

Trigonale Kristallfelder in oxidischen Spinellverbindungen*

DIRK REINEN

Anorg.-Chem.-Institut der Universität Bonn

Eingegangen am 7. Februar 1967

Die Spektren der Spinellmischkristalle $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,2_5$) und $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,0$) im Kristallfeldgebiet zeigen starke Unregelmäßigkeiten, die durch die kristallographisch begründete Annahme gedeutet werden können, daß Ni^{2+} und Co^{2+} sich in entlang der trigonalen Achse gestauchten Koordinationsoktaedern befinden. Es wird ein Kristallfeldformalismus entwickelt, der eine quantitative Behandlung dieser Spektren gestattet. Weiter zeigt sich, daß nicht immer, wenn eine trigonale Kristallfeldkomponente zugegen ist, Aufspaltungen der Oktaederbanden zu beobachten sind.

The spectra of the spinel type phases $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,2_5$) and $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,0$) in the crystal field region show remarkable band splitting effects. They can be explained by the crystallographically plausible assumption, that the coordination octahedra of Ni^{2+} and Co^{2+} are compressed along their trigonal axes. A crystal field formalism is developed which allows a quantitative treatment of the spectra. Finally examples are given showing that band splittings are not always observed in the presence of a trigonal component.

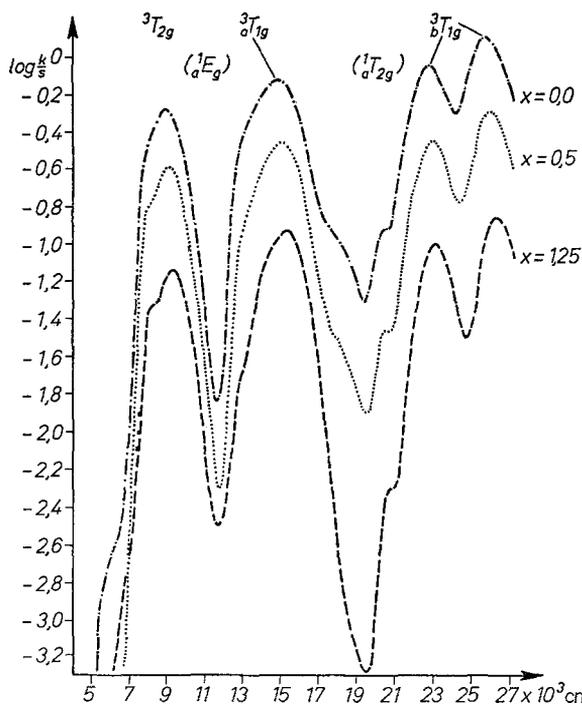
Le spectre des phases de type spinelle $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,2_5$) et $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \geq x \geq 1,0$) dans la région du champ cristallin montre des effets remarquables de séparation de bandes. Ils peuvent être expliqués par l'hypothèse cristallographiquement plausible selon laquelle l'octaèdre de coordination de Ni^{2+} et de Co^{2+} est comprimé selon l'axe trigonal. Un formalisme de champ cristallin développé ici permet un traitement quantitatif des spectres. Enfin on donne des exemples qui montrent que les séparations de bandes ne sont pas toujours observées en présence d'une composante trigonale.

A. Einleitung

Spinelle sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung AB_2X_4 . Das Gitter läßt sich im Idealfall durch eine kubisch dichteste Packung von X-Anionen beschreiben, in der die Tetraederlücken zu einem Achtel, die Oktaederlücken zur Hälfte durch A- und B-Kationen besetzt sind. Die Tetraederlücke besitzt die Punktsymmetrie T_d , die Oktaederposition die trigonale Symmetrie D_{3d} . Die Eigensymmetrie der letzteren Lückenart ist jedoch für die ideale X-Packung abweichend von der Punktsymmetrie O_h . Abweichungen von der kubisch dichtesten Packung der X-Anionen lassen sich durch einen Parameter δ beschreiben. Positive δ bedeuten bei gleichbleibender Gitterkonstante a eine Vergrößerung der Kation-Anion-Abstände innerhalb der Tetraederlücke $[= a(1/8 + \delta) \sqrt{3}]$ und eine Verkleinerung dieser Abstände innerhalb der Koordinationsoktaeder $[= a(1/4 - \delta)]^{**}$. Weiter erfahren die von Kationen besetzten Oktaeder eine

* Aus der Habilitationsschrift D. REINEN, Bonn 1965.

** Nur exakt für sehr kleine δ -Werte.

Abb. 1. Die Lichtabsorption der Spinellmischkristalle $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$

Weitung entlang der trigonalen Achse. Negative δ -Werte erzeugen umgekehrte Effekte. Die trigonale Achse hat die Länge $a(1/6 + 2/3 \delta)^{1/3}$.

Die Remissionsspektren der anschließend diskutierten Ni^{2+} - und Co^{2+} -haltigen Spinellphasen zeigen Unregelmäßigkeiten, die auf trigonale Verzerrungen der Koordinationsoktaeder zurückgeführt werden müssen. Obwohl die Kristallfeldtheorie alle Mängel ihres extrem ionischen Konzepts besitzt, hat sie sich zumindest für die quantitative Beschreibung der Spektren von oktaedrisch koordinierten zweiwertigen $3d^n$ -Kationen als recht erfolgreich erwiesen, wenn die Kristallfeldstärke Δ und die Parameter der interelektronischen Wechselwirkung als Anpassungsparameter verwendet werden*. Der im folgenden entwickelte Kristallfeldformalismus erlaubt es, die Grundzüge solcher Spektren auch bei Gegenwart einer zusätzlichen trigonalen Komponente semiquantitativ zu beschreiben.

B. Ni^{2+} , Co^{2+} und Cr^{3+} -haltige Spinellphasen

Die Lichtabsorption der 2,4-Spinell-Mischkristallsysteme $\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,25$) und $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) (Abb. 1, 2) läßt zunächst erkennen, daß es sich in jedem Falle um ideale Normalspinelle mit Ge^{4+} ausschließlich in den Tetraederlücken handeln muß, da keine tetraedrische Absorption im Bereich um 5000 cm^{-1} und keine tetraedrische Struktur der Hauptbanden

* Entsprechen die den Spektren entnommenen Parameterwerte nicht in allem dem zugrundeliegenden ionischen Bild, so werden zur Interpretation der Abweichungen kovalente Bindungsanteile in die Betrachtung einbezogen [1].

