

Tieftemperatur-Remissionsspektren oktaedrisch koordinierter Cu^{2+} -Ionen im Ligandenfeldbereich

J. GREFER und D. REINEN

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **28 a**, 464—471 [1973]; eingegangen am 2. Dezember 1972)

Low temperature reflectance spectra of octahedrally coordinated Cu^{2+} -ions in solids

The ligand field reflectance spectra of octahedrally coordinated Cu^{2+} -ions in different host lattices and at different temperature ($300 \text{ }^\circ\text{K}$ — $4 \text{ }^\circ\text{K}$) are critically compared. Especially the band shifts with decreasing temperature are analysed with respect to transitions from a dynamical to a static Jahn—Teller effect (macroscopic Jahn—Teller distortion of the lattice). In addition the square planar coordination of Cu^{2+} is discussed and alternative descriptions in the crystal field formalism and the angular overlap model are given.

In einer vorangegangenen Untersuchung¹ ist ausführlicher über die von uns entwickelte Technik, Remissionsspektren bis hinunter zu $4 \text{ }^\circ\text{K}$ aufzunehmen, berichtet worden. In dieser Arbeit nun sollen Raumtemperatur- und $4 \text{ }^\circ\text{K}$ -Spektren oktaedrisch koordinierter Cu^{2+} -Ionen verglichen werden. Insbesondere werden Bandenverschiebungen mit fallender Temperatur im Hinblick auf einen Übergang vom dynamischen zum statischen Jahn-Teller-Effekt (makroskopische Jahn-Teller-Verzerrung des Gitters) analysiert. Der Übergang zur planar-quadratischen Umgebung wird vollzogen und die Kristallfeldbeschreibung einer Charakterisierung durch Bindungsparameter, wie sie aus dem „Angular-Overlap-Modell“² folgen, gegenübergestellt.

I. Kristallfeldformalismus

Mit den Definitionen:

$$\Delta' = \frac{5}{3} a_4^{R-}, \quad Ds = \frac{2}{7} (a_2^{R-} - a_2^{R+}), \quad Dt = \frac{2}{21} (a_4^{R-} - a_4^{R+}) \quad (1)$$

ergeben sich für ein d^1 -System in einer tetragonal geweiteten oktaedrischen Umgebung die Energien:

$$\begin{aligned} d_{xy}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} + \frac{3}{5} \Delta' + 2 Ds - Dt, \\ d_z^2: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} + \frac{3}{5} \Delta' - 2 Ds - 6 Dt, \\ d_{x^2-y^2}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} - \frac{2}{5} \Delta' + 2 Ds - Dt, \\ d_{xz, yz}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} - \frac{2}{5} \Delta' - Ds + 4 Dt. \end{aligned} \quad (2)$$

Hierin bedeutet:

$$a_n = q/R^{n+1} \langle r^n \rangle, \quad (3)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. REINEN, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.

worin wie üblich q die Ladung des Liganden und $\langle r^n \rangle$ Radialintegrale darstellen. R^- bzw. R^+ sind die Zentralion—Ligand-Abstände in der äquatorialen Ebene bzw. in der dazu senkrecht stehenden Achse des tetragonal verzerrten Oktaeders. Wie die Definition des Ligandenfeldparameters Δ' zeigt, wurde als „kubisches Ausgangsoktaeder“ eines mit den Abständen R^- gewählt, d. h. die kubischen Ausgangsterme haben die Energien:

$$e_g: \quad 6 a_4^{R-} + \frac{3}{5} \Delta', \quad t_{2g}: \quad 6 a_0^{R-} - \frac{2}{5} \Delta'. \quad (4)$$

Wie man sieht, lassen sich die Aufspaltungen durch eine tetragonale Ligandenfeldkomponente hinsichtlich der Dt - und a_0 -Parameter nicht durch den Schwerpunktsatz beschreiben, so daß Vergleiche von Δ' mit den Ligandenfeldparametern *kubischer d^n -Systeme* auf dieser Basis nicht möglich sind. Definiert man den Δ -Parameter jedoch nach

$$\Delta = \frac{5}{9} (2 a_4^{R-} + a_4^{R+}) \quad (\text{l. c.}^3) \quad (5)$$

um, so ergibt sich an Stelle von (2):

$$\begin{aligned} d_{xy}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} + \frac{3}{5} \Delta + 2 Ds + \frac{5}{2} Dt, \\ d_z^2: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} + \frac{3}{5} \Delta - 2 Ds - \frac{5}{2} Dt, \\ d_{x^2-y^2}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} - \frac{2}{5} \Delta + 2 Ds - \frac{10}{3} Dt, \\ d_{xy, yz}: & 4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} - \frac{2}{5} \Delta - Ds + \frac{5}{3} Dt, \end{aligned} \quad (6)$$

Definiert man weiter: $R^- = R - \delta$ und $R^+ = R + 2 \delta$ (Abb. 1) und beschränkt sich auf kleine Aufspaltungen δ (Berücksichtigung nur linearer Terme in δ), so ergibt sich:

$$4 a_0^{R-} + 2 a_0^{R+} = \frac{4 q}{R - \delta} + \frac{2 q}{R + 2 \delta} = \frac{6 q}{R} = 6 a_0^R$$

$$\begin{aligned} \text{und } \Delta &= \frac{q \langle r^4 \rangle}{3} \left(\frac{2}{(R - \delta)^5} + \frac{1}{(R + 2 \delta)^5} \right) \\ &\simeq \frac{q \langle r^4 \rangle}{3} \left(\frac{2}{R^5 - 5 \delta} + \frac{1}{R^5 + 10 \delta} \right) = \frac{q \langle r^4 \rangle}{R^5}. \end{aligned}$$



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 digitized 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.

