Cu²⁺-Ionen in tetragonal gestauchten Koordinationsoktaedern – Spektroskopische Untersuchungen zum Jahn-Teller-Effekt von Cu²⁺ in Mischkristallen Ba₂Cu_xZn_{1-x}F₆

Cu²⁺ in Tetragonally Compressed Octahedral Coordination –
Spectroscopic Investigations of Mixed Crystals Ba₂Cu_xZn_{1-x}F₆

C. FRIEBEL, V. PROPACH und D. REINEN

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 1574–1584 [1976]; eingegangen am 13. August 1976)

Jahn-Teller Effect, EPR Spectra, Ligand Field Spectra, Copper

Usually the Jahn-Teller effect of Cu²⁺ in a regular octahedral host lattice site leads to a tetragonal elongation with a small *o*-rhombohedral component. If the relevant crystallographic site is slightly tetragonally compressed however in the host lattice structure already – as in Ba₂ZnF₆ – the Jahn-Teller effect may stabilize this distortion symmetry as well. This can be deduced from the EPR-spectroscopic *g*_{||}-values of 1.99 for the mixed crystals Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆ up to *x* = 0.3. The angular overlap parameters obtained from the ligand field spectra suggest in addition, that the *tetragonal compression* of the CuF₆ polyhedra is considerable, with CuF distances of about 1.90 Å (2×) and 2.14 Å (4×), respectively.

Increasing cooperative elastic interactions between the CuF₆ polyhedra in the (001) planes at larger Cu²⁺-concentrations induce tetragonally elongated octahedra (with a small *o*-rhombohedral component) in antiferrodistortive order at *x* ≥ 0.6. This cooperative Jahn-Teller order, which is characteristic for Ba₂CuF₆, can be verified simply by acentric displacements of the F⁻-ligands connecting two Cu²⁺-ions in the (001) planes.

1. Einleitung und Problemstellung

Der σ -antibindende ²E_g-Grundzustand des Cu²⁺-Ions in oktaedrischer Koordination ist stark Jahn-Teller-instabil. Als Folge des Jahn-Teller-Effekts stellt sich eine Deformation des Koordinationsoktaeders mit zumeist dominanter tetragonaler Komponente ein. In nahezu allen bisher bekannten Beispielen stöchiometrischer Cu²⁺-Verbindungen, in denen sich Cu²⁺ in einer durch die Wirtsgitterstruktur vorgegebenen regulär-oktaedrischen Koordination aus gleichen Liganden befindet, entspricht diese tetragonale Komponente einer Weitung entlang einer vierzähligen Oktaederachse^{1,2}. Die „Weitung“ ist gegenüber der „Stauchung“ energetisch leicht bevorzugt, wie die in Abb. 1 gegebene Beschreibung der energetischen Verhältnisse³ veranschaulicht. So beträgt z.B. bei Nitrokomplexen

des Typs A₂I⁺CuPb(NO₂)₆ [A⁺: K, Tl, Rb, Cs] die ²E_g-Aufspaltung *ca.* 8000 cm⁻¹, und die Energieschwelle, die die Zusatzminima (Abb. 1b) voneinander trennt und deren Überwindung den statischen Jahn-Teller-Effekt in eine dynamische Verzerrung der CuN₆-Polyeder überführt, entspricht etwa 5% dieses Werts⁴.

Um Cu²⁺-Ionen in einer tetragonal gestauchten oktaedrischen Koordination zu stabilisieren, bietet sich an, in einem geeigneten *Wirtsgitter* dem isomorph einzubauenden Cu²⁺-Ion eine bereits (z.B. entlang *z*) tetragonal gestauchte ML₆-Koordination vorzugeben. Ist der resultierende energetische Effekt wesentlich größer als der der nichtlinearen Jahn-Teller-Kopplung (Abb. 1b), so wird das durch den vorgegebenen „Strain“ entstehende Minimum bei $\varphi = 180^\circ$ am tiefsten liegen (vgl. Abb. 4a) und damit ein gestauchtes CuL₆-Oktaeder stabilisiert. Als ein für diesen Zweck geeignetes Wirtsgitter erwies sich das Ba₂ZnF₆, in dem die Zn²⁺-Ionen isomorph in

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

Abb. 1. Die Energie des Grundzustands eines Cu²⁺-Ions in tetragonal oder *o*-rhombisch deformierter oktaedrischer Koordination. Der radiale q -Parameter gibt das Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung, der azimutale φ -Parameter die Verzerrungssymmetrie an. $\varphi = 0^\circ, 120^\circ$ und 240° beschreiben eine Weitung entlang z , x und y und einen B_{1g}-Grundterm, $\varphi = 180^\circ, 300^\circ$ und 60° die entsprechende Stauchung und einen A_{1g}-Grundterm. Alle anderen φ entsprechen *o*-rhomb. verzerrten Oktaedern und A_g-Grundtermen.

(a) „Mexikanischer Hut“: Potentialdiagramm des aufgespaltenen ²E_g-Terms mit oberer und unterer Potentialfläche (lineare Jahn-Teller-Kopplung) [Q₂, Q₃: Komponenten der Jahn-Teller-aktiven E_g-Schwingung].

(b) Der Einfluß nichtlinearer Terme in der Jahn-Teller-Kopplung – ebener Schnitt durch das Potentialdiagramm:

Zusatzminima bei $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ und Sattelpunkte bei $\varphi = 180^\circ, 300^\circ, 60^\circ$.

einer lückenlosen Mischkristallreihe durch Cu²⁺-Ionen ersetzt werden können. Ba₂ZnF₆ kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit $\frac{2}{\infty}$ [CuF₄]²⁻-Schichten aus linear eckenverknüpften CuF₆-Oktaedern, die in der *c*-Richtung durch [BaF]⁺-Schichten miteinander verbunden sind⁵ (Abb. 2). Durch diese Schichtstruktur bedingt sind die F-Liganden der

Abb. 2. Die Ba₂ZnF₆-Struktur.

