

Der ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ -Übergang im Lumineszenzspektrum des $Ti^{3+} : [Al(ha)_6]Br_3$ -Kristalls *

W. KRASSER, E. KOGLIN, E. WIEDEMANN und W. A. BROCKE

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, West Germany

(Z. Naturforsch. 27 a, 1119—1123 [1972]; eingegangen am 4. April 1972)

The ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ -Transition in the Luminescence Spectrum of a $Ti^{3+} : [Al(ha)_6]Br_3$ Crystal

The luminescence spectrum of a single crystal of $Ti^{3+} : [Al(ha)_6]Br$ has been measured in the range of 21 500—15 000 cm^{-1} at room temperature and 77 °K. The fluorescence was excited with several selected lines of an argon laser. Due to the very low noise level of the electronic detector the weak luminescence signals could be recorded within 40 minutes. The emission spectrum is strongly dependent on the frequency of the exciting laser beam. By excitation with a high laser frequency, two emission maxima are observed; by exciting with a lower laser frequency, only one band is found. Because of the large distance of 1500 cm^{-1} between both maxima of the double structure, this effect cannot be explained as splitting of the ground level, but as splitting of the excited 2E -level. Combined trigonal distortion and spin-orbit interaction alone, cannot explain the very large splitting of the 2E -level. Also the dynamic Jahn-Teller-effect has to be taken into consideration. The luminescence behaviour of the Ti^{3+} -complex is discussed in the configuration-coordinate diagram considering Jahn-Teller distorted double degenerate states.

I. Einleitung

Im Gegensatz zu Absorptionsspektren¹⁻³ sind Lumineszenzspektren von d^1 -Verbindungen in der Literatur bisher nicht bekannt. Lumineszenzuntersuchungen von d^1 -Verbindungen sind jedoch von besonderem Interesse wegen ihrer einfachen Elektronenkonfiguration, die eine vollständige kristallfeldtheoretische Berechnung ermöglichen. Weiterhin ist der Einfluß des dynamischen Jahn-Teller-Effektes auf das Verhalten des angeregten 2E -Zustandes und des 2T_2 -Grundniveaus von Bedeutung.

Der Einsatz intensiver Ionenlaser, gekoppelt mit modernen elektronischen Nachweismethoden erlaubt auch den Nachweis sehr schwach lumineszierender

Verbindungen. Das freie Ti^{3+} -Ion mit seinem 2D -Grundzustand spaltet unter dem Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfeldes in die entarteten Zustände ${}^2T_{2g}$ und 2E_g auf (Abb. 1).

Im Konfigurationskoordinatenmodell sind die beiden Potentialkurven gegeneinander verschoben, da der ${}^2T_{2g}$ - und der 2E_g -Zustand aus verschiedenen Konfigurationen kommen. Daher wird im Lumineszenzspektrum ein breiter Fluoreszenzübergang ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ erwartet.

II. Instrumentation

Ein optisches System von 4 Linsen (siehe Abb. 2) fokussiert mittels L_1 den Strahl des Argonlasers AL in die Ebene des Probenhalters PH (1 mm-Kapillare bei Raumtemperatur bzw. Kühlfinger eines Badkryostaten bei 77 °K). Das um 90° versetzte Linsenpaar L_2 und L_3 bildet die Probe in der Ebene des Eingangsspaltes durch die Linse L_4 in der Kathodenebene des Photovervielfachers PV fokussiert wird, wozu wegen des Defokussiermagneten DM nur eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von ca. 3,5 mm zur Verfügung steht. Weitergehende Maßnahmen zur Verbesserung des optischen Wirkungsgrades erwiesen sich wegen der hohen Güte der Meßelektronik als nicht erforderlich.

