

Elektronisches Resonanz-Raman-Spektrum von $((C_2H_5)_4N)_2[ReI_6]$

H. Homborg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Z. Naturforsch. **34a**, 778–781 (1979);
eingegangen am 14. April 1979

Electronic Resonance-Raman Spectrum of $((C_2H_5)_4N)_2[ReI_6]$

The electronic Raman spectrum of hexaiodorhenate (IV) has been measured at 80 K. Under resonance-Raman conditions an enhancement of the Raman intensity occurred for the totally symmetric a_{1g} -vibrational mode coupled to the electronic transition $\Gamma_8(^4A_{2g}) \rightarrow \Gamma_8(^2T_{1g})$.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit berichtet über das elektronische Resonanz-Raman-Spektrum (ERR-) von $[ReI_6]^{2-}$. Wie Koningstein et al. [1–5] an einer Vielzahl von Komplexen der Actiniden-, Lanthaniden- und 3d-Übergangsmetallionen nachgewiesen haben, können neben dem Schwingungs-Raman-Effekt (SR-) auch rein elektronische Übergänge über den Mechanismus der unelastischen Photonenstreuung beobachtet werden. Da der Raman-Streutensor im allgemeinen wie eine der irreduziblen Darstellung des direkten Produktes des elektronischen Überganges $\Gamma_g \times \Gamma_e$ transformiert und darüber hinaus der Raman-Operator $\alpha_{\varrho\sigma}$, wie auch die Wellenfunktionen aller Terme der gleichen Elektronenkonfiguration, die gleiche Parität aufweist, so daß das Integral $\langle g | \alpha_{\varrho\sigma} | e \rangle$ ungleich Null ist, sind grundsätzlich alle Intra- und Interkonfigurations-Übergänge als elektronische Raman-Übergänge (ER-) erlaubt. In den Fällen, in denen die elektrischen Dipolstrahlungsübergänge streng verboten sind — insbesondere bei Komplexen mit Inversionszentrum — bietet sich der ER-Effekt als interessante Alternative zur klassischen Absorptions- und Lumineszenz-Spektroskopie und den magnetischen Methoden an. Einer breiteren Anwendung der Methode hat bisher entgegengestanden, daß die ER-Streuung bei Raumtemperatur sehr diffus ist und die Intensität der Raman-Linien, da umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Frequenz des emittierten Lichtes, mit größerer Ent-

fernung von der Erregerlinie schnell abnimmt. Diese experimentellen Schwierigkeiten sind durch die Entwicklung besonderer Tieftemperatur-Techniken unter gleichzeitiger Nutzung des Resonanz-Raman-Effektes (RR-) beseitigt worden [6–8]. Auf diese Weise sind in der letzten Zeit auch im Bereich um 5000 cm^{-1} von den unsubstituierten Hexahalogenokomplexen von Os(IV) [9–12] und Ir(IV) [13–15] ERR-Spektren erhalten worden.

Experimenteller Teil

$((C_2H_5)_4N)_2[ReI_6]$ [$(C_2H_5)_4N$ = Tetraethylammonium, abgekürzt: TEA] ist freundlicherweise von Dr. L. Rudzik zur Verfügung gestellt worden [16]. Raman-Spektren werden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, ausgerüstet mit einem RCA C31034 Photomultiplier, erhalten. Die Messungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erfolgen wie an anderer Stelle beschrieben [8, 17, 18]. Um einem eventuellen Ligandenaustausch vorzubeugen, wird Rubidiumjodid als Einbettungsmaterial verwendet. Zur Anregung der Raman-Spektren dienen die entsprechenden Linien eines Argon-Ionen-Lasers Typ 164 der Fa. Spectra Physics.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Hexahalogenokomplexe des 5d³-Systems von Re⁴⁺ leitet sich für die t_{2g}³-Elektronenkonfiguration unter der Annahme oktaedrischer Punktsymmetrie (O_h) ein $^4A_{2g}$ (t_{2g}³)-Grundzustand ab, von dem aus mit steigender Energie spin-verbotene Intrakonfigurations-Übergänge nach 2E_g , $^2T_{1g}$ und $^2T_{2g}$ erfolgen. Da bei den 5d-Zentralionen die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ_{5d} gegenüber dem Kristallfeldparameter Δ nicht mehr zu vernachlässigen ist, spalten die Terme weiter auf. In der oktaedrischen Doppelgruppe (O_h') ergibt sich $\Gamma_8(^4A_{2g})$ als Grundzustand und $\Gamma_8(^2T_{1g})$, $\Gamma_8(^2E_g)$, $\Gamma_6(^2T_{1g})$, $\Gamma_7(^2T_{2g})$, $\Gamma_8(^2T_{2g})$ als Folgeterme (Nomenklatur nach Koster et al. [19]), deren Energiedifferenzen nach Eisenstein [19] berechnet werden können.