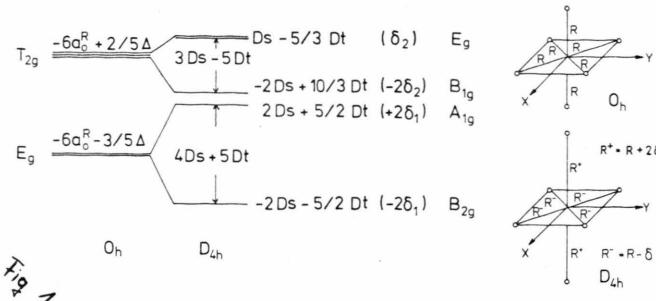


Abb. 1. Aufspaltungsbild der Ligandenfeldtherme des Cu^{2+} -Ions in oktaedrischer Umgebung bei Vorliegen einer tetragonalen Jahn-Teller-Komponente.

Wird der Ausgangsoktaeder demnach – in geometrisch sinnvoller Weise – in seinem Zentralion–Liganden-Abstand durch eine arithmetische Mittelung der Abstände im tetragonal verzerrten Oktaeder konstruiert, so gilt der Schwerpunktsatz – zumindest für nicht allzu große Verzerrungen –, wie Abb. 1 für ein d^9 -System illustriert³. Eine Interpretation von oktaedrischen Spektren des Cu^{2+} -Ions auf dieser Basis ist konsistent im Vergleich mit den Δ -Parametern anderer d^n -Systeme³. Die LS-Kopplung ist gegenüber der tetragonalen Ligandenfeldkomponente die vergleichsweise viel geringere Störung und wurde nicht berücksichtigt. Bei der Breite der Cu^{2+} -Banden sind LS-Aufspaltungseffekte in der Regel nicht sichtbar. Wie man leicht sieht, besteht der formale Unterschied zwischen den Energien (2) und (6) lediglich in einer anderen Aufteilung der von a_4 abhängigen Parameter Δ bzw. Δ' und Dt und damit in einer unterschiedlichen Definition des Δ -Parameters, d. h. einer unterschiedlichen Charakterisierung des Ausgangsoktaeders.

Eine Behandlung entsprechend (5), (6) ist für eine planquadratische Umgebung natürlich nicht mehr sinnvoll, und es empfiehlt sich in diesem Fall eine Charakterisierung der Spektren nach (1), (2):

$$\begin{aligned} \Delta_q &= \frac{5}{3} a_4^{R-} = \frac{3}{2} D t, \quad D s = \frac{2}{7} a_2^{R-}, \\ d_{xy} &= 4 a_0^{R-} + 2 D s + \frac{19}{35} \Delta_q, \\ d_z^2 &= 4 a_0^{R-} - 2 D s + \frac{9}{35} \Delta_q, \\ d_{x^2-y^2} &= 4 a_0^{R-} + 2 D s - \frac{16}{35} \Delta_q, \\ d_{xz, yz} &= 4 a_0^{R-} - D s - \frac{6}{35} \Delta_q. \end{aligned} \quad (7)$$

Betrachtet man die Kristallfeldgrößen Δ , $D s$ und $D t$ als rein empirische Anpassungsparameter an die beobachteten Banden, wie der Chemiker normalerweise verfährt, so ist das Spektrum eines tetragonal verzerrten Oktaeders kein Prüfstein für die Validität

der Kristallfeldtheorie, da drei Banden drei Parameter gegenüberstehen. Quantitative Rechnungen zeigen jedoch, daß das aus den empirischen $D s$ - und $D t$ -Parametern ermittelte Verhältnis a_2/a_4 durch die Theorie auch nicht annähernd reproduziert werden kann, so daß die Kristallfeldtheorie nur eine schlechte Beschreibung der Realität liefert.

Im Falle der planquadratischen Umgebung, wo $D t$ verschwindet, kann ein einfacher Test der Theorie erfolgen. Hier stellt sich für die silikatischen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ (M^{II} : Ca, Sr, Ba) vom Typ des „Ägyptisch-Blau“, für deren Spektren eine einigermaßen gesicherte Bandenzuordnung existiert (Abbildung 2)⁴, heraus, daß die Reihenfolge der $E_g(\text{T}_{2g})$ - und $A_1g(\text{E}_g)$ -Terme von der Kristallfeldtheorie falsch wiedergegeben wird. Offenbar ist sie nicht das geeignete Instrument zur Beschreibung von Spektren der d^n -Kationen in nichtkubischen Umgebungen (Tabelle 1).

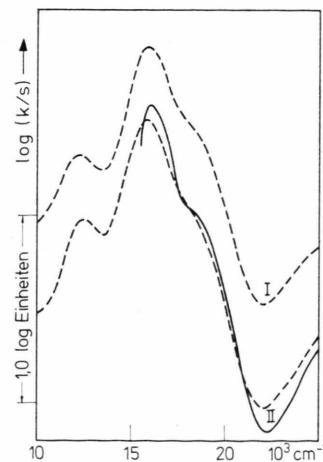


Abb. 2. Remissionsspektren von $\text{M}^{\text{II}}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ [M^{II} : Ba(I); Ca(II)] bei 298 °K (---) und 4 °K (—).

Tab. 1.

