

- Chem. 82, 394 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 375 (1970); *M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber, A. Liedhengen*, Justus Liebigs Ann. Chem. 748, 1 (1971); *W. Schössler, M. Regitz*, Chem. Ber. 107, 1931 (1974); *J. Hocker, R. Merten*, Justus Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971); *R. Richter, H. Ulrich*, J. Org. Chem. 36, 2005 (1971); *R. W. Hoffmann, K. Steinbach, B. Dittrich*, Chem. Ber. 106, 2174 (1973); *R. W. Hoffmann, W. Lilienblum, B. Dittrich*, ibid. 107, 3395 (1974); *R. W. Hoffmann, M. Reiffen*, ibid. 109, 2565 (1976); *R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith*, ibid. 110, 23 (1977); *M. Reiffen, R. W. Hoffmann*, ibid. 110, 37, 49 (1977).
- [106] *J. H. Boyer, V. T. Ramakrishnan*, J. Org. Chem. 37, 1360 (1972).
- [107] *I. Ugi, K. Rosendahl*, Chem. Ber. 94, 2233 (1961); *T. ElGomati, J. Firl, I. Ugi*, ibid. 110, 1603 (1977).
- [108] *G. L'abbé, L. Huybrechts, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 160.
- [109] *T. N. Margulis, D. H. Templeton*, J. Am. Chem. Soc. 83, 995 (1961), zit. Lit.
- [110] *H. Behringer, J. Falkenberg*, Tetrahedron Lett. 1967, 1895.
- [111] *H. D. Hartzler*, J. Am. Chem. Soc. 93, 4961 (1971).
- [112] *U. Anthoni, O. Dahl, C. Larsen, P. H. Nielsen*, Acta Chem. Scand. 23, 943 (1969); *K. Akiba, T. Yoneyama, H. Hamada, N. Inamoto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1970 (1976).
- [113] *H. W. Roesky, G. Sidiropoulos*, Angew. Chem. 88, 759 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 693 (1976).
- [114] Di- und Trimerisation von Isocyanaten unter dem katalytischen Einfluß von Trialkylphosphanen siehe *H. Ulrich*: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967, S. 6, 123.

Einkristall-Tieftemperatur-Spektroskopie anorganischer Komplexverbindungen mit polarisiertem Licht

Von Peter Day^[*]

Elektronenspektren von Komplexen sind besonders aussagekräftig, wenn sie an Kristallen bei tiefer Temperatur oder variiertem Temperatur mit polarisiertem Licht vermessen werden. Diese nicht sehr aufwendige Arbeitsweise ermöglicht es, viele der gemessenen Banden sicher zuzuordnen; anhand dieser Zuordnungen, deren Gültigkeit nicht von den Annahmen irgendeines theoretischen Modells abhängt, können Theorien der Elektronenstruktur überprüft werden.

1. Einleitung

Wenn ein Chemiker ein Elektronenspektrum eines Moleküls oder eines Komplex-Ions aufnehmen will, so löst er die Substanz und registriert das Spektrum der Lösung bei Raumtemperatur. Meistens sind die dabei erhaltenen Absorptionsbanden breit (kaum weniger als 10^3 cm^{-1}) und unstrukturiert. Die experimentelle Information jeder Bande besteht aus der Energie beim Absorptionsmaximum, der Intensität (d. h. dem Extinktionskoeffizienten, besser wäre wohl die Fläche unter der Bande) sowie der Halbwertsbreite oder Formfunktion. Man kann alle drei Größen benutzen, um die Bande zuzuordnen, z. B. einem Charge-Transfer- oder einem Ligandenfeldübergang, und um zu versuchen, durch Vergleich mit berechneten Übergangsgenergien die Symmetrie des angeregten Zustandes zu ermitteln. Allerdings sind selbst die mit einer so ausgereiften Methode wie der Ligandenfeldtheorie gewonnenen Resultate oft nicht eindeutig; viele Verallgemeinerungen über die Elektronenstruktur von Komplexverbindungen haben sich wegen falsch zugeordneter Spektren als unzutreffend erwiesen.

Ein einfaches Beispiel hierfür ist das Spektrum des violetten Permanganat-Ions, MnO_4^- , das im sichtbaren Bereich und im nahen UV vier starke Absorptionsbanden sowie eine wesentlich schwächere im nahen IR hat. Die Oxidationszahl des Mangans ist +7, die effektive Elektronenkonfiguration $3d^0$. Daher können sich die Übergänge nicht innerhalb der d-Schale abspielen, sondern müssen Charge-Transfer-Übergänge sein, also Anregungen von Elektronen aus Molekülorbitalen, die im wesentlichen an den Sauerstoffliganden lokalisiert sind, in unbesetzte d-Orbitale des Zentralatoms. Im te-

traedrischen Ion sind die unbesetzten d-Orbitale in ein zweifach (e) und ein dreifach (t_2) entartetes Niveau aufgespalten, während die acht 2p-Orbitale mit π -Symmetrie die drei Niveaus e, t_1 und t_2 bilden (Entartungsgrade 2,3 bzw. 3), die jeweils voll besetzt sind. Man hat also insgesamt sechs Möglichkeiten für Übergänge von besetzten in unbesetzte Niveaus (wenn man Aufspaltungen der angeregten Zustände durch interelektronische Wechselwirkung außer acht lässt). Seit 1952 ist mindestens ein Dutzend Mal versucht worden, mit MO-Rechnungen die fünf beobachteten Banden den möglichen Permutationen dieser Anregungen zuzuordnen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die sieben Zuordnungen, die zwischen 1952 und 1970 vorgeschlagen wurden, alle verschieden waren. Das in Abschnitt 6.1 besprochene Tieftemperatspektrum dieses Ions mit polarisiertem Licht, enthält hingegen zusätzliche Informationen, mit denen sich die meisten Banden eindeutig klassifizieren lassen.

Dieser Beitrag soll deutlich machen, welche Resultate sich mit Einkristallspektren erzielen lassen, die mit polarisiertem Licht bei tiefer Temperatur aufgenommen wurden. Abbildung 1 demonstriert überaus deutlich den Informationsgewinn durch Senkung der Temperatur der Probe.

Die meisten Beispiele stammen aus eigenen Arbeiten, sind aber durchaus repräsentativ für viele, die sich jetzt in der Literatur finden. Im folgenden wollen wir uns nur mit Komplexen befassen. Darunter verstehen wir geladene oder ungeladene Spezies, die in verdünnten Lösungen und im Kristallgitter ihre chemische Integrität bewahren. Elektronenspektren von Übergangsmetall-Ionen in unendlichen Festkörpern wie z. B. Ni^{2+} in MgO oder reinem NiO sind ein eigenes Thema, das traditionell der Festkörperphysik nahesteht; viele der hier besprochenen grundsätzlichen Zusammenhänge sind allerdings dort ebenfalls gültig. Über Elektronenspektren anorganischer Verbindungen ist schon viel

[*] Prof. Dr. P. Day
Oxford University, Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford OX13QR (England)

geschrieben worden, so daß wir uns hinsichtlich der theoretischen Grundlagen mit dem Hinweis auf Monographien^[1] und Übersichtsartikel^[2] begnügen können. Hier sollen lediglich in komprimierter Form einige der Methoden behandelt

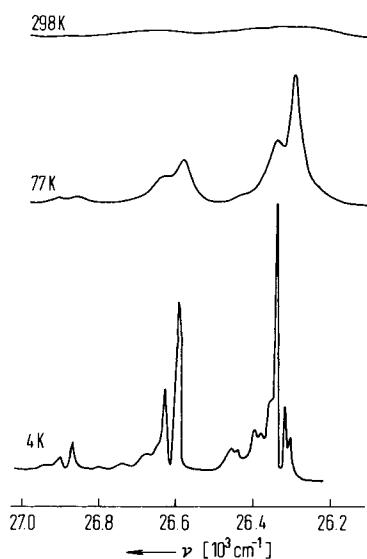


Abb. 1. Ligandenfeldübergang in Cs_3CoCl_6 bei Raumtemperatur, 77 K und 4 K.

werden, mit denen man sichere und experimentell belegte Zuordnungen von Ligandenfeld- und Charge-Transfer-Übergängen erhalten kann. Die Sicherheit dieser Zuordnungen ist letztlich ausschlaggebend für die Zuverlässigkeit, mit der Theorien der Elektronenstruktur überprüft werden können.

2. Warum Spektren von Einkristallen?

Auf diese Frage gibt es mehrere Antworten. Die naheliegendste wäre, daß man etwas über das Spektrum eines Komplexes erfahren möchte, der in Lösung nicht existiert, weil er vielleicht hydrolysiert oder sich in ein Produkt mit anderer Stöchiometrie oder Stereochemie umwandelt. Ein gutes Beispiel hierfür ist CuCl_5^{2-} . Wie groß auch immer der Überschuß an Chlorid-Ionen sein mag, den man einer Lösung von CuCl_2 in Wasser oder dipolaren aprotischen Lösungsmitteln zufügt – als höchstchlorierter Komplex bildet sich stets nur CuCl_4^{2-} . Aus Gründen der Gitterenergie gelingt es allerdings mit dreifach geladenen Gegen-Ionen wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Kristalle mit dem Pentachlorocuprat-Ion zu erhalten; sein Ligandenfeldspektrum ist zum Vergleich mit dem des Tetrachlorocuprat-Ions vermessen worden^[3]. Ein anderer Grund für das Messen von Kristallspektren mag das Interesse an zwischenmolekularen Wechselwirkungen wie etwa magnetischem Austausch oder Ladungsübertragung sein. Beispielsweise folgt aus der Farbe des grünen Magnus-Salzes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$, daß es hier solche zusätzlichen Wechselwirkungen geben muß, da die beiden Ionen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und PtCl_4^{2-} farblos bzw. rot sind^[4]. Die Existenz zweier Oxidationsstufen des gleichen Elements in einer (gemischtvalenten) Verbindung ist ein weiterer häufiger Grund für „nichtadditive“ Farben^[5]. Auf Beispiele für aus magnetischen Austauschwechselwirkungen resultierende Feinstrukturen und die wesentlich breiteren Intervalenz-

Charge-Transfer-Übergänge kommen wir später zurück (vgl. Abschnitt 6.4 bzw. 4).

