

## Zur Kristallfeld-Polarisation

### I. Berechnung von Multipol-Polarisierbarkeiten für Atome und Ionen mit Edelgaskonfiguration

HERMANN HARTMANN und GUNDOLF KOHLMAIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 26. April 1966

Die relative Stabilität verschiedener Ionengitter wird für ein Modellsystem nicht überlappender, polarisierbarer Ionen diskutiert. Die Kristallfeld-Polarisationsenergie eines Ions wird nach dem Variationsverfahren von KIRKWOOD und DE WETTE berechnet. Das Problem wird in zwei Teilaufgaben zerlegt — Teil I: Berechnung der Multipol-Polarisierbarkeiten  $\alpha_l$  für Atome und ein-, zwei- und dreiwertige Ionen mit Edelgaskonfiguration; Teil II: Bestimmung der Feldstärkekoeffizienten  $f_{l,m}$  in Abhängigkeit des Gittertypus. Die Polarisationsenergie wird in erster Näherung durch die einfache Relation:

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l \alpha_l |f_{l,m}|^2.$$

beschrieben.

The relative stability of different ionic lattices is examined for a model system of non-overlapping, polarizable ions. The variational treatment of KIRKWOOD and DE WETTE is used to calculate the crystal field polarization energy of an ion. The problem is separated into two parts — Part I: Calculation of the multipole polarisabilities  $\alpha_l$  for atoms and uni-, bi- and trivalent ions with noble gas configuration; Part II: Determination of the fieldstrength coefficients  $f_{l,m}$  as dependent upon the lattice type. The polarisation energy is described in the first approximation by the simple relation:

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l \alpha_l |f_{l,m}|^2.$$

La stabilité relative des différents réseaux ioniques est donnée pour un modèle d'ions polarisables ne se recouvrant pas. L'énergie de polarisation du champ cristallin d'un ion est calculée selon le procédé de variation de KIRKWOOD et de DE WETTE. Le problème se compose de deux parties: I. Calcul des polarisabilités  $\alpha_l$  multipolaires pour atomes et ions uni-, bi- et trivalents avec configuration de gaz rares. II. Détermination des coefficients  $f_{l,m}$  d'intensité du champ en fonction du type de réseau. L'énergie de polarisation est décrite, en première approximation, par la relation simple

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l \alpha_l |f_{l,m}|^2.$$

### 1. Einleitung

Die Polarisierbarkeit von kugelsymmetrischen Atomen oder Ionen in elektrostatischen Feldern der Form  $R^l Y_{l,m}[Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)]$  sind die Kugelflächenfunktionen] kann durch einen Satz von Multipol-Polarisierbarkeiten  $[I] \alpha_l$  beschrieben werden, die in einfacher Weise zusammen mit den entsprechenden Feldstärkegrößen die Polarisationsenergie ergeben. DALGARNO [2] hat in einem Übersichtsartikel die in

dieser Richtung gehenden theoretischen Bemühungen zusammengefaßt, wobei auffällt, daß neben einigen sehr weitgehenden Einzelrechnungen für freie Ionen solche für Ionen im Kristallgitter nicht erscheinen. Polarisierbarkeiten für Gitterionen sind ebenfalls definiert, wenn die Ionenkristalle in Zellen von Einzelionen aufgeteilt werden. Die höheren Polarisierbarkeiten dieser Gitterionen können sich von denen der freien Ionen, wie hier gezeigt werden wird, um einige Zehnerpotenzen unterscheiden. Im ersten Teil dieser Arbeit wird aufbauend auf der Methode von KIRKWOOD [3] und DE WETTE [1] eine Systematik der semiempirischen Multipol-Polarisierbarkeiten von freien Ionen und Gitterionen beschrieben. In einem zweiten Teil [4] wird die Kristallfeld-Polarisationsenergie eines Modellsystems polarisierbarer, nicht überlappender Ionen im Zusammenhang mit der relativen Stabilität verschiedener Ionenstrukturen diskutiert.

