

**Hochauflösende optische Spektroskopie am
Pt(dppp)(CO)-Triplet-Emitter
und
Untersuchungen zum Energietransfer in einem
quasi-zweidimensionalen
Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O-Halbleiter**



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät
– Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg

Vorgelegt von
Cornelius Kratzer
aus Landau a. d. Isar

Regensburg 2004

Promotionsgesuch eingereicht am 14.6.2004

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Yersin am Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg.

Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. G. Schmeer, Vorsitzender
	Prof. Dr. H. Yersin, 1.Gutachter
	PD Dr. A. Slenczka, 2.Gutachter
	Prof. Dr. H. Brunner

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Hartmut Yersin danken für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Diskussionen sowie die intensive Betreuung der Arbeit.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für das angenehme Arbeitsklima am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.

Herrn Prof. Dr. Peter A. Tanner (S.A.R. Hongkong/ VR China) und Frau Dr. Marina Koulikova (St. Petersburg/ Russland) danke ich für die angenehme Kooperation und die Bereitstellung der untersuchten Substanzen.

Mein besonderer Dank gilt all meinen Kollegen und Freunden am Lehrstuhl für das kollegiale Verhältnis und die Hilfsbereitschaft in allen Belangen.

Weiterhin möchte ich allen Angestellten des Lehrstuhls und insbesondere Frau Berg und Herrn Ziереis für die Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Einführung	5
2.1. Schwingungssatellitenstruktur	5
2.1.1. Franck-Condon-Aktivität	5
2.1.2. Herzberg-Teller-Aktivität	7
2.2. Spin-Bahn-Kopplung	8
2.3. Spin-Gitter-Relaxation	11
2.3.1. Direkter Prozess	12
2.3.2. Orbach-Prozess	14
2.3.3. Raman-Prozess	16
2.4. Energietransfer	18
3. Pt(dphpy)(CO)	23
3.1. Darstellung und Kristallstruktur von Pt(dphpy)(CO)	23
3.1.1. Darstellung von Pt(dphpy)(CO)	23
3.1.2. Kristallstruktur von Pt(dphpy)(CO)	25
3.2. Vorbemerkungen zu Pt(dphpy)(CO)	28
3.2.1. Der freie Diphenylpyridinligand	28
3.2.2. Pt(dphpy)(CO) in THF	29
3.2.3. Shpol'skii-Matrix-Spektroskopie	33
3.3. Hochaufgelöste Tieftemperaturspektroskopie an Pt(dphpy)(CO) in einer n-Oktan Shpol'skii-Matrix	35
3.3.1. Zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO)	35
3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Emission	38
3.3.3. Triplett-Anregungsspektrum	41
3.3.4. Singulett-Anregungsspektrum	46
3.3.5. Messungen unter Magnetfeld	49
3.3.6. Zeitaufgelöste Emissionsspektren	55
3.3.7. Abklingverhalten der Emission	60
3.3.8. Emissionsabklingverhalten unter Magnetfeld	68
3.4. Pt(dphpy)(CO)-Einkristall	73

4. Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O	80
4.1. Darstellung und Kristallstruktur von Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	80
4.1.1. Darstellung von Y _{1-x} Tb _x [Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	80
4.1.2. Kristallstruktur von Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	81
4.2. Vorbemerkungen zu Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	83
4.2.1. Energieniveauschema der Dicyanoaurat(I)-schichten	83
4.2.2. Energieniveauschema von Tb ³⁺	86
4.2.3. Ausgangspunkt der Untersuchungen an Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	87
4.3. Die Donatorzustände in Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	90
4.4. Untersuchungen an Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	94
4.4.1. Zeitaufgelöste Emissionsmessungen an Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	94
4.4.2. Lebensdaueremissionen an Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	97
4.4.3. Temperaturabhängigkeit der Emission von Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	101
4.4.4. Kurzzeitspektren von Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	106
4.4.5. Abhängigkeit der Emission von Y[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O von der Anregungswellenlänge	109
4.5. Die Akzeptorzustände in Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	111
4.5.1. Auswahlregeln der elektronischen Übergänge von Tb ³⁺ in D _{3h} - Symmetrie	112
4.5.2. Elektronische f-f-Übergänge in Tb ³⁺	113
4.6. Untersuchungen an Y _{1-x} Tb _x [Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O-Mischkristallen	118
4.7. Temperaturabhängigkeit des Energietransfers in Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	128
4.8. Magnetfeldabhängigkeit des Energietransfers in Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	133
4.9. Druckabhängigkeit des Energietransfers in Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	136
5. Zusammenfassung	142
6. Anhang	147
6.1. Apparatives	147
6.1.1. Messapparaturen	147
6.1.2. Anregungslichtquellen	151
6.1.3. Kryostaten	152
6.1.4. Monochromatoren	155
6.1.5. Photomultiplier	155
6.1.6. Fluoreszenzspektrometer	155

6.2. Kristallstrukturdaten von Pt(dphpy)(CO)	157
6.2.1. Raumtemperaturdaten	157
6.2.2. Tieftemperaturdaten	165
6.3. Kristallstrukturdaten von Tb[Au(CN) ₂] ₃ · 3 H ₂ O	173
7. Literaturverzeichnis	176

1. Einleitung

Seit weit mehr als 100 Jahren beschäftigen sich Naturwissenschaftler aus verschiedensten Forschungsgebieten mit Übergangsmetallkomplexen, was für sich schon die große Bedeutung und das immer noch nicht ausgeschöpfte Potential dieser Klasse von Verbindungen zeigt [1-3]. Dabei wurde und wird die intensive Untersuchung der Photochemie und Photophysik motiviert durch das enorme Anwendungspotential dieser Klasse von Koordinationsverbindungen. Als Beispiele hierfür seien die Anwendung als Photokatalysatoren in der präparativen Chemie [4,5], der vermehrte Einsatz in der Photovoltaik [6,7], die Entwicklung hochempfindlicher Chemo- und Biosensoren [8,9], die Verwendung als Lasermaterialien [10], Forschungen zum Einsatz als Informationsspeicher [11,12] und die Entwicklung metallorganischer Leuchtdioden [13-19] genannt. Dieses Anwendungspotential ergibt sich aus den großen Variationsmöglichkeiten von Zentralatom sowie Liganden, welche es wiederum erlauben, „maßgeschneiderte“ Materialien für den jeweils speziellen Verwendungszweck herzustellen.

Die Voraussetzung für eine zielgerichtete Entwicklung ist jedoch ein vertieftes Verständnis der photophysikalischen und photochemischen Prozesse, welche durch die elektronische Struktur der einzelnen Komplexe als auch ihrer Festkörpereigenschaften bestimmt werden. Die technisch wichtigen Charakteristika wie energetische Lagen der Absorptionen/Emissionen, Absorptionskoeffizienten, Lebensdauern, Photoredoxverhalten oder Energietransfereigenschaften werden dabei vor allem durch den Grundzustand bzw. die untersten elektronisch angeregten Zustände der entsprechenden Verbindungen bestimmt. Dem entsprechend ist sowohl die detaillierte Untersuchung dieser Zustände als auch die Möglichkeit, diese durch chemische Veränderungen oder äußere physikalische Parameter zu beeinflussen, zentraler Bestandteil der weltweiten Forschungstätigkeit.

Ziel dieser Arbeit ist es, sowohl die Eigenschaften von einzelnen, quasi-isolierten Molekülen in einer inerten Matrix als auch von Festkörpern, welche aus molekularen chromophoren Einheiten aufgebaut sind, zu untersuchen. Dazu werden sowohl zeitaufgelöste als auch zeitintegrierte spektroskopische Methoden angewendet. Im Folgenden sollen die zentralen Fragestellungen der einzelnen Kapitel kurz dargelegt werden:

- **Pt(dphpy)(CO)**

Quadratisch-planare Platin(II)polypyridinkomplexe stellen eine wichtige Klasse von Luminophoren dar [20-23]. Insbesondere Platin(II)-Terpyridinderivate waren wegen ihrer spektroskopischen und biologischen Eigenschaften, wie der Interaktion mit Biomolekülen, z.B. mit DNA oder Proteinen [24,25], von großem Interesse. In den letzten Jahren erregten auch die entsprechenden cyclometallierten Verbindungen wegen ihrer photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit der Forscher [26-29]. Dabei zeigte sich, dass C,C-trans-bis-cyclometallierte Komplexe nur über einen dreizähnigen (C[^]N[^]C)¹ Liganden synthetisiert werden können. Quadratisch-planare, cyclometallierte Platin(II)-komplexe der Art Pt(C[^]N[^]C)(L) wurden zuerst von der Gruppe um von Zelewsky dargestellt [26,30]. Seitdem konnte eine große Anzahl solcher Verbindungen hergestellt und spektroskopisch untersucht werden. Allerdings war es bisher nicht möglich, hochaufgelöste Emissions- oder Anregungsspektren dieser Verbindungen zu erhalten. Diese jedoch sind zur genauen Charakterisierung der elektronischen Zustände und damit der spektroskopischen Eigenschaften von Nöten. Der in dieser Arbeit untersuchte Pt(dphpy)(CO)-Komplex kann somit als Fallbeispiel für Verbindungen des Typs Pt(C[^]N[^]C)(L) dienen. Der Komplex wird dabei im Rahmen dieser Arbeit sowohl als Einkristall, als auch in einer n-Oktan-Shpol'skii-Matrix untersucht.