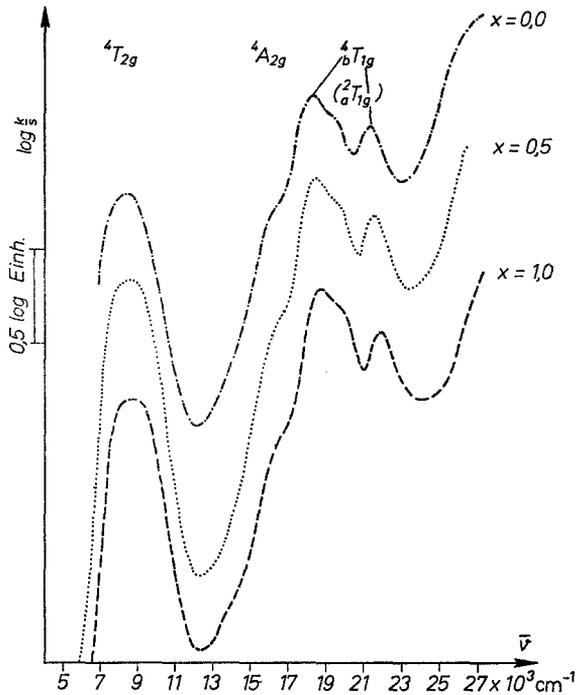


Abb. 2. Die Lichtabsorption der Spinelmischkristalle $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_4$

zu entdecken ist und überdies die Absorptionsintensität sehr gering ist [2]. Auch ein Abschrecken des Ni_2GeO_4 und Co_2GeO_4 von 1400°C brachte im Absorptionsspektrum keine tetraedrischen Strukturmerkmale zum Vorschein, so daß die Angaben Roy's [3], nach der sich schon bei 1400°C 23% der Ni^{2+} -Ionen im Ni_2GeO_4 auf Tetraederplätzen befinden, nicht bestätigt werden konnte.

Auffallend ist jedoch eine ausgeprägte Aufspaltung insbesondere der kurzwelligsten Hauptbanden gegenüber dem normalen oktaedrischen Absorptionsspektrum (Ni^{2+} : Abb. 3). Wie die Unabhängigkeit des Aufspaltungsbildes von einem Absinken des Ni^{2+} - und Co^{2+} -Gehalts beweist, ist die Ursache nicht in Wechselwirkungen zwischen den farbgebenden Kationen im Gitter zu suchen, sondern müßte in niedrigersymmetrischen Kristallfeldkomponenten liegen. ROMEJN [4] findet jedoch auf Grund einer Intensitätsüberschlagsrechnung für Co_2GeO_4 und Ni_2GeO_4 ein $\delta = 0 (\pm 0,003)$, d. h. reguläre Koordinationsoktaeder. Ein solcher idealer Parameter würde dem Ge^{4+} -Ion, das als kleines und hochgeladenes Kation weitgehendst die Abstände im Gitter bestimmen sollte, einen Abstand von $1,80 \text{ \AA}$ (Co_2GeO_4) bzw. $1,78 \text{ \AA}$ (Ni_2GeO_4) zu seinen anionischen Nachbarn zuordnen. Der Radius des tetraedrischen Ge^{4+} ist aber sicherlich geringer und wird von GELLER [5] auf $1,73 \text{ \AA}$ geschätzt. Mit diesem Wert errechnet sich für den Ni-Spinell ein δ von $-0,003_5$ und ein Ni-O - Abstand von $2,08_5 \text{ \AA}$ sowie für den Co-Spinell ein δ von $-0,005$ und ein Co-O - Abstand von $2,12 \text{ \AA}$. Diese Abstände sind in guter Übereinstimmung mit denen im NiO und CoO. Für $\delta = -0,005$ würde das auf die Ni^{2+} und Co^{2+} -Ionen wirkende Kristallfeld durch ein in Richtung der trigonalen Achse um 2% gestauchtes Oktaeder repräsentiert. Auch im

normalen 2-3-Spinell $MgCr_2O_4$ befindet sich das Cr^{3+} -Ion in einem trigonalen Kristallfeld, das jedoch in diesem Falle ($\delta \approx 0,10$) einem in Richtung der dreizähligen Achse um etwa 4% geweiteten Oktaeder entspricht. Im Spektrum —

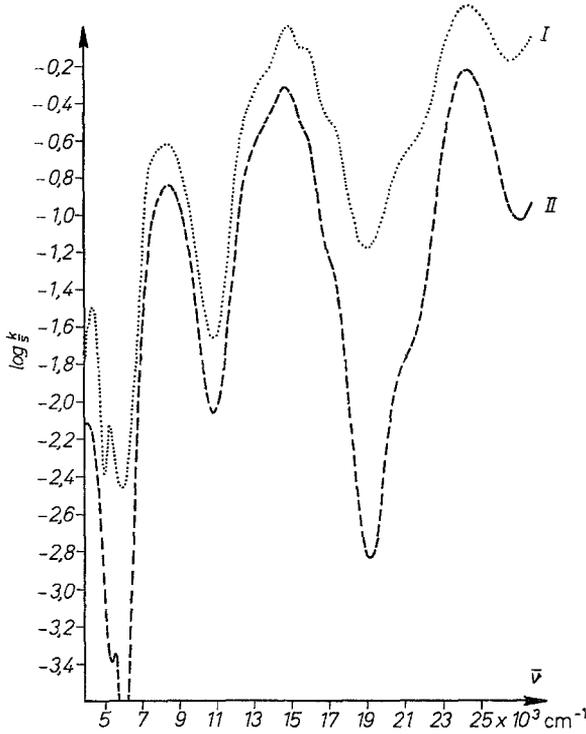


Abb. 3. Die Lichtabsorption des $Ni_{0,5}Mg_{1,5}SnO_4$ ($Dq = 860 \text{ cm}^{-1}$; $B = 870 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 4,2$). I von 1400°C abgeschreckt; II auf 500°C herabgetempert. (Bei 4500 cm^{-1} und im kurzwelligen Abfall der zweiten Hauptbande tetraedrische Absorptionsmerkmale)

