

# Emission, Emissionslebensdauer und Absorption von $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$ -Einkristallen

Hartmut Yersin, Harald Otto und Günter Gliemann  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität Regensburg

Eingegangen am 31. Oktober 1973

## *Emission, Emission Lifetime, and Absorption of $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$ Single Crystals*

Emission and absorption polarization spectra as well as emission lifetimes between room temperature and 5 °K have been measured of  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$  single crystals, where X stands for  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , and  $\text{X}_3$  for  $\text{JSO}_4^{3-}$ . The strong temperature dependence of the fluorescence/phosphorescence-ratios, and of the emission lifetimes is discussed. The differences between the spectra as well as the emission lifetimes of the various salts can be attributed to an anion dependent trigonal perturbation.

*Key words:*  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$  complexes, spectra of  $\sim$  – Polarization spectra of  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$  complexes – Lifetimes of emission states of  $\text{Cr}^{3+}$  complexes – Trigonal distortion of  $\text{Cr}^{3+}$  complexes

## 1. Einleitung

Sauerstoffkoordinierte Chrom(III)-Komplexe zeigen in der Emission häufig sowohl Phosphoreszenz als auch Fluoreszenz. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Schwingungsgrundzustände der untersten angeregten Quartetts und Dubletts annähernd gleiche Energien haben [1]. Ausgeprägt findet sich dieses Lumineszenzverhalten bei den Salzen der Hexaharnstoffkomplexe von Chrom(III) [2–15]. Bei diesen Salzen beeinflussen die salzbildenden Gegenionen das Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz und Phosphoreszenz [3, 4, 9], die Emissionslebensdauern [15] und die Absorptionsintensitäten. Eine befriedigende Deutung dieses sehr unterschiedlichen spektroskopischen Verhaltens konnte bisher noch nicht gegeben werden. In der vorliegenden Arbeit wird eine systematische Untersuchung besonders des Emissionsverhaltens von  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$ -Salzen beschrieben. Bedeutung kommt dabei der Messung der Lumineszenz-Lebensdauern zu. Wichtig in diesem Zusammenhang sind die gruppentheoretischen Zuordnungen der Energieterme, die für das Emissionsverhalten der kristallisierten Chromhexaharnstoffkomplexe eine Rolle spielen. Diese Symmetrieklassifikation wird mit Hilfe polarisations-photometrischer Messungen an Einkristallen ausgeführt [16].

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Meßapparaturen

Die zur Verfügung stehenden Einkristalle hatten meist nur sehr kleine Querschnittsflächen ( $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  mm<sup>2</sup>). Zur Aufnahme der Polarisationspektren wurde deshalb ein mikroskopisches Durchlichtverfahren gewählt, mit dem jeweils

von demselben Kristallbereich sowohl hochaufgelöste Emissions- als auch Absorptionsspektren registriert werden können. Die meist nadelförmigen Kristalle wurden mit Leitsilber (Degussa L 200) auf einer durchbohrten Kupferkühlung eines Helium-Verdampferkryostaten befestigt. Dadurch war es möglich, die Kristalle bei sehr gutem Wärmekontakt freitragend zu untersuchen. Die verwendete Apparatur wurde an anderem Ort ausführlich beschrieben [17].

Die Lebensdauern wurden mit der in Fig. 1 gezeigten Versuchsanordnung an Kristallpulvern gemessen. Zur Anregung diente ein Riesenimpuls-Festkörperlaser (Modell 600, Fa. Holobeam) mit einem 0,375" Rubinstab. Zusammen mit einem Frequenzverdoppler liefert die Anordnung bei einer Wellenlänge von 3471 Å Pulse von maximal 10 MW mit 20 ns Pulsbreite. Die Rubin-Grundwelle und das Licht der Laserblitzlampe wurden mit einer Kombination von 2 Blenden, einem Quarzprisma und 2 Filtern (Schott UG 1 und BG 38) unterdrückt. Das Lumineszenzlicht der Probe wurde über ein Kantenfilter auf den Eintrittsspalt eines 3/4 Meter Cerny-Turner-Monochromators (Spex 1700-III; Gitter: 1200 Linien/mm, 5000 Å blazed) abgebildet. Am Austrittsspalt des Monochromators befand sich ein Photomultiplier (ERMA-Kathode, RCA C 7164 R), der von einem Durchflußkühler [17] auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Die Photostrompulse erzeugten an einem variablen Lastwiderstand ( $R = 50\ \Omega \dots 500\ \text{k}\Omega$ ) Spannungsimpulse, die, von einem Oszillographen (Tektronix 7704) sichtbar gemacht, fotografiert wurden. Bei  $R = 50\ \Omega$  beträgt die Zeitkonstante ca. 10 nsec.

Zur Probenkühlung dienten zwei verschiedene Kryostaten. Für Temperaturen zwischen  $300\ \text{K}$  und  $77\ \text{K}$  wurde die Probenküvette, die sich in einem Quarz-dewar befand, direkt mit dampfförmigem bzw. flüssigem Stickstoff umspült. Für

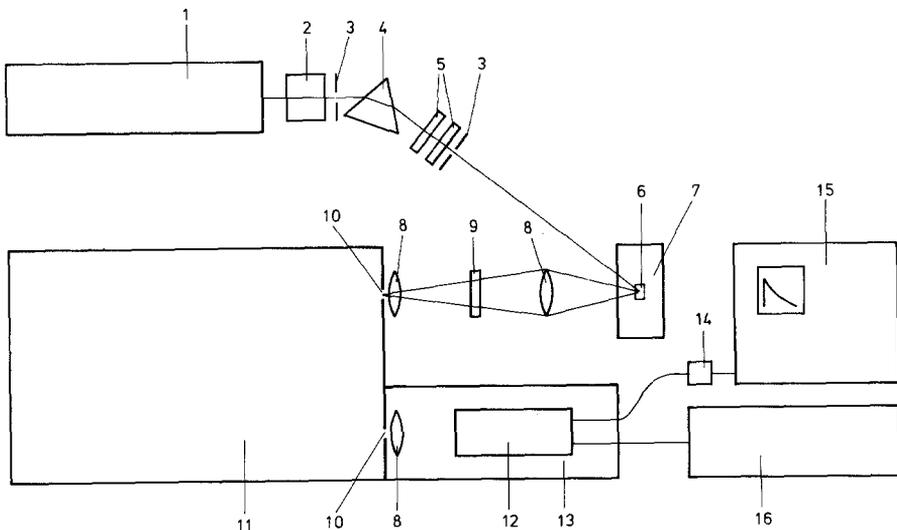


Fig. 1. Apparatur zur Messung der Lumineszenz-Lebensdauer. 1 Laser; 2 Frequenzverdoppler; 3 Blende; 4 Prisma; 5 Filter; 6 Probe; 7 Kryostat; 8 Linsen; 9 Kantenfilter; 10 Spalte; 11 Monochromator; 12 Photomultiplier; 13 Photomultiplier-Durchflußkühler; 14 variabler Lastwiderstand; 15 Oszillograph; 16 Hochspannungsnetzgerät

Temperaturen zwischen 100 °K und 3,5 °K fand ein Helium-Verdampferkryostat Verwendung. Das zu untersuchende Kristallpulver wurde als dünne Schicht mit einem Quarzglasplättchen gegen die Kühllunge des Kryostaten gepreßt.

## 2.2. Chemische Darstellung und Kristallzüchtung

Es wurden Chrom(III)-Harnstoffsalze mit den Anionen F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, JSO<sub>4</sub><sup>3-</sup> hergestellt, und zwar – mit Ausnahme des Fluorids – nach bekannten Verfahren [18–20]. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden die Kristalle aus wäßriger Lösung gezogen. Meist entstanden kleine Nadeln, deren Längsachsen parallel zu den *c*-Achsen der hexagonalen Kristallsysteme lagen.

