

# Polarisierte Kristallspektren einiger Hexaharnstoffkomplexe bei tiefen Temperaturen

## Teil II. Lumineszenz

K. H. HANSEN† und E. KOGLIN\*

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn, 5300 Bonn, Wegelerstraße 12

Eingegangen am 5. April/30. August 1971

### *Polarized Crystal Spectra of Some Hexa-Urea Complexes at Low Temperatures*

#### *II. Luminescence*

The luminescence spectra of the compounds  $\text{Cr ur}_6\text{I}_3$ ,  $\text{Cr ur}_6^*\text{I}_3$  ( $\text{ur}^*$  = deuterated urea),  $\text{Cr}^{3+}:\text{M ur}_6\text{I}_3$  and  $\text{Cr}^{3+}:\text{M ur}_6(\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{M}:\text{Al}; \text{Ga}$ ) are studied at temperatures of liquid  $\text{N}_2$  and He. With the He-Ne-laser as excitation source, the  ${}^4T_2$ -level will be excited. The splitting of the  ${}^2E$ -level will be discussed. It results in two zero-phonon transitions  $E_{1/2} \rightarrow {}^4A_2$ ;  $E_{3/2} \rightarrow {}^4A_2$ . From isotope effect and a comparison with IR-data, the side bands can be assigned to the excited vibrations of the ground level  ${}^4A_2$ . In mixed crystals  $\text{Cr}^{3+}:\text{Ga ur}_6\text{I}_3$  an important splitting of the chrom dublett at longer wavelengths would be observed.

Die Lumineszenzspektren der Verbindungen  $\text{Cr ha}_6\text{J}_3$ ,  $\text{Cr ha}_6^*\text{J}_3$  ( $\text{ha}^*$  = Deuteroharnstoff),  $\text{Cr}^{3+}:\text{M ha}_6\text{J}_3$  und  $\text{Cr}^{3+}:\text{M ha}_6(\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{M}:\text{Al}; \text{Ga}$ ) werden bei Stickstofftemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums untersucht. Die Anregung erfolgt über den  ${}^4T_2$ -Zustand. Die Aufspaltung des  ${}^2E$ -Zustandes wird anhand der beiden Null-Null-Übergänge  $E_{1/2} \rightarrow {}^4A_2$ ,  $E_{3/2} \rightarrow {}^4A_2$  (Chrom-Dublett) diskutiert. Aus dem Isotopieeffekt und einem Vergleich mit IR-Messungen können die Begleitbanden als angeregte Schwingungen des Grundzustandes  ${}^4A_2$  gedeutet werden. Im Mischkristall  $\text{Cr}^{3+}:\text{Ga ha}_6\text{J}_3$  wird eine deutliche Aufspaltung der längerwelligen Chrom-Dublett-Bande beobachtet.

## 1. Einleitung

Bei  $77^\circ\text{K}$  wird im Lumineszenzspektrum aller bekannten Chromhexaharnstoff-Komplexe eine charakteristische Doppelstruktur des Phosphoreszenzübergangs  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  beobachtet [1–3]. Die Größe der Aufspaltung dieses Chrom-Dubletts liegt zwischen  $70\text{ cm}^{-1}$  und  $100\text{ cm}^{-1}$ . Wird die Substanz auf Heliumtemperatur abgekühlt, so nimmt die Intensität der kürzerwelligen Chrom-Dublett-Bande stark ab, und auf der längerwelligen Seite des Dubletts wird eine weitere charakteristische Liniengruppe beobachtet. Als Erklärung für das Auftreten dieser Banden kommen die Aufspaltung des  ${}^2E$ -Zustandes, vibronische Begleitbanden dieses Zustandes und  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Wechselwirkungen in Betracht [3]. Der Null-Null-Übergang der Fluoreszenz  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  ist ebenfalls an dieser Stelle zu vermuten.

Als Beitrag zur Lösung dieser Probleme haben wir unsere Lumineszenzuntersuchungen [4] ausgedehnt:

Der Einfluß des deuterierten Harnstoffliganden auf Änderungen in den Schwingungsfrequenzen und den Intensitäten wird untersucht. Das  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion

\* Dem Andenken an Herrn Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

wird in die Wirtkristalle  $\text{Alha}_6\text{J}_3$ ,  $\text{Gaha}_6\text{J}_3$ ,  $\text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$  und  $\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$  eingebaut. Die Lage des Null-Null-Übergangs der Fluoreszenz soll durch Verwendung anderer Liganden und Anionen bestimmt werden.

