

Hochaufgelöste vibronische Spektren von $\text{Al}(\text{acac})_3\text{:Cr}^{3+}$

Thomas Schönherr, Gerd Eyring* und Rolf Linder
Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf

Z. Naturforsch. **38 a**, 736–739 (1983); received February 26, 1983

Highly Resolved Vibronic Spectra of $\text{Al}(\text{acac})_3\text{:Cr}^{3+}$

Highly resolved emission spectra of Cr^{3+} doped Trisacetylacetonatoaluminum(III) have been measured at various temperatures. By comparison with absorption spectra of dilute crystals the three most intense peaks have been assigned to the same molecular zero phonon transition according to three inequivalent Cr^{3+} sites in the low temperature phase of the host crystal. The usually unobserved ground state splitting has been resolved (1.0 cm^{-1}) in emission spectra at $T = 1.9\text{ K}$. Band assignments are confirmed by ligand field calculations using complete trigonal perturbation matrices including spin-orbit coupling. From the obtained parameters $K = 725\text{ cm}^{-1}$ and $K' = -600\text{ cm}^{-1}$ the trigonal distortion of the chromium complex in the Al-crystal is determined. This indicates that the phase transition of the host crystal leads to rotations of rigid molecules while the molecular geometry remains.

Einleitung

Bei bestimmten Übergangsmetallverbindungen können durch Einbau der Chromophore in geeignete Wirtsgitter intensive und oftmals hochaufgelöste Lumineszenzspektren erhalten werden [1, 2]. So lassen sich in Tieftemperaturspektren von $\text{Al}(\text{acac})_3\text{:Cr}^{3+}$ zahlreiche Übergänge im Nahen Infrarot lokalisieren, die alle aus dem verbotenen d-d-Übergang ${}^2\text{E}_g(\text{O}_h) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{O}_h)$ resultieren [3]. Im vorliegenden trigonalen Ligandenfeld spalten beide Elektronenzustände bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zweifach auf (Abb. 1), wobei die sehr geringe Grundzustandsaufspaltung ($\approx 1\text{ cm}^{-1}$) gewöhnlich nicht beobachtet wird [1]. Einer früheren Interpretation des Lumineszenzspektrums [3] liegt eine Aufspaltung des ${}^2\text{E}_g$ -Zustandes von 56 cm^{-1} sowie eine postulierte Gitterschwingung von 33 cm^{-1} zugrunde; jedoch weisen die verschiedenen Nullphononenübergängen zugeordneten Banden nicht die von der Theorie geforderten Polarisationsabhängigkeiten [1] auf.

Die entsprechenden Absorptionsübergänge konnten bisher nur bedingt zur Deutung des Lumineszenzspektrums herangezogen werden, da bei hohen Gastkonzentrationen, die wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten erforderlich waren, Änderungen der Bandenstruktur auftraten [3, 4]. Daher sollte hier auch versucht werden, mit einer

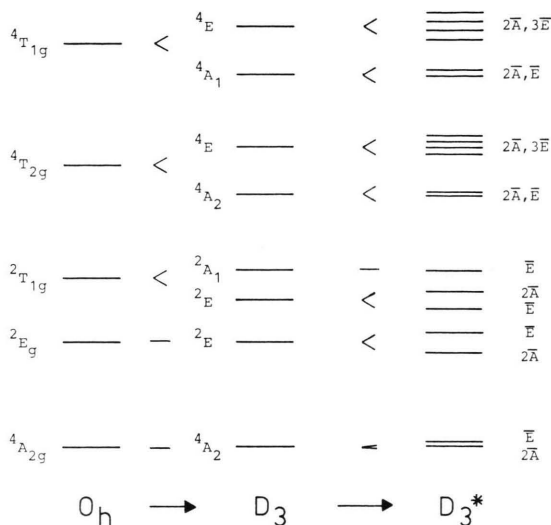


Abb. 1. Term-aufspaltungen (schematisch) für d^3 -Systeme beim Übergang von kubischer (O_h) zu trigonaler Symmetrie (D_3) mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (D_3^*).

speziellen Meßanordnung das Interkombinations-spektrum eines genügend verdünnten Mischkristalls zu erhalten. Für die Interpretation dieser und höherer Elektronenzustände des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ist von Bedeutung, inwieweit experimentell bestimmte Term-lagen mit der Ligandenfeldtheorie verifiziert werden können.

