

# Spektren und Abklingprozesse der Mn(II)-Lumineszenz in Alkalichloriden; Untersuchung ihrer Konzentrationsabhängigkeit in MnCl<sub>2</sub>/LiCl

D. Oelkrug und E. Bina

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **32 a**, 437–444 [1977]; eingegangen am 3. März 1977)

*Spectra and Decay Processes of the Mn(II)-Luminescence in Alkali Chlorides;  
Investigation into their Dependence on Concentration in MnCl<sub>2</sub>/LiCl*

Luminescence emission spectra, excitation spectra and decay curves of manganese(II) in alkaline chloride host lattices were measured at room temperature and 77 K. In most samples the decay curves deviate strongly from an exponential function. Concentration and temperature dependence of the results and a comparison with the homogeneous phases of manganese(II) compounds leads to the following conclusion: In LiCl the statistical incorporation of Mn(II) predominates strongly; an interaction dependent on concentration between Mn(II)-ions and cationic lattice defects could be detected. In NaCl, isolated and linked MnCl<sub>6</sub>-octahedra have to be considered also at very low Mn(II)-concentrations. In KCl, pairs and bigger aggregates of linked octahedra occur much more frequently than the isolated MnCl<sub>6</sub> units. In RbCl a uniform new phase of rubidiumchloromanganate with linked MnCl<sub>6</sub>-octahedra is formed. The situation in CsCl is quite similar to that in RbCl, but there exists an additional metastable phase with MnCl<sub>4</sub>-tetrahedra.

## 1. Einleitung

Beim Einbau zweiwertiger Kationen in Alkalichloridgitter ist prinzipiell Mischkristallbildung möglich, wenn Gitterplätze der Alkaliionen besetzt werden und sich zur Ladungskompensation Kationenlücken bilden. Es kann aber auch zu einer Umschichtung der Gitter kommen, wobei neue Phasen entstehen, in denen die Kationen über gemeinsame Ionen miteinander verknüpft sind. Schließlich können die Kationen auch Zwischengitterplätze einnehmen.

In dieser Arbeit wird der Einbau von Mangan(II) in Alkalichloride und die Mn-Mn-Wechselwirkung mit den Methoden der Elektronenspektroskopie in Absorption und Lumineszenz untersucht. Zur Strukturaufklärung solcher Systeme dient z. B. die Thermoanalyse<sup>1, 2</sup>, mit deren Hilfe sich die Zahl, die Zusammensetzungen und die relativen Stabilitäten der kristallinen Phasen bestimmen lassen. Bei höherer Dotierung mit MnCl<sub>2</sub>, insbesondere wenn es zur Ausbildung stöchiometrischer Verbindungen kommt, wird auch die Röntgenbeugung angewandt<sup>3, 4</sup>. Wenn die Mangan(II)-Konzentration klein ist (z. B. 1 Mol-% und darunter), sind spektroskopische Methoden wie z. B. die ESR oder die Elektronenspektroskopie, mit denen vor allem die Mikrosymmetrie von Mangan(II)-Komplexen ermittelt werden kann, einsetzbar. Die ESR von Mangan(II) in Alkalichloriden

war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>5–10</sup>. Nach Watkins<sup>6</sup> befinden sich die Mangan(II)-Ionen z. B. im System MnCl<sub>2</sub>/NaCl in fünf verschiedenen Umgebungen.

In früheren Arbeiten über Lumineszenz und Struktur von Mangan(II)-halogeniden<sup>11–13</sup> wurde gezeigt, daß die Lumineszenzspektroskopie entscheidend zur Klärung der Umgebung der Mangan(II)-Ionen und eventuell vorhandener Mn-Mn-Wechselwirkung beitragen kann. Dabei wurden auch Lumineszenzabklingkurven zur Untersuchung der Energiezustände herangezogen.

Die Kinetik und Quantenausbeute der Lumineszenz von Mangan(II)-halogeniden hängt stark von der Koordination der Mangan(II)-Ionen und ihrer Wechselwirkung untereinander ab. Isolierte Mangan(II)-Komplexe ergeben streng exponentielle Abklingkurven. Die Abklingzeiten variieren stark und sind deutlich von den Liganden und der Komplexsymmetrie abhängig. Zumindest bis Raumtemperatur ist kaum thermische Phosphoreszenzlöschung vorhanden<sup>11, 12</sup>. Bei allen 2- und 3-dimensional verknüpften Mangan(II)-Komplexen wird die Lumineszenz dagegen thermisch stark gelöscht<sup>11, 13</sup> (nicht gelöscht wird bei 1-dimensionaler Verknüpfung!). Dabei bilden nicht die verknüpften Koordinationspolyeder selbst die direkte Ursache für thermische Löschung, sondern im Kristallgitter eingebaute Verunreinigungen bzw. Fehlstellen. Die Ergebnisse der vorangehenden Arbeiten sind, soweit für die Diskussion des Folgenden von Bedeutung, in Tab. 1 kurz zusammengefaßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Oelkrug, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen.



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“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.

Struktureinheit	$\tau$ (msec) $\eta$		$\tau$ (msec) $\eta$	
	$T=295$ K		$T=77$ K	
MnCl <sub>6</sub> isolierte Oktaeder	10–50	1	wie bei 295 K	
MnCl <sub>6</sub> verbrückte Oktaeder				
a) eindimensional	1–2	1	} 1–2	} 0,5–1
b) zweidimensional	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>		
c) dreidimensional	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>		
MnCl <sub>4</sub> isolierte Tetraeder	1–4	0,5–1	2–4	0,5–1

Tab. 1. Übersicht über den Bereich der Phosphoreszenzabklingzeiten  $\tau$  und Quantenausbeuten  $\eta$  von Mangan(II)-chlorokomplexen<sup>11, 12, 13</sup>.

