

ESR-Untersuchungen zum Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+} -Ions in oxidischen Perowskiten

C. FRIEBEL und D. REINEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 24 a, 1518–1525 [1969]; eingegangen am 26. Juli 1969)

The ESR-powder-spectra of the perovskite-mixed-crystals $\text{M}_2\text{II}(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{W})\text{O}_6$ [$\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$] and $\text{Sr}_2(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te})\text{O}_6$, which have been investigated by means of conventional X-ray-techniques and ligand-field-spectroscopy^{1, 2}, are described and the results extensively discussed. The conclusions can be summarized as follows: (a) At very low x -values isolated, dynamically Jahn-Teller-distorted CuO_6 -octahedra are present in the cubic matrices, which can be frozen into tetragonally elongated polyhedra at 4.2 °K; (b) At high x -values the CuO_6 -entities are statically JT-distorted with the long axes lined up along the c -axis of the macroscopically tetragonal phases; (c) The ESR-spectra around the cubic-tetragonal phase-transition are complex, containing signals of obviously magnetically coupled Cu^{2+} -ions; (d) The g -values "follow" the ligand-field-parameters quantitatively. Comparative data of some other compounds are given.

Wir gingen in einigen neueren Arbeiten^{1–3} der Frage nach, inwieweit sich gewisse individuelle elektronische Eigenschaften bestimmter Kationen gegenüber dem geometrischen Zwang einer vorgegebenen Kristallgittermatrix behaupten können. Zu einer derartigen elektronischen Eigenschaft mit sehr starkem Durchsetzungsvermögen gehört z. B. die ausgeprägte Jahn-Teller-Instabilität etwa des E_g -Grundzustandes einer d^9 -Konfiguration in oktaedrischer Koordination, die sich in einer starken Tendenz zu einer tetragonalen Verzerrung einer derartigen Ligandenumgebung äußert. So interessierte uns speziell das Problem, wie die Umgebung der Cu^{2+} -Ionen in einem bestimmten Kristallgittertyp aussieht und wie sie sich in Abhängigkeit von der Cu^{2+} -Konzentration im Gitter ändert. In allen Fällen substituierte Cu^{2+} das im Periodensystem benachbarte Zn^{2+} -Ion, um ausschließlich den gewünschten elektronischen Effekt studieren zu können, während Parameter wie Ionenladung, Größe usw. konstant bzw. fast konstant blieben. Ligandenfeldspektroskopische und röntgenographische Daten wurden bereits für einige oxidische Wirtsgitter vom Perowskit-, Niobit- und Trirutiltyp gesammelt und auf ihre Aussagemöglichkeiten hinsichtlich der Symmetrie und der Stärke der Verzerrung der CuO_6 -Oktaeder im Gitterverband hin ausführlich diskutiert^{1, 2}. Aus noch zu erläuternden Gründen war es wünschenswert, zusätzliche spektroskopische Informationen zu erhalten, wobei sich die Elektronenspinresonanz als geeignete Methode er-

wies. Um nun auf isolierte CuO_6 -Polyeder zurückzuführende ESR-Signale bis herab zu 4,2 °K messen zu können, mußten Wirtsgitter gewählt werden, in denen selbst bei hohen Cu^{2+} -Konzentrationen keine störenden magnetischen $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ -Wechselwirkungen zu beobachten sind. Perowskitische Mischkristalle (Sr_2)⁽¹²⁾ ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Me}^{\text{VI}}$) (O_6) [$\text{Me}^{\text{VI}}: \text{W}, \text{Te}$] sind für derartige Untersuchungen in idealer Weise geeignet, da einerseits die Kationenordnung zwischen den zwei- und sechswertigen Kationen in den Oktaederlücken kleine $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ -Entfernungen im Gitter nicht zuläßt und andererseits lückenlose Mischbarkeit ($0 \leq x \leq 1,0$) gefunden wurde¹. Im folgenden soll über die Resultate ESR-spektroskopischer Messungen an derartigen Mischkristallreihen berichtet werden.

I. Die spektroskopischen g -Faktoren des Cu^{2+} -Ions in oktaedrischer Koordination

Die Ligandenfeldspektren der von uns untersuchten Cu^{2+} -haltigen Perowskit-Mischkristallreihen^{1, 2} zeigten für alle Cu^{2+} -Konzentrationen die Präsenz einer tetragonalen Ligandenfeldkomponente als Folge des Jahn-Teller-Effekts. Die in einem ionogenen Kristallfeldbild zu erwartenden, aus ESR-Messungen zugänglichen spektroskopischen g -Faktoren sind für ein entlang der vierzähligen Achse gestauchtes Oktaeder:

$$g_{\parallel} = 2,0023; \quad g_{\perp} = 2,0023 + \frac{6\lambda_0}{\Delta_3}, \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dozent Dr. D. REINEN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168.

¹ D. REINEN, Z. Naturforsch. 23 a, 521 [1968].

² V. PROPACH u. D. REINEN, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³ CL. FRIEBEL u. D. REINEN, Progr. Coord. Chem. (XI. I.C.C.C.) 597 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

für ein geweitetes Oktaeder [Aufspaltung des zweifach spin-entarteten T_{2g} -Grundterms (Kramers-Dublett) im äußeren Magnetfeld (Abb. 1)]:

$$g_{\parallel} = 2,0023 + \frac{8\lambda_0}{\Delta_2}; \quad g_{\perp} = 2,0023 + \frac{2\lambda_0}{\Delta_3} \quad (2)$$

(λ_0 = LS-Kopplungsparameter; $\Delta_2 = \Delta + 2\delta_1 - 2\delta_2$ und $\Delta_3 = \Delta + 2\delta_1 + \delta_2$, entsprechend den Übergängen II und III in Abb. 1).