Zur Darstellung des Fluorids wurde eine [Cr{OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>-Lösung mit einer stöchiometrischen Menge AgF versetzt und das ausgefallene AgCl abfiltriert. Das Filtrat wurde auf Ag<sup>+</sup> bzw. Cl<sup>-</sup> mit einer NaCl- bzw. AgNO<sub>3</sub>-Lösung überprüft. Bei etwa vorhandenen Restionen wurden die entsprechenden Ausgangssubstanzen tropfenweise bis zur Einstellung des exakten stöchiometrischen Verhältnisses zugegeben. Danach wurde das Filtrat bei Zimmertemperatur langsam eingedampft und anschließend mehrfach in wäßriger Lösung umkristallisiert [21].

## 3. Kristallstruktur

Für die Interpretation von Polarisationssepektren einkristalliner Molekülkomplexsalze ist die Kenntnis der Symmetrie der Moleküle sowie deren Anordnung im Kristallverband wichtig, da hierdurch die Lage der elektronischen und vibronischen Energieniveaus des Systems wesentlich festgelegt ist [28].

Vollständige Röntgenstrukturanalysen der [Cr{OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>6</sub>X<sub>3</sub>-Kristalle liegen nicht vor. Von Okaya, Pepinsky *et al.* wurden lediglich die Größen der Elementarzellen und die Raumgruppen des wasserhaltigen und des wasserfreien Chlorids bestimmt [22]. Die Chrom(III)-Harnstoffsalze sind jedoch isomorph mit den entsprechenden Titan(III)-Salzen [6, 11, 26], von denen einige hinreichend genaue Strukturanalysen existieren [23–27]. Es werden deshalb die Strukturdaten der Ti(III)-Harnstoffkristalle qualitativ auf die entsprechenden Cr(III)-Kristalle übertragen.

Ferner kann davon ausgegangen werden, daß einerseits die wasserfreien [Cr urea<sub>6</sub>]<sub>3</sub>-Kristalle mit X = Cl<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und andererseits die pro Formeleinheit drei Kristallwasser enthaltenden Salze mit X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> jeweils untereinander isomorph sind<sup>1</sup> [6, 11, 19, 22–27]. Die wasserfreien Harnstoffsalze kristallisieren in der Raumgruppe  $R\bar{3}c - D_{3d}^6$  [6, 22–27], die wasserhaltigen in der Raumgruppe  $R\bar{3} - C_{3i}^2$  [22]. Bei allen diesen Kristallen fällt die C<sub>3</sub>-Achse der quasi-oktaedrischen Komplexe mit den *c*-Achsen der hexagonalen Kristalle zusammen.

In den hier untersuchten Salzen ist das Cr(III)-Zentralion quasioktaedrisch von den sechs Sauerstoffatomen des Harnstoffs als nächste Nachbarn umgeben. Je eine Aminogruppe der planaren Harnstoffliganden ist auf die Anionen gerichtet,

<sup>1</sup> Über die von uns gleichfalls untersuchten Kristalle [Cr urea<sub>6</sub>]<sub>3</sub>JSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O liegen noch keine abgeschlossenen Strukturangaben vor [34]. Daher können die nachfolgenden Überlegungen nur unter Einschränkung auf dieses Salz übertragen werden.

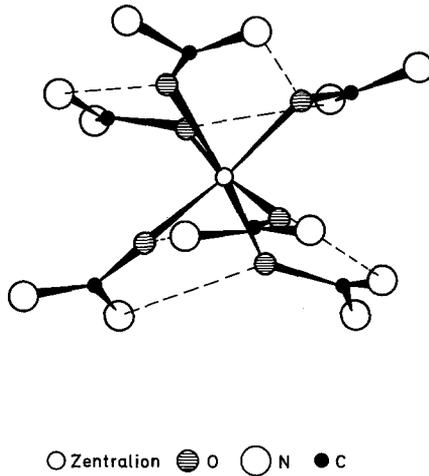


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des  $[\text{Cr}\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_6]^{3+}$ -Kations bei Perchlorat-Anionen. Die unterbrochenen Linien kennzeichnen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und den koordinierenden Sauerstoffatomen. (Die Darstellung wurde aus [26] für  $\text{Cr}^{3+}$  übertragen.) Die H-Brücken der Aminogruppen zu den Anionen sind nicht eingezeichnet

während die andere eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Sauerstoffatom der gleichen Basisfläche eingeht [23–26] (Fig. 2). Die Dreiecks-Basisflächen können um die  $C_3$ -Achse gegeneinander verdreht sein, und zwar beispielsweise beim Jodid [25] um ca.  $5^\circ$  gegenüber dem für die  $O_h$ -Symmetrie notwendigen Winkel von  $60^\circ$ . Eine solche Verdrehung äußert sich als trigonale Störung der  $O_h$ -Symmetrie<sup>2</sup>. Die Abstände vom Zentralion zum koordinierenden Sauerstoff sind alle gleich. Die insgesamt resultierende Lagesymmetrie des Zentralions ist  $D_3$ .

Beim Jodid [25] und beim Perchlorat [26] wird die Kristallstruktur neben Ionenbindungen zwischen dem Komplex und den Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen je einer Aminogruppen der Harnstoffmoleküle und den eng benachbarten Jodatomen bzw. Sauerstoffatomen des Perchlorats stabilisiert.

#### 4. Meßergebnisse

Bei verschiedenen Temperaturen wurden Emissions- und Absorptionsspektren von  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$ -Einkristallen mit  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{X}_3 = \text{JSO}_4^{3-}$  aufgenommen. Die zwei relevanten Polarisationsrichtungen sind bei hexagonalen Kristallen durch die Schwingungsrichtungen des elektrischen Feldstärkevektors  $E$  parallel zur kristallographischen  $c$ -Achse ( $\pi$ -Spektren) und senkrecht dazu ( $\sigma$ -Spektren) gegeben.

Die untersuchten Kristallbereiche hatten eine Größe von ca.  $10^{-2}$  bis  $10^{-1} \text{ mm}^2$ . Die Spektren wurden hauptsächlich im Spektralgebiet zwischen  $16000 \text{ cm}^{-1}$  und  $11000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

<sup>2</sup> Über diese Verdrehung hinaus kann der Komplex auch einer kleinen trigonalen Stauchung unterliegen [24].

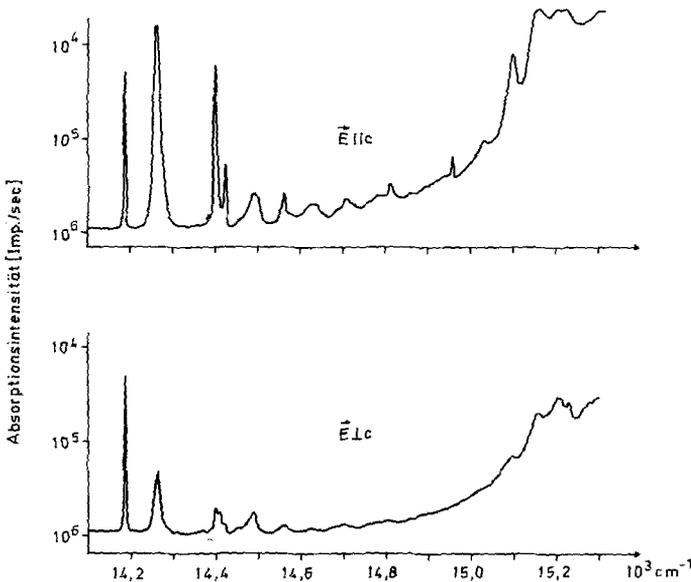


Fig. 3.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Absorption von  $[\text{Cr urea}_6](\text{ClO}_4)_3$  bei 8 °K. Die Ordinate ist im logarithmischen Maßstab unterteilt. Kristalldicke: ca. 0,4 mm; spektrale Bandbreite:  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abbildung zeigt die Einstrahlregistrierkurven