Da jedes Alkalichlorid nach Dotierung mit MnCl<sub>2</sub> luminesziert und die Lumineszenz stark mit dem Alkalikation und der MnCl<sub>2</sub>-Konzentration variiert, wird in dieser Arbeit zunächst ein Überblick über die Lumineszenz und ESR von MnCl<sub>2</sub> in sämtlichen Alkalichloriden gegeben. Hierzu wurden Proben mit etwa 1 Mol-% MnCl<sub>2</sub> ausgewählt, bei den ESR-Messungen mit etwa 0,1 Mol-%. Daran schließen sich konzentrationsabhängige Messungen am System MnCl<sub>2</sub>/LiCl an, dessen Lumineszenz noch mit einfachen Modellen gedeutet werden kann. Außerdem lassen sich bei diesem System direkt Vergleiche mit der Lumineszenz der Mischkristalle MnCl<sub>2</sub>/CdCl<sub>2</sub> anstellen, weil in MnCl<sub>2</sub>/LiCl in weiten Grenzen ebenfalls Mischkristallbildung auftritt<sup>1</sup>.

Eine nachfolgende Arbeit wird die wesentlich komplexere Lumineszenz und die Strukturverhältnisse des Systems MnCl<sub>2</sub>/NaCl ausführlich behandeln.

## 2. Experimentelles

### Präparate

Die Schmelzen aus Mangan(II)-chlorid und Alkalichlorid wurden aus den Komponenten im trockenen HCl-N<sub>2</sub>-Strom hergestellt. Hierzu wurden einseitig verschlossene Quarzrohre verwendet, in denen das Gemenge mit Gasbrennern zur Schmelze erhitzt wurde. Danach wurde unter Luftabschluß langsam abgekühlt. Für die ESR-Messungen mußten die Proben in dünne Glasrohre gebracht werden. Als Ausgangssubstanzen wurden MnCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (Merck, p.a.) und wasserfreie Alkalichloride (Merck, suprapur) eingesetzt.

### Spektren

Lumineszenz- und Anregungsspektren wurden mit dem bereits beschriebenen Verfahren aufgenommen<sup>14</sup>. Bei tiefen Temperaturen (77 K) befanden sich die Proben in einem unverspiegelten mit flüssigem Stickstoff gefüllten Glas- oder Quarzdewar-

gefäß. Als Empfänger diente der Photomultiplier RCA 7265 (S 20-Kathode). Die Anregungsspektren wurden nach der Photonenmethode im Vielkanalysator Ortec 6220 digital registriert. Eine Korrektur war nicht erforderlich, weil die interessierenden Spektralbereiche sehr schmal waren (1000 bis 2000 cm<sup>-1</sup>) und sich keine Lampenbanden in diesen Bereichen befanden.

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrographen Cary 14 in diffuser Reflexion aufgenommen<sup>15</sup>.

Zur Messung der ESR-Spektren diente eine Anlage Varian E 12 mit 100 kHz-Feldmodulation des Elektromagneten (durchschnittliche MW-Frequenz 9,3 GHz, Modulationshub 50 – 500 mGauß).

### Lumineszenzabklingkurven

Es wurde nur mit der Photonenmethode gearbeitet<sup>13, 14</sup>. Alle Proben wurden mit dem gepulsten Argon-Laser 83A von TRW-Instruments angeregt. Da die Abklingzeiten zwischen 0,1 und 60 msec variierten, wurden Pulsfrequenzen zwischen 4 und 50 Hz gewählt, damit stets der gesamte Abklingvorgang verfolgt werden konnte. Die Abklingkurven wurden 1000- bis 20 000mal aufeinander addiert und im Vielkanalanalysator Ortec 6220 gespeichert. Zur Auswertung nichtexponentieller Abklingvorgänge wurde ein Computerprogramm verwendet, das eine gegebene Funktion durch bis zu sechs Exponentialfunktionen approximiert<sup>16</sup>. In den meisten Fällen genügte die Anpassung an zwei Exponentialfunktionen.

## 3. Meßergebnisse

### A) Die Systeme 1 Mol-% MnCl<sub>2</sub>/Alkalichlorid

#### Lumineszenzspektren

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen luminesziert Mangan(II) in LiCl bis CsCl rot, in CsCl außerdem auch grün. Die Lumi-

neszenzbanden sind breit und strukturlos. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten der Lumineszenzspektren zusammen mit denen zweier anderer Mangan(II)-Verbindungen, in denen  $O_h$ - bzw.  $T_d$ -Koordination der Mangan(II)-Ionen gesichert ist, aufgeführt<sup>11, 12</sup>.

### Lumineszenz-Anregungsspektren

Abbildung 1 enthält Ausschnitte der Anregungsspektren der roten Lumineszenz bei 77 K zwischen 23 400 und 24 400  $\text{cm}^{-1}$ . In dieses Gebiet fällt der Übergang von  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ , dessen Feinstruktur von allen Übergängen am besten ausgeprägt ist, so daß man aus diesen Spektren am meisten Information erhält. Die Übergangsenergien sind von der Ligandenfeldstärke unabhängig, da der angeregte Zustand dieselbe Elektronenkonfiguration wie der Grundzustand besitzt.

Tab. 2. Maxima und Halbwertsbreiten der Lumineszenzbanden von  $\text{MnCl}_2$  in Alkalichloriden sowie Lage des ersten Absorptionsmaximums ( $\text{cm}^{-1}$ ). a) bei 295 K; b) bei 77 K.

