

Über den Jahn-Teller-Effekt des Cu²⁺-Ions in oxidischen Festkörpern

I. In oktaedrischer Koordination *

D. REINEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 23 a, 521—529 [1968]; eingegangen am 8. Januar 1968)

The remission spectra of a number of Cu²⁺-containing oxidic solids in the region between 3500 and 25 000 cm⁻¹ were found to show always — independent of the macroscopic lattice-symmetry — the typical three-band-structure expected for tetragonally distorted octahedra. It could be derived from the spectra of the perovskite-mixed-crystals Sr₂(Cu_xZn_{1-x}Me)O₆ [Me = W⁶⁺, Te⁶⁺] ($0 < x \leq 1$) that these three bands have to be assigned to the transitions B_{1g} → A_{1g}, → B_{2g} and → E_g with increasing energy. A crystal field formalism is developed, which allows a quantitative treatment of the spectra in correspondence with crystallographic data. The calculated ligand-field-parameters Δ do not differ much from those of Ni²⁺ and Co²⁺ in the same host lattices.

A. Einleitung und Problemstellung

Chemisch gebundene dⁿ-Kationen mit entarteten Grundzuständen können ihre Energiebilanz durch eine zumindest teilweise Aufhebung dieser Entartung verbessern, indem ein neuer tieferliegender einfacher Grundzustand entsteht (JAHN-TELLER-Effekt¹). Hervorgerufen wird ein solcher Effekt durch eine Symmetrierniedrigung und Verzerrung der vorher hochsymmetrischen (z. B. oktaedrischen) Ligandenumgebung. Da eine derartige Verzerrung von Koordinationspolyedern etwa in einem Gitterverband Energie erfordert, dürfte sie nur dort beträchtlich sein, wo die durch diese Verzerrung hervorgerufene Aufspaltung des Grundterms und damit der elektronische Energiegewinn groß ist. So sollten bahnentartete Grundterme einen stärkeren Effekt bewirken als nur spin-entartete Terme, und zwar insbesondere solche, die durch eine enge Zentralion-Liganden-Wechselwirkung, d. h. σ -Bindung (in einer oktaedrischen Umgebung durch e_g-Orbitale vermittelt) zustandekommen. Tatsächlich sind für oktaedrisch koordinierte 3dⁿ-Kationen mit E_g-Grundzuständen wie z. B. das Cu²⁺-Ion ausgeprägte kristallographische Anomalien zu beobachten, die sich in einer gegenüber analog zusammengesetzten Verbindungen verminderter Gittersymmetrie oder zumindest in starken Un-

regelmäßigkeiten der Gitterparameter zeigen (Tab. 1). Die Aufspaltung des E_g-Grundzustandes in zwei einfache Terme (Abb. 1) kann im einfachsten Falle durch eine tetragonale Komponente, d. h. eine Weitung oder Stauchung des Oktaeders entlang einer vierzähligen Achse bewirkt werden. In allen bisher untersuchten Fällen ist stets eine Weitung beobachtet worden². Für das K₂CuF₄ wurde zwar eine Stauchung berichtet³, doch führt die Berücksichtigung von einigen sehr schwachen, zunächst übersehenen und nur von den F⁻-Lagen im Gitter abhängigen Röntgen-Reflexen in ganz analoger Weise wie beim KCuF₃⁴ auch hier zu einem tetragonal geweiteten Koordinationsoktaeder⁵.

Für das Absorptionsspektrum oktaedrisch koordinierter Cu²⁺-Ionen im Ligandenfeldbereich sind drei Banden zu erwarten, von denen — bei mäßigen tetragonalen Ligandenfeldkomponenten — die langwelligste in ihrer energetischen Lage ein direktes Maß für die Stärke der tetragonalen Zusatzkomponente sein sollte (Abb. 1). Dieses Spektrum ist eine empfindliche Sonde für die Geometrie der einzelnen Cu²⁺-Zentren gerade dann, wenn sie nur sehr verdünnt in einer Festkörpermatrix vorliegen, d. h. wenn keine makroskopischen Symmetrie-Effekte auf Grund von kooperativen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen verzerrten Cu²⁺-Polyedern resultieren

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium für theoretische Chemie in Wien, März 1967, und auf der 10. Internationalen Konferenz für Koordinationschemie in Tokio und Nikko, September 1967.

¹ H. A. JAHN u. E. TELLER, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 220 [1937].

² Auch bei niedrigeren Eigensymmetrien der Cu²⁺-Oktaeder als tetragonal ist i. allg. die einer tetragonalen Weitung entsprechende Komponente dominant (vgl. KCuF₃, Tab. 1).

³ K. KNOX, J. Chem. Phys. **30**, 991 [1959].

⁴ A. OKAZAKI u. Y. SUEMUNE, J. Phys. Soc. Japan **16**, 176 [1961].

⁵ D. BABEL, Structure and Bonding, Springer-Verlag 1967, Vol. III, S. 36, 43.



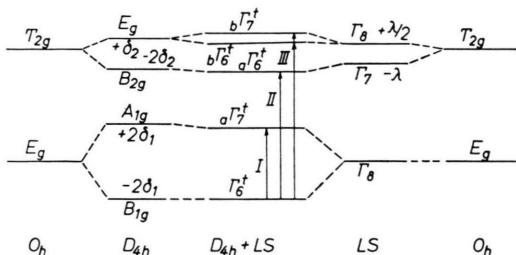


Abb. 1. Termschema eines d⁸-Kations im oktaedrischen Ligandenfeld (O_h), unter Berücksichtigung einer mäßig starken tetragonalen Feldkomponente (Weitung entlang einer vierzähligen Achse) (D_{4h}) bzw. der Spin-Bahn-Kopplung (LS) bzw. beider Störungen gleichzeitig (D_{4h}+LS).

können. So nimmt MgO bis zu 20 Mol-Proz. CuO in sein Gitter auf, ohne daß sich die kubische Struktur des Wirtsgitters ändert^{6, 7}. Das Spektrum deutet jedoch definitiv auf tetragonal verzerzte Cu²⁺-Oktaeder hin (vgl. unten u. Abb. 8). Entweder liegen in solchen Fällen die tetragonalen Vorzugsachsen der Cu²⁺-Polyeder im Gitter statistisch verteilt oder aber es wechselt für jedes Cu²⁺-Polyeder die Vorzugsrichtung zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen, wobei dieser Wechsel durch eine Art innerer Rotation – mit einer bestimmten Energieschwelle gekoppelt – zustande kommt.