Die in diesen Ausdrücken enthaltenen Zusatzglieder zu 2,0023 ergeben sich in einer Störungsrechnung erster Ordnung durch die LS-Wechselwirkung des T_{2g} -Grundterms mit den aus dem ${}^2T_{2g}$ -Niveau hervorgehenden Spalttermen gleicher Symmetrie (Abb. 1). Es sei angemerkt, daß in vielen Fällen die Glieder zweiter Ordnung⁴ noch merklich ins Gewicht fallen können. Im Falle eines regulären Oktaeders (E_g -Grundterm) liefert die Theorie zwei isotrope g -Faktoren, die etwa für ein zu den vierzähligen Oktaederachsen paralleles Magnetfeld von der Größe $g = 2,0023$ und $g = 2,0023 + 8\lambda_0/\Delta$ (3)

sind. Die experimentellen g -Faktoren schließen die Möglichkeiten (1) und (3) eindeutig aus (Tab. 1).

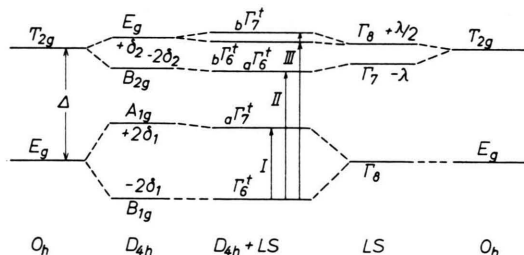


Abb. 1. Termschema des Cu^{2+} -Ions in einem tetragonal geweiteten Oktaeder unter Einschuß der LS-Kopplung

Berücksichtigt man in einer MO-Beschreibung Überlappungen zwischen den Orbitalen des Cu^{2+} -Ions und der Liganden, so ändern sich die Ausdrücke (2) zu:

$$g_{\parallel} = 2,0023 + \frac{8\lambda_{\parallel}k_{\parallel}^{*2}}{\Delta_2};$$

$$g_{\perp} = 2,0023 + \frac{2\lambda_{\perp}k_{\perp}^{*2}}{\Delta_3}. \quad (4)$$

Hierin bedeuten k_{\parallel}^* und k_{\perp}^* die sogen. "orbital reduction factors"^{5,6}. Sie enthalten die MO-Mischungskoeffizienten der tetragonalen B_{1g} -, B_{2g} - und E_g -Zustände (Abb. 1) sowie Zentralion-Ligand- und Ligand-Ligand-Überlappungsintegrale⁷. λ_{\parallel} und λ_{\perp} sind die LS-Kopplungsparameter im Ligandenfeld, die infolge veränderter Radialanteile der Wellenfunktionen des Zentralions („Ausdehnung“ in Richtung auf die Liganden) unter den Wert des „freien Ions“ λ_0 abgesunken sind. Aus (4) läßt sich ein Ausdruck:

$$Q = \frac{g_{\parallel} - 2,0023}{g_{\perp} - 2,0023} \cdot \frac{\Delta_2}{\Delta_3} = \frac{\delta g_{\parallel}}{\delta g_{\perp}} \cdot \frac{\Delta_2}{\Delta_3} = 4 \cdot \frac{k_{\parallel}^{*2}}{k_{\perp}^{*2}} \quad (5)$$

gewinnen, wobei gilt:

$$k_{\parallel} = \left(\frac{\lambda_{\parallel}}{\lambda_0} \right)^{1/2} k_{\parallel}^*; \quad k_{\perp} = \left(\frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_0} \right)^{1/2} k_{\perp}^* \quad (6)$$

Für den Fall ausschließlicher σ -Bindungen ist $k_{\parallel}^* = k_{\perp}^*$ sowie $\lambda_{\parallel} = \lambda_{\perp}$ und Q nimmt den Wert 4 an, ebenso wie für eine rein ionogene Bindung. Die gebräuchliche Näherung

$$k_{\parallel}^* = \alpha_1 \beta_1 \quad \text{und} \quad k_{\perp}^* = \alpha_1 \gamma_1, \quad (7)$$

worin α_1 , β_1 , γ_1 die MO-Mischungskoeffizienten der Zentralion-Anteile im σ -antibindenden B_{1g} - und in den π -antibindenden B_{2g} - und E_g -Zuständen (Abb. 1) bedeuten, ist in den meisten Fällen schon nicht mehr gerechtfertigt, da die in diesen Ausdrücken vernachlässigten Zentralion-Ligand-Überlappungsintegrale bereits mit merklichem Gewicht eingehen. Fluor- und wohl auch Sauerstoffkomplexe zweiwertiger Übergangsmetalle sollten jedoch in den Gültigkeitsbereich dieser Näherung fallen. Für k^* ist wie für λ ein Absinken zu erwarten, wenn die Elektronen-delokalisation zunimmt.

Da unsere Versuche zur Darstellung von Einkristallen der erwähnten Cu^{2+} -haltigen Perowskite leider fehlschlagen, mußten wir unsere g_{\parallel} - und g_{\perp} -Werte auf die übliche Weise⁷ ESR-Pulver-Spektren entnehmen, die aus einer Überlagerung aller Orientierungen des Magnetfelds relativ zu der langen und den beiden kurzen Achsen der tetragonal geweiteten CuO_6 -Polyeder bestehen (Abb. 2, 3).

Die ESR-Signale können durch die Wechselwirkung des Spin- und Bahnmoments der Elektronen in den antibindenden MO's mit dem Kupferkernmo-

⁴ B. BLEANEY et al., Proc. Roy. Soc. London A **228**, 157, 166 [1955].

⁵ M. GERLOCH u. J. R. MILLER, Progr. Inorg. Chem. **10**, 1 [1968].

⁶ J. J. SALZMANN u. H. H. SCHMIDTKE, Inorg. Chim. Acta **3**, 207 [1969].