Experimentelle Bandenzuordnungen	Bandenlagen cm^{-1}	Bandenlagen nach der Kristallfeldtheorie ($D_s = 3100$, $\Delta_q = 12600 \text{ cm}^{-1}$)	
$\text{B}_{2g}(\text{E}_g) \rightarrow \text{B}_{1g}(\text{T}_{2g})$	12500	12600	Δ_q
$\rightarrow \text{E}_g(\text{T}_{2g})$	15800	18300!	$3 D_s + \frac{5}{7} \Delta_q$
$\rightarrow \text{A}_{1g}(\text{E}_g)$ (18200)		16000!	$4 D_s + \frac{2}{7} \Delta_q$

II. Das „Angular-Overlap“-Modell

Während die von den Liganden als punktförmigen Ladungsträgern ausgehende Kristallfeldtheorie für eine oktaedrische Symmetrie die Reihenfolge der t_{2g} - und e_g -Terme richtig vorhersagt, führt eine Verfeinerung des elektrostatischen Modells durch die explizite Berücksichtigung einer räumlich ausgedehnten Ladungsverteilung bei den Liganden zu einer Verschlechterung des Resultats. Quantitative Rechnungen zeigen, daß eine dem Experiment entgegengesetzte Reihenfolge von t_{2g} und e_g , d. h. ein (allerdings kleiner) negativer Δ -Wert resultiert. Erst die Einbeziehung der mit der Überlappung von Zentralatom- und Ligandenorbitalen verknüpften kovalenten Bindungsanteile bringt die e_g - und t_{2g} -Orbitale wieder in die richtige Reihenfolge⁵ und führt auch zu quantitativ befriedigenden Resultaten für Δ . Ist H der die Wechselwirkung Zentralatom–Ligand beschreibende Hamilton-Operator, so ist etwa für die Wechselwirkung einer Funktion (χ_M) mit der entsprechenden symmetrieadaptierten Linearkombination der Ligandenorbitale (φ_L) die Säkulargleichung zu lösen:

$$\begin{vmatrix} H_{MM} - E & H_{ML} - G_{ML} E \\ H_{LM} - G_{LM} E & H_{LL} - E \end{vmatrix} = 0,$$

worin H_{ML} die Überlappungsenergie und G_{ML} das entsprechende Gruppenüberlappungsintegral bedeuten. Für schwächer kovalente Komplexe ist $G_{ML} \ll 1$ und $H_{ML} \ll H_{MM} - H_{LL}$, worin H_{MM} und H_{LL} die in der verfeinerten Kristallfeldbehandlung gefundenen energetischen Lagen von Zentralatom- und Ligandenorbitalen bedeuten. Die antibindenden e_g - oder t_{2g} -Niveaus sind dann gegenüber H_{MM} um den Energiebetrag

$$\Delta E = H_{ML}^2 / (H_{MM} - H_{LL}) \quad (8)$$

destabilisiert („antibindender Effekt“)².

Nach Wolfsberg-Helmholz lassen sich die Energien H_{ML} als proportional zum Überlappungsintegral approximieren⁶:

$$H_{ML} = \frac{1}{2} k G_{ML} (H_{MM} + H_{LL}) \quad (k \approx 2). \quad (9)$$

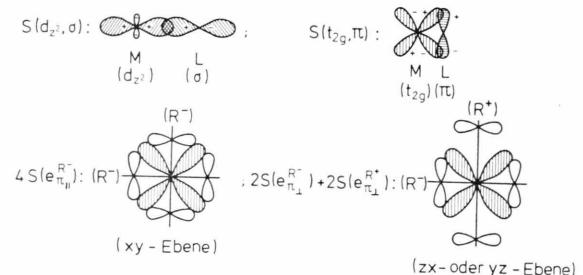


Abb. 3. Standardüberlappungen sowie π -Überlappungen im tetragonally geweiteten Oktaeder.

Die Integrale G_{ML} sind in Einheiten von zweiatomigen Standard-Überlappungsintegralen (Abb. 3) ausdrückbar, wobei sich für ein Oktaeder ergibt:

$$\begin{aligned} G_{e_g, \sigma} &= \sqrt{3} \cdot S(d_z^2, \sigma), \\ G_{t_{2g}, \pi} &= 2 S(t_{2g}, \pi). \end{aligned} \quad (10)$$

Die antibindenden Effekt für e_g und t_{2g} ergeben sich demnach zu:

$$\begin{aligned} \Delta E(e_g) &= 3 S^2(d_z^2, \sigma) \frac{(H_{e_g, e_g} + H_{\sigma, \sigma})^2}{H_{e_g, e_g} - H_{\sigma, \sigma}} = 3 e_\sigma, \\ \Delta E(t_{2g}) &= 4 S^2(t_{2g}, \pi) \frac{(H_{t_{2g}, t_{2g}} + H_{\pi, \pi})^2}{H_{t_{2g}, t_{2g}} - H_{\pi, \pi}} = 4 e_\pi. \end{aligned} \quad (11)$$

Läßt man in grober Näherung die (tatsächlich relativ kleinen) elektrostatischen Einflüsse außer acht, d. h. sieht man die kovalenten Bindungsanteile als alleinige Ursache für die Ligandenfeldaufspaltung in antibindende e_g - und t_{2g} -Orbitale an, so gilt für Liganden wie Sauerstoff oder Fluor (σ - und π -Donatoren):

$$\Delta = 3 e_\sigma - 4 e_\pi \quad (12)$$

$$\text{und } e_\sigma/e_\pi = S^2(d_z^2, \sigma) / S^2(t_{2g}, \pi). \quad (13)$$

