

# Gitterdynamik von Verbindungen mit Matlockit-Struktur

H. Haeuseler und G. Schneider

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität-GH-Siegen

Z. Naturforsch. **39 a**, 783–788 (1984); eingegangen am 15. Juni 1984

## *Lattice Dynamics of Compounds with Matlockite-Type Structure*

On the basis of the rigid ion model and polarizable ion model, lattice dynamical calculations have been carried out for the fluorohalides BaFCl and BaFBr and for the oxyhalides LaOCl, LaOBr, YOCl, SmOCl and GdOCl which crystallize with the tetragonal Matlockite-type structure (PbFCl-type). The results of these calculations: short range force constants, effective dynamical charges and polarizabilities are communicated and discussed. Bonding in the fluorohalides is much more ionic than in the oxyhalides.

## Einleitung

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Gitterdynamik von Verbindungen, die im Matlockit-Typ kristallisieren. Dies geschah zunächst auf der Basis eines einfachen Nahbereichskraftfeldes mit 4 Kraftkonstanten unter Verwendung von Gitterschwingungsfrequenzen, die aus Absorptionsspektren erhalten worden waren [1]. Da in diesem Kraftmodell ionische Wechselwirkungen vernachlässigt werden, diese aber in der hier untersuchten Verbindungsklasse sicherlich eine wichtige Rolle spielen, haben wir in einer zweiten Arbeit [2] gitterdynamische Rechnungen mit dem Modell starrer Ionen (RIM: rigid ion model) durchgeführt.

Die Untersuchung war zunächst auf BaFBr beschränkt, da nur für diese Verbindung die transversal optischen (TO) und longitudinal optischen (LO) Gitterschwingungen, die man für die Rechnungen nach dem RIM benötigt, bekannt waren. In der Zwischenzeit haben wir durch Analyse der IR-Reflexionsspektren die TO- und LO-Frequenzen für eine Reihe von Verbindungen mit Matlockit-Struktur bestimmt [3], so daß wir in dieser Arbeit über die Ergebnisse weiterer Rechnungen nach dem RIM berichten können. Gleichzeitig haben wir aber eine weitere Verfeinerung des Modells dadurch vorgenommen, daß wir die Polarisierbarkeit der beteiligten Ionen mit berücksichtigt haben. Dieses Modell ist in der Literatur unter der Bezeichnung „polarizable ion model“ (PIM) bekannt [4].

## Durchführung der Rechnungen

Die grundlegende Theorie für die Untersuchung der Gitterdynamik fester Stoffe auf der Basis des Modells polarisierbarer Ionen beruht auf Arbeiten von Born und Huang [4]. Das PIM und das Nahbereichskraftmodell (SRM) können dabei als Spezialfälle des PIM behandelt werden, indem beim RIM die Polarisierbarkeiten der beteiligten Ionen Null gesetzt und beim SRM die Atome zusätzlich als nicht geladen betrachtet werden. Für die Erweiterung unseres Rechenprogrammes, das auf dem Programm von Shimanouchi basiert, haben wir den Formelapparat von Born und Huang in der von Yamamoto et al. [5] benutzten Matrixschreibweise verwandt. Zur Berechnung der Coulomb-Koeffizienten diente uns dabei das Programm CFC von Hiraishi [6].

Die Verbindungen des Matlockit-Typs kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe  $P4/nmm$  ( $D_{4h}^7$ ) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle auf den Lagen 2a (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) für Sauerstoff bzw. Fluor, 2c (0, 1/2, z; 1/2, 0, z) für das Metall und ebenfalls 2c für die Halogenatome Chlor bzw. Brom (vgl. Abbildung 1). Die bei den Rechnungen benutzten Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen und die z-Parameter für die Metall- und die Halogenatome sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen haben wir für die Nahbereichskräfte das von uns schon früher verwendete Potentialmodell mit drei Valenzkraftkonstanten und einer Winkeldeformationskraftkonstante verwendet. Das Verfahren bei den Rechnungen nach dem RIM entspricht der von uns schon früher verwendeten Methode [2], d. h.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Haeuseler, Laboratorium für Anorg. Chemie, Universität-GH-Siegen, Postfach 101 240, 5900 Siegen.