Bisher sind die Absorptions- [16, 19–25] und Lumineszenzspektren [26–29] von $[ReCl_6]^{2-}$ und $[ReBr_6]^{2-}$ mittels der unterschiedlichsten Meßtechniken sehr eingehend untersucht worden, so daß das in [23] angegebene Energieniveauschema als richtig anzusehen ist. Bezogen auf $[ReCl_6]^{2-}$ können hieraus für die jeweiligen Über-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Heinrich Homborg, Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40–60, D-2300 Kiel.

0340-4811 / 79 / 0600-0778 \$ 01.00/0



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 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.

gänge folgende Richtwerte entnommen werden: $\Gamma_8(^2T_{1g})$ 7,5 kK, $\Gamma_8(^2E_g)$, $\Gamma_6(^2T_{1g})$ 9,5 kK, $\Gamma_7(^2T_{2g})$ 14 kK, $\Gamma_8(^2T_{2g})$ 15,5 kK. Entsprechend der Stellung der Liganden Cl, Br, I in der spektrochemischen Reihe ist zu erwarten, daß sich die jeweiligen Banden beim Bromokomplex um etwa 5% und beim Jodokomplex um etwa 10% in den roten Spektralbereich verschieben.

Die t_{2g}^3 - t_{2g}^3 -Übergänge sind bei O_h -Symmetrie als elektrische Dipolstrahlung verboten und erhalten über den Mechanismus der magnetischen Dipolstrahlung eine zu geringe Intensität [30], als daß die direkte Beobachtung des 0-0-Überganges im Absorptionsspektrum möglich wäre. Während beim $[ReCl_6]^{2-}$ und $[ReBr_6]^{2-}$ aus den vibronischen Banden, welche über die Schwingungskopplung mit den Grundschatzungen ungerader Parität eine geringe Intensität erhalten, Rückschlüsse auf die Lage des elektronischen Überganges gemacht werden können, trifft dieses zumal für den ersten Übergang beim $[ReI_6]^{2-}$ wegen der zu geringen Extinktionskoeffizienten nicht mehr zu [16, 21].

Diese Übergänge sind andererseits nach den Auswahlregeln für den ER-Effekt [31] erlaubt. Eine Schwingungskopplung ist mit den Grundschatzungen gerader Parität möglich. Die ER-Übergänge lassen sich grundsätzlich wie die Grundschatzungen mittels der Depolarisationsgrade ρ unterscheiden. Für die elektronischen Übergänge zwischen Γ_8 und Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 sind jedoch alle möglichen Polarisationen erlaubt, so daß keine eindeutigen Zuordnungen getroffen werden können.

