $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ und $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ gegen Al_2O_3 als Weißstandard. Energieskala in kK, Intensitätseinheiten beliebig

5. Analyse der optischen Spektren

Die meisten Modellvorstellungen zur Interpretation der optischen Spektren von Übergangsmetallen der Eisengruppe unter dem Einfluß von Kristallfeldern in diamagnetischen Festkörpern gehen davon aus, daß die d-Orbitale Basisfunktionen zu den verschiedenen irreduziblen Darstellungen der zuständigen kristallographischen Punktgruppe sind. Im Feld mit oktaedrischer Mikrosymmetrie spalten die fünf d-Orbitale in ein energetisch tieferliegendes Orbitaltriplett t_{2g} und in ein höherliegendes Orbitaldublett e_g auf, wobei die Energiedifferenz mit

$\Delta = 10 Dq$ bezeichnet wird und ein Maß für die „Stärke“ des Kristallfeldes ist¹¹. Man spricht von einem schwachen bzw. mittleren Feld, wenn die Austauschwechselwirkung in der d-Unterschale größer ist als $10 Dq$. Im umgekehrten Fall liegt ein sog. starkes Feld vor.

Cr(III) hat die Elektronenkonfiguration $(\text{Ar})3d^3$, woraus im starken Feld der Grundzustand t_{2g}^3 entsteht. Die gruppentheoretische Behandlung liefert beim Übergang vom freien Ion zum mittleren Feld eine Aufspaltung des 4F -Grundterms in die Kristallfeldterme ${}^4A_2 + {}^4T_2 + {}^4T_1$ (der allen Termen im Oktaederfeld zukommende Index g wird ab nun weggelassen), während der 4P -Term nicht aufspaltet, sondern in den Folgeterm ${}^4T_1(P)$ übergeht¹². Die quantenmechanische Durchrechnung der Säkulargleichungen liefert für die Quartett-Terme folgende Energiematrizen^{13, 5}:

$$\begin{aligned} {}^4A_2(F): & (-12 Dq - 15 B) = 0, \\ {}^4T_2(F): & (-2 Dq - 15 B) = 0, \\ {}^4T_1(F|, P): & \begin{pmatrix} -2 Dq - 3 B & 6 B \\ 6 B & 8 Dq - 12 B \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Der Kristallfeldparameter $10 Dq$ entspricht dabei dem Bandenmaximum des energetisch tiefsten spin-erlaubten Übergangs ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. B , einer der *Racah*-Parameter, ist ein Maß für die interelektronischen Wechselwirkungsenergien der d-Schale; er kann aus der zweiten und/oder dritten Hauptbande über die Energiegleichungen (5.1) berechnet werden. Im allgemeinen findet man experimentell nur die beiden ersten Hauptbanden, da der Übergang ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ oft durch Ladungsübergangsbanden (charge transfer region) verdeckt ist. Außerdem ist seine Intensität relativ zu den tieferen Übergängen sehr gering, weil eine Zwei-Elektronenanregung erfolgen muß ($t^3 \rightarrow te^2$), die eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit hat.

Für die üblichen chemischen Problemstellungen (u. a. spektrochemische und nephelauxetische Effekte) reichen Dq und B zur Charakterisierung der Spektren aus. Eine mehr der Realität entsprechende Beschreibung hat aber auch die aus der d^3 -Konfiguration entstehenden Dublett-Terme und deren Wechselwirkung mit den Quartett-Termen zu berücksichtigen (Modell der erweiterten Kristallfeldtheorie). Dies äußert sich in der Theorie durch die Spin—Bahn-Kopplungskonstante und den *Racah*-Parameter C , der — ebenso wie B — die Radialteile der Cr(III)-Wellenfunktionen enthält¹⁴. Eine direkte Bestimmung der Spin—Bahn-Kopplung aus optischen Daten ist hier nicht möglich gewesen und soll über magnetische Messungen versucht werden, vgl.¹⁵. Der Parameter C ist in jenen Fällen zugänglich, bei denen im Spektrum spin-verbotene Banden oder Linien zu beobachten sind. Für den Über-

gang ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ bzw. 2T_1 erhält man z. B. die Energiedifferenz d :

$$d = 9 B + 3 C - 37 B^2/10 Dq, \quad (5.2)$$

deren Charakteristikum die sehr kleine Abhängigkeit von Dq ist, worauf wir später noch zurückkommen.