1 Mol % $\text{MnCl}_2$ in	Lumineszenz		erste Absorptionsbande $\tilde{\nu}_{\text{max}}$
	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	
LiCl	a) 15 950	2 100	18 900
	b) 15 050	1 700	
NaCl	a) 16 000	2 400	19 250
	b) 15 750	1 550	
KCl	a) 16 300		19 200
	b) 15 750		
RbCl	a) 15 700		19 200
	b) 15 300	1 750	
CsCl	a) 15 700		
	Symm. $O_h$ b) 15 550	1 750	
Symm. $T_d$	a) 19 000	1 650	ca. 21 000 *
	b) 18 900	1 100	ca. 21 000 *
$\text{Mn}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Cl}_2$	a) 15 400	2 700	19 000
	b) 15 000	2 000	18 950
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MnCl}_4$	a) 19 100	1 700	21 300 **
	b) 19 400	1 100	

\* Schulter; \*\* Maximum aus Anregungsspektrum.

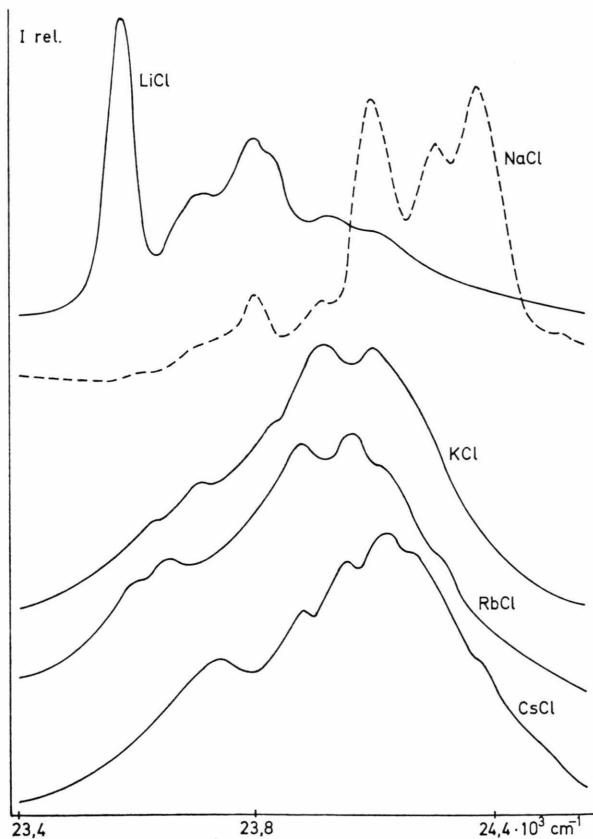


Abb. 1. Lumineszenz-Anregungsspektren bei 77 K von 1 Mol %  $\text{MnCl}_2$  in Alkalichlorid.  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ -Übergang.

Die Spektren von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl und NaCl sind deutlich besser strukturiert als diejenigen von  $\text{MnCl}_2$  in KCl, RbCl und CsCl. Das Anregungsspektrum der grünen Lumineszenz von  $\text{MnCl}_2$  in CsCl bei 77 K ist in Abb. 2 dargestellt. Es wurde ebenfalls im Bereich des  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ -Übergangs, der hier zwischen 22 800 und 23 600  $\text{cm}^{-1}$  liegt, aufgenommen. Dieses Spektrum zeigt deutlich die periodische Struktur des entsprechenden Elektronenübergangs isolierter  $\text{MnCl}_4$ -Tetraeder<sup>15, 17, 18</sup>.

### Lumineszenzabklingkurven

In Abb. 3 a und 3 b sind die Lumineszenzabklingkurven von  $\text{MnCl}_2$  in Alkalichloriden bei 295 K bzw. 77 K gezeichnet. Nur die Abklingkurven von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl,  $\text{MnCl}_2$  in RbCl bei 295 K und  $\text{MnCl}_2$  in CsCl (grüne Lumineszenz) sind in guter Näherung exponentiell. Die übrigen Abklingkurven verlaufen deutlich nichtexponentiell. Sie können im wesentlichen durch die Überlagerung eines kurzlebigen und eines langlebigen Anteils der Lumineszenz genähert werden.

In Tab. 3 ist die mittlere Lumineszenzlebensdauer  $\tau$ , bei nichtexponentiellen Kurven die des kurzlebigen Anteils ( $\tau_k$ ) und des langlebigen Anteils ( $\tau_l$ ) angegeben.

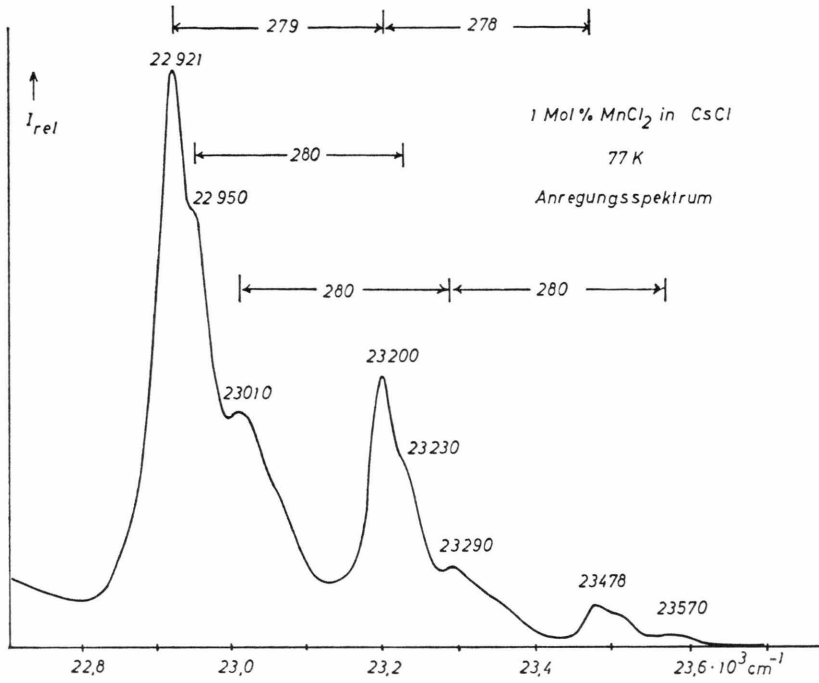


Abb. 2. Lumineszenz-Anregungsspektrum bei 77 K für die grüne Lumineszenz von 1 Mol-% MnCl<sub>2</sub> in CsCl. <sup>6</sup>A<sub>1</sub> → <sup>4</sup>A<sub>1</sub>, <sup>4</sup>E(<sup>4</sup>G)-Übergang.