ZnF₆-Polyeder in der *c*-Richtung näher an die Zn²⁺-Zentren herangerückt als die unter dem kontrapolarisierenden Einfluß der benachbarten Zn²⁺-Ionen stehenden F⁻-Ionen in der (001)-Ebene des Gitters [ZnF-Abstände: $a(\parallel c) = 1,96 \text{ \AA}$; $a(\perp c) =$

Abb. 3. Remissionsspektrum (obere Kurve: 298 K, untere Kurve 77 K) des Ba₂Ni_{0,3}Zn_{0,7}F₆. [Die Termnagen wurden mit $\Delta = 7500 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_1 = 900 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_2 = 300 \text{ cm}^{-1}$, $B = 950 \text{ cm}^{-1}$ und $C/B = 4,2$ angepaßt. Die tetragonalen Parameter δ_1 und δ_2 sind durch das Einelektronenbild oben definiert.]

2,05 Å]. Die vorgegebene tetragonale Deformation ist deutlich in den Ligandenfeldspektren des isostrukturellen Ba₂NiF₆⁶ [NiF-Abstände⁵: $a(\parallel c) = 1,97$ Å; $a(\perp c) = 2,03$ Å] sowie der entsprechenden Mischkristalle mit Ba₂ZnF₆ erkennbar, da der nichtbahnentartete ³A_{2g}-Grundterm des Ni²⁺-Ions einen merklichen Jahn-Teller-Effekt ausschließt. Im Tieftemperaturspektrum ist die tetragonale Feinstruktur bereits recht ausgeprägt sichtbar (Abb. 3). Die tetragonalen Ligandenfeldparameter δ_1 und δ_2 sind von beträchtlicher Größe und lassen trotz der relativ geringfügigen Abstandsunterschiede auf eine erhebliche energetische Bindungsanisotropie schließen.

Über die Ergebnisse der röntgenographischen, ligandenfeld- und EPR-spektroskopischen Untersuchung der Mischkristalle Ba₂Cu_xZn_{1-x}F₆ wird im folgenden berichtet. Zunächst soll jedoch in einem einfachen Modell der Einfluß einer vorgegebenen

tetragonalen Stauchung der potentiellen Cu²⁺-Position auf das Jahn-Teller-Potentialdiagramm (Abb. 1) beschrieben werden.

2. Potentialmodell des Cu²⁺-Ions in tetragonal gestauchter oktaedrischer Koordination

Die lineare vibronische Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung führt für einen elektronischen E_g-Grundzustand zum Störoperator⁷:

$$H = \nu^2(Q_2^2 + Q_3^2) + q_2 Q_2 + q_3 Q_3 \quad (1),$$

wenn $Q_2 = \rho \sin \varphi$ sowie $Q_3 = \rho \cos \varphi$ die Komponenten der Jahn-Teller-aktiven E_g-Schwingung (Abb. 1) sind und q_2 sowie q_3 – im Falle des d⁹-konfigurierten Cu²⁺-Ions – den elektronischen d₂₋₂- und d_{x²-y²-Funktionen entsprechen. Schließt man nichtlineare Kopplungsterme ein, so erhält man die Störmatrix⁸:}

$$\begin{vmatrix} C\rho^2 - A\rho \cos \varphi - B\rho^3 \cos 3\varphi & A\rho \sin \varphi \\ A\rho \sin \varphi & C\rho^2 + A\rho \cos \varphi - B\rho^3 \cos 3\varphi \end{vmatrix} \quad (2).$$

Sie beschreibt die Energieflächen des Potentialdiagramms (Abb. 1b), das bei Nichtberücksichtigung der $\cos 3\varphi$ -Terme in den „mexikanischen Hut“ (Abb. 1a) übergeht.

Mit $A, C \gg B$ und $A, B, C > 0$ erhält man als minimale Energie bezüglich des radialen Parameters ρ ($\rho_{\min} = \frac{A}{2C}$):

$$\begin{aligned} E_e^{\min} &= -\frac{A^2}{4C} \left(1 + \frac{AB}{2C^2} \cos 3\varphi \right) \\ &= -E_{JT} (1 + a \cos 3\varphi) \end{aligned} \quad (3).$$

Die φ -Abhängigkeit prägt der unteren, durch die Eigenfunktion

$$\psi_+ = d_{z^2} \sin \varphi/2 + d_{x^2-y^2} \cos \varphi/2 \quad (4)$$

beschriebenen Potentialfläche eine Struktur mit drei gleichberechtigten Minima der Energie:

$$E_\varphi^{\min} = -E_{JT} (1 + a) \text{ bei } \varphi = 0, \pm 120^\circ \quad (3a)$$

sowie Sattelpunkten der Energie:

$$E_\varphi^{\max} = -E_{JT} (1 - a) \text{ bei } \varphi = 180^\circ, \mp 60^\circ \quad (3b)$$

auf (vgl. Abb. 1).

Wird im Wirtsgitter eine tetragonal gestauchte Oktaederlücke für das isomorph einzubauende Cu²⁺-Ion vorgegeben, so kann dieser Symmetrie-Effekt als gerichteter „Strain“ mit den Komponenten

$e_2 = e \sin \theta$ und $e_3 = e \cos \theta$ berücksichtigt werden. Er hat die gleiche Symmetrie wie der Term der linearen Jahn-Teller-Kopplung, doch ist der radiale Parameter e ebenso wie der Winkel θ ($= 180^\circ$, d.h. Stauchung in z -Richtung) eine Konstante. Die Einbeziehung dieses Strains führt zu einer Erweiterung der Diagonalenergien der Matrix (2) um $+De$ bzw. $-De$. Für $A, C \gg B \approx D$ sowie $A, B, C, D > 0$ hat die untere Potentialfläche die bezüglich ρ minimale Energie:

$$\begin{aligned} E_e^{\min} &= -\frac{A^2}{4C} \left(1 + \frac{AB}{2C^2} \cos 3\varphi - \frac{4CDe}{A^2} \cos \varphi \right) \\ &= -E_{JT} (1 + a \cos 3\varphi - b \cos \varphi) \end{aligned} \quad (5)$$

Die gegenüber Gl. (3) zusätzliche φ -Abhängigkeit dieses Energieausdrucks verändert die Struktur der unteren Potentialfläche hinsichtlich der zusätzlichen Minima und Sattelpunkte (Abb. 1b, 4). Die Extremwertrechnung bezüglich φ liefert:

$$\varphi_m = 0, 180^\circ \text{ sowie } \cos \varphi_m = \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + b/3a} \quad (5a)$$

Überwiegt der „strain“-Einfluß gegenüber der nichtlinearen Jahn-Teller-Kopplung ($b > 9a$), so wird ein Minimum bei $\varphi = 180^\circ$

$$[E_\varphi^{\min} = -E_{JT} (1 - a + b)]$$

und ein Sattelpunkt bei $\varphi = 0^\circ$

Abb. 4. Struktur der unteren Potentialfläche eines CuL₆-Polyeders bei Präsenz eines gerichteten Strains in der z-Richtung (Stauchung).