Zu Beginn des Abschnitts über Pt(dphpy)(CO) werden kurz die spektroskopischen Eigenschaften des freien Diphenylpyridinliganden vorgestellt. Anschließend werden die breiten Emissions- und Absorptionsspektren des freien Liganden mit denen des Komplexes in THF verglichen. Eine Hauptvoraussetzung für die detaillierte Charakterisierung der elektronischen Zustände ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Registrierung von hochaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren. Eine Möglichkeit, diese Hochauflösung zu erreichen, besteht in der Anwendung der Shpol'skii-Matrix-Isolationstechnik bei der n-Alkane als Matrizen verwendet werden und die ebenfalls kurz vorgestellt wird. Diese Methode hat sich sowohl für aromatische [31-33] als auch für cyclometallierte Platin- und Palladiumkomplexe [34-38] erfolgreich etabliert. In den folgenden Kapiteln werden die hochaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der

¹ Die Bezeichnung (C[^]N[^]C) steht für einen dreizähnigen Liganden, bei welchem zwei Bindungen über Kohlenstoffatome erfolgen, eine von einem Stickstoffatom eingegangen wird und dessen Bindungsabfolge C zu N zu C ist.

temperaturabhängigen Messungen, der Messungen unter Magnetfeld, der Bestimmung der Lebensdauern in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld und der zeitaufgelösten Emissionsmessungen ist eine genaue Charakterisierung der untersten angeregten Zustände möglich.

Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Einkristallen der Verbindung vorgestellt. In reinen Pt(dppp)(CO)-Einkristallen ordnen sich die nahezu planaren Moleküle in einer kettenförmigen Struktur mit parallel angeordneten Chromophoren und relativ kurzen Pt-Pt-Abständen an. Diese Anordnung führt zur Ausbildung von elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Pt-Zentralatomen, was wiederum großen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften hat. So findet man für die Einkristalle selbst bei tiefer Temperatur nur breite Emissionsbanden, die bezüglich der Kettenrichtung unterschiedliche Polarisierungen aufweisen und gegenüber der Emission der Einzelmoleküle deutlich rotverschoben sind. Ein Erklärungsmodell für dieses Verhalten soll mit Hilfe von Analogieschlüssen zu den Tetracyanoplatinaten dargelegt werden. Die für das Verständnis der Festkörperspektren wichtige Kristallstruktur von Pt(dppp)(CO) wird in einem gesonderten Kapitel vorab besprochen.

• **Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O**

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Dicyanoauraten(I). Einwertige Goldverbindungen zeigen ein großes Anwendungspotential. So spielt etwa die bakteriostatische Wirkung von [Au(CN)₂]⁻-Ionen eine wichtige Rolle in der medizinischen Chemie [39,40]. Die weiteren Anwendungsgebiete umfassen die Bereiche optische Sensoren [41], Biosensoren [42] bis hin zu Photokatalysatoren [43]. Die in dieser Arbeit untersuchten Dicyanoaurate(I) mit Y³⁺ bzw. Tb³⁺ als Gegenionen waren ebenfalls schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen [44-46]. Die Verbindungen kristallisieren in einer Schichtstruktur, in welcher die linearen [Au(CN)₂]⁻-Komplexe geringe Au-Au-Abstände innerhalb der Schichten (~ 3,6 Å) und große Abstände zwischen den Schichten aufweisen (~ 9 Å). Diese Anordnung führt zur Ausbildung von starken Wechselwirkungen innerhalb der Dicyanoaurat(I)-Schichten, was wiederum zur Ausbildung delokalisierten Exzitonenbänder führt. Für Ln[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O (Ln³⁺ = Tb³⁺, Eu³⁺) konnte gezeigt werden, dass unter geeigneten Bedingungen ein sehr effizienter Energietransfer von den Dicyanoaurat(I)-Schichten zu den Ln³⁺-Ionen einsetzen kann [44,47-49]. Ferner ist es möglich, die Effi-

zienz des Energietransfers über Temperatur, Magnetfeld oder äußeren Druck zu beeinflussen. Solche Energietransferphänomene sind seit längerem bekannt und von technologischer [50] wie biologischer [51,52] Bedeutung. Allerdings sind noch viele Teilaspekte der Dicyanoaurat(I)-Eigenschaften, sowie des Energietransfers zu Ln^{3+} nicht geklärt. So fehlt eine genauere Charakterisierung der Donatorzustände, die Reichweite und der Mechanismus des Energietransfers sind unklar, und auch eine gruppentheoretische Zuordnung der Tb^{3+} -Linien fehlt bislang. In dieser Arbeit wird versucht, einige dieser offenen Fragen zu klären.

Da man in der Literatur für die Kristallstrukturen von $\text{Ln}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ unterschiedliche Angaben findet [45,53], ist der Ausgangspunkt der Untersuchungen die Synthese sowie die Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen.

Zur Charakterisierung der emittierenden Dicyanoaurat(I)-Zustände soll auch $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ untersucht werden. Dieses ist isostrukturell mit dem Terbiumanalogon. Da Y^{3+} allerdings keine Akzeptorzustände im Bereich der Dicyanoaurat (I)-Emission besitzt, ist es möglich das Verhalten der Emission ohne Energietransfer genauer zu charakterisieren. Um weitere Informationen über den Energietransfermechanismus erhalten zu können sollen noch zeitaufgelöste Emissionsmessungen an einer Serie von $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 0,001, 0,01, 0,1$) vorgestellt werden.

Schließlich sollen auch die Tb^{3+} -Linien einer genaueren Untersuchung unterzogen werden, wodurch eine gruppentheoretische Zuordnung einiger dieser Linien vorgenommen werden kann und außerdem einige Aussagen über die spektroskopisch relevante Symmetrie getroffen werden können.

Die Steuerbarkeit des Energietransfers durch äußere Parameter wie Temperatur, Druck oder das Anlegen eines Magnetfeldes soll ebenfalls untersucht werden.

2. Theoretische Einführung

2.1. Schwingungssatellitenstruktur

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die untersuchten Verbindungen anhand von Emissions- und Anregungsspektren zu charakterisieren. Diese weisen neben den rein elektronischen Übergängen noch eine Vielzahl von Schwingungssatelliten auf. Dabei können mit dipol-erlaubten Übergängen Franck-Condon-Satelliten auftreten, während dipol-verbotene bzw. spin-verbotene Übergänge nur Herzberg-Teller-Satelliten zeigen. Die Unterschiede dieser Mechanismen sollen kurz vorgestellt werden.

2.1.1. Franck-Condon-Aktivität

Die Vibrationsintensitäten in den Spektren dipol-erlaubter Übergänge lassen sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [54,55] beschreiben. Danach können in ungestörten Systemen die Kern- und Elektronenbewegungen gemäß der crude-adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung [56,57] separiert werden. Die Gesamtwellenfunktion eines Zustandes Ψ_a kann in dieser Näherung als Produktansatz ausgedrückt werden:

$$\Psi_a = \varphi_a \cdot \chi_a \quad (2-1)$$

φ_a : elektronische Wellenfunktion; χ_a : Schwingungswellenfunktion

Damit kann das Übergangsdipolmoment von einem angeregten Zustand Ψ_a in den Grundzustand Ψ_0 in ein elektronisches Matrixelement und ein Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen zerlegt werden.

$$\langle \Psi_a | \mu | \Psi_0 \rangle = \langle \varphi_a | \mu | \varphi_0 \rangle \cdot \langle \chi_a | \chi_0 \rangle \quad (2-2)$$

μ : Dipoloperator

Die Wahrscheinlichkeit W für einen Übergang und damit die Intensität I_a ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmoments.

$$I_a = |\langle \Psi_a | \mu | \Psi_0 \rangle|^2 = |\langle \varphi_a | \mu | \varphi_0 \rangle|^2 \cdot |\langle \chi_a | \chi_0 \rangle|^2 \quad (2-3)$$

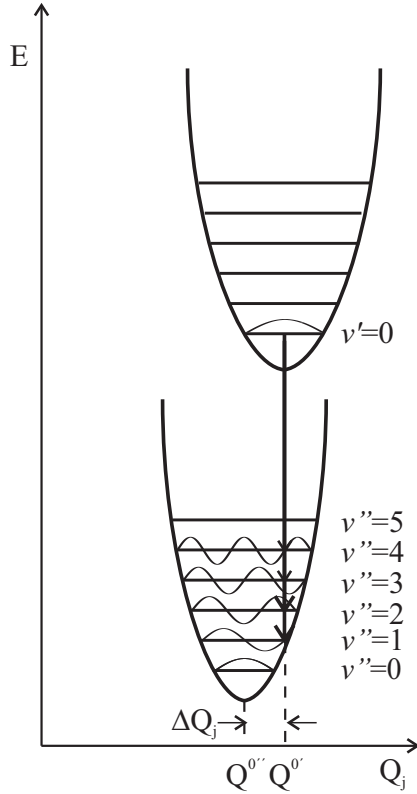


Abb. 2-1: Harmonisch genähertes Potentialkurvenschema zweier elektronischer Zustände in Abhängigkeit von der Normalkoordinate Q_j .