⁷ B. R. MCGARVEY, Transition Metal Chem. **3**, 90 [1966].

ment eine Hyperfeinstruktur zeigen. Während die Abstände zwischen den Hyperfeinstrukturlinien im $g_{||}$ -Signal näherungsweise durch:

$$A = P(-\alpha - \frac{4}{3}\alpha_1^2 + \delta g_{||} + \frac{2}{3}\delta g_{\perp}) \quad (8a)$$

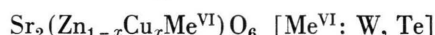
beschrieben werden, ist der entsprechende Parameter für das g_{\perp} -Signal durch:

$$B = P(-\alpha + \frac{2}{3}\alpha_1^2 + \frac{1}{4}\delta g_{\perp}) \quad (8b)$$

gegeben [α : Isotroper Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung; P : Radialanteile enthaltende komplexspezifische Konstante⁷; für CuO_6 -Polyeder ist α etwa 0,25 bis 0,3 und P ca. $0,03 \text{ cm}^{-1}$ ⁸].

II. ESR-Daten zum oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ion in den perowskitischen Mischkristallen $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Me}^{\text{VI}})\text{O}_6$ [Me^{VI} : W, Te]

Die röntgenographische Untersuchung¹ der perowskitischen Verbindungen



ergab oberhalb gewisser Grenzkonzentrationen eine tetragonale Verzerrung des Gitters, während unterhalb dieser Grenzkonzentrationen die (fast) kubische Wirtsgitterstruktur gefunden wurde. Die tetragonale Deformation setzt in einem offenbar lückenlosen Übergang oberhalb von $x=0,1$ (W) bzw. 0,05 (Te) ein. Im Bereich der tetragonalen Phasen nimmt der c/a -Wert linear mit steigender Cu^{2+} -Kon-

zentration zu. Die Ligandenfeldspektren¹ zeigten für alle Cu^{2+} -Konzentrationen die für tetragonal deformierte CuO_6 -Oktaeder charakteristische Dreibandstruktur, wobei die tetragonale Ligandenfeldkomponente – gemessen durch den Parameter δ_1 – mit steigendem x zunahm, während der kubische Δ -Wert erwartungsgemäß praktisch konstant blieb (Abb. 1, Tab. 1).

Diese Zunahme der tetragonalen Verzerrung der einzelnen CuO_6 -Polyeder mit steigender Cu^{2+} -Konzentration ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Zn^{2+} -Ionen den Cu^{2+} -Positionen äquivalente Gitterplätze besetzen und ihre Sauerstoffumgebung demzufolge mit verzerrt werden muß. Je weniger Zn^{2+} -Ionen vorhanden sind, desto erheblicher können sich die CuO_6 -Polyeder selbst deformieren.

Zur Charakterisierung der Cu^{2+} -Umgebung im Bereich der x -Werte unterhalb der genannten Grenzkonzentrationen lassen sich zwei Alternativvorschläge machen: Entweder sind statisch tetragonal deformierte CuO_6 -Oktaeder mit statistisch über die drei Raumrichtungen des Gitters verteilten langen Vorzugsrichtungen vorhanden, so daß kein makroskopischer Effekt resultiert, oder aber jedes CuO_6 -Oktaeder unterliegt einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt⁸⁻¹¹. Darunter ist zu verstehen, daß die lange Vorzugsrichtung eines jeden CuO_6 -Polyeders zwischen den drei vierzähligen Oktaederachsen wechselt, so daß im zeitlichen Mittel ein unverzerrtes Oktaeder

	x	Δ_2 cm^{-1}	Δ_3 cm^{-1}	Δ cm^{-1}	$g_{ }$ 77°K	g_{\perp} 77°K	$g_{ }$ 4,2°K	g_{\perp} 4,2°K	$k_{ }$ 77°K	k_{\perp} 77°K	Q 77°K
a.	1,0	9200	11800	(6900)	2,44 ₂	2,07 ₂	—	—	0,78	0,71	4,9
	0,015	7800	9500	6700	2,24	—	2,50 ₂	2,10 ₀	0,77*	0,75*	4,2*
b.	1,0	9900	12300	7500	2,41 ₂	2,07 ₁	—	—	0,78	0,72	4,8
	0,8	9700	12000	7500	2,42 ₁	2,07 ₄	—	—	0,78	0,73	4,7
	0,5	9400	11400	7700	2,43 ₂	2,08 ₃	2,43 ₂	2,08 ₁	0,78	0,75	4,4
	0,005	8500	10400	7700	2,22	—	2,46	2,09	0,77*	0,75*	4,3*
c.	1,0	8800	11200	(6400)	2,48 ₁	2,07 ₈	—	—	0,80	0,72	5,0
	0,8	8600	10900	(6400)	2,49 ₇	2,08 ₂	—	—	0,80	0,73	4,9
	0,5	8300	10200	6400	2,51 ₈	2,09 ₀	(2,49 ₈)	(2,09 ₆)	0,80	0,74	4,8
	0,3	(8000)	9800	(6500)	2,53 ₂	2,09 ₆	2,53 ₆	2,09 ₄	(0,80)	0,75	(4,6)
	0,25	(7800)	9600	(6500)	2,53 ₄	2,09 ₈	2,53 ₉	2,09 ₅	(0,79)	0,75	(4,5)
	0,15	7600	9200	6400	2,54 ₁	2,10 ₂	2,54 ₇	2,09 ₈	0,79	0,75	4,5
	0,02	7200	8800	6300	2,27	—	2,55 ₈	2,10	0,78*	0,73*	4,7*

Tab. 1. Ligandenfeld- (Δ , Δ_2 , Δ_3 : vgl. Abb. 1) und ESR-spektroskopische Daten ($g_{||}$, g_{\perp} , $k_{||}$, k_{\perp}) von perowskitischen Mischkristallen $\text{M}_2^{\text{II}}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{W})\text{O}_6$ [M^{II} : Ba^{2+} , Sr^{2+}] (a, b) und $\text{Sr}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Te})\text{O}_6$ (c). [* 4,2 °K]

⁸ R. E. COFFMAN, J. Chem. Phys. **48**, 609 [1968].