0340-4811 / 84 / 0800-0783 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

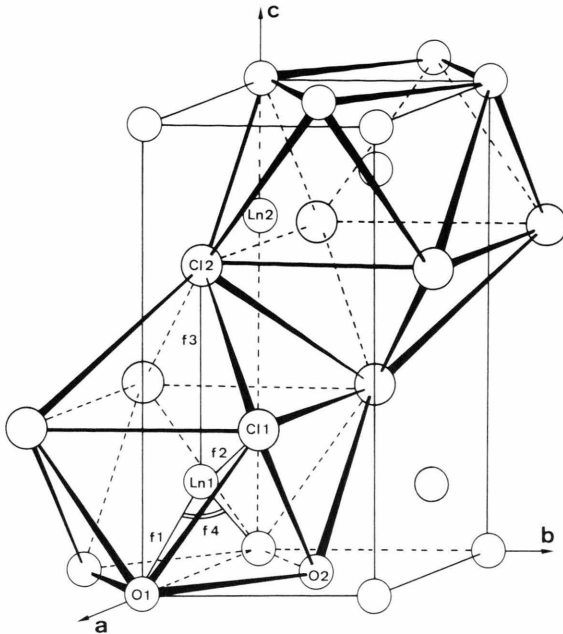


Abb. 1. Matlockit-Struktur.  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  und  $f_4$  bezeichnen die für die gitterdynamischen Rechnungen verwendeten Kraftkonstanten des Nahbereichspotentialmodells.

Tab. 1. Strukturparameter der untersuchten Verbindungen.

	$a$ [pm]	$c$ [pm]	$z_M$	$z_Y$	Lit.
BaFCl	439,1	722,6	0,2049	0,6472	[7]
BaFBr	450,3	743,5	0,1923	0,650	[8]
LaOCl	411,9	688,3	0,178	0,635	[9]
LaOBr	415,9	739,2	0,164	0,635	[9]
YOCl	390,3	659,7	0,18	0,64	[10]
SmOCl	398,2	672,1	0,17	0,63	[10]
GdOCl	395,0	667,2	0,17	0,63	[10]

Tab. 2. Effektive Ionenladungen  $Z$  und Polarisierbarkeiten  $\alpha$  der Atome in Verbindungen mit Matlockit-Struktur ( $M = \text{Ba, Se-Metall}$ ;  $X = \text{O, F}$ ;  $Y = \text{Cl, Br}$ ) nach dem rigid ion model (RIM) und polarizable ion model (PIM).

		RIM			PIM				
		$Z_X$	$Z_{Me}$	$Z_Y$	$Z_X$	$Z_M$	$Z_Y$	$\alpha_X$	$\alpha_M$
BaFCl	$A_{2u}$	-0,38	0,82	-0,44	-0,53	0,76	-0,23	0,76	2,30
	$E_u$	-0,80	1,41	-0,61	-0,78	1,47	-0,69		
BaFBr	$A_{2u}$	-0,71	1,04	-0,33	-0,38	0,82	-0,44	0,76	2,30
	$E_u$	-0,78	1,57	-0,79	-0,82	1,39	-0,57		
LaOCl	$A_{2u}$	-0,57	1,02	-0,45	-0,57	1,02	-0,45	2,0	1,10
	$E_u$	-1,25	1,86	-0,61	-1,30	1,75	-0,45		
LaOBr	$A_{2u}$	-0,51	0,86	-0,35	-0,55	0,73	-0,18	2,05	1,00
	$E_u$	-1,37	1,70	-0,33	-1,40	1,53	-0,13		
YOCl	$A_{2u}$	-0,97	1,48	-0,51	-0,97	1,48	-0,51	2,01	0,34
	$E_u$	-1,24	1,90	-0,66	-1,31	1,78	-0,47		
SmOCl	$A_{2u}$	-0,64	1,20	-0,56	-0,64	1,20	-0,56	1,97	0,79
	$E_u$	-1,21	1,89	-0,68	-1,33	1,57	-0,23		
GdOCl	$A_{2u}$	-0,40	1,01	-0,61	-0,42	1,00	-0,58	2,00	0,72
	$E_u$	-1,25	1,78	-0,53	-1,29	1,67	-0,38		

es wurden 4 Kraftkonstanten und eine Ladung so variiert, daß eine optimale Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Frequenzen erreicht wurde. Bei den Rechnungen nach dem PIM haben wir die Polarisierbarkeiten der beteiligten Atome, ausgehend von den in der Literatur angegebenen Werten [11–14], systematisch variiert und dann jeweils wie beim RIM die berechneten an die beobachteten Frequenzen angepaßt.