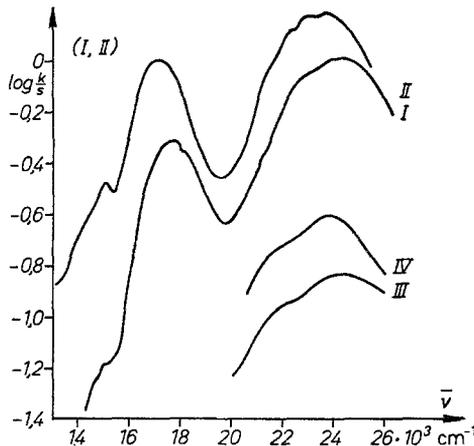


Abb. 4. Die Lichtabsorption der Spinelmischkristalle $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 1,0$ [I]; $2,0$ [II]) und $Cd_{0,6}Mg_{0,4}Al_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0,5$ [III]; $1,0$ [IV])

insbesondere wenn die Tetraederlücke durch Cd^{2+} weiter gedehnt wurde — ist demgemäß die kurzwellige Bande deutlich aufgespalten (Abb. 4).

C. Kristallfelder mit trigonaler Komponente

Wählt man eine der dreizähligen Achsen eines entlang dieser Achse gestauchten oder geweiteten Oktaeders als z -Richtung, so hat das von den an den Ecken des Oktaeders befindlichen Liganden am Orte des Zentralions erzeugte trigonale Kristallfeldpotential die Form:

$$V_{\text{trig.}} = -3(3 \cos^2 \alpha - 1) A_2 Y_2^0 + \frac{3}{4} A_4 [(30 \cos^2 \alpha - 35 \cos^4 \alpha - 3) Y_4^0 + 2 \sqrt{35} \sin^3 \alpha \cos \alpha (Y_4^3 - Y_4^{-3})]. \quad (1)$$

Hierin bedeuten die Y_l^m die winkelabhängigen Anteile des Potentials, während die A_l neben den radial-abhängigen Anteilen die Zentralion-Liganden-Abstände sowie die Ladungen der Liganden enthalten. α ist der zwischen der trigonalen Achse und jeweils einer Zentralion-Ligand-Verbindungsline aufgespannte Winkel und besitzt für den unverzerrten Oktaeder den Wert $\alpha = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Das Kristallfeldpotential vereinfacht sich in diesem Falle zu:

$$V_{\text{kub.}} = \frac{7}{3} A_4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 - Y_4^{-3}) \right]. \quad (2)$$

Jedes einem trigonal gestauchten oder geweiteten Oktaeder entsprechende Kristallfeld $V_{\text{trig.}}$ läßt sich für kleinere trigonale Zusatzkomponenten zweckmäßigerweise als die Summe eines kubischen Feldes $V_{\text{kub.}}$ und eines trigonalen Anteils $V'_{\text{trig.}}$ beschreiben, der (in der Approximation $V'_{\text{trig.}} \ll V_{\text{kub.}}$) die kubischen Ausgangsterme lediglich entsprechend dem Schwerpunktsatz aufspaltet. Eine derartige Beschreibung hat den Vorteil, daß der gefundene Δ -Wert unmittelbar mit anderen auf unverzerrte Koordinationsoctaeder zurückgehenden Δ -Werten verglichen werden kann. Die die Kristallfeldenergien von d -Wellenfunktionen (m_l) beschreibenden Matrixelemente $[(m_l) | V_{\text{trig.}} | (m'_l)]$ lauten jetzt [6]:

$$\begin{aligned} [(\pm 2) | V_{\text{trig.}} | (\pm 2)] &= -\frac{2}{3} Dq + 2D\sigma - \frac{20}{27} D\tau \\ [(\pm 1) | V_{\text{trig.}} | (\pm 1)] &= \frac{8}{3} Dq - D\sigma + \frac{80}{27} D\tau \\ [(0) | V_{\text{trig.}} | (0)] &= -4 Dq - 2D\sigma - \frac{40}{9} D\tau \\ [(\pm 2) | V_{\text{trig.}} | (\mp 1)] &= [(\mp 1) | V_{\text{trig.}} | (\pm 2)] = \pm \frac{10}{3} \sqrt{2} Dq \mp \frac{35}{27} \sqrt{2} D\tau, \end{aligned} \quad (3)$$

wobei m_l die magnetische Quantenzahl der d -Elektronen bedeutet.

Die Kristallfeldstärke Dq leitet sich naturgemäß von $V_{\text{kub.}}$ ab, während die trigonalen Parameter $D\sigma$ bzw. $D\tau$ sich auf die Potentialanteile mit $l = 2$ bzw. mit $l = 4$ in $V'_{\text{trig.}}$ beziehen. Die Vorzeichen der trigonalen Parameter sind so gewählt, daß eine maximale Stabilisierung des d_{z^2} -Elektrons ($m_l = 0$) resultiert. Eine solche Stabilisierung des d_{z^2} -Orbitals durch die trigonale Feldkomponente entspricht einer Stauchung des Oktaeders in Richtung der dreizähligen Achse ($\alpha > \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$). Für die d^2 -Konfiguration sind die Linearkombinationen der

Tabelle 1. Nach der trigonalen Oktaederachse quantisierte Wellenfunktionen für die Konfigurationen d^1 und d^3 sowie die entsprechenden Termenergien für den Fall der trigonalen Stauchung (schwaches Kristallfeld)

