

Zur Kristallfeld-Polarisation

II. Berechnung der Feldstärkekoeffizienten und der Polarisationsenergie in Ionenkristallen unter besonderer Berücksichtigung der beobachteten Strukturen der Alkali-Halogenide, der Erdalkali-Chalkogenide und der III-V-Verbindungen

HERMANN HARTMANN und GUNDOLF KOHLMAIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 13. Juni 1966

Im vorgeschlagenen Modell nicht überlappender, polarisierbarer Ionen beträgt die Polarisationsenergie der Alkali-Halogenide bis zu 1%, die der Erdalkali-Chalkogenide bis zu 7%, und jene der III-V-Verbindungen bis zu 15% der Madelung-Energie. Die berechneten Polarisationsenergien der Rb- und Cs-Halogenide sowie der entsprechenden isoelektronischen II-VI-Verbindungen sind mindestens um eine Größenordnung zu klein, um einen Einfluß auf die relative Stabilität der Strukturen NaCl und CsCl haben zu können. Ziemlich groß sind die Polarisationsbeiträge der Be- und Mg-Chalkogenide und der entsprechenden B- und Al-Verbindungen. Im Polarisationsmodell ist das Wurtzit-Gitter gegenüber dem Sphalerit-Gitter wegen der größeren Polarisationsenergie (1—2% der Madelung-Energie) begünstigt. Die Polarisationsbeiträge zur Kohäsionsenergie der Verbindungen mit Fluorit-Struktur sind von der Größenordnung 1% der Madelung-Energie, mit Rutil-Struktur 5—10% und mit Schichtenstruktur 15—30%.

In the suggested model of non-overlapping, polarisable ions the polarisation energy of the alkali-halides is up to 1%, of the II-VI compounds up to 7%, and of the III-V compounds up to 15% of the Madelung energy. The calculated polarisation energies of the Rb- and Cs-halides, as well as of the corresponding isoelectronic II-VI compounds are at least one order of magnitude too small to have any influence on the relative stability of the structures NaCl and CsCl. The values of the polarisation energy are quite large for the Be- and Mg-compounds and the corresponding B- and Al-compounds. The polarisation model favours the wurtzite structure over the sphalerite structure by a difference of 1—2% of the Madelung energy. The contribution of the polarisation to the cohesive energy of the compounds with fluorite structure are of the order of 1% of the Madelung energy, with rutile structure 5—10%, and with layer structure 15—30%.

Dans le modèle proposé d'ions polarisables qui ne se recouvrent pas, l'énergie de polarisation des halogènes alcalins peut atteindre jusqu'à 1% de l'énergie de Madelung, celle des composés II-VI jusqu'à 7% et celle des composés III-V jusqu'à 15%. La valeur calculée de l'énergie de polarisation des halogènes de Rb et Cs, de même que des composés II-VI isoelectroniques correspondants, est au moins d'un ordre de grandeur trop petite pour avoir une influence sur la stabilité relative des structures NaCl et CsCl. Les valeurs des énergies de polarisation sont assez considérables pour les composés de Be et Mg et pour les composés correspondants de B et Al. Le modèle de polarisation favorise la structure du wurtzite par rapport à celle du sphalerite par une différence de 1 à 2% de l'énergie de Madelung. La contribution de la polarisation à l'énergie de cohésion des composés avec structure de fluorite est de l'ordre de 1% de l'énergie de Madelung, avec structure de rutile de 5 à 10% et avec structure en couche de 15 à 30%.

1. Einleitung

Im Teil I [1] dieser Arbeit ist für ein System nicht überlappender, polarisierbarer Ionen die Kristallfeld-Polarisationsenergie definiert und ein Satz von Multipol-Polarisierbarkeiten für Gitterionen berechnet worden, mit denen es bei Kenntnis der strukturabhängigen Feldstärkekoeffizienten möglich ist, den Polarisationsbeitrag zur Gitterenergie zu bestimmen. HUND [2] hat als erster auf die Wichtigkeit der Polarisation bei Schichtengittern hingewiesen, VAN ARKEL [3] und NEUGEBAUER [4] haben qualitative Aussagen über die Polarisationsenergie bei Gittern höherer Energie gemacht, und schließlich hat DEWETTE [5] den schon im Teil I beschriebenen Formalismus zur Bestimmung des Polarisationsbeitrags entwickelt, bei dem, im Gegensatz zu dieser Untersuchung, die Polarisierbarkeiten der freien Ionen in den Ausdruck der Polarisationsenergie eingehen. In dieser Arbeit wird der Einfluß der Kristallfeld-Polarisation auf die relative Stabilität verschiedener Strukturen von stöchiometrisch gleichen Ionenverbindungen untersucht, wobei zunächst wie im Goldschmidtschen [6] Modell angenommen wird, daß die Abstoßung der Ionen nicht strukturempfindlich ist. Besonders ausführlich wird die Polarisation der Alkali-Halogenide, der Erdalkali-Chalkogenide und der III-V-Verbindungen diskutiert, die im NaCl (B1)-, CsCl (B2)-, Sphalerit (B3)- oder Wurtzit (B4)- Gittertyp kristallisieren. Die Polarisationsbeiträge der letztgenannten Strukturen sind durch Wechselwirkungen derselben kurzen Reichweite charakterisiert wie jene mit ihnen konkurrierenden Mehrkörperkräfte vom Austauschyp, die von JANSEN u. Mitarb. [7] für die Strukturspezifität verantwortlich gemacht werden.

