

- ¹ T. Stroyer-Hansen, Infrared Phys. **10**, 159 [1970].
² L. W. Thorpe, D. J. Neale, and G. C. Hayward, Aspen Internat. Conf. Fourier Spectry., 1970, p. 187 (AFCRL-71-0019).
³ R. J. Bell, Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, New York 1972, p. 63 ff.
⁴ J. W. Cooley and J. W. Tukey, Math. Comput. **19**, 297 [1965].
⁵ E. V. Loewenstein, Appl. Opt. **2**, 491 [1953].
⁶ K. Narahari Rao, C. J. Humphreys, and D. H. Rank, Wave-length Standards in the Infrared, Academic Press, New York 1966.
⁷ R. T. Hall and J. M. Dowling, J. Chem. Phys. **52**, 1161 [1970].
⁸ I. U. P. A. C. Tables of Wavenumbers for Calibration of Infra-Red spectrometers, Butterworths, London 1961.
⁹ M. Tanimoto, K. Kuchitsu, and Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 386 [1971].
¹⁰ J. H. Callomon and B. P. Stoicheff, Can. J. Phys. **35**, 373 [1957].
¹¹ A. Vallance Jones, J. Chem. Phys. **20**, 860 [1952].
¹² G. D. Craine and H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **49**, 1273 [1953].
¹³ F. A. Miller, D. H. Lemmon, and R. E. Witkowski, Spectrochim. Acta **21**, 1709 [1965].
¹⁴ A. Vallance Jones, Proc. Roy. Soc. London **A 211**, 285 [1952].
¹⁵ G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1945, p. 16.
¹⁶ C. H. Townes and A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, London 1955, p. 33.
¹⁷ F. W. Loomis and R. W. Wood, Phys. Rev. **32**, 223 [1928].
¹⁸ J. F. Scott and K. Narahari Rao, J. Mol. Spectr. **20**, 461 [1966].
¹⁹ J. R. Izatt, H. Sakai, and W. S. Benedict, J. Opt. Soc. Am. **59**, 19 [1969].

Der Jahn-Teller-Effekt des Cu²⁺-Ions in tetraedrischer Sauerstoffkoordination

I. Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen an Cu²⁺-haltigen oxidischen Gittern

D. Reinen und J. Grefer

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **28a**, 1185–1192 [1973]; eingegangen am 29. März 1973)

Ligand field spectra of Jahn-Teller-distorted CuO₄-tetrahedra in oxidic solids

The ligand field reflectance spectra of tetrahedrally coordinated Cu²⁺-ions in different oxidic host structures (several spinel compounds, Ca₂ZnSi₂O₇, Zn₂SiO₄, several garnets, ZnO) and at different temperatures (300 °K–4 °K) are analysed. For Cu²⁺-ions in compressed tetrahedra with D_{2d}-symmetry the two expected bands: ²B₂(²T₂) → ²E(²T₂) [t₁] and ²A₁(²E) [t₃] respectively were found, while in cases of lower symmetry the transition ²B₂(²T₂) → ²B₁(²E) [t₂] is observed in addition. For the spinel mixed crystal series [Zn_{1-x}Cu_x]⁽⁴⁾[Cr₂]⁽⁶⁾O₄ (0 ≤ x ≤ 1,0) a first order transition from the cubic to a tetragonal (c/a < 1) structure occurs at x = 0.47. The transitions t₁ and t₃ show a remarkable UV-shift for x > 0.47, indicating an increasing Jahn-Teller distortion of the CuO₄-tetrahedra with increasing x. The Jahn-Teller-splitting of the ²T₂-groundstate [t₁] was found to range between ≈ 3000 cm⁻¹ and 8500 cm⁻¹ for the different compounds. The bands could be fitted using “angular overlap” parameters e_λ (λ = σ, π_⊥, π_{||}). Finally the spectrum of Cu²⁺-doped ZnO could be analysed on the basis of trigonally compressed CuO₄-tetrahedra with a ²T₂-ground-state splitting of ≈ 3000 cm⁻¹.

I. Einleitung

In mehreren vorangegangenen Veröffentlichungen (l. c. ^{1–6}) haben wir uns eingehender mit den spektroskopischen und strukturellen Konsequenzen der Jahn-Teller-Instabilität des ²E_g-Grundterms des Cu²⁺-Ions in vorgegebenen oktaedrischen Umgebungen von Sauerstoff und Stickstoff beschäftigt. In dieser Arbeit möchten wir die Ergebnisse einiger systematischer Untersuchungen am Cu²⁺-Ion in tetraedrischer Sauerstoffumgebung diskutieren, da über die spek-

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

toskopischen und strukturellen Aspekte eines Jahn-Teller-instabilen T₂-Terms bisher nur wenige experimentelle Daten vorliegen.

Das Cu²⁺-Ion in tetraedrischer Umgebung besitzt einen bahnentarteten T₂-Grundzustand (e⁴ t₂⁵), der im einfachsten Fall durch eine *tetragonale Stauchung* entlang einer S₄-Achse oder eine *trigonale Stauchung* entlang einer dreizähligen Achse so aufgespalten werden kann, daß – dem Jahn-Teller-Theorem entsprechend – ein neuer *einfacher* Grundzustand resultiert (Abbildung 1). Von den drei möglichen Übergängen in D_{2d} ist derjenige nach B₁ symmetrieverboten, während für die C_{3v}-Symmetrie beide möglichen Übergänge im Ligandenfeldspektrum zu beobachten sein



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.

sollten. Unter der für die im folgenden untersuchten Systeme gültigen Voraussetzung, daß die tetragonale Ligandenfeldkomponente gegenüber Spin-Bahn-Effekten energetisch dominiert, führt die Berücksichtigung der LS-Kopplung zu nur unbedeutenderen Feinstrukturkorrekturen (Abbildung 1) ¹.

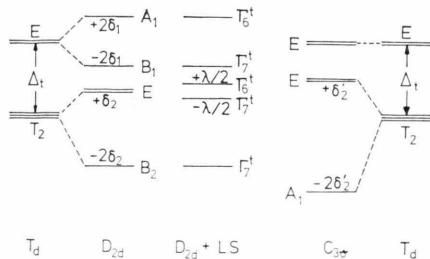


Abb. 1. Termschema eines d⁹-Kations in tetraedrischer (T_d) und verzerrt tetraedrischer Umgebung (D_{2d}, gestaucht; C_{3v}, gestaucht). Für die D_{2d}-Symmetrie wurde zusätzlich die LS-Kopplung in erster Ordnung berücksichtigt.

