

Effektive Ladung und Ionizität einer Bindung

Von FRANK MATOSI

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 14 a, 791—792 [1959]; eingegangen am 4. Juli 1959)

The effective charge is not at all a useful criterion for ionicity of a bond. This is theoretically understood as being due to the influence of induced atomic dipoles as explained with a simple classical model. A criterion that would be less objectionable in principle but more difficult to handle follows from the absorption near absolute zero of temperature. This absorption of active vibrations should disappear for covalent molecules but not for ionic ones.

Als experimentelles Kriterium zur Abschätzung des Ionenanteils einer Bindung im Verhältnis zum kovalenten Anteil wird oft die „effektive Ladung“ einer dieser Bindung zugeordneten Schwingungsfrequenz herangezogen. Die effektive Ladung ε ist dabei definiert durch $\varepsilon = d\mu/dR$, wenn μ das Dipolmoment und R den Atomabstand bedeuten. Diese „dynamische“ effektive Ladung kann von der „statischen“, $\varepsilon' = \mu/R$, verschieden sein und beide von der Elementarladung e . ε kann experimentell aus der Intensität der der Schwingung entsprechenden Absorptionsbande bestimmt werden, und in der Tat ist ja die elementare Beobachtung, daß Alkalihalide starke Absorptionsbanden im Ultrarot besitzen, der Anlaß zur Benutzung von ε als Kriterium für Ionizität. Oft wird auch ε nach SZIGETI¹ aus Dispersioneigenschaften berechnet.

Die effektive Ladung ist aber grundsätzlich ungeeignet als Kriterium für Ionizität, und zwar nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht. Daß ε kein genaues Maß der Ionizität abgibt, hat schon SZIGETI selbst festgestellt. Kürzlich wurde aber z. B. für SiC aus SZIGETIS Formel $\varepsilon \cong e$ gefunden², in Übereinstimmung mit der überaus starken Ultrarotabsorption des SiC in der Nähe von 12μ . Daraus wurde der Schluß gezogen, „there is no doubt that silicon carbide must be considered an ionic crystal“. Dieser Schluß ist unberechtigt und zeigt deutlich die qualitative Unbrauchbarkeit des Kriteriums, da SiC ebenso zweifellos nicht als Ionenverbindung angesehen werden kann. Nach PAULING³ hätte SiC höchstens 10% Ionencharakter. Was hier für ε gesagt wird, gilt grundsätzlich ebenso für ε' , wenn auch nicht in so krassem Maße.

Im folgenden soll durch eine elementare Modellbetrachtung gezeigt werden, wie diese Unbrauchbar-

keit als Folge induzierter atomarer Dipolmomente verstanden werden kann auch dann, wenn sicher keine Ionen vorhanden sind. Da es sich hier nur um eine Art Existenzbeweis handelt, genügt es, ein einfaches klassisches Modell zu benutzen.

Das Modell

Zwei zweifach positiv geladene „Kerne“ im Abstand R mit „Elektronenhüllen“ aus je zwei Elektronen im Abstand $\pm r_1$ bzw. $\pm r_2$ (in der Richtung der Verbindungslinie) von ihren jeweiligen Kernen sollen ein Molekül aus zwei neutralen Atomen darstellen. Das von den Ladungen des Atoms i am Ort des Atoms j induzierte Moment ergibt sich ohne weiteres zu

$$2 \alpha_j e (r_i^4 - 3 R^2 r_i^2) / R^2 (R^2 - r_i^2)^2 \equiv 2 e \alpha_j Q_i / R^2,$$

wo α_j die atomare Polarisierbarkeit ist. Das Gesamtmoment ist also

$$\mu = 2 e (\alpha_1 Q_2 - \alpha_2 Q_1) / R^2$$

und daraus folgt

$$\frac{d\mu}{dR} = \varepsilon = \frac{4e}{R^3} \left[\alpha_1 r_2^2 \frac{6R^4 - 3R^2 r_2^2 + r_2^4}{(R^2 - r_2^2)^3} - \alpha_2 r_1^2 \frac{6R^4 - 3R^2 r_1^2 + r_1^4}{(R^2 - r_1^2)^3} \right].$$

Um zu einer Abschätzung zu kommen, setzen wir vereinfachend $r_1 = r_2 = r$. Dann ist

$$\varepsilon = e (\alpha_1 - \alpha_2) f(r) / R^3,$$

wobei $f(r)$ ein Zahlenfaktor ist, der für $r = \frac{1}{3} R$ den ungefähren Wert 3,7 annimmt; für $r = \frac{1}{4} R$ ist $f(r) = 1,8$. Als Bedingung dafür, daß die effektive Ladung $\varepsilon = e$ wird, erhält man daraus

$$\alpha_1 - \alpha_2 = R^3 / f(r).$$

¹ B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. 45, 155 [1949].