2. Kristallfeld-Polarisationsenergie eines Gitterions

Das Kristallfeld-Potential eines Modellsystems nicht überlappender, polarisierbarer Ionen wird bei einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ um ein herausgegriffenes Ion formal beschrieben durch:

$$V(R, \vartheta, \varphi) = \sum_l \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} f_{l,m} R^l Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) \quad (1)$$

oder, wenn man das Potential in den konstanten Madelung-Anteil V_M und den von R , ϑ und φ abhängigen Polarisationsanteil $V'(R, \vartheta, \varphi)$ unterteilt,

$$V(R, \vartheta, \varphi) = V_M + V'(R, \vartheta, \varphi) \quad (2)$$

mit

$$V'(R, \vartheta, \varphi) = \sum_{l>0} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} f_{l,m} R^l Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi). \quad (3)$$

Die dabei von der Struktur und der Ladungsverteilung der umgebenden Ionen abhängigen Feldstärkekoeffizienten $f_{l,m}$ werden zweckmäßigerweise in zwei Anteile zerlegt,

$$f_{l,m} = f_{l,m}^0 + f_{l,m}^Q, \quad (4)$$

die sich auf das Punktgitter und das vom Kristallfeld induzierte Multipol-Gitter der umgebenden Ionen beziehen, nämlich,

$$f_{l,m}^0 = e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\lambda}' \frac{z_{\lambda}}{r_{\lambda}^{l+1}} Y_{l,m}(\vartheta_{\lambda}, \varphi_{\lambda}) \quad (5)$$

(die Summation λ erstreckt sich über alle Gitterplätze λ außer dem Ursprung, $z_\lambda e$ ist die Ladung und r_λ der Abstand der λ -ten Punktladung) und

$$f_{l,m}^Q = f_{l,m}^0 [Q_{1\lambda}, Q_{2\lambda}, \dots, Q_{p\lambda}; Q_{1\mu}, Q_{2\mu}, \dots, Q_{r\mu}; \dots, Q_{1\nu}, Q_{2\nu}, \dots, Q_{s\nu}] \quad (6)$$

einer von DEWETTE [5] explizit angegebenen Funktion der an den Gitterplätzen λ, μ, \dots, ν induzierten Multipole Q_l .

Die Polarisationsenergie eines Ions ist für den beschriebenen Modellfall:

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_{l,m} \alpha_l^G |f_{l,m}|^2 \quad (7)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{l,m} \alpha_l^G c_{l,m} |f_{l,m}^0|^2, \quad (8)$$

wenn das Korrekturglied für die Wechselwirkung der induzierten Multipole [5], $c_{l,m}$, gegeben ist durch:

$$c_{l,m} = 1 + f_{l,m}^Q / f_{l,m}^0. \quad (9)$$

Für Gitter hoher Symmetrie ist $f_{l,m}^Q / f_{l,m}^0$ jedoch meistens so klein, daß diese Korrektur nicht berücksichtigt zu werden braucht.

3. Madelungsche Energie und molare Polarisationsenergie

Die dem Glied V_M entsprechende Madelung-Energie E_M wird beschrieben durch:

$$E_M = \frac{-N_L z^2 e^2 A}{R_0} \quad (10)$$

(N_L ist die Loschmidtsche Zahl, z ist der größte gemeinsame Teiler der Wertigkeiten der im Kristall auftretenden Ionen, A ist die Madelungsche Zahl, und R_0 ist der Abstand nächster Nachbarn) wobei die Madelung-Konstante A ,

$$A = \frac{1}{2} \sum_I (z_I / z) \sum_\lambda \frac{z_\lambda / z}{r_{I\lambda} / R_0} \quad (11)$$

als Doppelsumme definiert ist, bei der die Indizes I sich auf alle die Ionen beziehen, die im herausgegriffenen stöchiometrischen Molekül enthalten sind. Für die molare Polarisationsenergie gilt in analoger Weise:

$$E_2 = -\frac{1}{2} \frac{N_L z^2 e^2}{R_0} \sum_I \sum_{l,m} \frac{\alpha_l^G(I)}{R_0^{2l+1}} |f'_{l,m}(I)|^2 \quad (12)$$

wobei $f'_{l,m}(I)$ unter Vernachlässigung der Korrektur $c_{l,m}$ gegeben ist durch:

$$f'_{l,m}(I) = \frac{R_0^{l+1}}{Z} f_{l,m}(I) \quad (13)$$

$$f'_{l,m}(I) = e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\lambda \neq I} \frac{z_\lambda / z}{(r_\lambda / R_0)^{l+1}} Y_{l,m}(\vartheta_\lambda, \varphi_\lambda). \quad (14)$$

Der Index I ist wie oben in Gl. (11) definiert. Das prozentuale Verhältnis von Polarisationsenergie und Madelung-Energie, der Polarisationsbeitrag $E_p(S)$ einer bestimmten Struktur S ,

$$E_p(S) = \frac{100 E_2}{E_M} = \frac{100}{2A} \sum_I \sum_{l,m} \frac{\alpha_l^G(I)}{R_0^{2l+1}} |f'_{l,m}(I)|^2, \quad (15)$$

ist ein Maß für den Einfluß der Polarisationsenergie auf die relative Stabilität zweier Strukturen S und S' , weil nämlich der Faktor $P(S, S')$

$$P(S, S') = \frac{100 + E_p(S)}{100 + E_p(S')} \quad (16)$$

das Verhältnis der Gitterenergien $U_0(S)/U_0(S')$ des Goldschmidtschen Modells [6] oder des Born-Mayer-Modells [8] modifizieren kann.

