

六卤化金属化合物晶体晶格非稳定性 量子化学计算

张家明 陆 卫 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(1994年9月13日收到)

将量子化学计算方法扩展应用于描述六卤化金属化合物的晶格非稳定性和不稳定方式的一些特点, 得到一些有趣的结果, 并与喇曼和布里渊散射的实验结果相比较。

PACC: 6150E; 6470K

1 引 言

在关于六卤化金属化合物晶体晶格动力学和结构相变的系列研究中, 我们曾用喇曼和布里渊光散射的方法观测到一些典型的含铵和不含铵离子团晶体的结构相变过程, 并结合结构相变的群论, 分析判断了它们的相变属性、畸变方向和低温相结构类型^[1,2]。我们明显地看出, 不同的晶体具有极不相同的相变行为或不稳定行为。在 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 这三种结构完全类似的含铵离子团晶体中, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 从室温直到液氮温度仍表现为稳定的结构状态; $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 呈现两次结构相变过程, 在 150K 处, 发生 $O_h^h \rightarrow C_{3v}^h$ 的二级相变, 是按 Γ 点 Γ^{++} 对称性畸变的铁电畸变相变, 对应于八面体离子团绕四度轴转动的畸变, 在 110K 处发生一次关于 NH_4^+ 团取向的有序—无序相变; $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 有一次相变过程, 发生在 82K, 同是按 Γ 点 Γ^{++} 对称性畸变的铁电畸变相变, 然而 $O_h^h \rightarrow C_{3v}^h$ 的二级相变, 对应于八面体离子团绕三度轴转动的畸变。除此以外, 含铵离子团晶体的结构非稳定性质的突出特点还表现在氘化 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 晶体的独特的同位素效应等^[2,3]。

用量子化学方法研究晶体的问题, 只在描述基团效应明显的非线性光学材料的二阶极化率张量、带宽等一些问题时有人做过工作^[4]。但是, 鉴于半经验分子轨道量子化学方法在描述分子众多物理、化学性质方面的成功^[5], 同时考虑到六卤化金属化合物晶体这类分子晶体结构非稳定性因素的局域化特性^[6], 以及其中明显的基团效应^[6,7], 似乎可以尝试将量子化学计算方法应用于描写其结构非稳定性。

本文试图从系统总能量的理论计算入手, 根据平衡状态下系统总能量最低的原则, 给出这类晶体结构非稳定性和不稳定方式的一些半定量计算。当然, 由于所使用的计算方法(半经验分子轨道量子化学方法)的限制, 本文不可能给出所有这些结构相变机理问题的答案。然而我们把计算的着眼点放在晶体不稳定方向随晶体结构的变化趋势上, 计算

还是给出了关于这些问题的一些很有意思的结果。

2 计算方法与结果

文献[5,8]给出了所使用的半经验的全略(CNDO)和间略微分重叠(INDO)计算的理论框架。事实上在计算过程中我们发现 INDO 计算和 CNDO 计算在我们要解决的一些问题中,得到的结果差别很小。我们主要用占计算机时较少的 CNDO 方法进行计算。

1. 基团的选取。考虑到即使是用参数化半经验分子轨道方法,这种量子化学计算的计算量仍然很大,且由于实际的计算机内存容量的限制,不可能选取足够多的原子,以便最接近晶体的真实情况。在计算基团的选取中,为了尽可能保证边界效应最小,在考虑 NH_4^+ 团问题时,把 NH_4^+ 团放在原点;反之则把 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团放在原点。以 NH_4^+ 团, $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团以及 A 原子为单位,从原点一直推到最近邻、次近邻、再次近邻……一般是把原子总数控制在 200 以内,保证计算时足以将研究对象包裹在这样大的基团中而免受边界效应的影响,同时我们的 VAX-4200 计算机又能允许。

2. 第一、二、三周期元素的参数化是大家都能接受的,第四、五周期元素的参数化虽然有报道^[9],但计算结果仅有一定的针对性,不能令人满意。因而将这些元素参数化,且扩充我们的计算工作,是我们下一步的打算。