Der erste Teil der rechten Seite von Gl. 2-3 stellt die Übergangswahrscheinlichkeit für den rein elektronischen Anteil und damit ein Maß für die Erlaubtheit des Übergangs dar. Der zweite Term repräsentiert die Betragsquadrate der Überlappungsintegrale der Schwingungswellenfunktionen. Diese werden Franck-Condon-Faktoren genannt und bestimmen die Intensitäten der Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen zweier elektronischer Zustände relativ zur Intensität des elektronischen Ursprungs. Sie sind von der Verschiebung ΔQ_j der Potentialflächen abhängig. Je stärker die Verschiebung zwischen den Potentialflächen, desto ausgeprägter ist die Intensität der Progressionen relativ zum elektronischen Ursprung. Damit ein Franck-Condon-Übergang stattfindet, muss das rein elektronische Übergangsmoment ungleich Null sein. Bei gruppentheoretischer Betrachtung ist eine notwen-

dige Bedingung, dass das Produkt der Darstellungen der beteiligten Zustandsfunktionen und des elektronischen Dipoloperators $\Gamma(r)$ die totalsymmetrische Darstellung Γ_{tot} der Punktgruppe des betrachteten Systems enthält [58]:

$$\Gamma_{tot} \subset \Gamma(\Psi_0^0) \otimes \Gamma(r) \otimes \Gamma(\Psi_a^0) \quad (2-4)$$

Damit sind totalsymmetrische Vibrationsmoden für $\Delta v = \text{beliebig}$ erlaubt und nicht-totalsymmetrische Schwingungen für $\Delta v = 0, 2, 4, \dots$ erlaubt.

Die Intensitätsverteilung der Franck-Condon-Schwingungen kann mit Hilfe des Huang-Rhys-Faktors S beschrieben werden. In der Tieftemperaturnäherung ist nur der Schwingungsgrundzustand besetzt, und man erhält unter Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der Übergangsintensität eine Poisson-Verteilung für die Intensität [59,60]:

$$I_n \propto \frac{S^n}{n!} \exp(-S) \quad (2-5)$$

Die Quantenzahl n bezeichnet das n -te Glied einer Schwingungsprogression. Die Konstante S stellt den Huang-Rhys-Faktor dar. Sie ist ein Maß für die Verschiebung der Gleichgewichtsabstände der Normalkoordinaten im Grund- und angeregten Zustand. Dabei gelten z.B. Werte um 0,1 als sehr klein, Werte mit $S > 1$ sind als relativ groß einzuordnen. Experimentell kann S aus dem Intensitätsverhältnis benachbarter Glieder einer Franck-Condon-Progression bestimmt werden:

$$\frac{I_n}{I_{n-1}} = \frac{S}{n} \quad (2-6)$$

Siehe dazu auch [21,S.131].

2.1.2. Herzberg-Teller-Aktivität

Auch bei Übergängen, die aus Symmetriegründen einem elektronischen Dipol-Übergangsverbot unterliegen, kann es zum Auftreten von Schwingungssatelliten kommen. Diese resultieren aus einer vibronischen Kopplung der Elektronen- und Kernbewegungen. Der entsprechende Kopplungsmechanismus wurde von Herzberg und Teller formuliert [61]. Voraussetzung dafür ist das Zumischen eines höherliegenden Zustandes Ψ_b zum angeregten Zustand Ψ_a durch Schwingungen geeigneter Symmetrie mit der Normalordinate Q_j . Für tiefe Temperaturen gilt für den Mischungskoeffizienten K_j , der die Zustände Ψ_a und Ψ_b mischt in Abhängigkeit von Q_j [21,S.129,62-64]:

$$K_j = \frac{Q_j \left\langle \Psi_a^0 \left| \left(\partial \hat{H} / \partial Q_j \right)_{Q_j^0} \right| \Psi_b^0 \right\rangle}{E_b^0 - E_a^0} \quad (2-7)$$

E_b^0, E_a^0 : Energien der entsprechenden Zustände

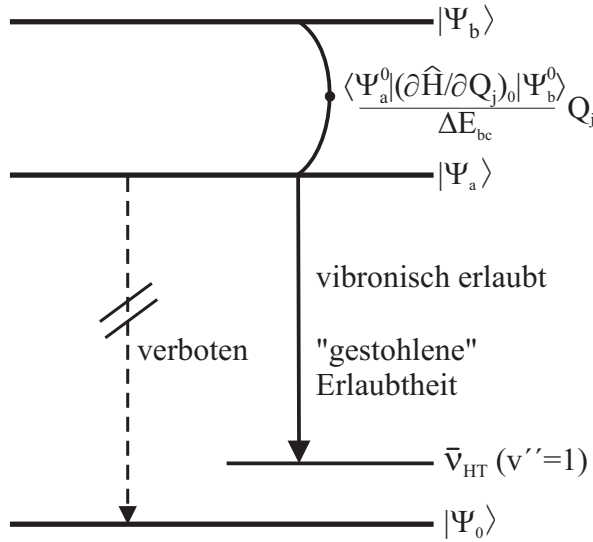
Damit eine Zumischung erfolgt, muss das Integral im Zähler ungleich Null sein. Daraus ergibt sich, dass das gruppentheoretische Produkt der irreduziblen Darstellungen der be-

teiligten Zustände und der Darstellung des Störoperators die totalsymmetrische Darstellung Γ_{tot} der Punktgruppe des betrachteten Systems enthalten muss [58]:

$$\Gamma_{tot} \subset \Gamma(\Psi_a^0) \otimes \Gamma(Q_j) \otimes \Gamma(\Psi_b^0) \quad (2-8)$$

Für den Übergang in den Grundzustand muss in das gruppentheoretische Produkt die Darstellung des Dipoloperators mit aufgenommen werden:

$$\Gamma_{tot} \subset \Gamma(\Psi_a^0) \otimes \Gamma(Q_j) \otimes \Gamma(\bar{\mu}) \otimes \Gamma(\Psi_0^0) \quad (2-9)$$



Damit erhält man einen vibronisch erlaubten Übergang. Der 0-0-Übergang bleibt weiterhin verboten, und die gesamte Intensität liegt in den Schwingungssatelliten. An die Herzberg-Teller-Kopplung können nunmehr totalsymmetrische Franck-Condon-Moden ankoppeln. Der durch die Herzberg-Teller-Kopplung verursachte 0-1-Übergang wird dann in der Literatur oft als „false origin“ bezeichnet.

Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Herzberg-Teller-Kopplung.

2.2. Spin-Bahn-Kopplung

Der in dieser Arbeit untersuchte metallorganische Platinkomplex weist im Vergleich zu rein organischen Molekülen eine relativ große Nullfeld-Aufspaltung des untersten Triplett-Zustandes auf. Zur Erklärung dieser Beobachtung muss der relativistische Spin-Bahn-Kopplungsoperator \hat{H}_{so} eingeführt werden.

Triplettzustände zeigen auch ohne äußeres Magnetfeld eine energetische Aufspaltung, die sogenannte Nullfeld-Aufspaltung oder *zfs* (zero-field-splitting). Diese wird durch Spin-Spin-Kopplung sowie durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen [65]. Die Größe der Aufspaltung hängt sowohl von den magnetischen Wechselwirkungen im Molekül als auch von Umgebungseinflüssen ab. Für den Fall, dass keine schweren Atome im Molekül vorhanden sind, kann die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden, und die Aufspaltung wird durch die Spin-Spin-Kopplung hervorgerufen. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Elektronenspins wird allgemein mit dem Spin-Hamilton-Operator im Nullfeld \hat{H}_{ss} folgendermaßen beschrieben [65-67]:

$$\hat{H}_{ss} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (2-10)$$

mit $\vec{m} = g\mu_B \vec{s}$:

$$\hat{H}_{ss} = \frac{\mu_0}{4\pi} (g\mu_B)^2 \left[\frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{s}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{s}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (2-11)$$

wobei g den Elektronen- g -Faktor, μ_0 die Permeabilität im Vakuum, μ_B das Bohr'sche Magneton, \vec{m} das magnetische Moment, \vec{s} den Spindrehimpulsoperator der Elektronen und \vec{r}_{12} den Vektor zwischen den Elektronen bezeichnet.