Auf eine graphische Darstellung des SR-Spektrums wird verzichtet. Alle erlaubten internen Raman-aktiven Grundschatzungen werden beobachtet, und zwar $a_{1g}(\nu_1)$ bei 150 cm^{-1} , $e_g(\nu_2)$ bei 120 cm^{-1} und $t_{2g}(\nu_5)$ bei 85 cm^{-1} . Wenn auch die Kristallstruktur von $(TEA)_2[ReI_6]$, deren exakte röntgenographische Strukturbestimmung bisher nicht vorliegt, von der kubischen $K_2[PtCl_6]$ -Struktur ($Fm\bar{3}m$ - O_h^5) abweicht, so hat diese Abweichung, weil sie im wesentlichen durch das Tetraethylammonium-Ion hervorgerufen wird, nur eine geringe Auswirkung auf das oktaedrische Komplex-Anion.

Die Wiedergabe des Raman-Spektrums von $(TEA)_2[ReI_6]$, welches zusammen mit der Angabe der genauen Bandenlage und deren Zuordnung in Abb. 1 dargestellt ist, beschränkt sich auf den Bereich von 14400 bis 12900 cm^{-1} . Es ist anzumerken,

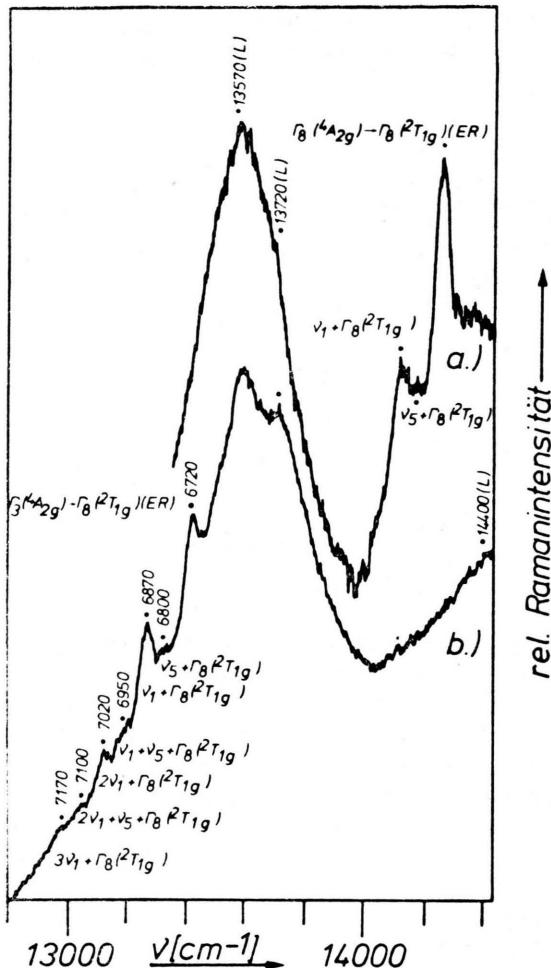


Abb. 1. Lumineszenz- und elektronisches Raman-Spektrum von $((C_2H_5)_4N)_2[ReI_6]$ im Bereich von 14400 bis 12800 cm^{-1} bei $T = 80\text{ K}$.

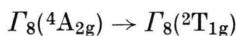
- a) $\lambda_{ex} = 476,5\text{ nm}$, 200 mW , spektrale Bandbreite = 6 cm^{-1}
 b) $\lambda_{ex} = 496,5\text{ nm}$, 200 mW , spektrale Bandbreite = 6 cm^{-1}
 (ER: elektronische Raman-Bande; L: Lumineszenzbande)

daß mit größerer Entfernung von der Erregerlinie weitere breite und intensive Banden zu beobachten sind (z. T. in Abb. 1 dargestellt und mit L gekennzeichnet), die unabhängig von der Erregerlinie bei der gleichen absoluten Wellenzahl auftreten. Sie erscheinen bei der Anregung bei $514,5\text{ nm}$ bei 15960 , 15200 , 14400 und 13570 cm^{-1} und werden Lumineszenz-Banden zugeordnet. Die entsprechenden tiefsten Absorptionsbanden von $(TEA)_2[ReI_6]$ liegen bei 18800 , 18400 , 17100 und 16400 cm^{-1} [22]. Somit beträgt die Stokesche Verschiebung etwa 2900 cm^{-1} . Nach Gl. (1) [32]