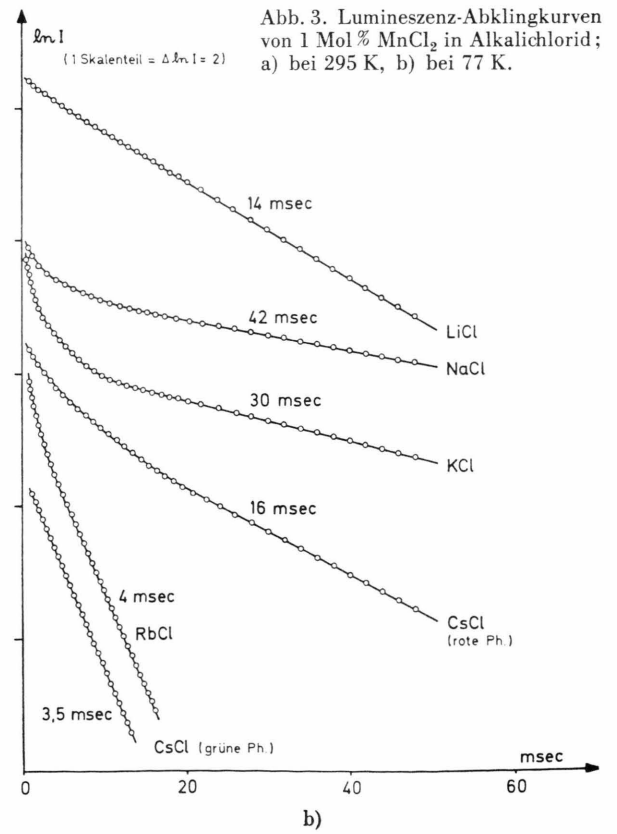
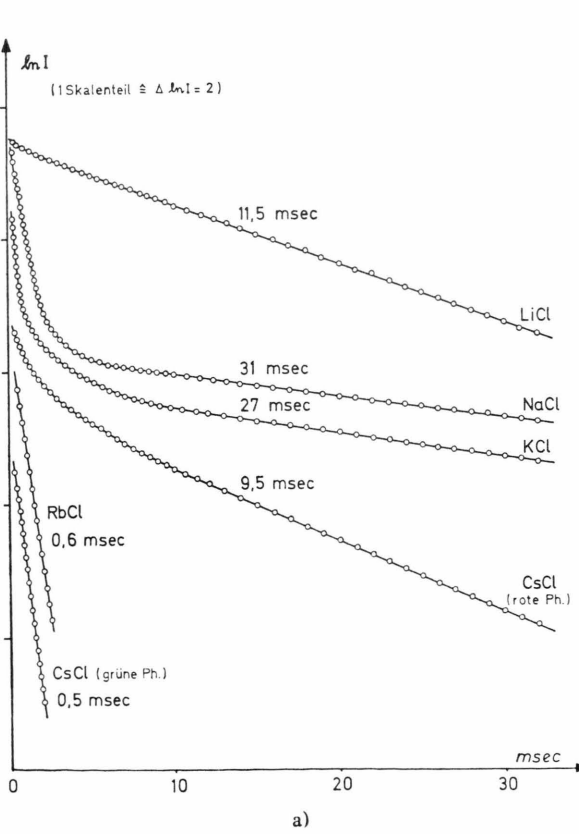


Abb. 3. Lumineszenz-Abklingkurven von 1 Mol-% MnCl<sub>2</sub> in Alkalichlorid; a) bei 295 K, b) bei 77 K.

Tab. 3. Lumineszenzabklingzeiten (msec) von  $\text{MnCl}_2$  in Alkalichloriden. exp = exponentielle Abklingkurven. Die nicht-exponentiellen Kurven wurden an zwei Exponentialfunktionen mit kurzer und langer Abklingzeit ( $\tau_k$ ,  $\tau_l$ ) angepaßt.

1 Mol % $\text{MnCl}_2$ in	$\tau_k$ $\tau_l$ 295 K		$\tau_k$ $\tau_l$ 77 K	
	LiCl	11,5 (exp)		14
NaCl	0,6	31	2	42
KCl	0,2	27	0,6	30
RbCl	0,6 (exp)		0,5	4
CsCl				
Symm. $O_h$	1	9,5	5	16
Symm. $T_d$		0,5 (exp)		3,5 (exp)
$\text{MgCl}_2$ <sup>19</sup>	18 (exp)		22 (exp)	
$\text{CdCl}_2$	18 (exp)		35 (exp)	

### ESR von $\text{MnCl}_2$ in Alkalichloriden

Die optischen Untersuchungen wurden durch ESR-Messungen unterstützt. Allerdings sind solche Untersuchungen auf den Konzentrationsbereich  $< 1$  Mol-%, häufig sogar  $< 0,1$  Mol-%  $\text{MnCl}_2$  beschränkt, da bei höherer Konzentration die Signale so stark verbreitert sind, daß meistens keine Hyperfeinstruktur (HFS) mehr erkennbar ist. Nur beim System  $\text{MnCl}_2/\text{LiCl}$  tritt deutlich HFS auf. Die HFS beim System  $\text{MnCl}_2/\text{NaCl}$  ist nur angedeutet. Auch beim System  $\text{MnCl}_2/\text{KCl}$  ist keine ausgeprägte HFS vorhanden. Schließlich findet man bei den Systemen  $\text{MnCl}_2/\text{RbCl}$  und  $\text{MnCl}_2/\text{CsCl}$  nur noch unstrukturierte ESR-Signale, die bei  $\text{MnCl}_2$  in CsCl noch asymmetrisch sind.