## 2. Polarisationsenergie und Polarisierbarkeit für kugelsymmetrische Atome

KIRKWOOD hat mit der Variations-Störungsrechnung die Polarisationsenergie  $E_2$  eines kugelsymmetrischen Atoms im homogenen elektrischen Feld hergeleitet:

$$E_2 = \frac{2[\langle \Psi_0 | H_1^2 | \Psi_0 \rangle]^2}{e^2 a_0 \langle \Psi_0 | \sum_i (\text{grad}_i H_1)^2 | \Psi_0 \rangle}. \quad (1)$$

Hierbei ist  $\Psi_0$  die ungestörte totalsymmetrische Funktion des freien Atoms, aufgebaut als antisymmetrische Produktfunktion von Eielektronenfunktionen,  $H_1$  ist der Störoperator des elektrischen Felds,  $\text{grad}_i H_1$  ist der Gradient des Operators  $H_1$  in Bezug auf das  $i$ -te Elektron,  $-e$  ist die Ladung eines Elektrons, und  $a_0$  der Bohrsche Radius. DE WETTE hat gezeigt, daß sich dieser Formalismus auf die Polarisation von Ionen im Kristallfeld übertragen läßt, unter der Voraussetzung, daß ein Modellsystem nicht überlappender Ionen angenommen wird. Das Kristallfeldpotential des  $i$ -ten Elektrons,  $V(R_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ , das mit dem Störoperator  $H_1$  des Atoms durch:

$$H_1 = - \sum_i e \cdot V(R_i, \vartheta_i, \varphi_i) \quad (2)$$

verknüpft ist, kann bei einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen beschrieben werden durch:

$$V(R_i, \vartheta_i, \varphi_i) = \sum_l \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} f_{l,m} R_i^l Y_{l,m}(\vartheta_i, \varphi_i), \quad (3)$$

wobei die Feldstärkekoeffizienten  $f_{l,m}$  im wesentlichen von der Struktur des zu untersuchenden Kristalls abhängen, deren Einfluß im Teil II untersucht werden soll.

Die Tensorkomponenten  $q_{l,m}$  der vom Kristallfeld im Ion induzierten Multipolmomente  $\mathbf{Q}_l$  sind proportional zu den Feldstärkekoeffizienten:

$$q_{l,m} = - \alpha_l f_{l,m} \quad (4)$$

die Proportionalitätsfaktoren, die unabhängig von  $m$  sind, heißen Multipol-Polarisierbarkeiten  $\alpha_l$ .

Die Polarisationsenergie eines Ions wird unter Benutzung der Polarisierbarkeiten  $\alpha_l$  durch die einfache Beziehung:

$$E_2 = - \frac{1}{2} \sum_{l>0} \sum_m \alpha_l f_{l,m}^* f_{l,m} \quad (5)$$

beschrieben. Aus den Gl. (1) und (5) erhält man für den Einelektronenfall:

$$\alpha_l^1 = \frac{\langle r^{2l} \rangle^2}{\pi(2l+1) a_0 \langle (\text{grad } r^l Y_{l,m})^2 \rangle} \quad (6)$$

oder, wenn man die Identitäten der Erwartungswerte über kugelsymmetrischen Funktionen

$$\langle (\text{grad } r^l Y_{l,l})^2 \rangle = \langle (\text{grad } r^l Y_{l,l-1})^2 \rangle = \dots = \langle (\text{grad } r^l Y_{l,0})^2 \rangle \quad (7)$$

und

$$\langle (\text{grad } r^l Y_{l,0})^2 \rangle = \frac{l(2l+1)}{4\pi} \langle r^{2l-2} \rangle \quad (8)$$

berücksichtigt,

$$\alpha_l^1 = \frac{4 \langle r^{2l} \rangle^2}{l(2l+1)^2 a_0 \langle r^{2l-2} \rangle} \quad (9)$$

Die beiden letzten Ausdrücke unterscheiden sich von der ursprünglichen de Wette-Formulierung [5] für den nichttrivialen Fall ( $l \neq 1$ ) um den Faktor  $l/(2l-1)$ . Beim Übergang vom Einelektronen- zum Mehrelektronensystem bekommt man unter Vernachlässigung der in Gl. (1) auftretenden gemischt quadratischen Glieder für die Polarisierbarkeit eines Mehrelektronenatoms einen zu Gl. (9) analogen Ausdruck:

$$\alpha_l = \frac{4 [\sum_i \langle r_i^{2l} \rangle]^2}{l(2l+1)^2 a_0 \sum_i \langle r_i^{2l-2} \rangle} \quad (10)$$

wobei vorausgesetzt ist, daß die Erwartungswerte sich auf ein orthogonales System von Einelektronen-Radialfunktionen beziehen. NEUGEBAUER [6] hat die Berechtigung der obigen Vereinfachung diskutiert, und den dabei entstehenden maximalen Fehler mit 30% angegeben.