Die wichtigste Konsequenz des Einbaus einer Komplexverbindung in einen Kristall ist es wohl, daß dadurch Geometrien und Orientierungen der Moleküle gegenüber der Polarisationsebene des einfallenden Lichts fixiert sind. Eine ausführliche Darstellung der Quantenmechanik der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie findet man in Standardlehrbüchern, z. B. dem von Eyring, Walter und Kimball^[6]. Wir beschränken uns hier auf das Wesentliche: Durch die elektromagnetischen Wellen wird das Molekül gleichzeitig elektrischen und magnetischen Feldern ausgesetzt, die mit der Frequenz ν der Strahlung oszillieren. Wenn diese Frequenz gerade der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand 0 und einem angeregten Zustand n des Moleküls entspricht, kann man über die Beziehung $E_{on} = h\nu_{on}$ die resultierende zeitabhängige Störung als Mischung der beiden Wellenfunktionen ψ_0 und ψ_n ansehen. Integriert man über die Zeit, so folgt, daß Strahlung absorbiert wird und das Molekül von ψ_0 nach ψ_n übergeht. Die Wahrscheinlichkeit der Lichtabsorption – das ist experimentell der Extinktionskoeffizient oder die Oszillatorenstärke – hängt theoretisch mit der Größe des Nichtdiagonalelements des betreffenden Störungsooperators zwischen den Zuständen 0 und n zusammen. Übergänge können nun entweder durch Schwingungen des elektrischen oder des magnetischen Vektors der Strahlung induziert werden. Im ersten Fall ist der Störungsooperator der elektrische Dipoloperator $\mathbf{m} = \sum_i e \mathbf{r}_i$, wobei über alle Elektronen summiert wird, im zweiten Fall ist es der magnetische Dipoloperator $\mu = (e/2m) \sum_i l_i$. Prinzipiell sind Matrixelemente wie $\int \psi_n^* \mathbf{m} \psi_0 d\mathbf{r}$ und $\int \psi_n^* \mu \psi_0 d\mathbf{r}$ bestimmbare Größen des Moleküls, ebenso wie das Dipolmoment des Grundzustandes $\int \psi_0^* \mathbf{m} \psi_0 d\mathbf{r}$. Daraus folgt, daß ihre Absolutwerte unabhängig von den Molekülkoordinaten sind, mit denen die Wellenfunktionen ψ definiert werden. Mit anderen Worten, die Matrixelemente müssen totalsymmetrisch gegenüber allen Transformationen des molekularen Koordinatensystems sein; oder in der Sprache der Gruppentheorie, sie müssen die totalsymmetrische Darstellung A_{1g} innerhalb der Punktgruppe des Moleküls aufspannen. (Zur Nomenklatur vgl.^[7]; eine sehr nützliche Zusammenstellung gruppentheoretischer Tabellen findet sich in^[8].) In einem kubischen System ist der im elektrischen Dipoloperator enthaltene Vektor \mathbf{r} dreifach entartet: $\mathbf{r} = x + y + z$, z. B. T_{1u} in der Gruppe O_h . Die Lichtabsorption wäre dann isotrop. Wenn die Symmetrie von kubisch nach tetragonal erniedrigt wird, ist eine Achse, z. B. z , nicht länger mit x und y äquivalent. In der Punktgruppe D_{4h} transformiert z wie A_{2u} , x und y transformieren wie E_u .

Besonders einfach läßt sich die Zuordnung einer Absorptionsbande unter Verwendung von polarisiertem Licht am Beispiel des quadratisch-planaren PtCl_4^{2-} -Ions zeigen. Es hat eine „low spin“-d⁸-Konfiguration und einen diamagnetischen Grundzustand mit abgeschlossener Schale, der daher in der Punktgruppe D_{4h} wie A_{1g} transformiert. Im K_2PtCl_6 -Kristall sind die PtCl_4^{2-} -Ionen zu „Säulen“ gestapelt, deren Achsen (z) jeweils senkrecht zur Ebene der parallel angeordneten Komplex-Ionen sind (Abb. 2a). Damit ein Elektronenübergang stattfinden kann, gilt nach dem oben Gesagten allgemein

$$\Gamma_0 \times \Gamma_{op} \times \Gamma_n \subset A_{1g} \quad (1)$$

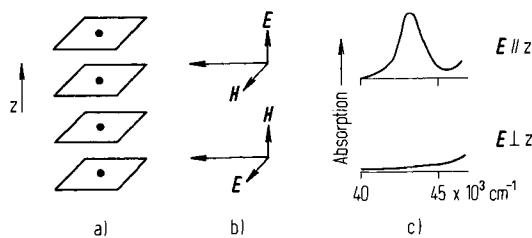


Abb. 2. a) Anordnung der PtCl₄²⁻-Ionen im K₂PtCl₄-Kristall (schematisch); b) Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichts; c) Absorptionsspektren mit polarisiertem Licht.

wobei die Γ die irreduziblen Darstellungen des Grundzustandes, des elektrischen oder magnetischen Dipoloperators und des angeregten Zustandes sind. Für die beiden Orientierungen des elektrischen Vektors des einfallenden Lichts (Abb. 2b) haben wir also

$$\begin{aligned} A_{1g} \times A_{2u} \times \Gamma_n &\subset A_{1g} \\ A_{1g} \times E_u \times \Gamma_n &\subset A_{1g} \end{aligned} \quad (2)$$

Die erste Beziehung ist mit $\Gamma_n = A_{2u}$, die zweite mit $\Gamma_n = E_u$ erfüllt. Experimentell findet man^[9] im Kristallspektrum von K₂PtCl₄ bei 42500 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande, wenn der elektrische Vektor E des einfallenden Lichts parallel zur z-Achse ist; diese Bande fehlt jedoch, wenn $E \parallel x, y$ (Abb. 2c). Mithin ist der angeregte Zustand $^1A_{2u}$; er resultiert vermutlich aus einem Übergang $5d_{z^2} \rightarrow 6p_z$. Andererseits beobachtet man im Einkristallspektrum des isostrukturellen K₂PdCl₄ die erste intensive Bande lediglich mit $E \parallel x, y$; man muß sie daher einem 1E_u -Zustand zuordnen, sehr wahrscheinlich einem Charge-Transfer-Übergang $\text{Cl}(p\pi) \rightarrow \text{Pd}(5d_{x^2-y^2})$. Solche Informationen könnte man niemals aus einem Lösungsspektrum erhalten.

Genau genommen hätte man im eben gegebenen Beispiel nicht entscheiden können, ob die Übergänge durch den elektrischen oder aber den magnetischen Dipolmechanismus erlaubt wurden. Allerdings folgt aus der relativen Größe der Elektronenladung und des Bohrschen Magnetons, daß selbst uneingeschränkt erlaubte magnetische Dipolübergänge um einige Größenordnungen schwächer sind als elektrische Dipolübergänge. Für einachsige Kristalle gibt es eine einfache Probe, ob der jeweilige Übergang durch den elektrischen oder den magnetischen Dipol erlaubt ist. Man mißt drei Spektren (Abb. 3): Ein Spektrum mit dem einfallenden Licht

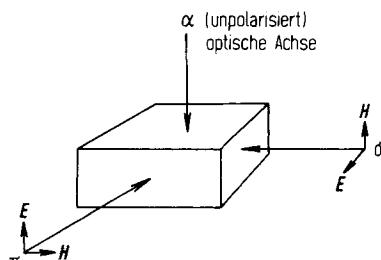


Abb. 3. Anordnungen für die Messung von Spektren mit polarisiertem Licht an einem einachsigen Kristall.

parallel zur Kristallachse (elektrischer und magnetischer Vektor sind senkrecht zu dieser Achse), axiales oder auch α -Spektrum genannt, sowie zwei weitere Spektren jeweils senkrecht dazu. Bei diesen beiden hat man die Wahl, den elektrischen Vektor parallel oder senkrecht zur Kristallachse zu orientieren; die resultierenden Kurven nennt man π - bzw. σ -Spektren. Zwei der so erhaltenen Spektren sind einander

ähnlich, das dritte weicht ab. Je nachdem, ob der Übergang durch die elektrische oder magnetische Komponente des Lichts induziert wurde, stimmen das σ - bzw. das π -Spektrum mit dem axialen überein, da dann jeweils auch die entsprechenden Feldvektoren parallel sind. Abbildung 4 zeigt als Beispiel die Spektren für einen Ligandenfeldübergang des CoCl₄²⁻-Ions in Cs₃CoCl₅. Bei diesem tetragonalen Kristall fallen das axiale und das σ -Spektrum zusammen; mithin handelt es sich um einen elektrischen Dipolübergang.

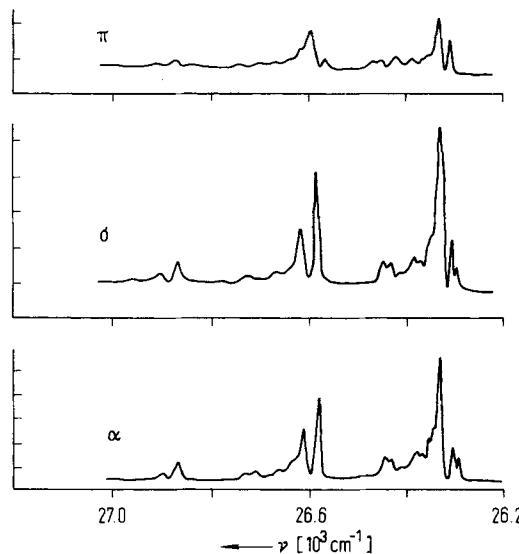


Abb. 4. Axiales (α)-, σ - und π -Spektrum eines Ligandenfeldüberganges in Cs₃CoCl₅.

Schließlich bieten Kristalle auch die einfachste Möglichkeit, um Spektren bei tiefer Temperaturen zu vermessen.

3. Warum Kristallspektren bei tiefen Temperaturen?

Ein grundsätzliches Problem bei jeder Art von Spektroskopie ist, daß die Information über Grundzustand und angeregten Zustand in nur einer Größe enthalten ist: der Energie des Übergangs zwischen beiden Zuständen. Wie läßt sich nun diese Information entkoppeln und für beide Zustände getrennt ermitteln? Das einfachste Experiment wäre, die Temperatur zu ändern, denn solche Variationen wirken sich lediglich auf die thermische Besetzungsdichte von dicht beieinander liegenden Unterniveaus des Grundzustandes aus. Im Grenzfall des absoluten Nullpunkts befinden sich alle Moleküle in ihrem niedrigsten Zustand, und jede Feinstruktur im Spektrum ist ausschließlich auf die Unterniveaus (Rotations- und Schwingungsniveaus) des angeregten Zustandes zurückzuführen. Der Grundzustand anorganischer Komplexe hat zahlreiche Unterniveaus, die das optische Spektrum erheblich stören und verbreitern, wenn sie thermisch besetzt sind. Bei Raumtemperatur beträgt die thermische Energie kT etwa 200 cm^{-1} ; hierunter fallen also z. B.:

- 1) Gerüstschwingungen im Bereich von 100 – 300 cm^{-1} ($\nu(\text{CoN})$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ liegt bei etwa 350 cm^{-1} , $\nu(\text{HgI})$ in HgI_4^{2-} bei etwa 120 cm^{-1});
- 2) Gitterschwingungen und Librationschwingungen von Komplex-Ionen im Bereich von 20 – 100 cm^{-1} ;
- 3) Aufspaltungen infolge von Symmetrierniedrigung durch Verzerrungen im Kristall, meistens im Bereich von 1 – 10 cm^{-1} .

cm^{-1} (werden in der ESR-Spektroskopie als Nullfeldaufspaltung bezeichnet);

- 4) Aufspaltungen in der Größenordnung von $5\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ durch magnetische Austauschwechselwirkungen in dimeren Komplexen oder Clustern.

Bei der Temperatur des flüssigen Heliums (4.2 K) beträgt kT nur noch 3 cm^{-1} ; daher sind Verbreiterungen durch die Besetzung dieser Unterniveaus praktisch vollständig beseitigt, und oft wird die Auflösung und damit natürlich auch der Informationsgehalt des Spektrums drastisch erhöht. Als Beispiel hierfür zeigt Abbildung 5 einen Teil des Ligandenfeldspektrums von CoBr_4^{2-} in Cs_3CoBr_5 ^[10]. In so günstigen Fällen wie diesem können selbst geringe Störungen von nur wenigen cm^{-1} zur Zuordnung herangezogen werden.