Ergebnisse und Diskussion

Hochaufgelöste Lumineszenzspektren von mit Cr^{3+} dotierten $\text{Al}(\text{acac})_3$ -Kristallen werden nur bei

* Z. Z. Fa. Diehl, D-8505 Röthenbach.

Sonderdruckanforderungen an Dr. T. Schönherr, Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1.



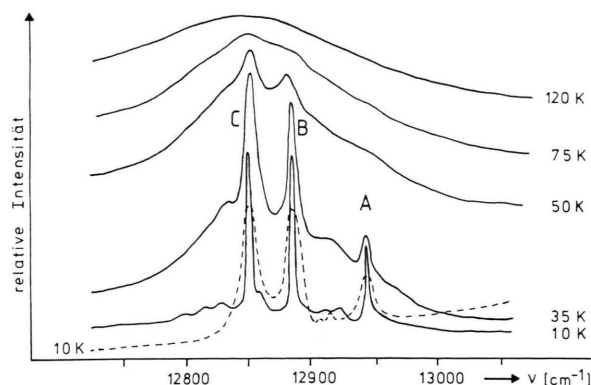


Abb. 2. Nullphononenbereich von Lumineszenz- (—) und Absorptionsspektren (----) des $\text{Al}(\text{acac})_3\text{:Cr}^{3+}$.

hinreichend niedrigen Temperaturen erhalten; so weisen die bei $T > 100$ K aufgenommenen Spektren lediglich eine schwache breite und nahezu strukturlöse Bande auf. Beim Abkühlen auf Heliumtemperaturen ist eine stetige Verringerung der Bandenhalbwertsbreiten zu beobachten (Abbildung 2); so ist das bei $T = 10$ K erhaltene Lumineszenzspektrum durch drei intensive Peaks bei 12942 (A), 12886 (B) und 12853 cm^{-1} (C) charakterisiert. Deren Identifizierung als Nullphononenübergänge ($\bar{\nu}_{\text{el}}$) bzw. als vibronische Seitenbanden ($\bar{\nu}_{\text{el}} - \bar{\nu}_{\text{vib}}$) kann mittels der entsprechenden Absorptionsübergänge erfolgen, da letztere entweder gleiche Energien ($\bar{\nu}_{\text{el}}$) oder ein Spiegelbildverhalten ($\bar{\nu}_{\text{el}} + \bar{\nu}_{\text{vib}}$) aufweisen. Dabei muß hier die Gastkonzentration zumindest kleiner 10% sein, um vergleichbare Resultate erzielen zu können [3]. Durch direkte Befestigung eines 5 mm dicken Kristalls auf dem Fenster einer gekühlten Silizium-Photodiode ist es gelungen, diese stark verbotenen Interkombinationsübergänge in einem hinreichend verdünnten Mischkristall (ca. 2% Cr^{3+}) aufzunehmen. Dabei zeigten sich neben intensitätsschwächeren, teilweise nicht aufgelösten Banden (Tab. 1) drei intensive Peaks am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums (Abb. 2) mit genau den gleichen Lagen und relativen Intensitäten wie die Lumineszenzbanden A, B und C.

Diese Übereinstimmung weist auf das Vorliegen von drei Nullphononenübergängen ($\bar{\nu}_{\text{el}}$) hin, doch ist dies mit dem Termsystem des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Moleküls nicht zu verstehen. Die Grundzustandsaufspaltung ist im monomeren Komplex zumindest eine Größenordnung zu klein, um zur Erklärung dieser

Übergänge herangezogen werden zu können; ebenso dürften wegen der geringen Cr^{3+} -Konzentration Austauschkräfte zwischen benachbarten d^3 -Ionen zu vernachlässigen sein. Gemäß der Kasha-Regel [5] sollte Lichtemission nur vom jeweils niedrigsten angeregten Elektronenzustand aus erfolgen, doch sind insbesondere für Übergangsmetallkomplexe zahlreiche Ausnahmen davon bekannt [6–8]. Damit könnte es sich hier um Übergänge zwischen dem Grundzustand $^4\text{A}_{2g}(\text{O}_h)$ und drei angeregten Elektronenzuständen handeln, die aus den oktaedrischen Niveaus $^2\text{E}_g$ und $^2\text{T}_{1g}$ hervorgehen (Abb. 1); dagegen ist einzuwenden, daß die relativen Bandenintensitäten der Hauptpeaks bei Temperaturveränderungen zueinander konstant bleiben (Abb. 2), während die Intensitäten der von höheren Zuständen ausgehenden Übergänge mit Erniedrigung der Temperatur abnehmen sollten.