#### B) Konzentrationsabhängige Untersuchungen am System $\text{MnCl}_2/\text{LiCl}$

##### Lumineszenz-Anregungsspektren

Abbildung 4 zeigt einige Anregungsspektren von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl in Abhängigkeit von der  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration bei 77 K. Zur Interpretation wird nur die Feinstruktur des  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g$  ( ${}^4G$ )-Übergangs herangezogen, da die im nahen UV liegenden benachbarten Übergänge keine neuen Erkenntnisse liefern.

Bis 10 Mol-% ist die Feinstruktur gut aufgelöst, ohne daß sich neue Banden bilden. Mit steigendem  $\text{MnCl}_2$ -Gehalt verschiebt sich der gesamte Übergang nach größeren Wellenzahlen. Ab 20 Mol-%  $\text{MnCl}_2$  in LiCl wird die erste Anregungsbande auf der langwelligen Seite asymmetrisch. Bei ca.  $23\,600\text{ cm}^{-1}$  ist eine Schulter angedeutet, die bei  $33\frac{1}{3}$  Mol-%  $\text{MnCl}_2$

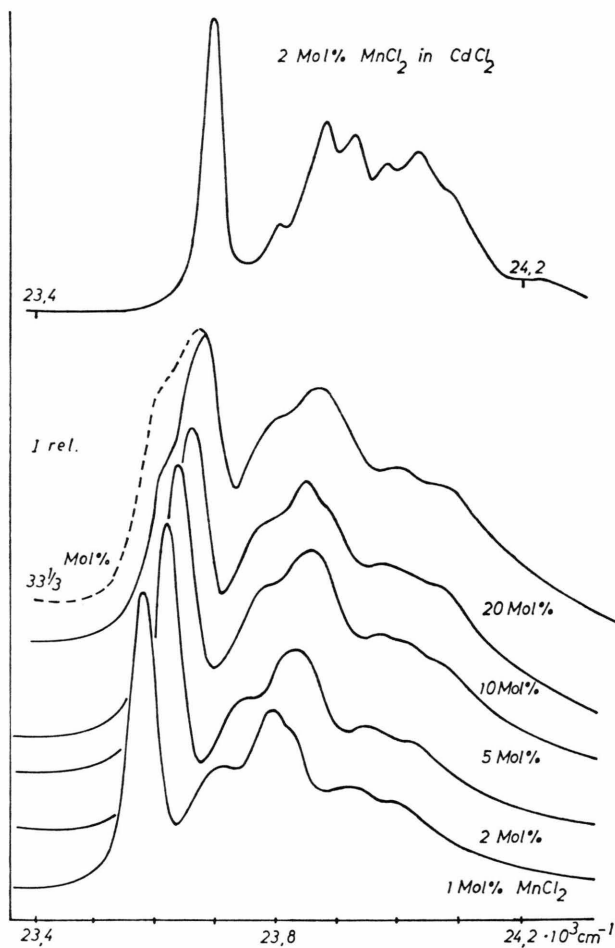


Abb. 4. Lumineszenz-Anregungsspektrum bei 77 K von 2 Mol-%  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{CdCl}_2$  und Lumineszenz-Anregungsspektren bei 77 K von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl in Abhängigkeit von der  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration.

in LiCl klarer zum Vorschein kommt. Die Anregungsspektren gehen mit wachsender  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration immer mehr in das Anregungsspektrum von reinem  $\text{MnCl}_2$  über <sup>12</sup>.

Solange die  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration 10 Mol-% nicht übersteigt, zeigen die Anregungsspektren von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl große Ähnlichkeit mit denen von  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{CdCl}_2$ . Das Anregungsspektrum des Mischkristalls 2 Mol-%  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{CdCl}_2$  ist in Abb. 4 ebenfalls gezeichnet <sup>12</sup>. Es dient als Referenzspektrum für oktaedrische Koordination der Mangan(II)-Ionen.

##### Lumineszenzabklingkurven

In Abb. 5 sind einige Lumineszenzabklingkurven von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl gezeichnet. Oberhalb von 2 Mol-%