Das Elektronenresonanzspektrum ist in besonderer Weise geeignet, Aussagen über die Geometrie der Cu²⁺-Polyeder zu machen, indem die Größe der gemessenen g-Faktoren zusätzlich Aufschluß gibt, ob eine

tetragonale Weitung

$$[g_{\perp} = 2,00 + \frac{2\lambda}{(B_{1g} \rightarrow E_g)}; \quad g_{\parallel} = 2,00 + \frac{8\lambda}{(B_{1g} \rightarrow B_{2g})}]$$

oder Stauchung

$$[g_{\perp} = 2,00 + \frac{6\lambda}{(A_{1g} \rightarrow E_g)}; \quad g_{\parallel} = 2,00]$$

vorliegt (λ = LS-Kopplungsparameter im Ligandenfeld; vgl. Abb. 1). So konnten aus den Pulverspektren des Sr₂(CuTe)O₆ bzw. Sr₂(CuW)O₆ g-Faktoren von 2,07 und 2,48 bzw. 2,06 und 2,41 entnommen und damit sichergestellt werden, daß die Cu²⁺-Ionen zumindest auch in den oxidischen Perowskiten (Tab. 1) wie erwartet in entlang einer vierzähligen Achse geweiteten Oktaedern vorliegen.

⁶ O. SCHMITZ-DUMONT u. H. FENDEL, Monatsh. Chem. **96**, 495 [1965].

⁷ N. G. SCHMAHL, J. BARTHEL u. G. EIKERLING, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 230 [1964].

⁸ D. REINEN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 76 [1965]; Monatsh. Chem. **96**, 730 [1965].

Im folgenden wird über die Ergebnisse von remissionsspektrometrischen und röntgenographischen Messungen an oxidischen Cu²⁺-haltigen Mischkristallpulvern berichtet. Die quantitative Auswertung der Spektren soll nach einem Kristallfeldschema erfolgen, wobei die Ligandenfeldparameter semiempirisch den beobachteten Bandenlagen entnommen werden. Ein derartiges Vorgehen führt erfahrungsgemäß bei den zweiwertigen Übergangsmetallkationen der 1. Periode in einer oxidischen und fluoridischen Matrix zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment⁸. Die Rechtfertigung für den Erfolg des ionischen Modells in diesen Fällen gibt das Variationsprinzip⁹. Obwohl die e_g- und t_{2g}-Wellenfunktionen als reine Zentralion-d-Funktionen betrachtet werden, d. h. nur in nullter Näherung den wahren Verhältnissen entsprechen¹⁰, sind Energieberechnungen auf dieser Grundlage auch quantitativ brauchbar.

B. d⁹-Kationen im oktaedrischen Kristallfeld mit tetragonaler Komponente

Das Potential eines oktaedrischen Ligandenfeldes mit tetragonaler Komponente ist gegeben durch:

$$V_{\text{tetr.}} = 4A_0 + 2A'_0 - 2(A_2 - A'_2)Y_2^0 + (\frac{3}{2}A_4 + 2A'_4)Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{8}}A_4(Y_4^4 + Y_4^{-4}). \quad (1)$$

Hierin bedeuten die $Y_l^{m_l}$ die winkelabhängigen Anteile des Potentials, während die A_l neben den Radialanteilen auch die Zentralion-Liganden-Abstände enthalten. Die ungestrichenen A_l beziehen sich auf die vier Liganden in der xy-Ebene (Abstand zum Zentralion R), die gestrichenen Größen auf die beiden Liganden auf der z-Achse (Abstand zum Zentralion R+r). Spaltet man $V_{\text{tetr.}}$ in einen kubischen Anteil:

$$V_{\text{okt.}}^R = 6A_0 + \frac{7}{2}A_4Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{8}}A_4(Y_4^4 + Y_4^{-4}), \quad (2)$$

der sich auf einen Oktaeder mit den Abständen R bezieht, und ein tetragonale Zusatzkomponente:

$$V'_{\text{tetr.}} = -2(A_0 - A'_0) - 2(A_2 - A'_2)Y_2^0 - 2(A_4 - A'_4)Y_4^0 \quad (3)$$

⁹ H. HARTMANN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **4**, 376 [1955].

¹⁰ In einem MO-Schema entsprechen die genannten Funktionen antibindenden Orbitalen mit vorzugsweise Zentralionencharakter, denen Ligandenanteile beigemischt sind. Diese Beimischung ist jedoch für Kationen wie Ni²⁺, Co²⁺ oder Cu²⁺ in oxidischen und fluoridischen Wirtsgittern klein (relativ geringe Kovalenz).

auf, so ergeben sich neben dem durch das oktaedrische Ausgangspotential $V_{\text{okt.}}^R$ [zweiter und dritter Summand in (2)] festgelegten Parameter Δ^R die tetragonalen Feldstärkenparameter Ds [aus dem zweiten Summanden in (3)] und Dt [aus dem dritten Summanden in (3)]¹¹ sowie ein zusätzlicher Energiebeitrag ε [erster Summand in (3)] (rechter Teil der Abb. 2). Wählt man jedoch den Ausgangsoktaeder in seinen Dimensionen so ($R+x$; doppelt gestrichene A_l), daß ε entfällt ($4A_0 + 2A'_0 - 6A''_0 = 0$), dann lautet das tetragonale Zusatzpotential:

$$\begin{aligned} V''_{\text{tetra.}} &= V_{\text{tetra.}} - V_{\text{okt.}}^{R+x} \\ &= -2(A_2 - A'_2) Y_2^0 + (\frac{3}{2}A_4 + 2A'_4 - \frac{7}{2}A''_4) Y_4^0 \\ &\quad + V_{\frac{35}{8}}(A_4 - A''_4)(Y_4^4 + Y_4^{-4}). \end{aligned} \quad (4)$$

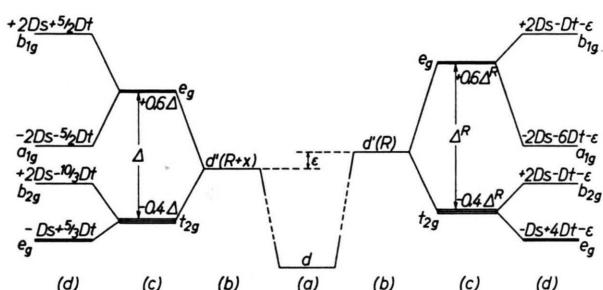


Abb. 2. Veränderungen des d-Niveaus eines freien Übergangsmetallions (a) beim Einbringen in ein oktaedrisches Ligandenfeld mit tetragonaler Komponente (Weitung entlang einer 4-zähligen Achse). (a) → (b) Veränderung durch die kugelsymmetrischen A_0 -Terme in $V_{\text{okt.}}$ bzw. $V_{\text{okt.}}^{R+x}$. (b) → (c) Aufspaltung durch die restlichen Terme in $V_{\text{okt.}}$ bzw. $V_{\text{okt.}}^{R+x}$. (c) → (d) Veränderungen durch die tetragonalen Zusatzkomponenten $V'_{\text{tetra.}}$ bzw. $V''_{\text{tetra.}}$ (linker Teil des Schemas nur exakt in der Näherung $V''_{\text{tetra.}} \ll V'_{\text{tetra.}}$).