Wegen ihrer guten Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen experimentellen Gegebenheiten wurde zur Signalverarbeitung die phasenempfindliche Gleichrichtung gewählt. Die Festlegung der Bandmitten-Frequenz stellt einen Kompromiß dar, der durch die spektrale Leistungsdichte des bei geringen Lichtintensitäten

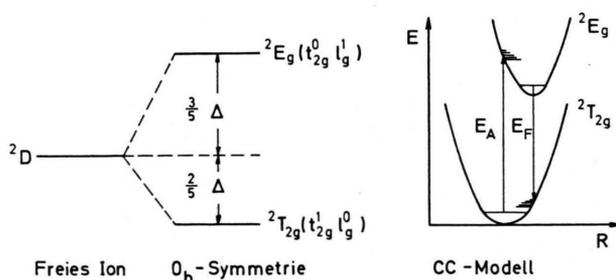


Abb. 1. Aufspaltung eines d^1 -Elektronenzustandes im oktaedrischen Ligandenfeld und Darstellung im CC-Modell.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

* ha = Harnstoff.

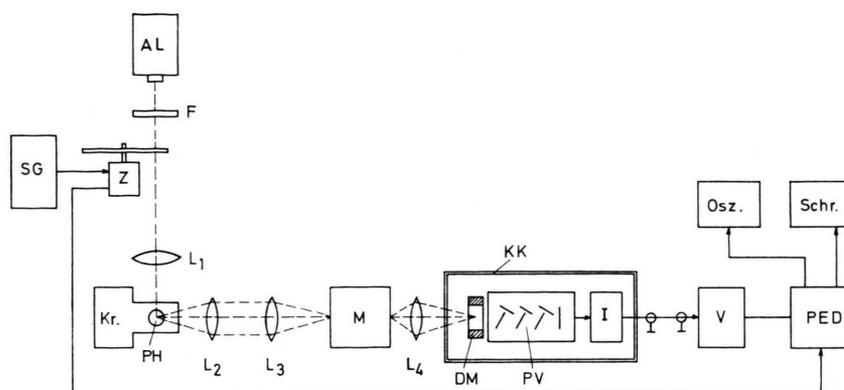


Abb. 2. Blockschaltbild des Spektrometers: AL Argonlaser (Coherent Radiation 52); F Filter; SG Steuergenerator und Z Zerhacker (PAR 222); Kr Kryostat (Eigenbau); PH Probenhalter; M Monochromator (Jarrell Ash Scanning Double Monochromator); DM Defokussiermagnet; KK Kühlkammer (Products for Research, Inc.; Danvers, Mass., USA); PV Photovervielfacher (EMI 9559 QA); I Impedanzwandler; V Verstärker; PED phasempfindlicher Detektor (PAR 122); Osz Beobachtungszilloskop; Sch Schreiber; L_1 , L_2 , L_4 Sammellinsen $f=40$ mm; Öffnung 13 mm; L_3 Sammellinse $f=120$ mm, Öffnung 30 mm.

stochastisch quantisiert auftretenden Photoelektronensignals und die erforderliche Integrationszeit bedingt ist. Experimentell wurden als günstige Meßfrequenz 30 Hz ermittelt. Der Steuergenerator SG erzeugt das Antriebssignal für den rotierenden Zerhacker Z, der den Laserstrahl symmetrisch unterbricht. Z stellt auch ein phasenrichtiges, rechteckförmiges Referenzsignal für den phasempfindlichen Detektor PED bereit. Dem Eingang des PED ist ein umschaltbarer Verstärker V mit der maximalen Verstärkung 10 vorgeschaltet. Als Verbindung zum mehrere Meter entfernten Photovervielfacher PV dient ein koaxiales Kabel mit einem Wellenwiderstand von 92 Ohm. Die Anpassung der Ausgangsimpedanz von PV besorgt der Impedanzwandler I, durch den eine optimale Empfindlichkeit der Meßelektronik ohne Beeinflussung durch die Länge des koaxialen Verbindungskabels erreicht wird. Der Impedanzwandler verstärkt 3-fach.