Wegen der starken Anisotropie der Verbindungen, die sich auch in den sehr differierenden TO/LO-Aufspaltungen der Gitterschwingungen der IR-aktiven Rassen  $A_{2u}$  und  $E_u$  widerspiegelt, haben wir die effektiven Ionenladungen, die ja der TO/LO-Aufspaltung proportional sind, anisotrop verfeinert, d.h. in den beiden verschiedenen Rassen unterschiedliche Werte für die effektiven Ionenladungen zugelassen.

## Ergebnisse

Die Ergebnisse der Rechnungen nach RIM und PIM sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die effektiven Ionenladungen und Polarisierbarkeiten der Atome für einige Verbindungen mit Matlockit-Struktur, und in Tab. 3 sind die sich auf der Basis dieser Werte ergebenden Nahbereichskraftkonstanten aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Frequenzen, die in der Tab. 4 gegenübergestellt sind, ausgedrückt in der schon früher von uns verwendeten Funktion  $\Delta$  [1], liegt zwischen 1 und

Tab. 3. Kraftkonstanten in N/cm für Verbindungen mit Matlockit-Struktur. Berechnet auf der Grundlage der in Tab. 2 angegebenen effektiven Ionenladungen und Polarisierbarkeiten.

	$f_1$		$f_2$		$f_3$		$f_4$	
	RIM	PIM	RIM	PIM	RIM	PIM	RIM	PIM
BaFCl	0,467	0,545	0,228	0,234	0,383	0,404	0,061	0,052
BaFBr	0,441	0,508	0,229	0,249	0,329	0,334	0,047	0,043
LaOCl	1,035	1,334	0,214	0,234	0,488	0,532	0,150	0,120
LaOBr	1,031	1,312	0,245	0,247	0,310	0,339	0,146	0,123
YOCl	1,320	1,694	0,195	0,224	0,525	0,585	0,126	0,125
SmOCl	1,247	1,562	0,215	0,210	0,464	0,548	0,119	0,110
GdOCl	1,242	1,628	0,191	0,218	0,536	0,640	0,170	0,131

Tab. 4. Gemessene ( $\nu_{\text{obs}}$ ) und nach RIM und PIM berechnete ( $\nu_{\text{calc}}$ ) Frequenzen der IR-aktiven Gitterschwingungen von Verbindungen des Matlockit-Typs in  $\text{cm}^{-1}$ .

	RIM					PIM		
	$\nu_{\text{T,obs}}$	$\nu_{\text{L,obs}}$	$\nu_{\text{T,calc}}$	$\nu_{\text{L,calc}}$	$\Delta$	$\nu_{\text{T,calc}}$	$\nu_{\text{L,calc}}$	$\Delta$
BaFCl	169	180	167	180	2,2	168	180	2,2
	312	326	312	325		314	327	
	131	150	136	147		130	147	
	219	290	215	292		225	287	
BaFBr	120	124	120	122	1,3	121	121	2,3
	286	306	287	307		285	308	
	96	116	95	114		95	114	
	208	272	210	274		214	270	
LaOCl	190	207	190	205	1,7	192	208	4,5
	502	523	500	522		505	519	
	121	143	121	140		123	138	
	330	464	327	463		321	475	
LaOBr	128	135	128	134	3,1	132	132	3,3
	490	506	488	504		489	505	
	96	112	105	107		103	106	
	325	458	323	460		322	462	
YOCl	206	232	207	230	1,7	212	227	5,4
	556	622	552	620		561	618	
	104	142	106	139		198	133	
	388	536	389	537		384	548	
SmOCl	180	214	184	210	1,9	180	214	7,6
	511	538	508	538		518	533	
	115	144	113	143		123	130	
	362	495	363	495		349	509	
GdOCl	190	218	186	216	3,4	181	227	8,1
	530	543	531	543		537	540	
	110	140	112	131		123	124	
	366	495	364	497		361	504	

$8\text{ cm}^{-1}$ . Die Differenzen zwischen den hier benutzten und den von uns früher mitgeteilten [3] Werten für die beobachteten Frequenzen sind auf ein unterschiedliches Auswerteverfahren zur Ermittlung der TO-Gitterschwingungsfrequenzen zurückzuführen. Während wir in [3] die TO-Frequenzen aus dem Modul der dielektrischen Konstanten bestimmt hatten, haben wir sie hier aus den Maxima der Funk-

tion  $\epsilon''(\nu)$  ermittelt, da wir festgestellt hatten [15], daß man sonst zu große TO/LO-Aufspaltungen erhält.