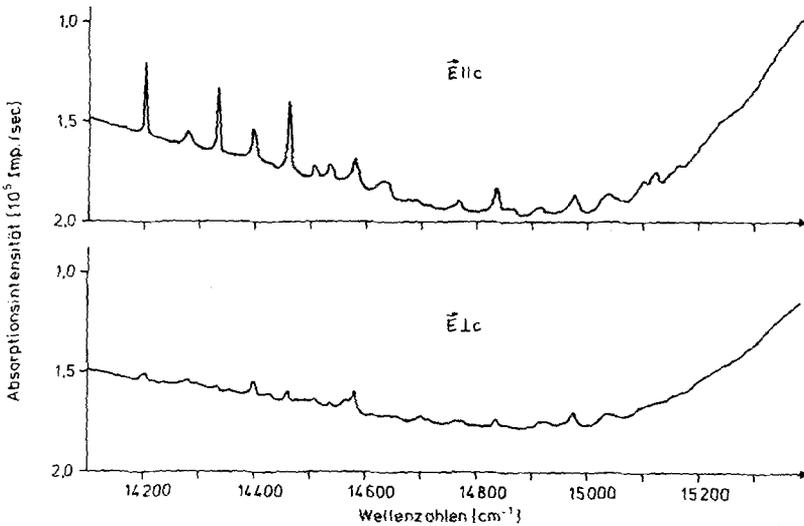


Fig. 4.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Absorption von  $[\text{Cr urea}_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 8 °K. Die Ordinate ist im linearen Maßstab unterteilt. Kristalldicke ca. 0,4 mm; spektrale Bandbreite:  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abbildung zeigt die Einstrahlregistrierkurven

Die Absorptionsspektren der untersuchten Hexaharnstoff-Chrom(III)-Kristalle zeigen oberhalb einer substanzspezifischen Wellenzahl, die für die verschiedenen Salze zwischen  $14172 \text{ cm}^{-1}$  und  $14227 \text{ cm}^{-1}$  liegt, eine Vielzahl scharfer Übergänge. Bei geringeren Energien wurden keine Absorptionsübergänge gefunden. Das Linienspektrum geht bei ungefähr  $15000 \text{ cm}^{-1}$  in eine breite Absorptionsbande über (Fig. 3 und 4). Die Gleichheit der  $\sigma$ -Spektren mit den bei verschiedenen

Salzen ebenfalls aufgenommenen axialen Spektren deutet auf das Vorliegen von elektrischen Dipolübergängen hin [28].

Die Absorptionsintensität ist in den  $\pi$ -Spektren bei allen Salzen größer als in den  $\sigma$ -Spektren. Sie nimmt in folgender Anionen-Reihenfolge stark ab:  $\text{ClO}_4^- > \text{J}^- \approx \text{JSO}_4^{3-} \approx \text{NO}_3^- \gg \text{Br}^- \approx \text{Cl}^-$ <sup>3</sup>. Eine Vermessung der Fluorid-Absorptionsspektren gelang nicht, weil nur äußerst kleine und dünne Kristalle zur Verfügung standen.

Die Halbwertsbreiten der langwelligsten in Tab. 1 angegebenen Übergänge (bei ca. 8 °K) ergaben sich bei der oben genannten Anionen-Reihenfolge zu  $3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Salze mit den Anionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{JSO}_4^{3-}$  und  $\text{NO}_3^-$  zeigen eine mehrere  $100 \text{ cm}^{-1}$  breite Aufspaltung der oben genannten breiten Absorptionsbande (erste Ligandenfeldbande). Auch hier ist die Intensität dieser Bande im  $\pi$ -Spektrum wesentlich stärker als im  $\sigma$ -Spektrum. Beim Perchlorat und Jodid liegt die  $\pi$ -Komponente bei höheren Energien als die  $\sigma$ -Komponente<sup>4</sup>. Die erste Ligandenfeldbande des Bromids und Chlorids ist nur sehr gering aufgespalten, wobei die  $\pi$ -Komponente die geringere Energie hat.

Zwischen der ersten und der zweiten Ligandenfeldbande wurden zum Teil sehr deutlich strukturierte Absorptionsübergänge zwischen  $20900 \text{ cm}^{-1}$  und  $21800 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Es handelt sich dabei offensichtlich um die  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ -Übergänge.

Die Emissionsspektren der Chrom(III)-Hexaharnstoffkristalle setzen sich aus einer starken Linienstruktur, der Phosphoreszenz, und einer breiten, langwelligen Bande, der Fluoreszenz, zusammen (Fig. 6). Die Fluoreszenzintensität ist bei den Salzen mit den Anionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{JSO}_4^{3-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  im  $\pi$ -Spektrum etwa um den Faktor 2–3 stärker als im  $\sigma$ -Spektrum. Dieser Emissionsdichroismus ist temperaturunabhängig. Salze mit den Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  zeigen in diesem Spektralbereich keinen Emissionsdichroismus. Der spektrale Bereich, in dem vornehmlich die scharfen Phosphoreszenzübergänge zu finden sind, hat bei allen untersuchten Salzen bei 5 °K ein ähnliches Aussehen, das durch die charakteristischen vibronischen Übergänge mit ihrem deutlichen Polarisationsverhalten bestimmt ist (Fig. 5 und 6).

Ein Vergleich der Emissions- mit den Absorptionsspektren zeigt, daß entsprechende vibronische Übergänge in Absorption und Emission zu finden sind, und zwar existiert eine „Spiegelsymmetrie“ um einen Hauptübergang, der auch bei sehr tiefer Temperatur im Emissions- und im Absorptionsspektrum an der gleichen energetischen Lage zu finden ist. Es handelt sich infolgedessen um einen 0–0-Übergang. Bei den Salzen mit den Anionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{JSO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{J}^-$  ist diese „Spiegelsymmetrie“ nicht nur um einen sondern – dazu energetisch etwas versetzt – auch um einen zweiten Übergang zu finden, der ebenfalls sowohl in Emission als auch in Absorption auftritt. In diesem Falle liegen zwei 0–0-Übergänge vor. In Tab. 1, Spalte 2 sind die 0–0-Übergänge für die verschiedenen Anionen angegeben.

<sup>3</sup> Die Extinktion der scharfen peaks beträgt in den  $\pi$ -Spektren beim Perchlorat ca. 2 gegenüber ca. 0,1 beim Chlorid.

<sup>4</sup> Nach Ref. [6] liegt beim Nitrat das  $\pi$ -Maximum energetisch unter dem  $\sigma$ -Maximum.

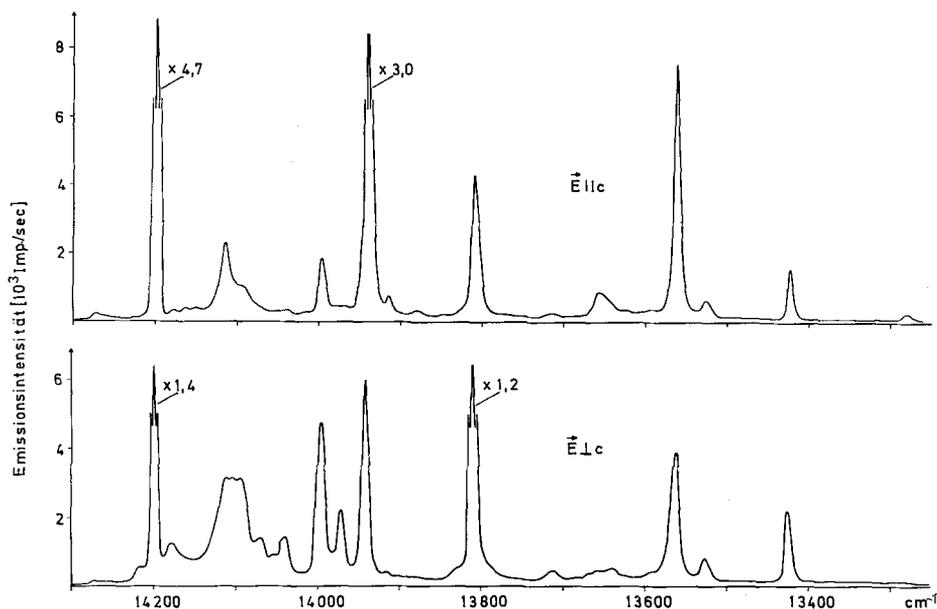


Fig. 5.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Emission von  $[\text{Cr urea}_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 8 °K. Spektrale Bandbreite:  $1 \text{ cm}^{-1}$