In einem Punktladungsmodell entspricht diese Annahme einem

$$x = \frac{r}{3+2r/R}. \quad (5)$$

Ist außerdem $V''_{\text{tetra.}} \ll V_{\text{okt.}}^{R+x}$, vereinfacht sich (5) weiter zu $x = r/3$, d. h. das Ausgangsoktaeder besitzt nach

$$\frac{2R+(r+R)}{3} = \frac{r}{3} \quad (6)$$

gemittelte Abstände. Unter diesen Bedingungen erhält man ein Termschema mit den gleichen Parametern Ds und Dt , in dem jedoch auch die Aufspaltungen für Dt dem Schwerpunktsatz entsprechen (linker Teil Abb. 2)¹². Eine derartige Beschreibung

hat den Vorteil, daß die nach diesem Schema den Spektren entnommenen Δ -Werte (z. B. für Cu²⁺, Cr²⁺) sich auf einen den kristallographischen Befunden eher entsprechenden Oktaeder mit Abständen $R + \frac{1}{3}r$ beziehen und daher einen realistischeren Vergleich mit entsprechenden Werten anderer zweiwertiger 3dⁿ-Kationen (Co²⁺, Ni²⁺) in den gleichen Wirtsgittern (Tab. 2) zulassen. So extrapoliert man aus den Gitterkonstanten der kubischen Cu_xMg_{1-x}O-Mischkristalle den a -Wert für ein hypothetisches CuO vom NaCl-Typ zu $4,255 \pm 0,005$ Å⁷. Daraus errechnet sich ein mittlerer Cu–O-Abstand von 2,125 bis 2,13 Å (vgl. Tab. 1^a), d. h. gegenüber dem Ni–O-Abstand im NiO (2,088 Å) eine Differenz von 0,04 Å. Dieser Unterschied entspricht recht gut demjenigen, den man aus nach (6) gemittelten Cu–F- und Ni–F-Abständen (Tab. 1) erhält.

Obwohl die Näherung $V''_{\text{tetra.}} \ll V_{\text{okt.}}^{R+x}$ bei den später diskutierten Spektren nicht immer erfüllt ist, ist sie auch in diesen Fällen zur Ermittlung von Δ -Werten brauchbar. Rechnungen im Punktladungsmodell ergeben, daß die in der obigen Näherung erhaltenen Δ -Werte bei großen tetragonalen Feldkomponenten stets etwas zu hoch gefunden werden. Da die oben angestellten, sich auf die Gültigkeit des Schwerpunktsatzes beziehenden Überlegungen nur den Parameter Dt angehen und dieser gegenüber Ds die weitaus kleinere Größe ist, bewegen sich diese „Fehler“ insbesondere bei weniger verzerrten Oktaedern im Bereich nur weniger hundert cm⁻¹.

Die elektrostatischen Energiamatrizen für ein d-Elektron in kubischen Kristallfeldern mit tetragonaler Komponente und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sind für die Verhältnisse (Abb. 2, rechts) von LIEHR angegeben worden¹¹. Sie lauten für ein d⁹-Kation in einem tetragonal geweiteten Oktaeder und im Schema (Abb. 2, links), wenn

$$\delta_1 = Ds + \frac{5}{4}Dt \quad \text{und} \quad \delta_2 = Ds - \frac{5}{3}Dt \quad (7)$$

gesetzt wird¹³:

$\Gamma_7(^2T_{2g})$	$\Gamma_8(^2T_{2g})$	$\Gamma_8(^2E_g)$	
$\Delta - \lambda - E$	$-\sqrt{2}\delta_2$	0	
$-\sqrt{2}\delta_2$	$\Delta - \delta_2 + \frac{1}{2}\lambda - E$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	$= 0 \quad (\Gamma_6^t)$
0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda$	$-2\delta_1 - E$	

¹¹ A. D. LIEHR, J. Phys. Chem. 64, 43 [1960].

¹² Analoge Überlegungen lassen sich auch für trigonale Kristallfelder durchführen: D. REINEN, Theoret. Chim. Acta 8, 260 [1967].

¹³ Δ , Ds , Dt und λ sind als positive Größen definiert.

	I		II		Lit.	
NiF ₂	Rutil	tetrag. monokl.	1,98(2×) 2,27(2×)	2,01(4×) 1,93(4×)	2,00 2,04	¹⁴ ¹⁵
KNiF ₃	Perowskit	kub.	2,00 ₅ (6×)	2,00 ₅	2,00 ₅	¹⁶
KCuF ₃		tetrag.	2,25; 1,96; 1,89(je 2×)		2,03 ₅	⁴
K ₂ NiF ₄	perowskit-	tetrag.	a=4,00 ₈	c=13,08	c/a=3,27	¹⁶
K ₂ CuF ₄	ähnlich	tetrag.	a=5,86 ₁	c=12,72	c/a=2,17	^{3, 5}
NiSb ₂ O ₆	Trirutil	tetrag.	a=4,62	c=9,16		¹⁷
CuSb ₂ O ₆		monokl.	a=b=4,62	c=9,28	β=88,5°	¹⁷
NiNb ₂ O ₆	Columbit	o-rhomb.	a=5,01 ₃	b=14,01	c=5,66 ₁	¹⁷
CuNb ₂ O ₆		o-rhomb.	a=5,12	b=14,63	c=5,60	¹⁸
Sr ₂ NiWO ₆	↑	tetrag.	a=7,86 ₄	c=7,92	c/a=1,00 ₇	^{19, 20}
Sr ₂ CuWO ₆		tetrag.	a=7,68 ₀	c=8,42	c/a=1,09 ₆	^{19, b}
Sr ₂ NiTeO ₆	Perowskit	(kub.)	(a=7,90)			²⁰
Sr ₂ CuTeO ₆		tetrag.	a=7,68 ₀	c=8,46 ₅	c/a=1,10 ₂	b
Ba ₂ NiWO ₆ ^a	↑	kub.	a=8,06 ₆			²⁰
Ba ₂ CuWO ₆ ^a		tetrag.	a=7,87 ₅	c=8,65	c/a=1,09 ₈	^{19, b}
Sr ₃ NiSb ₂ O ₉	↓	(kub.)	(a=7,96)			²⁰
Sr ₃ CuSb ₂ O ₉		tetrag.	a=7,85 ₁	c=8,24 ₅	c/a=1,05 ₀	^{19, b}