Für aromatische Moleküle findet man typischerweise *zfs*-Werte durch Spin-Spin-Kopplung in der Größenordnung von $zfs \leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

In Übergangsmetallkomplexen, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Pt(dphpy)(CO) , liefert die Spin-Bahn-Kopplung den Hauptbeitrag zur Nullfeldaufspaltung. Dabei werden Bahn- und Eigendrehimpuls der Elektronen miteinander gekoppelt, wodurch bei Gesamtdrehimpulserhaltung eine Spinumkehr bei gleichzeitiger Bahndrehimpulsänderung möglich wird [65,68]. Der im Operator auftretende Kopplungsfaktor ξ_K hängt in vierter Potenz von der Ordnungszahl des Kerns ab, weshalb die Störung, wie oben erwähnt, für organische Moleküle vernachlässigbar gering ist [69]. Anders für Schweratome wie Pt, Au oder Tb, welche in den untersuchten Verbindungen eine relevante Spin-Bahn-

Kopplung induzieren. Dafür lässt sich der Operator unter der Annahme, dass das Zentralion K separat zum Operator beiträgt und dass eine sphärische Ladungsverteilung vorliegt, wie folgt beschreiben [62]:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_e \hat{H}_{SO} = \sum_e \sum_K \xi_K(r_{eK}) \cdot s_e \cdot l_{eK} \quad (2-12)$$

e : Elektron, K : Kern, $\xi_K(r_{eK})$: Spin-Bahn-Kopplungskonstante, s_e : Spinoperator, l_{eK} : Bahndrehimpulsoperator

Da der Operator im Allgemeinen als totalsymmetrisch angenommen wird, können nur Zustände gleicher Symmetrie gekoppelt werden [70,71]:

$$\Gamma_{tot} \subset \Gamma(\Psi) \otimes \Gamma(\hat{H}_{SO}) \otimes \Gamma(T_i) \quad (2-13)$$

Ψ : koppelnder Zustand, T_i : Triplet-Folgeterm, Γ : gruppentheoretische Darstellung, Γ_{tot} : totalsymmetrische Darstellung

Da die Triplet-Folgeterme verschiedene gruppentheoretische Darstellungen besitzen, erfolgt auch eine unterschiedliche Zumischung höherer Zustände. Daraus lassen sich unterschiedliche Eigenschaften der Folgeterme eines Triplet-Zustands, wie etwa die radiative Desaktivierungsrate, die energetische Lage, Übergangsverbote etc. zumindest im Prinzip erklären. Der energetische Einfluss auf die Unterniveaus T_i wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben [58,65,72]:

$$\Delta E_i = \sum_j \frac{\langle T_i | \hat{H}_{SO} | \Psi_j \rangle}{E(T) - E(\Psi_j)} \quad (2-14)$$

$E(T)$: energetische Lage des Triplets vor Spin-Bahn-Kopplung, ΔE_i : energetische Verschiebung des Unterniveaus von T_i

2.3. Spin-Gitter-Relaxation

Unter Spin-Gitter-Relaxation versteht man Prozesse zwischen zwei elektronischen Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ eines Moleküls, die durch Phononen induziert werden. Die theoretische Beschreibung erfolgt bei Waller [73], de Kronig [74], VanVleck [75] und Orbach [76,77] durch die zeitabhängige Störungstheorie. Für die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit k_{slr} erhält man ein Produkt aus den beiden Anteilen w_p und w_M :

$$k_{slr} = w_p \cdot w_M \quad (2-15)$$

Der Term w_p charakterisiert dabei den Prozess der Relaxation. Er beschreibt die Temperaturabhängigkeit und enthält die Energie der Phononen, die durch Absorption, Emission oder Streuung zum Umklappen eines Spins beitragen.

Der zweite Anteil w_M ist verantwortlich für den Mechanismus der Relaxation. Er enthält das Matrixelement der Wechselwirkung, die den Spin-Umklapp bewirkt.

Als Voraussetzung für die Beschreibung der Spin-Gitter-Relaxation in dieser Form muss gelten, dass sowohl der Störoperator als auch die Wellenfunktionen der ungestörten Zustände in Produkte aus Bahn-, Spin- und Phononenanteil separierbar sind. In die Herleitung der Raten der Spin-Gitter-Relaxation gehen folgende Annahmen bzw. Näherungen mit ein:

- Phononensystem und Heliumbad befinden sich im thermischen Gleichgewicht.
- Die mittlere Phononen-Ausbreitungsgeschwindigkeit v im Kristall ist isotrop.
- Die Zustandsdichte der Phononen lässt sich durch den Debye'schen Ansatz beschreiben [78]:

$$\rho(\omega) = \frac{3M_K \omega^2}{2\pi^2 \rho v^3} \quad (2-16)$$

$\rho(\omega)$ steht für die Anzahl der Phononen mit der Energie $\hbar\omega$ in einem Kristall mit dem mit dem Volumen V_K , M_K gibt die Masse und $\rho = M_K/V_K$ die Massendichte des Kristalls an.

- Der Störoperator V , welcher den Spin-Umklapp induziert, lässt sich nach Potenzen einer Gitterdeformation ε entwickeln [79,80]:

$$V = V_1 \cdot \varepsilon + V_2 \cdot \varepsilon^2 + \dots \quad (2-17)$$

Bei Berechnung von Ein-Phonon-Übergängen wird die Entwicklung nach dem linearen Term in ε abgebrochen. Die Operatoren $V_1, V_2 \dots$ verknüpfen ausschließlich reine Spinzustände und hängen deshalb nur vom Mechanismus der Spin-Gitter-Relaxation ab, wohingegen der Operator ε nur auf das Phononensystem wirkt.

- Die an den Übergängen beteiligten Zustände $|a\rangle, |b\rangle$ und $|c\rangle$ besitzen die Energien E_a, E_b und E_c mit den Energieabständen $\Delta E_{ba}, \Delta E_{ca}, \Delta E_{cb}$.
- Die Spin-Gitter-Relaxation ist deutlich schneller als die Desaktivierung der beteiligten Zustände in den elektronischen Grundzustand.

Unter diesen Voraussetzungen kann man drei verschiedene Prozesse unterscheiden, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.3.1. Direkter Prozess

Der direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation ist ein resonanter Ein-Phononenprozess und kann stattfinden, wenn der Energieunterschied ΔE_{ba} zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ innerhalb des Bereichs der Phononenenergie des Gitters liegt. Beim Spin-Umklapp wird dabei ein Phonon $\hbar\omega$ erzeugt (Emission) oder vernichtet (Absorption). Die Rate des direkten Prozesses k_{slr}^d ergibt sich aus der zeitabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung folgendermaßen [59,80-83]:

$$k_{slr}^d = \frac{3}{2\pi\hbar^4 \rho v^5} \cdot \Delta E_{ba}^3 \cdot \left| \langle b | V_1 | a \rangle \right|^2 \cdot \coth \left(\frac{\Delta E_{ba}}{2k_b T} \right) \quad (2-18)$$

v ist die mittlere Schallgeschwindigkeit und ρ die Massendichte des Kristalls. Das Matrixelement $\langle b|V_1|a\rangle$ beschreibt die Kopplung durch den Elektronenspin-Phonon-Wechselwirkungsoperator V_1 .

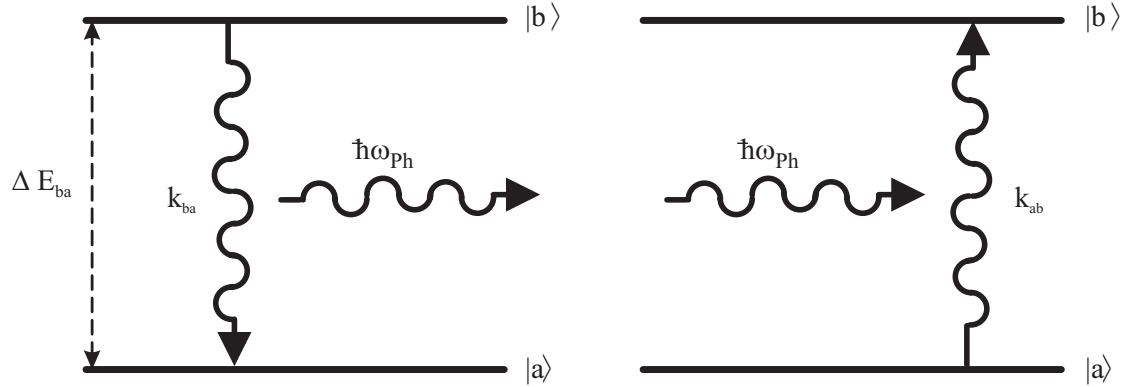


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des direkten Prozesses zwischen den Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ in Emission und Absorption. Das erzeugte bzw. vernichtete Phonon besitzt die Energie ΔE_{ba} , die dem energetischen Abstand der beiden beteiligten Zustände entspricht.