Cu²⁺-Ionen wurden in verschiedene oxidische Wirtsgitter eingebaut und die entstandenen Mischkristallpulver röntgenographisch sowie ligandenfeld- und ESR-spektroskopisch untersucht.

II. Termenergien des Cu²⁺-Ions in tetraedrischer Umgebung

Die Kristallfeldenergien eines d¹-Systems in einem regulären bzw. entlang einer S₄-Achse deformierten Tetraeder (Abb. 2) ergeben sich zu

$$\begin{aligned} d_{xy} (\text{b}_2) : & 4 a_0^R + (2/5) \Delta + 2 D s + (10/3) D t, \\ d_{xz}, d_{yz} (\text{e}) : & 4 a_0^R + (2/5) \Delta - D s - (5/3) D t, \\ d_{x^2-y^2} (\text{b}_1) : & 4 a_0^R - (3/5) \Delta + 2 D s - (5/2) D t, \\ d_{z^2} (\text{a}_1) : & 4 a_0^R - (3/5) \Delta - 2 D s + (5/2) D t. \end{aligned} \quad (1)$$

Hierbei gelten die Definitionen:

$$\Delta = (5/18) a_4^R (1 + 10 \cos^2 \Theta - 15 \cos^4 \Theta), \quad (2)$$

$$D s = (2/7) a_2^R (1 - 3 \cos^2 \Theta), \quad (3)$$

$$D t = (1/21) a_4^R (5 - 22 \cos^2 \Theta + 21 \cos^4 \Theta).$$

In Analogie zur Behandlung eines d¹-Kations in oktaedrischer Koordination ⁶ wurden Δ und $D t$ so definiert, daß für die Termaufspaltungen bei Abweichungen vom Tetraederwinkel $\Theta_t = 54^\circ 44'$ der Schwerpunktsatz gilt. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die Abstände Zentralion – Ligand (R) bei der tetragonalen Deformation nicht ändern. Die Größen a_i^R sind die üblichen Radialparameter ⁶. Geht man zu einem elektronischen d⁹-System über, so ändern

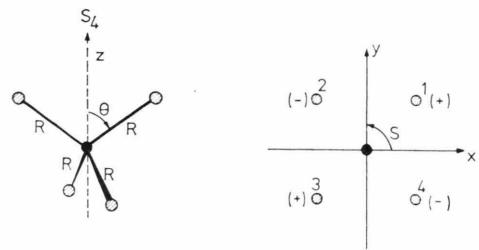


Abb. 2. Tetraeder (T_d, D_{2d}) und Koordinatensystem. Ligandenpositionen (R, Θ , φ): (R, Θ , 45°); (R, 180° – Θ , 135°); (R, Θ , 225°); (R, 180° – Θ , 135°) [T_d: $\Theta_t = 54^\circ 44'$; $\cos^2 \Theta_t = 1/3$]. S = φ .

sich die Termenergien (1) wie folgt, wenn auf den Grundzustand der Symmetrie B₂ bezogen wird (vgl. Abbildung 1):

$$\text{B}_2 \rightarrow \text{E} : \quad 3 D s + 5 D t = 3 \delta_2, \quad (4)$$

$$\rightarrow \text{B}_1 : \quad \Delta + (35/6) D t = \Delta - 2 \delta_1 + 2 \delta_2, \quad (4)$$

$$\rightarrow \text{A}_1 : \quad \Delta + 4 D s + (5/6) D t = \Delta + 2 \delta_1 + 2 \delta_2.$$

Als Extrem einer Stauchung des Tetraeders entlang einer S₄-Achse ergibt sich eine planquadratische Umgebung ($\Theta = 90^\circ$) und $\Delta_q' = (5/18) a_4^R = (7/6) D t$:

$$\begin{aligned} \text{B}_2 \rightarrow \text{E} : & 3 D s + (30/7) \Delta_q', \\ \rightarrow \text{B}_1 : & 6 \Delta_q', \\ \rightarrow \text{A}_1 : & 4 D s + (12/7) \Delta_q'. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Behandlung eines d-Elektrons in einem entlang einer S₄-Achse deformierten Tetraeder liefert im „Angular-Overlap“-Modell ^{6,7} die folgenden elektronischen Energien ⁸:

$$\begin{aligned} d_{xy} & : 3(1 - 2 \cos^2 \Theta + \cos^4 \Theta) e_\sigma^R \\ & \quad + 4(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R, \\ d_{xz, yz} & : 6(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_\sigma^R + 2(1 - 4 \cos^2 \Theta \\ & \quad + 4 \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R + 2 \cos^2 \Theta e_{\pi \parallel}^R \\ d_{x^2-y^2} & : 4(1 - \cos^2 \Theta) e_{\pi \parallel}^R, \\ d_{z^2} & : (1 - 6 \cos^2 \Theta + 9 \cos^4 \Theta) e_\sigma^R \\ & \quad + 12(\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) e_{\pi \perp}^R. \end{aligned} \quad (6)$$

Hierbei ist ein π_\perp -Orbital symmetrisch bezüglich der Spiegelung an einer die z-Achse enthaltenden Ebene, ein π_\parallel -Orbital antisymmetrisch bezüglich einer solchen Spiegelung. Für ein reguläres Tetraeder ($\Theta = 54^\circ 44'$) verschwindet die Anisotropie von e_σ und man erhält:

$$t_2 : (4/3) e_\sigma^R + (8/9) e_{\pi \perp}^R, \quad e : (8/3) e_{\pi \parallel}^R, \\ \text{d. h. } \Delta_t \equiv (4/3) e_\sigma^R - (16/9) e_{\pi \perp}^R \equiv (4/9) \Delta_0. \quad (7)$$

In Übereinstimmung mit den Angaben (6) reagiert das σ - und π -antibindende t₂-Niveau stärker auf eine

niedrigersymmetrische Ligandenfeldkomponente als das nur π -antibindende e -Niveau (vgl. Abb. 9). Für eine d^9 -Konfiguration errechnen sich die folgenden Bandenlagen:

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow E: & 3 e_\sigma (1 - 4 \cos^2 \Theta + 3 \cos^4 \Theta) - 2 e_{\pi \perp} \\ & (1 - 6 \cos^2 \Theta + 6 \cos^4 \Theta) - 2 e_{\pi \parallel} \cos^2 \Theta \\ \rightarrow B_1: & 3 e_\sigma (1 - 2 \cos^2 \Theta + \cos^4 \Theta) + 4 e_{\pi \perp} \quad (8) \\ \rightarrow A_1: & 2 e_\sigma (\cos^2 \Theta - \cos^4 \Theta) - 8 e_{\pi \perp} (1 - \cos^2 \Theta) \end{aligned}$$

die im Extrem einer planquadratischen Umgebung übergehen in:

$$\begin{aligned} B_2 \rightarrow B_1: & 3 e_\sigma - 4 e_{\pi \perp}, \\ \rightarrow E: & 3 e_\sigma - 2 e_{\pi \perp}, \quad (9) \\ \rightarrow A_1: & 2 e_\sigma. \end{aligned}$$

Im folgenden sollen die Ligandenfeldspektren durch e_λ -Parameter beschrieben werden, da sich das „Angular-Overlap“-Modell als dem Kristallfeldformalismus überlegen erweist⁶ und überdies den Vorteil hat, unmittelbaren Bezug zu Bindungseigenschaften herzustellen.

III. Ligandenfeldspektroskopische Ergebnisse

Bekanntlich kristallisiert der Normalspinell $(\text{Cu})^{(4)}(\text{Cr}_2)^{(6)}\text{O}_4$ tetragonal mit $c/a < 1$ ⁹. Diese Makrosymmetrie lässt sich durch eine Jahn-Teller-Verzerrung der Koordinationstetraeder von T_d nach D_{2d} (Stauchung entlang der S_4 -Achse) deuten, die sich kooperativ dem Gesamtgitter mitteilt, indem die Stauchungsrichtung der Tetraeder einer Elementarzellenkante parallel verläuft. Wir haben die Mischkristallreihe $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ untersucht, um Informationen über die Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_4 -Polyeder in Abhängigkeit von der Verdünnung durch das nahezu gleich große, im Periodensystem unmittelbar benachbarte Zn^{2+} zu gewinnen.

Die Abb. 3 gibt eine Übersicht über die röntgenographischen Untersuchungen und lässt erkennen, daß mit abnehmendem Cu^{2+} -Gehalt die makroskopische Verzerrung des Gesamtgitters abnimmt, bis bei $x = 0,468$ die kubische Spinellstruktur resultiert. Die a - und c -Werte nehmen in Form immer stärker gebogener Kurven ab bzw. zu und lassen auf einen diskontinuierlichen Übergang von der tetragonalen zur kubischen Struktur schließen. Während das CuCr_2O_4 selbst bis zur Zersetzungstemperatur (900 °C) seine Struktur nicht ändert, zeigt die Verbindung $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ bei 375 °K einen diskontinu-

ierlichen Phasenübergang von tetragonal nach kubisch.

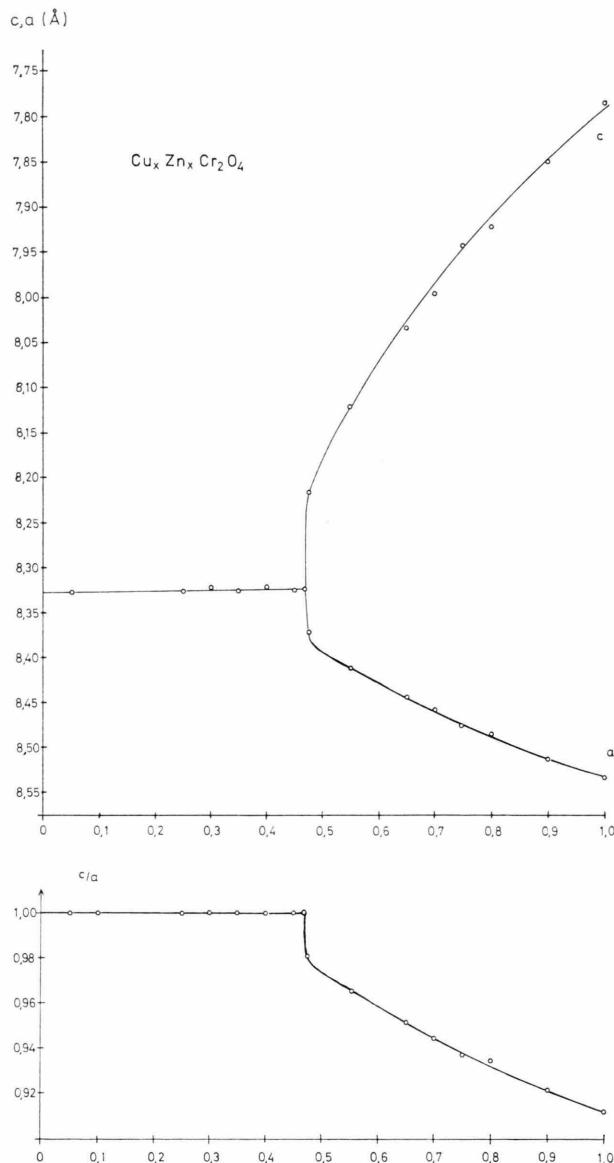


Abb. 3. Gitterkonstanten und c/a -Werte für die Spinellmischkristallreihe $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Die Ligandenfeldspektren weisen, wenn man von der oberhalb von ca. $10\,000\text{ cm}^{-1}$ einsetzenden Cr^{3+} -Absorption absieht, das erwartete Zweibanden-Spektrum (Abb. 4) auf. Die erste Bande liegt bei kleinen x vermutlich unterhalb von 3000 cm^{-1} , der Grenze des uns meßtechnisch zugänglichen Bereichs, wie man aus dem Anstieg zu kleineren Wellenzahlen entnehmen kann. Das Minimum bei ca. 3500 cm^{-1}