Größte Aufmerksamkeit wurde der Hauptstörquelle, dem Dunkelstrom des Photovervielfachers PV, geschenkt. Durch Kühlung auf -25 ± 1 °C wird der thermisch bedingte Dunkelstromanteil soweit herabgedrückt, daß nur noch Restanteile, die z. B. durch natürliche Radioaktivität und Fluoreszenzerscheinungen verursacht werden, als Störsignal übrigbleiben. Aus Quarzglas gefertigte Fenster des Photovervielfachers PV sowie der Kühlkammer KK, die den Photovervielfacher auch elektronisch und magnetisch abschirmt, ergeben wegen der geringen natürlichen Radioaktivität des Quarzglases eine weitere Verminderung des Dunkelstromes. Schließlich wird die auch für den Dunkelstrom wirksame Kathodenfläche von PV auf ca. 12 mm^2 verringert, indem ein permanenter, ringförmiger Defokussiermagnet DM, der radial polarisiert und mit geeignet dimensionierten Polschuhen versehen ist, auf die Glasfläche der Photokathode gesetzt wird⁴. Die Summe der aufgeführten Maßnahmen bewirkt bei einer eingestellten Photoelektronenvervielfachung von ca. $5 \cdot 10^6$ eine Verminderung des Anodendunkelstromes von $2 \cdot 10^{-9}$ A auf weniger als $9 \cdot 10^{-12}$ A, wozu die magnetische Defokussierung mit 30-facher Unterdrückung beiträgt. Der in den Durchlaßbereich des phasempfindlichen Detektors fallende Rauschanteil des restlichen Dunkelstromes erlaubt bei einem Signal-Rausch-

Verhältnis von 1, einer am PED eingestellten Integrationszeit von 10 s und einer Mittenfrequenz von 30 Hz, daß noch Signale gemessen werden können, die einem auf die Photoanode bezogenen Strom von $3,4 \cdot 10^{-13}$ A entsprechen. Mit einer Integrationszeit von 1 s und einer am Monochromator eingestellten Spaltbreite von 1 mm benötigt man für die Aufnahme des gesamten Spektrums nicht mehr als ca. 40 min.

III. Spektren

Die Herstellung des Einkristalls $\text{Ti}^{3+}:\text{[Al(ha)}_6\text{]Br}_3$ und seine kristallographische Beschreibung ist der Arbeit von SCHENK² zu entnehmen. Der untersuchte Kristall lag mit einer Ti^{3+} -Konzentration von 16 Mol-% vor. Die Größe des Kristalls betrug etwa $1 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ und die Einstrahlung des Laserstrahls erfolgte parallel zur C_3 -Hauptachse.

Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurden die drei intensivsten Linien des Argonionenlasers bei 4579 Å, 4880 Å und 5145 Å auf den Kristall fokussiert (Leistung der drei Linien: 250 mW, 700 mW, 700 mW).

a) Anregung mit 4579 Å

Bei Anregung mit dieser Wellenlänge wird eine breite, fast unstrukturierte Bande im Bereich zwischen $20\,700 \text{ cm}^{-1}$ – $15\,000 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Auch bei 77 °K verringert sich die Halbwertsbreite nicht wesentlich und es wird auch keine Aufspaltung beobachtet (Abb. 3).

b) Anregung mit 4880 Å

Bei Anregung mit dieser Wellenlänge wird ebenfalls eine breite Bande im gleichen Bereich erhalten. Sie ist jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 °K durch eine Doppelstruktur gekennzeichnet