$d^1: {}^2E_g$	${}^2E'_g e_g^\pm = \frac{1}{\sqrt{3}} [(\pm 2) \pm \sqrt{2} (\mp 1)]$	$+ 6 Dq$
${}^2T_{2g}$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^3A'_{1g} t_{2g}^0 = (0) \\ {}^2E'_g t_{2g}^\pm = \frac{1}{\sqrt{3}} [\sqrt{2}(\pm 2) \mp (\mp 1)] \end{array} \right.$	$- 4 Dq - 2 D\sigma - \frac{40}{9} D\tau$
		$- 4 Dq + D\sigma + \frac{20}{9} D\tau$
$d^3: {}^3A_{2g}$	${}^3A'_{2g} \frac{1}{3} \{ \sqrt{2} [(2,1) + (-2, -1)] - [(2, -2) - 2(1, -1)] \}$	$12 Dq$
${}^3T_{2g}$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^3A'_{1g} \frac{1}{\sqrt{2}} [(2,1) - (-2, -1)] \\ {}^3E'_g \frac{1}{\sqrt{6}} [\sqrt{3}(\mp 2, \pm 1) + \sqrt{2}(\mp 1, 0) \pm (\pm 2, 0)] \end{array} \right.$	$2 Dq + D\sigma + \frac{20}{9} D\tau$
		$2 Dq - \frac{1}{2} D\sigma - \frac{10}{9} D\tau$
${}^3T_{1g}(F)$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^3A'_{2g} \frac{1}{3\sqrt{10}} \{ 5 [(2,1) + (-2, -1)] + 2\sqrt{2} [(2, -2) + 2(1, -1)] \} \\ {}^3E'_g \frac{1}{\sqrt{30}} [\pm 5 (\pm 2, 0) - \sqrt{3}(\mp 2, \pm 1) - \sqrt{2}(\mp 1, 0)] \end{array} \right.$	$- 6 Dq + \frac{1}{5} D\sigma + \frac{20}{3} D\tau$
		$- 6 Dq - \frac{1}{10} D\sigma - \frac{10}{3} D\tau$
${}^3T_{1g}(P)$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^3A'_{2g} \frac{1}{\sqrt{5}} [(1, -1) - 2(2, -2)] \\ {}^3E'_g \frac{1}{\sqrt{5}} [\sqrt{3}(\mp 1, 0) - \sqrt{2}(\mp 2, \pm 1)] \end{array} \right.$	$15 B + \frac{14}{5} D\sigma$
		$15 B - \frac{7}{5} D\sigma$

Nichtdiagonalenergien:

$$\begin{aligned}
 d^1: \quad & (t_{2g}^\pm | V_{\text{trig}} | e_g^\pm) = \sqrt{2} \left(D\sigma - \frac{5}{3} D\tau \right) \\
 d^2: \quad & \text{Zwischen den } {}^3A'_{2g} \text{ - Termen aus } {}^3T_{1g}(F) \text{ und } {}^3T_{1g}(P): \quad 4 Dq - \frac{8}{5} D\sigma + \frac{10}{9} D\tau \\
 & \text{Zwischen den } {}^3E'_g \text{ - Termen aus } {}^3T_{1g}(F) \text{ und } {}^3T_{1g}(P): \quad 4 Dq + \frac{4}{5} D\sigma - \frac{5}{9} D\tau \\
 & \text{Zwischen den } {}^3A'_{2g} \text{ - Termen aus } {}^3T_{1g}(F) \text{ und } {}^3A_{2g}: \quad \sqrt{5} \left(\frac{2}{5} D\sigma - \frac{2}{3} D\tau \right) \\
 & \text{Zwischen den } {}^3A'_{2g} \text{ - Termen aus } {}^3T_{1g}(P) \text{ und } {}^3A_{2g}: \quad \sqrt{5} \left(\frac{4}{5} D\sigma - \frac{4}{3} D\tau \right)
 \end{aligned}$$

d -Wellenfunktionen der freien Ionen (L, M_L) bei einer Quantisierung entlang der dreizähligen Achse eines Oktaeders bekannt [7]. Sie sind in der nützlichen Form von Slater-Determinanten (m_l, m'_l) in Tab. 1 zusammen mit entsprechenden Funktionen für die d^1 -Konfiguration angegeben. Zusätzlich sind die mit diesen Funktionen nach Gl. (3) berechneten Termenergien aufgeführt. Hierbei bewirkt die trigonale Feldkomponente V'_{trig} eine Aufspaltung der kubischen Ausgangsterme in maximal zwei Komponenten. Schließlich sind einige im folgenden wichtige Nichtdiagonalelemente zwischen trigonalen Termen gleicher Symmetrie angegeben.

Tabelle 2. Termfolgen für die d^2 -Konfiguration bei einer trigonalen Stauchung des Koordinationsoktaeders (starkes Kristallfeld)

${}^3A_{2g}(e_g^2)$	${}^3A'_{2g}$	$20 Dq$
${}^3T_{2g}(t_{2g} e_g)$	${}^3A'_{1g}$	$10 Dq + K$
	${}^3E'_g$	$10 Dq - \frac{1}{2} K$
${}^3T_{1g}(t_{2g} e_g)$	${}^3A'_{2g}$	$10 Dq + 12 B + K$
	${}^3E'_g$	$10 Dq + 12 B - \frac{1}{2} K$
${}^3T_{1g}(t_{2g}^2)$	${}^3A'_{2g}$	$3 B + 2 K$
	${}^3E'_g$	$3 B - K$

Nichtdiagonalenergien:

a) zwischen den beiden ${}^3T_{1g}$ -Termen;

$$A'_{2g}: 6 B + 2 K' \quad E'_g: 6 B - K'$$

b) zwischen den ${}^3A'_{2g}$ aus ${}^3A_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(t_{2g} e_g)$: $2 K'$

zwischen den ${}^3A'_{2g}$ aus ${}^3A_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(t_{2g}^2)$: 0

Die Wellenfunktionen und Termenergien in Tab. 1 sind die des schwachen Kristallfeldes. Für das starke Feld ändern sich die Ausdrücke für die beiden ${}^3T_{1g}$ -Terme, die nunmehr den Elektronenkonfigurationen t_{2g}^2 und $t_{2g} e_g$ entsprechen. Die neuen Wellenfunktionen sind als Linearkombinationen derjenigen des schwachen Feldes darstellbar:

$$\begin{aligned} \psi[{}^3T_{1g}(t_{2g}^2)] &= \frac{1}{\sqrt{5}} \{ 2\psi[{}^3T_{1g}(F)] - \psi[{}^3T_{1g}(P)] \} \\ \psi[{}^3T_{1g}(t_{2g} e_g)] &= -\frac{1}{\sqrt{5}} \{ \psi[{}^3T_{1g}(F)] + 2\psi[{}^3T_{1g}(P)] \} . \end{aligned} \quad (4)$$

Setzt man überdies $D\sigma + \frac{20}{9} D\tau = K$ sowie

$$D\sigma - \frac{5}{3} D\tau = K' \quad (\text{vgl. Anhang}) , \quad (5)$$

so kommt man zu den Angaben in Tab. 2, wenn weiter der ${}^3T_{1g}$ -Grundterm auf 0 Dq gesetzt wird.