3. 原子轨道采用 Slater 型,对于 H 原子,考虑价轨道为 1s 轨道,Na 为 3s, 3p, 3d 轨道,其它为 s, p 轨道。

由于 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 八面体离子团尺度不能由对称性确定,对于 A_2MX_6 晶体,结构参数为晶格常数 a 和 $M-X$ 键长(以 $u = \text{键长}/a$ 表示)。而对于 $(\text{NH}_4)_2\text{MX}_6$, 结构参数还有 $N-H$ 键长。根据系统总能量最低的原则,调节这些参数得到的平衡状态的一组结构参数如表 1 所示。其中我们能计算的并真实存在的含 NH_4^+ 团的晶体是 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 其他一些结构则是为了下述需要而假设存在的晶体。考虑到我们所关心的主要问题在于其结构性质随结构参数的变化趋势,尽管计算得到的几何构型与实验结果有一定的差异,我们仍认为计算方法具有一定的可靠性。

表 1 一些 A_2MX_6 晶体的平衡几何构型

晶体 或分子团	计算 原胞尺度	$a/\text{\AA}$		$N-H$ 键长/ $\text{\AA}$		$M-X$ 键长/ $\text{\AA}$		u	
		计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$(\text{NH}_4)_2(\text{SiF}_6)_n$	9.331	8.395	1.0783	0.985	2.029	1.721	0.2175	0.205
$(\text{NH}_4)_2\text{SiCl}_6$	$(\text{NH}_4)_2(\text{SiCl}_6)_n$	9.959		1.0845		2.386		0.2396	
$(\text{NH}_4)_2\text{SF}_6$	$(\text{NH}_4)_2(\text{SF}_6)_n$	9.212		1.0773		2.101		0.2281	
Na_2SiF_6	$\text{Na}_{2n}(\text{SiF}_6)_n$	7.101				1.640		0.2310	
SiF_6	SiF_6					2.213	2.38		
SF_6	SF_6					1.761	2.20		
SiCl_6	SiCl_6					2.313			
SCl_6	SCl_6					1.951			

$(\text{NH}_4)_2\text{MX}_6$ 晶体中 NH_4^+ 团在面心立方结构中的平衡取向问题很难判断,实际上文

献中经常给出一些混乱的结果。一般认为有两种可能取向,一种是N—H键沿 $\langle 111 \rangle$ 轴H原子指向 $[MX_6]^{2-}$ 团,另一种则是N—H键沿 $\langle 111 \rangle$ 轴H原子背向 $[MX_6]^{2-}$ 团。Armstrong等人最近用拟合中子衍射数据的方法,揭示了 $(NH_4)_2TeCl_6$ 中 NH_4^+ 团的取向是上述第二种情况^[10]。原则上 NH_4^+ 团的取向是上述平衡几何构型中的一个指标。图1(a), (b)分别是对 $(NH_4)_2SiF_6$ 和 $(NH_4)_2SiCl_6$ 计算得到的总能量-转角关系曲线。计算中使用表1中的“最佳结构参数”,并令 NH_4^+ 团绕 $\langle 001 \rangle$ 轴转动。很容易看出,对于 $(NH_4)_2SiF_6$,转角为零时能量最低,对应于N—H键沿 $\langle 111 \rangle$ 轴,且H原子指向 $[SiF_6]^{2-}$ 团的取向,而 $(NH_4)_2SiCl_6$ 中则是 $\phi = 90^\circ$ 时能量最低,对应于N—H键沿 $\langle 111 \rangle$ 轴,且H原子背向 $[SiF_6]^{2-}$ 团的取向。事实上 $(NH_4)_2SiF_6$ 确实是在我们计算的取向上是稳定的,而 $(NH_4)_2SnCl_6$, $(NH_4)_2TeCl_6$ 等一些 a, u 值较大的晶体则是与 $(NH_4)_2SiF_6$ 中相反的取向,一些关于 NH_4^+ 团重取向势垒的复杂的量子力学计算,也得出同样的结果。我们似可认为,在结构参数比较小的晶体如 $(NH_4)_2SiF_6$ 中, N—H $\cdots$ X键很强, H原子被束缚于同一 $[SiF_6]^{2-}$ 团中的三个离子形成的势阱中;而当 a 和 u 增大后, N—H $\cdots$ X键减弱, H原子更倾向于处于三个不同 $[MX_6]^{2-}$ 团中的相对于 $\langle 111 \rangle$ 轴的三个等价X离子形成的势阱中,呈现 $(NH_4)_2SiF_6$ 中的反取向行为。