Tab. 1. Verzerrte Cu²⁺-Oktaeder in fluoridischen und oxidischen Festkörpern. Spalte I: Gitterstruktur und Symmetrie, Spalte II: Abstände innerhalb der Cu²⁺(Ni²⁺)-Oktaeder und deren Mittel nach Gl. (6) bzw. Gitterparameter (in Å). (In Klammern gesetzte Angaben vernachlässigbar kleine Abweichungen von der kubischen Struktur.) ^a Aus den angegebenen Gitterparametern errechnen sich mit $a(W^{6+}-O^{2-})=1,94_5$ Å ²⁰ die Abstände $a(Ni^{2+}-O^{2-})=2,09$ Å; $\bar{a}(Cu^{2+}-O^{2-})=2,12_5$ Å (aus 1,99₅ und 2,38 Å). ^b Eigene Untersuchungen.

$$\begin{vmatrix} \Delta + \delta_2 + \frac{1}{2} \lambda - E & -\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda \\ -\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda & 2 \delta_1 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\Gamma_7^t).$$

Da λ für Cu²⁺ in oxidischen Wirtsgittern etwa 600 cm⁻¹ oder kleiner (freies Ion: 830 cm⁻¹) sein dürfte und damit vernachlässigbar gegenüber dem energetischen Abstand zwischen den aus Γ_8 hervorgehenden Γ_6^t -Terme ist, erhält man explizit die in Tab. 2, Spalte I, gegebenen, auf den $\Gamma_6^t(E_g)$ -Grundterm bezogenen Energien (Abb. 1). Für die im folgenden zu diskutierenden Spektren werden mäßig starke tetragonale Feldkomponenten mit $\delta_1 > \delta_2 \approx \lambda$ gefunden, so daß ohne merklichen Fehler alle Nichtdiagonalelemente in λ unberücksichtigt bleiben können und die Angaben in Tab. 2, Spalte II, resultieren.

Da die Energien der beiden letzten Terme nur etwa 600 cm⁻¹ auseinanderliegen und im Pulverspektrum wohl kaum auflösbar sein sollten, sind

drei Absorptionsbanden zu erwarten. Als Zuordnungsindiz kann dienen, daß der Übergang zwischen den aus dem E_g -Grundterm hervorgehenden Spalttermen im Gegensatz zu den anderen Banden unabhängig von Δ sein müßte. Unter Zugrundelegung der Verhältnisse in Abb. 1 läßt sich demnach der Parameter δ_1 aus der Lage der ersten ($= 4 \delta_1$) und δ_2 aus der Differenz der Lagen der zweiten und dritten Hauptbanden ($= 3 \delta_2$) ermitteln.

Eine MO-Behandlung des Cu²⁺-Ions in einem tetragonally geweiteten Oktaeder würde zu äquivalenten Ergebnissen führen. Die Parameter δ_1 und δ_2 wären jedoch völlig verschieden zu definieren. Während $4 \delta_1$ die Aufspaltung des σ -antibindenden e_g -Niveaus mißt, ist $3 \delta_2$ das Maß für die Aufspaltung des π -antibindenden t_{2g} -Niveaus. $3 \delta_2$ sollte vergleichsweise gering verglichen mit $4 \delta_1$ sein, da eine Verzerrung der Ligandenumgebung bei einer π -Bindungskopplung zwischen Zentralion und Ligan-

¹⁴ W. H. BAUR, Acta Cryst. **11**, 488 [1958].

¹⁵ C. BILLY u. H. M. HAENDLER, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1049 [1957].

¹⁶ W. RÜDORFF u. D. BABEL, Z. Anorg. Allgem. Chem. **317**, 261 [1962].

¹⁷ G. BAYER, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 604 [1963] (zusammenfass. Artikel).

¹⁸ E. J. FELTEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1168 [1967].

¹⁹ G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 993 [1965].

²⁰ D. REINEN, Theoret. Chim. Acta **5**, 312 [1966].

	I	II
$\Gamma_6^t(E_g) \rightarrow a\Gamma_7^t(E_g)$	$\frac{1}{2}\Delta + 3\delta_1 + \frac{1}{2}\delta_2 + \frac{1}{4}\lambda - \sqrt{(\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}\delta_2 - \delta_1 + \frac{1}{4}\lambda)^2 + \frac{3}{2}\lambda^2}$	$4\delta_1$
$\rightarrow a\Gamma_6^t(T_{2g})$	$\Delta + 2\delta_1 - \frac{1}{2}\delta_2 - \frac{1}{4}\lambda - \sqrt{(\frac{3}{2}\delta_2 - \frac{1}{4}\lambda)^2 + \frac{1}{2}\lambda^2}$	$\Delta + 2\delta_1 - 2\delta_2$
$\rightarrow b\Gamma_6^t(T_{2g})$	$\Delta + 2\delta_1 - \frac{1}{2}\delta_2 - \frac{1}{4}\lambda + \sqrt{(\frac{3}{2}\delta_2 - \frac{1}{4}\lambda)^2 + \frac{1}{2}\lambda^2}$	$\Delta + 2\delta_1 + \delta_2 - \frac{1}{2}\lambda$
$\rightarrow b\Gamma_7^t(T_{2g})$	$\frac{1}{2}\Delta + 3\delta_1 + \frac{1}{2}\delta_2 + \frac{1}{4}\lambda + \sqrt{(\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}\delta_2 - \delta_1 + \frac{1}{4}\lambda)^2 + \frac{3}{2}\lambda^2}$	$\Delta + 2\delta_1 + \delta_2 + \frac{1}{2}\lambda$

Tab. 2. Theoretische Bandenlagen für d⁹-Kationen in tetragonal geweiteten Oktaedern unter Einschluß der LS-Kopplung (Spalte I) bzw. bei Vernachlässigung aller Nichtdiagonalenergien in λ (Spalte II).

den einen schwächeren energetischen Effekt hervorufen sollte als bei σ -Bindungen. Der dritte Parameter Δ schließlich ließe sich nicht so übersichtlich mit einem unverzerrten Bezugskoeder bestimmter Dimension korrelieren, wie das bei einer Kristallfeldbehandlung der Fall war.