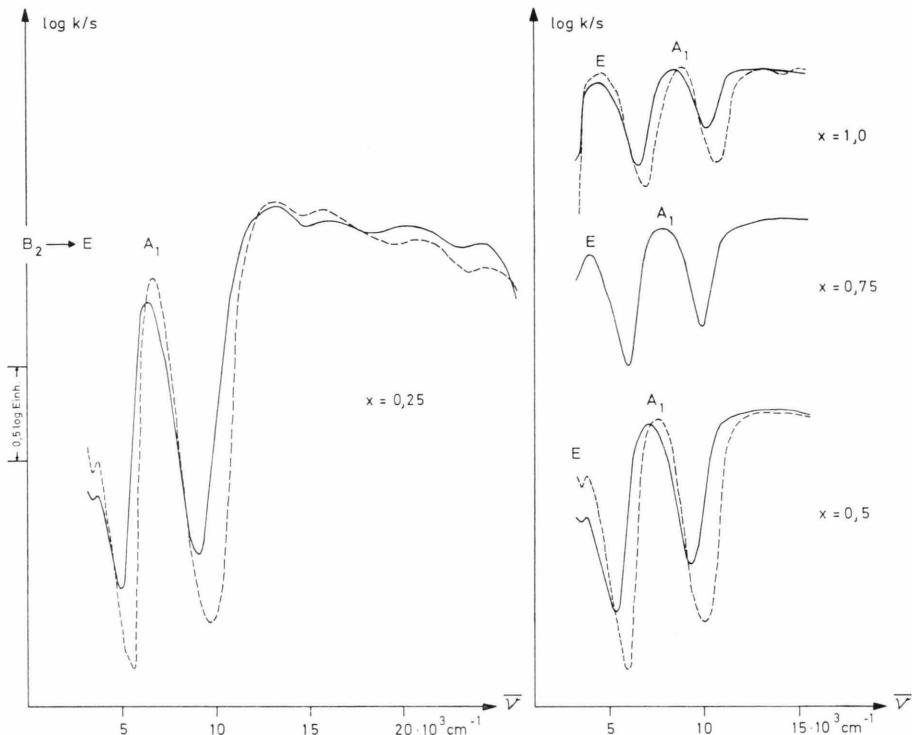


Abb. 4. Remissionsspektren von Spinellmischkristallen $Zn_{1-x}Cu_xCr_2O_4$ (— 298 °K —— 4 °K) mit Zuordnung der Ligandenfeldübergänge (für jedes x sind die Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur korrekt wiedergegeben).

ist durch Wasser- oder OH-Absorptionen verursacht und dürfte auch noch bei mittleren x die Lage der ersten Hauptbande verfälschen. Bei großen Cu^{2+} -Konzentrationen erscheint diese langwellige Bande mit beachtlicher Intensität oberhalb von 3500 cm^{-1} . Wir ordnen sie dem Übergang $B_2 \rightarrow E$, die kurzwellige Bande dem Übergang $B_2 \rightarrow A_1$ zu. Wir begründen diese Zuordnung damit, daß sich z. B. aus den Bandenlagen der Kurve $x = 0,7$ (ca. 3800 und 7900 cm^{-1}) und mit einer wegen des Übergangsverbots $B_2 \rightarrow B_1$ nicht experimentell faßbaren Aufspaltung des tetraedrischen E -Zustandes von ca. 1400 cm^{-1} (vgl. Abb. 9, 10) mit Hilfe des Schwerpunktsatzes ein Δ_t von ca. 4600 cm^{-1} errechnet. Dieser Wert korrespondiert gut mit für andere d^n -Kationen in oxidischer Tetraederumgebung gefundenen Δ_t -Parametern. Die Messungen der Remissionsspektren bei tiefer Temperatur (4 °K) bringt zwar die erwartete, hier nicht zu diskutierende UV-Verschiebung der Banden⁶, doch keine bessere Auflösung von Feinstrukturen. So ist auch die Frage nicht zu beantworten, ob die erste Bande eine LS-Feinstruktur zeigt oder nicht. Die Zunahme der Bandenintensitäten mit fallender Temperatur ist ein

deutlicher Hinweis, daß es sich um nicht schwingungsinduzierte Übergänge handelt.

In Abb. 5 sind die Lagen der zweiten Bande gegen die Cu^{2+} -Konzentration aufgetragen. Obwohl das Gitter unterhalb von $x = 0,47$ kubisch ist, weisen die Spektren eine tetragonale Jahn-Teller-Komponente aus. Da ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt wie beim Cu^{2+} in oktaedrischer Koordination nicht möglich ist¹⁰, müssen die „komprimierten S_4 -Achsen“ der CuO_4 -Polyeder im Gitterverband sich statistisch über die drei kristallographischen a -Richtungen verteilen. Die weitgehend von der Cu^{2+} -Konzentration

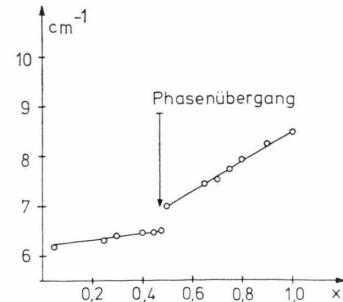


Abb. 5. Lage des Ligandenfeldübergangs $^2B_2 \rightarrow ^2A_1$ in Abhängigkeit von x für die Mischkristallreihe $Zn_{1-x}Cu_xCr_2O_4$.

tration unabhängige Lage des B₂ → A₁-Übergangs in diesem Bereich deutet auf eine gleichbleibende Verzerrung der Cu²⁺-Einzelpolyeder hin. Oberhalb von $x = 0,468$ jedoch kommen kooperativ-elastische Kräfte zwischen den CuO₄-Polyedern zum Tragen, die eine Ausrichtung der S₄-Vorzugsachsen in eine gemeinsame Richtung bewirken und damit zu einer makroskopischen Verzerrung des Gesamtgitters führen. Wie die UV-Verschiebung der Ligandenfeldbanden erkennen lässt, nimmt die Verzerrung der CuO₄-Tetraeder mit steigendem x zu. Auffallend ist die sprunghafte Änderung der energetischen Lage der B₂ → A₁-Bande am Phasenübergang. Soweit man die erste Bande energetisch fixieren kann, scheint sie sich mit steigender Cu²⁺-Konzentration weniger stark zu höheren Energien zu verschieben als

die zweite Bande. Die Mischkristallreihe Cu_xMg_{1-x}Cr₂O₄ brachte vergleichbare Ergebnisse. Leider war es nicht möglich, über die ESR-Spektren zusätzliche Informationen zu erhalten, da die starke elektronische Kopplung der Cu²⁺- an die Cr³⁺-Ionen die Beobachtung eines Cu²⁺-Signals nicht zuließ.