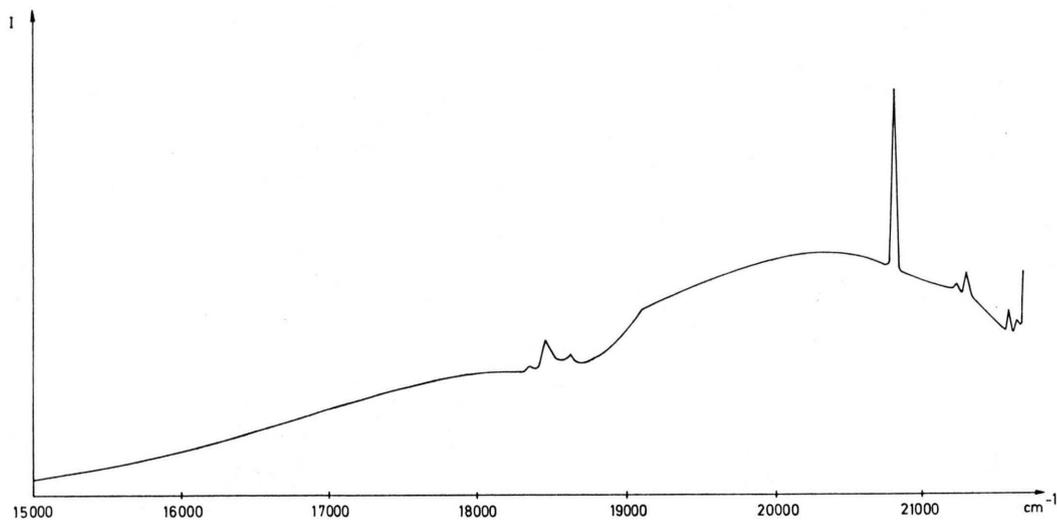


Abb. 3. Fluoreszenz des Ti^{3+} : $[Al(ha)_6]Br_3$ bei $77^\circ K$ (Anregungswellenlänge $\lambda_A = 4579 \text{ \AA}$).

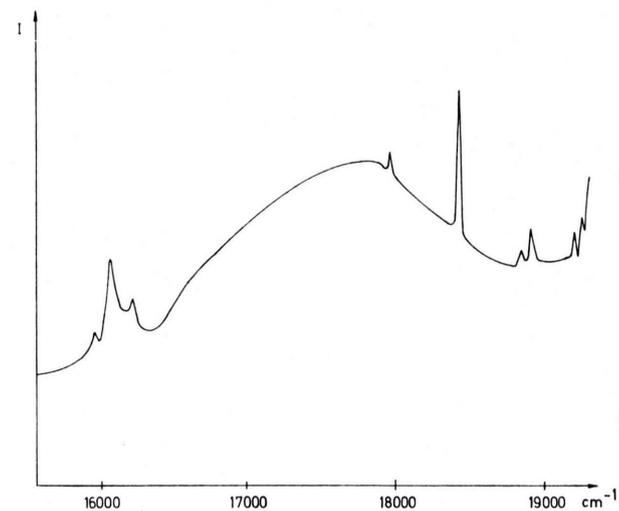


Abb. 5. Fluoreszenz des Ti^{3+} : $[Al(ha)_6]Br_3$; $77^\circ K$ (Anregungswellenlänge $\lambda_A = 5145 \text{ \AA}$).

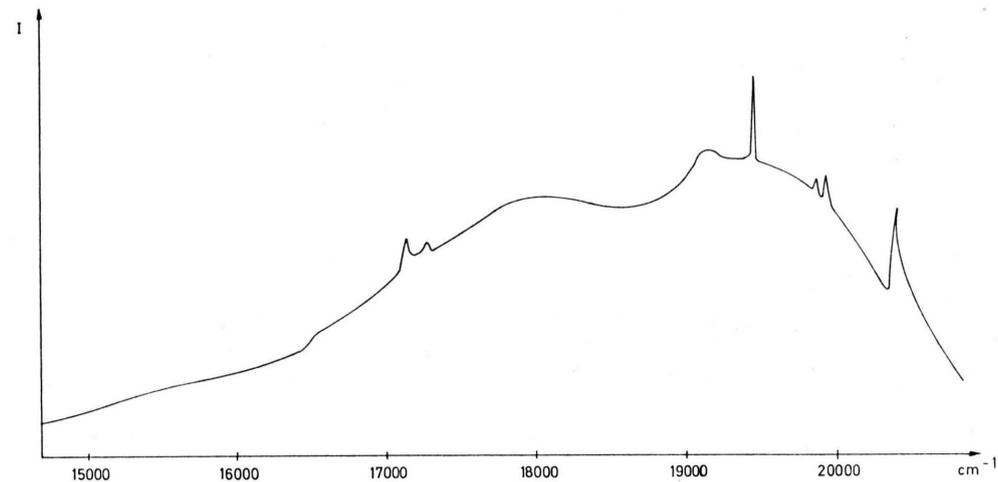
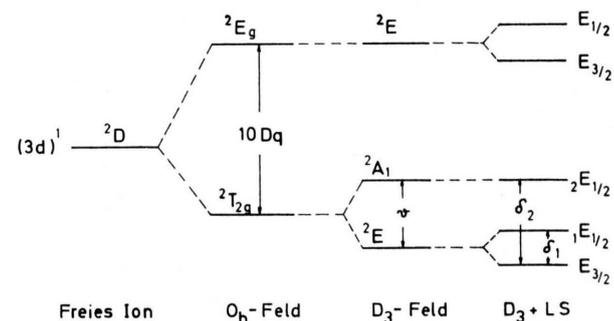


Abb. 4. Fluoreszenz des Ti^{3+} : $[Al(ha)_6]Br_3$; $77^\circ K$ (Anregungswellenlänge $\lambda_A = 4880 \text{ \AA}$).