⁹ M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **281**, 323 [1964].

¹⁰ B. BLEANEY u. D. J. E. INGRAM, Proc. Phys. Soc. London A **63**, 408 [1950].

¹¹ A. ABRAGAM u. M. H. L. PRYCE, Proc. Phys. Soc. London A **63**, 409 [1950].

resultiert. Der Übergang zwischen den drei gleichwertigen Konfigurationen läßt sich durch Pseudorotationen um dreizählige Oktaederachsen bewerkstelligen. Eine richtungsabhängige Untersuchungsmethode sollte zwischen diesen Alternativen unterscheiden können, vorausgesetzt, daß der geschilderte

dynamische Wechsel schnell gegenüber der für die spezifische Methodik charakteristischen Meßdauer erfolgt. In der Tat ist das ESR-Signal etwa eines Cu^{2+} -dotierten Wolfram-Perowskits bis herab zu 77 °K isotrop (Abb. 2, $x = 0,015$) mit einem g -Faktor, der sich als arithmetisches Mittel der in (4) angegebene

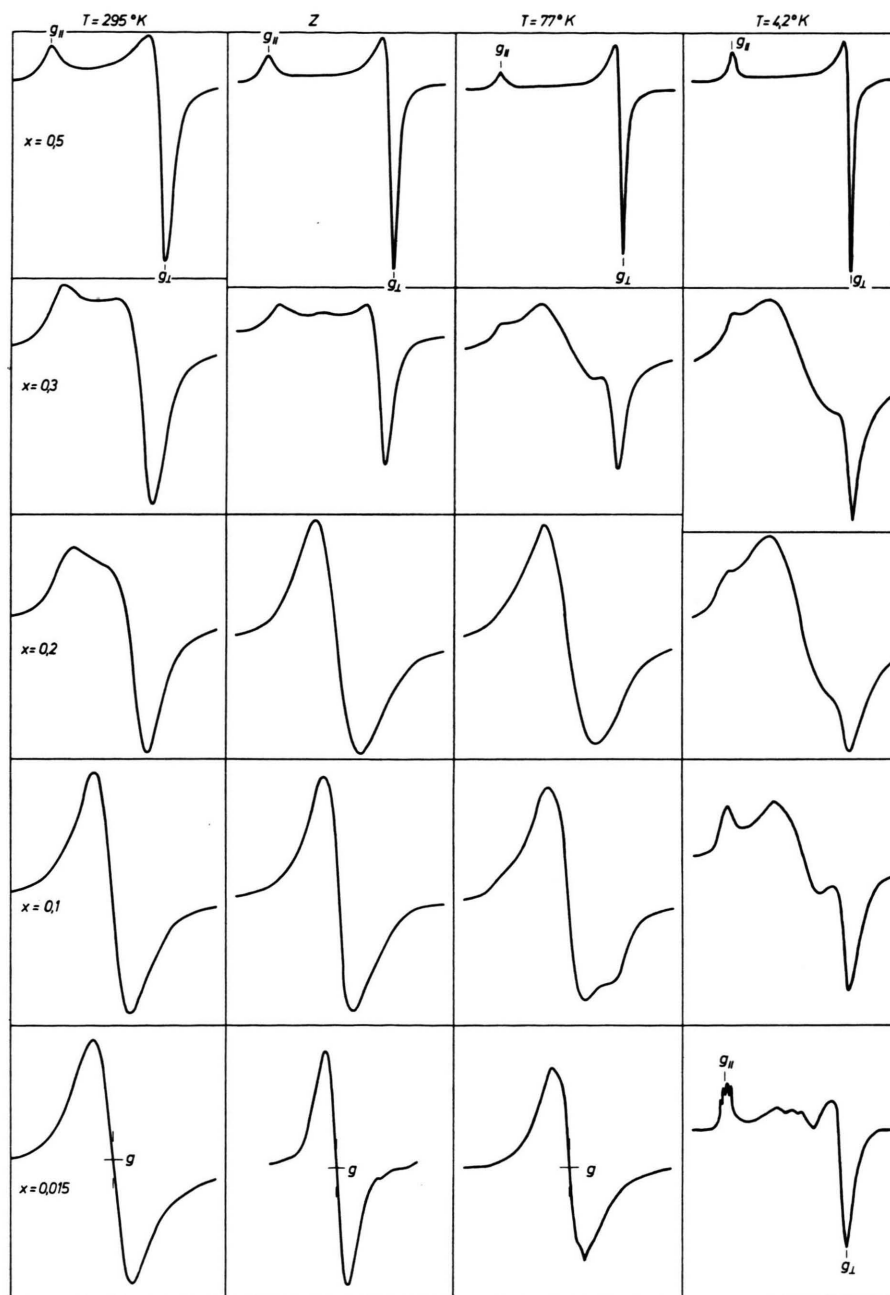


Abb. 2. ESR-Spektren perowskitischer Mischkristalle $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$ bei verschiedenen Temperaturen. [Z: Zwischentemperatur während des Abkühlvorgangs von 295 °K auf 77 °K].

nen anisotropen Faktoren ergibt:

$$g = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}). \quad (9)$$

Macht man nun kT kleiner als die Energieschwelle, die für den Übergang zwischen den drei gleichwertigen Konfigurationen charakteristisch ist, so sollte man eine dieser Konfigurationen einfrieren können⁸⁻¹¹. Offenbar genügt im betrachteten Beispiel eine Temperatur von 4,2 °K dieser Bedingung; das ESR-Signal wird anisotrop mit einer im Bereich des g_{\parallel} -Werts sauber aufgespaltenen Hyperfeinstruktur (Abb. 2, $x=0,015$; Abb. 4). Nach allem sind bei sehr kleinen Cu^{2+} -Konzentrationen die CuO_6 -Polyeder dynamisch Jahn-Teller-verzerrt. Während also mit der Elektronenresonanz eine Unterscheidung zwischen einem dynamischen und statischen Jahn-Teller-Effekt möglich ist, „sieht“ das Ligandenfeldspektrum auch im dynamischen Fall die einzelnen tetragonalen Konfigurationen, ist also wie bei statischer Verzerrung durch eine Dreibandstruktur gekennzeichnet.