Bei Zugrundelegung des Punktladungsmodells der Kristallfeldtheorie ist zu erwarten, daß $D\sigma$ größer ist als $D\tau$, so daß K und K' positiv sind und zwischen den beiden Parametern die Relation $K \geq K'$ besteht.

Der Übergang vom d^2 -Termschema zu dem des Ni^{2+} -Ions (d^8) ändert die Vorzeichen aller Kristallfeldparameter Dq , K und K' und führt zu dem Termschema der Tab. 3. Hierbei wurde sehr vereinfachend $K = K'$, d. h. $D\tau = 0$ angenommen. Als wichtiges Ergebnis erhält man, daß erst wenn die Wechselwirkung zwischen den beiden ${}^3T_{1g}$ -Termen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente in B und K' einbezogen wird, der experimentelle Befund, daß die dritte Hauptbande sehr stark und die beiden restlichen Hauptbanden nur wenig aufgespalten sind (Abb. 1), in befriedigender Weise reproduziert wird. Explizit ergeben sich die Energien der aus ${}^3T_{1g}$ und ${}^3T_{1g}$ hervorgehenden ${}^3A'_{2g}$ -Spaltterme nach der Gleichung:

$$\begin{vmatrix} 20 Dq + 3B - 2K - E & 6B - 2K' \\ 6B - 2K' & 10 Dq + 12B - K - E \end{vmatrix} = 0 ,$$

Tabelle 3. *Termschemata des Ni²⁺-(links) und Co²⁺-(rechts) in trigonal gestauchten Oktaedern des Ni₂GeO₄ und Co₂GeO₄ sowie beobachtete (links) und berechnete (rechts) Termlagen (in cm⁻¹) mit der Parameterwahl*

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{2+}; Dq &= 880 \text{ cm}^{-1}; B = 880 \text{ cm}^{-1}; K = K' = 600 \text{ cm}^{-1} \\ \text{Co}^{2+}; Dq &= 870 \text{ cm}^{-1}; B = 820 \text{ cm}^{-1}; K = K' = 750 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

(Die Wechselwirkungen zwischen den T_{1g} -Terminen bewirken eine Vergrößerung der Aufspaltungen der ${}^bT_{1g}$ - und eine entsprechende Verkleinerung der Aufspaltungen der ${}^aT_{1g}$ -Banden; beim Co^{2+} resultiert eine weitere Vergrößerung der ${}^bT_{1g}$ -Aufspaltung durch die zusätzliche Wechselwirkung des A'_{2g} -Spaltterms mit dem naheliegenden ${}^4A_{2g}$ -Term)

E'_g	-----	26050	26150	A'_{2g}	-----	21500	21400
${}^3T_{1g}$	$\approx 3K + \frac{9}{4}K'$			${}^bT_{1g}$	$\approx \frac{3}{2}K + \frac{7}{4}K' + \frac{2}{3}K'$		
A'_{2g}	-----	23100	23000	E'_g	-----	18500	18475
${}^3T_{1g}$	$\approx \frac{3}{2}K - \frac{9}{4}K'$	15100	14800	${}^4A_{2g}$	$\approx -\frac{2}{3}K'$	(16300)	16200
E'_g	-----		14350	${}^4T_{2g}$	$\approx \frac{3}{2}K$	8600	8750
${}^3T_{2g}$	$\approx \frac{3}{2}K$	9100	9100	E'_g	-----	(7700)	7625
A'_{1g}	-----	(8000)	8200	${}^4T_{1g}$	$\approx 3K - \frac{7}{4}K'$		925
${}^3A_{2g}$	-----		0	E'_g	-----		0

diejenigen der E'_g -Spaltterme nach:

$$\begin{vmatrix} 20 Dq + 3B + K - E & 6B + K' \\ 6B + K' & 10 Dq + 12B + \frac{1}{2} K - E \end{vmatrix} = 0.$$

Alle anderen Wechselwirkungen zwischen trigonalen Spalttermen gleicher Symmetrie sind demgegenüber vernachlässigbar klein und wurden nicht berücksichtigt. Der stets in der Nähe der zweiten Hauptbande oxidischer Ni^{2+} -Verbindungen zu findende Übergang zum ${}^1A'_{1g}$ -Term berechnet sich zu etwa 14000 cm^{-1} . Da dieser Term jedoch durch Wechselwirkung mit dem ${}^3T_{1g}$ -Term über die LS -Kopplung um etwa 500 cm^{-1} herabgedrückt werden kann [8], ist zu erwarten, daß die Schulter bei etwa 13000 cm^{-1} diesem Übergang zuzuschreiben ist. Das im Anstieg zur dritten Hauptbande zu beobachtende Maximum bei 20600 cm^{-1} schließlich ist dem Übergang zum ${}^1A'_{1g}$ -Spaltterm des ${}^1A'_{2g}$ -Niveaus zuzuordnen. Die detaillierte Rechnung (vgl. Anhang) läßt diesen Übergang bei 21000 cm^{-1} erwarten, während derjenige zum ${}^1E'_g$ -Spaltterm in den Bereich des ersten Maximums der dritten Hauptbande fallen sollte. Der Ursprung der schwachen Schulter bei etwa 18500 cm^{-1} in den Kurven mit hohem Ni^{2+} -Gehalt ist dagegen unklar.