### 3. Polarisierbarkeit von freien Ionen und Gitterionen

In dem hier vorgeschlagenen Modell werden die Einelektronenfunktionen eines Ions im Gitter aus den entsprechenden Slaterschen Funktionen des freien Ions dadurch gewonnen, daß letztere beim Ionenradius abgeschnitten und renormiert werden. Bezeichnet man mit  $\varphi_i(r_i)$  die  $i$ -te Einelektronenfunktion des freien Ions

$$\varphi_i(r_i) = N_i R_i(r_i); \quad R_i(r_i) = r_i^{n_i^* - 1} \exp[-(z - s_i) r_i / a_0 n_i^*] \quad (11)$$

dann ist die des Gitterions,  $\varphi_{iG}(r_i)$  gegeben durch:

$$\begin{aligned} \varphi_{iG}(r_i) &= N_{iG} R_i(r_i) && \text{für } r_i < r_0 \\ &= 0 && \text{für } r_i > r_0 \end{aligned} \quad (12)$$

mit der Nebenbedingung

$$N_i^2 \int_0^\infty R_i^2(r_i) r_i^2 dr_i = N_{iG}^2 \int_0^{r_0} R_i^2(r_i) r_i^2 dr_i = 1 \quad (13)$$

Die Erwartungswerte  $\langle r_i^k \rangle$  über die Slaterschen Funktionen des freien Ions,

$$\langle r_i^k \rangle = \left[ \frac{n_i^*}{2(z - s_i)} \right]^k \cdot \left[ \prod_{j=1}^k (2n_i^* + j) \right] a_0^k \quad (14)$$

unterscheiden sich von denen des Gitterions durch den Faktor  $G(s_k, g)$ , nämlich:

$$\langle r_i^k \rangle_G = G(s_k, g) \langle r_i^k \rangle, \quad (15)$$

wobei

$$G(s_k, g) = \frac{(s_0!) [s_k! - e^{-g}(g^{s_k} + s_k g^{s_k-1} + \dots + s_k!)]}{(s_k!) [s_0! - e^{-g}(g^{s_0} + s_0 g^{s_0-1} + \dots + s_0!)]} \quad (16)$$

und

$$\begin{aligned} s_k &= 2n^* + k \\ g &= 2(z - s)/n^* a_0 \end{aligned} \quad (17)$$

ist. Die abgeleiteten Erwartungswerte sind gerade die für Gl. (10) notwendigen Bestimmungsgrößen, wenn auf die Orthogonalisierung der Slaterschen Radialfunktionen mit gleicher Winkelabhängigkeit verzichtet wird. Der dabei entstehende Fehler beträgt maximal 5%.

Für den Fall, daß nur die äußerste Schale eines Ions berücksichtigt wird, ergibt sich der einfache Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit des freien Ions,  $\alpha_l$ , und der des Gitterions,  $\alpha_l^G$ ,

$$\alpha_l^G = \alpha_l G^2(2n^* + 2l, g)/G(2n^* + 2l - 2, g). \quad (18)$$

#### 4. Diskussion der numerischen Resultate

In Tab. 1 sind die berechneten und gemessenen Dipol-Polarisierbarkeiten  $\alpha_1$  für freie Ionen und Gitterionen zusammengestellt. In der Spalte der Edelgasatome bezieht sich die erste Zahl auf den in der Gasphase gemessenen Wert, und die zweite in Klammern stehende Zahl, auf den mit den festen Parametern  $n$  und  $s$  berechneten Wert, bei dem nur die polarisierbaren Außenelektronen unter Einschluß der  $d$ -Elektronen berücksichtigt wurden. Alle weiteren Ergebnisse wurden für eine Abschirmkonstante  $s'$  erhalten, die für jede hier angegebene isoelektronische Reihe so festgelegt wurde, daß sie den experimentellen Wert der Edelgas-Polarisierbarkeiten ergab. Die Adjustierung des Abschirmparameters, die sich besonders auf die empfindlichen Polarisierbarkeiten der Anionen auswirkt, scheint sinnvoll zu sein, wenn man berücksichtigt, daß der feste Parameter  $s$ , der nach Slater die beste Energie liefert, nicht gleichzeitig die beste Polarisierbarkeit ergeben muß. Die mit dem Parameter  $s'$  erhaltenen Polarisierbarkeiten der freien Ionen sind in der ersten Zeile jedes Kastens angegeben. Darunter stehen nach rechts eingerückt die von FAJANS und JOOS [7] gemessenen Werte in wäßriger Lösung. In der dritten Zeile werden die von PAULING [8] aus den Joosschen Messungen abgeleiteten Polarisierbarkeiten zitiert. Die Übereinstimmung der nur bedingt vergleichbaren Polarisierbarkeiten der freien Ionen und der gelösten Ionen ist zufriedenstellend.