Die messbare Rate des direkten Prozesses setzt sich additiv aus den Raten k_{ab} (Absorption) und k_{ba} (Emission) zusammen:

$$k_{slr}^d = k_{ab} + k_{ba} \quad (2-19)$$

Analog der elektromagnetischen Strahlung können die durch Phononenbewegung induzierten Übergänge durch die Einstieffkoeffizienten für stimulierte (B) und spontane (A) Emission dargestellt werden [80]:

$$k_{ab} = B\rho_{ph}, \quad k_{ba} = A + B\rho_{ph} = B\rho_{ph}e^{\beta\Delta E_{ba}} \quad (2-20)$$

dabei stellt ρ_{ph} die Energiedichte der Phononen im Debyemodell dar. Daraus ergibt sich die kinetische Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{k_{ba}}{k_{ab}} = e^{\beta\Delta E_{ba}} \quad (2-21)$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Unter Einbeziehung von

$$B = \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v^2} |\langle a | V_1 | b \rangle|^2 \quad \text{und} \quad \rho_{Ph} = \frac{3 \Delta E_{ba}^3}{2 \pi^2 \hbar^2 v^3} \frac{1}{(e^{\beta \Delta E_{ij}} - 1)} \quad (2-22)$$

erhält man für die Raten k_{ab} und k_{ba} [80]:

$$k_{ba} = C \frac{|\langle a | V_1 | b \rangle|^2 \Delta E_{ba}^3 e^{\beta \Delta E_{ba}}}{e^{\beta \Delta E_{ba}} - 1}, \quad k_{ab} = C \frac{|\langle b | V_1 | a \rangle|^2 \Delta E_{ba}^3}{e^{\beta \Delta E_{ba}} - 1} \quad (2-23)$$

wobei gilt:

$$C = \frac{3}{2 \pi \hbar^4 \rho v^5} \quad (2-24)$$

Es ist noch anzumerken, dass bei dieser Betrachtung nur Phononen des Wirtskristalls, für die eine Zustandsdichte im Rahmen des Debye-Modells vorausgesetzt wird, die Spin-Gitter-Relaxation induzieren. Werden dagegen, wie in der vorliegenden Arbeit, Gastmoleküle mit anderer Masse und Elektron-Phonon-Kopplung als die Wirtsmolekülen in eine Matrix eingebaut, so können zusätzlich lokalisierte Phononen auftreten. Die Temperaturabhängigkeit des direkten Prozesses wird davon aber nicht beeinflusst [84].

2.3.2. Orbach-Prozess

Beim Orbach-Prozess handelt es sich im Gegensatz zum direkten Prozess um einen Zwei-Phononen-Prozess, bei dem ein Phonon absorbiert und ein weiteres emittiert wird. Die Relaxation zwischen den Zuständen $|b\rangle$ und $|a\rangle$ verläuft dabei über einen realen Zwischenzustand $|c\rangle$, der innerhalb des Phononen-Kontinuums (unterhalb der Debye-Grenze) liegen muss. In [44,86,87] wird für die Temperaturabhängigkeit der Rate des Orbach-

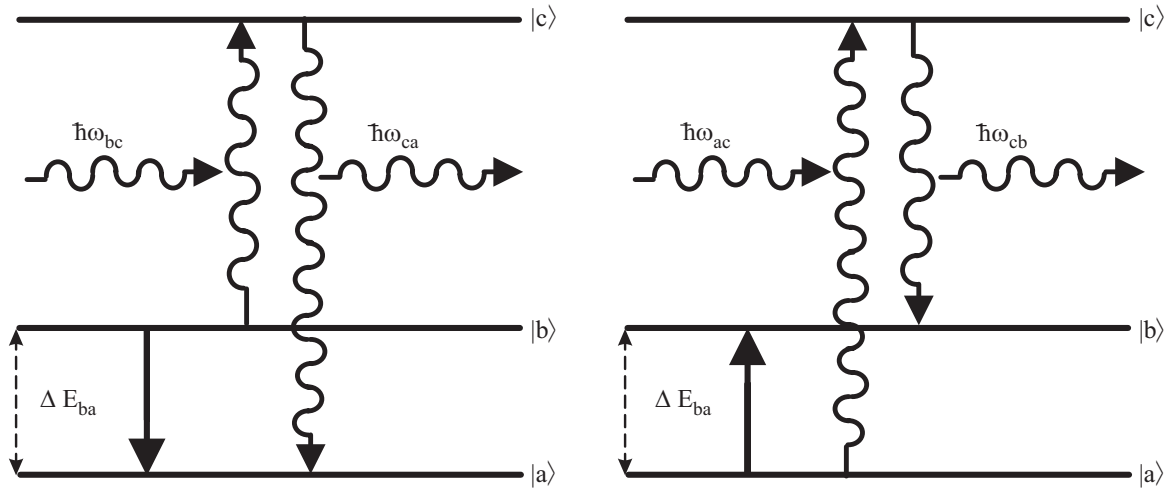


Abb. 2-4: Schematische Darstellung des Orbach-Prozesses zwischen den Zuständen $|b\rangle$ und $|a\rangle$ über den realen Zwischenzustand $|c\rangle$ in Emission und Absorption. Die gemessene Rate entspricht der Summe aus den Raten der hier abgebildeten Prozesse.

Prozesses folgender Ausdruck hergeleitet:

$$k_{slr}^{Orb.} = \frac{C_{cb}C_{ca}(e^{\beta\Delta E_{cb}} + e^{\beta\Delta E_{ca}})}{(e^{\beta\Delta E_{cb}} - 1)(e^{\beta\Delta E_{ca}} - 1)Y} - \frac{C_{cb}C_{ba}e^{\beta\Delta E_{ba}}}{(e^{\beta\Delta E_{cb}} - 1)(e^{\beta\Delta E_{ba}} - 1)Y} \quad (2-25)$$

mit den Abkürzungen:

$$C_{ij} = C|\langle i|V_1|j\rangle|^2 \Delta E_{ij}^3 \quad \text{und} \quad Y = \frac{C_{cb}e^{\beta\Delta E_{cb}}}{(e^{\beta\Delta E_{cb}} - 1)} + \frac{C_{ca}e^{\beta\Delta E_{ca}}}{(e^{\beta\Delta E_{ca}} - 1)} - \frac{C_{ba}e^{\beta\Delta E_{ba}}}{(e^{\beta\Delta E_{ba}} - 1)} \quad (2-26)$$

und $i, j = a, b, c$

Sind nun die Raten für k_{ab} und k_{ba} vernachlässigbar klein gegenüber den anderen auftretenden Raten, d.h. der direkte Prozess trägt nicht zur Relaxation bei, so kommt man zu:

$$k_{slr}^{Orb} = \frac{C_{cb}C_{ca}(e^{\Delta E_{cb}/k_B T} + e^{\Delta E_{ca}/k_B T})}{C_{ca}e^{\Delta E_{ca}/k_B T}(e^{\Delta E_{cb}/k_B T} - 1) + C_{cb}e^{\Delta E_{cb}/k_B T}(e^{\Delta E_{ca}/k_B T} - 1)} \quad (2-27)$$

mit den Abkürzungen

$$C_{ca} = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} \left| \langle c|V|a \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{ca})^3 \quad (2-28)$$

$$C_{cb} = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} \left| \langle c|V|b \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{cb})^3 \quad (2-29)$$

$$C_{ba} = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} \left| \langle b|V|a \rangle \right|^2 \cdot (\Delta E_{ba})^3 \quad (2-30)$$

Für den Fall, dass die Energiedifferenzen $\Delta E_{ca} \approx \Delta E_{cb} = \Delta E$ sind, erhält man den ursprünglichen Orbach-Ausdruck [81,82,88]:

$$k_{slr}^{Orb} \approx C \frac{2V_{cb}^2 V_{ca}^2}{(V_{ca}^2 + V_{cb}^2)} \cdot (\Delta E)^3 \cdot \frac{1}{e^{\Delta E/k_B T} - 1} \quad (2-31)$$

mit

$$V_{i,j} = \left| \langle i|V|j \rangle \right| \quad (i,j = a,b,c) \quad (2-32)$$

Der Ausdruck vereinfacht sich für $\exp(\Delta E/k_B T) \gg 1$ oder $\Delta E \gg k_B T$ weiter zu

$$k_{slr}^{Orb} \approx const \cdot (\Delta E)^3 \cdot e^{-\Delta E/k_B T} \quad (2-33)$$

2.3.3. Raman-Prozess

Der Raman-Prozess ist, wie der eben vorgestellte Orbach-Prozess, ein Zwei-Phononen-Prozess. Der Unterschied besteht darin, dass die Relaxation beim Raman-Prozess über ein virtuelles Zwischenniveau verläuft. Der Prozess wird auch als Phononenstreuung bezeichnet. Am Prozess können alle Phononen teilnehmen, deren Energiedifferenz $|\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2|$ dem energetischen Abstand der Zustände $|b\rangle$ und $|a\rangle$ entspricht. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zur Temperaturabhängigkeit. Diese können im We-

sentlichen auf zwei Prozesse zurückgeführt werden, welche sich in der energetischen Lage des Zwischenzustandes unterscheiden.