[Die in den Konturdiagrammen angegebenen Energiewerte sind in Einheiten E_{JT} gemessen; $\varrho^* = \varrho + e$ und $\varrho_{Min} = \frac{A}{2C}$ (Gl. (3)); ϱ ist der allein durch den Jahn-Teller-Effekt bedingte radiale Verzerrungsparameter; e beschreibt den vorgegebenen Strain und wurde aus Demonstrationsgründen mit $0,2 \varrho_{Min}$ sehr groß gewählt.]

(a) Konturdiagramm für dominierenden Strain:

$b = 10a$ [Min. bei $\varphi = 180^\circ$, Max. bei $\varphi = 0^\circ$]

(b) Konturdiagramm für $b = 6a$ [Minima bei $\varphi = 150^\circ$ und 210° sowie bei $\varphi = 0^\circ$, Maxima bei $\varphi = 30^\circ$ und 330° sowie bei $\varphi = 180^\circ$]

(c) Energieverlauf $E/E_{JT} = f(\varphi)$ für $\varrho_{Min}^* = 1,2 \varrho_{Min}$ ($b = 10a$: links; $b = 6a$: rechts).

$$[E_{\varphi}^{Max} = -E_{JT}(1 + a - b)]$$

erhalten (Abb. 4a). Der Jahn-Teller-Effekt „rastet in der tetragonalen Stauchung ein“. Ist jedoch z. B. $b = 6a$, so erhält man die in Abb. 4b wiedergegebenen Extremwerte. Die untere Potentialfläche hat zwei gleichberechtigte absolute Minima bei $\varphi = 150^\circ$ und 210° , die durch einen sehr flachen Sattelpunkt bei 180° [Energieschwelle $\delta E \approx 0,2a E_{JT}$] voneinander getrennt sind. Diese beiden Minima entsprechen *o*-rhombisch verzerrten Oktaedern, wie sich aus den Abweichungen von den hypothetischen oktaedrischen Lagen der Liganden in den *x*-, *y*- bzw. *z*-Richtungen in Abhängigkeit vom azimutalen Parameter φ ablesen läßt:

$$\begin{aligned} x &= \varrho/\sqrt{3} \cos(\varphi + 240^\circ) \\ y &= \varrho/\sqrt{3} \cos(\varphi + 120^\circ) \\ z &= \varrho/\sqrt{3} \cos \varphi \end{aligned} \quad (6).$$

Für $b = 0$ schließlich resultiert das Bild dreier gleichberechtigter Minima bei $\varphi = 0^\circ$, 120° und 240° mit dazwischenliegenden Maxima bei $\varphi = 180^\circ$, 300° und 60° [Energieschwelle $\delta E = 2a E_{JT}$] (Abb. 1 b).

Die die untere Potentialfläche beschreibende Eigenfunktion ψ_+ [Gl. (4)] läßt sich in der Form:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= 2 \left\{ \cos\left(\frac{\varphi}{2} + 30^\circ\right) \cdot x^2 + \cos\left(\frac{\varphi}{2} + 150^\circ\right) \cdot y^2 \right. \\ &\quad \left. + \cos\left(\frac{\varphi}{2} + 270^\circ\right) \cdot z^2 \right\} \end{aligned} \quad (4a)$$

gestört antiferrodistortive¹⁴ Ordnung tetragonal geweiteter CuF₆-Oktaeder bestimmt ist. Auffallend ist insbesondere die beträchtliche Abnahme des c/a -Werts mit steigender Cu²⁺-Konzentration.

5. EPR-spektroskopische Ergebnisse

Detaillierte Informationen über die Symmetrie der CuF₆-Polyeder und ihre kooperativen Wechselwirkungen innerhalb des Ba₂ZnF₆-Wirtsgitters lieferte insbesondere die EPR-Spektroskopie.

Tetragonal geweitete CuL₆-Oktaeder führen zu den folgenden, aus Gl. (7) abgeleiteten g -Parametern¹³:

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2,00_2 + 8 u_z - 3 u_{x,y}^2 - 4 u_{x,y} u_z \\ g_{\perp} &= 2,00_2 + 2 u_{x,y} - 4 u_z^2 \end{aligned} \quad (8)$$

(u_i mit den Δ_i -Werten der Abb. 5a).

Eine ferrodistortive¹⁴ Kopplung von CuL₆-Oktaedern, die zu einer tetragonalen Elementarzelle mit $c/a > 1$ führt, ändert die g -Parameter nicht, während eine mit $c/a < 1$ verknüpfte antiferrodistortive¹⁴ Ordnung zu den folgenden gekoppelten g -Werten führen kann (Beiträge 3. Ordnung nicht berücksichtigt)²:

$$\begin{aligned} g_{||c} &= g_{\perp} = 2,00_2 + 2 u_{x,y} \\ g_{\perp c} &= \sqrt{1/2 (g_{||}^2 + g_{\perp}^2)} = 2,00_2 + 4 u_z + u_{x,y} \end{aligned} \quad (9)$$

Im Falle eines Verknüpfungswinkels $2\gamma > 90^\circ$ zwischen den kurzen Abständen benachbarter CuL₆-Polyeder in den Ebenen $\perp c$ wird die Elementarzelle o -rhombisch. Haben überdies die CuF₆-Polyeder selbst eine o -rhombische Komponente, so erhält man (vgl. Abb. 7):

$$\begin{aligned} g_{||a} &= \sqrt{\sin^2 \gamma g_x^2 + \cos^2 \gamma g_y^2} \\ g_{||b} &= \sqrt{\cos^2 \gamma g_x^2 + \sin^2 \gamma g_y^2} \\ g_{||c} &= g_z \end{aligned} \quad (9a)$$

(Mit $g_x(g_y) = g_z = g_{\perp}$, $g_y(g_x) = g_{||}$ für $\varphi = 240^\circ$ (120°) sowie $2\gamma = 90^\circ$ resultiert Gl. (9)).