Bei sehr großen Cu^{2+} -Konzentrationen werden bei allen Meßtemperaturen anisotrope ESR-Signale erhalten, statisch Jahn-Teller-verzerrten CuO_6 -Oktaedern entsprechend (Abb. 2, $x=0,5$). In diesen Phasen sorgen kooperative elastische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kupferpolyedern für eine Ausrichtung der langen Oktaederachsen in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung, so daß eine makroskopische tetragonale Gitterverzerrung mit $c/a > 1$ resultiert. Für Perowskite mit Cu^{2+} -Konzentrationen oberhalb von $x \approx 0,6$ verschwindet das ESR-Signal bei 4,2 °K im untersuchten Meßbereich. Dieser Befund kann als Folge magnetischer Wechselwirkungen zwischen den Cu^{2+} -Ionen gedeutet werden, wie durch am Sr_2CuWO_6 durchgeführte Suszeptibilitätsmessungen nahegelegt wird, die unterhalb von 77 °K eine magnetische Anomalie ausweisen¹².

Die ESR-Spektren im weiteren Bereich um die x -Werte des Phasenübergangs kubisch nach tetragonal sind komplex und schwer zu deuten. Sie enthalten noch bei 4,2 °K zwischen g_{\parallel} und g_{\perp} eingeschobene „Zwischensignale“, die selbst bei den kleinsten Cu^{2+} -Konzentrationen nicht völlig verschwinden (Abb. 2, 4). Die Ursache für diese Unregelmäßigkeiten ist

sicherlich darin zu sehen, daß neben durch starke kooperative elastische Kräfte verbundenen statisch verzerrten CuO_6 -Polyedern und weitgehendst isoliert liegenden CuO_6 -Oktaedern, die einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterliegen, in einem weiten Konzentrationsbereich auch Gebilde aus wenigen oder schwächer elastisch gekoppelten CuO_6 -Einheiten existieren sollten. Während bei den großen Cu^{2+} -Konzentrationen eine Ausrichtung der langen Oktaederachsen in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung offenbar die energetisch günstigste Lösung ist, könnten derartige schwächer elastisch gekoppelte CuO_6 -Polyeder bei tieferen Temperaturen in einer anderen geometrischen Ordnung „einfrieren“ – etwa mit alternierend in den drei kristallographischen Achsen ausgerichteten Vorzugsrichtungen der Kupferpolyeder. Da bekanntlich unterschiedliche geometrische Muster Jahn-Teller-verzerrter MeL_6 -Oktaeder sehr verschiedene magnetische Ordnungen induzieren^{13, 12}, lassen sich die beobachteten „Zwischensignale“ (Abb. 2) auf derartige, bei tieferen Temperaturen magnetisch gekoppelte Gebilde aus schwächer elastisch-kooperativ verbundenen Kupferpolyedern zurückführen, d. h. nicht mehr als ($S=1/2$)-Spektren beschreiben. Während die „Zwischensignale“ für die Barium-Wolfram-Mischkristallreihe in einem weiten Konzentrationsbereich beobachtet werden und auch im Falle der Strontium-Wolfram-Verbindungen noch einen relativ weiten x -Bereich überdecken (Abb. 2), sind sie bei der Strontium-Tellur-Reihe auf die unmittelbare Nähe des makroskopischen Phasenübergangs beschränkt. So sind die ESR-Spektren dieser Mischkristalle bis herab zu $x=0,15$ „normal“, d. h. anisotrop ohne Zwischensignal (Tab. 1). Für die Korundmischkristallreihe $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ z. B. liegen bereits ESR-Untersuchungsergebnisse an Einkristallen¹⁴ und Pulvern¹⁵ vor. Auch hier werden die Spektren als Überlagerungen von drei Signalen in mit x wechselnder Stärke interpretiert, als deren Ursprung isolierte, schwach und stark austauschgekoppelte Cr^{3+} -Ionen postuliert werden¹⁵.

Für den zuletzt diskutierten Fragenkomplex ist von Bedeutung, wie „homogen“ die untersuchten Mischkristalle insbesondere im Gebiet des Phasenübergangs sind. Starke Inhomogenitäten etwa durch

¹² G. BLASSE, Philips Res. Rep. **20**, 327 [1965].

¹³ J. B. GOODENOUGH, Magnetism and the Chemical Bond. Interscience Publishers Inc., New York 1963, S. 221 ff.

¹⁴ W. GUNSSER, W. HILLE u. A. KNAPPWOST, Z. Phys. Chem. Frankfurt **58**, 316 [1968].

¹⁵ C. J. CARMAN u. W. J. KROENKE, J. Phys. Chem. **72**, 2562 [1968].

Bildung von „Clustern“ aus CuO_6 -Polyedern sehr unterschiedlicher Größe sind jedoch auszuschließen, da sie sich trotz der großen Halbwertsbreiten der Ligandenfeldbanden im Remissionsspektrum^{1, 2} hätten niederschlagen müssen. Außerdem sind die Reflexe der Debyeogramme durchweg scharf^{1, 2}. Wir sind dabei, andere Untersuchungsmethoden einzusetzen, um die Verhältnisse in den kritischen Mischkristallbereichen besser charakterisieren zu können.