Da der Übergang von einer d^n - zur d^{5+n} -Konfiguration die Vorzeichen der Kristallfeldparameter unverändert läßt, und ebenso das Vorzeichen der trigonalen Verzerrung das gleiche bleibt, beschreiben die Angaben in Tab. 2 auch das optische Verhalten des Co^{2+} -Ions im Co_2GeO_4 (Abb. 2). Wieder fällt die starke Aufspaltung der dritten Hauptbande auf. Im Gegensatz zum Ni^{2+} -Ion liegt jedoch der der zweiten Hauptbande entsprechende ${}^4A_{2g}$ -Term in der unmittelbaren Nähe des ${}^bT_{1g}$ -Terms, so daß auch das Nichtdiagonalelement zwischen diesem und dem aus

${}^4T_{1g}$ hervorgehenden ${}^4A'_{2g}$ -Spaltterm energetisch von Bedeutung ist und demgemäß die Gleichung:

$$\begin{vmatrix} 20 Dq - E & & 2K' & & 0 \\ & 2K' & & 10 Dq + 12B + K - E & & 6B + 2K' \\ & 0 & & 6B + 2K' & & 3B + 2K - E \end{vmatrix} = 0$$

zu lösen ist.

Wie schon beim Ni_2GeO_4 ist eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung nur zu erreichen, wenn die genannten Nichtdiagonalelemente in B und K' berücksichtigt werden. K' mußte, der stärkeren trigonalen Stauchung der Oktaeder im Co_2GeO_4 entsprechend, von 600 auf 750 cm^{-1} erhöht werden (Tab. 3). Infolge der Unsicherheit in der genauen Lage des Grundterms, der bei Einbeziehung der LS -Kopplung noch um wenige hundert cm^{-1} absinken könnte [9], wurde von einer exakteren Parameteranpassung an das Spektrum abgesehen. Die zwischen den beiden Teilmaxima der dritten Hauptbande befindliche Schulter bei $19500\text{--}20000 \text{ cm}^{-1}$ ist vermutlich dem intensivststärksten, bei oxidischen Co^{2+} -Verbindungen stets im Bereich der dritten Hauptbande zu findenden Quartett-Dublett-Übergang nach ${}^2T_{2g}$ zuzuordnen.

Die interessante Frage, wie das Spektrum des Ni^{2+} -Ions in einem Spinell mit positivem δ , d. h. in einem entlang der trigonalen Achse geweiteten Oktaeder, aussehen wird, beantwortet der inverse Spinell $\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{SnO}_4$ (Abb. 3). Wird diese Verbindung von der Darstellungstemperatur von 1400°C abgeschreckt, so finden sich im Spektrum schwache tetraedrische Absorptionscharakteristika, z. B. im Bereich der zweiten oktaedrischen Hauptbande und zwischen 4000 bis 5000 cm^{-1} . Wird der Spinell jedoch auf 500°C herabgetempert, so resultiert ein nahezu unverfälschtes oktaedrisches Absorptionsbild entsprechend der Kationenverteilung $(\text{Mg})^{(4)}(\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sn})^{(6)}\text{O}_4^*$.

Für das zugrundeliegende Wirtsgitter $(\text{Mg})^{(4)}(\text{MgSn})^{(6)}\text{O}_4$ werden δ -Werte von $0,005$ [10] und $0,010$ [11] angegeben, so daß sich die Ni^{2+} -Ionen in Oktaedern befinden, die zumindest um den gleichen Betrag trigonal geweitet sind wie sie im Ni_2GeO_4 gestaucht sind. Im Spektrum lassen sich jedoch, insbesondere im Bereich der dritten Hauptbande, Aufspaltungseffekte nicht beobachten; es resultiert — von sehr schwachen tetraedrischen Merkmalen abgesehen — ein rein oktaedrisches Absorptionsbild.

Weiter wurde die Mischkristallbildung im System $\text{Ni}_2\text{GeO}_4\text{--NiGa}_2\text{O}_4$ untersucht, da sie einen kontinuierlichen Übergang von negativen zu positiven δ -Werten versprach. Für das MgGa_2O_4 wird eine nahezu inverse Kationenverteilung $(\text{Mg}_{0,18}\text{Ga}_{0,82})^{(4)}(\text{Mg}_{0,82}\text{Ga}_{1,18})^{(6)}\text{O}_4$ und ein δ von $0,007_5$ gefunden [12]. Wie das Spektrum des NiGa_2O_4 (Abb. 5) ausweist, handelt es sich bei dieser Verbindung um einen Spinell von idealer inverser Verteilung $(\text{Ga})^{(4)}(\text{NiGa})^{(6)}\text{O}_4$; erst beim Abschrecken von hohen Gleichgewichtstemperaturen finden sich schwache Anzeichen tetraedrischer Absorption. Demnach sollte der δ -Wert des NiGa_2O_4 sich kaum von dem des MgGa_2O_4 unterscheiden**. Die Mischkristallbildung im genannten System ist lückenlos, die Gitterkonstantenänderung ist jedoch nicht linear, son-

* Mit steigender Temperatur wandert Ni^{2+} aus den Oktaeder- in die energetisch weniger bevorzugten Tetraederlücken [2].

** Der für diesen Spinell berichtete δ -Wert von $0,012$ [13] erscheint wenig plausibel.

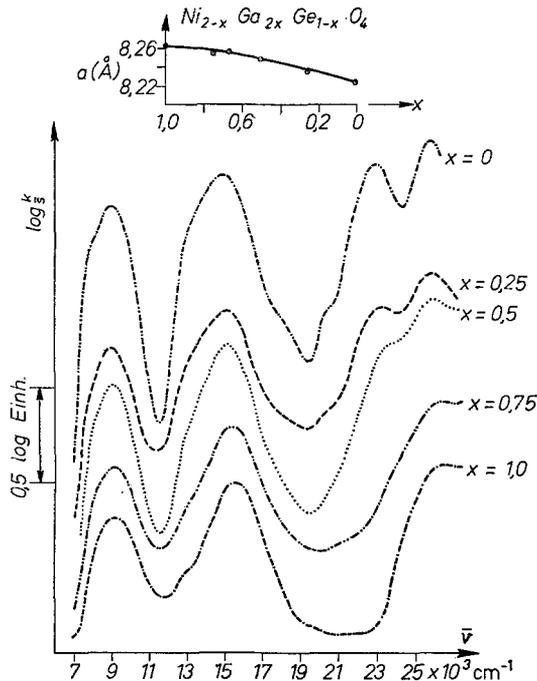


Abb. 5. Die Lichtabsorption der Mischkristalle $\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_{2x}\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ bezogen auf Mg_2GeO_4 ($x = 0 - 0,5$) und MgGa_2O_4 ($x = 0,75 - 1,0$) (NiGa_2O_4 : $Dq = 940 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Gitterkonstanten im gleichen System