C. Cu²⁺-haltige oxidische Perowskite und andere Verbindungen

Cu²⁺-haltige Perowskite Sr₂(Cu Me^{VI})O₆ [Me^{VI} = W, Te] und ähnlicher Zusammensetzungen sind stark tetragonal verzerrt mit $c/a > 1$ (Tab. 1). In diesen Verbindungen besetzen Cu²⁺ und Me⁶⁺ oktaedrische Gitterpositionen in geordneter Verteilung und zwar so, daß sich parallel zu verzerrt kubisch dichten gepackten (3 O²⁻ + Sr²⁺)-Schichten voneinander getrennte Cu²⁺- und Me⁶⁺-Schichten ausbilden (Abb. 3b)²⁰. Jedes Cu²⁺-Polyeder ist über seine sechs Ecken mit sechs Me⁶⁺-Oktaedern verknüpft, so daß die Cu²⁺-Ionen weitgehend isoliert voneinander liegen (Abb. 3a). Während eine merkliche Mischkristallbildung der Cu²⁺ mit Mg²⁺-Ionen mißlang, existieren wohl lückenlose²¹ Mischkristallreihen mit dem größeren und in der Elektronenkonfiguration ähnlicheren Zn²⁺ (ebenso wie mit Ni²⁺). Diese Verbindungen Sr₂(Me^{VI}Zn_{1-x}Cu_x)O₆ ($0 \leq x \leq 1$) sind bei kleinen Cu²⁺-Konzentrationen kubisch [$x < 0,1$ (Te) bzw. $x < 0,2$ (W)], bevor sie sich tetragonal verzerren. Die Tetragonalität des Gitters nimmt linear mit steigendem x zu, wobei die W-Mischkristalle, verglichen mit den Te-Mischkristallen, einen etwas geringeren c/a -Wert besitzen (Abb. 4). Die Remissionsspektren zeigen die erwartete Dreibandenstruktur im Ligandenfeldbereich zwischen 3000 und

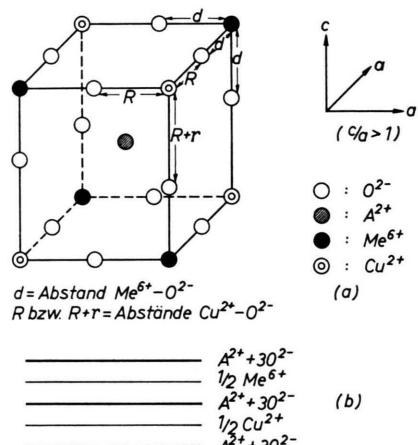


Abb. 3.
Die $\frac{1}{2}$ -Elementarzelle eines Perowskites $A_2^{II}(Cu^{II}Me^{VI})O_6$ (a) und die Schichtenfolge bei hexagonaler Aufstellung [Schichten senkrecht zur 111-Richtung von (a)] (b) (idealisierte Darstellung, da die Schichten wegen der verzerrten Cu²⁺-Oktaeder [vgl. (a)] stark gewellt sind).

15 000 cm⁻¹²² (Abb. 5 bzw. 6; insbes. für $x = 1,0$ bzw. $x = 0,5$). Das Charge-Transfer-Spektrum ($\bar{\nu} > 15 000 \text{ cm}^{-1}$) soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Nun wurde für die analogen Perowskite Sr₂(Ni Me^{VI})O₆ gefunden, daß die Te-Verbindung gegenüber der W-Verbindung einen um mehr als 20% niedrigeren Δ -Wert besitzt²⁰ (Tab. 3). Dies ermöglicht die Bandenzuordnung in den Cu²⁺-Spektren, denn nur die beiden kürzerwelligen Banden reagieren durch eine deutliche Rotverschiebung um ca. 1500 cm⁻¹ auf die Substitution des W⁶⁺ durch Te⁶⁺ (z. B. für $x = 0,5$ in Abb. 5 und 6 gut sichtbar). So entspricht also die intensitätsschwache langwellige Bande infolge ihrer Δ -Unabhängigkeit der Aufspaltung des E_g-Grundzustandes (wie in Abb. 1

²¹ Wenn ein Zweiphasengebiet zwischen der kubischen und tetragonalen Struktur existieren sollte, so ist es sicherlich sehr wenig ausgedehnt ($\delta x < 0,05$).

²² Die bei kleinen x zu beobachtende Feinstruktur der intensitätsschwachen IR-Bande ist meßtechnisch bedingt (vgl. Abschnitt E).

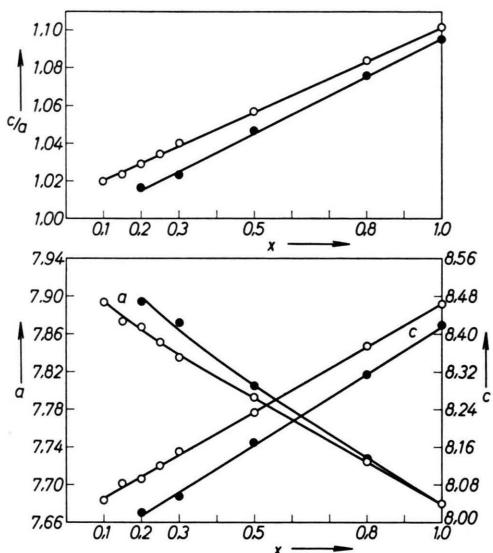


Abb. 4. c/a -Werte und Gitterkonstanten (in Å) der Mischkristalle $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{W})\text{O}_6$ (●) und $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Te})\text{O}_6$ (○).

und 2 bereits vorausgesetzt) und ist demgemäß ein gutes quantitatives Maß für die Tetragonalität der Cu^{2+} -Polyeder im Gitterverband. Bereits in den makroskopisch noch kubischen Perowskiten liegt diese Bande bei mehr als 4000 cm^{-1} und zeigt damit eine deutliche tetragonale Kristallfeldkomponente an. Bei einsetzender tetragonaler Verzerrung des Gesamtgitters verschiebt sie sich mit steigendem x stark nach Ultravioletten, bis sie schließlich im Anstieg der beiden kürzerwelligen Banden fast verschwindet.