Schließlich werden in Zeile vier links die berechneten Polarisierbarkeiten für Gitterionen, rechts daneben die durch Refraktionsmessungen bestimmten Festkörperwerte von TESSMANN, KAHN und SHOCKLEY [9] aufgeführt. Der in die Rechnung eingehende Ionenradius wurde aus den Tabellen von PAULING [10] entnommen. Für die vergleichsweise großen Polarisierbarkeiten der zwei- und dreiwertigen Anionen wurde die Abhängigkeit des Ionenradius von der Art und Zahl der umgebenden Ionen berücksichtigt.



Tabelle 2. *Multipol-Polarisierbarkeiten*  $\alpha_l^G$  *für Gitterionen*

$\alpha_1$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )				H <sup>-</sup>	3,8	Li <sup>+</sup>	0,02	Be <sup>2+</sup>	a	B <sup>3+</sup>	a	
$\alpha_2$ ( $10^{-40}$ cm <sup>5</sup> )					3		a		a		a	
$\alpha_3$ ( $10^{-56}$ cm <sup>7</sup> )					4		a		a		a	
$\alpha_4$ ( $10^{-72}$ cm <sup>9</sup> )					7		a		a		a	
$\alpha_1$	N <sup>3-</sup>	2,6—4,6	O <sup>2-</sup>	1,4—1,9	F <sup>-</sup>	0,78	Na <sup>+</sup>	0,18	Mg <sup>2+</sup>	0,08	Al <sup>3+</sup>	0,04
$\alpha_2$		0,7—2,2		0,4—0,6		0,20		0,02		a		a
$\alpha_3$		0,3—1,4		0,2—0,4		0,09		a		a		a
$\alpha_4$		0,2—1,2		0,1—0,3		0,06		a		a		a
$\alpha_1$	P <sup>3-</sup>	6,3—9,5	S <sup>2-</sup>	3,9—4,9	Cl <sup>-</sup>	2,6	K <sup>+</sup>	0,83	Ca <sup>2+</sup>	0,41	Sc <sup>3+</sup>	0,22
$\alpha_2$		5,9—11		3,1—5,0		2,2		0,38		0,11		0,04
$\alpha_3$		4,2—12		2,3—4,6		1,7		0,16		0,03		0,01
$\alpha_4$		4,6—17		2,0—5,8		1,9		0,10		0,01		a
$\alpha_1$	As <sup>3-</sup>	6,1—8,2	Se <sup>2-</sup>	4,5—5,2	Br <sup>-</sup>	3,5	Rb <sup>+</sup>	1,4	Sr <sup>2+</sup>	0,85	Y <sup>3+</sup>	0,52
$\alpha_2$		6,9—13		4,7—6,8		3,8		0,83		0,29		0,12
$\alpha_3$		5,6—16		4,4—7,6		3,8		0,51		0,11		0,03
$\alpha_4$		7,6—27		5,1—11		4,9		0,39		0,05		0,01
$\alpha_1$	Sb <sup>3-</sup>	9,3—11	Te <sup>2-</sup>	6,7—7,8	I <sup>-</sup>	5,4	Cs <sup>+</sup>	2,4	Ba <sup>2+</sup>	1,5	La <sup>3+</sup>	1,0
$\alpha_2$		17—30		12—16		9,5		2,3		0,87		0,39
$\alpha_3$		19—40		12—22		12		1,7		0,42		0,15
$\alpha_4$		31—73		18—38		20		1,8		0,28		0,08

\* Werte kleiner als 0,01.

Dem Formalismus von ZACHARIASEN [11] und PAULING folgend, wurden entsprechend dem maximal und minimal möglichen Ionenradius, Grenzwerte für die Polarisierbarkeiten bestimmt. Bei O<sup>2-</sup> beispielsweise, bezieht der Wert  $\alpha_1^G = 1,4$  auf ein O<sup>2-</sup>-Ion in BeO, der Wert  $\alpha_1^G = 1,9$  auf dasselbe Ion im BaO-Gitter. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Polarisierbarkeiten ist für die Anionen gut; für die Kationen liegen die berechneten Werte im allgemeinen etwas unter den gemessenen Größen.