Diskussion

Da die Gitterschwingungsspektren der hier untersuchten Verbindungen untereinander große Ähn-

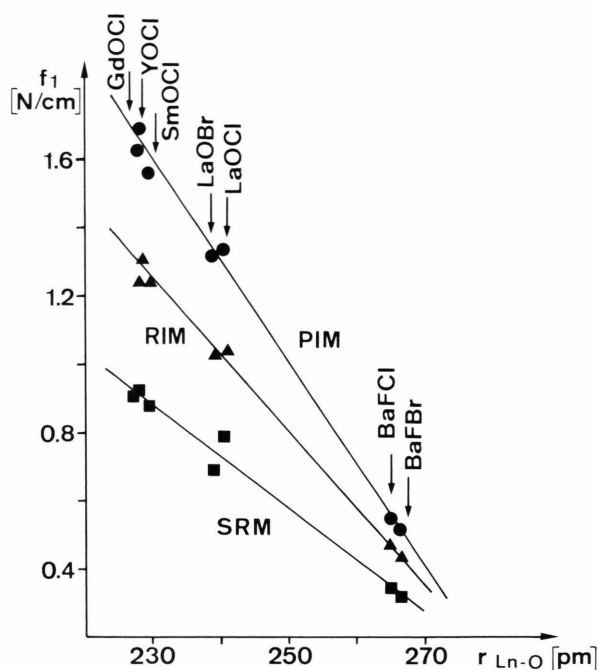


Abb. 2. Abhängigkeit der nach dem Nahbereichkraftmodell (SRM) (Daten aus [1]), dem rigid ion model (RIM) und dem polarizable ion model (PIM) für die Kraftkonstante  $f_1$  (vgl. Abb. 1) erhaltenen Werte vom Abstand Metall–Sauerstoff bzw. Metall–Fluor.

lichkeiten aufweisen, kann man davon ausgehen, daß sie auch in ihrer Gitterdynamik miteinander vergleichbar sind und daher die folgende Diskussion der Ergebnisse gerechtfertigt erscheint.

Trägt man die nach den verschiedenen gitterdynamischen Modellen erhaltenen Kraftkonstanten gegen die Abstände der beteiligten Ionen auf, so findet man für die drei Valenzkraftkonstanten  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  (vgl. Abb. 1) lineare Zusammenhänge. In der Abb. 2, die die Abhängigkeit der Kraftkonstante  $f_1$  von dem entsprechenden Abstand Metall–Sauerstoff für die Oxidhalogenide bzw. Metall–Fluor für die Fluoridhalogenide darstellt, sind neben den in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen auch die Werte aus [1] aufgenommen. Vergleicht man die drei Modelle untereinander, so fällt auf, daß der lineare Zusammenhang zwischen Abstand und Kraftkonstante in allen drei Modellen gleichermaßen vorhanden ist, der Absolutwert der Kraftkonstanten aber vom SRM über RIM zum PIM ungefähr um den Faktor 2 zunimmt. Den gleichen Trend finden wir auch bei einer ganz anderen Verbindungsklasse, nämlich den Pyriten [16]. Dies ist

ein Hinweis darauf, daß bei Vernachlässigung der Coulombkräfte und der Polarisierbarkeiten die Kraftkonstanten des Nahbereichskraftfeldes stark verfälscht werden und damit für die kovalenten Bindungsanteile ein zu geringer Beitrag errechnet wird.

Die Verbindungen BaFCl und BaFBr haben in allen drei Modellen sehr kleine Kraftkonstanten  $f_1$ , in Übereinstimmung mit dem stärker ionischen Charakter dieser Verbindungen entsprechend der geringeren Polarisierbarkeit des Fluoridions im Vergleich zum Oxidion und dem geringeren Ionenpotential des  $\text{Ba}^{2+}$  verglichen mit dem der kleineren, dreiwertigen Ionen. Bei den Oxidhalogeniden steigt der Wert der Kraftkonstante  $f_1$  zu den kleineren Ionen hin, d.h. zu den Ionen mit dem größeren Ionenpotential, an. Die nahezu gleichen Werte für die Kraftkonstante  $f_1$  bei den Verbindungen LaOCl und LaOBr sowie BaFCl und BaFBr zeigen, daß das von Lucken et al. [17] für die entsprechenden Cer-Verbindungen aufgestellte Postulat, daß die kovalenten Beiträge für die Bindung zwischen Metall und Sauerstoff im Bromid stärker als im Chlorid sind, zumindest bei diesen Substanzen, nicht gilt.