$$H^2 = 4 \Delta \hbar \omega \ln 2 \quad (1)$$

(Δ = Stokesche Verschiebung, H = Halbwertsbreite der Absorptionsbande, $\hbar\omega$ = Schwingungsenergie der beteiligten Grundschwingung) stimmt die Stokesche Verschiebung mit der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden von etwa 1100 cm^{-1} sehr gut überein. Bei diesen Absorptions- und Lumineszenzbanden handelt es sich um erlaubte elektrische Dipolstrahlungs(CT)-Übergänge $\pi(t_{1u}, t_{2u}) \rightarrow dt_{2g}$.

Wie aus der Abb. 1 zu ersehen ist, werden neben den Lumineszenzbanden weitere relativ scharfe jedoch nicht besonders intensive Linien beobachtet, die sich dadurch auszeichnen, daß sie unabhängig von der Anregungslinie von dieser eine konstante Rotverschiebung aufweisen. Derartig große Verschiebungen können jedoch nur durch Änderungen in den elektronischen Zuständen hervorgerufen werden, so daß es sich um einen ER-Übergang handeln muß. Aus dem Vergleich der Spektren (Abb. 1a und b) ist weiterhin zu entnehmen, daß die ER-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz charakteristische Intensitätsänderungen erfahren. Diese lassen sich an den Extremstellen des Absorptionsspektrums [22] im Bereich der zur Verfügung stehenden Anregungsfrequenzen am deutlichsten erkennen. Bei der Anregung im Bereich kleiner Extinktionskoeffizienten (Abb. 1a) bei $476,5\text{ nm}$ erscheint der 0-0-Übergang



bei 6720 cm^{-1} mit sehr hoher Intensität. Dieser Wert fügt sich damit im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [21] sehr gut in die Reihe der Hexahalogenorhenate(IV) ein. Das Auftreten einer weiteren Bande bei 6870 cm^{-1} kann verschiedene Ursachen haben. Wegen der symmetrischen t_{2g} -Elektronenkonfiguration ist jedoch ein Einfluß des Jahn-Teller-Effektes zu vernachlässigen. Auch bewirken die nicht selten zu beobachtenden trigonalen (D_{3d}) oder tetragonalen (D_{4h}) Kristallfelder eine Aufspaltung der vierfach-entarteten Γ_8 -Terme in zwei Kramer'sche Doublets ($\Gamma_8)_{0_h} = (\Gamma_4 + \Gamma_{5,6})_{D_{3d}}$

bzw. $(\Gamma_6 + \Gamma_7)_{D_{4h}}$, jedoch sind Aufspaltungen entarteter Grundschwingungen nicht festzustellen. Die Bande wird daher einem Übergang zugeordnet, der auf Änderungen der Schwingungsquantenzahl beruht. In Analogie zum ER-Spektrum von $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ [11] ist die Schwingungskopplung im Preresonanz-Gebiet wenig ausgeprägt. Koinzidiert die Anregungsfrequenz mit einem der symmetrieerlaubten CT-Übergänge (Abb. 1b) bei $496,5\text{ nm}$, nimmt die Intensität des 0-0-Überganges ab, die der vibronischen Banden stark zu. Der ER-Übergang koppelt mit den Grundschwingungen gerader Parität, insbesondere mit der totalsymmetrischen Grundschwingung $a_{1g}(\nu_1)$, von der drei Obertöne zu beobachten sind. Die Wellenzahldifferenz ist im Rahmen der Genauigkeit ($\pm 3\text{ cm}^{-1}$) innerhalb der Progression konstant und beträgt wie die Grundschwingung ν_1 150 cm^{-1} . Daneben sind Kombinationstöne von ν_1 mit der Deformationsschwingung als Schultern zu erkennen. Die Wellenzahldifferenz beträgt ca. 80 cm^{-1} .