Die g -Parameter tetragonal gestauchter CuL₆-Oktaeder lauten (Gl. (7))¹³:

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2,00_2 - 3 u_{x,y}^2 \\ g_{\perp} &= 2,00_2 + 6 u_{x,y} - 6 u_{x,y}^2 \end{aligned} \quad (10)$$

(u_i mit den Δ_i -Werten der Abb. 5c).

Die EPR-Spektren der Mischkristalle mit $0 < x \lesssim 0,3$ zeigen das von Gl. (10) geforderte Bild mit einem $g_{||}$ -Wert unterhalb von 2,00 (Abb. 8, Tab. I). Mit $u_{x,y} = 0,064$ lassen sich die experimentellen $g_{||}$ - und $g_{\perp}$ -Werte exakt reproduzieren.

Abb. 7. Verknüpfung der CuF₆-Polyeder in den (001)-Ebenen des Ba₂CuF₆^{11,20} [CuF-Abstände und Verknüpfungswinkel 2γ nach ^{10,12}:

$$\begin{aligned} a_{||c} &= 1,87 \text{ \AA} & \text{bzw. } 1,85 \text{ \AA} \\ a_{\perp c} &= 1,86 \text{ \AA}; 2,32 \text{ \AA} & \text{bzw. } 1,93_5; 2,32_5 \text{ \AA} \\ 2\gamma &= 101^\circ & \text{bzw. } 116^\circ. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu $g_{\perp}$ zeigt das $g_{||}$ -Signal eine deutliche Feinstruktur aus vier Linien sowie zwei schwächeren Satelliten. Eine Interpretation der vier starken Linien als Cu-Hyperfeinstruktur führt zu $A_{||}^{\text{Cu}} = 125 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und ist damit wesentlich größer als sie z.B. für Cu²⁺-dotiertes ZnF₂¹⁵ gefunden wurde. Das Auftreten von sechs äquidistanten Komponenten des $g_{||}$ -Signals läßt sich über eine zusätzliche Superhyperfein-Wechselwirkung des Elektrons im d_z^2 -Grundzustand mit den beiden axialen Fluoridliganden ($I_F = 1$) und der Annahme

Abb. 8. EPR-Spektren (35 GHz) von Mischkristallen Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆.

Tab. I. Bandenlagen (5 K; in cm⁻¹) sowie EPR-Parameter ($x > 0,4$: 130 K; $x \leq 0,3$: 4,2 K) von Mischkristallen Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆.

$x =$	0,05–0,30	0,42 ₅	0,63	0,75	1,0
4 δ_1	~ 6300	~ 7000	(8400)	(8800)	(9800)
$\rightarrow {}^2B_{2g}$	11700	11900	9500	9600	10000
$\rightarrow {}^2E_g$	~ 9200	~ 9400	(11600) 13100	(11800) 13200	(12000) 13300
$g_{ } = g_z$	1,99 ₀	2,02	2,05 ₈ ^a	–	2,05 ₇ ^b
g_1 bzw. $g_{y(x)}$	2,36 ₁	2,35	2,47 ₄ ^a	–	2,45 ₁ ^b
$g_{ }$ bzw. $g_{x(y)}$	2,36 ₁	2,35	2,12 ₃ ^a	–	2,10 ₉ ^b
$k_{ } \simeq k_1$	0,84	0,84	(0,84)	–	(0,84)
$g(a)$	= g_1	= g_1	2,36 ₀ ^d	2,36 ₄	2,36 ₂ ^c
$g(b)$	= $g_{ }$	= $g_{ }$	2,23 ₀ ^d	2,21 ₉	2,20 ₁ ^c
$g(c)$	= $g_{ }$	= $g_{ }$	2,05 ₀ ^d	2,05 ₁	2,05 ₂ ^c
2 γ	(90°)	(90°)	109°	–	116°

^{a, b} Berechnet aus den CuF-Abständen bzw. den angegebenen Bandenlagen (Abb. 7¹²; Kap. 6) mit Hilfe der Gln. (6, 7) und (7a) unter Verwendung von $k = 0,84$ ¹⁹; ^c g-Werte bei RT: 2,35₃; 2,20₄; 2,05₄; ^d g-Werte bei RT: 2,35₁; 2,23₈; 2,05₁.

$A_{||}^{2F} \simeq A_{||}^{Cu}$ deuten. Ein vergleichbarer Wert für $A_{||}^{2F}$ wurde für Cu²⁺ in ZnF₂ beobachtet¹⁵. Die resultierende Intensitätsverteilung von 1:3:4:4:3:1 ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine detaillierte Untersuchung soll an Cu²⁺-dotierten Ba₂ZnF₆-Einkristallen erfolgen.

Die Abnahme des c/a -Verhältnisses der Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆-Mischkristalle mit steigender Cu²⁺-Konzentration schon im Bereich $0 < x \leq 0,3$ (Abb. 6) ist ein deutliches Indiz dafür, daß die Cu²⁺-Ionen sich nicht nur der durch das Wirtsgitter vorgegebenen Stauchung der ZnF₆-Oktaeder anpassen, sondern eine sehr viel stärkere Verzerrung induzieren. Dieses Ergebnis wird ligandenfeldspektroskopisch (vgl. unten) bestätigt, so daß als Folge des Jahn-Teller-Effekts und der vorgegebenen Stauchung der ZnF₆-Oktaeder ein echtes „Einrasten“ in die energetisch vergleichsweise weniger begünstigte tetragonale Stauchung beobachtet wird.

Abb. 9. Abhängigkeit der g-Parameter von Mischkristallen Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆ von der Cu²⁺-Konzentration.