Die gefundenen $k_{||}$ - und k_{\perp} -Werte sind in allen Fällen recht unterschiedlich und geben damit einen deutlichen Hinweis auf eine — auch durch andere spektroskopische Messungen nahegelegte^{16, 17} — Begünstigung von π -Bindungen im Perowskitgitter. Aus der Tatsache, daß $k_{||}$ stets merklich größer ist als k_{\perp} (Tab. 1)¹⁸, folgt $\lambda_{||} > \lambda_{\perp}$ und in der Näherung (7): $\beta_1 > \gamma_1$, d. h. eine stärkere Elektronen-delokalisation der π -Elektronen im Bereich der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale als im Bereich des d_{xy} -Orbitals. Da $k_{||}$ die Verhältnisse in der xy -Ebene beschreibt, k_{\perp} jedoch mit der z - und den x - sowie y -Richtungen verhaftet ist, ist diese Aussage durchaus nicht gleichbedeutend mit der Präsenz stärkerer π -Bindungen in der langen z - verglichen mit den kurzen x - und y -Richtungen. Eine solche Annahme wäre schon aus geometrischen Gründen widersinnig.

Wie man der Unabhängigkeit insbesondere der (experimentell zuverlässigeren) $k_{||}$ -Parameter innerhalb jeder der drei perowskitischen Mischkristallreihen von der Cu^{2+} -Konzentration entnehmen kann¹⁸ (Tab. 1), folgen die g -Werte den Bandenlagen in der von der Theorie [Gl. (4)] geforderten Weise. Mit absinkenden Δ_2 - und Δ_3 -Werten steigt insbesondere der $g_{||}$ -Wert stark an (Abb. 3, 4), um für Cu^{2+} -haltiges

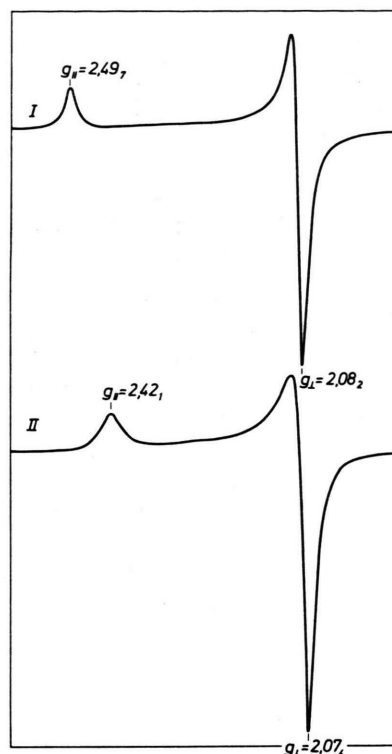


Abb. 3. ESR-Spektren (77 °K) Cu^{2+} -haltiger Perowskite $\text{Sr}_2\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{MeVI}\text{O}_6$ [MeVI: Te (I), W (II)].

$\text{Sr}_2\text{ZnTeO}_6$ mit fast 2,56 sein Maximum zu erreichen. Ein derartig großer Wert ist durch einen sehr kleinen Δ -Parameter und eine nur mäßig große tetragonale Ligandenfeldkomponente (Tab. 1, 2) verursacht. Aber auch der Wechsel von einer Mischkristallreihe in eine andere verursacht keine merklichen Änderungen der $k_{||}$ - und k_{\perp} -Werte, in Über-

	Δ (cm ⁻¹)		B (cm ⁻¹)	$k_{ }$	k_{\perp}	k	a	a	c
	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	
(a)	7400	6800	845	0,78	$\approx 0,73$	0,88	8,06 ₆	7,87 ₂	8,63 ₅
(b)	8500	7600	865	0,78	$\approx 0,74$	0,87	$\approx 7,90$	7,68 ₀	8,46 ₅
(c)	6600	6400	(860)	0,80	$\approx 0,74$	0,87	$\approx 7,88$	7,68 ₀	8,42

Tab. 2. Spektroskopische Parameter und Gitterkonstanten in Å für die perowskitischen Verbindungen $\text{Ba}_2(\text{Me}^{\text{II}}\text{W})\text{O}_6$ (a) und $\text{Sr}_2(\text{Me}^{\text{II}}\text{MeVI})\text{O}_6$ (b, c) [$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ni}; \text{Cu}; \text{MeVI} = \text{W}, \text{Te}$].

¹⁶ D. REINEN, Theor. Chim. Acta 5, 312 [1966].

¹⁷ R. G. SHULMAN u. K. KNOX, Phys. Rev. Letters 4, 603 [1960].

¹⁸ Kleine Fehler in der Bestimmung von g_{\perp} machen sich wegen der Kleinheit von δg_{\perp} prozentual sehr viel stärker bemerkbar als solche in der Festlegung von $g_{||}$, so daß k_{\perp} und Q [Gl. (5)] relativ stark schwanken (Tab. 1). Immerhin dürfte die Relation $k_{||} > k_{\perp}$ oder $Q > 4$ gesichert sein, obwohl die g -Werte Pulverspektren entnommen sind und

somit kleine systematische Fehler in der Bestimmung von $g_{||}$ und g_{\perp} unvermeidbar sind. Es ist inzwischen eine Reihe weiterer Beispiele sauerstoffkoordinierter Cu^{2+} -Ionen bekannt, für die ebenfalls $k_{||} > k_{\perp}$ gefunden wurde¹⁹ (Tab. 3). Möglicherweise ist die Annäherung der k_{\perp} - an die $k_{||}$ -Werte mit fallendem x (Tab. 1) die Folge der abnehmenden tetragonalen Deformation der CuO_6 -Oktaeder.

¹⁹ D. E. BILLING, B. J. HATHAWAY u. P. NICHOLLS, J. Chem. Soc. A 1969, 316.

einstimmung mit den k -Parametern der entsprechenden Ni^{2+} -Perowskite (Tab. 2).