## 2. Experimentelles

Die Herstellung der verwendeten Kristalle wurde in Teil I [5] besprochen. Die untersuchten Mischkristalle lagen in folgender  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentration vor:

$\text{Cr}^{3+} : \text{Alha}_6\text{J}_3$	23 Mol.-%,
$\text{Cr}^{3+} : \text{Gaha}_6\text{J}_3$	11 Mol.-%,
$\text{Cr}^{3+} : \text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$	2,1 Mol.-%,
$\text{Cr}^{3+} : \text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$	2,8 Mol.-%.

Die Kristalle befanden sich in einem He-Kryostaten. Die Anregung der Spektren erfolgte mit dem spektral zerlegten Licht einer Hg-Lampe (HBO-200) bzw. mit einem 5 mW-He-Ne-Laser. Die Lumineszenzspektren wurden photoelektrisch (gekühlter RCA-7102-Multiplier) mit einem 3/4 meter Czerny-Turner Gittermonochromator von Spex aufgenommen.

## 3. Meßergebnisse

Aus dem Vergleich der Quantenausbeute als Funktion der Anregungswellenlänge hat sich der Anregungsweg  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 \rightarrow {}^2E$  als besonders günstig erwiesen. Die Anregung über die kürzerwelligen Banden ist energetisch weniger günstig.

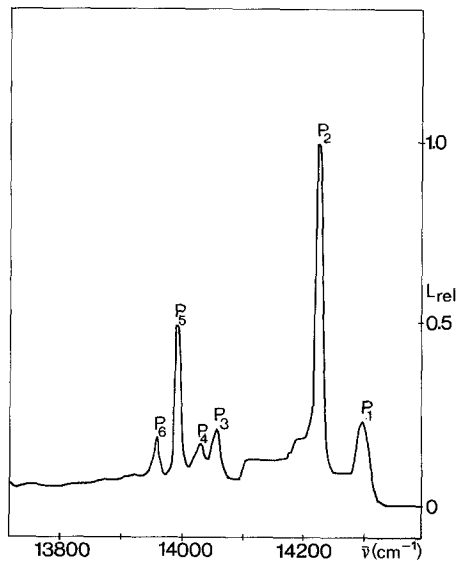


Fig. 1. Phosphoreszenz des  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ -Kristalls bei 77° K Kristallschliff  $\uparrow\uparrow$  zu  $\text{C}_3$ ,  
 $\lambda_{\text{Anreg.}} = 6328 \text{ \AA} - 5 \text{ mW-He-Ne-Laser}$

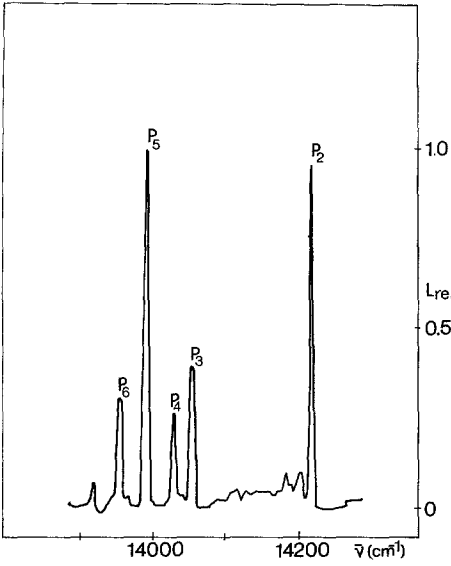


Fig. 2

Fig. 2. Phosphoreszenz des  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ -Kristalls bei  $4,2^\circ\text{K}$  Kristallschliff  $\uparrow\uparrow$  zu  $\text{C}_3$ ,  $\lambda_{\text{Anreg.}} = 6328 \text{ \AA} - 5 \text{ mW-He-Ne-Laser}$