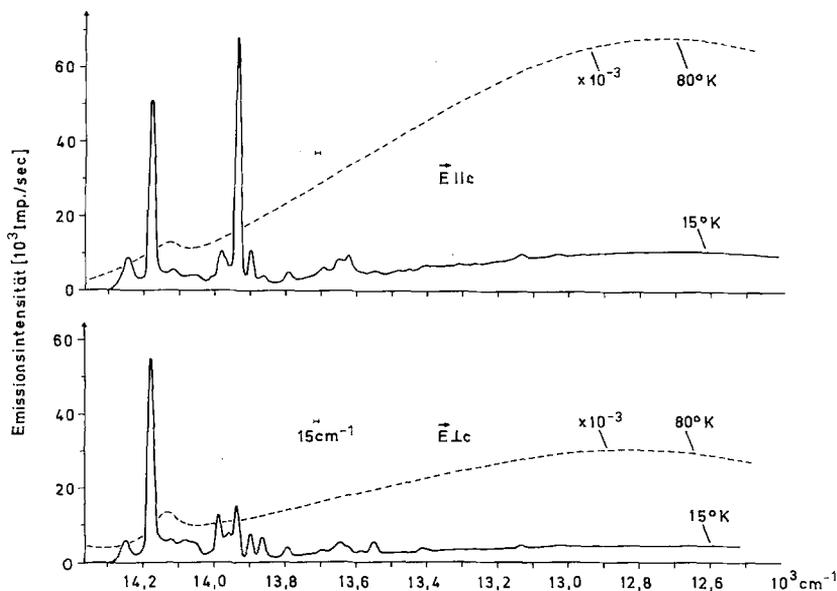


Fig. 6.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Emission von  $[\text{Cr urea}_6](\text{ClO}_4)_3$  bei 15 °K und 80 °K. Spektrale Bandbreite  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Die 80 °K-Emission ist um den Faktor  $10^3$  vergrößert dargestellt

In der Tab. 1 sind ferner die Frequenzen einiger intensiver Schwingungen, die gleichzeitig mit den elektronischen Übergängen angeregt werden und bei mehreren Chrom(III)-Harnstoffsalzen zu finden sind, zusammengestellt. Es wurden auch die oberhalb von etwa  $250 \text{ cm}^{-1}$  gemessenen IR-Frequenzen [29] in die Tabelle eingetragen. Die mit  $E$  bzw.  $A$  gekennzeichneten Werte sind aus den Emissions- bzw. Absorptionsspektren entnommen und stellen Schwingungsfrequenzen des

Tabelle 1

[Cr urea <sub>6</sub> ]X <sub>3</sub>	0-0° (cm <sup>-1</sup> )	Δ	Schwingungsfrequenzen (cm <sup>-1</sup> )													
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	14.186	76	E	109	192	206	230	246	281	387	486	527	556	627	764/777	1039
	14.262		A		196	210	234		374		518		623	769		
J <sup>-</sup>	14.227	69	E	116	197		236		275	388	472	531		625	762	1038
	14.296		A	108		204		235	270	374	469	531		625	762	1031
JSO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	14.176	67	E	105/113	194	204	235	255	297	390		536		623	766	1043
	14.243		E	107/113		209	229	250	380			547		624	770	1039
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14.194	23	E	108	193		225	250		384		555		623	781	1032
	14.217		A	108		232			391			551		639	785	1037
F <sup>-</sup>	14.205	—	E 80 <sup>a</sup>	112	194		233		387			550		633	764	1032
	IR		A			210	231	248				556				1044
Cl <sup>-</sup>	14.200	—	E 86	107 <sup>b</sup>	198	229	256	282	391			542		629	777	1043
	IR		A 75		195	254						552		635	765	1049
Br <sup>-</sup>	14.172	—	E 87	106	199	227	254	294	394			549		636	776	1039
	IR		A 86		181	254						542		633	763	1033
IR-Harnstoff- frequenzen																
																1152

Δ = <sup>2</sup>E-Aufspaltung [cm<sup>-1</sup>]; E = Emission; A = Absorption.

<sup>a</sup> Beim Fluorid konnten in den Emissionsspektren die antistokeschen 80 cm<sup>-1</sup>- und 235 cm<sup>-1</sup>-Schwingungen registriert werden.

<sup>b</sup> Beim Chlorid findet sich zusätzlich eine starke, in der Tabelle nicht aufgenommene Schwingung des angeregten Zustandes bei 131 cm<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Bei Abkühlung von 80 °K auf 8 °K unterliegen einige der 0-0-Lagen einer geringen Rotverschiebung, die an der oberen Grenze der Meßunsicherheit liegt.

Grundzustandes bzw. der angeregten Zustände dar. Man erkennt deutlich die „Spiegelsymmetrie“ um einen bzw. zwei 0–0-Übergänge. In den meisten Fällen konnten die Emissionsübergänge vom Schwingungsgrundzustand des oberen <sup>2</sup>E-Folgeterms zu den angeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes nicht registriert werden (s. Abschnitt 5.1).

Die Emissionsspektren zeigen einen sehr ausgeprägten *Temperaturgang*. Bei ca. 5 °K konnte bei allen untersuchten Salzen nur die stark strukturierte Phosphoreszenz registriert werden. Mit steigender Temperatur wurde eine wachsende, breitbandige Fluoreszenzemission beobachtet (Fig. 6). Bei Zimmertemperatur schließlich findet man – sofern die Salze überhaupt noch emittieren wie z. B. das Chlorid – nur noch Fluoreszenz. Die totale Emissionsintensität nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Temperatur, oberhalb der sich neben der Phosphoreszenz eine deutliche Fluoreszenz bemerkbar macht, ist für die verschiedenen Anionen sehr unterschiedlich, und zwar steigt sie in der angegebenen Anionenreihenfolge: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < JSO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ≈ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < J<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> ≈ F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>. Die temperaturabhängigen Fluoreszenz/Phosphoreszenz-Intensitätsverhältnisse<sup>5</sup> lassen sich durch einen Boltzmannfaktor  $\exp(-\Delta E(\text{Anion})/kT)$  approximieren.

Die *Lumineszenzlebensdauern* der Chrom-(III)-Harnstoffsalze wurden aus dem zeitabhängigen Verlauf der Lumineszenz nach dem Anregungsblitz bestimmt. Der Zeitverlauf war (ausgenommen bei NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>)<sup>6</sup> ein einfach exponentieller Abfall mit einer von der beschriebenen Apparatur nicht auflösbaren Anstiegszeit. Auch beim Auftreten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz war dieser Zeitablauf unabhängig von der Beobachtungswellenlänge. Fig. 7 zeigt die gemessenen Lebensdauern für einige Salze in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurven haben einen stufenförmigen Verlauf. Der lineare Anstiegsbereich mündet bei tiefen Temperaturen in einen Bereich mit konstanter Lebensdauer  $\tau = \tau_{\text{max}}$ . Dort findet man nur noch Phosphoreszenz. Für Jodid und Jodidsulfat wurde bei hohen Temperaturen ein unterer Grenzwert  $\tau_{\text{min}}$  erreicht, bei dem die Phosphoreszenz verschwindet und der Komplex nur noch fluoresziert. Bei 77 °K variieren die Lebensdauern sehr stark, und zwar zwischen  $4 \cdot 10^{-7}$  sec beim Perchlorat und  $1,2 \cdot 10^{-4}$  sec beim Chlorid (Tab. 2). Unterhalb von 8 °K beträgt die Lebensdauer nahezu unabhängig vom Anion ca.  $10^{-4}$  sec. Dieser Wert scheint charakteristisch für den [Cr(urea)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex zu sein.