Der Einbau von Cu²⁺-Ionen in den Spinell Zn₂SnO₄ führt infolge der dominierenden „site-preference“ des Zn²⁺-Ions für eine tetraedrische Koordination¹¹ zu einem rein oktaedrischen Spektrum entsprechend einer Kationenverteilung (Zn)⁽⁴⁾ (Zn_{1-x}Cu_xSn)⁽⁶⁾O₄. Wählt man dagegen als Wirtsgitter Mg₂SnO₄, so findet sich ein merklicher Prozentsatz an Cu²⁺-Ionen auf Tetraederplätzen. Im Spektrum überlagern sich „tetraedrische“ und „oktaedrische“ Banden¹¹, wobei die zweite Tetraeder- und die erste Oktaederbande (t₃, o₁) praktisch zusammenfallen (Abbildung 6). Der Einbau von Cu²⁺-Ionen in den 2,3-Spinell ZnAl₂O₄ oder MgAl₂O₄ führt zu einem vorwiegend tetraedrisch bestimmten Spektrum (Abbildung 6). Nutzt man die starke Präferenz der d¹⁰-konfigurierten Ga³⁺-Ionen für die tetraedrische Koordination aus und wählt MgGa₂O₄ als Wirtsgitter, so steigt der relative Prozentsatz an oktaedrisch koordiniertem Cu²⁺ wieder an (Abb. 7; III, IV). Auch eine partielle Substitution der Zn²⁺-Ionen durch Cd²⁺ im Spinell Zn_{0,8}Cu_{0,2}Al₂O₄ drängt offenbar zusätzliche Cu²⁺-Ionen in Oktaederpositionen ab (Abb. 7; I, II). Die unterschiedliche Kationenverteilung lässt sich recht gut aus den Intensitäten der Oktaeder- relativ zu den Tetraederbanden ablesen (Abbildungen 6, 7). In allen Fällen liegt die erste Tetraederbande an der Grenze des meßtechnisch zugänglichen Bereichs. Bei einer Analyse der zuletzt diskutierten Spinell-Ligandenfeldspektren sollte man beachten, daß durch das Fehlen eines Symmetriezentrums die Tetraederbanden partiell Laporte-erlaubt sind. Schon sehr geringe Mengen an Cu²⁺-Ionen auf Tetraederplätzen machen sich daher im Spektrum unmittelbar bemerkbar¹¹. Die ESR-Spektren dieser Spinellphasen werden ausführlich im zweiten Teil dieser Arbeit¹² diskutiert.

Die Abb. 8 zeigt das Spektrum eines Cu²⁺-haltigen Akermanits (Ca₂ZnSi₂O₇) mit einer bei tiefen Temperaturen gut aufgelösten Doppelbande im Bereich zwischen 8000 und 13 000 cm⁻¹. Die relativ kurzweligen Lagen dieser Ligandenfeldbanden weisen eine starke Jahn-Teller-Verzerrung der CuO₄-Tetraeder aus. Der Vergleich mit dem Spektrum des „Ägyptisch-Blau“* in dem die Cu²⁺-Ionen planquadratisch

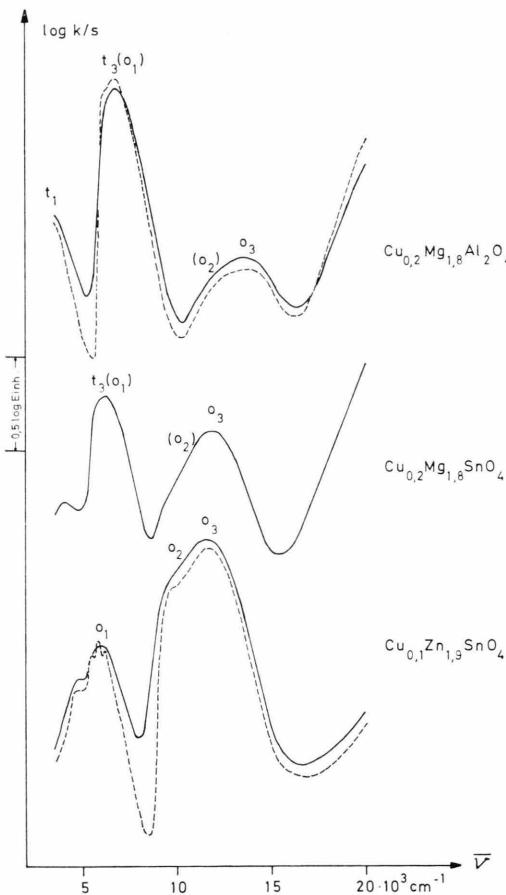


Abb. 6. Remissionsspektren Cu²⁺-haltiger Spinelle (— 298 °K; - - - 4 °K). Oktaedrische Absorption: B_{2g} → A_{1g}, B_{1g}, E_g ≡ o₁, o₂, o₃; tetraedr. Absorption: B₂ → E, B₁, A₁ ≡ t₁, t₂, t₃ (für die untere und obere Kurve sind die Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur korrekt wiedergegeben; die Bandenschulter bei 5200 cm⁻¹ in der untersten Kurve ist durch H₂O- oder OH-Absorption verursacht).

