

Zur Lumineszenz von Cr(3)-Verbindungen*

K. H. HANSEN und G. VIERKE

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 19. August 1966

Während 2,4 wahrscheinlich die obere Grenze für den Dq/B -Wert fluoreszierender Cr(3)-Komplexe ist, gibt es für die Existenz eines unteren Grenzwerts keine Anzeichen.

Experimentelle Ergebnisse legen nahe, daß das Verhältnis von Phosphoreszenz- zu Fluoreszenzemission durch die relative Höhe der Minima der 2E_g - und ${}^4T_{2g}$ -Potentialkurven bestimmt wird.

Whereas 2.4 is likely to be an upper limit for the Dq/B -value of Cr(3)-complexes which show fluorescence the existence of a lower bound is rather unlikely.

Experimental evidence suggests that the energy difference between the minima of the 2E_g - and the ${}^4T_{2g}$ -potential curves is one of the factors determining the relative intensities of phosphorescence and fluorescence.

Alors que 2,4 apparaît comme une limite supérieure du rapport Dq/B pour les complexes fluorescents de Cr(3), l'existence d'une limite inférieure est peu probable. L'évidence expérimentale suggère que l'intensité relative de la phosphorescence et de la fluorescence est déterminée par la différence d'énergie entre les minima des courbes de potentiel des états 2E_g et ${}^4T_{2g}$.

1. Einleitung

G. B. PORTER und H. L. SCHLÄFER haben kürzlich in einer zusammenfassenden Darstellung [4] über die Lumineszenz bei Übergangsmetallverbindungen berichtet. Während Phosphoreszenzemission E_P (Übergang zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität ${}^{2S+1}P \rightarrow {}^{2S+1}G$, $S' \neq S$) ziemlich häufig beobachtet wird, berichten die Autoren nur von einem Fall, in dem Fluoreszenzemission E_F (Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität ${}^{2S+1}F \rightarrow {}^{2S+1}G$) im Bereich des Zentralions auftritt, nämlich beim Hexaharnstoffkomplex $[\text{Crha}_6](\text{ClO}_4)_3$ des Cr(3).

Als Erklärung für diese Ausnahme vermuten die beiden Autoren, daß im $[\text{Crha}_6](\text{ClO}_4)_3$ der Energieunterschied zwischen dem Ausgangsniveau für die Phosphoreszenzemission (${}^{2S'+1}P = {}^2E_g$) und dem Ausgangsniveau für die Fluoreszenzemission (${}^{2S+1}F = {}^4T_{2g}$) so klein ist, daß thermisch eine Energieübertragung ermöglicht wird. Dieser Vorstellung zufolge wäre also die energetische Nähe eines

* Auszugsweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Würzburg, 26.—29. 4. 1966.

Zustands langer Lebensdauer für das Auftreten einer Fluoreszenzemission im Bereich des Zentralions notwendig. Wir wollen diese Annahme im folgenden näher untersuchen.

2. Fluoreszenz bei Cr(3)-Komplexen

Wir wollen die oben erwähnte Annahme, daß die Zustände 2E_g und ${}^4T_{2g}$ bei fluoreszierenden Cr(3)-Komplexen mit (pseudo)-oktaedrischer Anordnung der Liganden energetisch benachbart sind, mit den Mitteln der Ligandenfeldtheorie quantitativ formulieren. Man gewinnt so ein Kriterium, das man als heuristisches Prinzip bei der Suche nach weiteren fluoreszierenden Chromkomplexen benutzen kann.

In der Ligandenfeldtheorie ist ein oktaedrischer Komplex im wesentlichen* durch den Wert des Quotienten Dq/B charakterisiert, wobei Dq der Ligandenfeldparameter und B einer der drei Racah-Parameter ist, durch die man die Wechselwirkung der d -Elektronen beschreibt [1]. Den zu einem speziellen Komplex gehörenden Wert von Dq/B findet man mit Hilfe des sog. Tanabe-Sugano-Diagramms