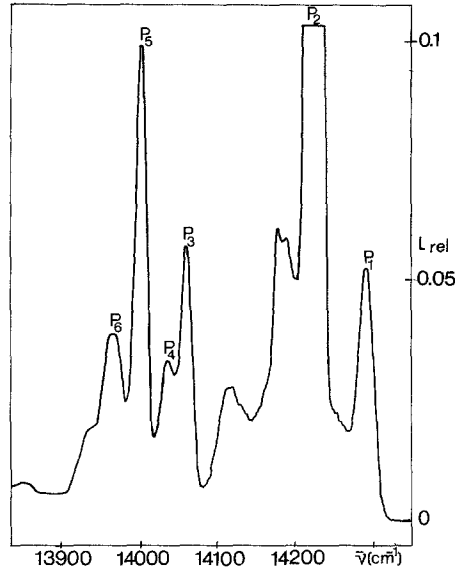


Fig. 3

Fig. 3. Phosphoreszenz der polykristallinen Chrom(III)-hexadeuteroharnstoff-Verbindung bei  $4,2^\circ\text{K}$   $4,2^\circ\text{K}$

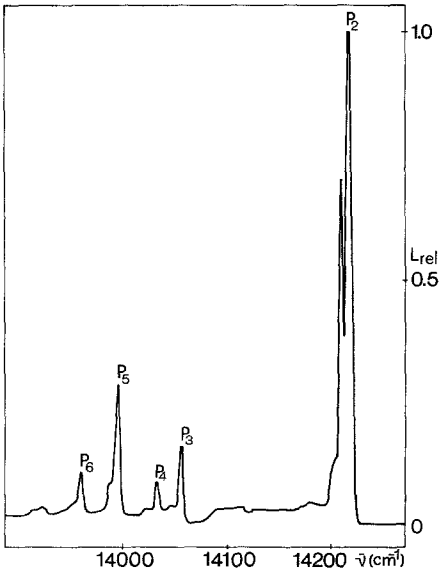


Fig. 4

Fig. 4. Phosphoreszenz des  $\text{Cr}^{3+} : \text{Gaha}_6\text{J}_3$ -Kristalls bei  $4,2^\circ\text{K}$  Kristallschliff  $\perp$  zu  $\text{C}_3$

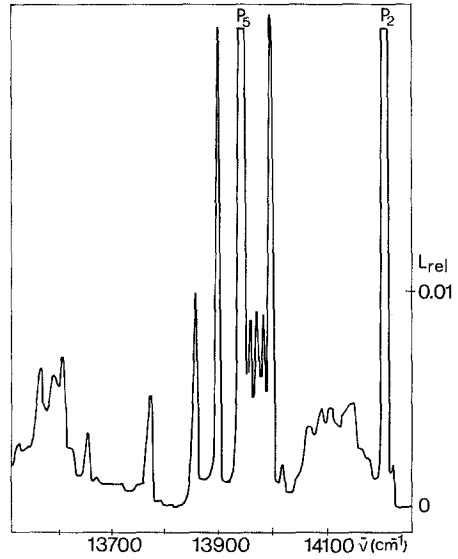


Fig. 5

Fig. 5. Phosphoreszenz des  $\text{Cr}^{3+} : \text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Kristalls bei  $4,2^\circ\text{K}$  Kristallschliff  $\uparrow\uparrow$  zu  $\text{C}_3$

Die Fig. 1, 2 und 3 zeigen die Phosphoreszenzspektren des  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ -Kristalls und der polykristallinen  $\text{Crha}_6^*\text{J}_3$ -Verbindung. Im Spektrum des  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ -Kristalls wird bei  $4,2^\circ\text{K}$  die kurzwellige Bande  $P_1 = 14299\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr beobachtet und die Begleitbande  $P_5 = 13994\text{ cm}^{-1}$  ist bei dieser Temperatur die intensivste Phosphoreszenzbande.

In der deuterierten  $\text{Crha}_6^*\text{J}_3$ -Verbindung wird das Chrom-Dublett um  $9\text{ cm}^{-1}$  zum roten Spektralbereich verschoben. Bei  $4,2^\circ\text{K}$  wird die  $P_1$ -Bande bei  $14290\text{ cm}^{-1}$  nicht gelöscht und die Intensität der Begleitbande  $P_5 = 13997\text{ cm}^{-1}$  ist nicht mehr intensiv.