Mit steigender Cu²⁺-Konzentration ($0,3 < x < 0,45$) beobachtet man einen Anstieg von $g_{||}$ auf Werte über 2,00, während g_1 praktisch unverändert bleibt (Abb. 9). Dieser Befund dürfte die Folge einer Delokalisation hinsichtlich des azimutalen Parameters ($\varphi = 180^\circ + 2\alpha$) sein, die zu einem Grundzustand:

$$\psi_+ = d_{z2} \cos \alpha - d_{x2-y2} \sin \alpha \quad (4b)$$

führt. Die entsprechenden g-Werte registrieren einen zeitlich gemittelten Effekt und sind von der Größe ($\alpha < 30^\circ$):

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2,00_2 + 8 \frac{\sin^2 \alpha}{4 \sin^2 \alpha} u_z - 3 u_{x,y}^2 - \\ g_1 &= 2,00_2 + (6 - 4 \frac{\sin^2 \alpha}{6 - 6 \sin^2 \alpha}) u_{x,y} - \end{aligned} \quad (11)$$

Für $\alpha \simeq \pm 26^\circ$ ($\varphi \simeq 128^\circ$ und 232°) liefert die Rechnung mit $u_{x,y} = 0,064$ und $u_z = 0,050$ ¹⁶ $g_{||} = 2,01_5$ sowie $g_1 = 2,34_7$, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen g-Werten der Mischkristalle um $x \simeq 0,4$. Die Ursache für die g-Wert-Verschiebung sehen wir darin, daß mit wachsender Cu²⁺-Konzentration als Folge stärker werdender kooperativer Wechselwirkungen zwischen den CuF₆-Polyedern neben den linearen auch die nichtlinearen Jahn-Teller-Kopplungsterme größer werden. Oberhalb von $x = 0,3$ wird offenbar $b < 9a$ (Gl. 5) und das Minimum bei $\varphi = 180^\circ$ verschwindet. Minima bei $\varphi = 128^\circ$ und 232° lassen sich mit $b = 1,5a$ reproduzieren. Sie sind durch ein flaches Maximum bei 180° voneinander getrennt (vgl. Abb. 4b). Die Energieschwelle ist mit $4/3 a E_{JT}$ offenbar noch klein genug¹⁷, um eine elektronische

Delokalisation unter Beibehaltung der tetragonalen Symmetrie zu ermöglichen.

Im Konzentrationsbereich $0,6 \leq x \leq 1,0$ ist das EPR-Spektrum (Abbn. 8, 9) ausgeprägt *o*-rhombisch mit *g*-Werten, die einer gestört antiferrodistortiven Ordnung tetragonal geweiteter CuF_6 -Oktaeder mit deutlicher *o*-rhombischer Komponente entsprechen¹¹. Die in Abb. 7 gezeigte geometrische Anordnung in der *ab*-Ebene des *o*-rhombischen Gitters ist eine mit Hilfe EPR-spektroskopischer Daten erhaltene Verfeinerung^{11, 20} der röntgenographischen Strukturdaten¹⁰, die zu einem deutlich größeren Verknüpfungswinkel 2γ der CuF_6 -Polyeder in der (001)-Ebene und – in Übereinstimmung mit den Ligandenfelddaten – zu einer ausgeprägten *o*-rhombischen Verzerrungskomponente dieser Polyeder führte. Eine Neutronenbeugungs-Strukturanalyse des Ba_2CuF_6 (Pulveruntersuchung)¹² bestätigte im wesentlichen die CuF-Abstände und den Verknüpfungswinkel der Abb. 7. Die Annäherung der $g(\parallel a)$ - und $g(\parallel b)$ -Parameter mit fallender Cu^{2+} -Konzentration läßt auf eine Abnahme des Verknüpfungswinkels (Gl. (9a), Abb. 9, Tab. I) schließen, da der konstante $g(\parallel c)$ -Wert einen *x*-unabhängigen Winkel φ impliziert. Dieser Winkel φ errechnet sich aus den Abständen (Abb. 7)¹² mit Hilfe der Gl. (6) zu $\varphi \simeq 128^\circ$ bzw. 232° ¹⁷, der radiale Parameter zu $\rho/\sqrt{3} \simeq 0,3$, wenn ein mittlerer CuF-Abstand von $2,03_5$ Å zugrundegelegt wird.

Der signifikante experimentelle Befund ist demnach, daß ein Übergang von gestauchten zu geweiteten CuF_6 -Oktaedern mit *o*-rhombischer Kom-

Abb. 11. EPR-Spektren des Ba_2CuF_6 bei 77 (obere Kurve) und 4,2 K (untere Kurve).

ponente erfolgt ist. Sobald ein kritischer Konzentrationsbereich erreicht ist, verschieben sich als Folge kooperativ-elastischer Effekte die die gemeinsamen Ecken zwischen den CuF_6 -Polyedern bildenden Fluorionen azentrisch und weichen damit in die tetragonale Elongation aus (Abb. 10). Gleichzeitig bewegen sich die Fluorliganden von den Cu-Cu-Verbindungsgeraden fort. Diese Verschiebung entspricht einer Drehung der CuF_6 -Polyeder gegeneinander um die *o*-rhombische *c*-Achse und ermöglicht größere CuF-Abstände in der (001)-Ebene ohne Zunahme des Elementarzellenvolumens (Abb. 7).

Im Zwischengebiet $0,45 < x < 0,6$ scheinen sich die *o*-rhombischen Spektren der gekoppelten CuF_6 -Polyeder des oberen Konzentrationsbereichs mit den tetragonalen Signalen der gestauchten Oktaeder des Bereichs $0,3 < x < 0,45$ zu überlagern (Abb. 9). Vermutlich liegen in regelloser Ordnung Cluster mit Ba_2CuF_6 -Struktur neben gestauchten Cu^{2+} -Polyedern vor – in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Resultaten, die erst oberhalb von $x = 0,6$ eine *o*-rhombische Elementarzelle registrieren (Abb. 6).