Zusammenfassung

Die Beobachtung des elektronischen Raman-Spektrums und der ausgeprägten Schwingungsfeinstruktur hat erneut gezeigt, daß es sich um eine vielversprechende Technik handelt, welche nicht nur bei der Untersuchung der Aufspaltungs muster von Grundzuständen, sondern auch bei der Bestimmung symmetrieerbotener elektronischer Übergänge von Bedeutung ist. Dieses gilt insbesondere unter Resonanz-Raman-Bedingungen. Um eine größere Anwendbarkeit zu erreichen, wird es daher in vielen Fällen erforderlich sein, die Anregung im nahen Ultraviolett vorzunehmen.

Dank

Herrn Professor Dr. W. Preetz danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung.

- [1] J. A. Koningstein u. P. A. Grunberg, *Canad. J. Chem.* **49**, 2336 [1971].
- [2] J. A. Koningstein, P. A. Grunberg, J. T. Hoff u. J. M. Preudhomme, *J. Chem. Phys.* **56**, 354 [1972].
- [3] B. F. Gächter u. J. A. Koningstein, *Solid State Commun.* **14**, 361 [1974].
- [4] B. F. Gächter u. J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.* **62**, 4628 [1975].
- [5] J. A. Koningstein u. O. S. Mortensen, "The Raman Effect", Marcel Dekker Inc., New York **2** [1973].
- [6] H. Homborg u. W. Preetz, *Spectrochim. Acta* **32A**, 709 [1976].
- [7] R. J. H. Clark u. P. C. Turtle, *Inorg. Chem.* **17**, 2526 [1978].
- [8] H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [9] Y. Funato, T. Kamisuki, K.-I. Ikeda u. S. Maeda, *J. Ram. Spectrosc.* **4**, 415 [1976].
- [10] K.-I. Ikeda u. S. Maeda, *Inorg. Chem.* **17**, 2698 [1978].
- [11] H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

- [12] H. Homborg, in Vorbereitung.
- [13] R. J. H. Clark u. P. C. Turtle, *Chem. Phys. Letters* **51**, 265 [1977].
- [14] R. J. H. Clark u. P. C. Turtle, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **74**, 2063 [1978].
- [15] H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [16] L. Rudzik, Dissertation Kiel [1979].
- [17] H. Homborg u. W. Kalz, *Z. Naturforsch.* **33b**, 968 [1978].
- [18] W. Preetz u. H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **415**, 8 [1975].
- [19] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler u. H. Stalz, *Properties of the 32 Point Groups*. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts 1963.
- [20] J. C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* **34**, 1628 [1961].
- [21] C. K. Jørgensen u. K. Schwochau, *Z. Naturforsch.* **20a**, 65 [1965].
- [22] W. Preetz u. L. Rudzik, *Z. anorg. allg. Chem.* **437**, 87 [1977].
- [23] H. J. Schenk u. K. Schwochau, *Z. Naturforsch.* **28a**, 89 [1973].
- [24] P. B. Dorain u. R. G. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **45**, 1172 [1966].
- [25] L. Rudzik u. W. Preetz, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 118 [1978].
- [26] L. Pross, K. Rössler u. H. J. Schenk, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 317 [1974].
- [27] H. H. Patterson, J. L. Nims u. C. M. Valencia, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 567 [1972].
- [28] A. M. Black u. C. D. Flint, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **71**, 1871 [1975].
- [29] H. G. Brittain, F. S. Richardson, J. P. Jasinski, W. C. Yeakel u. P. N. Schatz, *J. Phys. Chem.* **80**, 2228 [1976].
- [30] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal-Ions*, University Press, Cambridge 1964, 55.
- [31] A. Kiel u. S. P. S. Porto, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 458 [1969].
- [32] W. Tuszyński u. G. Gliemann, *Z. Naturforsch.* **34a**, 211 [1979].