Die makroskopische tetragonale Verzerrung ist eine Folge elastischer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen verzerrten Cu^{2+} -Oktaedern innerhalb des Gitterverbandes in der Weise, daß sich alle langen Achsen in eine gemeinsame Vorzugsrichtung einstellen. Die UV-Verschiebung der ersten Bande mit steigendem x im Bereich der tetragonalen Phasen (Abb. 5 und 6) zeigt weiter an, daß diese elastischen Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Cu^{2+} -Oktaedern auch deren tetragonale Verzerrung vergrößern. Die sich in diesen beiden Befunden äußernden energetischen Effekte kann man durch einen zusätzlich zu V_{tet} in die Schrödinger-Gleichung aufzunehmenden kooperativen Term berücksichtigen. Offenbar wehren sich also die „verdünnenden“ Zn^{2+} -Ionen gegen eine tetragonale Verzerrung ihrer Umgebung. Geschieht die Verdünnung durch ein höhergeladenes Kation wie z. B. Sb^{5+} , so ist dieser Widerstand noch größer. So wird für den Perowskit $\text{Sr}_3(\text{CuSb}_2)\text{O}_9$ (Tab. 1) ebenfalls eine

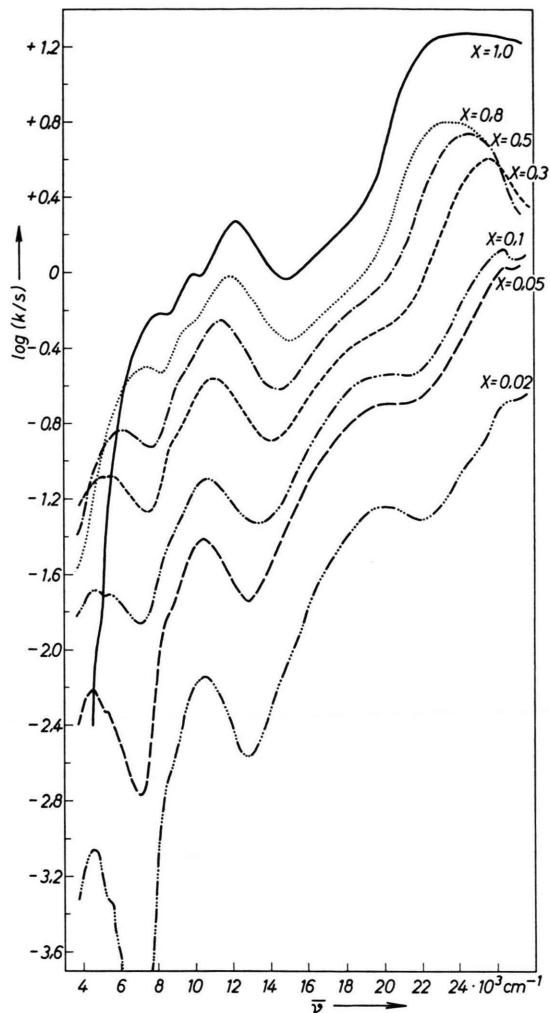


Abb. 5. Remissionsspektren der Perowskit-Mischkristalle $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{W})\text{O}_6$.

1 : 1-Ordnung in den Oktaederpositionen gefunden, wobei die Me^{6+} -Position durch $\frac{4}{3}$ der Sb^{5+} - und die Me^{2+} -Position durch die Cu^{2+} - und die restlichen Sb^{5+} -Ionen besetzt sein sollte gemäß $\text{Sr}_2([\text{Cu}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{Sb})\text{O}_6$ (Abb. 3). Der c/a -Wert und die Lage der ersten Hauptbande entsprechen jedoch etwa einem Perowskit $\text{Sr}_2(\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{Te})\text{O}_6$ (Abb. 4, 6 und 7; Tab. 1).

Um eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie groß etwa das Verhältnis der langen zu den kurzen Achsen der verzerrten Cu^{2+} -Oktaeder in den makroskopisch kubischen Perowskitphasen noch sein mag verglichen mit dem z. B. für die Verbindung $\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$ gefundenen Wert von 1,20 (Tab. 1^a), wurden in einem Punktladungsmodell die δ_1 - und

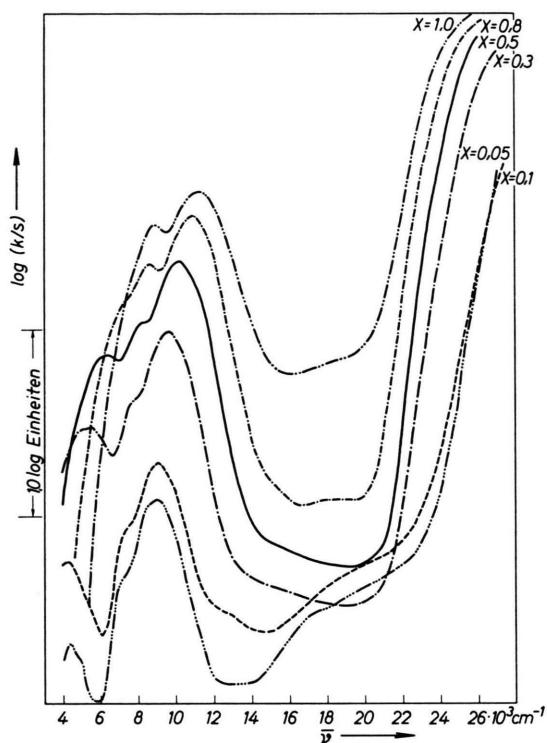


Abb. 6. Remissionsspektren der Perowskit-Mischkristalle $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te})\text{O}_6$.

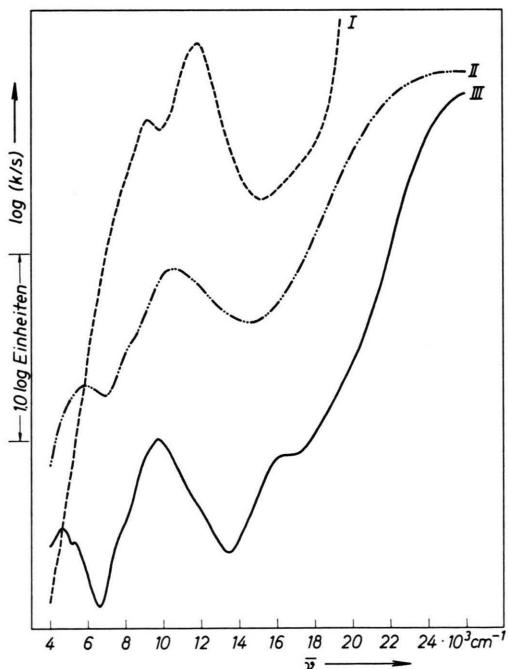


Abb. 7. Remissionsspektren der Perowskite $\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$ (I), $\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{W})\text{O}_6$ (III) und $\text{Sr}_2(\text{Cu}_{2/3}\text{Sb}_{4/3})\text{O}_6$ (II).

δ_2 -Werte dieser Verbindung und des kubischen Perowskits $\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{W})\text{O}_6$ (Tab. 3; Abb. 7) in Relation zu den Achsenverhältnissen gesetzt. Danach sollten die Cu²⁺-Oktaeder in den kubischen Perowskiten noch immer ein Achsenverhältnis von etwa 1,1 besitzen.