4. Bestimmung der Feldstärkekoeffizienten $f'_{l,m}$ (I) für Verbindungen der Klasse MX

Von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. NiAs-Gitter) sind in Verbindungen der Klasse MX die Koeffizienten $f'_{l,m}(M)$ und $f'_{l,m}(X)$ nur dem Vorzeichen nach verschieden, so daß es genügt einen der beiden Koeffizienten zu bestimmen. Die Lage des am Anion oder Kation zentrierten Koordinatensystems des Kristallfeldpotentials ist beliebig wählbar. Zur Ausnutzung der Symmetrie des Gitters wird jedoch die z -Achse des Koordinatensystems am besten so angenommen, daß sie mit der höchstzähligen Drehachse der Punktgruppe des Systems Zentralion-Ligandenionen zusammenfällt. Ebenso werden, soweit möglich, für die x - und y -Achse weitere Symmetrieachsen (oder Symmetrieebenen) der Punktgruppe gewählt. Die Summe der Quadrate der absoluten Werte der Feldstärkekoeffizienten $f'_{l,m}$ über alle m bei festem l ist gegenüber einer Drehung des Koordinatensystems invariant, d. h.:

$$\sum_m |f'_{l,m}|^2 = \sum_m |f'^R_{l,m}|^2 \equiv F_l'^2, \quad (17)$$

wenn $f'^R_{l,m}$ sich auf das gedrehte Koordinatensystem bezieht. Welche $Y_{l,m} R^l$ und somit $f_{l,m}$ in dem Satz von $(2l+1) \cdot Y_{l,m} R^l$ in dem vorgegebenen Koordinatensystem verschwinden, kann aus den Transformationseigenschaften der Kugelflächenfunktionen unter den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe hergeleitet werden.

Die Koeffizientenquadrate $F_l'^2$ sind charakteristische Größen eines bestimmten Gittertyps; sie sind unabhängig von der Ladung und von dem Gleichgewichtsabstand der Ionen und unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems.

In Tab. 1 sind die Symmetrieeigenschaften und die Feldstärkekoeffizienten (bis $l=4$) für den CsCl-, NaCl-, Sphalerit- und Wurtzit-Gittertyp aufgeführt. Koordinationszahl von Kation und Anion und das von GOLDSCHMIDT errechnete Radienverhältnis $\rho = r_K/r_A$ für die größte Gitterstabilität ist in Spalte 1 angegeben. In Spalte 2 sind die Koordinations-Polyeder für nächste Nachbarn, die Punktgruppe des herausgegriffenen Anions (oder Kations) im Felde aller Nachbarionen und die Charakterisierung des gewählten Koordinatensystems in bezug auf die Symmetrieachsen der Punktgruppe aufgeführt. Die unter den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe invarianten Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen sind in Spalte 3 zu finden. Das Verhältnis der $Y_{l,m}$ für ein festes l ist bei Punktgruppen niedriger Symmetrie unterbestimmt und ist durch $\{(Y_{l,m}), (Y_{l',m'})\}$ angegeben. Für Punktgruppen mit Inversionssymmetrie verschwinden alle $Y_{l,m}$ mit ungeradem l . In Spalte 4 sind die von Null verschiedenen Koeffizienten $f_{l,m}$ für nächste Nachbarn (N. N.) berechnet.