图1中两种取向的能量差,即是 NH_4^+ 团的重取向势垒高度,获得的几个结构尺寸下的势垒高度值列于表2中。表2同时列出 $(NH_4)_2SiF_6$ 的重取向激活能。虽然我们并没有期望我们的计算能给出一个精确的数值,但其数量级是对的。关于势垒高度的计算结果中有意义的是其随晶格尺寸变化的趋势。由表2可以看出,当F由Cl取代时,势垒高度 V 值明显下降,这与 $(NH_4)_2SnCl_6 \rightarrow (NH_4)_2SnBr_6$ 的趋势是符合的,而当人为地减小 $(NH_4)_2SiF_6$ 中结构参数 a 时,计算结果得出更大的 V 值。与此趋势相反,当增大 a 值到一定程度,铵离子团的取向发生改变,同时随 a 的增大, V 值增高,这与 $(NH_4)_2MCl_6$ 系列的情况非常符合。

表2 几组结构尺寸下计算的 NH_4^+ 团重取向势垒高度和激活能测量值

计算元胞	$a/\text{\AA}$	u	N—H键长/ $\text{\AA}$	取向*	V/eV	激活能/eV
$(NH_4)_2(SiF_6)_4$	9.33	0.2175	1.0783	+1	0.141	0.087 ^[12]
	8.33	0.2250	1.0783	+1	0.174	
	10.33	0.1980	1.0783	-1	0.077	
	10.83	0.2082	1.0783	-1	0.093	
$(NH_4)_2(SiCl_6)_4$	9.96	0.23964	1.0845	-1	0.084	

* 取向由计算得到: +1= $(NH_4)_2SiF_6$ 中 NH_4^+ 团的真实取向;-1=反取向。

考虑到量子化学计算是以绝热近似为基础,它不考虑原子核的振动,所以得到的结果是系统温度极限下的行为和特征。我们认为这会给出系统的结构特性,如结构非稳定性方面的一些信息。

图2是我们计算的 $(NH_4)_2SiF_6$ 晶体在表1中“最佳结构参数”下, $[SiF_6]^{2-}$ 团分别绕 $\langle 001 \rangle$ 轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转时的总能量变化曲线。可以清楚地看到,对于 $[SiF_6]^{2-}$ 团绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转,总能量在 32° 处有一个能量极小,而对于绕 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转,在 $\phi = 38^\circ$ 处有一个能量极小。这说明这种结构的晶体确实具有结构非稳定性。从其能量谷值看,绕 $\langle 111 \rangle$ 轴

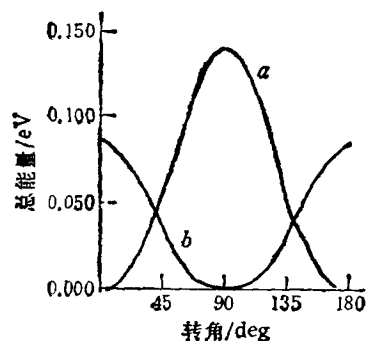


图1 对 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (曲线 *a*) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiCl}_6$ (曲线 *b*) 令 NH_4^+ 围绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转对应的构型所计算的系统总能量 (相对值)-转角关系曲线

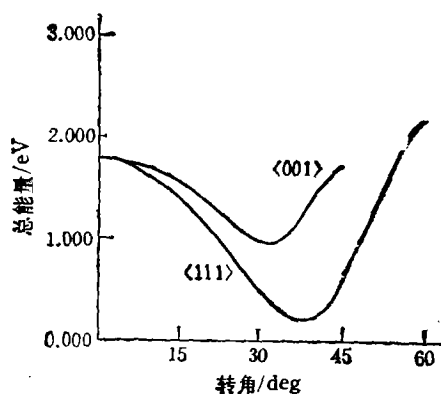


图2 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 晶体在表1中“最佳结构参数”下, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 团分别绕 $\langle 001 \rangle$ 轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转时计算的总能量变化曲线