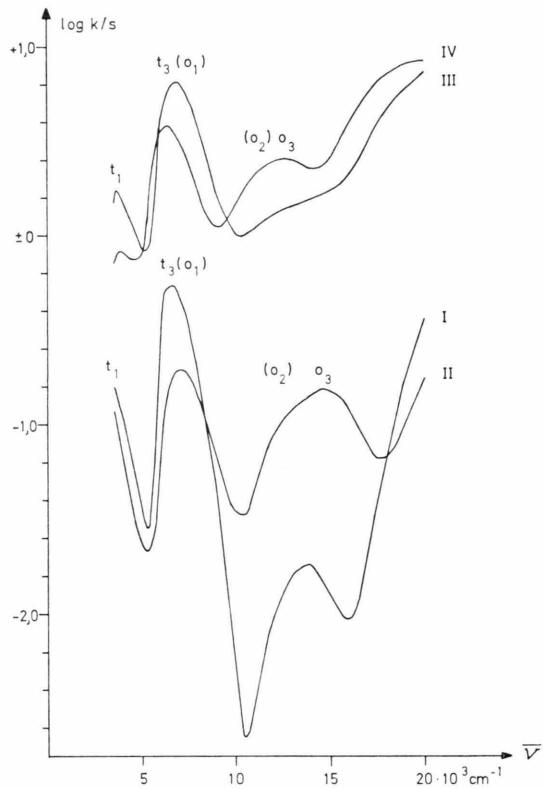


Abb. 7. Remissionsspektren von Spinellen der Zusammensetzung $\text{Cu}_0,2\text{Zn}_0,8-x\text{Cd}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0$: I; $x=0,4$: II), CuAl_2O_4 (III) und CuGa_2O_4 (IV).

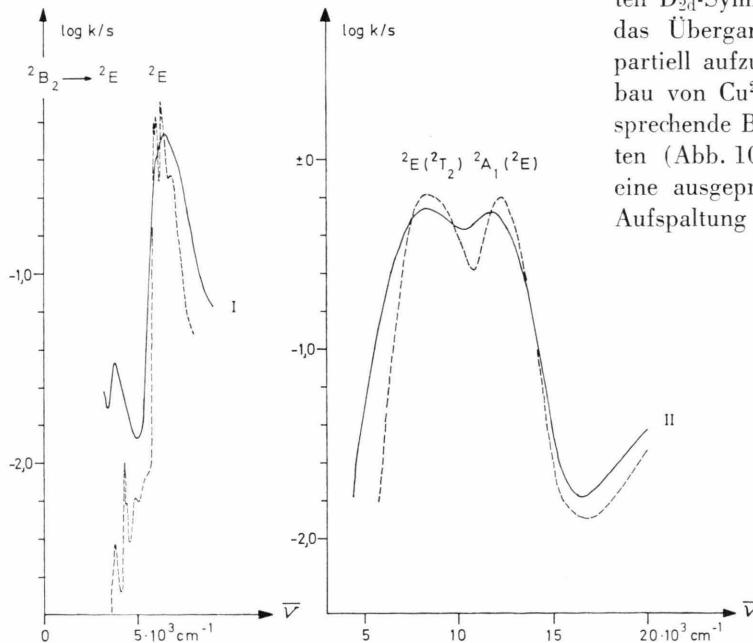


Abb. 8. Remissionsspektren eines Cu^{2+} -haltigen Akermanits (II: $\text{Ca}_2\text{Cu}_0,03\text{Zn}_0,97\text{Si}_2\text{O}_7$ – D_{2d}-Ligandenfeld) und von Cu^{2+} -dotiertem ZnO (I: $\text{Cu}_0,01\text{Zn}_0,99\text{O}$ – trigonales Ligandenfeld [— 298 °K; - - 4 °K].

durch Sauerstoff koordiniert sind, nach die getroffene Bandenzuordnung verständlich (Abb. 9). Es ist bekannt^{6, 8}, daß die Kristallfeldtheorie nicht in der Lage ist, die Spektren von an Sauerstoff gebundenen Cu^{2+} -Ionen in planquadratischer Umgebung adäquat zu beschreiben. Im „Angular-Overlap“-Modell gelingt eine Anpassung und führt zu einer ausgeprägten e_{π} -Anisotropie.

Aus den Gitterkonstanten des CuCr_2O_4 lassen sich die Θ -Winkel der gestauchten CuO_4 -Tetraeder zu $\approx 60^\circ$ abschätzen. Der tetraedrische CuO -Abstand in Spinellen unterscheidet sich – wie sich aus Abb. 3 ablesen läßt – kaum vom ZnO -Abstand, der zu etwa 1,98 Å gefunden wird. Beim Übergang vom $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($a_{\text{CuO}} = 1,91$ Å) zum CuCr_2O_4 sollten demnach die e_{σ} - und e_{π} -Parameter erniedrigt werden. Aus den tabellierten Überlappungsintegralen⁸ lassen sich dann die in Abb. 9 für die regulär-tetraedrische Koordination angegebenen e_{ζ} -Parameter abschätzen. Für zwei Θ -Winkel im experimentell interessanten Bereich wurden mit vernünftig interpolierten e_{ζ} -Werten Bandenlagen berechnet. Dabei beschreiben die Werte für $\Theta = 60^\circ$ sehr gut das Spektrum des Mischkristalls $\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,65}\text{Cr}_2\text{O}_4$ und diejenigen für $\Theta \approx 68^\circ$ in etwa das Spektrum des Cu^{2+} -haltigen Akermanits.

Sorgt man durch die Wahl eines Wirtsgitters mit Zn^{2+} -Lagen niedriger Eigensymmetrie dafür, daß eine Jahn-Teller-Verzerrung zu keiner unverfälschten D_{2d}-Symmetrie führt, so sollte es möglich sein, das Übergangsverbot für den $\text{B}_2 \rightarrow \text{B}_1$ -Übergang partiell aufzuheben. In der Tat läßt sich beim Einbau von Cu^{2+} -Ionen in das Phenakitgitter die entsprechende Bande mit schwacher Intensität beobachten (Abb. 10; I). Bei tiefer Temperatur weist sie eine ausgeprägte Feinstruktur auf. Die gefundene Aufspaltung des angeregten ^2E -Terms entspricht mit