Tabelle 1. Feldstärkekoeffizienten für MX-Verbindungen (Anion als Zentrum)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------------|---|--|---|--|----------------------------------|---------------------------------|-------|
| Gittertyp | Koord.-Polyeder | Kristallfeldpotential: | $f'_{4,m}$ für | $f'_{i,m}$ für | $F_i'^2$ für | $F_i'^2$ für | A |
| Koord. $K: A$ | für N.N.-Punktgruppe | Invariante L.-Kombinationen | nächste | Nachbarn | N.N. | N. mit | |
| $r_K/r_A \equiv \rho$ | Lage des Polyeders | | Nachbarn | mit $r \leq 3R_0$ | | $r \leq 3R_0$ | |
| CsCl 8:8 > 0,732 | Würfel O_h $C_4(z), C_2'(x=y)$ | $\left\{ Y_{4,0}^* + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4}^* + Y_{4,-4}^*) \right\}$ | $f'_{4,0} = -3,1$ | -4,5 | $F_4'^2 = 17$ | 35 | 1,763 |
| NaCl 6:6 0,732 - 0,412 | Oktaeder O_h $C_4(z); C_2'(x=y)$ | $\left\{ Y_{4,0}^* + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4}^* + Y_{4,-4}^*) \right\}$ | $f'_{4,0} = 3,5$ | 3,6 | $F_4'^2 = 21$ | 22 | 1,748 |
| Sphalerit 4:4 0,414 - 0,225 | Tetraeder T_d $S_4(z), \sigma_6(x=y)$ | $\left\{ Y_{4,0}^* + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4}^* + Y_{4,-4}^*) \right\};$ $\left\{ Y_{3,2}^* - Y_{3,-2}^* \right\}$ | $f'_{4,0} = 1,6$ $f'_{3,2} = -2,1$ | -1,4 -2,0 <i>i</i> | $F_4'^2 = 4,2$ $F_4'^2 = 8,9$ | 3,4 8,0 | 1,638 |
| Wurtzit 4:4 0,414 - 0,225 | Tetraeder C_{3v} $C_3(z), \sigma(x)$ | $\left\{ (Y_{4,0}^*), (Y_{4,-3}^* - Y_{4,-3}^*) \right\};$ $\left\{ (Y_{3,0}^*), (Y_{3,3}^* - Y_{3,-3}^*) \right\};$ $\left\{ Y_{2,0}^* \right\};$ $\left\{ Y_{1,0}^* \right\}$ | $f'_{4,0} = 1,0$ $f'_{4,3} = -1,2$ $f'_{3,0} = 2,2$ $f'_{3,3} = 1,4$ $f'_{2,0} = 0$ $f'_{1,0} = 0$ | 1,0 -1,2 2,4 1,4 < 0,1 < 0,05 | $F_4'^2 = 4,2$ $F_3'^2 = 8,9$ | 3,9 9,7 < 0,01 < 0,003 | 1,641 |

Für den CsCl-Typ sind mit der Berechnung von $f'_{4,0}$ auch die Koeffizienten von $f'_{4,4}$ und $f'_{4,-4}$ eindeutig durch das Kristallfeldpotential in Spalte 3 bestimmt, d. h. $f'_{4,4} = \sqrt{\frac{5}{14}} f'_{4,0}$. Analoges gilt für den NaCl- und Sphalerit-Typ; im Gegensatz zum Wurtzit-Typ, wo mehr als ein Koeffizient (bei C_{3v} Symmetrie) für jedes l berechnet werden muß. Die Koeffizientenquadrate für nächste Nachbarn sind in Spalte 6 angegeben. Man bemerke die Identität der $F_4'^2$ bzw. $F_3'^2$ ($F_2'^2$ und $F_1'^2$) bei Sphalerit und Wurtzit, die in Gl. (17) für gleiche Koordinationspolyeder gefordert wurden.

In Spalte 5 und 7 sind die Koeffizienten bzw. deren Quadrate für eine Summation über Nachbarn λ innerhalb eines Grenzzadius von $3R_0$ angegeben. Beim Abbruch der Summation wurde auf die Ladungsneutralität der Gesamtheit der berücksichtigten Nachbarn geachtet. Für Koeffizienten $f'_{4,0}$ und $f'_{3,0}$ konvergiert die Reihe schnell, so daß der Wert in der hier eingeführten Näherung sehr gut mit dem Endwert übereinstimmt; dies konnte am Beispiel des CsCl-Typs und NaCl-Typs gezeigt werden, wo die exakten Werte der Koeffizienten bekannt sind [5]. Für Koeffizienten $f'_{2,0}$ und $f'_{1,0}$ ist eine Summation über Nachbarn innerhalb $3R_0$ unzureichend; die Werte in Spalte 7 sind Abschätzungen, die anzeigen, daß die Beiträge zu vernachlässigen sind. Mit Ausnahme des CsCl-Gitters sind die Koeffizientenquadrate für die Summation über nächste Nachbarn und über einen großen Bereich von Nachbarn annähernd gleich. Jedoch zeigt sich gerade beim Vergleich des NaCl- und CsCl-Typs ein wichtiger Unterschied: in der N.N.-Näherung ist $F_4'^2$ für NaCl größer, im Gegensatz zur korrekten Summation, bei der $F_4'^2$ für CsCl beinahe um den Faktor Zwei größer ist.

In Spalte 8 sind noch die Madelungschen Zahlen A angegeben, die für einen Vergleich der Polarisationsenergie mit der Madelung-Energie wichtig sind.

Für die qualitative Diskussion des Fluorit-, Rutil- und Schichtengittertyps wurden ebenfalls die Koeffizienten $F_l'^2(X)$ für nächste Nachbarn bestimmt (Fluorit: $F_4'^2 = 17$, $F_3'^2 = 36$; Rutil: $F_4'^2 = 8,5$, $F_3'^2 = 15$, $F_2'^2 = 12$, $F_1'^2 = 0,7$; CdCl₂- oder CdI₂-Schichtengitter: $F_4'^2 = 21$, $F_3'^2 = 12$, $F_2'^2 = 0$, $F_1'^2 = 12$).