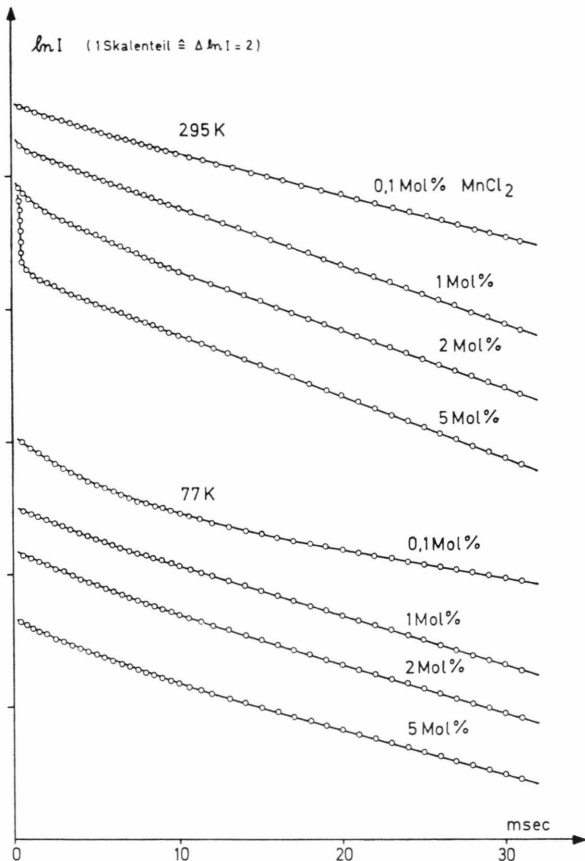


Abb. 5. Lumineszenz-Abklingkurven bei 295 K und 77 K von  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{LiCl}$  in Abhängigkeit von der  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration.

$\text{MnCl}_2$  werden die Kurven deutlich nichtexponentiell. Insbesondere bei 295 K nimmt der kurzweilige Anteil stark zu. Ab  $33\frac{1}{3}$  Mol-%  $\text{MnCl}_2$  bleibt er allein zurück, man erhält also wieder eine exponentielle Abklingkurve. Wenn die  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration unter 10 Mol-% liegt, sind die Abklingzeiten des langlebigen Anteils nur wenig von der Temperatur abhängig (vgl. Tab. 4).

#### 4. Diskussion der Meßergebnisse

##### A) Die Systeme 1 Mol-% $\text{MnCl}_2$ in Alkalichlorid

Die Lumineszenzemissions- und Anregungsspektren sichern zunächst von  $\text{LiCl}$  bis  $\text{CsCl}$  übereinstimmend die oktaedrische Koordination der Mangan(II)-Ionen, in  $\text{CsCl}$  darüber hinaus auch tetraedrische

Tab. 4. Lumineszenzabklingzeiten (msec) von  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{LiCl}$  \* (exp = exponentiell). Die nichtexponentiellen Kurven sind durch eine kurze und eine lange Abklingzeit ( $\tau_k$ ,  $\tau_l$ ) dargestellt.

Konzentration in Mol % $\text{MnCl}_2$	295 K		77 K	
	$\tau_k$	$\tau_l$	$\tau_k$	$\tau_l$
0,1	—	16,4	—	23,8
0,2	—	14,7	—	20,1
0,5	—	11,5	—	13,7
1	—	11,4	—	14,2
2	—	11,5	—	13,9
5	0,14	11,2	—	14,6
10	0,13	11,9	—	15,1
20	0,14	(15,1)**	1,6	(18,0)**
$33\frac{1}{3}$	0,16 (exp)	—	1,4 (exp)	—
100	0,04 (exp)	—	1,3–1,5 (exp)***	—

\* Eine Bestimmung von  $\tau_k$  war bei 295 K ab 5 Mol %  $\text{MnCl}_2$ , bei 77 K erst am 20 Mol % möglich.

\*\* Der langlebige Anteil ist äußerst intensitätsschwach.

\*\*\* In reinem  $\text{MnCl}_2$  variiert  $\tau$  je nach Präparat zwischen 1,3 und 1,5 msec<sup>12</sup>.

Koordination. Jedes System unterscheidet sich aber in den Details der Spektren und Abklingkurven nicht nur bei Änderung des Kristallgitters ( $\text{NaCl}$ -Typ bzw.  $\text{CsJ}$ -Typ), sondern auch bei gleichem Kristallgitter vom anderen, so daß die verschiedenen Radien der Alkaliionen entscheidend die Umgebung des Mangan(II) bestimmen.

Von den Anregungsspektren ist das der grünen Lumineszenz von  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{CsCl}$  zu interpretieren (vgl. Abbildung 2). Es besteht aus mehreren Serien äquidistanter Maxima, die für alle Komplexe mit  $\text{MnCl}_4$ -Tetraedern typisch sind<sup>15, 17, 18</sup>. In diesen Komplexen beträgt der Abstand der Maxima 255 bis  $260 \text{ cm}^{-1}$ . Er kann eindeutig einer Progression der totalsymmetrischen  $\text{MnCl}_4$ -Schwingung<sup>20, 21</sup> zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist auch für das System  $\text{MnCl}_2/\text{CsCl}$  naheliegend. Allerdings beträgt der Bandenabstand jetzt  $279 \text{ cm}^{-1}$ , d. h. die  $a_1$ -Kraftkonstante muß um etwa 16% erhöht sein. Diese nicht unerhebliche Verstärkung der Mn-Cl-Bindung macht sich auch in der Übergangsenergie  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ ,  ${}^4E(4G)$  bemerkbar, die gegenüber den oben erwähnten Komplexen um etwa  $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$  energieärmer ist (größerer nephelauxetischer Effekt).

Die Anregungsspektren der oktaedrisch koordinierten Mangan(II)-Ionen (vgl. Abb. 1) sind komplexer und nur in  $\text{LiCl}$  und  $\text{NaCl}$  deutlich strukturiert. In beiden Phasen ist ein Vergleich mit der Feinstruktur des entsprechenden Elektronenübergangs in  $\text{MnCl}_2$  oder im System  $\text{MnCl}_2/\text{CdCl}_2$  mög-

lich<sup>12</sup>, was auf eine einheitliche Umgebung der Mangan(II)-Ionen hinweist\*.