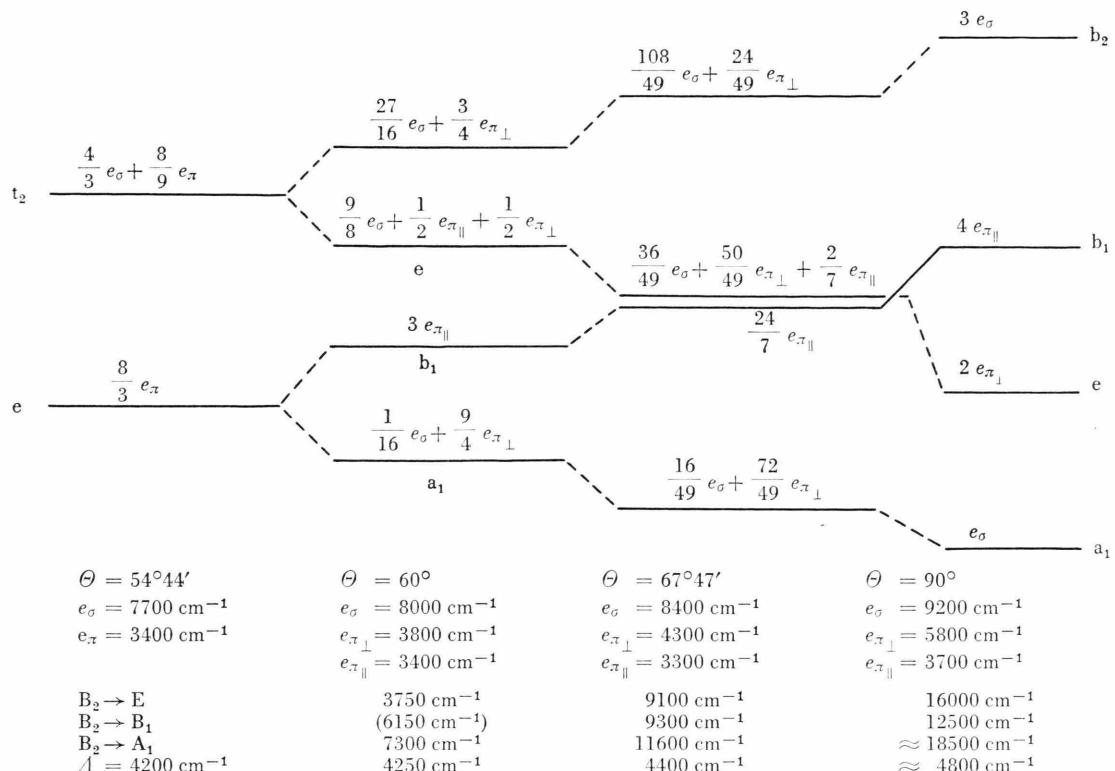


Abb. 9. Termlagen eines d^1 -Kations in tetraedrischer, entlang einer S_4 -Achse gestauchter Umgebung sowie e_k -Parameter und Bandenlagen für CuO_4 -Polyeder (die 4. Spalte enthält Bandenlagen und e_k -Werte für $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$).

1200 cm^{-1} den Erwartungen (Abb. 9; $\Theta = 60^\circ$). Vergleichbare Spektren findet man beim Einbau von Cu^{2+} -Ionen in die tetraedrischen Positionen der Granatstruktur (Abb. 10; II, III).

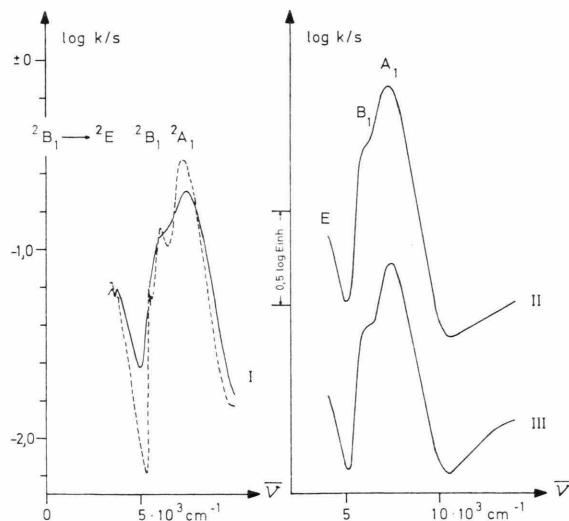


Abb. 10. Remissionsspektren von $\text{Cu}_{0,03}\text{Zn}_{1,97}\text{SiO}_4$ (I; — 298 K ; - - 4 K ; Phenakitstruktur) sowie von Granatphasen $[\text{Ca}_3]^{(8)}[\text{Te}_2]^{(6)}[\text{Zn}_{2,9}\text{Cu}_{0,1}]^{(4)}\text{O}_{12}$ (II) und $[\text{Ca}_3]^{(8)}[\text{Sb}_2]^{(6)}[\text{Ga}_2\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}]^{(4)}\text{O}_{12}$ (III).

Schließlich haben wir auch das Spektrum des Cu^{2+} -haltigen ZnO erneut vermessen (Abb. 8; I). Im Gegensatz zu Weakliem¹³ finden wir neben dem intensitätsstarken Übergang bei 6600 cm^{-1} eine zusätzliche schwache Bande um 3000 cm^{-1} , die bei tiefen Temperaturen eine ebenso ausgeprägte Feinstruktur aufweist wie der kurzwelligere Übergang. Da die Zn^{2+} -Ionen bereits im ZnO -Wirtsgitter leicht trigonal gestauchte Tetraeder besetzen, sollte man diese C_3 -Achse auch als Vorzugsrichtung für die Jahn-Teller-Stauchung annehmen dürfen. Wir ordnen die beiden Banden des Spektrums den Übergängen $^2B_2(^2T_2) \rightarrow ^2E(^2T_2)$ und $^2B_2(^2T_2) \rightarrow ^2E(^2E)$ zu (Abb. 1). Unter dieser Annahme errechnet sich mit ca. 4000 cm^{-1} ein vernünftiger Δ -Wert. Die Präsenz von trigonal gestauchten CuO_4 -Tetraedern in diesem Falle ist auch ESR-spektroskopisch sichergestellt worden¹⁴.