Freies Ion O_h -Feld D_3 -Feld $D_3 + LS$

Abb. 6. Termschema unter Berücksichtigung kombinierter trigonaler Verzerrung und Spin-Bahn-Wechselwirkung.

(Abb. 4). Die Bandenmaxima liegen bei den in Tab. 1 angegebenen Werten.

Tab. 1. Bandenmaxima.

Bandenmaximum cm^{-1} $T=300^\circ\text{K}$	Bandenmaximum cm^{-1} $T=77^\circ\text{K}$
19 300	19 620
17 780	18 150
$\Delta_0^{**}=1520$	$\Delta_0=1470$

** Δ_0 = Jahn-Teller-Aufspaltung.

c) Anregung mit 5145 Å

Bei dieser Anregungswellenlänge wird nur noch eine breite Bande im Bereich von $19\,400\text{ cm}^{-1}$ bis $15\,000\text{ cm}^{-1}$ gefunden, deren Maximum bei $17\,850\text{ cm}^{-1}$ liegt und sich beim Übergang zu tiefen Temperaturen nicht wesentlich verschiebt. Das bei den anderen Anregungswellenlängen auftretende Maximum bei kleineren Wellenlängen wird in diesem Fall nicht mehr beobachtet (Abb. 5).

IV. Diskussion der Spektren

Die Spektren ergeben bei Anregung mit der 4880 Å -Anregungslinie des Argonlasers statt des einen zu erwartenden breiten Fluoreszenzüberganges eine Doppelstruktur. Unter der allgemeinen Annahme, daß die Emission vom untersten angeregten Elektronenzustand erfolgt, müßte sich die Doppelstruktur als Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ -Zustandes deuten lassen. Bei der vorliegenden Mikrosymmetrie D_3 spaltet der ${}^2T_{2g}$ -Zustand in die Niveaus 2A_1 und 2E auf. Erst unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet der untere 2E -Zustand in die Niveaus $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ auf. Das gleiche gilt für den höher liegenden E-Zustand. Das Termschema unter Berücksichtigung kombinierter trigonaler Verzerrung und Spin-Bahn-Wechselwirkung ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Die Größe der Aufspaltung wurde von McFARLANE und Mitarbeitern⁵ berechnet. Mit einem 10 Dq -Wert von $19\,000\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich nach McFarlane $\delta_1 = 98\text{ cm}^{-1}$ und $\delta_2 = 790\text{ cm}^{-1}$. Die im Infrarot gemessene Aufspaltung⁶ an $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ beträgt im Grundzustand $\delta_1 = 37,8\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\delta_2 = 107,5\text{ cm}^{-1}$. Erst unter Berücksichtigung des dynamischen Jahn-Teller-Effekts kann diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment von McFarlane geklärt wer-

den. Mit einem 10 Dq -Wert von $18\,000\text{ cm}^{-1}$ beim $\text{Ti}^{3+}:[\text{Al}(\text{ha})_6]\text{Br}_3$ läßt sich demzufolge eine Aufspaltung erwarten, die in der gleichen Größenordnung liegt. Aus diesem Grunde läßt sich die beobachtete Doppelstruktur mit einem Abstand von ungefähr 1500 cm^{-1} zwischen den Bandenmaxima nicht als Aufspaltung des Grundzustandes deuten.

Die Größe der Aufspaltung kann daher nur als Aufspaltung des angeregten 2E -Niveaus erklärt werden. Eine analoge Doppelstruktur in der gleichen Größenordnung wie die in Lumineszenz gemessene Aufspaltung wird bei Absorptionsspektren von Ti^{3+} -Verbindungen gefunden. Auch beim angeregten Zustand läßt sich die Größe der Aufspaltung nicht allein durch trigonale Verzerrung und Spin-Bahn-Wechselwirkung erklären. Unter Berücksichtigung der vibronischen Ankopplung einer nichttotalsymmetrischen Schwingung der Symmetrieklasse e an den zweifach bahnentarteten 2E -Term kann die Größe der Aufspaltung gedeutet werden, und zwar als Jahn-Teller-Aufspaltung Δ_0 in der Größenordnung von 1500 cm^{-1} .