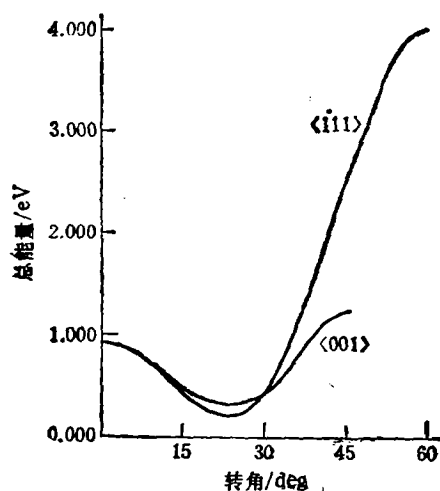


图3 $(\text{NH}_4)_2\text{SiCl}_6$ 晶体在表1中“最佳结构参数”下, $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ 团分别绕 $\langle 001 \rangle$ 轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转时计算的总能量变化曲线

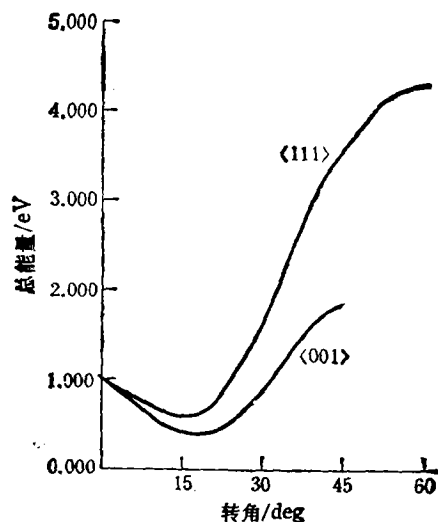


图4 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 晶体在表2中第三组结构参数下, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 团分别绕 $\langle 001 \rangle$ 轴和 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转时计算的总能量变化曲线

的旋转具有能量更低的状态,因而 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 晶体中,更易于发生 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 团绕 $\langle 111 \rangle$ 轴的旋转畸变,这与其实验结果是符合的。

显然我们不能期望计算能给出晶格确切的畸变量。计算结果给出的能量最低处的转角与实际发生的旋转角度^[11](如 K_2ReCl_6 中约 8°)相比是太大了一些。但计算仍给出这种结构的非稳定类型和畸变方向。

图3是 $(\text{NH}_4)_2\text{SiCl}_6$ 的计算结果。很明显在这种虚拟的晶体中,也存在着结构的非稳定性,且从能量谷值的高低可以看出,这种具有一定高重取向激活能,但铵离子团呈现 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中反取向的 $(\text{NH}_4)_2\text{MX}_6$ 晶体的结构畸变方向也是其 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团绕三度轴转动一角度。这一结论与我们的 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 的实验结果相符合。

当人为地改变结构参数,如增大 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的结构参数,以模拟铵离子团具有反取向,且重取向激活能较低时的情况,这时的畸变方向更可能取绕四度轴转动一角度(见图4)。图4是 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 在表2中第三组结构参数下计算的结果。这与另一类结构相变类型,如 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 的实验结果相对应。

3 讨 论

对于不含铵离子团类晶体的结构稳定性和非稳定性,虽然还无法给出一个清楚的物理图象,但已经有了一个经验性的概念。目前这一类型晶体的实验数据表明,随着阴离子尺寸和中心阳离子尺寸的扩大,晶体的结构趋向更不稳定的状态,表现为测量到的相变温度的升高。碱金属离子尺寸的效应似给出相反的结果。亦即随着碱金属离子尺寸的增加,相应的相变温度降低,或直到实验测量温度极限仍保持其稳定结构。含 NH_4^+ 团的 $(\text{NH}_4)_2MX_6$ 类晶体中的情况比这复杂得多。其中 NH_4^+ 团的运动以及铵离子团与晶格的相互作用起着决定性作用。

