

# Einfluß des Anions auf das Lumineszenzspektrum kristallisierter Chrom(III)-Antipyrin-Verbindungen

E. KOGLIN, H. ERVENS und W. KRASSER

Zentralinstitut für Analytische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 27 a, 1491—1495 [1972]; eingegangen am 19. Juli 1972)

## The Influence of the Anion on the Luminescence Spectrum of Crystallized Chrom(III)-Antipyrene Compounds

The  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ - and  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -transitions of the compounds  $[Cr(atp)_6]X_3$  (atp = antipyrene; X:  $SO_3F$ ;  $BF_4$ ;  $SCN$ ;  $ClO_4$ ) are investigated in the temperature range of  $150\text{ }^\circ K$  to  $4.2\text{ }^\circ K$ .

At temperatures higher than  $80\text{ }^\circ K$  the broad fluorescence transition  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  dominates the  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$  phosphorescence transition.

With the exception of the thiocyanate compound, in all complexes the fluorescence transition is quenched at  $4.2\text{ }^\circ K$ .

We do not observe a splitting of the  $^2E_g$ -level. The measured Raman- and IR-vibrational bands can be assigned to corresponding vibrational side bands of the  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$  transition in the luminescence spectrum.

## 1. Einleitung

Werden Lumineszenzspektren von Chromhexaharnstoff-Komplexen (ungefährer Dq/B-Wert von 2,1) bei  $77\text{ }^\circ K$  aufgenommen, dann unterscheiden sich die Spektren durch den Einfluß des Anions in der Intensität der  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ - und  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergänge<sup>1</sup>. Wird die Substanz bis auf  $4.2\text{ }^\circ K$  abgekühlt, so wird fast nur noch der  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergang mit seinen vibronischen Begleitbanden beobachtet<sup>2, 3</sup>. Bei dieser Temperatur sind die Lumineszenzspektren unabhängig vom Anion.

Wir wollen untersuchen, ob das Anion auch bei einem weit größeren Liganden, wie dem Antipyrin, einen Einfluß auf das Auftreten von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz hat.

## 2. Experimentelles

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Verbindung diente  $[Cr(atp)_6]Cl_3$ . Die entsprechenden Komplexe fallen bei Zugabe der einzelnen Anionen aus der wäßrigen  $[Cr(atp)_6]Cl_3$ -Lösung in sehr feinkristallinem Niederschlag aus<sup>4</sup>. Während der Lumineszenzuntersuchung befand sich die Substanz in einem He-Verdampferkryostaten (Leybold VOK-4/300).

Die Anregung der Lumineszenz erfolgte durch Einstrahlung mit der Argonlaserlinie bei  $\lambda = 5145\text{ \AA}$  (Abb. 1). Mit der gleichen Laserlinie wurden die Raman-Spektren bei  $77\text{ }^\circ K$  aufgenommen.

Als Spektralapparat diente ein Doppelmonochromator der Fa. Jarrell Ash mit einem Auflösungsvermögen von  $0,2\text{ cm}^{-1}$ .

Die Aufnahme der Infrarotspektren zwischen 2000 und  $200\text{ cm}^{-1}$  erfolgte an KBr-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektralphotometer Modell 225.