Die Abhängigkeit der vibronischen Spektren von der jeweiligen Gastkonzentration deutet auf Umgebungseffekte hin, welche bei vielen anderen Acetylacetonatokomplexen eine bedeutende Rolle spielen [9]. $\text{Cr}(\text{acac})_3$ kristallisiert wie der isomorphe Aluminiumkomplex in einer Kettenstruktur (C_{2h}^5) mit vier Molekülen in der Einheitszelle [10, 11]. Die Metallionen der näherungsweise trigonalen Komplexe besetzen äquivalente Lagen ohne Symmetrie (C_1), woraus sich wegen Kramers Entartung [12]

Tab. 1. d^3 -Niveaus des $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Angaben in cm^{-1} .

beobachtet	berechnet ^a	Zuordnungen		
		D_3^*	D_3	O_h
(0)	(0)	$2\bar{\text{A}} \left\{ \begin{array}{l} \bar{\text{E}} \end{array} \right\}$	$^4\text{A}_2$	$^4\text{A}_{2g}$
12 942 ^c	12 945	$2\bar{\text{A}}$	^2E	$^2\text{E}_g$
13 200 ^d	13 085	$\bar{\text{E}}$		
13 500 ^d	13 575	$\bar{\text{E}} \left\{ \begin{array}{l} \bar{\text{A}} \\ \bar{\text{E}} \end{array} \right\}$	$^2\text{E} \left\{ \begin{array}{l} ^2\text{A}_1 \end{array} \right\}$	$^2\text{T}_{1g}$
—	13 765			
—	13 770			
18 100 ^e	18 000		$^4\text{A}_2$	$^4\text{T}_{2g}$
18 900 ^e	18 850		^4E	
23 260 ^f	23 000		$^4\text{A}_1 \left\{ \begin{array}{l} ^4\text{E} \end{array} \right\}$	$^4\text{T}_{1g}$
	23 700			

^a $Dq = 1865$, $B = 422$, $C = 3370$, $\zeta = 245$, $K = 725$, $K' = -600$.

^b Emission, $T = 1.9$ K.

^c Emission und Absorption, $T = 10$ K, für ein Cr^{3+} -Site.

^d Absorption, sehr schwacher Übergang, $T = 10$ K.

^e Lit. [17], $T = 77$ K.

^f Lit. [19], $T = 295$ K, Bandenschulter.

jedoch keine weiteren Term-aufspaltungen der betreffenden Elektronenzustände ergeben. Beim Abkühlen von $\text{Al}(\text{acac})_3$ tritt bei $T_p = 140 \text{ K}$ ein Phasenübergang auf, wobei durch gegensinnige Rotation der Moleküle entlang der B_0 -Achse die Einheitszelle verdreifacht wird [13]. Dieser Phasenübergang ist auch am etwas unsteten Temperaturverlauf der Lumineszenzintensität zu erkennen ($T_p = 140 \pm 5 \text{ K}$); weitere Phasenübergänge haben wir auf diese Weise nicht gefunden. Folglich befinden sich unterhalb T_p die Cr^{3+} -Ionen in den dotierten Kristallen auf drei unterschiedlichen Gitterplätzen, was zur Überlagerung von drei geringfügig gegeneinander verschobenen Spektren desselben molekularen Elektronenübergangs führt. Damit bestätigt sich die oben vermutete Zuordnung der drei intensiven Banden A, B und C zu Nullphononenübergängen zwischen dem niedrigsten angeregten und dem Grundzustand des Cr^{3+} -Elektronensystems.