Der sog. Deuteriumeffekt [6] als Zunahme der Phosphoreszenzintensität in der deuterierten Verbindung wird beobachtet. Die relativen Lumineszenzintensitäten betragen bei  $4,2^\circ\text{K}$ :

$$\text{Crha}_6\text{J}_3 \quad P_2\text{-Bande bei } 14229\text{ cm}^{-1} : L_{\text{rel}} = 6,2 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{Crha}_6^*\text{J}_3 \quad P_2\text{-Bande bei } 14220\text{ cm}^{-1} : L_{\text{rel}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Fig. 4 zeigt das Phosphoreszenzspektrum des Mischkristalls  $\text{Cr}^{3+}:\text{Gaha}_6\text{J}_3$ . Hier wird eine Aufspaltung der Chrom-Dublett-Bande  $P_2$  von  $7\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im  $\text{Cr}^{3+}:\text{Alha}_6\text{J}_3$ -Kristall beträgt diese Aufspaltung  $16\text{ cm}^{-1}$ . In den Perchloraten kann eine Aufspaltung nicht festgestellt werden. Gegenüber den Jodid-Verbindungen beobachtet man in den Perchloraten eine neue Bande, sie liegt im  $\text{Cr}^{3+}:\text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Kristall bei  $14015\text{ cm}^{-1}$  und im  $\text{Cr}^{3+}:\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Kristall bei  $14019\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5).

In den Tab. 1 und 2 sind die Wellenzahlen der untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

#### 4. Diskussion

##### a) Das Chrom-Dublett

Der angeregte  ${}^2E$ -Term spaltet unter Berücksichtigung der trigonalen Symmetrie  $D_3$  und der Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Zustände  $E_{1/2}$  und  $E_{3/2}$  auf. Im Konfigurations-Koordinaten-Modell [7] liegen dann die Minima der drei Potentialkurven  $E_{1/2}$ ,  $E_{3/2}$  und  ${}^4A_2$  bei annähernd gleichen Werten der Kernkoordinaten.

Das Chrom-Dublett könnte dann durch die Übergänge

$$P_1 : E_{3/2}(n=0) \rightarrow {}^4A_2(m=0)$$

$$P_2 : E_{1/2}(n=0) \rightarrow {}^4A_2(m=0)$$

erklärt werden. Da bei  $77^\circ\text{K}$  diese beiden Übergänge beobachtet werden (im  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ -Kristall bei  $P_1 = 14299\text{ cm}^{-1}$  und  $P_2 = 14229\text{ cm}^{-1}$ , Fig. 1) sollte man annehmen, daß die Anregung der Schwingungen im Grundzustand  ${}^4A_2$  von den beiden Niveaus  $E_{3/2}$  und  $E_{1/2}$  erfolgt:

$$\begin{aligned} E_m(E_{3/2}) &= E(0,0)_1 \quad m\hbar\omega \\ E_m(E_{1/2}) &= E(0,0)_2 \quad m\hbar\omega. \end{aligned} \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

Da bei  $4,2^\circ\text{K}$  die  $P_1$ -Bande verschwindet, müßten dann auch im Spektrum die Schwingungs-Begleitbanden  $E_m(E_{3/2})$  mit  $m = 1, 2, \dots$  nicht mehr auftreten. Ein

Tabelle 1. Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Lumineszenzbanden der Chromhexaharnstoffjodid-Komplexe

Bande	$\text{Crha}_6\text{J}_3$	$\text{Crha}_6^*\text{J}_3$	$\text{Cr}^{3+}:\text{Alha}_6\text{J}_3$	$\text{Cr}^{3+}:\text{Gaha}_6\text{J}_3$
1 $P_1$	14299	14290	14306	14304
			14256	14265
2 $P_2$	14229	14220	14230	14232
3	14203		14214	14225
4	14200	14192		
5	14187			
6	14181	14176	14190	14191
7	14175			
8	14169			
9	14155		14163	14164
10	14148			14157
11	14137			14147
12	14129			14137
13	14126		14134	14121
14	14113	14114	14119	14103
15	14096		14102	
16	14091			
17 $P_3$	14058	14054	14056	14058
18	14044		14042	14047
19 $P_4$	14034	14033	14031	14034
20	14010			
21	14006			
22 $P_5$	13994	13997	13995	13994
				13987
23 $P_6$	13957	13962	13958	13957
24 $P_7$	13915	13937	13920	13921
25	13880		13886	13885
26	13867		13871	
27	13837	13846	13839	13843
28	13830		13831	
29	13817		13818	13819
30	13794		13798	
31	13779		13781	
32	13759		13760	13761
33	13719		13715	13720
34 $F_1$	13706	13779	13706	13706
35	13696	13734	13698	13699
36	13683	13700	13680	13683
37	13641		13639	13644
38 $F_2$	13608	13650	13607	13612
39	13601	13612		13606
40	13478		13473	13481
41 $F_3$	13469	13473	13463	13471
42	13194	13227	13185	13196
43	13069			