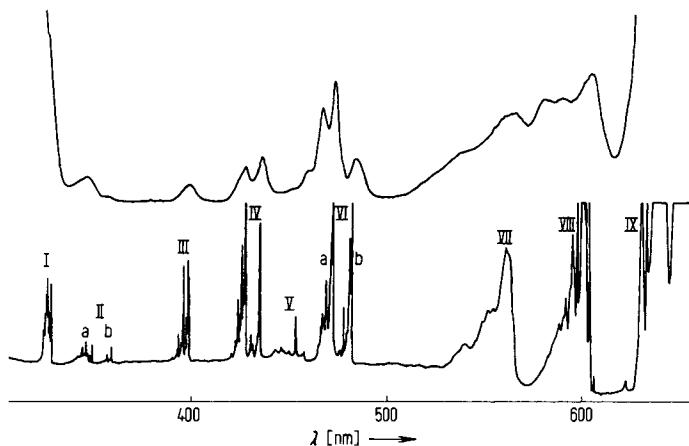


Abb. 5. Spin-verbotene Ligandenfeldübergänge von Cs_3CoBr_5 bei Raumtemperatur (oben) und 4.2 K (unten) (nach [10]).

Außer die Probe bis zur niedrigsten erreichbaren Temperatur zu kühlen, kann man auch die Temperatur systematisch variieren und die wechselnde Population der Unterniveaus des Grundzustandes beobachten. Das kann man auf zweierlei Weise tun. Wenn das Spektrum gut aufgelöst ist, muß man lediglich die Flächen der separierten Banden ausmessen und die Ergebnisse in einer Boltzmann-Verteilung

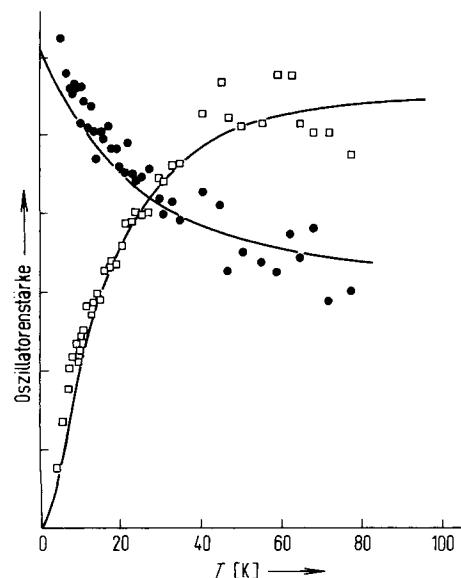


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Intensität (Oszillatorenstärke; willkürliche Einheiten) eines Ligandenfeld-Bandenpaares von Cs_3CoBr_5 [11]. Die durchgezogene Linie entspricht dem Abgleich für eine Differenz von 11 cm^{-1} zwischen den Niveaus des Grundzustandes.

auswerten, um die Energieaufspaltungen des Grundzustandes zu erhalten. Beispielsweise ist der Grundzustand von Co^{II} in CoCl_4^{2-} $^4\text{A}_2$; in Cs_3CoCl_5 wird jedoch die vierfache Entartung (U' in der Doppelgruppe T^*) infolge einer leichten Verzerrung des Anions aufgehoben, und es werden zwei Dubletts erhalten, die sich um 8.4 cm^{-1} unterscheiden. Untersucht man die Ligandenfeldbanden mit hoher Auflösung, so findet man Bandenpaare gerade mit dieser Energiedifferenz; eine Bande eines solchen Paars nimmt mit steigender Temperatur an Intensität zu, die andere ab. Paßt man diese Intensitäten in eine Boltzmann-Verteilung für ein Modell mit nur zwei Niveaus ein, so kann man schnell den Wert für die Aufspaltung ermitteln (Abb. 6)^[11].

4. Bandenformen breiter Absorptionsbanden

Leider bleiben Absorptionsbanden manchmal auch bei tiefen Temperaturen breit und unstrukturiert. Aber auch in solchen Fällen kann man oft noch nützliche Informationen erhalten, wenn man die Temperatur variiert. In Abbildung 7a ist der erste Übergang von HgI_4^{2-} in HgI_4^{2-} -dotiertem kri-

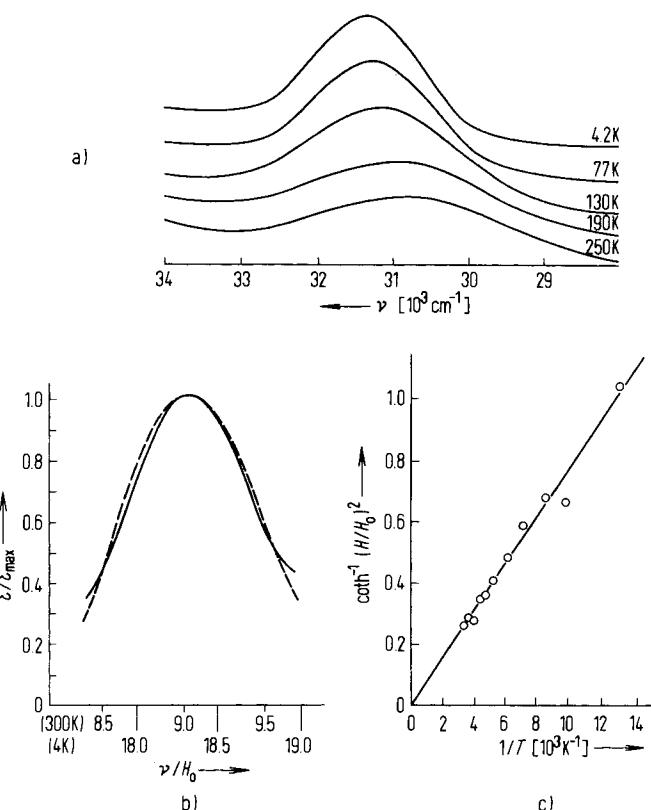


Abb. 7. Behandlung von breiten Absorptionsbanden: HgI_4^{2-} im $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{ZnI}_4$ -Wirkstoffkristall. a) Axiales Absorptionspektrum bei 300 bis 4.2 K; b) Bandenform bei 300 und 4.2 K; c) Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur [12].

stallinem $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{ZnI}_4$ als Funktion der Temperatur von Raumtemperatur bis 4.2 K aufgetragen^[12]. Beim Abkühlen verschiebt sich die Bande etwas und wird schmäler, bleibt jedoch strukturlos. Was man hingegen messen kann, ist die Bandenform, oder besser die Halbwertsbreite. Die Bande ist verbreitert, weil Elektronenanregung und Molekülschwingungen miteinander koppeln (wir kommen in Abschnitt 6.1 darauf etwas ausführlicher zurück): Der Übergang gehorcht dem Franck-Condon-Prinzip, d. h. er ist vertikal in einem

Potentialenergiendiagramm, da die Atomkerne ihre relative Position während des Elektronenübergangs nicht ändern. Wenn sich nun aber die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustandes von der des Grundzustandes stark unterscheidet, so hat die Anregung zu höheren Schwingungszuständen des angeregten Zustandes geführt.

Wenn Kern- und Elektronenbewegung nicht gekoppelt sind, (d. h. die Born-Oppenheimer-Näherung gültig ist), kann die Gesamtwellenfunktion des Grundzustandes und des angeregten Zustandes in elektronische und Schwingungswellenfunktionen faktorisiert werden, z. B. $\psi_n = \psi_n \chi_v$, wobei χ die Schwingungsfunktion ist. Wenn wir die Gesamtoszillatorenstärke durch Integrieren der Bandenfläche bestimmen (siehe oben), so entspricht dies einer Summation über alle Übergänge von den thermisch besetzten Schwingungsniveaus des Grundzustandes zu denen des angeregten Zustandes:

$$f_{\text{on}} \sim |\langle \psi_n | e\mathbf{r} | \psi_0 \rangle|^2 \sim \sum_{v,v'} |\langle \psi_n \chi_{v'} | e\mathbf{r} | \psi_0 \chi_v \rangle|^2 \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, daß der elektrische Dipoloperator nur auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion wirkt, läßt sich die Formfunktion $G(\nu)$ der Bande durch Summation über den Satz von Überlappungsintegralen der Schwingungswellenfunktionen χ_v und $\chi_{v'}$ erhalten, bei der das rein elektronische Matrixelement $\langle \psi_n | e\mathbf{r} | \psi_0 \rangle$ als konstanter Faktor eingeht:

$$G(\nu) \sim \sum_{v,v'} |\langle \psi_n | e\mathbf{r} | \psi_0 \rangle|^2 |\langle \chi_{v'} | \chi_v \rangle|^2 P(v) \cdot \delta(\nu - (E_v - E_{v'})/h) \quad (4)$$

In Gl. (4) ist $P(v)$ die Wahrscheinlichkeit, daß das v -te Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes besetzt ist. Natürlich gibt es viele verschiedene Schwingungen i mit den Frequenzen ω_i . Dafür gilt

$$P(v) = \prod_i \{\exp(-v_i \hbar \omega_i / kT) [1 - \exp(-\hbar \omega_i / kT)]\} \quad (5)$$

Für den allgemeinen Fall ist $G(\nu)$ nicht einfach zu berechnen. Durch einige stark vereinfachende Annahmen lassen sich allerdings ausführbare Ausdrücke erhalten. Man kann etwa annehmen, daß alle Schwingungen i die gleiche Frequenz haben, oder aber etwas realistischer, daß im wesentlichen nur eine Schwingung die Bandenverbreiterung verursacht. Weiterhin kann man vereinfachend davon ausgehen,

daß die Potentialenergieländer von Grundzustand und angeregtem Zustand harmonisch und gerade um Δq gegeneinander verschoben sind (siehe Abb. 8). Die Formfunktion

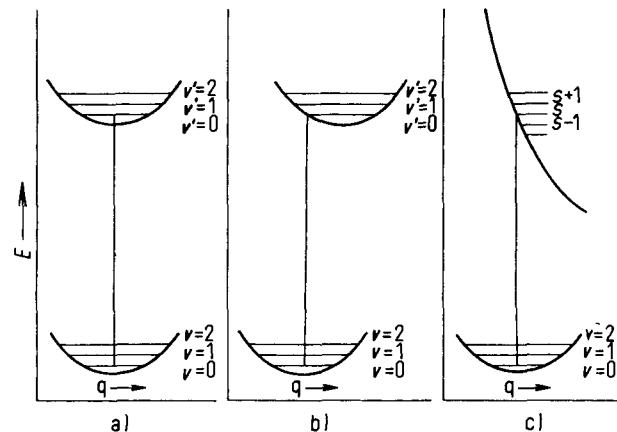


Abb. 8. Potentialflächen für Grundzustand und angeregten Zustand. a) Keine Änderung der Gleichgewichtsabstände im angeregten Zustand; b) kleinere Änderung; c) große Änderung.

$G(\nu)$ wird dann zu einer Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite H , die ihrerseits eine einfache Funktion der Temperatur ist:

$$H^2 \sim (h\omega)^2 S \coth(h\omega/2kT) \quad (6)$$

ω ist die „effektive“ Schwingungsfrequenz des Grundzustandes und S , der Huang-Rhys-Faktor^[13], ist das Verhältnis der Schwingungsenergie im angeregten Zustand zur Energie eines einzelnen Schwingungsquants, also $(1/2)\omega^2 \Delta q^2 / h\omega$. Mißt man H als Funktion der Temperatur T , so kann man daraus ω erhalten, während H bei $T=0$ einen Wert für S ergibt und damit auch für Δq , die Änderung des Kernabstandes zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand.