Die k -Faktoren der Cu^{2+} -Perowskite sind kleiner als die k -Werte der entsprechenden Ni^{2+} -Verbindungen, da sie über den MO-Koeffizienten α_1 im wesentlichen mit den Bindungsverhältnissen innerhalb der kurzen Cu—O-Abstände verhaftet sind, während $k(\text{Ni}^{2+})$ sich auf reguläre NiO_6 -Oktaeder mit dementsprechend größeren Abständen bezieht. Der für das Ni^{2+} -Ion bestimmbare nephelauxetische Parameter B^{20} ist wie λ und die "orbital-reduction-factors" ein Maß für die Elektronendelokalisation innerhalb einer Bindung, so daß die oftmals beobachtete Parallelität in der Richtung der Variation dieser Größen⁶ verständlich erscheint. In der Tat werden k und B durch einen Te—W-Austausch gleichermaßen nicht betroffen, während die dritte spektroskopische Größe, der Ligandenfeldstärkeparameter Δ , sich sehr erheblich ändert¹⁶ (Tab. 2; b, c). Dieses Resultat leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß sich in k^* , λ und B σ - und π -Bindungsanteile „addieren“, im Parameter Δ hingegen einander entgegenwirken. So läßt sich plausibel machen, daß beim Übergang von der Tellur- zur entsprechenden Wolfram-Verbindung die σ -Anteile der Ni—O-Bindungen verstärkt und die π -Anteile geschwächt werden¹⁶. In beiden Fällen ist jedoch offenbar das Ausmaß der Elektronendelokalisation, d. h. die „Kovalenz“ der Ni—O-Bindungen gleich.

Bisher steht eine konsistente Interpretation der k -Faktoren noch aus. Während ein überreichliches ligandenfeldspektroskopisches Material zur Aufstellung der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihen mit ihren nützlichen Konsequenzen für den Chemiker²⁰ führte, war eine analoge Klassifikation nach k wegen der noch relativ spärlichen experimentellen ESR-Resultate bisher nicht möglich.

Interessant ist schließlich die deutliche Hyperfeinstruktur des g_{\parallel} -Signals ($|A| = 0,0063 \text{ cm}^{-1}$) im ESR-Spektrum des Cu^{2+} -dotierten Sr_2ZnWO_6 , während sie im g_{\parallel} -Maximum des entsprechenden Tellur-Perowskits völlig fehlt (Abb. 4). Vermutlich ist der große Unterschied in den δg_{\parallel} -Werten der beiden Verbindungen (Tab. 1) die Hauptursache. Mit $P \approx 0,03 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa \approx 0,25$ und $\alpha_1 \approx 0,9$ ergibt sich $|A|$ im Falle der Wolfram-Verbindung zu $\approx 0,006 \text{ cm}^{-1}$

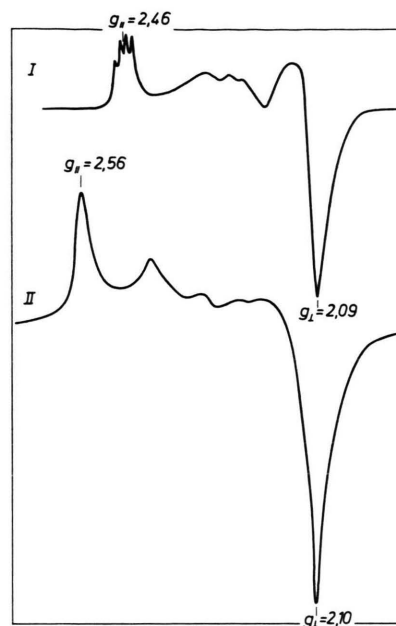


Abb. 4. ESR-Spektren (4,2 °K) Cu^{2+} -dotierter Perowskite $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_6$ ($x \approx 0,02$) [$\text{Me}^{\text{VI}} = \text{W}$ (I), Te (II)].

und für den Tellur-Perowskit zu $\approx 0,003 \text{ cm}^{-1}$ [Gl. (8 a, b)]. Offenbar wird im letzteren Falle — ebenso wie in den g_{\perp} -Signalen ($|B| < 0,002 \text{ cm}^{-1}$) — die Hyperfeinstruktur im Pulverspektrum nicht mehr aufgelöst.

III. ESR-Daten einiger anderer oxidischer und fluoridischer Cu^{2+} -Verbindungen

Aus den ESR- und Ligandenfeld-Daten³ der Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{Me}^{\text{II}}: \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) (Gillespit-Typ)²¹ errechnet man k -Werte (Tab. 3), die denen der Perowskite (Tab. 1) fast gänzlich analog sind. Das Cu^{2+} -Ion befindet sich in einer planaren Umgebung von Sauerstoffatomen. Die Spektren zeigen eine gut aufgelöste Dreibandstruktur mit in Abhängigkeit vom Erdalkaliumion so gut wie nicht variierenden Bandenlagen (Abb. 5). Es wurde eine von CLARK und BURNS²² wahrscheinlich gemachte Bandenzuordnung zugrunde gelegt (Tab. 3). Aus dem Befund $k_{\parallel} > k_{\perp}$ folgt wie bei den Perowskiten $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$ und nach Gl. (7) $\beta_1 > \gamma_1$. Ein weiteres Beispiel für sauerstoffkoordinierte Cu^{2+} -Ionen [$1,94 \text{ \AA} (4 \times)$; $2,77 \text{ \AA} (2 \times)$]²³ gibt das CuGeO_3 , dessen optisches Spektrum eine breite asymmetrische

²⁰ C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, London 1962.

²¹ A. PABST, Acta Cryst. **12**, 733 [1959].

²² M. G. CLARK u. R. G. BURNS, J. Chem. Soc. A **1967**, 1034. — O. SCHMITZ-DUMONT, H. FENDEL, M. HASSANEIN u. H. WEISSENFELD, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966] sowie **99**, 1285 [1968]. — A. LUDI u. R. GIOVANOLI, Naturwiss. **54**, 88 [1967].