5. Diskussion der numerischen Ergebnisse

In den Tab. 2, 3 und 4 sind die in Gl. (15) definierten Polarisationsbeiträge $E_p(S)$ für die Alkali-Halogenide, die Erdalkali-Chalkogenide und die III-V-Verbindungen angegeben. Die beobachteten Strukturen B_1 , B_2 , B_3 und B_4 werden bei jeder Verbindung zitiert, q ist das Radienverhältnis von Kation zu Anion, und R_0 der gemessene interionische Abstand der stabilsten Struktur. Die Polarisationsbeiträge des deformierten Anions, E_{pA} nehmen in allen drei Verbindungsklassen von links nach rechts und von unten nach oben zu; gerade umgekehrt verhalten sich die E_{pK} -Werte, die bei den Alkali-Halogeniden aufgezeichnet sind (bei den II-VI- und den III-V-Verbindungen ist E_{pK} gegenüber der Summe von E_{pK} und E_{pA} , nämlich E_p , zu vernachlässigen). In der Rechnung sind die Polarisationsbeiträge für $l > 4$ vernachlässigt worden, da für die reduzierten Polarisierbarkeiten der Gitterionen,

$$\alpha_l' = \alpha_l^G / R_0^{2l+1} \quad (18)$$

Tabelle 2. Polarisationsbeiträge E_p (%) für I-VII-Verbindungen mit B1- und B2-Struktur

| | F ⁻ | | Cl ⁻ | | Br ⁻ | | I ⁻ | |
|-----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------|--------------|
| Li ⁺ | $S^b = B1$ | $E_{pK} = ^a$ | B1 | ^a | B1 | ^a | B1 | ^a |
| | $R_0 = 2,01 \text{ \AA}$ | $E_{pA} = 0,07$ | 2,57 | 0,29 | 2,75 | 0,34 | 3,00 | 0,64 |
| | $\rho = 0,44$ | $E_p = 0,07$ | 0,33 | 0,29 | 0,31 | 0,34 | 0,28 | 0,64 |
| Na ⁺ | B1 | ^a | B1 | ^a | B1 | ^a | B1 | ^a |
| | 2,31 | 0,02 | 2,81 | 0,11 | 2,97 | 0,17 | 3,23 | 0,33 |
| | 0,70 | 0,02 | 0,52 | 0,11 | 0,49 | 0,17 | 0,44 | 0,33 |
| K ⁺ | B1 | 0,01 | B1 | ^a | B1 | ^a | B1 | ^a |
| | 2,67 | 0,01 | 3,14 | 0,04 | 3,29 | 0,07 | 3,53 | 0,14 |
| | 0,98 | 0,02 | 0,73 | 0,04 | 0,68 | 0,07 | 0,62 | 0,14 |
| Rb ⁺ | B1 | 0,02 | B1 | 0,01 | B1 | ^a | B1 | ^a |
| | 2,82 | ^a | 3,29 | 0,03 | 3,43 | 0,05 | 3,66 | 0,1 |
| | 1,09 | 0,02 | 0,82 | 0,04 | 0,76 | 0,05 | 0,69 | 0,1 |
| Cs ⁺ | B1 | 0,06 | B2 | 0,01 | B2 | 0,01 | B2 | ^a |
| | 3,01 | ^a | 3,56 | 0,01 | 3,71 | 0,02 | 3,95 | 0,05 |
| | 1,24 | 0,06 | 0,93 | 0,02 | 0,87 | 0,03 | 0,78 | 0,05 |

^a Beiträge < 0,01%.^b Beobachtete StrukturTabelle 3. Polarisationsbeiträge E_{pA} für II-VI-Verbindungen mit B1-, B3- und B3-Struktur

| | O ⁻⁻ | | S ⁻⁻ | | Se ⁻⁻ | | Te ⁻⁻ | |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|------------------|-----|------------------|-----|
| Be ⁺⁺ | $S = B4$ | $E_p(B1) = 0,5$ | B3 | 1,6 | B3 | 2,3 | B3 | 4,2 |
| | $R_0 = 1,65$ | $E_p(B3) = 1,4$ | 2,10 | 3,2 | 2,20 | 4,3 | 2,40 | 6,7 |
| | $\rho = 0,22$ | $E_p(B4) = 1,7$ | 0,17 | 4,0 | 0,16 | 5,2 | 0,14 | 8,3 |
| Mg ⁺⁺ | B1 | 0,2 | B1 | 0,4 | B1 | 0,6 | B4 | 1,3 |
| | 2,10 | 0,4 | 2,60 | 1,1 | 2,73 | 1,5 | 2,77 | 2,8 |
| | 0,46 | 0,5 | 0,35 | 1,3 | 0,33 | 1,8 | 0,29 | 3,5 |
| Ca ⁺⁺ | B1 | 0,05 | B1 | 0,3 | B1 | 0,3 | B1 | 0,6 |
| | 2,39 | | 2,84 | | 2,96 | | 3,17 | |
| | 0,71 | | 0,54 | | 0,50 | | 0,45 | |
| Sr ⁺⁺ | B1 | 0,03 | B1 | 0,2 | B1 | 0,2 | B1 | 0,6 |
| | 2,54 | | 2,94 | | 3,12 | | 3,24 | |
| | 0,80 | | 0,61 | | 0,57 | | 0,51 | |
| Ba ⁺⁺ | B1 | 0,02 | B1 | 0,1 | B1 | 0,2 | B1 | 0,3 |
| | 2,75 | | 3,18 | | 3,31 | | 3,50 | |
| | 0,96 | | 0,73 | | 0,68 | | 0,61 | |

gilt, daß

$$\alpha'_{i+1}/\alpha'_i < 1 \quad (19)$$

ist [I]. Der Korrekturfaktor von Gl. (9), $c_{i,m}$ ist bei den größeren Polarisationsbeiträgen der Erdalkali-Chalkogenide und der III-V-Verbindungen berücksichtigt worden.