Bei Anwendung von Gl. (6) muß man zunächst sicherstellen, daß die Formfunktion eine Gauß-Funktion ist und sich nicht mit der Temperatur ändert. Hierzu trägt man $\epsilon/\epsilon_{\text{max}}$ gegen ν/ν_0 auf. Eine Gauß-Kurve wird dabei zu einer Parabel wie in Abbildung 7b, die außerdem zeigt, daß für HgI_4^{2-} die Bandenform bei Temperaturwechsel unverändert bleibt. Um ω zu erhalten, trägt man $\coth^{-1}(H/H_0)^2$ gegen $1/T$ auf. Dies ergibt eine Gerade, aus deren Steigung ω bestimmt werden kann (Abb. 7c). Für HgI_4^{2-} findet man auf diesem Wege $\omega = 116 \text{ cm}^{-1}$, einen Wert, der der Raman-spektroskopisch

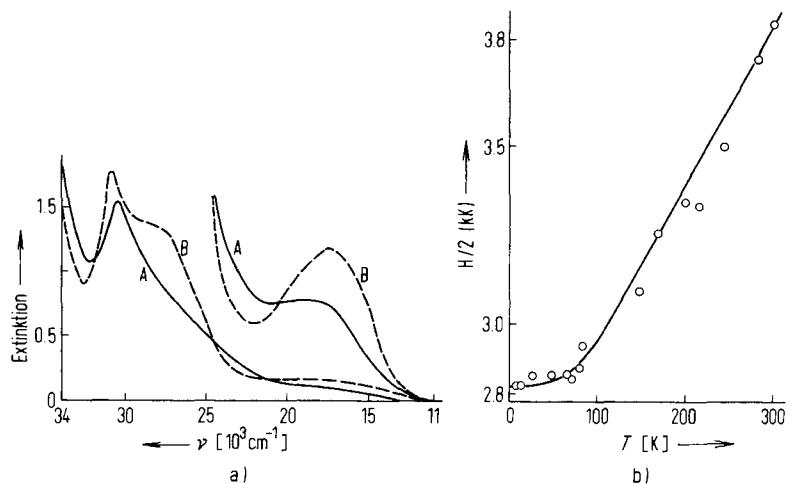


Abb. 9. Sb^{III}-Sb^V-Intervalenz-Absorptionsbande in $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2\text{Sb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_x$ [16]. a) Transmissionsspektrum zweier Kristalle unterschiedlicher Dicke, A bei 300 K, B bei 6 K, b) beobachtete und berechnete Halbwertsbreite der Intervalenz-Bande als Funktion der Temperatur.

gemessenen Frequenz der symmetrischen $\nu(\text{HgI})$ -Valenzschwingung erstaunlich nahe kommt. Für den Charge-Transfer-Übergang im Spektrum des CoI_4^{2-} Ions wurde etwas völlig Analoges gefunden^[14].

Die Banden im Elektronenspektrum von HgI_4^{2-} bleiben wegen eines Übergangs aus nichtbindenden Niveaus der Halogenatome in antibindende unbesetzte 6s-Orbitale des Quecksilbers breit. Noch breiter jedoch sind Banden, die in gemischtvalenten Verbindungen auf Elektronenübergänge zwischen zwei Komplex-Ionen mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zurückzuführen sind. Verbindungen, die z. B. die Ionen SbCl_6^- und SbCl_6^{3-} nebeneinander enthalten, sind beispielsweise tiefblau, Salze mit nur einem dieser Ionen hingegen farblos^[15]. Die zusätzliche Bande im Spektrum ist einem Charge-Transfer $\text{Sb}^{III} \rightarrow \text{Sb}^V$ zuzuordnen. Die Halbwertsbreite beträgt mindestens 5000 cm^{-1} (Abb. 9a)^[16]. Dies beruht darauf, daß man ein Elektron vollständig von einem Komplex-Ion entfernt und einem anderen zufügt – ein Prozeß, der eine erhebliche Änderung der Gleichgewichtsgeometrien bewirkt. In Abbildung 9b wird die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite mit dem Resultat von Gl. (6) verglichen, es ergeben sich $\omega = 210 \text{ cm}^{-1}$ und $S = 130$ ^[16]. Der recht gute Abgleich entspricht einer Änderung der Bindungslänge von etwa 0.2 \AA , die man erwarten würde, wenn man MCl_6^{3-} in MCl_6^{2-} umwandelt. Die Frequenz ist allerdings weder die von SbCl_6^{3-} noch von SbCl_6^- .

5. Wie werden Kristallspektren bei tiefen Temperaturen gemessen?

Wir haben bisher die Art der Informationen behandelt, die durch Messung von Kristallspektren bei tiefen Temperaturen zugänglich werden. Wie geht man nun experimentell vor? Technische Details sind in Büchern behandelt worden^[17]; wir können uns hier auf das Wesentliche beschränken.

5.1. Kryostaten

Flüssiges Helium findet man heutzutage so häufig in chemischen Laboratorien, daß wir andere Kühlflüssigkeiten wie flüssigen Stickstoff ($K_p = 77 \text{ K}$) oder flüssigen Wasserstoff ($K_p = 20 \text{ K}$) nicht behandeln wollen. Kryostaten für die optische Spektroskopie lassen sich in zwei Typen einteilen: in statische Geräte und Durchflußgeräte. Erheblich teurer als Kryostat sind Kühlautomaten mit geschlossenem oder auch offenem Kreislauf, die im wesentlichen auf dem Joule-Thomson-Effekt beruhen. Sie sind im Betrieb allerdings bedeutend billiger als konventionelle Kryostate, da sie nur Gas und bei geschlossenen Systemen nur Elektrizität benötigen. Das ist von Vorteil, wenn die Versorgung mit flüssigen Kühlmitteln Schwierigkeiten macht; andererseits ist ihre Kühlkapazität begrenzt, und 10 K können kaum unterschritten werden.

Statische Kryostaten, die heute meist aus Metall gefertigt werden, bestehen aus einem äußeren Vakuummantel, in welchem das Gefäß mit dem flüssigen Helium gegen die Außenwärme zusätzlich mit einem Strahlungsmantel aus Kupfer isoliert ist, den man seinerseits mit flüssigem Stickstoff kühl. Die Probe wird dann auf einem Stab befestigt und in das flüssige Helium getaucht (Experimente unterhalb 4 K) oder

aber mit kaltem Gas angeblasen (Experimente oberhalb 4 K). Der Stab mit der Probe enthält meistens ein kleines Heizelement und einen Temperaturfühler, z. B. einen Kohlenstoff-Widerstand oder ein Gold (0.03 At.-% Fe)/Chromel-Thermoelement, um die Temperatur über eine Rückführleitung kontrollieren zu können. Ein typischer statischer Kryostat ist in Abbildung 10a schematisch dargestellt. Um 4 K zu unterschreiten, fügt man ein zweites Gefäß für flüssiges Helium innerhalb des Hauptgefäßes hinzu, das von diesem durch einen Vakuummantel getrennt ist. Beide Gefäße sind über eine Siphon-Leitung verbunden. Temperaturen bis 1.4 K werden erreichbar, wenn man das innere Gefäß über den Siphon aus dem äußeren Gefäß füllt, die Verbindung unterbricht und den Druck über der Flüssigkeit mit einer Rotationspumpe verringert. Für noch niedrigere Temperaturen benötigt man spezielle Verfahren.

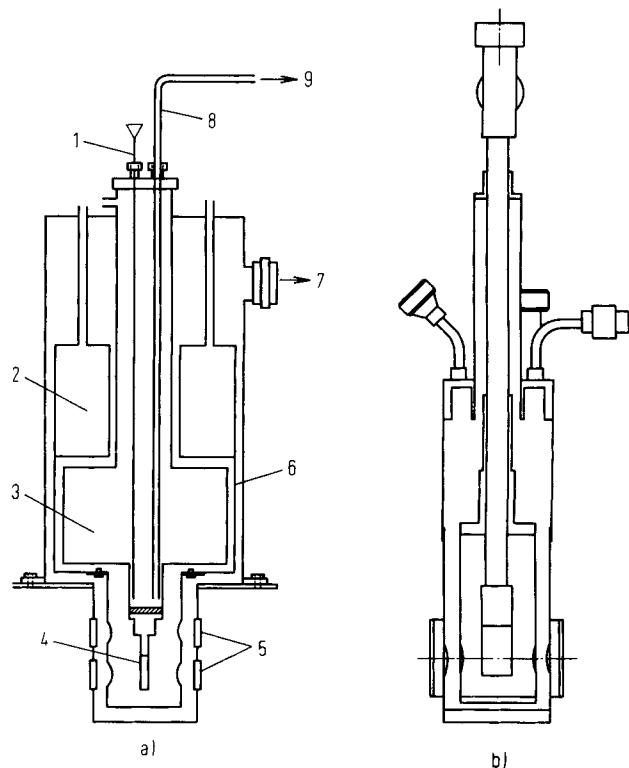


Abb. 10. a) Statischer Kryostat. 1: Helium-Standanzige. 2: Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff. 3: Behälter für flüssiges Helium. 4: Kupferblock. 5: Quarzfenster. 6: Kupfer-Strahlungsmantel. 7: zur Vakuumpumpe. 8: Transportleitung. 9: zum Dewar-Gefäß mit Helium; b) Durchflußkryostat [18].

Ein sehr bequemer kleiner Kryostat zur Durchführung kurzer Experimente bis zu 3.6 K ist in Abbildung 10b dargestellt^[18]. In diesem Durchflußsystem wird das flüssige Helium aus einem Vorratsgefäß von einer kleinen Pumpe umgewälzt; die Durchflußgeschwindigkeit läßt sich über ein Nadelventil regulieren.

5.2. Montage der Proben

Wenn man keine fokussierende Optik verwendet, müssen die Kristallflächen etwa 1 mm^2 groß sein. Natürlich hängt die optimale Dicke von den Extinktionskoeffizienten der zu vermessenden Banden und von der Konzentration des Chromophors im Kristall ab. Die meisten Zweistrahlspektrometer können heute Extinktionen bis 3 messen, ohne daß ein nen-

nenswerter Streulichtanteil auftritt. Die effektive Konzentration des Chromophors in reinen Festkörpern kann 5–10 M sein, so daß der Kristall bei einem Extinktionskoeffizienten von $10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nicht dicker als 0.2 mm sein sollte. Wenn man allerdings einen Charge-Transfer-Übergang mit einem Extinktionskoeffizienten von einigen tausend messen will, so empfiehlt es sich, den Chromophor durch Einbau in einen nichtabsorbierenden, isomorphen Wirkstoffkristall zu verdünnen, etwa MnO_4^- in KClO_4 . Falls nötig, kann man den Kristall auch dünner machen, entweder durch Abreiben mit Diamantpaste auf einem weichen Tuch oder durch Abschmirlen mit immer feinerem Sandpapier und anschließendes Polieren mit Talkum.

Nachdem man seine Orientierung mit Schwenk- oder Laue-Röntgenaufnahmen ermittelt hat, befestigt man den Kristall im Kryostaten mit etwas Siliconfett über einem Loch in einer Kupferplatte. Hierbei muß man beachten, daß er nicht unter Spannung steht und kein Licht an den Seiten vorbeistrahlt.