Liegt der virtuelle Zustand außerhalb der Debye-Grenze, so findet man eine T^7 -Abhängigkeit für Nicht-Kramers-Zustände bzw. eine T^9 -Abhängigkeit für Kramers-Dubletts [75]. Die Prozesse können unterteilt werden in einen Prozess 1. und 2. Ordnung [59]. Der Prozess 1. Ordnung geht auf die Störungstheorie 1. Ordnung zurück und verläuft ohne Zwischenzustand. Dabei werden, im Gegensatz zum direkten Prozess, zwei Phono-

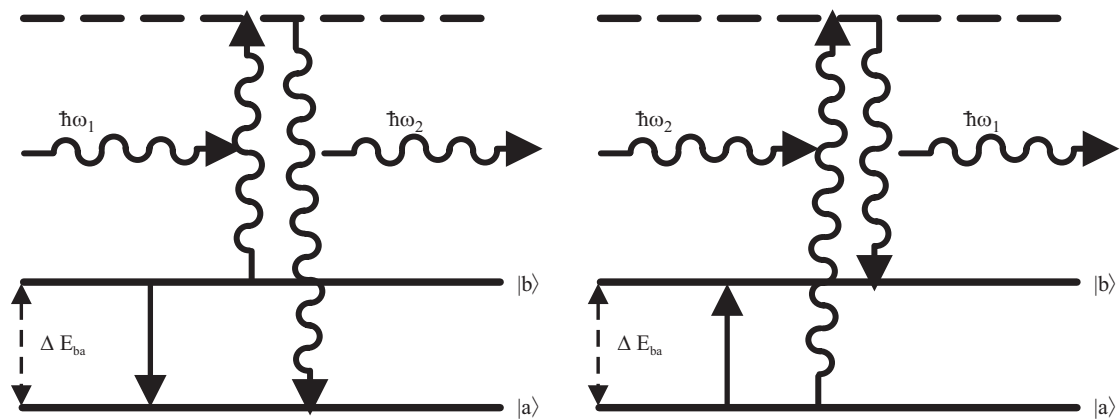


Abb. 2-5: Schematische Darstellung des Raman-Prozesses zwischen den Zuständen $|b\rangle$ und $|a\rangle$ über einen virtuellen Zwischenzustand in Emission und Absorption.

nen mit dem Spinsystem verknüpft. Der Raman-Prozess 2. Ordnung dagegen verläuft über einen virtuellen Zwischenzustand.

Die Entscheidung, ob ein Raman-Prozess 1. oder 2. Ordnung vorliegt, kann ohne genaue Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationsrate nicht getroffen werden, da beide Prozesse die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen und sich nur in der Größe des Matrixelements unterscheiden.

Eine T^5 -Abhängigkeit findet man für den Fall, dass der virtuelle Zustand energetisch nahe an den Zuständen liegt, zwischen welchen die Relaxation abläuft. Dabei muss sich für Kramers-Dubletts ein weiterer Kramers-Zustand innerhalb des Phononen-Kontinuums befinden [88]. Ein weiterer Prozess mit T^5 -Abhängigkeit, der auch bei Nicht-Kramers-Zuständen wirksam ist, wurde von Walker analog dem Orbach-Blume-Prozess formuliert [89]. Für die Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit wird angenommen, dass die Aufspaltungsenergie ΔE_{ba} der Zustände, zwischen denen die Relaxation stattfindet, klein ist gegenüber der Energie der beteiligten Phononen.

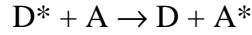
Lage des virtuellen Zwischen-Zustandes	Nicht-Kramers-Zustände	Kramers-Dubletts
außerhalb der Debye-Grenze	$k_{slr}^R \propto T^7$	$k_{slr}^R \propto T^9$
innerhalb Debye-Grenze	$k_{slr}^R \propto T^5$	$k_{slr}^R \propto T^5$

2.4. Energietransfer

Wird Energie zwischen Atomen oder Molekülen unterschiedlicher Art übertragen, so spricht man von Energietransfer. Dabei fällt ein angeregtes Elektron eines Donators in den Grundzustand, während ein Elektron eines Akzeptors energetisch angehoben wird. Beim Energietransfer unterscheidet man im Allgemeinen zwischen Reabsorption, Exziton-Bewegung, nicht-resonanter und resonanter Übertragung:

- Bei der Reabsorption wird vom Donator ein reelles Photon emittiert und vom Akzeptor wieder absorbiert (Trivial-Fall).
- Ein Exziton ist ein Eigenzustand eines periodischen Hamiltonoperators. Es bewegt sich schnell genug von einem Atom oder Molekül zum nächsten, so dass die Relaxation des Gitters in unmittelbarer Nähe des Exzitons die Gitterperiodizität nicht zerstört. Bei starker Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen kann das Exziton delokalisiert sein und sich als Welle (kohärent) ausbreiten.
- Nicht-resonanter Energietransfer beinhaltet die Erzeugung und/oder Vernichtung von Phononen.
- Resonanter Energietransfer läuft ohne Phononenbeteiligung. Die Energieübertragung kann als quantenmechanisch resonanter Prozess angesehen werden, der über den Austausch von virtuellen Photonen abläuft.

Im Folgenden soll der resonante Energietransfer näher betrachtet werden. Dieser wurde erstmals von Förster [90,91] formuliert und später von Dexter unter Einbeziehung der Austausch-Wechselwirkung [92] erweitert. Dabei wird gleichzeitig mit der Relaxation eines Moleküls D^* aus einem elektronisch höheren in einen elektronisch tieferen Zustand ein anderes Molekül aus einem tieferen in einen energetisch höheren Zustand angehoben:



Voraussetzung für einen resonanten Energietransfer ist, dass die Übergänge $D^* \rightarrow D$ und $A \rightarrow A^*$ bei gleicher Energie liegen (Resonanzbedingung) und durch eine Wechselwirkung gekoppelt sind. Diese kann eine elektrostatische Multipol-Multipol und/oder eine Austauschwechselwirkung sein. Nach der zeitabhängigen Störungsrechnung lässt sich gemäß „Fermi’s Goldener Regel“ [79] die Energietransferrate P_{DA} zwischen Donator und Akzeptor mit

$$P_{DA} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \cdot \left| \langle \psi_a | \hat{H}_{DA} | \psi_b \rangle \right|^2 \cdot \int_0^\infty f_D^e(\bar{\nu}) f_A^a(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2-34)$$

angeben, wobei die Wellenfunktion ψ_a den Ausgangszustand beschreibt, in welchem der Donator D im angeregten Zustand und der Akzeptor A im Grundzustand vorliegt. Die Wellenfunktion ψ_b dagegen steht für den Donator im Grundzustand und den Akzeptor im angeregten Zustand. Die Funktionen f_D^e und f_A^a stellen die normierten, spektralen Verteilungen der Donatoremission und Akzeptorabsorption dar. Das Integral beschreibt also, wie in Abb. 2-6 dargestellt, den spektralen Überlapp der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption und erfasst somit die Resonanzbedingung des Energietransfers. Verwendet man für ψ_a und ψ_b antisymmetrische Wellenfunktionen, so bedeutet dies eine Permutation der Elektronenkoordinaten des Donators und Akzeptors. Nimmt man vereinfacht an, dass Donator und Akzeptor nur jeweils ein aktives Elektron besitzen, so resultiert [92,93]:

$$\psi_a = [\psi_{D^*}(1)\psi_A(2) - \psi_{D^*}(2)\psi_A(1)] / \sqrt{2} \quad (2-35)$$

$$\psi_b = [\psi_D(1)\psi_{A^*}(2) - \psi_D(2)\psi_{A^*}(1)] / \sqrt{2} \quad (2-36)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2-35 und Gl. 2-36 in das Matrixelement $\langle \psi_a | \hat{H}_{DA} | \psi_b \rangle$ ergibt sich Gl. 2-37:

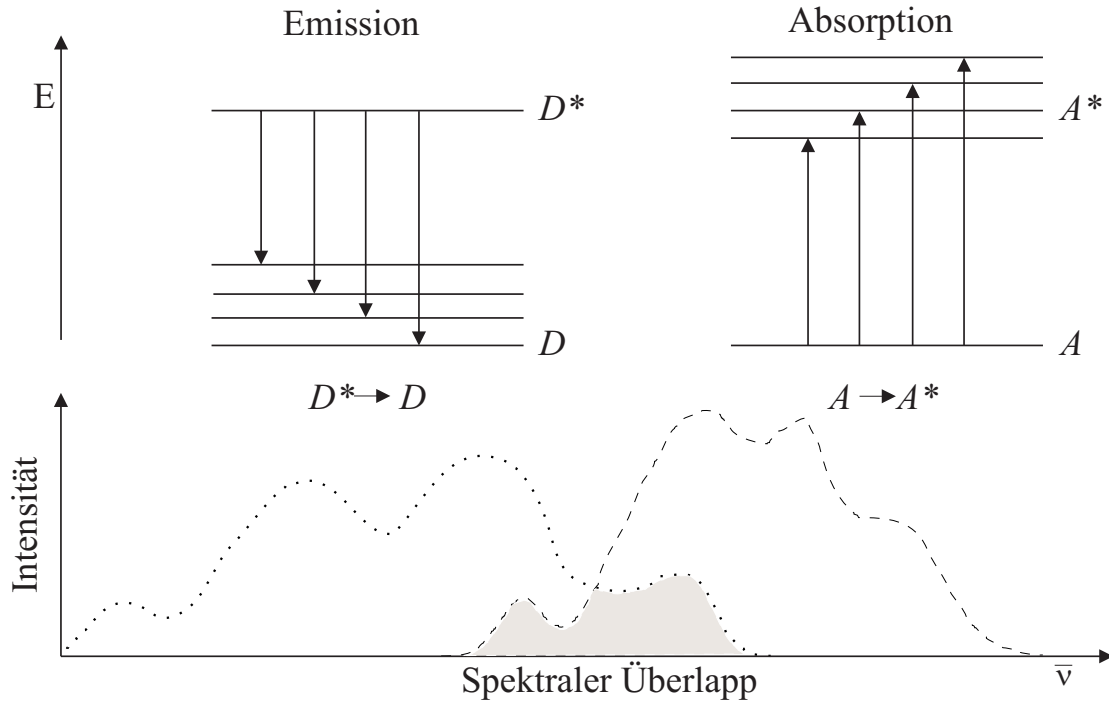


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Donatoremission, Akzeptorabsorption und spektralem Überlapp.

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \hat{H}_{DA} | \psi_b \rangle = & \left[\langle \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) | \hat{H}_{DA} | \psi_D(1) \psi_{A^*}(2) \rangle \right] \\ & - \left[\langle \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) | \hat{H}_{DA} | \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2-37)$$

Das erste Integral wird als Coulombterm bezeichnet und gibt die klassischen Wechselwirkungen der Ladungsverteilung wieder.

Das zweite Integral, das sogenannte Austauschintegral, erfasst zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Ladungswolken des Donators und des Akzeptors. Diese wirken nur über sehr kurze Distanzen ($\leq 10 \text{ \AA}$), da hierfür die Wellenfunktionen von Akzeptor und Donator überlappen müssen.

Der Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{DA} setzt sich aus der Summe aller Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Donators und denen des Akzeptors zusammen. Eine Taylor-Entwicklung von \hat{H}_{DA} nach dem Donator-Akzeptor-Abstand führt zur Multipoldarstellung [94]:

$$\hat{H}_{DA}^E = \hat{H}_{DA}^{DD} + \hat{H}_{DA}^{DQ} + \hat{H}_{DA}^{QD} + \hat{H}_{DA}^{QQ} + \dots \quad (2-38)$$

In Gl. 2-38 repräsentieren die Terme auf der rechten Seite die Dipol-Dipol- (\hat{H}_{DA}^{DD}), Dipol-Quadrupol- (\hat{H}_{DA}^{DQ})... Wechselwirkungen. Für die Rate des Energietransfers ergibt sich

$$P_{DA} = \frac{\alpha^{DD}}{R_{DA}^6} + \frac{\alpha^{DQ}}{R_{DA}^8} + \frac{\alpha^{QQ}}{R_{DA}^{10}} + \dots \quad (2-39)$$

wobei α^{DD} , α^{DQ} , α^{QQ} die Konstanten des Energietransfers aufgrund der Dipol-Dipol- (DD), Dipol-Quadrupol- (DQ) und Quadrupol-Quadrupol- (QQ)-Wechselwirkungen sind. Zusätzlich beinhaltet Gl. 2-39 die Abstandsabhängigkeit der einzelnen Terme, wobei die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional zu R_{DA}^{-6} abfällt, die langreichweitigste Wechselwirkung darstellt. Sind die am Energietransfer beteiligten elektronischen Übergänge dipol-erlaubt und befindet sich der Akzeptor in der sogenannten „Förster“-Zone [95] ($\geq 10 - 100 \text{ \AA}$) um den Donator, so wird der Dipol-Dipol-Term dominant und man spricht vom Förster-Mechanismus. Die Transferwahrscheinlichkeit lässt sich dann durch folgenden Ausdruck angeben [95,96]:

$$P_{DA}(DD) \approx 3 \cdot 10^{12} \frac{F_A}{R_{DA}^6 \cdot \tau_D} \cdot \frac{1}{E^4} \int_0^\infty f_D^e(\bar{\nu}) f_A^a(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2-40)$$

Dabei ist F_A die Oszillatorstärke der Akzeptorabsorption, τ_D die intrinsische (strahlende + nicht-strahlende) Lebensdauer des Donators (ohne Energietransfer), und E stellt die mittlere Energie im Bereich des spektralen Überlapps dar. Die Rate des Energietransfers ist demnach proportional zu den Oszillatorstärken des Donator- bzw. Akzeptorüberganges. Außerdem gilt, dass für eine Coulomb-Wechselwirkung der Spin in beiden Komponenten erhalten bleiben muss.

Überlappen die Ladungswolken von Donator und Akzeptor, so besteht die Möglichkeit der Austausch-Wechselwirkung. Diese ist ein rein quantenmechanisches Phänomen und hängt nicht von der Oszillatorstärke der beteiligten Übergänge ab. Für die Energietransferrate nach dem Austauschmechanismus leitet Dexter folgenden Ausdruck ab [92]:

$$P_{DA}(EX) = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot Z^2 \int_0^\infty f_D^e(\bar{V}) f_A^a(\bar{V}) d\bar{V} \quad (2-41)$$

$$Z^2 = K^2 \exp\left(\frac{-2R_{DA}}{L}\right) \quad (2-42)$$

Z repräsentiert das Austauschintegral und beinhaltet die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Überlapps der Wellenfunktionen von $P_{DA}(EX)$. L wird als effektiver mittlerer Bohrscher Radius bezeichnet und K ist eine Konstante. Der Austauschmechanismus unterliegt der Wigner-Wittmer-Erhaltungs-Regel [97]. Diese besagt, dass die Gesamtspinquantenzahl S von Anfangs- und Endzustand gleich sein muss. So ist etwa ein Triplett-Triplett-Energietransfer $^3D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^3A^*$ erlaubt.

Ein Vergleich von Austauschmechanismus mit dem Försterprozess ergibt Folgendes:

- Beide Mechanismen setzen einen spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption voraus.
- Damit der Energietransfer dominant wird, muss bei beiden Mechanismen gelten: $P_{DA} \cdot \tau_D \gg 1$ (τ_D : intrinsische Lebensdauer des Zustands ohne Energietransfer), da der Donator sonst desaktiviert, bevor Energietransfer einsetzen kann.
- Der Förster-Mechanismus ist im Gegensatz zum Austauschmechanismus von den Oszillatorstärken der beteiligten Übergänge abhängig.

Aufgrund der unterschiedlichen Abstandsabhängigkeit gewinnt der Austauschmechanismus erst bei Donator-Akzeptor-Abständen $\leq 10 \text{ \AA}$ an Bedeutung, dagegen dominiert der Förstermechanismus den Energietransfer in einem Bereich von größer $10 - 100 \text{ \AA}$.

3. Pt(dphpy)(CO)

3.1. Darstellung und Kristallstruktur von Pt(dphpy)(CO)

3.1.1. Darstellung von Pt(dphpy)(CO)

Der in dieser Arbeit untersuchte Pt(dphpy)(CO)-Komplex wurde von Dr. M. Koulikova am Institut für Anorganische Chemie, Russische Staatlich Pädagogische Universität in St. Petersburg, Russland synthetisiert. Die Darstellung folgt dem in Abb. 3-1 wiedergegebenen Schema [27,98].