Die Auswertung der in Abb. 1 dargestellten Spektren ist in Tab. 2 zusammengestellt, wobei für die Zuordnung folgende Punkte maßgebend waren: (1) die bei höheren Cr-Gehalten im $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ stets bei 15 kK auftretende Bande entspricht dem Übergang d von Gl. (5.2); (2) f_1 und f_2

Tabelle 2. Bandenmaxima und Parameter der Reflexionsspektren aus Abb. 1 für die Mischkristalle $\text{Li}(\text{Al,Cr})\text{O}_2$ und $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$. Alle Angaben sind in kK

Nr.	Substanz	Farbe	f_1	f_2	B	C
$\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$						
1	$x = 0,03$	gelb	19,0	25,8	0,66	—
2	0,25	cremeorange	18,6	25,2	0,64	3,36
3	0,50	rotbraun	18,3	24,8	0,63	3,38
4	0,75	braun	17,8	24,0	0,60	3,45
5	1,00	braungrün	17,5	23,6	0,59	3,48
$(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$						
6	$x = 1,00$	dunkelgrün	16,6	21,8	0,47	—
7	0,50	graugrün	17,3	23,0	0,54	3,48
8	0,01	rosa	18,2	25,0	0,66	—

sind die beiden ersten Hauptbanden von Gl. (5.1) für beide Mischkristallreihen; (3) die 27-kK-Bande der Cr-armen Li-Aluminate ist eine Ladungsübergangsbände des CrO_4^{2-} -Ions¹⁶, das wegen der für diese Substanzen notwendigen niederen Herstellungstemperaturen (vgl. Tab. 1) stets in geringen Mengen vorhanden ist.

6. Diskussion

Die Werte für die optischen Parameter und die breite Bandenform der spin-erlaubten Kristallfeldübergänge der $\text{Li}(\text{Al,Cr})\text{O}_2$ -Reihe sind für das Verhalten von Cr(III) in oxidischen Wirfgittern typisch. Grundsätzlich sind die Intensitäten und Bandbreiten von mehreren Faktoren abhängig, deren relative Beiträge von System zu System verschieden sind; u. a. (1) Gitter-Phononen, (2) Störungen der kubischen Mikrosymmetrie durch Verzerrung, (3) Spin—Bahn-Kopplung, (4) *Jahn—Teller*-Effekt. Bei der d^3 -Konfiguration scheidet (4) wegen des bei oktaedrischer Platzsymmetrie auftretenden A_2 -Grundterms aus. Der Einfluß von (3) ist wegen der kleinen Kopplungskonstante des Cr auf die

Hauptbanden gering, aber wichtig für die Quartett—Dublett-Terme (siehe unten). Das große Erfahrungsmaterial über das Verhalten von Cr(III) in Oxiden¹⁷ ergab in den meisten Fällen den dominierenden Einfluß von (1) und (2) auf die Absorptionsspektren. Die trigonalen Verzerrungen spielen bei den $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristallen eine größere Rolle als bei den Li-Aluminaten mit zentrosymmetrischen Cr-Positionen, vgl. Abschnitt 2. Reine elektronische Dipolübergänge zwischen d-Zuständen sind aus Paritätsgründen verboten. Da aber die dann erlaubten magnetischen Dipolübergänge gerade bei Oxiden relativ geringe Intensitäten haben, deuten wir die Hauptbanden der Spektren 2 bis 5 in Abb. 1 als eine Multiphonon-Struktur, die durch Ankopplung von Schwingungszuständen ungerader Parität an die elektronischen Zustände entsteht. Dieser dynamische Mechanismus müßte sich in der Temperaturabhängigkeit der Spektren äußern, doch müssen dazu im allgemeinen Einkristalle untersucht werden. Bei der Al—Cr-Reihe (S 6 bis S 8, Abb. 1) ist wegen der starken trigonalen Störung der Platzen-symmetrie (Abschnitt 2) ein statischer Mechanismus über Anteile im Kristallfeld-Operator mit ungerader Parität ausreichend, daß genügend Intensität durch die jetzt mögliche Beteiligung höherer p-Orbitale erzeugt wird.