NH_4^+ 团在晶体中的重取向运动在高温时可看作经典无规运动,由重取向激活能 E_a 表征;在低温下,其受碍分子运动必须用量子力学处理,此时通常引入一个隧穿频率。晶体中铵离子团的运动问题又是一个不简单的主题,人们已经就此做过许多实验和理论计算^[12,13]。如我们所料,对于面心立方结构的 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$, Br 与 NH_4^+ 团间相互作用由于间距较大而很小。其激活能数值比 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 的低,如表3所示。然而对于 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 系列,表3和表2的计算数值表明,情况与此相反,中心原子尺寸越大,激活能越高。同时,人们只能在两种激活能高的样品 Pb 和 Te 盐中观察到结构相变行为,也是出人意料的^[13,15]。

表3 一些 $(\text{NH}_4)_2MX_6$ 晶体的面心立方相的晶格常数 a , 结构参数 u 和 NH_4^+ 团重取向激活能 E_a ^[12,14]

晶 体	$a/\text{\AA}$	u	E_a/eV
$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$	9.84	0.2337	0.0265
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	9.858	0.240	0.0295
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	10.040	0.241	0.052
$(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6^*$	10.135	0.245	1.061
$(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6^*$	10.200	0.248	0.069
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	8.395	0.205	0.087
$(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6^*$	10.590	0.245	0.0113

* 至少有一次相变过程。

取向激活能实际对应着晶格势场导致的 NH_4^+ 团转动运动的势垒。一般认为从 $M = \text{Pb} \rightarrow \text{Te}$, 随晶格尺寸的增大, 这一势垒应朝着降低的方向演变。这里的反常行为一定同 NH_4^+ 团与晶格的相互作用特性有关。Schlemper 等人曾用中子非弹性散射方法发现^[16], 并由后来的磁共振方法证实^[17], 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 中存在这样一种机制: H 原子与相邻的三个 F 离子形成三叉型 H 键, 它是 H 原子在与 $\langle 111 \rangle$ 轴垂直的平面内, 提供三个各偏向其中一个 F 离子的等价浅势阱。高温时, 原子可以无规地处于这三个势阱内。但两个

H原子位置的交换-重取向,则需要很高的激活能。

上述 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 系列的反常行为,强烈地显示在我们的样品中,也可能存在这种H键作用机制。如果是这样,则在晶格尺寸不足以大到破坏这种三叉型H键形成的程度时,随着晶格尺寸增大,H原子的有效自由空间增大,增大了H原子陷入这三个浅势阱的可能性;相反,减低了两个H原子位置交换的可能,表现为 NH_4^+ 团重取向激活能增高。同时由于这种H原子定域化程度增加到足够程度,必然会导致 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团的不稳定性增加,有利于结构相变的发生。后一种情况在卤化铵盐,如 NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I 中是公认的^[10]。由这一机制出发,似乎还可以推测,由于 NH_4^+ 团绕 $\langle 111 \rangle$ 方向旋转的势垒是最低的(见上述计算), $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 发生相变时, $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 团更可能作绕 $\langle 111 \rangle$ 轴转动的畸变,这与我们 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 的实验结果相符。 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 的相变完全是另一种机制,此时由于 Br^- 具有较大的尺寸,使H与Br距离足够远,上述的三叉型H键未能生成。这时的 $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ 团感受到的 NH_4 团的作用就像 K^+ , Rb^+ 一样,因而 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 的结构畸变不一定对应 $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ 团绕 $\langle 111 \rangle$ 轴的转动,事实上是绕 $\langle 001 \rangle$ 轴的转动。

对于 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 等,它们的激活能既没有像 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 那样高,以便形成三叉型H键,也没有像 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 那样低,以便感受不到 NH_4^+ 团的作用,因而呈现出稳定的结构。为证实这一想法是否正确,也许可以从改变 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 的结构参数出发来考虑,比如说可以施加压力以改变结构参数,使其激活能改变,从而总能够引起 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 类型或 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 类型的结构相变。并且通过这项计算,可以看出压力下 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 中, NH_4^+ 团取向激活能减小,从而这种三叉型H键作用更加减弱,导致发生 $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 类型的结构相变。

如果 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 中确实也存在这种三叉型H键机制,则 $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ 相变的明显的同位素效应就不难讨论。 ND_4^+ 团在晶格中即使重取向激活能与 NH_4^+ 团的一样(实验测量结果是 ND_4^+ 团中更高些^[11]),由于质量因素, ND_4^+ 团的隧穿频率也一定比 NH_4^+ 团的低,也就是说D原子比H原子更易定域在上述三个浅势阱中。在一定低温下,D原子不仅仅是随机地局域在这三个势阱中,而且会局域于具体某一个小势阱中,这时将会在更低温度下再发生一次或几次这种类型的有序-无序相变或结构相变。