Vergleich der Spektren bei  $77^\circ\text{K}$  und  $4,2^\circ\text{K}$  zeigt, daß bei  $4,2^\circ\text{K}$  außer der  $P_1$ -Bande keine weiteren Banden verschwinden, d. h. es gibt keine vibronischen Linien von merklicher Intensität des Typs  $E_m(E_{3/2}) = E(0,0)_1 - m\hbar\omega$ .

Daraus könnte man schließen, daß die Potentialkurven  $E_{3/2}$  und  ${}^4A_2$  ihr Minimum bei nahezu gleichen Werten der Kernkoordinaten besitzen. Die im

Tabelle 2. Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Phosphoreszenzbanden der Chromhexaharnstoffperchlorat-Komplexe

Bande	$\text{Cr}^{3+} : \text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$	$\text{Cr}^{3+} : \text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$
1 $P_1$	14263	14268
	14204	14197
2 $P_2$	14186	14184
3	14160	14156
4		
5	14136	14143
6		
7		
8		14120
9	14094	
10		
11		14089
12		
13		
14		
15	14058	14065
16		14045
O—O	14015	14019
17 $P_3$	13997	13998
18	13988	13986
19 $P_4$	13976	13974
20	13964	13966
21		
22 $P_5$	13948	13950
23 $P_6$	13912	13909
24 $P_7$	13875	13873

Lumineszenzspektrum beobachteten Schwingungsbanden sollten dann Begleitbanden der Null-Null-Linie  $P_2 : E_{1/2} \rightarrow {}^4A_2$  sein. Die im IR gemessene nicht-totalsymmetrische Schwingung mit einer Frequenz von  $127 \text{ cm}^{-1}$  spiegelt sich im Lumineszenzspektrum wieder, wenn man die Wellenzahldifferenzen der folgenden Banden gegen die Phosphoreszenzbande  $P_2$  bildet (Tab. 4).

#### b) Isotopie-Effekte

Eine Betrachtung des Lumineszenzspektrums der deuterierten  $\text{Crha}_6^* \text{J}_3$ -Verbindung zeigt, daß alle Banden auf der langwelligen Seite der intensiven  $P_2$ -Bande gemäß des Rayleighschen Satzes mit geringerer Frequenz auftreten (Tab. 3). Der Abstand der beiden (0,0)-Banden  $P_1$  und  $P_2$  ist unabhängig von der Deuterierung. Dies deutet darauf hin, daß es sich tatsächlich um die angegebene Aufspaltung des  ${}^2E$ -Zustandes in die Elektronenübergänge  $E_{1/2}$  und  $E_{3/2}$  handelt.

Ein Verständnis für die Intensitätszunahme der Phosphoreszenz liefert die Arbeit von Lin [8]. Nach dieser Theorie ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Prozeß proportional der Frequenz einer angeregten Schwingung  $\omega_i(n)$  des Moleküls. Da  $\omega_i(n) = \sqrt{k/m_i}$  ist, wird bei Vergrößerung der Masse im Liganden  $\omega_i(n)$  und damit die strahlungslose Übergangswahr-

Tabelle 3. Wellenzahldifferenz  $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i = \Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 