Eine Beschreibung im Angular-Overlap-Modell kommt dem Chemiker sehr entgegen, da eine unmittelbare Interpretation des Ligandenfeldparameters im Hinblick auf Bindungseigenschaften möglich ist. Δ ergibt sich als eine energetische Differenz aus σ - und π -Bindungseigenschaften. Die Unterschiede zwischen der Kristallfeldtheorie und dem „Angular-Overlap“-Modell liegen in den radialabhängigen Parametern Δ , D_s , D_t einerseits und e_λ ($\lambda = \sigma, \pi$)

andererseits, wohingegen die Behandlung der winkelabhängigen Anteile in beiden Approximationen identisch ist. Es ist bekannt, daß die von der Kristallfeldtheorie geforderte Proportionalität zwischen Δ und R^{-5} nur in einem relativ kleinen Abstandsbe reich gefunden wird, während darüber hinaus Δ mit höherer Potenz von R abfällt. Dieses Verhalten wird durch die e_λ -Parameter bzw. die in diesen Größen enthaltenen Überlappungsintegrale sehr viel besser wiedergegeben.

Für ein d^1 -konfiguriertes Kation in einem tetragonal geweiteten Oktaeder ergibt sich (Abb. 1, 3)

$$\begin{aligned} d_{xy}: 3 e_\sigma^{R-}, \quad d_{x^2-y^2}: 4 e_{\pi\parallel}^{R-}, \\ d_z^2: e_\sigma^{R-} + 2 e_\sigma^{R+}, \quad d_{xz, yz}: 2 e_{\pi\perp}^{R-} + 2 e_{\pi\perp}^{R+}, \end{aligned} \quad (14)$$

wenn R^- die Abstände in der xy -Ebene und R^+ die Abstände in der z -Richtung charakterisiert. Die Aufhebung der Entartung des e_g -Orbitals erklärt sich daraus, daß $2/3$ des d_z^2 -Elektrons in den z -Richtungen und $1/3$ in der xy -Ebene zu finden ist, während

das d_{xy} -Elektron Veränderungen in den z -Richtungen nicht sieht. Für die π -Bindungsparameter müßte gelten:

$$e_{\pi\perp}^{R-'} > e_{\pi\parallel}^{R-} > e_{\pi\perp}^{R+}.$$

Die $e_{\pi\perp}$ -Parameter beschreiben die „out of plane“-Bindung, die Energie $e_{\pi\parallel}$ die „in plane“-Bindung. $e_{\pi\perp}^{R-}$ ist größer als $e_{\pi\parallel}^{R-}$, da im ersten Fall die beiden weiter entfernten Liganden das d -Orbital weniger stark beanspruchen (Abb. 3). An die Stelle dreier Kristallfeldparameter sind fünf Kovalenzparameter getreten. Zweiatomige σ - und π -Überlappungsintegrale für Cu^{2+} gebunden an verschiedene Ligandenatome und in Abhängigkeit vom Abstand Zentralatom – Ligand finden sich jedoch tabelliert⁷, so daß – bei bekannten Abständen – die Zahl der Anpassungsparameter reduziert werden kann. Der Übergang zu einer planquadratischen Umgebung schließlich lässt die Größen e_σ^{R+} und $e_{\pi\perp}^{R+}$ verschwinden, wie für die d^9 -Konfiguration angeführt:

${}^2\text{B}_{2g}(\text{E}_g) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}(\text{E}_g)$	$2(e_\sigma^{R-} - e_\sigma^{R+})$	$2 e_\sigma^{R-}$
$\rightarrow {}^2\text{B}_{1g}(\text{T}_{2g})$	$3 e_\sigma^{R-} - 4 e_{\pi\parallel}^{R-}$	$3 e_\sigma^{R-} - 4 e_{\pi\parallel}^{R-}$
$\rightarrow {}^2\text{E}_g(\text{T}_{2g})$	$3 e_\sigma^{R-} - 2(e_{\pi\perp}^{R-} + e_{\pi\perp}^{R+})$	$3 e_\sigma^{R-} - 2 e_{\pi\perp}^{R-}$
Ligandenfeldübergang	„tetragonal geweitet“	planquadrat.

Die Anpassung an die Bandenlagen des „Ägyptisch Blau“ [$a_{\text{Cu}0} = 1,91 \text{ \AA}$ ($4 \times$)] führt zu den in Tab. 2 angegebenen e_λ -Parametern und einer starken π -Bindungsanisotropie in der erwarteten Richtung: $e_{\pi\perp}^{R-} > e_{\pi\parallel}^{R-}$. Für den Perowskit Sr_2CuWO_6 [$a_{\text{Cu}0} \cong 1,96 \text{ \AA}$ ($4 \times$); $2,33 \text{ \AA}$ ($2 \times$)] ergeben sich die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Parameter, wenn man für die Ermittlung der Verhältnisse $e_\sigma^{R-}/e_\sigma^{R+}$ und $e_{\pi\perp}^{R-}/e_{\pi\perp}^{R+}$ die tabellierten Überlappungsintegrale⁷ heranzieht. Die π -Bindungsstärke der axialen Sauerstoffliganden beträgt kaum noch 20% verglichen mit $e_{\pi\perp}^{R-}$.