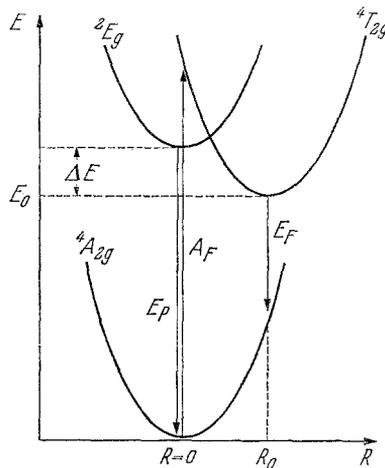


Abb. 1. Konfigurationskoordinatenmodell für Cr(3)-Komplexe

für das entsprechende d^n -Problem [2]. In einem solchen Diagramm sind die energetischen Abstände der durch ${}^{2S+1}I'$ (I' eine irreduzible Darstellung der Oktaedergruppe) bezeichneten Terme vom Grundzustand als Funktion des Quotienten Dq/B aufgetragen. Man sucht deshalb eine Parallele zur Ordinate derart, daß die Differenzen der zu den gemessenen Absorptionsbanden gehörenden Wellenzahlen (in Einheiten von B) möglichst gut mit den entsprechenden Term-differenzen auf dieser Parallelen übereinstimmen. Der Schnittpunkt dieser Parallelen mit der Abszisse legt den Wert Dq/B für den betreffenden Komplex fest. Für

* Wir wollen im folgenden annehmen, daß das Verhältnis der beiden Racah-Parameter C und B nur wenig — um einen mittleren Wert von 4,5 — variiert.

den $[\text{Crha}_6]^{3+}$ -Komplex ergibt sich so ein Dq/B -Wert von ungefähr 2,4. Dieser Wert liegt in der Nähe von 2,1, d.i. derjenige Wert von Dq/B , bei dem sich die Termkurven für 2E_g und ${}^4T_{2g}$ überschneiden. Wir dürfen daraus schließen, daß sich auch die Potentialkurven für 2E_g und ${}^4T_{2g}$ bei einem Ligandenabstand R schneiden, der nur wenig größer ist als der Gleichgewichtsabstand im Grundzustand des Komplexes (s. Abb. 1), und das heißt, daß die fraglichen Energieniveaus in der Tat benachbart sind. Umgekehrt wird man, wenn die energetische Nähe der beiden Niveaus Voraussetzung für das Auftreten von Fluoreszenz ist, bei allen Komplexen Fluoreszenz erwarten, bei denen das Absorptionsspektrum einen Wert in der Nähe von $Dq/B \sim 2,1$ nahelegt. Wir haben auf diese Weise bei weiteren (pseudo)oktaedrischen Chromkomplexen Fluoreszenz gefunden [6], und zwar starke Fluoreszenz bei CrCl_3 und $\text{K}_3[\text{CrF}_6]$ und mittelstarke Fluoreszenz beim Hexaantipyriminkomplex $[\text{Cr an}_6](\text{ClO}_4)_3$. Die entsprechenden Dq/B -Werte sind 1,9, 2,1 und 2,35. Die von G. B. PORTER und H. L. SCHLÄFER untersuchten Chromkomplexe [5] haben mit Ausnahme des Hexaharnstoffkomplexes Dq/B -Werte, die größer als 2,4 sind. Da außer beim $[\text{Crha}_6](\text{ClO}_4)_3$ keine Fluoreszenz festgestellt wurde, scheint dieser Wert eine obere Grenze für fluoreszierende $\text{Cr}(3)$ Komplexe zu sein, jedenfalls für solche, die trigonale-pseudo-oktaedrische Symmetrie besitzen.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob es auch einen Wert Dq/B gibt, der untere Grenze für fluoreszierende $\text{Cr}(3)$ -Komplexe ist. Wenn es für das Auftreten von Fluoreszenz nur auf die energetische Nachbarschaft der 2E_g - und ${}^4T_{2g}$ -Terme beim Gleichgewichtsabstand ankäme, würde man auch die Existenz eines solchen Grenzwerts erwarten. Dies ist in Anbetracht der Tatsache, daß die Fluoreszenzintensität bei den obengenannten Komplexen mit abnehmendem Dq/B zunimmt, bereits unwahrscheinlich.