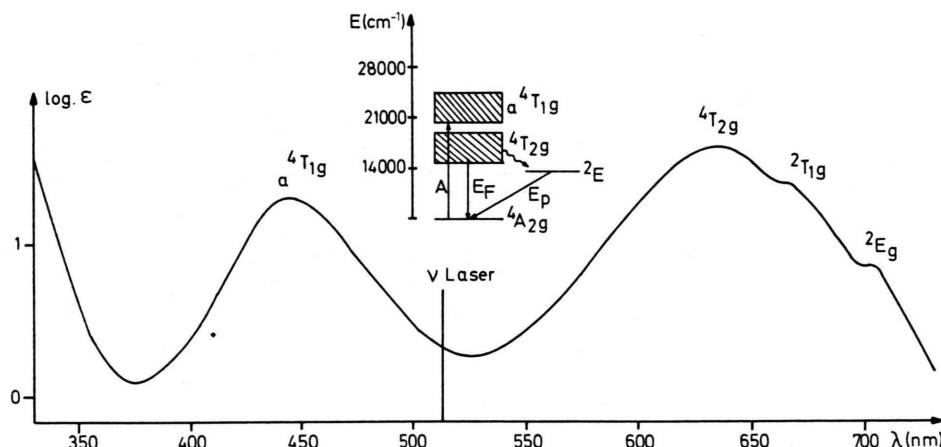


Abb. 1. Absorptionsspektren und Zuordnung der Banden von  $[Cr(atp)_6](BF_4)_3$  in Methanol.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

### 3. Ergebnisse

Die Lumineszenzspektren der kristallisierten Komplexverbindungen  $[\text{Cr}(\text{atp})_6]X_3$  ( $X: \text{SO}_3\text{F}, \text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}$ ) bei  $77^\circ\text{K}$  sind in den Abb. 2 – 4 dargestellt; das Spektrum von  $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{ClO}_4)_3$  entspricht weitgehend dem Fluorosulfatspektrum. In allen vier Verbindungen wird bei dieser Temperatur ein intensiver Fluoreszenzübergang beobachtet. Besonders intensiv ist dieser Übergang in der Thiocyanatver-

bindung. In den Verbindungen mit den Anionen  $\text{SO}_3\text{F}$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  verschwindet der Fluoreszenzübergang bei  $4,2^\circ\text{K}$ . Es wird nur der linienhafte Phosphoreszenzübergang beobachtet. Der breite Fluoreszenzübergang in der Thiocyanatverbindung wird auch bei  $4,2^\circ\text{K}$  festgestellt. In den Abb. 5 – 7 sind die Spektren bei  $4,2^\circ\text{K}$  zusammengestellt. Die Lage der Lumineszenzbanden bei  $77^\circ\text{K}$  bzw.  $4,2^\circ\text{K}$  sind aus Tab. 1 zu ersehen.

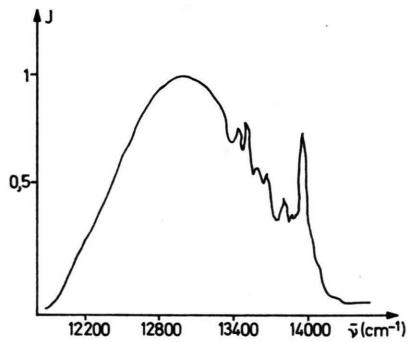


Abb. 2.  
Lumineszenzspektrum des kristallinen  
 $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SO}_3\text{F})_3$  bei  $77^\circ\text{K}$ .

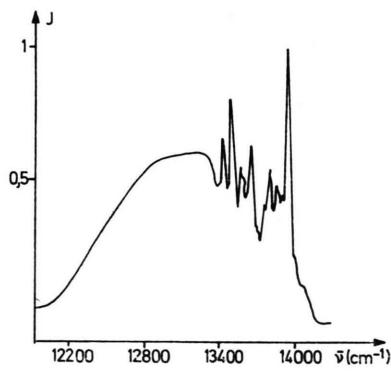


Abb. 3.  
Lumineszenzspektrum des kristallinen  
 $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{BF}_4)_3$  bei  $77^\circ\text{K}$ .

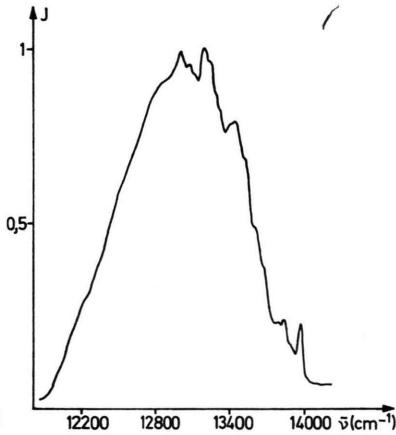


Abb. 4.  
Lumineszenzspektrum des kristallinen  
 $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SCN})_3$  bei  $77^\circ\text{K}$ .