Etwa ab $x \approx 0,4$ wird eine signifikante Änderung der EPR-Spektren bei Abkühlung auf 4,2 K beobachtet. Die als Folge magnetischer Wechselwirkungen auftretenden inneren Felder verschieben die drei Komponenten der *o*-rhombischen Signale beträchtlich (Abb. 11). Diese Effekte sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Abb. 10. Modell des Übergangs von tetragonal gestauchten CuF_6 -Oktaedern zu tetragonal elongierten Oktaedern in antiferrodistortiver Ordnung – die (001)-Ebene des Ba_2ZnF_6 - bzw. Ba_2CuF_6 -Gitters. $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_6$, links: $x < 0,45$, rechts: $x \geq 0,6$. (Die Pfeile kennzeichnen die mit steigendem *x* erfolgende Bewegung der F⁻-Punktlagen weg von den Cu^{2+} - Cu^{2+} -Verbindungsgeraden.)

6. Die ligandenfeldspektroskopische Untersuchung

Die Tieftemperaturligandenfeldspektren der Mischkristalle mit $x \geq 0,6$ weisen eine ausgeprägte *o*-rhombische Struktur auf (Abb. 12). Die Aufspaltung des 2E_g -Grundzustands ist mit ca. 9800 cm^{-1} für Ba_2CuF_6 größer als z. B. für KCuF_3 ($\sim 7800\text{ cm}^{-1}$)¹⁸, wo die Differenzen zwischen den langen und kurzen CuF-Abständen der tetragonal geweiteten CuF_6 -Oktaeder mit ca. $0,30\text{ \AA}$ geringer sind als im Ba_2CuF_6 mit etwa $0,45\text{ \AA}$. Bei $x = 0,63$ ist diese Aufspaltung auf etwa 8400 cm^{-1} zurückgegangen, d. h. die Verzerrung der CuF_6 -Polyeder im Gitterverband wurde deutlich reduziert (Tab. I).

Im Konzentrationsbereich $x < 0,45$ ist keine *o*-rhombische Komponente mehr erkennbar. Auffallend ist die schon bei $x = 0,4$ gut aufgelöste Schwingungsfinestruktur insbesondere der mittleren Bande. Erstaunlicherweise ist die Intensität der kurzwelligen Bande, wie im Bereich tetragonal geweiteter Oktaeder ($x \geq 0,6$), größer als die der beiden längerwelligen Banden. Die auf dem Vorliegen tetragonal gestauchter Cu²⁺-Oktaeder basierende Bandenzuordnung (Abb. 12) ist jedoch konsi-

stent mit den EPR-spektroskopischen Ergebnissen (vgl. auch Diskussion: 1.).

In den Ligandenfeldspektren des Zwischenbereiches $0,45 < x < 0,6$ ist die *o*-rhombische Komponente noch deutlich ausgeprägt. Die Auflösung reicht jedoch nicht aus, um das EPR-spektroskopische Argument nebeneinander vorliegender geweiteter und gestauchter Oktaeder bestätigen zu können.

Die Übergänge ${}^2A_g({}^2B_{1g}) \rightarrow {}^2A_g({}^2A_{1g})$ sowie $\rightarrow {}^2B_{2g}({}^2E_g)$ in den Spektren der Mischkristalle mit $x > 0,45$ (Abb. 12) sind selbst bei 5 K nur als Schultern erkennbar und daher in ihrer Lage durch Bandenüberlagerungseffekte mitbestimmt. Die entsprechenden Energieangaben sind unsicher und in Tab. I in Klammern gesetzt.

Modellrechnungen im Angular-Overlap-Modell ermöglichen eine recht genaue Abschätzung der CuF-Abstände in den $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_6$ -Mischkristallen aus den energetischen Bandenlagen im Ligandenfeldspektrum¹⁸. So errechnen sich für die gestauchten CuF-Oktaeder im Bereich $x \leq 0,3$: $1,90\text{ \AA}$ ($2\times$) und $2,14\text{ \AA}$ ($4\times$) sowie für die geweiteten Oktaeder mit *o*-rhombischer Komponente bei $x = 0,63$: $1,87\text{ \AA}$ ($2\times$); $1,93\text{ \AA}$ ($2\times$) und $2,27\text{ \AA}$ ($2\times$)¹⁸.

Die Abstände im CuF_6 -Polyeder des Mischkristalls mit $x = 0,63$ entsprechen nach Gl. (6) $\varphi \simeq 128^\circ$ bzw. 232° und $\varrho/\sqrt{3} \simeq 0,23$ ¹⁷ (mittlerer CuF-Abstand $2,025\text{ \AA}$). Mit den Bandenlagen der Tab. I und $k_{||} \simeq k_{\perp} = 0,84$ ¹⁹ liefert Gl. (7) die experimentell nicht zugänglichen g-Faktoren der Einzelpolyeder (Tab. I). Die kooperativen g-Werte lassen sich über Gl. (9a) befriedigend mit $2\gamma = 109^\circ$ reproduzieren.

7. Zusammenfassung und Diskussion

Die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen und ergänzen:

1. Im Konzentrationsbereich $x \leq 0,3$ werden tetragonal gestauchte Koordinationsoktaeder beobachtet. Die CuF-Abstände konnten auf der Basis von aus den Ligandenfeldspektren errechneten AOM-Parametern zu $1,90\text{ \AA}$ ($2\times$) und $2,14\text{ \AA}$ ($4\times$) abgeschätzt werden¹⁸.

Aus den EPR-Daten ließ sich $u_{x,y} = 0,064$ entnehmen (Gl. (10)). Über Gl. (7a) und unter Verwendung von $\Delta_{x,y}({}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g) \simeq 9200\text{ cm}^{-1}$ (Tab. I) erhält man daraus den Kovalenzfaktor $k_{x,y} = k_{\perp} = 0,84$. Dieser Wert ist charakteristisch für Cu²⁺-Fluoride¹⁹ und bestätigt damit die in Abb. 12 und Tab. I getroffene Zuordnung der Ligandenfeldbanden.