Tabelle 4. *Polarisationsbeiträge E_{pA} für III-V-Verbindungen mit B1, B2- und B4-Struktur*

| | N^{3-} | | P^{3-} | | As^{3-} | | Sb^{3-} | |
|-----------|---------------|---------------|-------------------|-----|-----------|-----|-------------------|----|
| B^{3+} | $S = B3$ | $E_p(B1) = 2$ | $B3$ | 6 | $B3$ | 6 | u | 10 |
| | $R_0 = 1,56$ | $E_p(B3) = 3$ | 1,97 | 9 | 2,07 | 9 | 2,26 ^a | 14 |
| | $\rho = 0,21$ | $E_p(B4) = 4$ | 0,16 | 11 | 0,16 | 11 | 0,15 | 17 |
| Al^{3+} | $B4$ | 1 | $B3$ | 2 | $B3$ | 2 | $B3$ | 4 |
| | 1,87 | 1 | 2,36 | 3 | 2,44 | 4 | 2,60 | 7 |
| | 0,39 | 2 | 0,31 | 4 | 0,30 | 5 | 0,28 | 9 |
| Sc^{3+} | $B1$ | 0,4 | u | 1 | $B1$ | 1 | $B1$ | 3 |
| | 2,22 | | 2,72 ^a | | 2,74 | | 2,93 | |
| | 0,51 | | 0,40 | | 0,39 | | 0,37 | |
| Y^{3+} | $B1$ | 0,2 | u | 0,8 | $B1$ | 1 | u | 2 |
| | 2,44 | | 2,80 ^a | | 2,89 | | 3,09 ^a | |
| | 0,59 | | 0,46 | | 0,45 | | 0,43 | |
| La^{3+} | $B1$ | 0,1 | $B1$ | 0,5 | $B1$ | 0,7 | $B1$ | 1 |
| | 2,65 | | 3,01 | | 3,06 | | 3,24 | |
| | 0,65 | | 0,51 | | 0,50 | | 0,47 | |

 u = Struktur unbekannt.^a Extrapolierte Radien.a) *Alkali-Halogenide*

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die Alkali-Halogenide mit Ausnahme der CsCl-, CsBr- und CsI-Verbindungen in der B1-Struktur kristallisieren. Im Born-Mayer-(BM-)Modell liegt das Verhältnis der Gitterenergien $U_0^{BM}(B1)$ und $U_0^{BM}(B2)$ für alle Verbindungen zugunsten der B1-Struktur mit 2%, denn bei gleichem Exponenten n gilt:

$$\frac{U_0^{BM}(B1)}{U_0^{BM}(B2)} = \frac{A(B1) R_0(B2)}{A(B2) R_0(B1)} \approx 1,02 \quad (20)$$

wobei das experimentelle Radienverhältnis durch

$$R_0(B2)/R_0(B1) \approx 1,03 \quad (21)$$

gegeben ist. Dagegen ist im Goldschmidt-Modell für $\rho \geq 0,717$ und

$$R_0^{GO}(B1) = R_0^{GO}(B2) = r_K + r_A \quad (22)$$

die B2-Struktur mit 1% bevorzugt:

$$\frac{U_0^{GO}(B1)}{U_0^{GO}(B2)} = \frac{A(B1)}{A(B2)} \approx 0,99 \quad (23)$$

Das Verhältnis des in Tab. 2 angegebenen Werts $E_p(B1)$, bei dem, wie oben schon berichtet wurde, nur Glieder mit $l = 4$ berücksichtigt wurden, und des entsprechenden Werts $E_p(B2)$ ist bei für beide Strukturen gleichem α_4^G und R_0 , $R_0 = R_0(B1) = R_0(B2)$:

$$\frac{E_p^{GO}(B1)}{E_p^{GO}(B2)} = \frac{F_4'^2(B1)}{F_4'^2(B2)} \approx 0,63 \quad (24)$$

Zieht man die Änderung von R_0 mit der Änderung der Struktur in Betracht, so erhält man:

$$\frac{E_p^{\text{BM}}(B1)}{E_p^{\text{BM}}(B2)} = \frac{F_4'^2(B1) \alpha_4^q(B1) [R_0(B2)]^9}{F_4'^2(B2) \alpha_4^q(B2) [R_0(B1)]^9} \approx 0,73, \quad (25)$$

wobei die Größe E_p^{BM} , dem Born-Modell entspricht. Daraus folgt, daß eine Änderung der relativen Stabilität durch die Berücksichtigung des Polarisationsbeitrags im Prinzip für das erweiterte Born-Mayer-Modell möglich ist, denn hier ist:

$$\frac{U_0^{\text{BM}}(B1)}{U_0^{\text{BM}}(B2)} > 1, \text{ und } P^{\text{BM}}(B1, B2) < 1. \quad (26)$$

Der berechnete Wert $P^{\text{BM}}(B1, B2)$ ist allerdings um mindestens eine Größenordnung zu klein, um eine Umkehr der Stabilitätsverhältnisse zu ermöglichen. Außerdem wären dann, solange wie hier die Anionen-Beiträge der Rb- und Cs-Salze (mit Ausnahme der Fluoride) größer sind als die entsprechenden Beiträge der Kationen, die Rb-Salze gegenüber den Cs-Salzen zur Ausbildung der $B2$ -Struktur bevorzugt. Es ist interessant, daß bei Koeffizienten für nur nächste Nachbarn, der Polarisationsbeitrag der $B1$ -Struktur größer ist, so daß es bei einer solchen Betrachtung zur Umkehr des erweiterten Goldschmidt-Modells kommen kann.