² W. G. SPITZER, D. A. KLEINMAN u. C. J. FROSCHE, Phys. Rev. 113, 133 [1959].

³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, University Press, Oxford 1945.



Diese Bedingung ist ohne weiteres mit vernünftigen Werten der Polarisierbarkeiten und Radien verträglich.

Man könnte natürlich das Modell beliebig verfeinern, z. B. durch Annahme von $d\alpha/dR \neq 0$, wie es sich in anderem Zusammenhang als notwendig gezeigt hat⁴, oder mittels quantenmechanisch berechneter Ladungsverteilungen, aber das würde am wesentlichen Resultat nichts ändern, nämlich daß $\varepsilon \cong e$ nicht notwendigerweise mit dem Dipolmoment von Ionenmolekülen verknüpft ist.

Es mag ergänzend bemerkt werden, daß $\varepsilon = 0$ wird, falls $\alpha_1 = \alpha_2$, also für identische Atome; ferner für $r_i = 0$ und für homogene sphärische Ladungsverteilung, also wenn kein Multipol aus einer endlichen Zahl von Ladungen vorliegt.

Diskussion

Es gibt Fälle, und zu diesen gehört gerade SiC, in denen aus Gründen geometrischer Symmetrie $\mu = 0$ ist. Trotzdem kann, wie nicht ausführlich dargelegt werden muß, auch dann $d\mu/dR \neq 0$ sein und ε in die Größenordnung von e gelangen, falls die Symmetrie durch die betreffende Schwingung nicht erhalten bleibt.

In diesem Zusammenhang erscheint ein neues Problem. Wie kann eine solche Schwingung in einer Atomverbindung überhaupt durch äußere Strahlung angeregt werden, also in Absorption beobachtet werden, falls nicht von vornherein die Symmetrie gestört ist? Die nötige Störung der Symmetrie könnte z. B. durch die Existenz von Wärmeschwingungen bei endlicher Temperatur zustande kommen. Bei idealer Symmetrie, also bei $T = 0$, würde das äußere Feld zwar atomare Dipole induzieren oder in Schwingungen versetzen können, aber es würde keine relative

Verschiebung der Atome erzeugt werden, weder durch das äußere Feld noch durch die Wechselwirkung der atomaren Dipole. Es wäre also immer $dR = 0$. Die der Anregung von atomaren Dipolen ohne gleichzeitige Anregung von Atom- oder Gitterschwingungen zuzuordnende Absorption würde schon an und für sich nur sehr schwach sein können und würde außerdem in großer Entfernung durch Interferenz der im Idealfall kohärenten Strahlungen verschwinden.

Man müßte also annehmen, daß die Absorption aktiver Schwingungen in Kristallen wie SiC mit sinkender Temperatur schwächer würde. Eine einwandfreie Beobachtung dieses Effektes ist allerdings dadurch erschwert, daß Dämpfungseffekte sich überlagern⁵.

Die eben diskutierte Nichtanregbarkeit einer Schwingung ist auf rein kovalente Moleküle beschränkt. Bei Ionenverbindungen kann das äußere Feld ja direkt an den Ionen angreifen und diese verschieben. Man könnte daher daran denken, die Anregbarkeit einer Schwingung oder ihre Absorption bei $T \cong 0$ als Kriterium für Ionizität anzusehen, ein Kriterium, das den gegen die effektive Ladung geäußerten Bedenken nicht unterliegen würde. Wegen der oben angedeuteten Schwierigkeit der Beobachtung kann allerdings ein praktischer Erfolg dieses Kriteriums nicht erwartet werden.

Das PAULINGSche Kriterium mit Hilfe der direkt aus Bindungsenergien abgeleiteten, wenn auch etwas willkürlich definierten Elektronegativitätsskala scheint daher immer noch das fruchtbarste Mittel zur Bestimmung der Ionizität einer Bindung zu sein. Vielleicht können aus Halbleitereigenschaften in Zukunft geeignete Kriterien abgeleitet werden, wenn ihre Beziehungen zur Ionizität erst genauer untersucht sind⁶.

⁴ F. MATOSSI, Z. Naturforschg. **8a**, 61 [1953]; J. Chem. Phys. **19**, 1007 [1951].

⁵ Für einen ähnlichen Fall der Überlagerung eines Anregungs-

effektes und eines Dämpfungseffekts siehe F. MATOSSI u. H. KINDLER, Z. Phys. **92**, 303 [1934].

⁶ Vgl. z. B. O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **13a**, 856 [1958].