4 结 论

用量子化学计算直接模拟出了含铵离子团六卤化金属化合物晶体的晶格非稳定性和畸变方向。发现晶体的结构非稳定性随晶体的结构参数变化而不同。在对 $(\text{NH}_4)_2\text{MX}_6$ 类晶体的铵离子团重取向的势垒计算中,发现势垒是结构参数敏感的物理量。同时发现含 NH_4^+ 团晶体的结构非稳定性含有两种不同趋向的机制。当结构参数较大时, NH_4^+ 团对于晶格的作用微弱, NH_4^+ 团重取向势能很低,这时会像 $A_2\text{MX}_6$ 类晶体一样,择优发生 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团绕四度轴转动的晶格畸变而形成四方晶体。当结构参数较小, NH_4^+ 团与晶格有强烈的相互作用,表现为三叉型H键模型所表示的作用,在此范围内,结构参数越大,则重取向势垒越高,有利于发生 $[\text{MX}_6]^{2-}$ 团绕三度轴转动的畸变而形成三角晶体。对于重取向激活能介于两者之间的晶体,则表现为稳定性结构。

- [1] Zhang Jia-ming *et al*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, to be published.
- [2] 张家明, 博士论文, 中国科学院上海技术物理研究所, 1993 年.
- [3] C. Dimitropoulos, J. Pelzl, F. Borsa, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 3914.
- [4] 陈创天, *Inorganic Nonlinear Optical Materials*, 攀登计划无机非线性材料研讨班, 合肥, 1993 年 2 月.
- [5] 王志中, 李向东, 半经验分子轨道理论与实践 (科学出版社, 北京, 1981 年).
- [6] J. M. Zhang, S. C. Shen, T. Zhou, Y. B. Xie, Y. C. Xu and J. Pelzl, *Vib. Spectro.*, **3** (1992), 299.
- [7] J. M. Zhang, X. C. Shen, T. Zhou, Y. B. Xie, Y. C. Xu, J. Shen, P. Z. Zhou and J. Pelzl, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2** (1993), 206.
- [8] J. A. 波普尔, D. L. 贝弗里奇, 分子轨道近似方法理论 (科学出版社, 北京, 1976 年).
- [9] C. Hojer and S. Meza, *Acta Chem. Sca.*, **26** (1972), 21.
- [10] R. L. Armstrong, P. Dufort and B. M. Powell, *Can. J. Phys.*, **69** (1991), 137.
- [11] S. L. Chodos, R. W. Berg, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979), 4864.
- [12] I. Svare, *J. Phys. C*, **12** (1979), 3907.
- [13] T. Bruckel, W. Prandl, K. Vogt and C. M. E. Zeyen, *J. Phys. C*, **17** (1984), 4071.
- [14] J. H. Stranger and M. Terenzi, *J. Phys. Chem. Sol.*, **33** (1972) 923.
- [15] C. Dimitropoulos and J. Pelzl, *Z. Naturforsch.*, **44a** (1989) 109.
- [16] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton and J. J. Rush, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 2499.
- [17] R. Blinc and R. Lahajnar, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 4146.
- [18] G. J. Kearley and L. A. Oxtan, in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", eds. by R. J. H. Clark and R. E. Hester (Wiley Heyden Ltd., 1983), Vol. 10, chap. 2.

QUANTUM CHEMISTRY CALCULATIONS ON THE LATTICE INSTABILITIES OF HEXAHALOMET- ALLATES

ZHANG JIA-MING LU WEI SHEN XUE-CHU

(State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Academia Sinica, Shanghai 200083)

(Received 13 September 1994)

ABSTRACT

The calculation method of quantum chemistry has been extended to describe the lattice instabilities and the nature of the lattice instabilities of hexahalometallates. Some interesting calculation results have been obtained and compared with the experimental results obtained by Raman and Brillouin scattering.

PACC: 6150E; 6470K