Da in LiCl die Übergangsenergie kleiner ist als in NaCl, muß die Mn-Cl-Bindung in LiCl stärker kovalent sein als die in NaCl. Nimmt man an, daß Mangan(II) in beiden Phasen Alkaligitterplätze besetzt, ist dieses Verhalten einfach mit dem Gang der Ionenradien  $\text{Li}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Na}^+$  zu erklären. In LiCl findet  $\text{Mn}^{2+}$  eine zu enge, in NaCl eine zu weite Chlorid-Umgebung im Vergleich zu einer reinen Mangan(II)-chlorid-Phase vor.

Die Abklingkurven bestätigen zunächst die Schlüsse aus den Spektren, geben darüber hinaus aber wesentlich weitergehende Informationen. Der langlebige Anteil des Abklingprozesses ist  $\text{MnCl}_6$ -Oktaedern zuzuordnen, deren Elektronenzustände nicht merklich durch andere Mangan(II)-Zentren beeinflusst werden (isolierte Komplexe). Die Zunahme der Lebensdauer des langlebigen Anteils von LiCl nach NaCl kann mit der oben diskutierten Abnahme der Kovalenz der Mn-Cl-Bindung in Einklang gebracht werden (vgl. Tabelle 3).

Der kurzlebige Anteil wird durch über gemeinsame Liganden verknüpfte  $\text{MnCl}_6$ -Oktaeder bewirkt (s. Tabelle 1). Demnach sind in LiCl nur sehr wenige verknüpfte  $\text{MnCl}_6$ -Oktaeder vorhanden. Hingegen liegen in NaCl und in KCl verknüpfte und isolierte  $\text{MnCl}_6$ -Oktaeder nebeneinander vor. Nur in RbCl bilden sich ausschließlich verknüpfte  $\text{MnCl}_6$ -Oktaeder in Form großer Aggregate oder Cluster. Dies folgt aus den kurzen Abklingzeiten und der starken thermischen Lumineszenzlöschung. Auch in CsCl bilden sich ähnliche Cluster aus wie in RbCl. Die Abklingkurven und das Anregungsspektrum der grünen Lumineszenz sichern zudem die Existenz isolierter  $\text{MnCl}_4$ -Tetraeder. Diese  $\text{MnCl}_4$ -Tetraeder bilden eine metastabile Phase<sup>22</sup>. So ist die grüne Lumineszenz bei zwei Monate alten Proben völlig zugunsten der roten Lumineszenz verschwunden. Aus den ESR-Spektren folgt: Die HFS beim System  $\text{MnCl}_2/\text{LiCl}$  deutet auf statistischen Mangan(II)-Einbau mit geringer Mn-Mn-Wechselwirkung hin. Im System  $\text{MnCl}_2/\text{NaCl}$ <sup>6,7</sup> sind nur wenig isolierte Mangan(II)-Komplexe zu entdecken. Ähnlich verhält sich das System  $\text{MnCl}_2/\text{KCl}$ <sup>6,8</sup>. Das schmale unstrukturierte ESR-Signal des Systems  $\text{MnCl}_2/$

RbCl<sup>9,10</sup> läßt auf Wechselwirkung zwischen eng benachbarten Mangan(II)-Ionen schließen. Auch beim System  $\text{MnCl}_2/\text{CsCl}$  ist deutlich Mn-Mn-Wechselwirkung erkennbar. Da sich hier keine einheitliche Phase bildet, kommt es zu einer Verbreiterung des ESR-Signals gegenüber demjenigen des Systems  $\text{MnCl}_2/\text{RbCl}$ .

### B) Konzentrationsabhängigkeit der Mangan(II)-Lumineszenz in LiCl

In den Anregungsspektren macht sich steigende Mn(II)-Konzentration zunächst nur in einer Energiezunahme des gesamten  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$ -Übergangs bemerkbar (Abb. 4). Dieser geringer werdende nephelauxetische Effekt läßt sich mit einer Aufweitung des für  $\text{Mn}^{2+}$  zu engen LiCl-Gitters, also wachsenden Mn-Cl-Abständen und damit geringerer Delokalisierung der d-Elektronen verstehen. Erst bei höheren Konzentrationen entstehen neue Banden bzw. Schultern. Sie werden durch Wechselwirkung benachbarter  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen verursacht, die bei hohen Konzentrationen auch unter Annahme statistischen Einbaues nicht ausbleiben kann.

Teilt man den Gang der Abklingzeiten von Tab. 4 in die Bereiche (1) mit  $\tau_{295} = 18$  msec, (2, 3) mit  $\tau_{295} = 11,5$  msec und (4, 5) mit  $\tau_{295} = 0,15$  msec bzw.  $\tau_{77} = 1,5$  msec (Abb. 6), so läßt sich der Zusammenhang zwischen Mangan(II)-Einbau und seinen Lumineszenzeigenschaften im LiCl-Gitter etwa durch folgendes Modell darstellen:

Besetzen die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen Kationengitterplätze im Kochsalzgitter des LiCl, müssen zur Ladungskompensation eine entsprechende Anzahl von Fehlstellen entstehen. Diese Fehlstellen wirken wie negative elektrische Ladungen, die mit den  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in

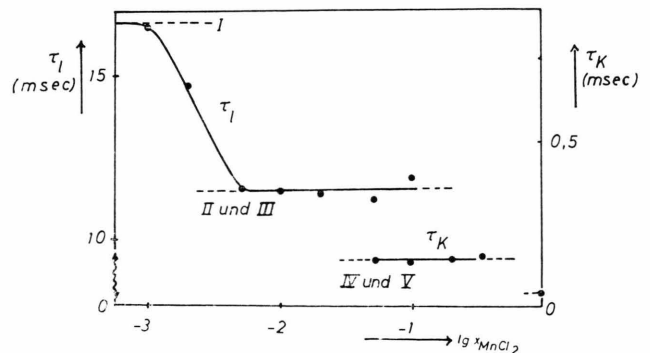


Abb. 6. Lumineszenz-Abklingzeiten von  $\text{MnCl}_2$  in LiCl bei 295 K in Abhängigkeit von der  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration.