5.3. Spektralphotometer

Kommerzielle registrierende Zweistrahlfotometer dürfen für viele Anwendungen geeignet sein, vielleicht mit Ausnahme sehr spezieller Messungen von Tieftemperatur-Einkristallspektren mit polarisiertem Licht. Wichtig sind die Auflösung des Monochromators, die durch seine Brennweite und die Zahl der Linien pro mm des Gitters bestimmt wird, ferner der Streulichtanteil, der den Wert der maximal messbaren optischen Dichte festlegt, sowie natürlich die Empfindlichkeit und der Wellenlängenbereich des Detektionssystems, von denen die Spaltweite und damit zugleich die Auflösung abhängen. Die Geräte Cary 14 oder 17 benutzen beispielsweise als Monochromator sowohl ein Prisma als auch ein Gitter. Die Qualität der Monochromatisierung drückt man meistens in Einheiten der reziproken Dispersion aus, in unserem Beispiel etwa 30 Å/mm im sichtbaren Bereich. Die Fähigkeit der Geräte, dicht beieinander liegende Maxima aufzulösen, hängt außerdem von der Größe des Eintritts- und Austrittspalts ab. Typische Werte hierfür sind bei den Cary-Geräten 0.02–0.05 mm, so daß die Auflösung oder spektrale Bandbreite etwa 1 Å beträgt. Dieses eine Å bedeutet am Rande zum Ultravioletten bei 4000 Å etwa 6 cm⁻¹, im Roten bei 7000 Å jedoch etwa 3.5 cm⁻¹ Auflösung.

Komplizierter aufgebaute Monochromatoren können wesentlich mehr leisten. Man erreicht z. B. mit einem Standard-1m-Monochromator in Czerny-Turner-Aufstellung mit einem 1200 Linien/mm-Gitter (reziproke Lineardispersion 8.3 Å/mm) spektrale Bandbreiten nahe 0.1 Å, d. h. etwa 0.5 cm⁻¹ im Sichtbaren. Einen völlig anderen Weg zu hochmonochromatischer Strahlung bieten durchstimmbare Farbstofflaser, deren Bedeutung in vielen Bereichen der Spektroskopie stark zugenommen hat. Mit einem einzigen Farbstoff läßt sich nur ein Bereich von jeweils etwa 300 Å durchstimmen; allerdings sind heute Farbstoffe für den gesamten Bereich vom nahen IR (9500 Å) bis zum UV (3500 Å) erhältlich. Durch Frequenzverdoppelung wird auch der Bereich bis 2200 Å zugänglich. Wie in einem Monochromator hängt die spektrale Bandbreite von Größe und Qualität des Gitters ab, das im Laser benutzt wird. Werte von 0.1 Å sind allerdings leicht zu erreichen. Mit einem Etalon kann man die Bandbreite noch um das Hundertfache verringern. Die An-

wendungen solcher extrem monochromatischer Strahlung in der Spektroskopie anorganischer Verbindungen stehen noch am Anfang.

6. Feinstruktur in Tieftemperatur-Einkristall-Spektren

Daß die Unterniveaus des elektronischen Grundzustandes ein Spektrum erheblich komplizieren können, wenn sie bei Raumtemperatur thermisch besetzt werden, ist schon in Abschnitt 3 besprochen worden. Solche Unterniveaus gibt es natürlich auch für jeden angeregten Zustand – sie machen sich in der Feinstruktur der Spektren bei tiefen Temperaturen bemerkbar und bieten eine wesentliche Hilfe bei der Zuordnung. Zunächst soll die Feinstruktur behandelt werden, die auf eine Mitanregung von Molekülschwingungen zurückzuführen ist.

6.1. Schwingfeinstruktur

Die drei hauptsächlichen Arten des Übergangs zwischen Grundzustand und Potentialfläche des angeregten Zustands sind in den drei Teilen von Abbildung 8 dargestellt. Sie entsprechen der zunehmenden Kopplung zwischen dem angeregten Elektron und dem Kerglerüst des Komplexes. Diese Unterscheidung geht auf Herzbergs Arbeiten über die Gasphasen-Spektren kleiner Moleküle zurück^[19]. Den Grenzfall c, bei dem lediglich eine breite unstrukturierte Envelope zu sehen ist, haben wir bereits in Abschnitt 4 besprochen. Beim anderen Grenzfall (a), wenn nämlich die Gleichgewichtsabstände und Kraftkonstanten des Moleküls durch den Elektronenübergang nicht verändert werden, erwartet man nur eine scharfe Linie ($v=0 \rightarrow v'=0$), da die Schwingungswellenfunktionen einen orthonormalen Satz bilden. Nur mit $v=v'$ ist das Schwingungsüberlappungsintegral in Gl. (4) ungleich null. Fall a in Abbildung 8 trifft zu, wenn die am Übergang beteiligten Elektronen kaum zu den Bindungen beitragen. Ein extremes Beispiel hierfür sind f→f-Übergänge in Lanthanoid- oder Actinoidkomplexen. Hierbei kommt allerdings komplizierend hinzu, daß diese Übergänge elektronisch nicht erlaubt sind, wenn der Komplex zentrosymmetrisch ist, weil ψ_0 und ψ_n die gleiche Parität haben. Damit man einen elektrischen Dipolübergang beobachten kann, muß die Elektronenanregung von der Erzeugung ($\chi_0 \rightarrow \chi'_0$) oder Löschung ($\chi_1 \rightarrow \chi'_1$) des Quants einer nichttotalsymmetrischen Schwingung begleitet sein. Gl. (1) erweitert sich dann zu

$$\Gamma_0 \times \Gamma_0^{\text{vib}} \times \Gamma_{\text{op}} \times \Gamma_n \times \Gamma_n^{\text{vib}} \subset A_{1g} \quad (7)$$

Bei einem oktaedrischen Komplex eines f-Elements würden Γ_0 und Γ_n beispielsweise u-Funktionen sein, ebenfalls Γ_{op} , während Γ_0^{vib} g (gerade) ist, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß sich alle Moleküle des Kristalls im Schwingungsgrundzustand befinden. Gemäß Gl. (7) muß dann Γ_n^{vib} ungerade sein.

Ein besonders schönes Beispiel hierfür ist das UCl_6^{2-} -Ion, dessen Spektrum Satten et al.^[20] vor einigen Jahren gemessen haben. Die Elektronenkonfiguration ist $5f^2$, der Grundterm 3H_4 . Die Feinstruktur eines der f→f-Übergänge in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{UCl}_6$, in welchem UCl_6^{2-} eine zentrosymmetrische Punktlage besetzt, geht aus Abbildung 11 hervor. Es gibt eine Symmetrie in diesem Bandensystem; einander ent-

sprechende Komponenten haben den gleichen Abstand von dem mit einem Pfeil gekennzeichneten Mittelpunkt. Dieser entspricht der Frequenz des rein elektronischen $f \rightarrow f$ -Übergangs, der jedoch wegen $u \rightarrow u$ nicht auftritt. Die Banden, die wir sehen, entsprechen der Frequenz des reinen Elektronenübergangs plus oder minus der Frequenz eines Quants jeder Schwingung des oktaedrischen Komplexes mit ungerader Parität. Summen- und Differenz-Banden können durch Variation der Temperatur leicht unterschieden werden, da die Intensität der $\chi_1 \rightarrow \chi_0$ -Banden mit fallender Temperatur abnimmt und die Niveaus mit $v=1$ geringer besetzt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten ermöglicht eine zusätzliche Bestimmung der Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes über die Boltzmann-Besetzungsgleichung [Gl. (5)].

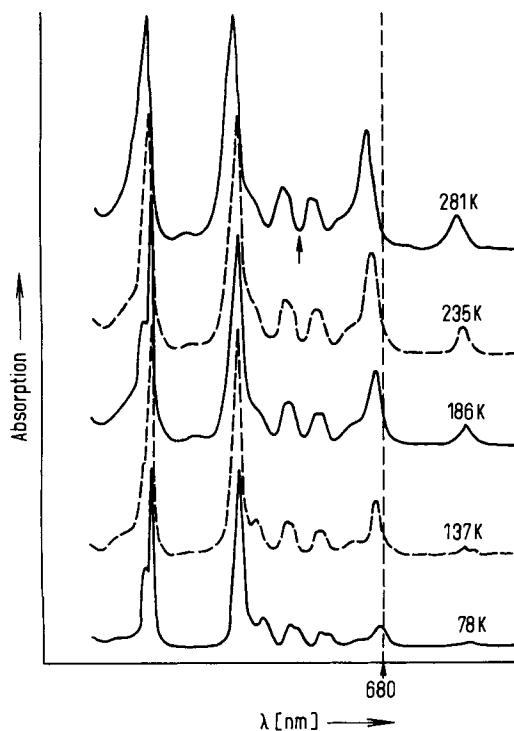


Abb. 11. Teil des $f \rightarrow f$ -Spektrums von $[(CH_3)_4N]_2 UCl_6$ bei mehreren Temperaturen, der die durch Schwingungen ungleicher Parität entstehende Feinstruktur zeigt [20].

Im allgemeinen nimmt man an, daß d-Elektronen in Übergangsmetallkomplexen stärker an den Bindungen beteiligt sind als f-Elektronen in Lanthanoid- und Actinoidkomplexen. Bei der Analyse der Schwingungsfeinstruktur von $d \rightarrow d$ -Übergängen in zentrosymmetrischen Übergangsmetallkomplexen stoßen wir auf das gleiche Problem wie bei UCl_6^{2-} – der Übergang ist verboten, diesmal allerdings wegen $g \rightarrow g$. Diese Schwierigkeit können wir aber umgehen, wenn wir uns das Spektrum eines tetraedrischen Komplexes ansehen. Wenn die Gleichgewichtsposition entlang einer Schwingungskoordinate im angeregten Zustand nur wenig gegenüber der des Grundzustandes verändert ist, oder wenn sich die Kraftkonstante durch die Anregung nur wenig ändert, bilden die Schwingungswellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes nicht länger einen exakt orthonormalen Satz, so daß auch andere Übergänge als $v=v'$ erlaubt werden. Andererseits nehmen die Schwingungsüberlappungsintegrale $\langle \chi_v | \chi_{v'} \rangle$, deren Quadrate auch Franck-Condon-Faktoren genannt werden, mit divergieren-

dem v und v' an Größe schnell ab. Bei tiefen Temperaturen finden wir daher $\chi_0 \rightarrow \chi_0'$ als stärkste Bande, gefolgt von einer „Progression“ zunehmend schwächerer Banden der Anregungen nach χ_1' , χ_2' , ... usw. Wenn die Potentialfläche im angeregten Zustand einigermaßen harmonisch bleibt, sind die Intervalle zwischen ihren Schwingungsniveaus konstant. Die Progression tritt dann überaus deutlich als Serie äquidistanter Banden auf. Tatsächlich wird der Spektroskopiker in einem stark strukturierten Bandensystem zunächst einmal nach konstanten Energieintervallen suchen. Hierbei hilft ihm oft der Befund, daß sich die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand und angeregten Zustand selten um mehr als 10% unterscheiden. Deshalb ist eine gute Kenntnis des Schwingungsspektrums des Kristalls (IR- und Raman-Spektren) stets von Nutzen.