Bande	Crha <sub>6</sub> J <sub>3</sub>	Crha <sub>6</sub> *J <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> :Alha <sub>6</sub> J <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup> :Gaha <sub>6</sub> J <sub>3</sub>
1	- 70	- 70	- 76	- 72
			- 26	- 33
2 P <sub>2</sub>	0	0	0	0
3	26		16	8
4	29	28		
5	42			
6	48	44	40	41
7	54			
8	60			
9	74		67	68
10	81			75
11	92			85
12	100			
13	103		96	96
14	116	106	111	112
15	133		128	129
16	138			
17 P <sub>3</sub>	171	166	174	174
18	185		188	185
19 P <sub>4</sub>	195	187	199	199
20	219			
21	223			
22 P <sub>5</sub>	235	223	235	238
				245
23 P <sub>6</sub>	272	258	272	275
24 P <sub>7</sub>	314	283	310	311
25	349		344	347
26	362		359	
27	392	374	391	390
28	399		399	
29	412		412	413
30	435		432	
31	450		449	
32	470		470	471
33	510		515	512
34 F <sub>1</sub>	523	441	524	526
35	533	486	532	533
36	546	520	550	549
37	588		591	588
38 F <sub>2</sub>	621	570	623	621
39	628	608		626
40	751		757	751
41 F <sub>3</sub>	760	747	767	761
42	1035	993	1045	1037
43	1160			

scheinlichkeit kleiner. Die bei den Cr(3)-Verbindungen den strahlungslosen Übergang beschreibende Konstante  $k_6$  [9] wird durch den Deuteriumeffekt reduziert. Da die Quantenausbeute der Phosphoreszenz umgekehrt proportional zu dieser Konstante ist [10], bedeutet die Abnahme von  $k_6$  eine Erhöhung der Intensität dieses Übergangs.

Tabelle 4.  $\text{Crha}_6\text{J}_3$ ; Bereich von  $14300\text{ cm}^{-1}$  bis  $13700\text{ cm}^{-1}$  ( $4,2^\circ\text{ K}$ )

Bande	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
1 $P_1$	14299	$(0,0)_1 - E_{3/2} \rightarrow {}^4A_2$
2 $P_2$	14229	$(0,0)_2 - E_{1/2} \rightarrow {}^4A_2$
14	14113	
15	14096	$(0,0)_2 - 129$
16	14091	
22 $P_5$	13994	$(0,0)_2 - 2 \times 129 + 27$
25	13880	$(0,0)_2 - 3 \times 129 + 38$
32	13759	$(0,0)_2 - 4 \times 129 + 46$

c) Null-Null-Übergang der Fluoreszenz  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 

Da das Potentialminimum des  ${}^4T_2$ -Terms bei den Verbindungen mit den Jodid-Anion oberhalb des  ${}^2E$ -Terms liegt [11], kann mit einem Einfluß des  $(0,0)$ -Übergangs von  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  auf das Chrom-Dublett nicht gerechnet werden. Der Einfluß des  $(0,0)$ -Übergangs kann eine Rolle spielen, wenn der  ${}^4T_2$ -Term unterhalb des  ${}^2E$ -Terms liegt: z. B. bei der  $\text{Crha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Verbindung. Hier sollte eine zusätzliche Bande im Lumineszenzspektrum beobachtet werden.

In Fig. 5 erkennt man vor der  $P_3$ -Bande eine neue schwache Lumineszenzbande. Der Abstand von der  $P_2$ -Bande beträgt beim  $\text{Cr}^{3+}:\text{Alha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Kristall  $171\text{ cm}^{-1}$  und beim  $\text{Cr}^{3+}:\text{Gaha}_6(\text{ClO}_4)_3$ -Kristall  $165\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 2). Bei den Chromhexaharnstoff-Komplexen zeigt sich, daß der Fluoreszenzübergang das Chrom-Dublett nicht beeinflusst.

Die von uns untersuchten Chromacetamid-Komplexe zeigen ein entsprechendes Bild. Im Lumineszenzspektrum der von uns weiter untersuchten Chromdimethylsufoxid-Komplexe scheint der Null-Null-Übergang der Fluoreszenz das Chrom-Dublett stark zu beeinflussen. Dies ermöglichte es uns nicht, hier eine eindeutige Angabe über die Lage des Chrom-Dubletts zu geben.