Für die Kraftkonstante  $f_2$ , also für die Wechselwirkung zwischen dem Metall und einem Halogenatom innerhalb des quadratischen Antiprismas (vgl. Abb. 1), ergibt sich ein ähnliches Bild: auch hier sind die nach dem SRM und RIM berechneten Kraftkonstanten kleiner als die nach PIM erhaltenen Werte. Insgesamt sind die Werte jedoch wesentlich niedriger als bei der Kraftkonstante  $f_1$ , und die Variation innerhalb der Reihe der untersuchten Verbindungen ist äußerst gering. Ein Unterschied zwischen den Chloriden und den entsprechenden Bromiden ist trotz der deutlich unterschiedlichen Metall–Halogen–Abstände nicht festzustellen (vgl. Abbildung 3).

Die Kraftkonstante  $f_3$  (vgl. Abb. 4) zeigt dagegen wieder eine deutliche Abhängigkeit vom Abstand zwischen den beteiligten Atomen, die jedoch nicht mit der Eindeutigkeit wie bei den Konstanten  $f_1$  und  $f_2$  linear ist. Die beiden untersuchten Bromide BaFBr und LaOBr weisen wesentlich größere Werte für die Kraftkonstante  $f_3$  auf, als man sie unter der Voraussetzung, daß der lineare Zusammenhang zwischen Abstand und Kraftkonstante für die Chloride gilt, erwarten würde. Hier machen sich zwei vermutlich gegenläufige Effekte bemerkbar: 1. eine Veränderung in der Struktur der Verbindungen beim Übergang von den Chloriden zu den Bromi-

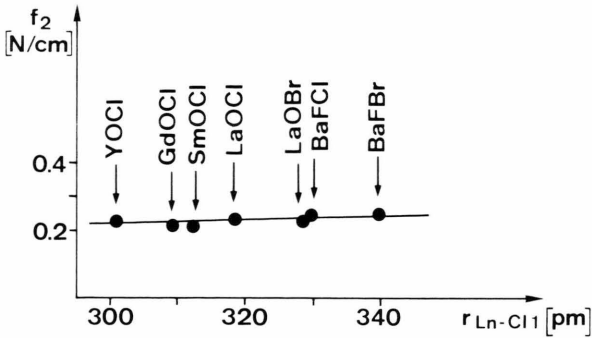


Abb. 3. Abhängigkeit der nach dem polarizable ion model für die Kraftkonstante  $f_2$  (vgl. Abb. 1) erhaltenen Werte vom Abstand Metall–Halogen.

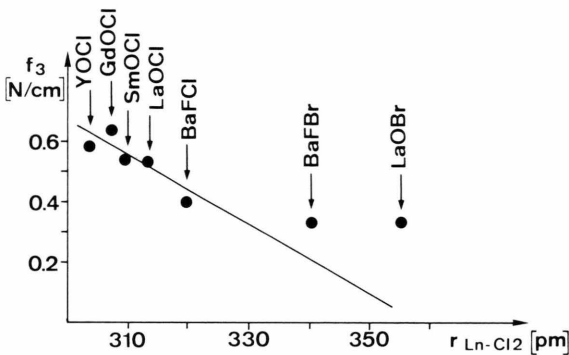


Abb. 4. Abhängigkeit der nach dem polarizable ion model für die Kraftkonstante  $f_3$  (vgl. Abb. 1) erhaltenen Werte vom Abstand Metall–Halogen.

den (erkenntlich an dem deutlichen Bruch bei den Abständen), die von Bärnighausen et al. [18] als Übergang vom Koordinationsgitter zu einem Schichtengitter beschrieben worden ist und 2. die im Vergleich zum Chlorid größere Polarisierbarkeit des Bromidions.