<sup>5</sup> Wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der integralen Intensitäten wurden die Verhältnisse entsprechend dem in der Ref. [8] angegebenen Verfahren ermittelt.

<sup>6</sup> Beim Nitrat zeigt der zeitliche Verlauf der Lumineszenz der 14194 cm<sup>-1</sup>-Linie bei 5 °K erst nach ca. 80 μsec das Intensitätsmaximum und fällt dann mit einer Lebensdauer von ca. 240 μsec ab. Dieser Zeitverlauf läßt sich durch die Überlagerung zweier e-Funktionen darstellen, und zwar durch  $\exp(-t/240 \mu\text{sec}) - \exp(-t/40 \mu\text{sec})$ . Bei der 14217 cm<sup>-1</sup>-Linie wurde ein schneller, zeitlich nicht auflösbarer Anstieg und ein schneller Abfall mit ca. 40 μsec sowie ein langsamer Abfall mit ca. 240 μsec beobachtet. Auch hier kann der zeitliche Intensitätsverlauf durch die Überlagerung zweier e-Funktionen  $a \cdot \exp(-t/40 \mu\text{sec}) + b \cdot \exp(-t/240 \mu\text{sec})$  mit ( $a > 0, b > 0$ ) beschrieben werden. Im übrigen Spektralbereich konnte eine Verzögerung der Lumineszenz nicht beobachtet werden, vermutlich wegen der starken Überlagerung der Schwingungssatelliten der beiden 0–0-Übergänge. Vgl. hierzu auch Ref. [6].

Beim Bromid ist bei 5 °K die gesamte Lumineszenz um ca. 30 μsec verzögert. Der Intensitätsverlauf folgt etwa folgender Zeitabhängigkeit  $\exp(-t/10 \mu\text{sec}) - \exp(-t/90 \mu\text{sec})$ .

Sowohl beim Nitrat als auch beim Bromid wurden die Verzögerungen mit steigender Temperatur geringer und konnten bei 77 °K nicht mehr nachgewiesen werden.

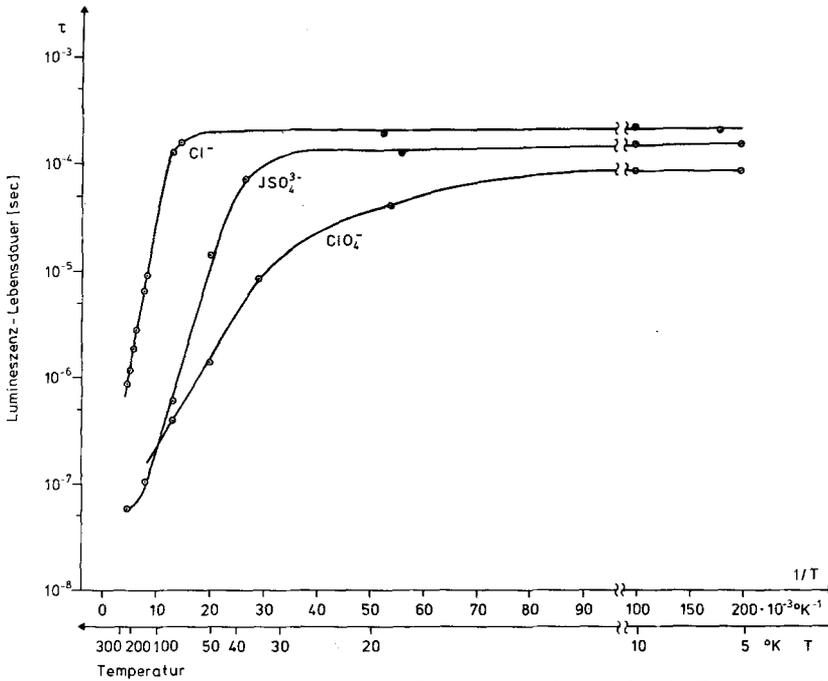


Fig. 7. Emissionslebensdauer einiger  $[\text{Cr urea}_6]\text{X}_3$ -Kristalle als Funktion der Temperatur. Anregungswellenlänge:  $3,471 \text{ \AA}$ ; Fehler der Lebensdauermeßwerte ca.  $\pm 20\%$

Tabelle 2

Anion	$\tau (77 \text{ °K}) (\text{sec})$	$\tau (5 \text{ °K}) (\text{sec})$	$\Delta E (\text{cm}^{-1})$
$\text{ClO}_4^-$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$130 \pm 30$
$\text{JSO}_4^{3-}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$280 \pm 40$
$\text{NO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$250 \pm 40$
$\text{J}^-$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$380 \pm 40$
$\text{Br}^-$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{Cl}^-$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$500 \pm 50$
$\text{F}^-$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	—	—

## 5. Diskussion

### 5.1. Zuordnung der Übergänge

Aufgrund der vorliegenden Kristallstrukturdaten kann davon ausgegangen werden, daß die Lagesymmetrie von  $\text{Cr}^{3+}$  bei den untersuchten Salzen der Harnstoffkomplexe  $D_3$  ist. Damit ist mit Hilfe der polarisierten Einkristallspektren in Verbindung mit der Ligandenfeldtheorie [16] eine Zuordnung der einzelnen Übergänge zu den gruppentheoretisch indizierten Energieniveaus möglich.

Die breite Absorptionsbande, die in den Spektren (Fig. 3 und 4) bei etwa  $15000 \text{ cm}^{-1}$  beginnt und zu höheren Energien hin ansteigt, ist als Übergang vom Grundzustand  ${}^4A_2$  zu dem angeregten Zustand  ${}^4T_2$  bzw. dessen Folgeterm  ${}^4E$  oder  ${}^4A_1$  zu deuten. In der Emission (Fig. 6) findet man den Übergang vom unteren  ${}^4T_2$ -Folgeterm zum Grundzustand  ${}^4A_2$  als breitbandige, stokes-verschobene Fluoreszenz.

Die scharfen peaks im Bereich um  $14200 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3 bis 6) gehören sowohl in Emission als auch in Absorption zu Übergängen zwischen dem Grundzustand

${}^4A_2$  und dem angeregten Zustand  ${}^2E$  bzw. dessen Folgetermen, wobei – abgesehen von den 0–0-Übergängen – gleichzeitig Komplexschwingungen mit angeregt werden. Unter simultaner Wirkung einer  $D_3$ -Verzerrung und einer Spin-Bahn-Kopplung tritt eine deutliche Aufspaltung von  ${}^2E$  auf, während die von  ${}^4A_2$  nur in der Größenordnung von  $1\text{ cm}^{-1}$  liegt [30–32] und hier vernachlässigt werden kann.

Die Terme  ${}^2E$  und  ${}^4A_2$  sowie deren Folgeterme entstammen derselben Ligandenfeldkonfiguration  $t_{2g}^3$  und haben daher ähnliche Potentialhyperflächen [16, 33]. Das erklärt die im Abschnitt 4 beschriebene „Spiegelsymmetrie“ um die 0–0-Übergänge, vgl. auch Tab. 1. Die Existenz dieser „Spiegelsymmetrie“ konnte zur Identifikation des oberen  ${}^2E$ -Folgeterms verwendet werden.

Die in den Absorptionsspektren deutlich meßbaren Aufspaltungen der  ${}^4T_2$ -Zustände, die bei den Salzen mit den Anionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $(\text{JSO}_4^{3-})^7$  gefunden werden, gehen syngat mit den Aufspaltungen der  ${}^2E$ -Zustände (Tab. 1). Das ist in Übereinstimmung mit der Theorie, wonach bei einer Symmetrierniedrigung von  $O_h$  zu  $D_3$  die Beträge der  ${}^2E$ - und der  ${}^4T_2$ -Aufspaltungen proportional dem trigonalen Parameter  $v$  sind [30, 31]. Auch die Tatsache, daß bei den Salzen mit den Anionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  keine  ${}^2E$ -Aufspaltungen gefunden wurden, ist im Einklang mit dem nur sehr geringen Dichroismus, d. h. der  ${}^4T_2$ -Aufspaltung, dieser Salze. Das weist auf eine geringe Störung der  $O_h$ -Symmetrie hin.