d)  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Wechselwirkung

Forster erwähnte erstmals die Wechselwirkung von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in Molekülverbindungen [12]. In der von ihm untersuchten Verbindung spaltet der Null-Null-Übergang der Phosphoreszenz um  $33\text{ cm}^{-1}$  auf. In den  $\text{Cr}(\text{Ox})^{3-}$ -Verbindungen wird eine Aufspaltung von  $3,1\text{ cm}^{-1}$  beobachtet [13]. In der von uns untersuchten Cr-Hexaharnstoff-Verbindung kann eine deutliche Aufspaltung von  $7\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{Cr}^{3+}:\text{Gaha}_6\text{J}_3$ -Kristall beobachtet werden (Fig. 4). Zur langwelligeren Seite der  $P_3$ -Bande ( $13994\text{ cm}^{-1}$ ) kann eine zusätzliche Begleitbande ( $13987\text{ cm}^{-1}$ ) im Abstand von  $7\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Rein phänomenologisch läßt sich dies durch die Aufspaltung des Grundzustandes  $2 \times {}^4A_2 \rightarrow {}^4A'_2$  und  ${}^4A''_2$  deuten. Es werden die beiden Null-Null-Übergänge  $P'_2: E_{1/2}(n=0) \rightarrow {}^4A'_2(m=0)$  und  $P''_2: E_{1/2}(n=0) \rightarrow {}^4A''_2(m=0)$  beobachtet. Zu jedem dieser Null-Null-Übergänge gibt es eine vibronische Begleitbande in der nichttotal-symmetrischen Schwingung von  $127\text{ cm}^{-1}$ . Der  $P'_2$ -Bande entspricht die vibronische Begleitbande  $P_5 = 13994\text{ cm}^{-1}: E_{1/2}(n=0) \rightarrow {}^4A'_2(m=2)$  der  $P''_2$ -Bande die Begleitbande bei  $13987\text{ cm}^{-1}: E_{1/2}(n=0) \rightarrow {}^4A''_2(m=2)$ .



Eine einfache Übertragung der beim Rubin entwickelten Theorie [14] auf die Komplexverbindungen ist nicht möglich, da z. B. der Abstand zwischen den  $\text{Cr}^{3+}$ -Paaren II. Ordnung im Rubin nur 2,8 Å beträgt, der Abstand zwischen den nächsten  $\text{Cr}^{3+}$ -Nachbarn im  $\text{Cr}_6\text{J}_3$ -Kristall beträgt jedoch über 7 Å [15]. Förster und Mortensen sind der Ansicht, daß in den Komplex-Verbindungen die Liganden eine Art „Leitung“ zwischen den  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen herstellen. Sie sprechen dann von Superaustausch-Wechselwirkung. Um jedoch nähere Angaben über die Aufspaltung machen zu können, sind Lumineszenzuntersuchungen mit verschiedenen  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentrationen erforderlich.

### Literatur

1. Porter, G. B., Schläfer, H. L.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 316 (1964).
2. Vierke, G., Hansen, K. H.: Z. physik. Chem. Neue Folge **59**, 109 (1968).
3. Dingle, R.: J. chem. Physics **50**, 1952 (1969).
4. Koglin, E.: Diplomarbeit Ffm. 1968.
5. Hansen, K. H., Schenk, H. J.: Theoret. chim. Acta (Berl.) (in Druck).
6. Wright, M. R., Frosch, R. P., Robinson, G. W.: J. chem. Physics **33**, 934 (1960).
7. Fowler, W. B.: Physics of COLOR CENTERS. New York: Academic Press 1968.
8. Lin, S. H.: J. chem. Physics **44**, 3759 (1966).
9. Förster, L. S.: Transition Metal Chemistry **5**, 1 (1969).
10. Fleischauer, P. D., Fleischauer, P.: Chem. Reviews **70**, 199 (1970).
11. Hansen, K. H., Vierke, G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 272 (1966).
12. Förster, L. S., Courtois, M.: J. molecular Spectroscopy **18**, 396 (1965).
13. Mortensen, O. S.: J. chem. Physics **47**, 4215 (1967).
14. Kislink, P., Krupke, W. F.: J. appl. Physics **36**, 1025 (1965).
15. Linek, A., Siskova, J., Jenvovsky, L.: Proc. 9th. Intern. Conf. Coord. Chemistry, St. Moritz, Sept. 5-9, 1966.

Dr. E. Koglin  
Zentrallabor für Chemische Analyse  
Kernforschungsanlage Jülich  
D-517 Jülich, Deutschland