Die Winkeldeformationskraftkonstante  $f_4$  ist die einzige Konstante, die bei den Rechnungen nach PIM kleinere Werte annimmt als nach RIM oder SRM (vgl. Tab. 3 und Lit. [1]). Dies führen wir darauf zurück, daß im SRM die abstoßenden Kräfte elektrostatischer Natur zwischen den Fluor- bzw. Sauerstoffatomen, die ebenfalls zu einer Versteifung des Winkels führen, unter den winkelhaltenden Kräften subsummiert werden und man daher zu große Werte für die entsprechende Kraftkonstante

erhält. Daß die Winkeldeformationskraftkonstante bei den Oxidhalogeniden größere Werte aufweist als bei den Fluoridhalogeniden, korreliert mit dem Verhalten der Kraftkonstante  $f_1$ , d. h. ist vermutlich auf kovalente Bindungsanteile in den Oxidhalogeniden zurückzuführen.

Die sich aus diesen gitterdynamischen Rechnungen ergebenden Ladungen sind effektive dynamische Ladungen und dürfen nicht mit statischen Ladungen verwechselt werden. Dies zeigen auch die großen Differenzen zwischen den hier für die Rassen  $A_{2u}$  und  $E_u$  ermittelten Ladungen (vgl. Tabelle 2). Physikalisch deutbar ist das Produkt von effektiver Ladung und Auslenkung des entsprechenden Ions, also ein Dipolmoment, das Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung der Gitterschwingung und damit auf die Intensität der damit verbundenen Absorptionsbande hat. Die kleinen effektiven Ionenladungen in der Rasse  $A_{2u}$  sind damit direkt mit den geringen Intensitäten der Absorptions- bzw. Reflexionsmaxima der in dieser Rasse auftretenden Schwingungen korreliert. Allerdings lassen auch die hier ermittelten effektiven dynamischen Ladungen bei den sehr ähnlichen Verbindungen vorsichtige Interpretationen zu. Setzt man die effektiven Ladungen ins Verhältnis zu den Formalladungen der entsprechenden Ionen, so ergibt sich, daß die Ladung des Fluoridions etwa 75% der Formalladung beträgt, während sie beim Sauerstoff auf 60% der Formalladung absinkt. Dies steht in Übereinstimmung mit den stärker ionischen Bindungsverhältnissen in den Verbindungen BaFCl und BaFBr im Vergleich mit den Lanthanoidoxidhalogeniden.

Die Polarisierbarkeiten, für die die beste Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzen erzielt werden konnte, weichen nur geringfügig von den Literaturwerten ab. Nur für Yttrium und Gadolinium sind die Differenzen etwas größer. Bei diesen relativ kleinen Kationen finden wir kleinere Polarisierbarkeiten als in der Literatur angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie, die diese Arbeit durch wertvolle Sachbeihilfen unterstützt haben, möchten wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

- [1] H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta* **38A**, 505 (1982).
- [2] H. Haeuseler, *Phys. Chem. Minerals* **7**, 135 (1981).
- [3] H. Haeuseler, in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Ed. R. Metselaar, H. J. M. Heijligers u. J. Schoonman, Elsevier, Amsterdam (1983).
- [4] M. Born u. K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London (1954).
- [5] A. Yamamoto, T. Utida, H. Murata u. Y. Shiro, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 693 (1976).
- [6] J. Hiraishi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 1334 (1973).
- [7] M. Sauvage, *Acta Cryst.* **B30**, 2786 (1974).
- [8] H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 73 (1979).
- [9] J. Flahaut, *J. Sol. State Chem.* **9**, 124 (1974).
- [10] D. H. Templeton u. C. H. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 6069 (1953).
- [11] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London* **A114**, 191 (1927).
- [12] K. M. S. Saxena u. S. Fraga, *J. Chem. Phys.* **57**, 1800 (1972).
- [13] J. R. Tessman, A. H. Kahn u. W. Shockley, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
- [14] J. C. Sharma, J. Shanker u. S. C. Goyal, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 327 (1977).
- [15] H. D. Lutz, G. Wäschenbach, G. Kliche u. H. Haeuseler, *J. Sol. State Chem.* **48**, 196 (1983).
- [16] H. D. Lutz, G. Schneider u. H. Haeuseler, noch unveröffentlicht.
- [17] H. Lueken, P. Hannibal, U. Stamm u. U. Elsenhans, *Chemiedozententagung 1984*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [18] H. Bärnighausen, G. Brauer u. N. Schultz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 250 (1965).