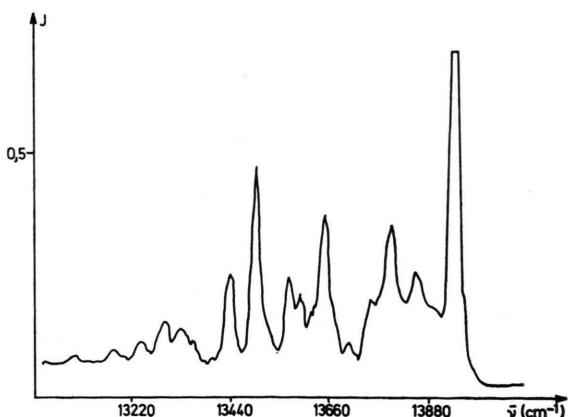


Abb. 5. Lumineszenzspektrum des kristallinen  
 $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{BF}_4)_3$  bei  $4,2^\circ\text{K}$ .

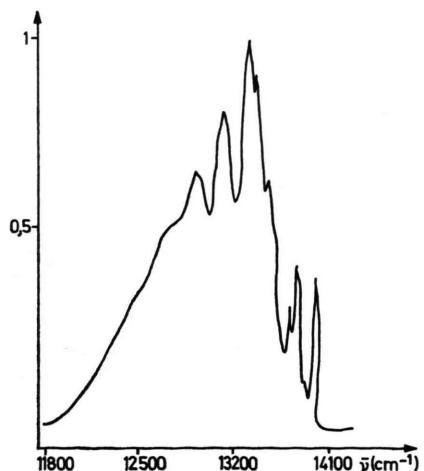


Abb. 6. Lumineszenzspektrum des kristallinen  
 $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SCN})_3$  bei  $4,2^\circ\text{K}$ .

### 4. Diskussion der Meßergebnisse

#### 4.1. Zuordnung der Elektronenübergänge

Der  $^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ -Übergang spaltet bei den meisten Chrom(3)-Verbindungen in das sogenannte Chrom-Dublett auf<sup>5</sup>. Diese Aufspaltung kann dann durch

niedere Symmetrie als  $\text{O}_h$  und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erklärt werden<sup>6</sup>.

In den untersuchten Antipyrrinverbindungen kann auch bei  $4,2^\circ\text{K}$  keine Aufspaltung des  $^2\text{E}_g$ -Zustan-

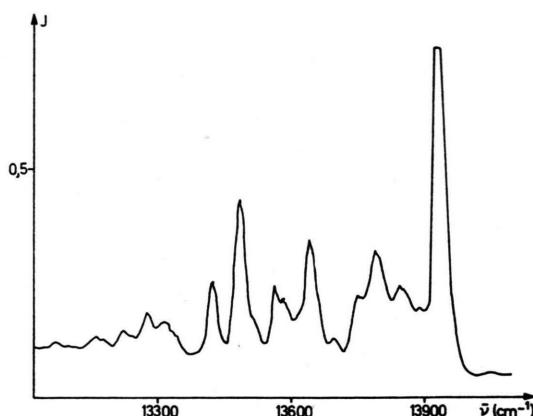


Abb. 7. Lumineszenzspektrum des kristallinen  $[\text{Cr}(\text{atp})_6] (10_4)_3$  bei  $4,2^\circ\text{K}$ .

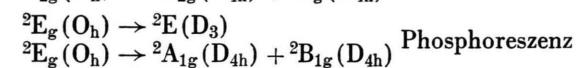
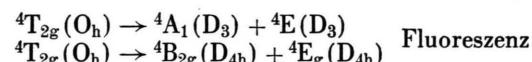
des beobachtet werden, denn die kurzweligen Begleitbanden des  $(O,O) - ^2E_g$ -Überganges lassen sich eindeutig als Anti-Stokes-Banden zuordnen.

Tab. 1. Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Lumineszenzbanden der polykristallinen Hexaantipyryinchrom(III)-Salze.