Für die kubischen Mischkristalle $\text{Mg}_{0,7-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ vom NaCl-Typ ($0 \leq x \leq 0,25$) wird ebenfalls ein typisch tetragonales Absorptionsbild gefunden (Abb. 8). Die erste Bande wandert bis zu fast 8000 cm^{-1} mit steigendem x , ohne daß makroskopische Symmetrieveränderungen auftreten. Die zweite ist offenbar durch die dritte Hauptbande weitgehend verdeckt und nur durch eine Asymmetrie der letzten erkennbar.

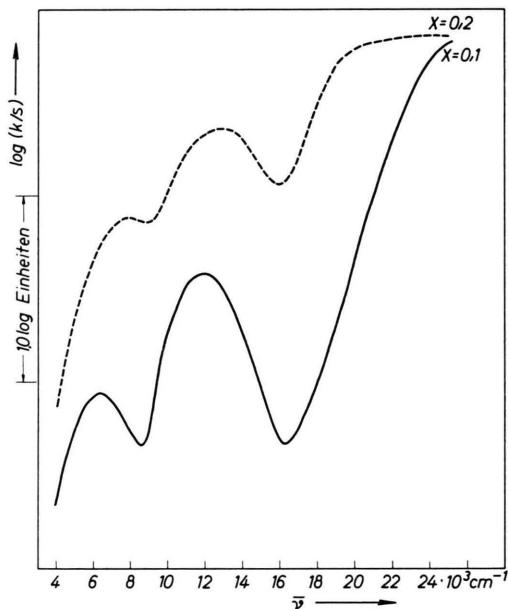


Abb. 8. Remissionsspektren von Mischkristallen $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,7-x}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$.

D. Diskussion der Ergebnisse

In der Tab. 3 sind die Δ -Werte einer Reihe oxidischer und fluoridischer Cu²⁺-haltiger Festkörper (berechnet nach Tab. 2, Spalte II) angegeben und denen der entsprechenden Ni²⁺-haltigen Verbindungen gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich kaum voneinander, doch liegen die Abweichungen in allen Fällen in Richtung kleinerer Werte für die Cu²⁺-Verbindungen. Die in der Literatur angegebenen Δ -Werte für Cu²⁺ (und ebenso Cr²⁺) in oktaedri-

	δ_1	δ_2	Δ	$\Delta(\text{Ni}^{2+})$
$\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{W})\text{O}_6$	1100	(600)	(6800)	7250
$\text{Ba}_2(\text{CuW})\text{O}_6$	(1900)	700	(7200)	7400
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{W})\text{O}_6$	1150	(500)	(7700)	—
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{W})\text{O}_6$	1150	(500)	(7900)	8250
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{W})\text{O}_6$	1500	(600)	(7700)	—
$\text{Sr}_2(\text{CuW})\text{O}_6$	2050	800	7400	8500
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{Te})\text{O}_6$	1100	(500)	(6200)	—
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Te})\text{O}_6$	1100	(500)	(6400)	6500
$\text{Sr}_2(\text{Cu}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Te})\text{O}_6$	1550	600	6400	—
$\text{Sr}_2(\text{CuTe})\text{O}_6$	(2000)	800	(6300)	6600
$\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{O}$	1600	—	(8100) ^a	8600
$\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$	1900	—	(8400) ^a	8600
$\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{TiO}_3$	1000	(400)	(7200) ^b	7400
$\text{Cd}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{TiO}_3$	1100	—	(5800) ^{b, c}	6000
$\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_2$	1250	(600)	(6700) ^d	7400
$\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{F}_2$	1500	(700)	(6700) ^d	7400
$\text{KZn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_3$	1300	(600)	(6500) ^d	7400
$\text{KZn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{F}_3$	1700	(700)	(6800) ^d	7400

Tab. 3. Kristallfeldparameter (in cm^{-1}) für Cu^{2+} -Ionen in oktaedrischen Kristallfeldern mit tetragonaler Komponente (Weitung entlang einer vierzähligen Achse) [$\Delta(\text{Ni}^{2+}) = \Delta$ -Werte der entsprechenden Ni^{2+} -Verbindungen]. ^a Berechnet mit $\delta_2 = 700 \text{ cm}^{-1}$. ^b Berechnet aus den Angaben in ²³. ^c Berechnet mit $\delta_2 = 500 \text{ cm}^{-1}$. ^d Berechnet aus den Angaben in ²⁴ bzw. nach Abb. 9. [Angaben in Klammern basieren auf $\bar{\nu}$ -Werten von nur als Schultern sichtbaren Banden.]

scher Sauerstoff- oder Fluor-Umgebung liegen dagegen zumeist über $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Die Ursache dieser Diskrepanz ist zweifacher Art. Vielfach behandelte man das Ligandenfeld kubisch, d. h. man entnahm den Δ -Wert der Lage der intensitätsstarken Doppelbande, weil entweder die intensitätsschwache erste Bande nicht gefunden wurde ²⁵ oder aber in dieser Doppelbande unterging. Oftmals aber auch wurde zwar die tetragonale Komponente explizit berücksichtigt, doch bezieht sich das errechnete Δ auf einen Oktaeder mit den Abständen R ²⁶ an Stelle von $R + \frac{1}{3}r$, wie es den kristallographischen Befunden eher entspricht (vgl. oben).

In der Tab. 4 sind Ligandenfeldparameter für die $3d^n$ -Kationen von V^{2+} bis Cu^{2+} in oktaedrischer Sauerstoff- und Fluor-Koordination zusammengestellt. Die nach Tab. 2, Spalte II, berechneten Δ -Werte für Cr^{2+} (d⁴) und Cu^{2+} (d⁹) fügen sich gut ein. Während beim Übergang vom V^{2+} zu den anderen Kationen ein deutliches Absinken von Δ beobachtet wird, unterscheiden sich deren Δ -Werte nur

relativ wenig voneinander. Wählt man eine Beschreibung im MO-Modell, so ist dieser Befund sicherlich der Besetzung des σ -antibindenden e_g -Niveaus mit dem ersten Elektron und dem damit verbundenen starken Destabilisierungseffekt zuzuschreiben. Die Δ -Änderungen, die durch die Besetzung dieses Niveaus mit weiteren Elektronen verursacht werden ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), sind erwartungsgemäß kleiner und nicht ohne weiteres aus der Tabelle zu entnehmen, wenn man eine gewisse Unsicherheit der berechneten Δ -Werte infolge des Näherungscharakters der Kristallfeldtheorie in Betracht zieht.