Ähnliche Überlegungen gelten für die Verbindungen LiCl, LiBr, und LiI, die nach Goldschmidt in den $B3$ - oder $B4$ -Strukturen kristallisieren sollten. Auch hier sind die Faktoren $P(B1, B3)$ oder $P(B1, B4)$ zu klein, um eine Änderung der relativen Stabilität herbeizuführen.

b) Erdalkali-Chalkogenide

$E_p(B1)$, $E_p(B3)$ und $E_p(B4)$ beziehen sich auf die Beiträge im NaCl-, Sphalerit- und Wurtzit-Gitter. R_0 wurde in den verschiedenen Gittertypen gleich dem experimentellen Abstand des stabilsten Gittertyps gesetzt. Für die Ca-, Sr- und Ba-Salze wurde nur die $B1$ -Konfiguration berücksichtigt. Die Polarisationsbeiträge sind für die Be- und Mg-Salze absolut und im Vergleich zu den Alkali-Halogeniden groß. Dieses Resultat war für Oktopole (und Hexadekapole) nicht zu erwarten. Ebenfalls beträchtlich ist bei großen Beiträgen die Wechselwirkung der induzierten Multipole untereinander. Für die Verbindungen, deren Radienverhältnis $\rho > 0,717$ ist, gelten dieselben Stabilitätsbetrachtungen wie bei den Alkali-Halogeniden. Auch hier sind die Polarisationsbeiträge zu klein, um die relative Stabilität beeinflussen zu können. Außerordentlich erfolgreich ist das Goldschmidt-Modell zur Voraussage der kritischen Radienverhältnisse für den Übergang von der NaCl-Struktur in die Sphalerit- oder Wurtzit-Struktur. Bei Berücksichtigung des Unterschieds der Madelung-Energie der $B1$ -Struktur und der $B3$ -, $B4$ -Struktur von $\sim 6\%$, erhält man als Kriterium $\rho > 0,326$, in Übereinstimmung mit den Daten in Tab. 4. Eine Unterscheidung zwischen der Sphalerit- und der Wurtzit-Struktur, deren Madelungszahlen annähernd gleich sind $A(B4)/A(B3) = 1,002$ und für die das gleiche Verhältnis ρ gültig ist, ist im Goldschmidt-Modell nicht möglich. Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß $E_p(B4)$ immer größer ist als $E_p(B3)$; der Unterschied beträgt 0,3 bis 1,6% der Madelung-Energie der Sphalerit-(Wurtzit) Struktur.

Die Beobachtung zeigt, daß tatsächlich nur BeO in der Wurtzit-Struktur vorkommt, während BeS, BeSe, BeTe und MgTe im Sphalerit-Typ kristallisieren.

c) III-V-Verbindungen

Für die in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen gelten analoge Überlegungen wie für die Erdalkali-Chalkogenide. Bemerkenswert ist der überraschend kleine Polarisationsbetrag der Sc^{3+} -, Y^{3+} - und La^{3+} -Verbindungen was auf den ioni-schen Charakter dieser Gruppe von Verbindungen hinweisen mag [9].

d) Verbindungen vom Typ MX_2 mit Fluorit-, Rutil- und Schichten-Struktur

Das Goldschmidt-Modell gibt hier, ebenso wie bei den Verbindungen des Typs MX, Regeln für die relative Stabilität von Strukturen verschiedener Koordination, unterscheidet aber nicht zwischen verschiedenen Strukturen gleicher Koordination. Auf den hier betrachteten Fall bezogen, bedeutet dies, daß für ein Radienverhältnis von $\rho > 0,65$ die 8:4 Koordination der Fluoritstruktur, und für ein kleineres Radienverhältnis die 6:3 Koordination der Rutil- oder Schichten-Struktur stabil sein müßte, was tatsächlich in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung ist.

Die Polarisationsbeiträge des Fluoritgitters sind infolge des Radienverhältnisses, daß ein großes Kation und ein kleines Anion voraussetzt und deshalb relativ kleine Polarisierbarkeit bei relativ großem Abstand bedingt, von der Größenordnung von 1%. Daß hier, im Gegensatz zu den Verbindungen des Typs MX, die Regeln so gut erfüllt sind, hängt wahrscheinlich mit dem wesentlich größeren Unterschied den Madelung'schen Zahlen des Fluorit- und Rutilgitters zusammen.