2. Bei Cu²⁺-Konzentrationen $0,3 < x < 0,45$ wer-

Abb. 12. Ligandenfeldspektren von Mischkristallpulvern $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_6$ (mit Bandenzuordnung); ——— 298 K, ——— 5 K.

den nach wie vor tetragonal gestauchte CuF₆-Oktaeder gefunden, doch sind dem d_{z²}-Grundzustand merkbare Anteile der d_{x²-y²}-Funktion beigemischt. Das durch die Wirtsgitterstruktur vorgegebene Minimum in der unteren Potentialfläche des mexikanischen Huts bei $\varphi = 180^\circ$ (Abb. 4a) ist verschwunden. Stattdessen haben sich zwei symmetrisch zu einem flachen Maximum bei $\varphi = 180^\circ$ liegende Minima (Abb. 4b) ausgebildet. Diese Struktur der Potentialfläche (Abb. 4c) macht die beträchtliche Delokalisation des Grundzustands verständlich.

3. Bei hohen Cu²⁺-Konzentrationen ($x \geq 0,6$) führen elastische Wechselwirkungen zwischen den Cu²⁺-Polyedern im Gitterverband zu einem Wechsel von der gestauchten zu einer tetragonal geweiteten Koordination (Abb. 10). Die entsprechende kooperative Ordnung ist gestört antiferrodistortiv (Abb. 7). Die CuF-Abstände im Ba₂CuF₆¹² (Abb. 7) entsprechen einer azimutalen Koordinate $\varphi = 128^\circ$ (232°) (Gl. (6)) im mexikanischen Hut. Mit einem Kovalenzfaktor $k_y \simeq k_x \simeq k_z = 0,84$ ¹⁹ und den experimentellen Bandenlagen (Tab. I) errechnet man mit Hilfe der Gl. (7) die g-Parameter der CuF₆-Einzelpolyeder zu: $g_y(g_x) = 2,45_1$; $g_x(g_y) = 2,10_9$; $g_z = 2,05_7$. Die Gl. (9a) gestattet unter Verwendung des mit der Neutronenbeugung gefundenen Verknüpfungswinkels $2\gamma = 116^\circ$ ^{12,20} die Berechnung der kooperativen g-Werte: $g(\parallel c) = 2,05_7$; $g(\parallel a) = 2,21_0$; $g(\parallel b) = 2,36_0$. Sie stimmen gut mit den gefundenen Parametern (Tab. I) überein.

Eine Erniedrigung der Cu²⁺-Konzentration verringert das Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung der CuF₆-Oktaeder deutlich, ändert jedoch den $g(\parallel c)$ -Parameter und damit den azimutalen Parameter φ nicht. Der Verknüpfungswinkel 2γ hingegen sinkt sukzessive auf 109° ($x = 0,63$) ab. Dieser geometrische Effekt ist erwartet, da die reduzierte Verzerrung der CuF₆-Einzelpolyeder die Abweichung der Fluorlagen von Cu-Cu-Verbindungslinien (Abb. 7) verringert.

Über d⁹-konfigurierte Kationen in tetragonal gestauchter Umgebung ist bisher nur in sehr wenigen Beispielen berichtet worden. So erhielten HAYES und WILKENS²¹ in Nickel-dotierten LiF-Einkristallen bei Elektronenbestrahlung u. a. Ni²⁺-Zentren mit einem g_z -Wert unter 2,00. Allerdings ist eine deutlich o-rhombische Komponente präsent ($g_z = 1,99_6$; $g_y = 2,50_7$; $g_x = 2,60_4$). In Übereinstimmung mit einem i. w. d_{z²}-Grundzustand wird lediglich eine Hyperfeinwechselwirkung mit zwei Liganden be-

obachtet. Ähnliche Resultate erhalten die Autoren für Ni²⁺ in NaF. Andere Autoren^{22, 23} beobachteten für Cu²⁺-dotiertes NH₄Cl tetragonal gestauchte Cu²⁺-Polyeder, doch lassen die experimentellen $g_{\parallel}$ -Werte über 2,00 auf eine merkliche Beimischung von d_{x²-y²} zum Grundzustand schließen.

Interessant sind die von SWALEN *et al.* berichteten EPR-Ergebnisse über Cu²⁺-Ionen auf der Zn²⁺-Position des im Rutiltyp kristallisierenden ZnF₂¹⁵. Cu²⁺ paßt sich der vorgegebenen Stauchung des Zn²⁺-Platzes (2,01₅ Å (2×); 2,04₅ Å (4×)) offenbar nicht voll an, der g-Tensor ist ausgeprägt o-rhombisch ($g_z = 2,06_1$; $g_y = 2,42_8$; $g_x = 2,35_4$). Die von uns erhaltenen Resultate bezüglich der Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆-Mischkristalle lassen vermuten, daß die durch das Wirtsgitter vorgegebene Stauchung der Oktaeder zu geringfügig ist, um Cu²⁺-Ionen in dieser Koordination zu stabilisieren ($b < 9a$). Der Kompromiß zwischen der vorgegebenen Stauchung und den nichtlinearen Jahn-Teller-Termen, die eine tetragonale Weitung induzieren, ist die Ausbildung zweier symmetrisch zu $\varphi = 180^\circ$ liegenden Minima mit o-rhombischer Symmetrie (vgl. Abb. 4b, c). Wie schon die deutlich unterschiedlichen g_x - und g_y -Werte erkennen lassen, ist die φ -Differenz zwischen diesen beiden Minima recht groß. Die separierende Energieschwelle ist vermutlich so beträchtlich, daß eine Delokalisation und damit eine Ausmittlung zu einem tetragonalen g-Tensor – wie für die Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆-Mischkristalle im Konzentrationsbereich $0,3 < x < 0,45$ sowie für Fluoridverbindungen K₂Zn_{1-x}Cu_xF₄ mit $x \leq 0,25$ ²⁴ beobachtet – nicht mehr möglich ist.

Ausgeprägt o-rhombische g-Tensoren mit einem g_z -Wert nahe 2,00 werden auch für Cu²⁺-dotierte Mg(Zn,Cd)WO₄-Einkristalle beobachtet²⁵. Das Wirtsgitter gibt hier in der Position der zweitwertigen Kationen Mg²⁺, Zn²⁺ oder Cd²⁺ verzerrte Sauerstoffpolyeder mit drei MO-Abstandspaaren vor, deren dominante Symmetriekomponente jedoch wieder eine tetragonale Stauchung ist.