	$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	MeO (NaCl-Typ)	MeF_2 (Rutil-Typ)			
		$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$a_{\text{Me}-\text{O}}(\text{\AA})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$a_{\text{Me}-\text{F}}(\text{\AA})$
V^{2+}	11800 ^a	13200 ^b	(~2,1 ₅)	—	—	—
Cr^{2+}	—	—	—	8500 ^d	—	2,14
Mn^{2+}	~8400 ^a	~9300 ^a	2,21 ₅	~8100 ^a	—	2,12
Fe^{2+}	(<9000) ^a	—	~2,16	<8500 ^e	—	2,08
Co^{2+}	8650 ^a	8400 ^s	2,13	7550 ²⁴	—	2,04
Ni^{2+}	8500 ^a	8750 ^s	2,09	7400 ²⁸	—	2,00
Cu^{2+}	—	~8100 ^c	2,12 ₅	~6700 ^f	—	2,04
Zn^{2+}	—	—	2,13 ₅	—	—	2,03

Tab. 4. Ligandenfeldstärkewerte zweiwertiger $3d^n$ -Kationen in den Hexaquo-Komplexen, in ihren Oxiden und Fluoriden sowie $\text{Me}-\text{O}$ - und $\text{Me}-\text{F}$ -Abstände in den beiden letzteren Gittern. ^a Berechnet nach Tab. 27, 28 in C. K. JØRGENSEN, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press 1962. ^b Wert für V^{2+} -haltiges MgO ²⁷. ^c Wert für Cu^{2+} -haltiges MgO [$a_{\text{Mg}-\text{O}} = 2,10$]. ^d Berechnet nach ²⁶. ^e Eigene Messungen. ^f Werte für Cu^{2+} -haltiges ZnF_2 ²⁴.

Über das Cu^{2+} -Ion in einer Umgebung der Koordinationszahl 4 wird in Teil II dieser Arbeit berichtet.

E. Experimentelle Angaben

Die Darstellung der oxidischen Festkörper geschah wie üblich²⁰ aus den Nitratlösungen. Lediglich Antimon, Wolfram und Tellur wurden als Sb_2O_3 , WO_3 und Te in einem späten Stadium des Eindampfens als Festsubstanzen zugesetzt. Die nach dem Zersetzen der Nitratreihen erhaltenen feinverteilten Oxidgemische wurden — sofern sie Antimon und Tellur enthielten — zunächst im O_2 -Strom über etwa 3 Tage von 400°C auf 950°C gebracht, um einen Übergang des Sb und Te in die höchsten Oxidationsstufen zu gewährleisten. Die so vorbehandelten Pro-

²³ O. SCHMITZ-DUMONT, H. FENDEL, M. HASSANEIN u. H. WEISSENFELD, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966].

²⁴ O. SCHMITZ-DUMONT u. D. GRIMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 280 [1967].

²⁵ R. PAPPALARDO, J. Mol. Spectr. **6**, 554 [1961].

²⁶ D. OELKRUG, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 736 [1967].

²⁷ M. D. STURGE, Phys. Rev. **130**, 639 [1963].

²⁸ A. LULÉ, Dissertation, Bonn 1968.

dukte wurden ebenso wie die Sb- und Te-freien Oxidgemische etwa zwei Wochen bei 950 – 1000 °C wiederum im O₂-Strom, um einen Einbau des Kupfers als Cu²⁺ zu garantieren, gesintert, mehrmals durch homogenisierendes Mörsern unterbrochen. Die Mischkristalle Sr₂(Cu_xZn_{1-x}Te)O₆ mit $x \leq 0,15$ mußten bei 850 – 900 °C und verlängerter Sinterzeit dargestellt werden, da oberhalb dieser Temperatur nur durch Fremdphasen mehr oder weniger stark verunreinigte Substanzen erhalten wurden. Die erhaltenen Festkörper wurden polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch – mit der Guinier-Kamera und nach Debye-Scherrer – auf Einheitlichkeit sowie ihre Gittersymmetrien und Gitterkonstanten hin untersucht, bevor sie spektralphotometrisch in Remission vermessen wurden. Zur Messung diente ein ZEISS-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionssatz RA2 (Infrasil-Optik), 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. Die Meßdaten wurden nach Schuster-Kubelka-Munk in Absorptionswerte log(k/s) umgerechnet. Das normalerweise als Weiß-Standard verwendete MgO wurde nur im Bereich von 8000 cm⁻¹ aufwärts verwendet, da es unterhalb dieser Wellenzahl nicht gleichmäßig remittiert (Hydroxyl- bzw. Wasserbanden). Die im Bereich zwischen 3500 und 8000 cm⁻¹ zu findende schwache 1. Cu²⁺-Bande geht bei kleinen Cu²⁺-Konzentrationen in dieser spektralen Struktur des Standards völlig unter.^{6, 24} Verwendet man dagegen das farblose perowskitische Wirtsgitter Sr₂(ZnW)O₆ oder noch

besser Sr₂(ZnTe)O₆ als Weiß-Standard, so ist die erwähnte Bande auch bei kleinen Cu²⁺-Konzentrationen deutlich erkennbar (Abb. 5 bis 9). Das in sol-

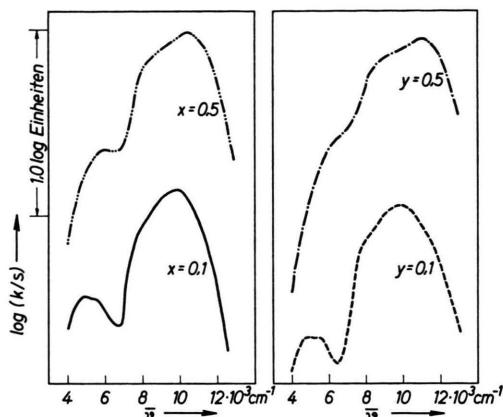


Abb. 9. Remissionsspektren von fluoridischen Mischkristallphasen Cu_xZn_{1-x}F₂ und KCu_yZn_{1-y}F₃ (nach²⁴).

chen Fällen oftmals noch sichtbare kleine Minimum bei 5200 cm⁻¹ ist ein verblichener Rest des Standardeinflusses und gehört nicht zum Spektrum des Cu²⁺-Ions. Alle abgebildeten Farbkurven sind oberhalb 8000 cm⁻¹ auf die jeweiligen farblosen Wirtsgitter oder MgO, unterhalb 8000 cm⁻¹ auf eine der genannten perowskitischen Phasen als Weiß-Standard bezogen.

Frl. STEINBACH und Frl. BOCK habe ich für ihre experimentelle Mitarbeit, Herrn Dr. FRIEBEL für die Elektronen-Resonanz-Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen sehr zu danken.