3. Das Verhältnis von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität

Zur weiteren Klärung des oben erwähnten Problems haben wir eine Reihe von Hexaharnstoffkomplexen mit verschiedenen Anionen auf ihre Emission untersucht [6]. Alle diese Komplexe sollten einerseits ungefähr denselben Dq/B -Wert besitzen. Andererseits gehören sie zu den wenigen Komplexen, bei denen man sowohl Phosphoreszenz- wie auch Fluoreszenzemission beobachtet, so daß man an ihnen das Verhältnis von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzintensität studieren kann. Das an den verschiedenen Hexaharnstoffkomplexen gemessene Intensitätsverhältnis von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz I_P/I_F ist in der letzten Spalte der folgenden Tabelle angegeben. Mit aufgenommen in die Tabelle wurden auch die weiter oben erwähnten fluoreszierenden $\text{Cr}(3)$ -Komplexe. Wie man sieht, bestehen bei den verschiedenen Hexaharnstoffkomplexen große Unterschiede in bezug auf I_P/I_F : der Quotient ist beim Jodid etwa 70mal größer als beim Perchlorat. Dies wäre unverständlich, wenn die Fluoreszenz nur vom Dq/B -Wert abhängig wäre. Dieser Wert ist nämlich bis auf einen vom Verhältnis C/B abhängigen Faktor (vgl. Fußnote Seite 273) durch das Verhältnis A_F/A_P der Wellenzahlen für die Absorption ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ gegeben oder, wegen $A_P \sim E_P$, durch das Verhältnis A_F/E_P . Die Absorptionsspektren der gelösten Hexaharnstoffsalze

Tabelle. Lumineszenz einiger Cr(3)-Komplexe

Cr(3)-Komplex	$A_F(\text{cm}^{-1})$	$E_F(\text{cm}^{-1})$	$E_P(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	I_P/I_F
$[\text{Crha}_6]\text{J}_3$	16260	12750	14241	- 264	7,35
$[\text{Crha}_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{aq}$	16260	12700	14233	- 247	4,95
$[\text{Crha}_6]\text{JSO}_4$	16260	12410	14251	- 84	5,7
$[\text{Crha}_6](\text{NO}_3)_3$	16260	12090	14221	46	1,6
$[\text{Crha}_6]\text{Cl}_3^{\text{a}}$	16260	12100	14261	81	1,45
$[\text{Crha}_6](\text{ClO}_4)_3$	16260	11980	14203	83	0,1
$[\text{Crha}_6]_2(\text{SiF}_6)_3$	16260	12070	14319	154	3,7
$[\text{Cran}_6](\text{ClO}_4)_3$	15720	11900	13946	136	0,2
$\text{K}_3[\text{CrF}_6]$	16100 ^b	12360	15900 ^d	1670	0
CrCl_3	13700 ^c	11500	15150 ^d	2550	0

ha = Harnstoff; an = Antipyrin.

^a Glas: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

^b A_F von K_2NaCrF_6 [7].

^c vgl. [7].

^d aus A_P [7].

zeigen das Maximum der breiten Bande ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ praktisch an derselben Stelle, so daß für A_F ein gemeinsamer Wert von 16260 cm^{-1} in die Tabelle eingetragen wurde. E_P ist durch die Lage der Hauptphosphoreszenzbande (0-0 Übergang) bei den Kristallen gegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, variiert dieser Wert nur unwesentlich: das Verhältnis A_F/E_P und damit Dq/B ist für alle Hexaharnstoffkomplexe praktisch konstant. Eine Erklärung der starken Variation des Quotienten I_P/I_F trotz des gleichbleibenden Wertes für Dq/B findet man, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der beiden Intensitäten von der relativen Höhe der Minima der beiden Potentialkurven für 2E_g und ${}^4T_{2g}$ abhängt. Dieser Abstand kann nämlich für Komplexe auch dann verschieden sein, wenn die Dq/B -Werte übereinstimmen, da er vom detaillierten Verlauf der Potentialkurven abhängt. Über den relativen Abstand der beiden Potentialminima erfährt man direkt aus Absorptions- und Emissionsmessungen nichts. Man kommt jedoch mit Hilfe des sog. Konfigurationskoordinatenmodells weiter, wie man es für die Deutung der Absorptions- und Emissionseigenschaften aktivierter Alkalihalogenide verwendet [3]. Bei diesem Modell nimmt man an:

a) daß die Elektronenenergie am stärksten durch die totalsymmetrische (Komplex) Schwingung beeinflußt wird. Man berücksichtigt deshalb nur diese Schwingung.

b) daß diese Schwingung harmonisch ist. Aus a und b folgt

$$E(R) = E_0 + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2$$

für alle Termkurven. Unter dieser Voraussetzung besitzen Absorptions- und Emissionsbanden die Form einer Gaußkurve.