	${}^1\text{B}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2g}$,	${}^1\text{E}_g$,	${}^1\text{A}_{1g}$	g_{\parallel}	g_{\perp}	k_{\parallel}	k_{\perp}		
$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	12500	15950	(18500)	$2,34_0^3$	$2,05_4^3$	0,80	0,72	$1,91 (4 \times)$	2^1
$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$	12200	15900	(18500)					—	—
Na_2CuF_4 *	9800	12200	(ca. 7000)	2,46 ₆	2,09 ₆	0,84	0,85	$1,91 (4 \times)$	$2,36 (2 \times)^{24}$
Rb_2CuF_4 *	9700	12200	(ca. 7000)	$\sim 2,47$	$\sim 2,09$	$\sim 0,83$	$\sim 0,82$	$\sim 1,90 (2 \times)$	$\sim 2,25 (2 \times)$
								$\sim 1,95 (2 \times)$	

Tab. 3. Bandenlagen in cm^{-1} , ESR-Parameter (77 °K) und Strukturdaten (Cu—O- bzw. Cu—F-Abstände in Å) Cu^{2+} -haltiger Verbindungen (* Einkristalluntersuchungen stehen vor dem Abschluß ¹⁹).

Bande — offenbar das Resultat einer Überlagerung der erwarteten drei Übergänge — zeigt (Abb. 5). Leider ist das ESR-Spektrum, möglicherweise infolge der Kantenverknüpfung der CuO_6 -Polyeder in der Ebene der kurzen Abstände, sehr breit und läßt eine Evaluierung von g -Werten nicht zu.

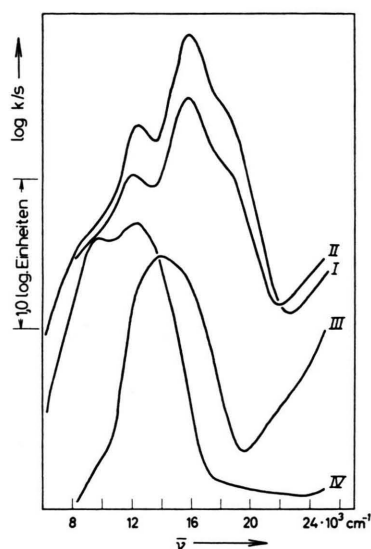


Abb. 5. Remissionsspektren Cu^{2+} -haltiger oxidischer und fluoridischer Verbindungen: I, II: $\text{Me}^{\text{II}}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ [Me^{II} : Ca, Ba]; III: CuGeO_3 ; IV: Na_2CuF_4 .

Schließlich sind ergänzend einige optische Pulverdaten von Cu^{2+} -Ionen in verzerrten Oktaedern aus F^- -Ionen in die Tab. 3 aufgenommen worden. Die g -Werte deuten in beiden Fällen auf tetragonal geweitete Oktaeder, in Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungsergebnissen ^{24, 25}. Damit ist eindeutig auch für die Verbindungen Rb_2CuF_4 (und das isostrukturelle K_2CuF_4), die lange Zeit als einzige Beispiele mit tetragonal gestauchten Cu^{2+} -Oktaedern galten ²⁶, die gestreckte Struktur sicher-

gestellt. Das auch schon von anderer Seite remissionsspektrometrisch vermessene Na_2CuF_4 ^{27, 28} ist durch eine gut aufgelöste Doppelbande mit einer sehr schwachen Schulter im langwelligen Anstieg gekennzeichnet. Die in Tab. 3 angegebene Bandenzuordnung läßt sich wahrscheinlich machen ²⁹. Zum Unterschied von den oxidischen Gittern liegen die k -Werte der Fluoride höher und zeigen keine merkliche Anisotropie ($k_{\parallel} \cong k_{\perp}$) (Tab. 1, 3), obwohl z. B. auch das Rb_2CuF_4 [K_2NiF_4 -Typ] perowskit-ähnlich kristallisiert. Da beim Übergang von Sauerstoff- zu Fluor-Liganden der Racah-Parameter B zu (nephelauxetische Reihe ²⁰) und damit die Kovalenz der Cu-Ligand-Bindungen abnimmt, ist somit erneut eine Gleichsinnigkeit in der Änderung von k und B zu beobachten (Tab. 3).

Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten Cu^{2+} -Perowskite erfolgte auf die bereits ausführlich beschriebene Weise ^{1, 2} durch Reaktion im festen Zustand. Die ESR-Spektren der Tellur-Verbindungen ließen vielfach ein überlagertes sehr schwaches Fremdspektrum erkennen, dessen g -Werte ($g_{\parallel} = 2,42$; $g_{\perp} = 2,07$) unabhängig von der Cu^{2+} -Konzentration waren. Die Bildung dieser Fremdschubstanz ist bei Sintertemperaturen oberhalb 1000 °C stark begünstigt, während die unterhalb von 950 °C dargestellten Perowskite ESR-spektroskopisch sauber waren. Die ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometersystem V-4502-15 der Fa. Varian im Q -Band-Bereich (35 GHz) im Temperaturbereich zwischen 295 ° und 4,2 °K aufgenommen. Die Frequenzmessung erfolgte über den eingebauten Frequenzmesser mit einer relativen Genauigkeit von 1,5‰. Zur Magnetfeldeichung diente DPPH ($g = 2,0037$). Die Ligandenfeldspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionsansatz RA 2 (Infrasil-Optik) gemessen ^{1, 2}.

Herrn J. GREFER danken wir für die Aufnahme der Remissionsspektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachbeihilfen.

²³ H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN u. H. NOWOTNY, Monatsh. Chem. **98**, 1352 [1967].

²⁴ D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 200 [1965].

²⁵ D. BABEL, Struct. Bond. **3**, 36 [1967].

²⁶ K. KNOX, J. Chem. Phys. **30**, 991 [1959].

²⁷ O. SCHMITZ-DUMONT u. D. GRIMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 280 [1967].

²⁸ D. OELKRUG, Z. Phys. Chem. Frankfurt **56**, 325 [1967].

²⁹ C. FRIEBEL u. D. REINEN, unveröffentlichte Ergebnisse.