\* Von den langwelligen Schultern im System  $\text{MnCl}_2/\text{NaCl}$  soll hier abgesehen werden. Sie treten bei höherer  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration deutlich hervor und werden erst im folgenden Artikel behandelt.

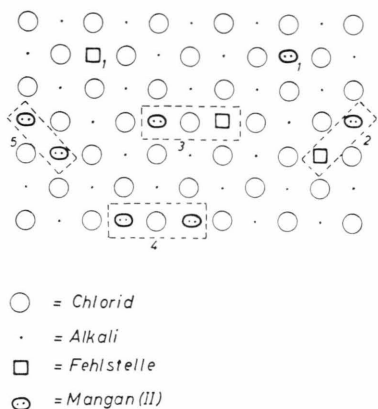


Abb. 7. Schema des Einbaus von Mangan(II)-Ionen in das Kocksalzgitter. Näheres s. Text.

Wechselwirkung treten. Setzt man eine gewisse Beweglichkeit der Fehlstellen voraus, dann läßt sich die Wechselwirkung wie ein Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht behandeln. Bei sehr kleinen Mangan(II)-Konzentrationen sind Fehlstellen und  $Mn^{2+}$ -Ionen überwiegend voneinander dissoziiert (Abb. 6 u. 7, Fall 1). Bei Erhöhung der Mangan(II)-Konzentration macht sich die Anziehungskraft zwischen Fehlstellen und  $Mn^{2+}$ -Ionen mehr bemerkbar. Nun bilden sich mindestens zwei Arten von Assoziaten

mit Fehlstellen (Abb. 6 u. 7, Fall 2 u. 3). In beiden Fällen befindet sich das  $Mn^{2+}$ -Ion nicht mehr in einem Symmetriezentrum. Diese Symmetrierniedrigung führt zu einer Lockerung des Interkombinationsverbots, wodurch sich die Lumineszenzabklingzeiten im Vergleich zu denen der regulären Oktaeder etwas verringern (von 18 auf 12 msec). Mit steigender Mangan(II)-Konzentration in LiCl entstehen immer mehr verbrückte  $MnCl_6$ -Oktaeder. Die Spin-Spin-Kopplung der verbrückten Mangan(II)-Ionen durch direkte Austauschwechselwirkung oder durch Superaustausch erhöht die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anregungs- und Grundzustand und verkürzt dadurch  $\tau$  (Abb. 6 u. 7, Fall 4 u. 5). Bei sehr hoher Mangan(II)-Konzentration macht sich schließlich Temperaturlöschung bemerkbar, weil jetzt die Anregungsenergie vor der Photonenemission über weite Strecken übertragen werden kann, so daß das Zusammentreffen mit einem Löschzentrum sehr wahrscheinlich wird<sup>13</sup>.

Wir danken Herrn Dr. H. Günther für seine Mithilfe bei der Computerauswertung der Abklingkurven, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

- <sup>1</sup> H. J. Seiffert u. F. W. Koknat, Z. anorgan. allg. Chem. **341**, 269 [1965].
- <sup>2</sup> C. Wagner, Acta Metallurg. New York **6**, 309 [1958].
- <sup>3</sup> J. Goodyear, S. A. D. Ali u. G. A. Steigmann, Acta Cryst. **B 27**, 1672 [1971].
- <sup>4</sup> T.-I. Li, G. D. Stucky u. G. L. McPherson, Acta Cryst. **B 29**, 1330 [1973].
- <sup>5</sup> P. A. Forrester u. E. E. Schneider, Proc. Physic. Soc. London **B 69**, 833 [1956].
- <sup>6</sup> G. D. Watkins, Phys. Rev. **113**, 79 [1959]; *ibid.* **113**, 91 [1959].
- <sup>7</sup> M. Ikeya u. J. H. Crawford, Phys. Stat. Solid. **B 58** (12), 643 [1973].
- <sup>8</sup> P. G. Baranov, R. A. Zhitnikov et al., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **14**, 2137 [1972].
- <sup>9</sup> M. Naraghi, G. Gehrler u. E. Lüscher, Z. Naturforsch. **26 a**, 173 [1971].
- <sup>10</sup> T. Iwasaki u. H. Wakabayashi, J. physic. Soc. (Japan) **35**, 623 [1973].
- <sup>11</sup> D. Oelkrug u. A. Wölpl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 1088 [1972].
- <sup>12</sup> D. Oelkrug u. W. Kempny, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **80**, 436 [1976].
- <sup>13</sup> D. Oelkrug, A. Wölpl, W. Kempny u. W. Kayser, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **80**, 441 [1976].
- <sup>14</sup> A. Wölpl u. D. Oelkrug, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **79**, 394 [1975].
- <sup>15</sup> D. Oelkrug u. A. Wölpl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 680 [1972].
- <sup>16</sup> J. L. Dye u. V. A. Nicely, J. Chem. Educat. **48**, 443 [1971].
- <sup>17</sup> C. Furlani u. A. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 51 [1961].
- <sup>18</sup> M. T. Vala, C. J. Ballhausen, R. Dingle u. S. L. Holt, Molec. Phys. **23**, 217 [1972].
- <sup>19</sup> I. Andrä u. D. Oelkrug, unveröffentlicht.
- <sup>20</sup> A. Sabattini u. L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. **86**, 17 [1964].
- <sup>21</sup> J. S. Avery, C. D. Burbridge u. D. M. L. Goodgame, Spectrochim. Acta. **24**, 1721 [1968].
- <sup>22</sup> D. J. W. Ijdo, Proefschrift Leiden 1960.