dern verläuft entlang einer schwach nach oben gebogenen Kurve und zeigt damit Änderungen von δ in Abhängigkeit von x an (Abb. 5). In den Spektren verringert sich in der Tat mit steigendem NiGa_2O_4 -Einbau, der abnehmenden trigonalen Stauchung entsprechend, die Aufspaltung der dritten Hauptbande. Beträgt sie zu Beginn noch 3000 cm^{-1} , ist sie bei $x = 0,5$ schon auf wenig mehr als 2000 cm^{-1} abgesunken. Gleichzeitig nimmt die Intensität der langwelligeren Teilbande ab, bis sie schließlich gänzlich verschwindet. Leider geht bei großen x der kurzwellige Teil der dritten Hauptbande in einem für das MgGa_2O_4 charakteristischen U.V.-Anstieg unter und läßt keine genaue Strukturanalyse mehr zu. Immerhin ist auch die erste Hauptbande relativ breit und könnte eine unaufgelöste Aufspaltung enthalten.

Der Versuch, auch Co^{2+} -Ionen in einem trigonal geweiteten Oktaeder spektroskopisch zu beobachten, scheiterte daran, daß in Spinellen mit $\delta > 0$ stets größere Co^{2+} -Prozentsätze Tetraederpositionen besetzen, der größeren Tendenz eines d^7 -Kations — verglichen mit d^9 — zu tetraedrischer Koordination entsprechend. Die tetraedrische überdeckt die oktaedrische Absorption fast völlig [2].

D. Diskussion

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß die etwa 2%ige trigonale Stauchung der Koordinationsoktaeder im Ni_2GeO_4 und Co_2GeO_4 sich im Spektrum auffallend

stark ausprägt, wohingegen eine entsprechende Weitung keinerlei Aufspaltungseffekte zu bewirken braucht ($\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{SnO}_4$). Offenbar ist die Symmetrie der Sauerstofflagen um die Oktaederlückenionen nicht unbedingt identisch mit denjenigen, die die Aufspaltungseffekte im Spektrum hervorruft. Eine solche Feststellung wird jedoch nur plausibel sein können, wenn man — die Basis der reinen Kristallfeldtheorie verlassend — Überlappungen zwischen Orbitalen des Zentralions und der Liganden in die Betrachtung einbezieht. Im idealen Spinellgitter ist jeder Sauerstoff in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen von Oktaederlückenionen o und in der 111-Richtung dazu von einem Tetraederlückenion t umgeben. Für $\delta < 0$ verringert sich die Größe der Winkel $o-O-o$ [$= 2\alpha$; $\alpha \cong \arcsin \frac{\sqrt{2}}{2} (1 + 4\delta)$] unter 90° , so daß selbst reine Sauerstoff- p -Orbitale nicht mehr folgen könnten. Um trotzdem noch zu einer guten Überlappung mit den Sauerstofforbitalen zu kommen, müssen die Co^{2+} - und Ni^{2+} -Orbitale relativ stark abgelenkt werden — einer beträchtlicheren trigonalen Stauchung als der kristallographische δ -Wert angibt entsprechend. Dieser ungünstigen kationischen Koordination des Sauerstoffs ist vermutlich auch zuzuschreiben, daß nur sehr wenige oxidische Spinelle mit $\delta < 0$ bekannt sind.

Im Ilmenitgitter des NiTiO_3 und CoTiO_3 befinden sich die zweiwertigen Kationen ebenfalls in einem oktaedrischen Kristallfeld mit trigonaler Komponente, jedoch von der Symmetrie C_{3v} . Diese trigonale Komponente, die durch eine etwaige 3%ige Verschiebung des Co^{2+} und Ni^{2+} entlang der trigonalen Achse der Koordinationsoktaeder zustande kommt, wirkt stets im Sinne einer Destabilisierung des d_{z^2} -Orbitals. Die beobachteten Absorptionsbanden sind jedoch schmal und lassen keine Aufspaltung erkennen [14].

Es ist nicht zu erwarten, daß eine Ausweitung der Betrachtung auf höherwertige Übergangsmetallionen wie z. B. das Cr^{3+} -Ion in oktaedrischen Kristallfeldern mit trigonaler Komponente besonders erfolgreich sein sollte, da kovalente Bindungskräfte hier bereits eine beträchtlich größere Rolle spielen. Immerhin läßt sich beobachten, daß die zweite Hauptbande des Cr^{3+} -Ions in den Spinellmischkristallen $\text{Mg}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ sehr deutlich aufgespalten ist (Abb. 4). Für die relativ kleinen Bandenaufspaltungen im Spektrum des Cr^{3+} -Ions im α - Al_2O_3 (C_{3v} -Symmetrie wie im Ilmenitgitter) liegt eine quantitative Behandlung vor [15], doch war die Annahme eines negativen $K'(D\tau > \frac{3}{5} D\sigma)$ erforderlich, um eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen (vgl. Anhang).

Abschließend läßt sich feststellen, daß zur quantitativen Festlegung der Aufspaltungen der Absorptionsbanden in oktaedrischen Kristallfeldern mit trigonaler Komponente eine Beschreibung durch den Parameter K allein nicht genügt [16], sondern daß erst die zusätzliche Berücksichtigung der Nichtdiagonal-Matrixelemente in K' befriedigende Ergebnisse liefert.