Es muß aber auch berücksichtigt werden, daß selbst ein einfaches Molekül mit Tetraederstruktur immer noch vier innere Schwingungen (a , e , t_1 und t_2) hat, von den Schwingungen der Moleküle gegeneinander oder gegen das Gegen-Ion im Kristall ganz zu schweigen. Welche von ihnen führen nun zu Progressionen? Die Antwort lautet: Meist die totalsymmetrischen Schwingungen. Dies folgt aus der Born-Oppenheimer-Näherung. Selbst wenn wir auf die Orthonormalitätsbedingung der Schwingungswellenfunktionen verzichten, können nur Quanten solcher Schwingungen angeregt werden, die in der Punktgruppe sowohl des Grundzustandes als auch des angeregten Zustandes totalsymmetrisch sind. Sollte sich die Struktur des Komplexes bei der Elektronenanregung ändern, d. h. sollte sich die Punktgruppe des angeregten Komplexes in der Gleichgewichtsgeometrie von der des Grundzustandes unterscheiden, so können ebenfalls Schwingungen angeregt werden, die unsymmetrisch gegenüber der Punktgruppe des Grundzustandes sind, aber gegenüber der des angeregten Zustandes totalsymmetrisch werden. Eine allgemeine Folge des Versagens der Born-Oppenheimer-Näherung ist der Jahn-Teller-Effekt. Wie Liehr^[21] schon vor Jahren bemerkte, ist das Auftreten einer Progression einer nichttotalsymmetrischen Schwingung ein sicheres Anzeichen für das „Jahn-Teller funny business“, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll.

Eine repräsentative Illustration einer Schwingungsfeinstruktur, die oft in Ligandenfeldspektren beobachtet wird, ist das Bandensystem in Abbildung 4. Drei Sätze sich wiederholender Banden treten auf. Sie haben jeweils Intervalle von 275 cm^{-1} , nahe also der a_1 -CoCl-Valenzschwingung im Grundzustand von $CoCl_4^{2-}$ (285 cm^{-1}). Weitere Nebenintervalle entsprechen der Anregung einfacher Quanten der Molekülschwingung der Rasse e sowie verschiedenen Gitterschwingungen. Nachdem nun die Schwingungsteilbanden für diesen speziellen Fall zugeordnet sind, bleiben vier dicht benachbarte Banden rein elektronischen Ursprungs übrig. Sie röhren von der Erniedrigung der Symmetrie im Grundzustand und im angeregten Zustand als Folge der Umgebung im Kristallgitter her. Wir werden in Abschnitt 6.3 darauf zurückkommen.

Wenn nun die Moleküldimensionen bei der Elektronenanregung stärker verändert werden, wie es beispielsweise bei der Ladungsübertragung eines Elektrons aus einem Ligandenorbital in ein Metallorbital der Fall ist, muß das erste Glied der Progression nicht notwendigerweise das intensivste sein. Als Funktion von v' kann das Schwingungsüberlappungsintegral $\langle \chi_0 | \chi_{v'} \rangle$ sein Maximum für $v' > 0$ haben. Abbil-

dung 12 zeigt eine besonders gut aufgelöste Progression im sichtbaren Spektrum von MnO_4^- im tetragonalen KIO_4 -Wirtsgitter^[22]. Die mittlere Differenz der Teilbanden beträgt 764 cm^{-1} , was mit der a_1 - MnO -Valenzschwingung im Grundzustand von 850 cm^{-1} verglichen werden muß. Die Frequenz des angeregten Zustands ist hier weit stärker verringert als es beim Ligandenfeldübergang von CoCl_4^{2-} der Fall war. Mit der Annahme, daß die Potentialflächen der beiden Zustände harmonisch sind, kann man über die Franck-Condon-Faktoren ausrechnen, um welchen Betrag sich das Molekül im angeregten Zustand vergrößert. Aus dem Spektrum des MnO_4^- -Ions im orthorhombischen KClO_4 -Wirtsgitter ergab sich eine Verlängerung der MnO -Bindung um 0.10 \AA ^[23].

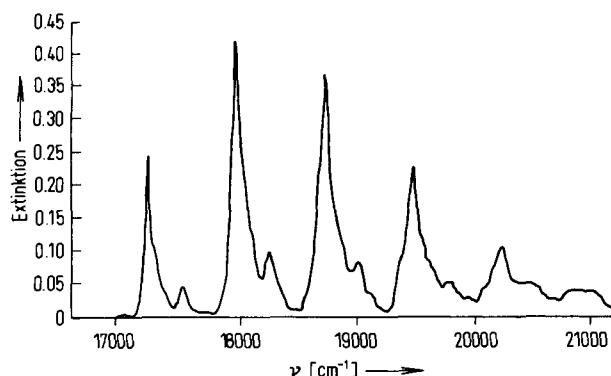


Abb. 12. Teil des axialen Spektrums von MnO_4^- in tetragonalem KIO_4 [22].

Manchmal läßt sich aus der mitangeregten Schwingung auch die Art eines Elektronenübergangs ermitteln. Interessante Beispiele für diese Art der Auswertung sind dimere Metallkomplexe mit Metall-Metall-Bindung wie etwa $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, dessen quadratisch-prismatische Struktur aus zwei planaren ReCl_4 -Einheiten mit sehr kurzem Re-Re-Abstand besteht. Zwei Arten eines angeregten Elektronenzustandes sind für diesen Komplex zu erwarten. Entweder werden Elektronen von den Chlor-Orbitalen in unbesetzte Rhenium-Orbitale angeregt (Charge Transfer), oder die Anregung findet innerhalb der Re_2 -Einheit statt, nämlich von Metall-Metall-bindenden Orbitalen in antibindende Orbitale des gleichen Typs. Im Falle des Charge-Transfer-Übergangs ist die Schwingungskoordinate q in Abbildung 8, entlang der das Molekül beim Übergang in den angeregten Zustand ver-

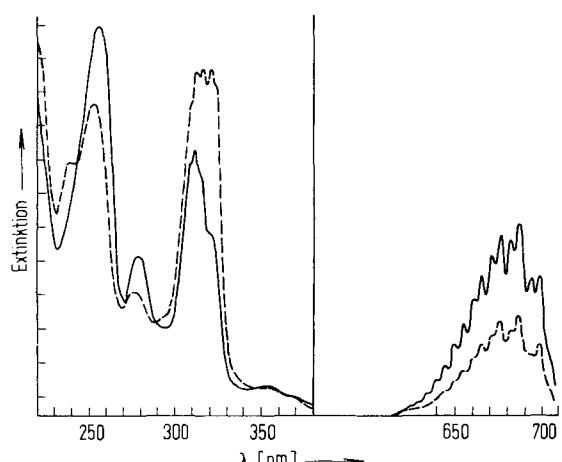


Abb. 13. Absorptionsspektrum von $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ bei 5 K mit polarisiertem Licht [24].

schoben wird, die ReCl -Normalschwingung. Wenn aber das Elektron innerhalb der Re_2 -Einheit bleibt, so ändert sich infolge der Änderung der Bindungsordnung der ReRe -Abstand am meisten. Tatsächlich handelt es sich bei der mit dem Elektronenübergang des $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ions bei 680 nm (Abb. 13) angeregten Schwingung um die ReRe -Valenzschwingung (350 cm^{-1}). Die Bande läßt sich mithin einem $\delta \rightarrow \delta^*$ -Übergang der ReRe -Vierfachbindung zuordnen^[24]. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte man auch hinsichtlich der sichtbaren Absorptionsbanden der Mo_2^{4+} -Einheit in mehreren Komplexen, obwohl hier ein großer Teil der Intensität von Schwingungskopplungen herzurühren scheint^[25].

6.2. Isotopen-Schwingungsfeinstruktur

Ein spezieller Fall einer Schwingungsfeinstruktur tritt auf, wenn die Liganden aus verschiedenen Isotopen bestehen. Die Frequenz der Metall-Ligand-Schwingung hängt von den Massen der schwingenden Atome und der Kraftkonstante der Bindung ab. Letztere bleibt unverändert, wenn man ein Isotop gegen ein anderes austauscht. Frequenzverschiebungen lassen sich also immer auf Veränderungen der reduzierten Massen allein zurückführen. Manchmal wird absichtlich ein Isotop gegen ein anderes ausgetauscht, um eine Schwingungsfeinstruktur zuzuordnen, z. B. D für H in Aquakomplexen^[26] oder ^{18}O für ^{16}O in Uranylkomplexen^[27], manchmal findet man auch einfach zwei Isotope in ihrer natürlichen Verteilung vor. Abbildung 14 zeigt ein Beispiel. Eine

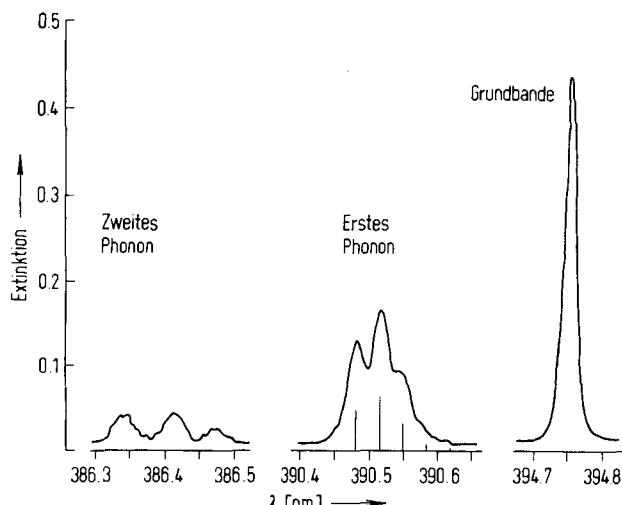


Abb. 14. Isotopen-Feinstruktur der Schwingungsteilbänder eines Ligandenfeldübergangs von MnCl_4^{2-} in Cs_3MnCl_5 [28].

der Ligandenfeldbänder von MnCl_4^{2-} im tetragonalen Cs_3MnCl_5 -Wirtsgitter, hier eine Spin-Bahn-Komponente des $^4\text{T}_2(\text{D})$ -Terms, zeigt eine Progression der a_1 - MnCl -Valenzschwingung, etwa so wie die CoCl_4^{2-} -Bande in Abbildung 4. Allerdings sind bei der Manganverbindung die Banden besonders scharf und so gut aufgelöst, daß eine Unterstruktur sichtbar wird^[28]. In der ersten Schwingungsteilbahn (d. h. einem Quant der a_1 -Schwingung) sieht man letztlich drei Banden im Abstand von jeweils 2.1 cm^{-1} . Natürliches Chlor besteht aus zwei Isotopen, ^{35}Cl und ^{37}Cl , im Verhältnis 75.4:24.6. Die Tetrachlormanganat-Ionen in unserem Kristall enthalten daher $[\text{Mn}^{35}\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Mn}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}]^{2-}$, $[\text{Mn}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2]^{2-}$, ... usw. in statistisch bestimmten Anteilen.

Jede Cl_4^- -Einheit hat eine etwas andere reduzierte Masse (bei der a_1 -Schwingung bleibt Mn stationär) und führt so zu einer Nebenbande mit leicht verschobener Frequenz. Die berechneten Frequenzen und Verteilungen sind als Striche in Abbildung 14 eingezeichnet; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist ausgezeichnet.