IV. Schlußbemerkung

Wir haben Cu^{2+} -Ionen in vorgegebene tetraedrische Koordinationsverbindungen verschiedener oxidischer Wirtsgitter eingebaut und im meßtechnisch zugänglichen Spektralbereich stets den Übergang innerhalb des

Jahn-Teller-instabilen T₂-Grundzustandes beobachten können. Zumeist ließen sich nur sehr geringe Mengen an Cu²⁺-Ionen isomorph in die Wirtsgitter einbauen (Ca₃ZnSi₂O₇, Granat, Zn₂SiO₄, ZnO). Der fragliche Übergang lag mit Ausnahme des Akermanits mit $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ an der Grenze des der Remissionsspektroskopie zugänglichen Bereichs und konnte auch darum in seiner Lage nicht genau fixiert werden, da Absorptionseinflüsse von H₂O- und OH-Banden (Oberflächeneffekte an den Pulvern) überlagert waren. Die lückenlose Spinellmischkristallreihe (Zn_{1-x}Cu_x)⁽⁴⁾(Cr₂)⁽⁶⁾O₄ jedoch erlaubte eine eindeutige Festlegung und Charakterisierung des B₂(T₂) \rightarrow E(T₂)-Übergangs, da er sich mit steigender Cu²⁺-Konzentration zu größeren Wellenzahlen verschob und im Spektrum des CuCr₂O₄ schließlich als intensitätsstarke Bande bei 4500 cm⁻¹ gefunden wird (Abbildung 4). Ebenso ist die Mischkristallbildung in anderen Spinellsystemen lückenlos (ZnAl₂O₄–CuAl₂O₄, ZnGa₂O₄–CuGa₂O₄) oder sehr ausgedehnt (z. B. Zn_{2-x}Cu_xSnO₄ mit 0 < x < 1), doch überlagern sich in diesen Fällen tetraedrische und oktaedrische Cu²⁺-Absorptionen¹¹. Einige der diskutierten oxidischen Verbindungen wurden bereits von Schmitz-Dumont et al.¹⁵ zwischen 4500 und 25 000 cm⁻¹ vermessen, so daß auch hier wie bei Weakliem¹³ der zur Diskussion stehende Übergang nicht beobachtet werden konnte. Unseres Wissens sind die in dieser Arbeit vorgestellten Ligandenfeldspektren nach der klassischen Untersuchung des gestauchten CuCl₄²⁻-Tetraeders durch Ferguson¹⁶ die ersten weiteren Beispiele für den Jahn-Teller-Effekt des Cu²⁺-Ions in tetraedrischer Koordination. Es wurden für Sauerstoff als Liganden Aufspaltungen des T₂-Grundzustandes zwischen ≈ 3000 und 8500 cm⁻¹ gefunden.

V. Experimentelles

Die Darstellung der oxidischen Festkörper geschah wie üblich^{1, 2} aus den Nitratlösungen. Lediglich Antimon, Tellur, Silicium und Zinn wurden in

- ¹ D. Reinen, Z. Naturforsch. **23a**, 521 [1968].
- ² V. Propach u. D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 278 [1969].
- ³ C. Friebel u. D. Reinen, Z. Naturforsch. **24a**, 1518 [1969].
- ⁴ D. Reinen u. V. Propach, Inorg. Nucl. Chem. Letters **7**, 569 [1971].
- ⁵ D. Reinen, C. Friebel u. K. P. Reetz, J. Solid State Chem. **4**, 103 [1972].
- ⁶ J. Grefer u. D. Reinen, Z. Naturforsch. **28a**, 464 [1973].
- ⁷ C. E. Schäffer u. C. K. Jørgensen, Mol. Phys. **9**, 401 [1965].
- ⁸ D. W. Smith, Structure and Bonding, Vol. **12**, Springer-Verlag, Berlin 1972, S. 49.

einem späten Eindampfungsstadium als festes Sb₂O₃, Te, SiO₂ und SnO₂ hinzugesetzt. Die nach dem Eindampfen und Zersetzen der Nitrate erhaltenen feinverteilten und reaktionsfähigen Oxidgemische behandelten wir im O₂-Strom 2 Tage bei 900 °C und in einem weiteren 4-tägigen Sinterprozeß bei 1000 °C und unterbrachen mehrmals durch homogenisierendes Mörsern. Die Sb- und Te-haltigen Granate wurden in einer vorgesetzten Sinterung ebenfalls im O₂-Strom zunächst über drei Tage von 400 °C auf 900 °C gebracht, um einen Einbau in den höchsten Oxidationstufen zu gewährleisten. Die Zn_{1-x}Cu_xCr₂O₄-Mischkristalle mit x > 0,5 schließlich wurden nur bis 750 °C gesintert, um einer Zersetzung in Cu⁺-Verbindungen vorzubeugen. Die erhaltenen Festkörper wurden polarisationsmikroskopisch und röntgenographisch auf Einheitlichkeit untersucht, bevor sie spektralphotometrisch in Remission vermessen wurden. Zur Messung diente ein ZEISS-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionssatz RA2 (Infrasil-Optik), wobei zwischen 3000 und 15 000 cm⁻¹ eine PbS-Zelle, zwischen 15 000 und 26 000 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). Insbesondere die um 3000 cm⁻¹ zu findende erste Tetraederbande des Cu²⁺-Ions ist „unverfälschter“ sichtbar, wenn man bis 8000 cm⁻¹ das perowskitische Wirtsgitter Sr₂(ZnTe)O₆ als Weißstandard verwendet. Alle abgebildeten Farbkurven sind oberhalb 8000 cm⁻¹ auf die jeweiligen farblosen Wirtsgitter oder MgO, unterhalb 8000 cm⁻¹ auf Sr₂(ZnTe)O₆ als Weiß-Standard bezogen.

Frau R. Hennig haben wir für die Präparation der untersuchten Verbindungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln sehr zu danken.

- ⁹ F. Bertaut u. C. Delorme, C. R. Acad. Sci. Paris **239**, 504 [1954].
- ¹⁰ R. Englman, The Jahn-Teller-Effect in Molecules and Crystals, Verlag John Wiley, New York 1972.
- ¹¹ D. Reinen, Structure and Bonding, Vol. **7**, Springer-Verlag, Berlin 1970, S. 114.
- ¹² C. Friebel, J. Grefer u. D. Reinen, in Vorbereitung.
- ¹³ H. A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 [1962].
- ¹⁴ I. Broser u. M. Schulz, Solid State Comm. **7**, 651 [1969].
- ¹⁵ O. Schmitz-Dumont, H. Fendel, M. Hassanein u. H. Weissenfeld, Monatsh. Chem. **97**, 1660 [1966].
- ¹⁶ J. Ferguson, J. Chem. Phys. **40**, 3406 [1964].