Tab. 2. Angular-Overlap-Parameter e_λ (in cm^{-1}) für eine quadratisch-planare CuO_4 - und eine stark tetragonal geweitete CuO_6 -Konfiguration.

	e_σ^{R-}	$e_{\pi\parallel}^{R-}$	$e_{\pi\perp}^{R-}$	$e_{\pi\perp}^{R+}$
$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	9200	3700	5800	0
Sr_2CuWO_6	6600	2700	3400	650

III. Diskussion von Cu^{2+} -Spektren

Die Abb. 4 und 5 zeigen Spektren einer Reihe von Cu^{2+} -haltigen perowskitischen Verbindungen bei $298 \text{ }^\circ\text{K}$ und etwa $4 \text{ }^\circ\text{K}$. Sehr deutlich fällt ins Auge, daß der bei hoher Temperatur zumeist nur als Schulter sichtbare ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$ -Übergang bei Temperaturniedrigung als freistehende Bande erscheint. Auffallend ist weiter die sich entwickelnde Schwingungsfeinstruktur der langwelligsten Bande bei kleiner Cu^{2+} -Konzentration.

Besitzen die verzerrten CuL_6 -Polyeder ein Symmetriezentrum, so sind die $d - d$ -Übergänge Laporte-verboten und können erst über eine Kopplung mit geeigneten ungeraden Schwingungen eine merkliche Intensität gewinnen. Bei einer Temperaturniedrigung ist für einen solchen Kopplungsmechanismus eine Intensitätsabnahme zu erwarten, die in den Spektren auch als sehr deutlicher Effekt zu beobachten ist. Besitzt das Cu^{2+} -Polyeder kein Symmetriezentrum, so bleibt die Intensität bei Temperaturniedrigung unverändert (Abb. 6). Auch die Intensität der Laporte-erlaubten starken Charge-Transfer

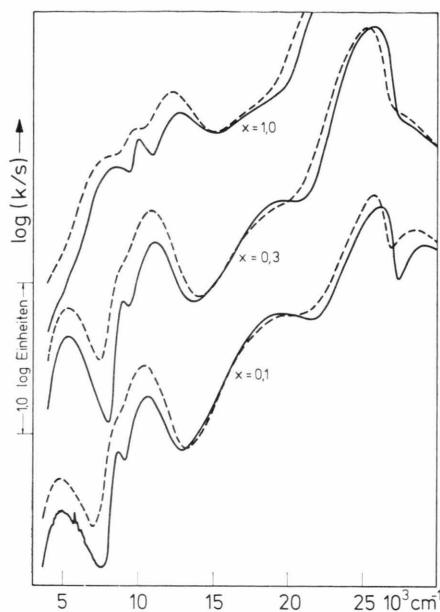


Abb. 4. Remissionsspektren der Perowskit-Mischkristalle $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$ bei 298°K (---) und 4°K (—).

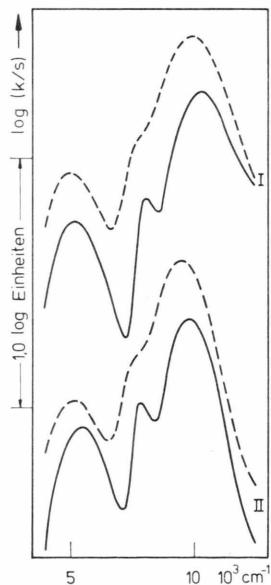


Abb. 5. Remissionsspektren der Perowskite $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$ (I) und $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{TeO}_6$ mit $x = 0.25$ bei 298°K (---) und 4°K (—).

Banden, die sich bei den Wolfram-Perowskiten bis in den sichtbaren Spektralbereich hinein erstrecken, ändert sich erwartungsgemäß praktisch nicht.

Die Maxima der beiden kurzwelligen Ligandenfeldübergänge verschieben sich in allen Fällen zu höheren Energien (Tab. 3). Die Ursache scheint eine

Abmagerung der Banden auf der langwelligen Seite zu sein, so daß sich auch die Halbwertsbreiten merklich verringern. Die Abb. 7 erläutert diese Effekte an einem Potentialkurvenmodell.

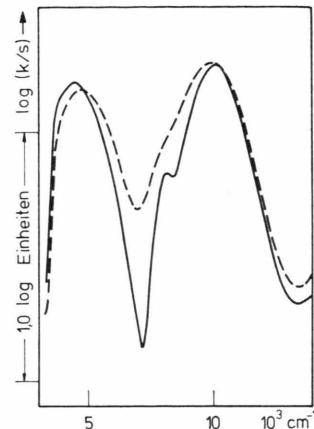


Abb. 6. Ligandenfeldspektren der Verbindung $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Wirtsgitter vom Niobit-Typ — Eigensymmetrie der ZnO_6 -Polyeder: C_2) bei 298°K (---) und 4°K (—).

Die Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage der langwelligen Bande ist komplexer (Tab. 3). Das Potentialkurvenschema für diesen Übergang zeigt die Abbildung 8. Unter dem Einfluß eines Jahn-Teller-Effektes spaltet der $^2\text{E}_g$ -Zustand in Terme der Symmetrie $^2\text{B}_{2g}$ und $^2\text{A}_{1g}$ auf (Abb. 1), denen die beiden Potentialflächen des „mexikanischen Hutes“ (Abb. 9) zuzuordnen sind. Die Variable ϱ beschreibt das Ausmaß der tetragonalen Verzerrung des Oktaeders, während die Winkelkoordinate φ die Verzerrungsrichtung des Oktaeders festlegt. Eine Verfeinerung des Bildes führt zu einer Struktur des ringförmigen Minimums der unteren Potentialfläche (Abb. 9) entsprechend Abbildung 10⁸. Es entstehen

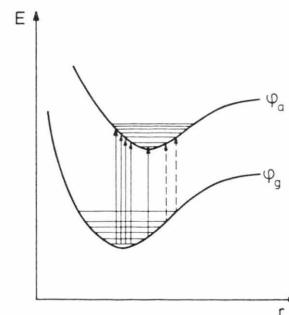


Abb. 7. Franck-Condon-Übergänge in einem Potentialkurvenmodell (r = mittlerer Abstand Zentralion-Ligand) (gestrichelte Übergänge im Absorptionsspektrum nur bei höherer Temperatur zu beobachten).