Anhang

Zur Beschreibung trigonaler Kristallfelder lassen sich auch die folgenden Linearkombinationen von nach der vierzähligen Oktaederachse quantisierten Wellenfunktionen verwenden [17, 18]:

$$\begin{aligned}
 t_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (d_{xy} + d_{yz} + d_{xz}) \\
 t_+ &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (d_{xy} + \omega d_{yz} + \omega^2 d_{xz}) \\
 t_- &= \frac{1}{\sqrt{3}} (d_{xy} + \omega^2 d_{yz} + \omega d_{xz}) \\
 e_+ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (d_{z^2} + i d_{x^2-y^2}) \\
 e_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{z^2} - i d_{x^2-y^2})
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$(\omega = -\frac{1}{2} + \frac{i}{2} \sqrt{3}).$$

Als trigonale Parameter werden angegeben:

$$\begin{aligned}
 (t_{\pm} | \mathcal{V}_{\text{trig.}} | t_{\pm}) &= \frac{1}{3} v = \bar{K} \\
 (t_0 | \mathcal{V}_{\text{trig.}} | t_0) &= -\frac{2}{3} v = -2\bar{K} \\
 (t_{\pm} | \mathcal{V}_{\text{trig.}} | e_{\pm}) &= -v' = -\sqrt{2} \bar{K}' \\
 (e_{\pm} | \mathcal{V}_{\text{trig.}} | e_{\pm}) &\text{ zu 0 ergibt.}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Die Vorzeichen wurden wiederum einer Stauchung des Koordinationsoktaeders entsprechend gewählt.

Die unitäre Transformation:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{6}} - \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} \quad \sqrt{\frac{1}{3}} \quad \sqrt{\frac{1}{3}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

läßt die dreizählige in die vierzählige Oktaederachse und die Basisfunktionen $t_{2g}^0, t_{2g}^+, t_{2g}^-, e_g^+, e_g^-$ (Tab. 1) in $t_0, \frac{1}{\sqrt{2}}(t_- - t_+), \frac{1}{i\sqrt{2}}(t_- + t_+), \frac{1}{\sqrt{2}}(e_- - e_+)$ und $\frac{1}{i\sqrt{2}}(e_- + e_+)$ übergehen. Es ergeben sich die Beziehungen (vgl. 5):

$$\bar{K} = \frac{1}{3} v = K = D\sigma + \frac{20}{9} D\tau \quad \text{und} \quad -\bar{K}' = -\frac{1}{\sqrt{2}} v' = K' = D\sigma - \frac{5}{3} D\tau. \tag{8}$$

Da $D\sigma$ gegenüber $D\tau$ normalerweise die dominierende Größe sein sollte, empfiehlt sich in der Definitionsgleichung (7) für v' bzw. \bar{K}' ein Vorzeichenwechsel*.

Die Wigner-Koeffizienten für die Basis (6) sind bekannt [19] und gestatten die Konstruktion der Energiematrizen für alle d^n -Konfigurationen. Für d^2 sind diese Matrizen explizit angegeben [17].

Experimentelle Angaben

Die oxidischen Festkörper wurden wie üblich [2] aus Nitratlösungen bzw. den festen Oxiden dargestellt. Die erste Sinterung erfolgte bei 1100 °C (30 h), die zweite Sinterbehandlung bei 1200 °C (20 h), jeweils im N_2 -Strom. Die erhaltenen Kristallpulver wurden polarisationsmikroskopisch auf ihre Einheitlichkeit sowie röntgenographisch nach Debye-Scherrer untersucht. Die Spektren wurden in Remission aufgenommen und die Meßdaten nach SCHUSTER-KUBELKA-MUNK in Absorptionswerte umgerechnet. Zur Messung diente ein Zeiss-Spektralphotometer PMQII mit Remissionsansatz, wobei zwischen 3500 und 15000 cm^{-1} eine PbS-Zelle, zwischen 15000 und 26000 cm^{-1} ein Photomultiplier die diffus reflektierte Strahlung registrierte. Der Lichteinfall erfolgte unter 45° zur Pulveroberfläche. Als Weißstandard dienten die farblosen Wirtsgitter oder MgO.

* In Übereinstimmung mit Privatmitteilung Y. TANABE.

Herrn Dr. H. H. SCHMIDTKE habe ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen zu danken.

Literatur

1. JØRGENSEN, C. K.: Structure and bonding. Springer 1966, Vol. I, 3.
REINEN, D.: Theoret. chim. Acta **5**, 312 (1966).
2. — Z. anorg. allg. Chem. **327**, 238 (1964).
SCHMITZ-DUMONT, O., A. LULÉ und D. REINEN: Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 76 (1965).
3. DATTA, R. K., u. R. ROY: Z. Kristallogr. **121**, 410 (1965).
4. ROMEJN, F. C.: Phil. Res. Rep. **8**, 304 (1953).
5. GELLER, S., and C. E. MILLER: Acta Crystallogr. **13**, 179 (1960).
6. LIEHR, A. D.: J. physic. Chem. **64**, 43 (1960).
7. BLEANEY, B., and K. W. H. STEVENS: Rep. Progr. Physics **16**, 108 (1953).
8. REINEN, D.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 82 (1965).
9. — Mh. Chem. **96**, 731 (1965).
10. SCHMITZ-DUMONT, O., H. BROKOPF und KL. BURKHARDT: Z. anorg. allg. Chem. **295**, 7 (1958).
11. POIX, P.: Ann. Chimie **10**, 49 (1965).
12. WEIDENBORNER, J. E., N. R. STEMPLE, and Y. OKAYA: Acta Crystallogr. **20**, 761 (1966).
13. GREENWALD, S., S. J. PICKART, and F. H. GRANNIS: J. chem. Physics **22**, 1597 (1954).
14. SCHMITZ-DUMONT, O., und H. KASPER: Mh. Chem. **95**, 1433 (1964).
—, und D. GRIMM: Mh. Chem. **96**, 922 (1965).
15. MACFARLANE, R. M.: J. chem. Physics **39**, 3118 (1963).
16. FIGGIS, B. N.: J. chem. Soc. (London) **1965**, 4887.
17. PRYCE, M. L. H., and W. A. RUNCIMAN: Discuss. Faraday Soc. **26**, 34 (1958).
18. TANABE, Y., and H. KAMIMURA: J. physic. Soc. (Japan) **13**, 897 (1958).
19. — — J. physic. Soc. (Japan) **13**, 394 (1958).

Dozent Dr. DIRK REINEN
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Bonn
5300 Bonn
Meckenheimer Allee 168