Die relative Stabilität der CdCl_2 - oder CdI_2 -Schichtenstruktur gegenüber der Rutilstruktur, ist nur dann zu verstehen, wenn die beim Schichtengitter um 10% kleinere Madelung-Energie durch einen höheren Polarisationsbeitrag kompensiert wird. Beobachtet wird, daß die Fluoride und Oxide in der Rutilstruktur, die Chloride, Bromide, Iodide, Sulfide, Selenide und Telluride in der Schichtenstruktur kristallisieren. Für das Polarisationsmodell lassen sich nur qualitative Aussagen machen, da die Feldstärkekoeffizienten nur für nächste Nachbarn bestimmt worden sind. Der wesentliche Unterschied beider Gitter liegt darin, daß in dieser Annäherung das Rutilgitter eine große Quadrupolkomponente und eine fast verschwindende Dipolkomponente hat, während beim Schichtengitter nur eine große Dipolkomponente auftritt. Die Polarisationsbeiträge liegen beim Rutilgitter etwa zwischen 5—10%, beim Schichtengitter zwischen 15—30% der Madelung Energie. Die Beiträge für Fluoride und Oxide sind erwartungsgemäß als die der entsprechenden Halogenide und Chalkogenide; die Näherungen sind jedoch zu grob, um ein genaues Stabilitätskriterium geben zu können.

6. Schlußbetrachtung

Im beschriebenen Modell nicht überlappender Ionen hängt die Kristallfeld-Polarisationsenergie einer Verbindung vom Typ MX_n von den Strukturkoeffizienten $F_i'^2$ und den reduzierten Polarisierbarkeiten α_i' der Ionen M und X ab. Die

mit wachsendem l abnehmenden, reduzierten Polarisierbarkeiten $\alpha'_l(\text{M})$ und $\alpha'_l(\text{X})$ sind immer dann groß, wenn der von den Ionenradien r_{X} und r_{M} abhängige charakteristische Quotient $[r_{\text{M}}/(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})]$ bzw. $[r_{\text{X}}/(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})]$ nahe am Grenzwert 1 liegt. Verbindungen mit großer reduzierter Polarisierbarkeit, also Verbindungen mit großem Anion und kleinem Kation, neigen zur Ausbildung von Strukturen geringerer Symmetrie. Die bei der Symmetrieeerniedrigung, im allgemeinen beobachtete Abnahme der Madelung Energie wird durch die Zunahme der Polarisationsenergie überkompensiert. Anders ist auch nicht die Stabilität der CdCl_2 - und CdI_2 -Schichtenstruktur gegenüber der Rutil-Struktur zu erklären, welche eine 10% größere Madelung-Konstante hat. Für Ionenverbindungen, deren charakteristischer Quotient $[r_{\text{X}}/(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})]$ bei $\sim 0,5$ liegt, wird man dagegen Strukturen mit hoher Symmetrie und kleinem Polarisationsbeitrag erwarten, wie in den untersuchten Verbindungen mit CsCl -, NaCl - und Fluorit-Struktur bestätigt wird. Diejenigen Verbindungen des Typs MX , die in der Sphalerit- oder Wurtzit-Struktur kristallisieren, zeigen dem Quotienten $[r_{\text{X}}/(r_{\text{M}} + r_{\text{X}})]$ entsprechend große Polarisationsbeiträge zur Gitterenergie. In Gittern hoher Symmetrie sind die Wechselwirkungen der Kristallfeld-Polarisation von derselben kurzen Reichweite wie jene nicht-klassischen Wechselwirkungen vom Austauschtyp, die für die Abstoßung benachbarter Ionen mit Edelgaskonfiguration verantwortlich sind. Die Kristallfeld-Polarisation ist deshalb für Stabilitätsbetrachtungen nur dann von Bedeutung, wenn sie großemäßig mit den ebenfalls auftretenden Mehrkörperkräften vom Austauschtyp [7] konkurrieren kann. Ein Vergleich der letztgenannten Beiträge mit jenen der Kristallfeld-Polarisation zeigt, daß bei Untersuchungen der relativen Stabilität hochsymmetrischer Gitter die nicht-klassischen Mehrkörperwechselwirkungen nicht vernachlässigt werden dürfen.

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

Literatur

1. HARTMANN, H., u. G. KOHLMAIER: Theoret. chim. Acta 7, 189 (1967).
2. HUND, F.: Z. Physik 34, 833 (1925).
3. VAN ARKEL, A. E.: Z. Physik 50, 648 (1928).
4. NEUGEBAUER, TH.: Z. Physik 95, 717 (1935); Acta physica Acad. Sci. hung. XII, 4, 279 (1961). (Vgl. weitere Zitate).
5. DE WETTE, F. W.: Electrostatic fields in ionic crystals, Proefschrift (1959); vgl. auch Physica 23, 309 (1957); 24, 422 (1958); 24, 1105 (1958).
6. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Videnskaps Akademi Skrifter (I. Mat.-Naturw. Kl.) 8, 1 (1926); Z. Techn. Physik 8, 251 (1927); Trans. Faraday Soc. 25, 253 (1929).
7. JANSEN, L.: Solid state properties of non-conducting materials of simple monatomic and diatomic species, final technical report, Battelle Memorial Institute, Geneva (Aug. 1964); vgl. auch Physic. Rev. 135, A 1292 (1964); 136, A 1011 (1964); 140, A 275 (1965).
8. BORN, M.: Z. Physik 7, 124 (1921).
—, u. J. E. MAYER: Z. Physik 75, 1 (1932).
9. FOLBERTH, O. G.: Z. Naturforsch. 15a, 425 (1960).

Dr. G. KOHLMAIER
 Institut für physikalische Chemie der Universität
 6000 Frankfurt/M. 1
 Robert Mayer-Str. 11