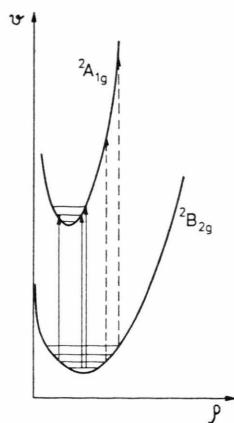


Abb. 8. Franck-Condon-Übergänge in einem Potentialkurvenmodell (ϱ = Verzerrungsparameter; gestrichelte Übergänge im Absorptionsspektrum nur bei höherer Temperatur zu beobachten).

drei neue Minima, die der Ausrichtung der langen Vorzugsachse der tetragonal geweiteten Oktaeder in die z -, x - bzw. y -Richtung ($\varphi = 0^\circ$, 120° bzw. 240°) entsprechen. Diese Minima liegen bei größeren ϱ -Werten als das ringförmige Minimum des mexikanischen Hutes. Ist ein CuL_6 -Polyeder in einem dieser drei Minima eingefroren, so spricht man von einem statischen Jahn-Teller-Effekt. Eine Temperaturerhöhung ermöglicht Übergänge zwischen den drei Minima, d. h. eine Änderung der tetragonalen Vorzugsrichtung („Rotation“ des Oktaeders um eine dreizählige Achse – dynamischer Jahn-Teller-Effekt). Einen Schnitt durch den nach Abb. 10 strukturierten mexikanischen Hut bei $\varphi = 0$ zeigt Abbildung 8. Das Minimum in der oberen Potentialfläche tritt bei der Berücksichtigung der kinetischen Energie nach SŁONCZEWSKI⁹ auf und führt zu einer „Stabilisierung“ auch des angeregten $^2\text{A}_{1g}$ -Zustandes. Für den $^2\text{B}_{2g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ -Übergang würde aus diesem Bild eine IR-Ver-

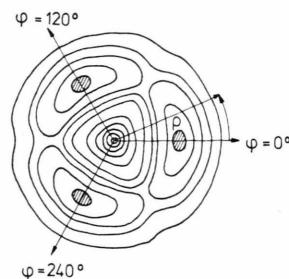


Abb. 10. Struktur der unteren Potentialfläche $V(\varrho, \varphi)$ bei Berücksichtigung anharmonischer Terme (Höhenliniendiagramm).

schiebung mit fallender Temperatur folgen. Da die Lage der Potentialminima jedoch auch vom mittleren Abstand Zentralion – Ligand im Sinne der Abb. 7 abhängt, ist eine Voraussage der Verschiebung dieser Bande ohne eine detaillierte Kenntnis von Gestalt und Lage der Potentialkurven (Abb. 7, 8) nicht möglich.

Die Abb. 11 zeigt Spektren von Verbindungen $\text{A}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6$, die analog zu den eben diskutierten oxidischen Perowskiten (Elpasolit-Typ) kristallisieren und in denen Cu^{2+} durch N-Atome in der Geometrie tetragonal geweiteter Oktaeder koordiniert ist¹⁰. Die Ligandenfeldbanden werden auch hier intensitätsschwächer mit fallender Temperatur. Bei den Pb- und Tl-haltigen Verbindungen ist der Übergang zum $^2\text{T}_{2g}$ -Term überlagert von langwelligen Charge-Transfer-Banden. Auch bei tiefsten Temperaturen wird keine Aufspaltung des $^2\text{T}_{2g}$ -Terms beobachtet; diese Beobachtung darf sicherlich als Indiz für vernachlässigbare π -Bindungen innerhalb der CuN_6 -Polyeder genommen werden. Während diese Bande sich mit sinkender Temperatur erwartungsgemäß kurzwellig verschiebt (Abb. 11), verlagert sich der Übergang $^2\text{B}_{2g} \rightarrow ^2\text{A}_{1g}$ bei den Sr-Komplexen langwellig, bei den KPb- und TlPb-Verbindungen jedoch deutlich zu höheren Energien (Tabelle 3). Dieses gegenläufige Verhalten lässt sich etwa wie folgt deuten. Die beiden genannten Pb-Verbindungen besitzen im Gegensatz zu den Sr-Komplexen (und den vorher diskutierten oxidischen Perowskiten) bei Raumtemperatur eine kubische Gitterstruktur und unterliegen einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt. Ein makroskopischer Phasenübergang zu einer tetragonal verzerrten Struktur und damit zu einem statischen Jahn-Teller-Effekt wird bei $T_u = 277^\circ\text{K}$ (KPB) und 282°K (TlPb) beobachtet¹⁰.

Die offenbar für die Nitrokomplexe mit statischer Jahn-Teller-Verzerrung typische IR-Verschiebung der

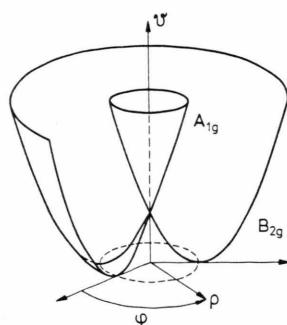


Abb. 9. Potentialfläche $V(\varrho, \varphi)$ eines $^2\text{E}_g$ -Terms entsprechend $^2\text{B}_{2g}$ und $^2\text{A}_{1g}$ (lineare Jahn-Teller-Kopplung).