Das Lumineszenzverhalten des Ti^{3+} -Komplexes bei Anregung mit den verschiedenen Laserlinien kann im Konfigurations-Koordinatendiagramm unter Berücksichtigung des dynamischen Jahn-Teller-Effektes interpretiert werden (Abb. 7). Bei Anre-

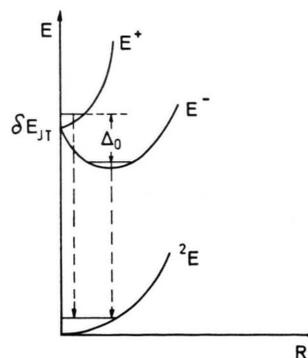


Abb. 7. Konfigurationskoordinatendiagramm für Übergänge von einem Jahn-Teller-aufgespaltenen 2E -Zustand zu einem nicht aufgespaltenen Grundzustand.

gung mit der energiereichsten Wellenlänge des Argonlasers wird das System in ein hohes Schwingungsniveau des 2E -Zustandes angeregt. Beide Emissionsübergänge $E^+ \rightarrow E_{3/2}$; $E_{1/2}$ und $E^- \rightarrow E_{3/2}$; $E_{1/2}$ werden beobachtet; allerdings überlappen sich beide Übergänge ziemlich stark.

Bei Bestrahlung mit der Laserlinie bei 4880 Å werden beide Zustände E^+ und E^- in ein relativ

niedriges Schwingungsniveau angeregt und die Doppelstruktur wird deutlich beobachtet.

Wird mit der Laserlinie bei 5145 Å bestrahlt, so wird nur noch das untere E^- -Niveau angeregt, von dem aus auch Lumineszenz beobachtet wird. Die Doppelstruktur tritt nicht mehr auf, da nur noch das E^- -Niveau emittiert.

V. Schlußbetrachtung

Nach allgemeinen theoretischen Berechnungen von LONGUET-HIGGINS und Mitarbeitern⁷ sollte sich im Emissionsspektrum eine Doppelstruktur nicht beobachten lassen. Bei den von uns untersuchten Chrom(III)-Verbindungen⁸ ist die Lage der Lumi-

neszenz nicht abhängig von der Anregungswellenlänge. Das deutet darauf hin, daß die Emission vom tiefsten angeregten Niveau erfolgt. Bei der hier untersuchten Ti^{3+} -Verbindung ist jedoch die Emission stark abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und die Lumineszenz erfolgt von beiden Jahn-Teller-Niveaus. Eine andere Erklärung für das Auftreten der Doppelstruktur liegt nicht vor. Weitere Untersuchungen, insbesondere Messungen bei tieferen Temperaturen, die Ermittlung von Abklingzeiten und Polarisationsmessungen sind geplant.

Herrn Prof. Dr. H. W. NÜRNBERG möchten wir für die freundliche Förderung dieser Arbeit herzlich danken. Herrn H. ERVENS danken wir für die sorgfältige Aufnahme der Spektren.

¹ H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER u. K. H. HANSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **284**, 153 [1956]; **289**, 40 [1957].

² H. J. SCHENK, Dissertation, Universität Bonn 1971.

³ K. H. HANSEN u. H. J. SCHENK, Theoret. Chim. Acta (im Druck).

⁴ E. WIEDEMANN u. W. A. BROCKE, in Vorbereitung.

⁵ R. M. MCFARLANE u. J. Y. WONG, Phys. Rev. **166**, 250 [1968].

⁶ E. D. NELSON, J. Y. WONG u. A. L. SCHAWLOW, Phys. Rev. **156**, 298 [1967]. — E. D. NELSON, Ph. D. Thesis, Stanford University 1966.

⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS, M. ÖPIK, M. H. L. PRYCE u. H. SACK, Proc. Roy. Soc. London A **244**, 1 [1958]. — M. S. CHILD u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 259 [1961].

⁸ E. KOGLIN u. W. KRASSER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **76**, 401 [1972].