6.3. Lagegruppen-Aufspaltungen

Auch wenn Komplex-Ionen wie CoCl_4^{2-} und MnO_4^- in Lösung regulär-tetraedrisch sein mögen, als Bestandteile eines Kristallgitters besetzen sie fast immer eine Punktlage mit geringerer Symmetrie als T_d . Nehmen wir z. B. die Absorptionsbande aus Abbildung 4, bei der nach Zuordnung aller Schwingungsteilbanden eine Gruppe von Banden verblieben war, die dem reinen Elektronenübergang entsprachen. Diese

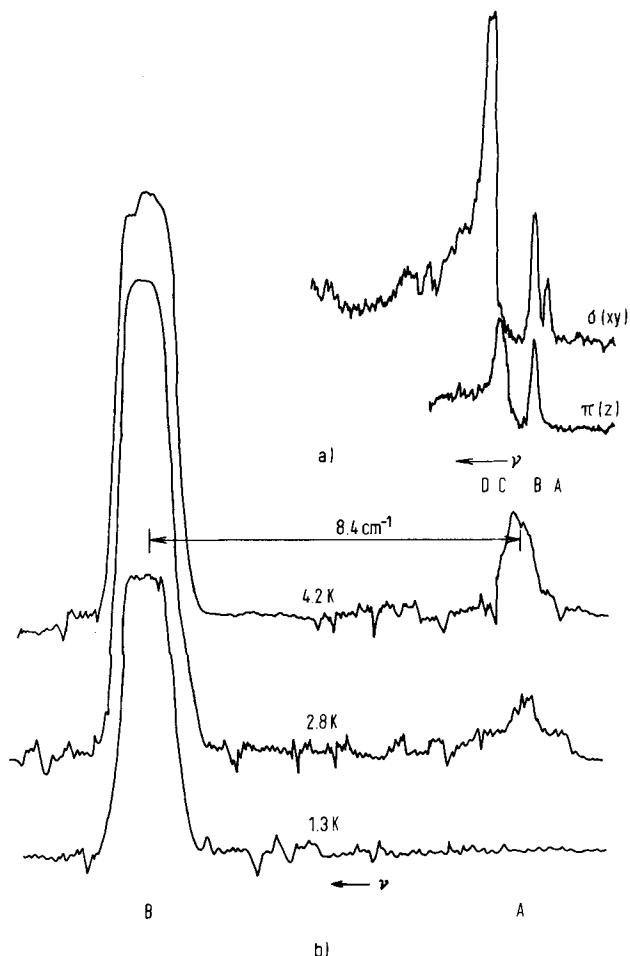


Abb. 15. $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}(\text{D})$ -Übergang (rein elektronischer Bereich) von CoCl_4^{2-} in Cs_3CoCl_5 ; a) mit mittlerer Auflösung, b) mit hoher Auflösung. Die Banden A–D beziehen sich auf das Schema in Abb. 16.

sind in Abbildung 15 etwas genauer dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, spaltet der Grundzustand ($^4\text{A}_2$ in T_d -Symmetrie) im Cs_3CoCl_5 -Kristall infolge von Spin-Bahn-Kopplung und einer leichten tetragonalen Verzerrung in zwei Doublets (E' und E'' in D_{2d}^*) auf. Ligandenfeldberechnungen^[11] weisen darauf, daß die Bandensysteme in den Abbildungen 4 und 15 Übergängen nach einem $^2\text{E}(\text{T}_d)$ -Zustand zuzuordnen sein könnten, der ebenso wie der Grundzustand wie U' in der Doppelgruppe T_d^* transformiert. Ebenfalls spaltet der angeregte U' -Zustand infolge der tetragonalen

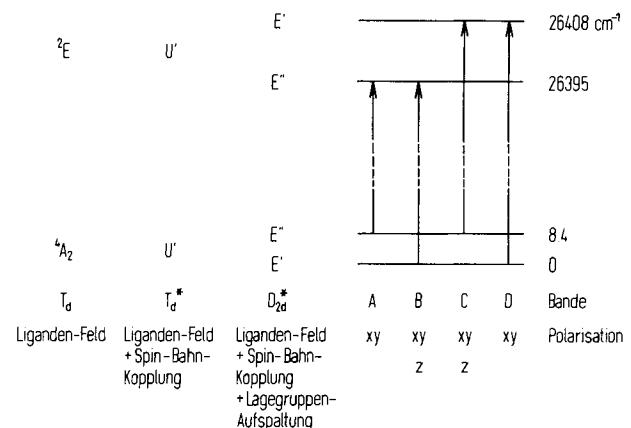


Abb. 16. Lagegruppen-Aufspaltung des $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$ -Übergangs von CoCl_4^{2-} in Cs_3CoCl_5 . Die Bezeichnungen A–D beziehen sich auf die Spektren in Abb. 15.

Verzerrung in zwei Doublets (E' und E'') auf. Grundsätzlich können daher vier Übergänge auftreten, und alle können, wie Abbildung 16 zeigt, durch Messungen der Temperaturabhängigkeit und durch Polarisationsmessungen zugeordnet werden. Gl. (1) auf die Doppelgruppe D_{2d}^* angewendet ergibt, daß $\text{E}' \rightarrow \text{E}'$ und $\text{E}'' \rightarrow \text{E}''$ nur bei xy-Polarisation erlaubt sind, während $\text{E}' \rightarrow \text{E}''$ und $\text{E}'' \rightarrow \text{E}'$ sowohl für xy- als auch für z-Polarisation erlaubt sind. Wir sehen in Abbildung 15a, daß die Bande A (mit der niedrigsten Energie) lediglich im xy-Spektrum auftritt; aus der Variation der Temperatur ergibt sich, daß es sich um eine „heiß“ Bande handelt. Die nächste Bande, B, ist um 8.4 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben, zeigt gemischtes Polarisationsverhalten und ist eine „kalte“ Bande. Abbildung 15b zeigt die Banden A und B mit xy-Polarisation bei noch höherer Auflösung und tieferer Temperatur. Bei 1.3 K ist Bande A völlig verschwunden. Aus dem Temperaturvariationsexperiment folgt, daß die „heiß“ Bande A aus einem Zustand resultiert, der 8.4 cm^{-1} über dem niedrigsten Zustand liegt, und daß die Banden A und B Übergängen von zwei Komponenten des Grundzustandes zum gleichen angeregten Zustand entsprechen. Die dritte Bande, C, erweist sich ebenfalls als „heiß“ und zeigt gemischtes Polarisationsverhalten, während D „kalt“ ist und lediglich im xy-Spektrum auftritt. ESR-Messungen^[30] ergaben, daß im Grundzustand $\text{E}' 8.4 \text{ cm}^{-1}$ niedriger liegt als E'' ; daher folgt aus den optischen Daten zweifelsfrei, daß diese beiden Niveaus im angeregten Zustand in umgekehrter Reihenfolge angeordnet sind. Die Differenz von 33 cm^{-1} zwischen den beiden „kalten“ Banden ist daher die Lagegruppen-Aufspaltung des angeregten ^2E -Zustandes. Mit dem gleichen Verfahren konnten die meisten der etwa zwölf anderen Ligandenfeld-Doublets von CoCl_4^{2-} und CoBr_4^{2-} eindeutig lokalisiert und zugeordnet werden^[10,11].

Auch bei Charge-Transfer-Übergängen erweist sich die Lagegruppen-Aufspaltung als nützliches Hilfsmittel, wofür wieder das MnO_4^- -Ion ein gutes Beispiel ist. Im orthorhomischen KClO_4 -Kristall besetzt MnO_4^- die Punktlagen von ClO_4^- , deren Punktsymmetrie jedoch nur C_s ist, d. h. das einzige verbleibende Symmetrieelement ist eine Spiegelebene durch das Chloratom und zwei Sauerstoffatome. In der Einheitszelle von KClO_4 befinden sich insgesamt vier ClO_4^- -Gruppen, doch glücklicherweise sind deren Spiegelebenen alle parallel. Permanganat hat im Grundzustand eine abgeschlossene Schale und transformiert wie 'A'. Übergänge nach 'A' sind erlaubt mit dem elektrischen Vektor parallel

zur Spiegelebene und nach 'A" senkrecht hierzu. Wenn man den elektronischen Ursprung der Bande im sichtbaren Bereich bei 4 K daraufhin prüft^[29], so findet man zwei 'A'-Banden und eine 'A"-Bande. Da nun T_2 (in T_d) in $2A' + A''$ (in C_s) zerfällt, zeigt das Experiment deutlich, daß der angeregte Zustand ' T_2 (in T_d)' ist.

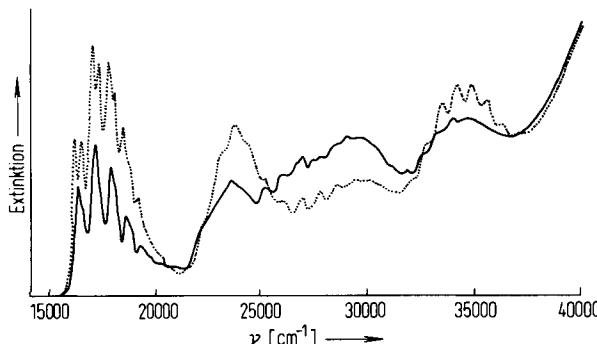


Abb. 17. Spektren der Charge-Transfer-Übergänge von MnO_4^{2-} in Cs_2SO_4 bei 4 K mit polarisiertem Licht [31]. —: $E \parallel a$,: $E \parallel b$.

Ein ähnliches Beispiel ist das d^1 -Ion MnO_4^{2-} , dessen Tieftemperatur-Charge-Transfer-Spektrum in einem Cs_2SO_4 -Wirtsgitter vermessen wurde (Abb. 17)^[31]. Die Lagegruppensymmetrie ist hier ebenfalls C_s , wodurch der $^2E(T_d)$ -Grundzustand in $^2A'$ und $^2A''$ aufspaltet. Aus ESR-Messungen^[32] folgt, daß $^2A''$ um ca. $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ niedriger als $^2A'$ liegt. Wegen des zusätzlichen Elektrons ist die Situation jetzt etwas komplizierter als bei MnO_4^- . Über einen elektrischen Dipolmechanismus sind in der Punktgruppe T_d Übergänge von 2E entweder nach 2T_1 - oder nach 2T_2 -Zuständen erlaubt. Unsere Aufgabe besteht nun darin herauszufinden, welche davon tatsächlich auftreten und in welcher Reihenfolge. Die Auswahlregeln für das Cs_2SO_4 -Gitter sind die gleichen, die wir eben für das KClO_4 -Gitter angegeben haben. Es sei darauf hingewiesen, daß im Bereich des Bandenursprungs des ersten Charge-Transfer-Übergangs in Abbildung 17 zwei Banden mit $E \parallel b$ auftreten, jedoch nur eine mit $E \parallel a$. Beim ersten Übergang ist der elektrische Vektor parallel zu den Spiegelebenen durch die Mn-Atome, beim zweiten senkrecht hierzu. Daraus folgt, daß wir hier das gleiche Resultat haben wie für MnO_4^- in KClO_4 , nämlich zwei A' und ein A'' , und die Klassifizierung des ersten Charge-Transfer-Übergangs ist wieder T_2 (bei T_d -Symmetrie). Wie man in Abbildung 17 außerdem sieht, sind die Banden bei höheren Energien selbst bei 4 K nicht hinreichend aufgelöst, um diese Zuordnungsmethode zu benutzen. Allerdings kann man aus den relativen Intensitäten der beiden Polarisationsmessungen folgern, daß auch alle anderen Banden (mit Ausnahme der Bande bei 30000 cm^{-1}) Übergängen nach T_2 zugeordnet werden können. Das läßt sich auch durch andere Überlegungen bestätigen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