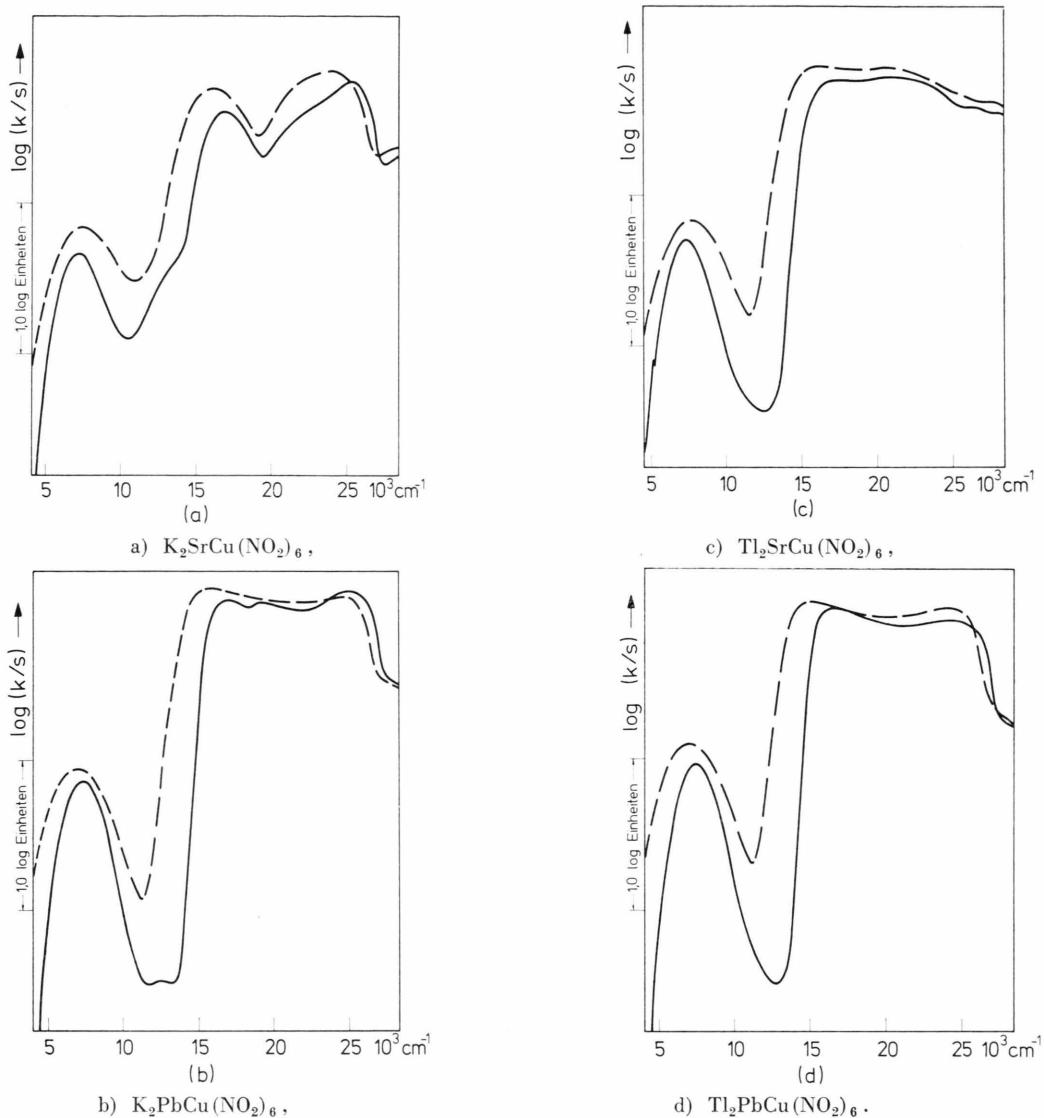


Abb. 11. Remissionsspektren [298 °K (---) und 4 °K (—)] von Nitrokomplexen des zweiseitigen Kupfers.

ersten Bande mit fallender Temperatur wird bei den beiden Pb-Verbindungen* überkompensiert durch eine UV-Verschiebung als Folge eines Übergangs von einem dynamischen zu einem statischen Jahn-Teller-Effekt, die ca. 700 cm^{-1} beträgt (Tab. 3). Die durch Abb. 9 und 10 beschriebenen Verhältnisse treffen auf einen „isolierten“ CuL_6 -Polyeder zu. Enthält das Kristallgitter eine Vielzahl benachbarter verzerrter CuL_6 -Oktaeder, so ist eine kooperative Wechselwirkung mit z. B. einer Ausrichtung ihrer langen

* Die RbPb-Substanz mit einem Phasenübergang bei 306 °K nimmt eine Mittelstellung ein (Tab. 3).

Achsen in eine gemeinsame kristallographische Vorezugsrichtung möglich. Eines der drei Minima der Abb. 10 (z. B. das bei $\varphi = 0$) bekommt dadurch eine gegenüber den beiden anderen Minima energetisch bevorzugte Lage ($T < T_u$). Eine Temperatur $T > T_u$ bedeutet in diesem Bilde, daß das System das bevorzugte Minimum verlassen hat und nur noch den mexikanischen Hut (Abb. 9) „sieht“. Im Schnitt der Abb. 8 würde dieser Wechsel vom statischen zum dynamischen Jahn-Teller-Effekt einer Verlagerung des Minimums der unteren Potentialkurve zu einem kleineren φ - und einem höheren Energiewert und

Tab. 3. Bandenlagen und Δ -Werte (cm^{-1}) von Cu²⁺ in tetragonal geweiteten Oktaedern (Raumtemperatur und 4 °K-Daten — jeweils 1. und 2. Zeile; in Klammern gesetzte Bandenlagen entsprechen Schultern).