Nach allem stellen Ba₂Zn_{1-x}Cu_xF₆-Mischkristalle im Konzentrationsbereich $0,3 \geq x > 0$ die ersten Beispiele von Cu²⁺-Ionen in einer tetragonal gestauchten Koordination aus gleichen Liganden dar, in denen ein reiner d_{z²}-Grundzustand vorliegt. Die hohen Cu²⁺-Konzentrationen lassen überdies im Gegensatz zu dotierten Verbindungen die eindeutige Festlegung des Cu²⁺-Platzes im Gitter zu.

- ¹ C. FRIEBEL u. D. REINEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 193 [1974].
 - ² D. REINEN, Solid State Commun., im Druck.
 - ³ Vgl. z.B. R. ENGLMAN, „The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals“, Wiley-Interscience, New York 1972.
 - ⁴ J. GREFFER u. D. REINEN, Z. Naturforsch. **28a**, 464 [1973].
 - ⁵ H. G. v. SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem. **353**, 13 [1967].
 - ⁶ A. LULÉ u. O. SCHMITZ-DU MONT, Mh. Chem. **104**, 1632 [1973].
 - ⁷ Vgl. J. S. GRIFFITH, „The Theory of Transition-Metal-Ions“, S. 300, Cambridge Univ. Press, Oxford 1961.
 - ⁸ Die lediglich berücksichtigten Kopplungsterme dritter Ordnung reichen zur Beschreibung aus. Anharmonizitäten in der potentiellen Energie der E_g-Schwingung oder Kopplungsterme zweiter bzw. höherer als dritter Ordnung ändern die Symmetrie des Problems nicht, sondern haben nur numerischen Einfluß.
 - ⁹ C. FRIEBEL u. D. REINEN, Z. Naturforsch. **24a**, 1518 [1969].
 - ¹⁰ H. G. v. SCHNERING, Z. Anorg. Allg. Chem. **400**, 201 [1973].
 - ¹¹ C. FRIEBEL, Z. Naturforsch. **29b**, 634 [1974].
 - ¹² D. REINEN u. H. WEITZEL, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 - ¹³ B. BLEANEY, K. D. BOWERS u. M. H. L. PRYCE, Proceed. Royal Soc. **A 281**, 340.
 - ¹⁴ Eine ferrodistorptive Ordnung tetragonal elongierter CuL₆-Oktaeder ist durch die Ausrichtung aller langen Abstände in eine gemeinsame kristallographische Vorzugsrichtung definiert, so daß eine tetragonale Elementarzelle mit $c/a > 1$ resultiert. Unter einer antiferrodistorptiven Ordnung soll eine elastische Kopplung verstanden sein, die zu einer tetragonalen Zelle mit $c/a < 1$ führt: Während in der Ebene $\perp c$ jeweils kurze und lange CuL-Abstände alternieren, ist c ausschließlich durch kurze Abstände bestimmt.
- Ist der Winkel 2γ zwischen den kurzen Achsen benachbarter CuL₆-Polyeder in der Ebene $\perp c$ größer als 90° , so ist die antiferrodistorptive Ordnung „gestört“ (vgl. Abb. 7).
- ¹⁵ J. D. SWALEN, B. JOHNSON u. H. M. GLADNEY, J. Chem. Phys. **52**, 4078 [1970].
 - ¹⁶ $u_{xy} = 0,064$ entspricht dem für $x = 0,3$ gefundenen EPR-spektroskopischen Wert; $u_z = 0,050$ errechnet sich aus diesem Wert unter der Voraussetzung $k_{\perp} \simeq k_{\parallel}$ ¹⁹ und mit den Bandenlagen in Tab. I:

$$u_z = u_{xy} \frac{\Delta_{xy}}{\Delta_z}.$$
 - ¹⁷ Für Cu²⁺-Nitrokomplexe wurde $2aE_{JT}$ zu ca. 500 cm⁻¹ bestimmt⁴. Dieser Wert dürfte für die Ba₂Zn_{1-x}F₆-Mischkristalle eine obere Grenze sein. Die Schwelle $4/3aE_{JT} < 300$ cm⁻¹ ist etwa der Energiewert, bei dem eine Lokalisation der Cu²⁺-Ionen in den Minima bei $\varphi \approx 128^\circ$ bzw. 232° erfolgt und der dementsprechend mit der Energie der Nullpunktsschwingung des Systems vergleichbar sein sollte.
 - ¹⁸ D. REINEN u. V. PROPACH, unveröffentl. Resultate.
 - ¹⁹ Die in¹ aufgelisteten Kovalenzfaktoren $k_{\parallel} \simeq k_{\perp} = 0,81 \pm 0,02$ wurden aus experimentellen g-Parametern ohne Berücksichtigung von Störgliedern dritter Ordnung berechnet. Die entsprechende Korrektur führt zu $k_{\parallel} \simeq k_{\perp} = 0,84 \pm 0,02$.
 - ²⁰ Der auf EPR-Daten basierende Verknüpfungswinkel von $2\gamma = 119^\circ$ ¹¹ wurde ohne die Berücksichtigung von Beiträgen dritter Ordnung zu den g-Faktoren berechnet. Schließt man diese zusätzlichen Glieder ein, so resultiert $2\gamma = 116,5^\circ$ – in völliger Übereinstimmung mit dem Neutronenbeugungswert.
 - ²¹ W. HAYES u. J. WILKENS, Proc. Roy. Soc. **A 281**, 340 [1963].
 - ²² J. R. PILBROW u. J. M. SPÄTH, Phys. Stat. Sol. **20**, 225 [1967].
 - ²³ M. M. ZARIPOV u. G. K. CHIRKIN, Soviet Physics – Solid State **7**, 2391 [1966].
 - ²⁴ D. REINEN u. S. KRAUSE, unveröffentl. Resultate.
 - ²⁵ Z. ŠROUBEK u. K. ŽĎÁNSKÝ, J. Chem. Phys. **44**, 3078 [1966].