6.4. Magnetische Wechselwirkungen

Die meisten Metallkomplexe sind monomer, doch gibt es eine Reihe klassischer Beispiele wie etwa saure und basische „Rhodo“- und „Erythro“-Chrom(III)-Salze, die Paare oder größere Cluster von Übergangsmetall-Ionen enthalten. Sowohl die individuellen Metallatome im Cluster ungepaarte Elektronen haben, wird es zwischen diesen eine magnetische

Austauschwechselwirkung geben – ferromagnetisch oder antiferromagnetisch. Der Grundzustand eines solchen Clusters besteht aus einer Reihe von Unterniveaus, die durch verschiedene Werte von S_T , der Gesamtspinquantenzahl des Clusters, charakterisiert sind. Nehmen wir z. B. einen dimeren Chrom(III)-Komplex. Im Grundzustand haben die beiden Cr-Atome 1 und 2 (d^3 , $^4A_{2g}$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld) einen resultierenden Spin von $S_1 = S_2 = 3/2$, so daß die Gesamtspinquantenzahl des Komplexes ganzzahlige Werte von $S_1 - S_2$ bis $S_1 + S_2$ annehmen kann, also von 0 bis 3. Die Unterniveaus mit verschiedenen S_T haben unterschiedliche Energien, die sich in guter Näherung durch die Heisenberg-Hamilton-Gleichung beschreiben lassen:

$$H = -J_{12}S_1 \cdot S_2 \quad (8)$$

Hierdurch werden Voraussagen über Energieintervalle zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus mit steigenden S_T für J , $2J$ und $3J$ möglich. Wenn J in Gl. (8) negativ ist (antiferromagnetisch), dann liegt das Niveau mit $\Delta S_T = 0$ am niedrigsten, während für positives J (ferromagnetisch) das mit $S_T = 3$ das niedrigste ist. Im Ligandenfeldspektrum dimerer Chrom(III)-Komplexe erwartet man daher Bandengruppen, die Übergängen von jedem der S_T -Unterniveaus des Grundzustandes zu den verschiedenen S_T^* -Niveaus des angeregten Zustandes entsprechen. Die Auswahlregel $S_T = 0$ wird hierbei gewöhnlich recht gut eingehalten^[33]. Eine Variation der Temperatur ändert die Population der S_T -Niveaus und damit die relativen Intensitäten der Banden. Eine quantitative Intensitätsmessung als Funktion der Temperatur hilft bei der Identifizierung des Unterniveaus, aus dem ein Übergang erfolgt, und mit der gemessenen Übergangsenergie gelingt es, ein Niveauschema für den Grundzustand und den angeregten Zustand aufzuschreiben.

Als Beispiel hierfür mag das saure „Rhodo“-Chlorid $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dienen, in dem die OH-Gruppe eine gewinkelte Brücke zwischen den beiden Chromatomen bildet. In Abbildung 18 ist die Temperaturab-

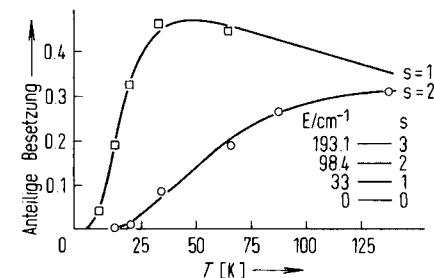


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit der Intensität zweier infolge Austauschwechselwirkung aufgespaltener Ligandenfeldbanden von $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sowie die durch Abgleich ermittelten Werte für die Aufspaltung des Grundzustandes [34].

hängigkeit der beiden intensitätsstärksten Banden im Bereich um 680 nm ($^4A_2 \rightarrow ^2E$) dargestellt. Ein guter Abgleich mit den experimentellen Daten mit berechneten Besetzungs faktoren ergibt $J = -33\text{ cm}^{-1}$ und ein Verhältnis für die Intervalle der Unterniveaus sehr nahe $1:2:3$. Vergleichbare Experimente sind mit zahlreichen anderen dimeren^[35] und trimeren^[36] Chrom(III)-Komplexen durchgeführt worden, um die Zuverlässigkeit der Theorien für magnetische Austauschwechselwirkung zu prüfen.

7. Zusammenfassung

Die Elektronenabsorptionsspektroskopie gehört zu den am weitesten verbreiteten Methoden des Anorganikers und Koordinationschemikers, der sich nicht nur mit der Elektronenstruktur von Übergangsmetallkomplexen, sondern auch von Komplexen der B-Gruppenelemente befaßt. Durch Einbau des Komplexes in einen Kristall und Senkung der Temperatur läßt sich der Informationsgehalt des Spektrums enorm steigern. Nicht nur das Polarisationsverhalten der Banden, sondern auch die Arten der Feinstruktur, die sich nur bei niedrigen Temperaturen auflösen lassen, tragen zu einer verbesserten Beschreibung der Elektronenstruktur des angeregten Zustandes bei. Dieser Fortschrittsbericht sollte deutlich machen, auf welche Weise die beobachteten Details in Tieftemperatur-Einkristall-Spektren mit polarisiertem Licht zweifelsfrei bestimmten Übergängen zugeordnet werden können. Dafür und für Rückschlüsse auf die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustands genügt die Kenntnis der Kristallstruktur und der gruppentheoretischen Auswahlregeln. Es ist besonders befriedigend, daß diese Auswahlregeln lediglich von der Symmetrie und nicht von quantenchemischen Näherungsrechnungen – seien sie gut oder schlecht – abhängen.

Solche experimentell belegten Zuordnungen, deren Gültigkeit nicht von den Annahmen irgendeines theoretischen Modells abhängt, können zur Prüfung benutzt werden, wie gültig derartige Annahmen nun sind. Ein Abgleich beobachteter Übergangsgenergien mit Resultaten von Ligandenfeld-Berechnungen ist unter Anorganikern eine lange geübte Praxis; dennoch ist es immer klüger, die Zuordnung der Banden durch andere Experimente zu bestätigen. Das gilt in noch größerem Maße für den Bereich der Charge-Transfer-Übergänge, wo es kaum zuverlässige Möglichkeiten der Vorhersage gibt. Nur durch möglichst viele Experimente der hier beschriebenen Art an möglichst vielen Komplexverbindungen können wir zu Modellen mit wirklich prädiktivem Charakter gelangen.

Grundausstattungen zur Messung von Kristallspektren mit polarisiertem Licht bei tiefen Temperaturen werden kommerziell angeboten und sind einfach zu bedienen. In unserem Laboratorium haben wir Spektren bis zu 0.8 K in einem speziell entwickelten Kryostat vermessen; spektrale Bandenbreiten von nur 0.001 Å wurden mit einem durchstimmbaren Laser erreicht, der mit einem Etalon ausgestattet war. Allerdings sind bisher nur recht wenige anorganische Komplexe mit solchen verfeinerten Methoden untersucht worden. Für den Chemiker, der seine Ergebnisse mit Elektronenstruktur-Theorien korrelieren will, ist es sicherlich wichtiger, daß eine größere Zahl sicher zugeordneter Spektren gesammelt wird. Für die einfachsten Tetrahalogeno- und Hexahalogeno- sowie Tetraoxokomplexe stehen diese Informationen bereits zur Verfügung, für Komplexe mit gemischtem Ligandenatz und solche mit komplizierten Liganden ist mit dem Sammeln begonnen worden.

Der größte Teil dieses Aufsatzes wurde während eines Gastaufenthalts am Xerox Corporation Webster Research Center geschrieben. Für die Gastfreundschaft bin ich den dortigen Kollegen dankbar.

Eingegangen am 22. Dezember 1978,
ergänzt am 12. November 1979 [A 314]
Übersetzt von Dr. E. Diemann, Bielefeld

- [1] C. J. Ballhausen: *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw Hill, New York 1962; A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam 1967; D. S. McClure: *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*. Academic Press, New York 1964; P. Day: *Electronic States of Inorganic Compounds: New Experimental Techniques*. D. Reidel, Dordrecht 1975.
- [2] J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem.* 12, 359 (1970); C. K. Jørgensen, *ibid.* 12, 101 (1970).
- [3] P. Day, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 18.
- [4] P. Day, A. F. Orchard, A. J. Thomson, R. J. P. Williams, *J. Chem. Phys.* 42, 1973 (1965).
- [5] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10, 247 (1967); N. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8, 391 (1967).
- [6] H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball: *Quantum Chemistry*. Wiley, New York 1944.
- [7] F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*. Interscience, New York 1967.
- [8] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statt: *Properties of the Thir-ty Two Point Groups*. M. I. T. Press, Cambridge (Mass.) 1963.
- [9] B. G. Anex, N. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4411 (1974).
- [10] P. N. Quested, J. Tacon, P. Day, R. G. Denning, *Mol. Phys.* 27, 1553 (1974).
- [11] B. D. Bird, E. A. Cooke, P. Day, A. F. Orchard, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 276, 278 (1974).
- [12] P. Day, P. J. Diggle, G. A. Griffiths, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1446.
- [13] J. J. Markham: *F-Centres in Alkali Halides. Solid State Phys. Suppl.* 8. Academic Press, New York 1966.
- [14] P. Day, E. A. Grant, *Chem. Commun.* 1969, 123.
- [15] P. Day, *Inorg. Chem.* 2, 452 (1963).
- [16] L. Atkinson, P. Day, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2423.
- [17] G. K. White: *Experimental Techniques in Low Temperature Physics*. Oxford University Press, London 1959.
- [18] Modell CF100, Oxford Instrument Co., Osney Mead, Oxford (England).
- [19] G. Herzberg: *Electronic Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton 1950.
- [20] R. A. Satten, E. Y. Wong, *J. Chem. Phys.* 43, 3025 (1965).
- [21] A. D. Liehr, *Prog. Inorg. Chem.* 4, 455 (1962).
- [22] P. A. Cox, D. J. Robbins, P. Day, *Mol. Phys.* 30, 405 (1975).
- [23] C. J. Ballhausen, *Theor. Chim. Acta* 1, 285 (1963).
- [24] A. P. Mortola, J. W. Moskowitz, N. Roesch, C. D. Cowman, H. B. Gray, *Chem. Phys. Lett.* 32, 283 (1975).
- [25] F. A. Cotton, D. S. Martin, T. R. Webb, T. J. Peters, *Inorg. Chem.* 15, 1199 (1976).
- [26] J. Ferguson, T. E. Wood, *Inorg. Chem.* 14, 184 (1975).
- [27] R. G. Denning, T. R. Snellgrove, D. R. Woodward, *Mol. Phys.* 32, 419 (1974).
- [28] J. Tacon, P. Day, R. G. Denning, *J. Chem. Phys.* 61, 251 (1974).
- [29] S. Holt, C. J. Ballhausen, *Theor. Chim. Acta* 7, 313 (1967).
- [30] R. P. Van Stapele, H. G. Belgers, P. F. Bongers, H. Zijlstra, *J. Chem. Phys.* 44, 3719 (1966).
- [31] P. Day, L. DiSipio, C. Ingleto, L. Oleari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2595.
- [32] A. Carrington, D. J. E. Ingram, K. A. K. Lott, D. Schonland, M. C. R. Symons, *Proc. R. Soc. A* 254, 101 (1960).
- [33] J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, 692 (1966).
- [34] J. Ferguson, H. U. Gudel, *Aust. J. Chem.* 26, 505 (1973).
- [35] L. Dubicki, *Aust. J. Chem.* 25, 739 (1972).
- [36] L. Dubicki, P. Day, *Inorg. Chem.* 11, 1868 (1972).