B _{2g} →	A _{1g} (4 δ_1)	B _{1g}	E _g	Δ
$\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$				
$x=0,1$	(4900)	(8700)	10500	≈ 7500
	(5100)	8800	10800	≈ 7600
$x=0,3$	5400	(8800)	10900	≈ 7500
	5400	9050	11100	7700
$x=1,0$	(8200)	9900	12300	≈ 7400
	8500	10050	12800	7600
$\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{TeO}_6$				
$x=0,25$	5200	(7700)	9500	≈ 6300
	5500	7800	9800	6400
$\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$				
$x=0,25$	5100	(8000)	10000	≈ 6800
	5200	8100	10300	7000
$\text{A}_2\text{IMII}\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$				
KSr	(298 °K)	7600	16400	12600
	(160 °K)	7350	16800	13100
	(4 °K)	7250	17150	13500
TlSr	7800	(16000)	—	
	7450	(17000)	—	
KPb	7000	(16000)	—	
	7400	(17000)	—	
TIPb	7100	(15000)	—	
	7450	(16500)	—	
RbPb	7700	(15700)	—	
	7700	(16800)	—	

damit einer IR-Verschiebung des ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ -Übergangs entsprechen. Der gefundene Betrag dieser Verschiebung ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$) ist um den Faktor 3,5 größer als $k T_u$ ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$).

Die Tab. 3 enthält die experimentellen Bandenlagen der vermessenen Spektren und die aus den Tieftemperatur-Daten ermittelten Kristallfeldparameter $4 \delta_1$ und Δ (Abbildung 1). Auf eine Berech-

nung von e_λ -Parametern wurde verzichtet, da genaue Abstandsdaten fehlen.

Es soll abschließend darauf hingewiesen werden, daß zwischen den aus der ESR-Spektroskopie zugänglichen Kovalenzparametern k_{\parallel} sowie k_{\perp} einerseits und den Energiegrößen $e_{\pi\parallel}^{R-}$ sowie $e_{\pi\perp}^{R-}$ andererseits eine enge Korrelation besteht, worauf bereits SMITH¹¹ hingewiesen hat. Betrachtet man etwa eine Mischkristallreihe $\text{Sr}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$, so stellt man einen mit steigendem x anwachsenden δ_1 -Wert, d. h. eine zunehmende tetragonale Verzerrung der CuL₆-Polyeder fest. Durch die damit verbundene Abstandsverkürzung in der xy -Ebene steigt $e_{\pi\parallel}^{R-}$ (ebenso wie e_{σ}^{R-}) an. $e_{\pi\perp}^{R-}$ dagegen nimmt sehr stärker zu, da dieser Parameter nicht nur diese Abstandsverkürzung, sondern auch Veränderungen in den z -Richtungen widerspiegelt (Abbildung 3). k_{\parallel} und k_{\perp} sind durch die Mischungskoeffizienten, mit denen die d -Orbitale in die antibindenden B_{2g}- und E_g-Zustände eingehen, mitbestimmt. In qualitativer Übereinstimmung mit diesen Überlegungen reagieren k_{\parallel} und $e_{\pi\parallel}^{R-}$ weniger, k_{\perp} und $e_{\pi\perp}^{R-}$ sehr empfindlich auf Änderungen der tetragonalen Verzerrung der CuL₆-Polyeder¹².

IV. Experimentelle Angaben

Die Darstellung der untersuchten Cu²⁺-haltigen Verbindungen wurde bereits ausführlich beschrieben^{3, 10}. Die Remissionsspektren im Temperaturbereich zwischen 4 °K und 298 °K im Wellenzahlbereich zwischen 3500 und 30 000 cm^{-1} wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II der Fa. C. Zeiss aufgenommen, dessen Remissionsansatz durch eine Kühlvorrichtung modifiziert wurde. Eine genauere Beschreibung des Temperaturzusatzes findet sich an anderer Stelle¹.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Bereitstellung von Sachbeihilfen sehr zu danken.

- ¹ J. GREFER u. D. REINEN, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.
² C. E. SCHÄFFER u. C. K. JØRGENSEN, Mol. Phys. **9**, 401 [1965].
³ D. REINEN, Z. Naturforsch. **23 a**, 521 [1968].
⁴ M. G. CLARK u. R. G. BURNS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 1034.
⁵ R. E. WATSON u. A. FREEMAN, Phys. Rev. **134**, 1526 [1964]. — P. O. D. OFFENHARTZ, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5699 [1969], ibid. **92**, 2599 [1970].
⁶ M. WOLFSBERG u. L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. **20**, 837 [1952].
⁷ D. W. SMITH, Structure and Bonding, Vol. **12**, Springer-Verlag, Berlin 1972, S. 49.
⁸ M. D. STURGE, Sol. State Phys. **20**, 91 [1967].
⁹ J. C. SLONCEWSKI, Phys. Rev. **131**, 1596 [1963].
¹⁰ D. REINEN, C. FRIEBEL u. K. P. REETZ, J. Sol. State Chem. **4**, 103 [1972].
¹¹ D. W. SMITH, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 176.
¹² C. FRIEBEL u. D. REINEN, Z. Naturforsch. **24 a**, 1518 [1969].