Höhere Gastkonzentrationen bewirken qualitative Veränderungen dieser Spektren, was möglicherweise auf Paarwechselwirkungen zurückzuführen ist, wobei der parallelen Anordnung von $\text{acac}-\pi$ -Systemen benachbarter Moleküle besondere Bedeutung zukommen könnte.

Im hochaufgelösten Lumineszenzspektrum lassen sich zu jedem der drei Nullphononenübergänge zahlreiche vibronische Seitenbanden ($\bar{\nu}_{el} - \bar{\nu}_{vib}$) lokalisieren, die aus der gleichzeitigen Anregung von Molekül- und Gitterschwingungen resultieren. Neben den dem Wirtsgitter zuzuordnenden Moden von 23, 35, 43, 81 und 109 cm^{-1} werden alle bekannten Molekülschwingungen des $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [14] gefunden, wobei die 230-, 270-, 357-, 457- und 690 cm^{-1} -Seitenbanden die höchsten Intensitäten aufweisen. Die Zuordnung dieser Schwingungsmoden ist umstritten [9]; vermutlich handelt es sich hierbei in Übereinstimmung mit Nakamoto [14] um die Schwingungen des $[\text{CrO}_6]$ -Chromophors, da die von Pinchas [15] als Cr-O-Streckschwingung gedeutete Mode von 529 cm^{-1} im Lumineszenzspektrum nur als sehr schwache Bande in Erscheinung tritt.

Beim Abkühlen von dotierten Einkristallen auf $T = 1.9 \text{ K}$ verringerten sich die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden weiter, so daß die mit A, B und C bezeichneten Übergänge aufgelöst werden konnten in Bandenpaare, deren Aufspaltung jeweils 1.0 cm^{-1} beträgt. Diese resultiert aus der niedersymmetrischen Grundzustandsaufspaltung, die in $\text{Cr}(\text{III})$ -komplexen gewöhnlich kleiner ist als die

Halbwertsbreiten elektronischer Übergänge und dann nicht beobachtet werden kann. Ihre Größe, die insbesondere vom Ausmaß der trigonalen Verzerrung des Komplexes abhängt, läßt sich theoretisch nur schlecht abschätzen, da sie aus der Summe vieler Beiträge höherer Ordnung resultiert [16]; zudem ist für $\text{Cr}(\text{acac})_3$ über die Größe der trigonalen Ligandenfeldparameter K und K' nur wenig bekannt, teilweise werden auch unterschiedliche Angaben gemacht [17]. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden Ligandenfeldrechnungen durchgeführt unter Verwendung der aus der Starkfeldnäherung abgeleiteten vollständigen Störmatrixen für trigonale Symmetrie [18]. Mit für $\text{Cr}(\text{acac})_3$ relevanten Parametersätzen [17, 19] läßt sich die experimentell bestimmte Grundzustandsaufspaltung verifizieren und eine Anpassung der berechneten an die bekannten Term-lagen führt zu $K = 725 \text{ cm}^{-1}$ sowie $K' = -600 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 1). Damit läßt sich das geometrische Ausmaß der trigonalen Verzerrung des Komplexes ermitteln [20], wobei in guter Näherung für quasi-oktaedrische Systeme der einfache Zusammenhang besteht [18]:

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\text{cub}} - \alpha_{\text{trig}}) \cong \sqrt{2} \frac{K + K'}{10 Dq} \frac{180^\circ}{\pi}.$$

Daraus ergibt sich der zwischen der trigonalen Achse und den Cr-O-Bindungen liegende Winkel α

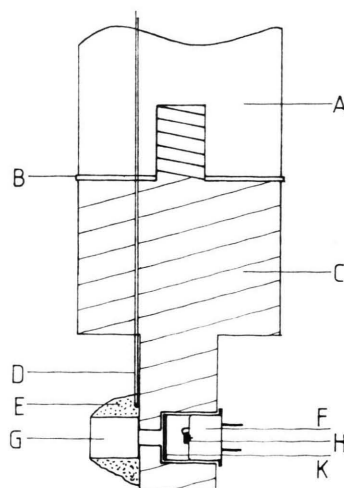


Abb. 3. Anordnung von Kristall und Photodiode im Heliumkryostaten (Maßstab 1:0,75). A Kühlfinger, B Indiumblech, C Probenhalter, D Thermoelement, E Leitsilber, F Photodiode, G Kristall, H Lichtempfindliche Fläche, K Fenster.