Wenn k_F und k_G die Kraftkonstanten der totalsymmetrischen Schwingungen im fluoreszierenden Zustand (${}^4T_{2g}$) bzw. im Grundzustand (${}^4A_{2g}$) und damit auch im phosphoreszierenden Zustand (2E_g) sind, liest man aus der Abbildung die

folgenden beiden Beziehungen ab:

$$A_F = E_0 + \frac{1}{2} k_F R_0^2 \quad (1)$$

$$E_F = E_0 - \frac{1}{2} k_G R_0^2. \quad (2)$$

Da man A_F und E_F messen kann, sind dies zwei Bestimmungsgleichungen für die vier Unbekannten E_0 , R_0 , k_F und k_G . Zwei weitere Gleichungen gewinnt man aus den experimentell ebenfalls zugänglichen Halbwertsbreiten der A_F und E_F entsprechenden Banden, die außer von der Temperatur, noch von R_0 sowie k_F und k_G abhängen.

Wir wollen indes hier nur den Gang von $\Delta E = E_P - E_0$ diskutieren. Durch Addition gewinnt man aus (1) und (2)

$$E_0 = \frac{1}{2} (A_F + E_F) + \frac{1}{4} R_0^2 (k_G - k_F). \quad (3)$$

Da nun k_G für alle Komplexe größer als k_F ist*, ändern wir an dem Gang von E_0 nichts, wenn wir $k_G = k_F$ setzen und danach

$$\Delta E = E_P - \frac{1}{2} (A_F + E_F) \quad (4)$$

für den relativen Abstand der Potentialminima von 2E_g und ${}^4T_{2g}$ schreiben können. Der nach (4) aus den gemessenen Werten für E_P , A_F und E_F berechnete Wert für ΔE ist in die Tabelle eingetragen worden.

4. Diskussion

Wie der Vergleich von ΔE und I_P/I_F zeigt, nimmt das Verhältnis von Phosphoreszenz- zu Fluoreszenzemission durchweg um so mehr ab, je tiefer das Minimum von ${}^4T_{2g}$ unter dem von 2E_g liegt. Dies stimmt auch dann noch, wenn man die Komplexe ohne Harnstoff als Ligand mit einbezieht. Lediglich das anders kristallisierende Silikofluorid macht eine Ausnahme. Wenn man auch die Werte für ΔE quantitativ nicht überbewerten sollte, so legt die gute Korrelation doch den Schluß nahe, daß es für das Auftreten einer Fluoreszenzemission ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ unnötig ist, daß sich die Potentialkurven von 2E_g und ${}^4T_{2g}$ in der Nähe des Gleichgewichtsabstands schneiden.

Vielmehr scheint es auf die relative Lage der Minima von 2E_g und ${}^4T_{2g}$ anzu- kommen: Wenn das Minimum von ${}^4T_{2g}$ viel höher liegt als das von 2E_g , findet man nur Phosphoreszenz, bei ungefähr gleicher Höhe daneben auch Fluoreszenz und schließlich, wenn das Minimum von ${}^4T_{2g}$ viel tiefer liegt, nur noch Fluoreszenz.

* Wie einzelne Rechnungen unter Verwendung der bekannten Halbwertsbreiten zeigen, ist k_G ungefähr 15% größer als k_F .

Literatur

- [1] BALLHAUSEN, C. J.: Introduction to ligand field theory. New York-Toronto-London: McGraw-Hill 1962.
 [2] JØRGENSEN, C. K.: Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1962.

- [3] KLICK, C. C., and J. H. SCHULMAN: Solid state physics, Vol. 5, (Ed. by SEITZ, F., and D. TURNBULL). New York: Academic Press 1957.
- [4] PORTER, G. B., u. H. L. SCHLÄFER: Ber. Bunsenges. physik. Chemie **68**, 316 (1964).
- [5] — — Z. physik. Chemie N. F. **40**, 280 (1964).
- [6] VIERKE, G., u. K. H. HANSEN: Z. physik. Chemie N. F. (Demnächst).
- [7] WOOD, D. L., J. FERGUSON, K. KNOX, and J. F. DILLON jr.: J. chem. Physics **39**, 890 (1963).

Dr. K. H. HANSEN
Institut für physikalische Chemie
6 Frankfurt a. M. 1, Robert Mayer-Straße 11