Banden	$[\text{M}]_6 (\text{SO}_3\text{F})_3$	$[\text{M}]_6 (\text{BF}_4)_3$	$[\text{M}]_6 (\text{SCN})_3$	$[\text{M}]_6 (\text{ClO}_4)_3$
1 Anti-Stokes	14072	14073		14068
2 Anti-Stokes	13978			
3 $^2E(o) \rightarrow ^4A_2(o)$	13938	13939	13960	13936
4	13900	13899		13898
5	13852	13856		13854
6	13795	13801	13825	13797
7	13757	13752	13760	13756
8	13704	13706	13700	13701
9	13649	13650	13664	13647
10	13627	13626	13649	13624
11	13594	13593		13586
12	13572	13569	13571	13566
13	13528		13527	13523
14	13491	13490	13486	13487
15	13434	13431	13426	13422
16	13348	13349		13444
17	13325	13318		13307
18	13281	13282		13277
19	13229	13228		13221
20	13167	13163	13194	13154
21	13077	13074		13063
22			12957	
23	12848			
24	12710			
Fluoreszenz (Max) bei $77^\circ\text{K}$	12900	12210	13000	12405

Da der  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergang jedoch eine Doppelstruktur aufweist, muß mit einer niederen Symme-

trie gerechnet werden<sup>7</sup>. Es soll eine Symmetrierniedrigung auf  $D_3$  und  $D_{4h}$  betrachtet werden:



Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung müßte man eine trigonale Verzerrung annehmen. Wird die Spin-Bahn-Kopplung jedoch berücksichtigt, so spaltet der  $^2E$ -Term in die Zustände  $E_{1/2}$  und  $E_{3/2}$  auf. Die Größe dieser Aufspaltung ist nach SUGANO und TANABE<sup>6</sup> ein Effekt zweiter Ordnung und näherungsweise gleich

$$\Delta E = \frac{4}{3} \frac{v \zeta}{E(^2T_{2g}) - E(^2E_g)} .$$

Da sich die kurzweligen Begleitbanden des  $(O,O) - ^2E_g$ -Überganges z. B. in der  $[\text{Cr}(\text{atp})_6](\text{SO}_3\text{F})_3$ -Verbindung bei  $13\,978 \text{ cm}^{-1}$  und  $14\,072 \text{ cm}^{-1}$  als Anti-Stokes-Banden deuten lassen, müßte die  $^2E_{1/2} - ^2E_{3/2}$ -Aufspaltung größer als  $134 \text{ cm}^{-1}$  sein. Dies würde eine  $^4T_{2g}$ -Aufspaltung von über  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ergeben, was viel zu hoch erscheint.

Eine Betrachtung des tetragonalen Feldes und Spin-Bahn-Kopplung ergibt, daß der  $^2A_{1g}$  übergeht in  $E'$  und der  $^2B_{2g}$ -Zustand in  $E''$ .

Aus einem Energiediagramm für eine  $d^3$ -Konfiguration im tetragonalen Feld ohne Spin-Bahn-Kopplung<sup>8</sup> ergibt sich, daß die  $^2E_g$ -Aufspaltung größer als  $100 \text{ cm}^{-1}$  sein kann. Unter Annahme tetragonaler Symmetrie würde sich eine Zuordnung gemäß Abb. 8 ergeben.

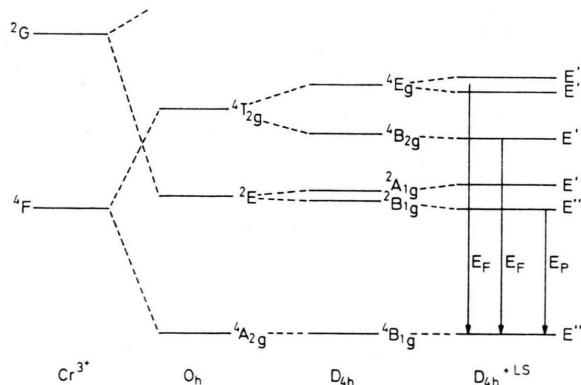


Abb. 8. Aufspaltung des Energieniveaus des freien  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions unter dem Einfluß kombinierter  $D_{4h}$ -Symmetrie und Spin-Bahn-Kopplung.