Eine Antwort auf die Frage, welcher der Schwingungsgrundzustände von den  ${}^4T_2$ -Folgetermen  ${}^4A_1$  und  ${}^4E$  bei den verzerrten Oktaedern der untere ist, kann aus der relativen Lage der Quartett-Quartett Absorptionsmaxima nicht mit Sicherheit entnommen werden, weil eine Überschneidung der  ${}^4A_1$ - und  ${}^4E$ -Potentialhyperflächen nicht ausgeschlossen werden kann. Auf jeden Fall liegen jedoch die Schwingungsgrundzustände beider  ${}^4T_2$ -Folgeterme über denen von  ${}^2E$ , wie das Temperaturverhalten der Fluoreszenz zeigt (Abschnitt 5.2). Das Polarisationsverhalten der scharfen Linien in den Absorptionsspektren sowie das der Fluoreszenz erlaubt den Schluß, daß  ${}^4A_1({}^4T_2)$  unter  ${}^4E({}^4T_2)$  und  $\Gamma_5\Gamma_6({}^2E)$  unter  $\Gamma_4({}^2E)$  liegen [8, 30]<sup>8</sup>.

Mit Hilfe der Werte der  ${}^2E$ -Aufspaltungen (Tab. 1) lassen sich schließlich die trigonalen Störparameter unter Verwendung der  ${}^2T_2$ -Lagen (s. Abschnitt 4) abschätzen. Es ergeben sich für die Salze mit den Anionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{J}^-$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ , bei denen eine deutliche trigonale Verzerrung festzustellen ist, die folgenden Werte:  $v \approx -1900\text{ cm}^{-1}$ ,  $-1700\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $-580\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  ist die trigonale Störung des Komplexions so schwach, daß der Betrag von  $v$  meßtechnisch nicht erfaßt werden konnte.

## 5.2. Temperaturverhalten

Die starke Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenz/Phosphoreszenz-Intensitätsverhältnisses kann folgendermaßen erklärt werden [7–9]:

Wenn bei sehr tiefer Temperatur in ein höherenergetisches Absorptionsniveau eingestrahlt wird, gelangt die Anregungsenergie schnell strahlungslos zum

<sup>7</sup> Siehe Fußnote 1

<sup>8</sup> Die Beobachtung, daß beim Perchlorat und Jodid das  $\pi$ -Absorptionsmaximum der ersten Ligandenfeldbande bei höherer Energie als das  $\sigma$ -Maximum liegt, läßt sich durch eine mögliche Überschneidung der Potentialhyperflächen von  ${}^4A_1({}^4T_2)$  und  ${}^4E({}^4T_2)$  erklären.

unteren  ${}^2E$ -Folgeterm<sup>9</sup>. Nur dieser emittiert, und zwar die stark strukturierte Phosphoreszenz. Bei einer Temperaturerhöhung findet entsprechend der thermischen Energie  $kT$  eine Rückbesetzung energetisch höherer elektronischer bzw. vibronischer Zustände statt. Liegt der Schwingungsgrundzustand des  ${}^4T_2$  bzw. dessen unteren Folgeterms in der Größenordnung von  $kT$  über dem  ${}^2E$ -Folgeterm, so kann auch dieser angeregt werden und zu einer Emission, der Fluoreszenz, Anlaß geben (Fig. 6). Bei weiterer Temperatursteigerung wird schließlich nur noch Fluoreszenz beobachtet, weil die Übergangswahrscheinlichkeit vom unteren  ${}^4T_2$ -Folgeterm zum Grundzustand wesentlich größer ist als die vom  ${}^2E$ -Folgeterm. So erfolgt eine Entleerung der Dubletts über den Quartett-Zustand. Parallel mit der wachsenden, durch Temperatursteigerung bedingten Fluoreszenzintensität wächst auch die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge in den Grundzustand, so daß die totale Emissionsintensität abnimmt (Fig. 6).

Das Verhältnis von Fluoreszenz- zu Phosphoreszenzintensität, das sich für die verschiedenen Anionen durch  $\exp(-\Delta E(\text{Anion})/kT)$  beschreiben läßt, ermöglicht die Bestimmung einer formalen Aktivierungsenergie  $\Delta E$ . Diese ist ein ungefähres Maß für den energetischen Abstand zwischen dem unteren  ${}^4T_2$ -Folgeterm und dem unteren  ${}^2E$ -Folgeterm. Die so gewonnenen Aktivierungsenergien entsprechen den in Tab. 2 angegebenen Werten, die mit größerer Genauigkeit aus den Lumineszenzlebensdauern bestimmt werden konnten (Abschnitt 5.3).

Bei den Salzen mit einer deutlichen trigonalen Störung der Komplexe, die durch die  ${}^2E$ -Aufspaltung charakterisiert wird (Tab. 1), ist  $\Delta E$  wesentlich kleiner als bei den wenig gestörten. Das ist dadurch erklärbar, daß sich infolge größer werdender Aufspaltungen die  ${}^2E$ - und  ${}^4T_2$ -Folgeterme einander nähern und somit die Aktivierungsenergien vermindern (Fig. 9). Bei kleiner Aktivierungsenergie findet eine kräftige Rückbesetzung des unteren  ${}^4T_2$ -Folgeterms bei schon relativ niedriger Temperatur statt, was eine Emission vom Quartett, also eine Fluoreszenz, zur Folge hat. Ein Beispiel hierfür ist das Perchlorat, das bei 80 °K fast nur fluoresziert (Fig. 6). Bei anderen, weniger gestörten Harnstoffkomplexen mit höherer Aktivierungsenergie dürfte nach dem Modell bei der gleichen Temperatur noch keine merkbare Rückbesetzung zu erkennen sein, und die Emission müßte im Vergleich zu der bei tiefer Temperatur beinahe unverändert sein. In der Tat sind die Chloridspektren bei 8 °K und 80 °K sehr ähnlich.

### 5.3. Lebensdauern

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer von  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{X}_3$ -Salzen kann versuchsweise formal durch reaktionskinetische Gleichungen eines Drei-Niveau-Systems beschrieben werden. Denkt man sich die Kristalle als ein System von elektronisch nahezu isolierten Molekülen, die nur über Schwingungen oder Stöße gekoppelt sind und im thermischen Gleichgewicht stehen, dann läßt sich dieses System zur Zeit  $t$  durch Besetzungsdichten  $n_i(t)$  der Moleküle in den Zuständen  $\varepsilon_i$  beschreiben. In Fig. 8 ist dieses Drei-Niveau-System dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $\varepsilon_i$  zum Zustand  $\varepsilon_j$  wird mit  $k_{ij}$  bezeichnet. Der Grundzustand  $\varepsilon_1$  bzw. der unterste angeregte Molekül-Zustand  $\varepsilon_2$  sind bei den  $[\text{Cr}(\text{urea})_6]\text{X}_3$ -Kristallen die Zustände  ${}^4A_2$  bzw.  ${}^2E$  oder der untere  ${}^2E$ -Folgeterm. Der Zustand  $\varepsilon_3$  ist der Molekülzustand,

<sup>9</sup> Beim Nitrat und Bromid liegen die Verhältnisse etwas komplizierter (s. Abschnitt 5.3).