zu 54.2° , der im kubischen Fall 54.74° beträgt. Dies bedeutet eine nur geringfügige Elongation entlang der dreizähligen Achse im $\text{Cr}(\text{acac})_3$, wie sie in etwa auch bei der Raumtemperaturstruktur [10] gefunden wurde ($\alpha_{\text{trig}} = 54.3^\circ$). Danach ist zu schließen, daß die Geometrie des Chromophors beim Einbau in das isomorphe Gitter des $\text{Al}(\text{acac})_3$ erhalten bleibt und daß der Phasenübergang lediglich eine Drehung starrer Moleküle bei nahezu unveränderten innermolekularen Abständen bewirkt.

Experimentelles

Dotierte Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten gesättigter $\text{Al}(\text{acac})_3$ -Lösungen in Toluol erhalten, denen zwischen 0.05 und 5% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ zugesetzt worden war. Die Lumineszenzspektren wurden mit einer früher beschriebenen Apparatur [7] aufgenommen. Zum Abkühlen diente ein Helium-Badkryostat (CRYOVAC), in dem Kristalle in flüs-

siges Helium eingetaucht werden können. Dies gewährleistet die niedrige Probertemperatur von 1.9 K auch bei Bestrahlung mit dem Anregungslicht eines Argon-Ionenlasers (363.8 und 454.5 nm). Absorptionsspektren wurden mit vor dem Fenster einer Silizium-Photodiode (BPX-65, SIEMENS) montierten Kristallen (Grundflächen ca. $3 \times 5 \text{ mm}^2$) aufgenommen und bezüglich der Charakteristik der Meßanordnung korrigiert. Lichteinstrahlung erfolgte parallel zur kristallographischen C_0 -Achse; die Durchlässigkeit der Kristalle betrug im Nahen Infraroten etwa 99%. Photodiode und Proben konnten in einem Helium-Flowkryostaten (AIR PRO-DUCTS) bis auf 10 K abgekühlt werden (Abbildung 3).

Herrn N. Schoenen danken wir für die Überlassung des Computerprogrammes sowie Herrn Prof. Dr. H.-H. Schmidtke für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] S. Sugano u. Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **13**, 880 (1958).
- [2] H. H. Patterson, J. J. Godfrey u. S. M. Kahn, *Inorg. Chem.* **11**, 2872 (1972).
- [3] M. Courtois u. L. S. Forster, *J. Molec. Spectroscopy* **18**, 396 (1965).
- [4] P. X. Armendarez u. L. S. Forster, *J. Chem. Phys.* **40**, 273 (1964).
- [5] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, Menlo Park Cal. 1978.
- [6] A. R. Reinberg u. S. G. Parker, *Phys. Rev.* **B1**, 2085 (1970).
- [7] R. Wernicke, G. Eyring u. H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 267 (1978).
- [8] C. D. Flint u. A. G. Paulusz, *Molec. Phys.* **41**, 907 (1980).
- [9] R. C. Mehrota, R. Bohra u. D. P. Gaur, *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, New York 1978.
- [10] B. Morosin, *Acta Cryst.* **19**, 131 (1965).
- [11] P. K. Hon u. C. E. Pluger, *J. Coord. Chem.* **3**, 67 (1973).
- [12] S. Sugano, Y. Tanabe u. H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York 1970.
- [13] W. T. Andriessen, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 189 (1976).
- [14] K. Nakamoto, C. Udovich u. J. Takemoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3973 (1970).
- [15] S. Pinchas u. J. Shamir, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 1098 (1975).
- [16] H. Klein, U. Scherz, M. Schulz, H. Setyono u. K. Wiszniewski, *Z. Physik* **B28**, 149 (1977).
- [17] T. S. Piper u. R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.* **36**, 3330 (1962).
- [18] N. Schoenen u. H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 497 (1983).
- [19] A. M. Fatta u. R. L. Lindtvedt, *Inorg. Chem.* **10**, 478 (1971).
- [20] J. C. Hempel, *J. Chem. Phys.* **64**, 4307 (1976).