In Tab. 2 werden die höheren Polarisierbarkeiten  $\alpha_2^G$ ,  $\alpha_3^G$  und  $\alpha_4^G$  für ein-, zwei- und dreiwertige Ionen angegeben;  $\alpha_1^G$  wird als Vergleichswert zitiert. Die höheren  $\alpha_l^G$ -Werte unterscheiden sich von den hier nicht separat aufgeführten Polarisierbarkeiten der freien Ionen ganz wesentlich. So sind z. B. die Hexadekapol-Polarisierbarkeiten  $\alpha_4$  der freien Ionen mit Xe-Konfiguration: „Sb<sup>3-</sup> 2300, Te<sup>2-</sup> 410, I<sup>-</sup> 93, Cs<sup>+</sup> 8,3, Ba<sup>2+</sup> 3,0, und La<sup>3+</sup> 1,2 (in Einheiten  $10^{-72}$ cm<sup>9</sup>)“, um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer als die in der letzten Zeile von Tab. 2 angegebenen Festkörperwerte. Die von anderen Autoren [2] berechneten Polarisierbarkeiten der freien Ionen unterscheiden sich ebenfalls von den hier berechneten Werten  $\alpha_l^G$  um Größenordnungen.

Die Polarisierbarkeiten  $\alpha_l^G$  sind wichtige Hilfsgrößen zur Berechnung der Kristallfeld-Polarisationsenergie eines Ions; ihre experimentelle Festlegung mit Hilfe von Kernquadrupolresonanz-Messungen stößt wegen der Unsicherheit anderer Parameter auf Schwierigkeiten [12].

Mit der Angabe der  $\alpha_l^G$ -Werte von  $\alpha_1^G$  bis  $\alpha_4^G$  sind die wichtigsten höheren Polarisierbarkeiten erfaßt, da die ersten von Null verschiedenen Glieder in der Kristallfeldpotentialentwicklung mit  $l \leq 4$  beginnen.

### 5. Schlußbetrachtung

In der Näherung nicht überlappender Ionen sind Multipol-Polarisierbarkeiten von Gitterionen  $\alpha_l^G$  definiert und berechnet worden, die in dem vorgeschlagenen Modell mit den Polarisierbarkeiten  $\alpha_l$  der freien Ionen in einfacher Weise zusammenhängen. Die Übereinstimmung der berechneten Dipol-Polarisierbarkeiten der freien Ionen und der Gitterionen mit den experimentellen Werten von Ionen in wäßriger Lösung und im Festkörper ist recht gut. Es ist beabsichtigt, mit dem Satz der Polarisierbarkeiten für Gitterionen die Kristallfeld-Polarisationsenergie zu berechnen, und deren Einfluß auf die relative Stabilität mehrerer möglicher Gitterstrukturen von Ionenkristallen zu untersuchen.

G. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Diskussion und Kritik dieser Untersuchung von Herrn Professor L. JANSEN und Herrn A. VAN DER AVOIRD waren von großem Nutzen.

### Literatur

1. DE WETTE, F. W.: Electrostatic fields in ionic crystals, Proefschrift (1959); vgl. auch *Physica* **23**, 309 (1957); **24**, 422, 1105 (1958).
2. DALGARNO, A.: *Adv. in Physics* **11**, 281 (1962).
3. KIRKWOOD, J. G.: *Physik. Z.* **33**, 57 (1932).
4. HARTMANN, H., u. G. KOHLMAIER: *Theoret. chim. Acta* **7**, 000 (1967).
5. DE WETTE, F. W., u. G. KOHLMAIER: Korrespondenz (Jan., Feb. 1965);  
KNOX, R. S., and M. H. REILLY: *Physic. Rev.* **135**, A 166 (1964).
6. NEUGEBAUER, TH.: *Z. Physik* **95**, 717 (1935); *Acta physica Acad. Sci. hung. XII*, **4**, 279 (1961). (Vgl. weitere Zitate).
7. FAJANS, K., u. G. JOOS: *Z. Physik* **23**, 1 (1924).
8. PAULING, L.: *Proc. Roy. Soc. A* **114**, 181 (1927).
9. TESSMANN, J. R., A. H. KAHN, and W. SHOCKLEY: *Physic. Rev.* **92**, 890 (1953).
10. PAULING, L.: *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 765 (1927); *The nature of the chemical bond*. Ithaka, New York: Cornell University Press 1948.
11. ZACHARIASEN, W. H.: *Z. Kristallogr.* **80**, 137 (1931).
12. STERNHEIMER, R. M., and H. M. FOLEY: *Physic. Rev.* **102**, 731 (1956);  
— *Physic. Rev.* **127**, 1220 (1962). (Siehe weitere Literaturzitate).

Dr. G. KOHLMAIER  
Institut für physikalische Chemie  
6000 Frankfurt a/M 1  
Robert Mayer-Straße 11