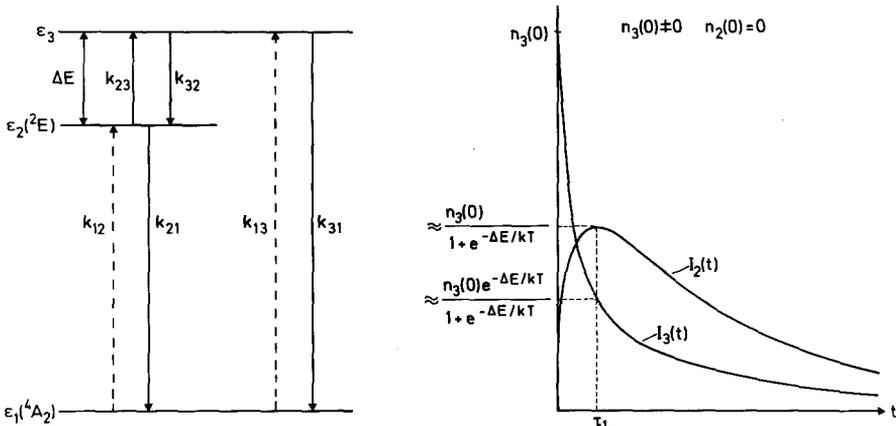


Fig. 8. Termschema und Abklingkurven bei einem Drei-Niveausystem unter der Voraussetzung  $k_{23}, k_{32} \gg k_{21}, k_{31} \gg k_{12}, k_{13}$

der nach der Anregung über eine strahlungslose Desaktivierungskaskade als erster der 3 Zustände erreicht wird. Es handelt sich hier entweder um den oberen  ${}^2E$ - bzw. einen  ${}^4T_2$ -Folgeterm.

Vorausgesetzt, daß strahlende Moleküle keine Wiederanregung anderer Moleküle verursachen ( $k_{12} = k_{13} = 0$ ), gelten nach kurzer Pulsanregung folgende kinetische Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= k_{21}n_2 + k_{31}n_3, \\ \frac{dn_2}{dt} &= -(k_{21} + k_{23})n_2 + k_{32}n_3, \\ \frac{dn_3}{dt} &= k_{23}n_2 - (k_{31} + k_{32})n_3. \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, daß  $\epsilon_3$  zuerst besetzt wird, d. h.  $n_3(t=0) \neq 0$ ,  $n_2(t=0) = n_1(t=0) = 0$  ergibt sich die Lösung der Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} n_2(t) &= \frac{n_3(0)k_{32}}{r_1 - r_2} (e^{-r_2t} - e^{-r_1t}) \\ n_3(t) &= \frac{n_3(0)}{(r_1 - r_2)} [(k_{21} + k_{23} - r_2)e^{-r_2t} + (r_1 - k_{21} - k_{23})e^{-r_1t}] \end{aligned}$$

mit der Abkürzung:

$$r_{1,2} = \frac{1}{2}(k_{21} + k_{31} + k_{32} + k_{23}) \pm \frac{1}{2}[(k_{21} - k_{31} - k_{32} + k_{23})^2 + 4k_{32}k_{23}]^{1/2}.$$

Nimmt man an, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_{32}$  und  $k_{23}$  sehr groß gegen  $k_{21}$  und  $k_{31}$  sind, dann wird sich nach der Anregung zunächst ein annähernd thermisches Gleichgewicht zwischen  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_3$  einstellen. Somit folgt aus den kinetischen Gleichungen aufgrund der Gleichgewichtsbedingung  $dn_i/dt = 0$  der Zusammenhang  $k_{23} = k_{32}e^{-\Delta E/kT}$ , und es wird  $r_1 \approx k_{32}(1 + e^{-\Delta E/kT}) \gg r_2 \approx (k_{31}e^{-\Delta E/kT} + k_{21})/(1 + e^{-\Delta E/kT})$ . Für die Strahlungsintensitäten beim Zerfall der Zustände  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_3$  ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} I_2(t) \sim n_2(t) &\approx \frac{n_3(0)}{1 + e^{-\Delta E/kT}} [e^{-r_2t} - e^{-r_1t}], \\ I_3(t) \sim n_3(t) &\approx \frac{n_3(0)}{1 + e^{-\Delta E/kT}} [e^{-\Delta E/kT} e^{-r_2t} + e^{-r_1t}]. \end{aligned}$$

Nach der Anregung klingen in diesen Ausdrücken die Glieder mit  $e^{-r_1 t}$  schneller ab als die mit  $e^{-r_2 t}$ . Es zeigt sich also ein Anfangsvorgang bis zum thermischen Ausgleich etwa bei der Zeit  $\tau_1 = 1/r_1$ . Anschließend verlaufen  $I_2(t)$  und  $I_3(t)$  proportional zu  $e^{-r_2 t}$  (Fig. 8).

Bei den untersuchten Salzen (mit Ausnahme von Nitrat und Bromid)<sup>10</sup> wird keine Verzögerung der Lumineszenz beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die Moleküle nach der Anregung sehr schnell entweder direkt oder über den  ${}^4T_2$  in den untersten  ${}^2E$ -Folgeterm übergehen. Bezeichnet man hier den Zustand  $\varepsilon_3$  als  ${}^4T_2$ -Folgeterm, so liefern  $I_2(t)$  und  $I_3(t)$  die Abklingkurven für die Phosphoreszenz bzw. die Fluoreszenz. Diese zeigen bis auf den sehr schnellen Anfangsvorgang einen exponentiellen Abfall

$$\tau(T) = \frac{1}{r_2} = \frac{1 + e^{-\Delta E/kT}}{k_{21} + k_{31} e^{-\Delta E/kT}}.$$

Danach ist die Lebensdauer als Funktion der Temperatur eine Stufenfunktion, wie auch experimentell gefunden wurde (Fig. 7).

$$\tau(T \rightarrow 0) \rightarrow 1/k_{21} = \tau_{\max},$$

$$\tau(T_{\text{mittel}}) \rightarrow 1/k_{31} e^{\Delta E/kT},$$

$$\tau(T \rightarrow \infty) \rightarrow 2/k_{31} = \tau_{\min}.$$

Aus dem Verlauf im mittleren Temperaturbereich läßt sich die Aktivierungsenergie  $\Delta E = k(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)/(1/T_1 - 1/T_2)$  bestimmen. Die in Tab. 2 angegebenen Werte wurden nach diesem Verfahren gewonnen.

#### 5.4. Einfluß der Anionen auf die trigonale Störung

Die Unterschiede in den beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften der Chrom(III)-Hexaharnstoffsalze lassen sich auf unterschiedlich große Verdrehungen der Dreiecksbasisflächen der Komplexe zurückführen. Die Größe dieser Verdrehung und damit die Größe des trigonalen Störparameters  $v$  wird durch die Art der Anionen beeinflusst. Mit wachsender Verdrehung ist eine Vergrößerung der Aufspaltung der Zustände  ${}^4T_2$  und  ${}^2E$  verbunden. Der Abstand zwischen deren unteren Folgetermen – die „Aktivierungsenergie“  $\Delta E$  – nimmt demzufolge im gleichen Maße ab. Die Größe von  $\Delta E$ , die wesentlich über das Maß der trigonalen Störung durch die Anionen festgelegt ist, macht den starken Anioneneinfluß auf die optischen Eigenschaften der Chrom(III)-Harnstoffsalze verständlich.

<sup>10</sup> Bei der verzögerten Lumineszenz der Nitrat- und Bromid-Kristalle könnte es sich um einen Anfangsvorgang im Sinne der Fig. 8 handeln. Beim Nitrat ergibt er sich möglicherweise dadurch, daß ein Komplex aus einem hochangeregten Zustand schnell strahlungslos in den Zustand  $\varepsilon_3$  übergeht, der dann nur relativ langsam etwa infolge schwacher Elektron-Phonon-Kopplung in den unteren  ${}^2E$ -Folgeterm zerfällt. Dieser relativ langsam zerfallende Zustand könnte z. B. der obere  ${}^2E$ -Folgeterm bei  $14217 \text{ cm}^{-1}$  sein. Der untere  ${}^2E$ -Folgeterm bei  $14194 \text{ cm}^{-1}$  zerfällt seinerseits mit einer noch längeren Lebensdauer, so daß sich der zeitliche Intensitätsverlauf  $I_2(t)$  ergibt. Bei einer Wahl der Lebensdauer zu  $r_1^{-1} = 40 \text{ } \mu\text{sec}$  und  $r_2^{-1} = 240 \text{ } \mu\text{sec}$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Intensitätsverläufen.