Die Analyse der Spektren dieser Arbeit beruht auf der Annahme einer kubischen Mikrosymmetrie unter Vernachlässigung von Spin—Bahn-Kopplung und trigonalen Potentialanteilen¹⁸. Das ist eine bei Pulverspektren vertretbare Vorgangsweise. Zur Bewertung der Parameter in Tab. 2 sind elektronische und strukturelle Komponenten zu berücksichtigen. Mit steigendem Cr-Gehalt nehmen in beiden Mischkristallreihen Dq und B ab (zu C siehe unten), wobei dies in der Korund-Reihe stärker ausgeprägt ist. Bei sehr kleinen x -Werten (Nr. 1 und 8, Tab. 2) liegen isolierte Cr-Koordinationspolyeder vor: der größere Dq -Wert im dotierten Li-Aluminat beruht unserer Meinung nach auf der größeren effektiven Ladung der Sauerstoffliganden, weil die Kristallfeldwirkung der Gitterbausteine $\text{Li}^+-\text{Al}^{3+}$ geringer ist als die von $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ im Rubinpulver. Das ist ein schönes Beispiel für den Einfluß von zweit-nächsten Nachbarn auf die Polarisation der Ligandenorbitale und damit auf die Größe von Dq , vgl.¹⁹ Zu diesem elektronischen Effekt auf die Cr—O-Bindungen kommen bei Erhöhung der Cr-Menge Austauschwechselwirkungen und struktursensitive Faktoren hinzu. Die erweiterte Kristallfeldtheorie berücksichtigt dies in geeigneten Parametrisierungen von Dq , B und C als Funktionen von Dotierungsmenge und Gittertyp. Dadurch erhält man auf semiempirische Weise Informationen über „kovalente Bindungsanteile“ (d. i. Abnahme der formalen Ladung des 3d-Ions, Delokalisierung der Metall- und Ligandenorbitale).

Der Einbau von Cr(III) beeinflusst die beiden hexagonalen Wirts-

gitter LiAlO_2 und Al_2O_3 in verschiedener Weise. Die isomorphe Substitution des Al^{3+} (Ionenradius $0,50 \text{ \AA}$) durch Cr^{3+} ($0,69 \text{ \AA}$) bedeutet einen Kompressionseffekt²⁰, wodurch das Kristallfeld, wie man den Daten aus Abschnitt 2 entnimmt, wegen der zentrischen Platzsymmetrien beim Übergang von LiAlO_2 zu LiCrO_2 gleichmäßig verändert wird (Gitterdehnung etwa $2,86\%$ in der a -Achse und $2,82\%$ in der c -Achse). Der Übergang von Al_2O_3 zu Cr_2O_3 ist wegen der nicht-zentrosymmetrischen Kationenplätze auch von einer ungleichmäßigen und viel größeren Gitterdehnung begleitet ($4,20\%$ in der a -Achse und $4,62\%$ in der c -Achse). Dies bedeutet auch einen viel stärkeren Gang von Dq und B in der Korundreihe gegenüber der $\text{Li}(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_2$ -Reihe. Für eine quantitative Behandlung des Zusammenhangs zwischen Gitterdaten und optischen Spektren müßten aber Strukturinformationen von solcher Präzision vorliegen wie sie derzeit nur in wenigen Fällen verfügbar sind.

Ein sehr interessantes Merkmal ist die stark-hervortretende spin-verbotene Bande bei 15 kK in der Li-Reihe (Spektren 2 bis 5, Abb. 1). Grundsätzlich sollten Quartett—Dublett-Übergänge wegen der starken Spin-Auswahlregel verboten sein, aber eine gruppentheoretische Behandlung ergibt Spin—Bahn-Darstellungen gleicher Symmetrie und Rasse in den Kristallfeld-Termen 4T_2 und 2E bzw. 2T_1 (Abschnitt 5). Dadurch liefert die Störungsrechnung über die Termwechselwirkung nichtverschwindende Matrixelemente (Effekt der mittleren Kopplung). Die Intensität der spin-verbotenen Bande wird um so größer sein, je kleiner die Energiedifferenz von Gl. (5.2) zum benachbarten 4A_2 -Term und je größer die Spin—Bahn-Kopplungskonstante ist. Die breite Struktur der 15-kK -Bande steht aber hier in Widerspruch mit der Schulter im Cr-dotierten Korund (Nr. 7, Abb. 1), so daß noch ein zusätzlicher Mechanismus wirksam sein muß. Der *Racah*-Parameter C ist in beiden Reihen von gleicher Größenordnung und gibt damit nur einen Hinweis, daß die interelektronische Wechselwirkung der t_2^3 -Konfiguration in beiden Gittern gleich ist, ein für Cr(III) in Oxiden nicht überraschendes Ergebnis¹⁷.