#### 4.2. Temperaturverhalten

Das Temperaturverhalten der  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -Phosphoreszenz glasartig erstarrter Lösungen lässt sich durch die Beziehung

$$I = \frac{C}{A + e^{-\varepsilon/T}} \quad \text{mit } \varepsilon = E_a/R \\ (R = \text{allgemeine Gaskonstante})$$

darstellen<sup>9</sup>. Hierin hat  $E_a$  die Dimension einer Aktivierungsenergie. Die Konstanten  $A$  und  $C$  lassen sich durch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  ausdrücken.

Wird der  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ -Übergang bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, so lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  aus der Beziehung

$$E_a = \varepsilon R \cong \frac{1}{\Delta_{21}} \left( \frac{I_2}{I_1} \right) \left( \frac{I_3 - I_1}{I_3 - I_2} \right) \quad \Delta_{21} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$$

ermitteln.

Für  $I_3$  haben wir die Phosphoreszenzintensität bei  $T_3 = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$  eingesetzt, und  $T_1$  und  $T_2$  zwischen  $150 \text{ }^\circ\text{K}$  und  $50 \text{ }^\circ\text{K}$  ausgewählt. Danach erhalten wir für die Verbindungen  $[\text{Cr}(\text{atp})_6]\text{X}_3$  ( $\text{X}: \text{SO}_3\text{F}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ ) Aktivierungsenergien zwischen  $75 \text{ cm}^{-1}$  und  $90 \text{ cm}^{-1}$ . In der Thiocyanatverbindung ergibt sich ein  $E_a$ -Wert von  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

Tab. 2. Schwingungsfrequenzen aus Phosphoreszenz ( $\bar{\nu}_{00} - \bar{\nu}_p^i = \Delta\bar{\nu}$ ); IR- und Raman-Spektren.

Bande	[Ml <sub>6</sub> ] (SO <sub>3</sub> F) <sub>3</sub>		[Ml <sub>6</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		[Ml <sub>6</sub> ] (SCN) <sub>3</sub>		[Ml <sub>6</sub> ] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
	$\Delta\nu$	IR	Ra	$\Delta\nu$	IR	$\Delta\nu$	IR	$\Delta\nu$	IR
1	-134			-134				-132	
2	-40			0				0	
3	0								
4	38		43	40				38	
5	86		83	83				88	
			95					122	
6	143		133	138				131	
7	181			187				172	
8	234			233				235	
9	289		285	287	289	284		289	288
10	311		312		313	314		312	311
11	344		350		346	352		350	352
12	366			370				370	
13	410		424					413	409
14	447		449	457	449	448		449	447
15	504		516	525	508	520		514	516
16	590		594	568	590	592		592	596
17	613		612	634	621	622		629	627
18	657		663	684	657	664		659	664
19	709		699	736	711	696		715	712
20	771		770	782	776	772		782	784
21	861		870	867	865	871		873	872
				892					
22				935		920		928	
23	1090		1070	1015		1060		999	
24	1228		1229			1236		1012	

Die Aktivierungsenergie lässt sich anschaulich im Konfigurationskoordinatenmodell als Energiedifferenz zwischen dem Schnittpunkt P von  $^4T_{2g}$  und  $^2E_g$  und dem Schwingungsgrundzustand  $^2E_g$  darstellen (Abb. 9).

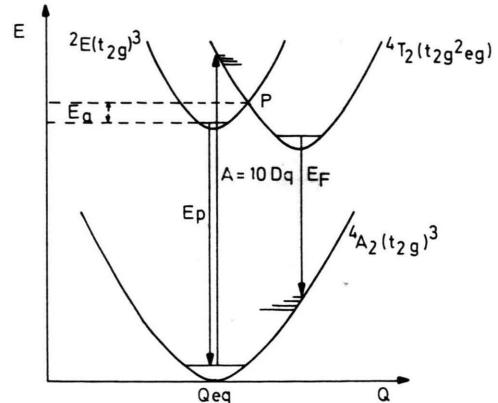


Abb. 9. Konfigurationskoordinatenmodell für das Cr<sup>3+</sup>-Ion.