Der einfach exponentielle und zudem gleiche Abfall der Zeitverläufe  $I_2(t)$  und  $I_3(t)$  bei höheren Temperaturen läßt sich darauf zurückführen, daß infolge höherer thermischer Energie  $kT$  Übergänge von den  ${}^2E$ -Folgetermen zum  ${}^4T_2$  überwiegen.

Für Bromid ergibt sich  $r_1^{-1} = 10 \text{ } \mu\text{sec}$  und  $r_2^{-1} = 90 \text{ } \mu\text{sec}$ .

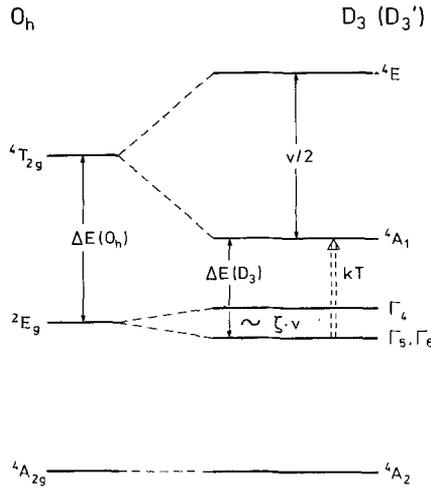


Fig. 9. Relative Lagen der  ${}^4T_{2g}$ -,  ${}^2E_g$ - und  ${}^4A_{2g}$ -Zustände sowie ihrer Folgeterme in den Symmetrien  $O_h$ ,  $D_3$  bzw.  $D_3'$  für  $[Cr\ urea_6]X_3$ -Kristalle. Die Abbildung zeigt die mit wachsender trigonaler Störung abnehmende Aktivierungsenergie  $\Delta E$

Eine Verringerung von  $\Delta E$  verursacht eine wachsende Zumischung des unteren  ${}^4T_2$ -Folgeterms zu den Dublett-Termen, wodurch eine kräftige Intensitätserhöhung der  ${}^2E$ -Absorption hervorgerufen wird. Das zeigt ein Vergleich der Absorptionsspektren in Fig. 3 und 4. Die Extinktionswerte beim Perchlorat sind etwa 20mal so groß wie die beim Chlorid. Ähnlich wie das Perchlorat verhalten sich die Salze mit den Anionen  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $JSO_4^{3-}$ . Den Chloridspektren ähneln die des Bromid. Der ersten Gruppe ist danach eine größere trigonale Störung zuzuordnen als der zweiten Gruppe, in Übereinstimmung mit den beobachteten  ${}^2E$ -Aufspaltungen.

Einen wesentlichen Einfluß hat die Basisflächenverdrillung auch auf die Emissionslebensdauer (Abschnitt 5.3). Das ist bei den 80 °K-Werten – wie Tab. 2 zeigt – deutlich zu sehen.

Im übrigen scheinen die unterschiedlichen trigonalen Störungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Frequenzen der Komplexschwingungen zu nehmen. Wie Tab. 1 zeigt, sind diese weitgehend unabhängig von den verschiedenen Anionen.

Für die unterschiedliche Verdrillung der Dreiecks-Basisflächen gegeneinander könnten sterische Effekte [35] verantwortlich sein, denn die Harnstoffmoleküle gehen über eine der  $NH_2$ -Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen ein (Abschnitt 3). Es ist denkbar, daß größere Anionen über diese H-Brücken eine stärkere Verdrillung der Basisflächen erzwingen als kleinere. Beim  $ClO_4^-$  mit der größten spektroskopisch beobachteten trigonalen Verzerrung (Tab. 1) beträgt der Ionenradius [36] 2,4 Å und beim  $J^-$  mit einer etwas geringeren Verzerrung 2,2 Å. Bei den Salzen mit den Anionen  $Br^-$ ,  $Cl^-$  bzw.  $F^-$  mit den Ionenradien 1,9 Å, 1,8 Å bzw. 1,3 Å werden nur sehr geringe trigonale Störungen beobachtet<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> Wegen der planaren Struktur von  $NO_3^-$  erscheint ein Größenvergleich mit den übrigen Anionen nicht sinnvoll, zumal auch die genaue Lage von  $NO_3^-$  im Kristall nicht bekannt ist.

Die Autoren danken dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

1. Schläfer, H.L., Gausmann, H., Witzke, H.: *J. Chem. Phys.* **46**, 1423 (1967)
2. Porter, G.B., Schläfer, H.L.: *Z. Physik. Chem. (NF)* **37**, 109 (1963)
3. Hansen, K.H., Vierke, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **6**, 272 (1966)
4. Vierke, G., Hansen, K.H.: *Z. Physik. Chem. (NF)* **59**, 109 (1968)
5. Klassen, D.M., Schläfer, H.L.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **72**, 663 (1968)
6. Dingle, R.: *J. Chem. Phys.* **50**, 1952 (1969)
7. Yersin, H.: *Diss. Technische Universität, Berlin* 1970 (D 83)
8. Gliemann, G., Yersin, H.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **75**, 1257 (1971)
9. Laver, J.L., Smith, P.W.: *Aust. J. Chem.* **24**, 1807 (1971)
10. Koglin, E.: *Diss., Bonn* 1971
11. Schenk, H.-J.: *Diss., Bonn* 1971
12. Hansen, K.H., Schenk, H.-J.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **24**, 207 (1972)
13. Hansen, K.H., Koglin, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **24**, 216 (1972)
14. Schenk, H.-J., Schwarz, W.H.E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **24**, 225 (1972)
15. Zander, H.-U.: *Diss., Frankfurt (Main)* 1969
16. Schläfer, H.L., Gliemann, G.: *Einf. in die Ligandenfeldtheorie*. V. A. G., Frankfurt (Main) 1967
17. Yersin, H., Gliemann, G.: *Meßtechnik* **80**, 99 (1972)
18. Wilke-Dörfurt, E., Niederer, K.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **184**, 145 (1929)
19. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., Chrom Teil C. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH, 1965
20. Brauer, G.: *Handbuch der Präparativen Anorg. Chem.* Bd. II. Stuttgart: F. Enke 1962
21. Vogler, A.: *Universität Regensburg, private Mitteilung*
22. Okaya, Y., Pepinsky, R., et al.: *Acta Cryst.* **10**, 798 (1957)
23. Linek, A., Siskova, J., Jenovsky, L.: *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 4453 (1966)
24. Linek, A., Siskova, J., Jenovsky, L.: *Acta Cryst.* **A25**, Suppl. 155 (1969)
25. Davis, P.H., Wood, J.S.: *Inorg. Chem.* **9**, 1111 (1970)
26. Figgis, B.N., Wadley, L.G.B., Graham, J.: *Acta Cryst.* **B28**, 187 (1972)
27. Figgis, B.N., Wadley, L.G.B.: *Aust. J. Chem.* **25**, 2233 (1972)
28. Gliemann, G.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 1008 (1972)
29. Herzog, G.: *Universität Regensburg, private Mitteilung*
30. Macfarlane, R.M.: *J. Chem. Phys.* **39**, 3118 (1963)
31. Macfarlane, R.M.: *J. Chem. Phys.* **47**, 2066 (1967)
32. Forster, L.S.: *In: Transition Metal Chem.* **5**, 1 (1969)
33. Porter, G.B., Schläfer, H.L.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68**, 316 (1964)
34. Ludi, A., Stucki, H.: *Universität Bern, private Mitteilung*
35. Yersin, H., Otto, H., Gliemann, G.: *Proceedings of the XV<sup>th</sup> Intern. Conf. on Coordination Chem., Moskau 1973*, S. 53
36. Landölt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band I, Teil 4

Prof. Dr. G. Gliemann  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
Universität Regensburg  
D-8400 Regensburg  
Universitätsstraße 31  
Bundesrepublik Deutschland