Wir interpretieren die spin-verbotene Bande der Li-Reihe als eine Magnon-Satellitenstruktur. Diese entsteht bei besonderer magnetischer Gitterordnung und ist bei einigen antiferromagnetischen Isolatoren beobachtet worden²¹, z. B. in KNiF_3 ²² und NiF_2 ²³. Wie schon oben erwähnt, sind in zentrosymmetrischen Phasen magnetische Dipolübergänge für die Intensitäten wichtig, zu denen bei verbotenen Übergängen Spin—Bahn-Kopplung kommt. Durch Ankopplung ungerader Schwingungszustände geht das Inversionszentrum des Koordinationspolyeders verloren und die spin-verbotene Bande bekommt eine Phononenstruktur mit elektrisch-dipolarem Charakter, was zur breiten Bandenform führt. Das Auftreten der Magnon-Satelliten wird weiters durch die für Cr(III)

typische magnetische Ordnung über Austauschwechselwirkungen im Gitter begünstigt. Eigene informative Messungen der magnetischen Suszeptibilität am LiCrO_2 deuten auf eine sehr negative *Weiss*-Korrektur und damit auf eine antiferromagnetische Struktur. Für eine Bewertung der hier maßgebenden Faktoren werden weitere Untersuchungen vorgenommen.

Literatur

- ¹ R. Hoppe, Bull. Soc. chim. France **32**, 1115 (1965).
- ² M. Marezio und J. P. Remeika, J. Chem. Physics **44**, 3348 (1966).
- ³ W. Rüdorff und H. Becker, Z. Naturforsch. **9b**, 614 (1954).
- ⁴ E. Sliuc, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1969.
- ⁵ D. S. McClure, Solid State Phys. (F. Seitz, Hrsg.) **9**, 399 (1959).
- ⁶ M. Marezio, Acta Cryst. **19**, 396 (1965).
- ⁷ M. Marezio und J. P. Remeika, J. Chem. Phys. **44**, 3143 (1966).
- ⁸ R. E. Newnham und Y. M. de Haan, Z. Krist. **117**, 235 (1962).
- ⁹ K. Torkar, H. P. Fritzer und H. Krischner, Science of Ceramics, Vol. 2, S. 19. New York: Academic Press. 1964.
- ¹⁰ H. P. Fritzer, Inst. f. Phys. und Theor. Chem., Technische Hochschule Graz.
- ¹¹ P. B. Dorain, Symmetrie und Anorganische Strukturechemie. Vieweg. 1972.
- ¹² H. P. Fritzer, Gruppentheoretischer Teil, in ¹¹.
- ¹³ Y. Tanabe und S. Sugano, J. Physic. Soc. Japan **9**, 766 (1954).
- ¹⁴ C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding. Pergamon. 1964.
- ¹⁵ H. P. Fritzer und K. Torkar, Mh. Chem. **99**, 2333 (1968).
- ¹⁶ A. Carrington und M. C. R. Symons, J. chem. Soc. [London] **1960**, 889.
- ¹⁷ D. Reinen, Struct. Bonding, Vol. 9, S. 30. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1969.
- ¹⁸ R. M. Macfarlane, J. Chem. Phys. **39**, 3118 (1963).
- ¹⁹ J. Ferguson, K. Knox und D. L. Wood, J. Chem. Phys. **35**, 2236 (1961).
- ²⁰ L. E. Orgel, Nature [London] **179**, 1348 (1957).
- ²¹ C. J. Ballhausen, persönliche Mitteilung an H. P. F., Internationale Sommerschule für Theoretische Anorganische Chemie, Gardone, 1969.
- ²² K. Knox, R. G. Shulman und S. Sugano, Physic. Rev. **130**, 512 (1963).
- ²³ M. Balkanski, P. Moch und R. G. Shulman, J. Chem. Phys. **40**, 1897 (1964).