Damit lässt sich auch das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten der Thiocyanatverbindung gegenüber den anderen Verbindungen erklären. In der Thiocyanatverbindung kann auch bei tiefen Temperaturen der  $^4T_{2g}$ -Zustand durch die zur Verfügung

stehende thermische Energie  $kT$  und durch Tunnelübergänge ( $k_6^\circ$ ) besetzt werden. In den anderen Verbindungen reicht bei  $4,2^\circ\text{K}$  die thermische Energie nicht mehr aus, um die Aktivierungsschwelle zu überwinden, und dadurch wird der Fluoreszenzübergang bei dieser Temperatur gelöscht.

Es zeigt sich, daß die angegebene Intensitätsformel auch auf Festkörper und Temperaturen unter  $T = 77^\circ\text{K}$  übertragen werden kann.

Der Einfluß des Anions wirkt sich im wesentlichen auf den  $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ -Übergang aus, d. h. die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem  $t_{2g}$ -Orbital ist stärker als die Wechselwirkung mit dem  $e_g$ -Orbital.

#### 4.3. Vibronische Übergänge und Schwingungsfrequenzen

In Tab. 2 sind die im Lumineszenzspektrum auftretenden Schwingungsbegleitbanden sowie die im Infrarot- und Raman-Spektrum aktiven Schwingungen zusammengestellt und verglichen. Es werden

die Raman-Spektren von nur zwei Komplexverbindungen angegeben, die anderen Verbindungen liefern analoge Spektren. Bei den kurzweligen Schwingungsbegleitbanden des  $(\text{O},\text{O}) - ^2\text{E}$ -Überganges bei  $-134\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $-132\text{ cm}^{-1}$  und bei  $-40\text{ cm}^{-1}$  findet man die zugehörigen Stokesschen Banden mit dem theoretisch erwarteten Intensitätsverhalten im entsprechenden Frequenzintervall. Darüber hinaus treten im Raman-Spektrum die entsprechenden Schwingungen bei  $43\text{ cm}^{-1}$  und  $133\text{ cm}^{-1}$  auf. Die übrigen Schwingungsbegleitbanden lassen sich im wesentlichen alle gut entsprechenden Infrarot- und Raman-Banden zuordnen, wenn der in Tab. 1 angegebene Übergang der  $(0,0)$ -Übergang  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  ist. Die Schwingungen unter  $500\text{ cm}^{-1}$  sind teilweise Valenz- und Deformationsschwingungen des  $\text{CrO}_6$ -Oktaeders sowie Gerüstschwingungen der Liganden und Gitterschwingungen.

Herrn Prof. Dr. H. W. NÜRNBERG danken wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> G. VIERKE u. K. H. HANSEN, Z. Phys. Chem. N.F. **37**, 109 [1963].
- <sup>2</sup> K. H. HANSEN u. E. KOGLIN, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **24**, 216 [1972].
- <sup>3</sup> R. DINGLE, J. Chem. Physics **50**, 1952 [1969].
- <sup>4</sup> E. WILKE-DÖRFURT u. H. G. MURECK, Z. Anorg. Allgem. Chem. **184**, 121 [1929].
- <sup>5</sup> L. S. FORSTER, Trans. Metal Chem. **5**, 1 [1969].

- <sup>6</sup> Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Physic. Soc. Japan **13**, 880 [1958].
- <sup>7</sup> D. M. KLASSEN u. H. L. SCHLÄFER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 663 [1968].
- <sup>8</sup> R. KRISHNAMUTHY, W. B. SCHAAP u. J. R. PERUMAEDDI, Inorganic Chem. **6**, 1338 [1967].
- <sup>9</sup> H. L. SCHLÄFER, H. GAUSMANN u. H. WITZKE, Z. Phys. Chem. N.F., im Druck.