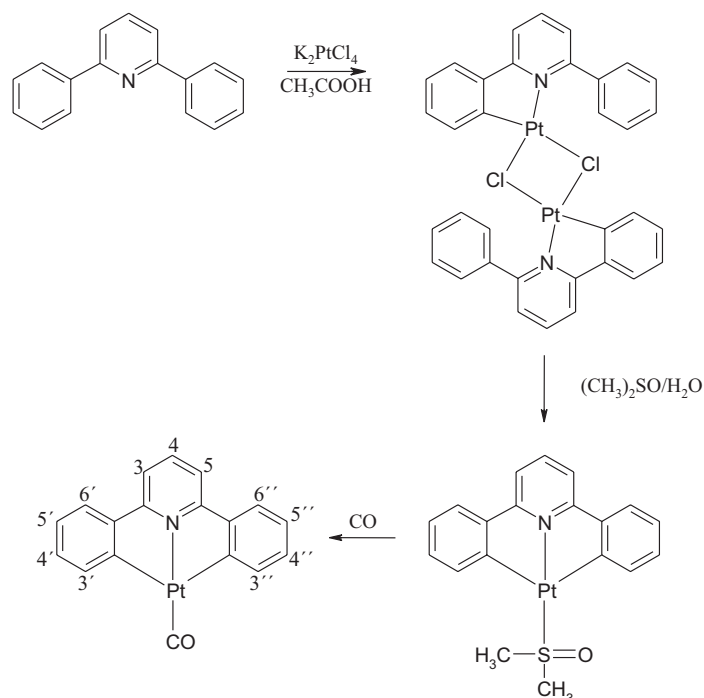


Abb. 3-1: Schematische Darstellung des Syntheseweges von Pt(dphpy)(CO).

800 mg (1,93 mmol) K_2PtCl_4 werden zu einer Lösung von 445,8 mg (1,93 mmol) 2,6-Diphenylpyridin in 300 ml Essigsäure gegeben. Die Mischung wird zwei Wochen lang bei 80°C gerührt. Anschließend wird das gelbe Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser, Aceton und Ether gewaschen und getrocknet. Man erhält das Zwischenprodukt $[\text{Pt}(\text{dphpy})\text{Cl}]_2$ mit einer Ausbeute von 15,2 %. 134,8 mg davon werden in 2 ml heißem Dimethylsulfoxid gelöst und das Zwischenprodukt

$\text{Pt}(\text{dphpy})(\text{dmsO})$ durch Zugabe von Wasser gefällt. Der Niederschlag wird über eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit Dichlormethan chromatographiert und durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ gereinigt. Man erhält eine Ausbeute von 74 %, bezogen auf $[\text{Pt}(\text{dphpy})\text{Cl}]_2$. Das Zwischenprodukt wurde mittels ^1H -NMR- und UV-VIS-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 3-1 und Tab. 3-2 aufgeführt.

Im letzten Reaktionsschritt leitet man Kohlenmonoxid durch eine Lösung von 45 mg Pt(dphpy)(dmsO) in 3 ml CHCl₃. Die Lösung färbt sich sofort tiefgelb, und es formen sich durchscheinend orangefarbene Nadeln. Nach 30 min wird die Lösung dekantiert und das Produkt mit kaltem Dichlormethan gewaschen. Man erhält Pt(dphpy)(CO) mit einer Ausbeute von 97 % bezogen auf Pt(dphpy)(dmsO). Der Komplex wurde mittels ¹H-NMR-, UV-VIS- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

IR-Daten in KBr [cm⁻¹]: 2044, 1601, 1484, 1425, 1286, 1173, 810, 741, 726, 627, 577, 461.

Tab. 3-1: 250 MHz ¹H-NMR-Daten für Pt(dphpy)(dmsO) und Pt(dphpy)(CO): chemische Verschiebung [ppm], Spin-Spin-Kopplungskonstante J [Hz].

Komplex	3',3''	4',4''	5',5''	6',6''	3	4	5	andere Atome
Pt(dphpy)(dmsO) CDCl ₃	7,81 ³ J=7,2 ³ J _{Pt-H} =22,8	7,28	7,12 ³ J=7,3	7,30 ³ J=7,2	7,48 ³ J=8,0	7,62 ³ J=8,2	7,48 ³ J=8,0	CH ₃ 3,69 ³ J _{Pt-H} =26,8
Pt(dphpy)(CO) CD ₂ Cl ₂	7,56 ³ J=7,4 ⁴ J=1,4 ³ J _{Pt-H} =33,5	7,19 ³ J=7,3 ⁴ J=1,5	7,10 ³ J=7,5 ⁴ J=1,5	7,41 ³ J=7,3 ⁴ J=1,1	7,21 ³ J=7,8	7,59 ³ J=8,0	7,21 ³ J=7,8	

Tab. 3-2: UV-VIS-Daten für Pt(dphpy)(dmsO) und Pt(dphpy)(CO) in Dimethylformamid.

Komplex	Wellenlänge [nm] (ε [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])		
Pt(dphpy)(dmsO)	275 (34900)	sh 335 (14500) 345 (15700)	410 (710) 430 (700) 460 (350) 505 (35)
Pt(dphpy)(CO)	sh 285 (21400)	335 (13800) 350 (12600)	420 (490) 445 (500)

			sh 470 (320)
			515 (54)

3.1.2. Kristallstruktur von Pt(dphpy)(CO)

Die Kristallstruktur zeigt, dass bei Pt(dphpy)(CO) zwei nahezu identische Moleküle in der Asymmetrischen Einheit auftreten. Wie für zweiwertiges Platin (d^8 -Elektronenkonfiguration) erwartet, wird das Zentralmetall "quadratisch"-planar koordiniert, wobei im Kristall geringfügige Abweichungen von der Planarität gefunden werden. Diphenylpyridin koordiniert als dreizähniger Ligand über zwei Kohlenstoffatome und über das Stickstoffatom des zentralen Pyridinrings. Die vierte Koordinationsstelle wird vom Kohlenstoffatom des Carbonylliganden besetzt. In Abb. 3-2 sind die beiden Moleküle der Asymmetrischen Einheit dargestellt und in Tab. 3-3 die zugehörigen Bindungslängen in beiden Moleküle wiedergegeben.

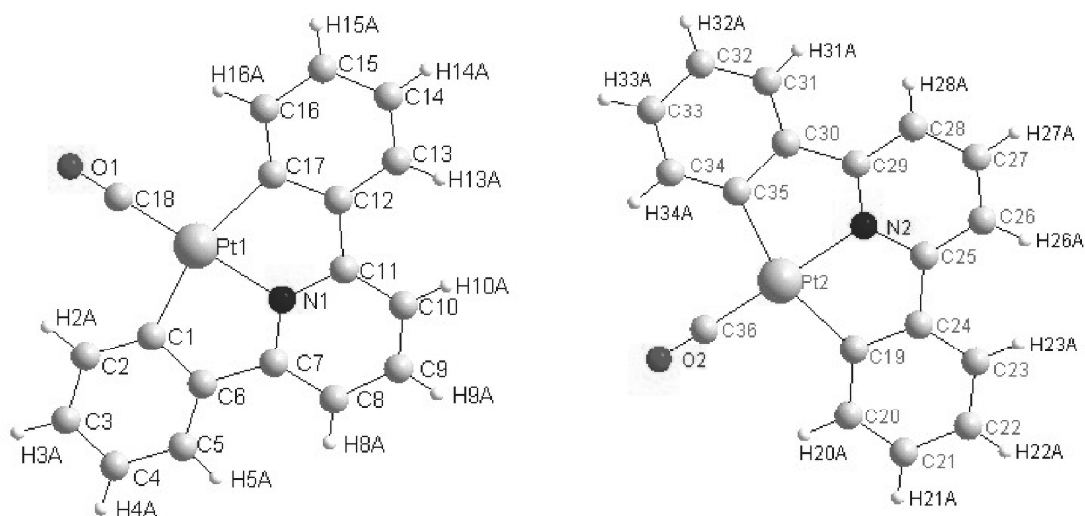


Abb. 3-2: Darstellung der beiden Pt(dphpy)(CO)-Komplexe der Asymmetrischen Einheit.

Tab. 3-3: Ausgewählte Bindungslängen der beiden Pt(dphpy)(CO)-Komplexe der Asymmetrischen Einheit.

Bindung	r [Å]	Bindung	r [Å]
Pt1—N1	2.016(4)	Pt2—C19	2.047(6)
Pt1—C1	2.063(4)	Pt2—C35	2.063(4)
Pt1—C17	2.063(6)	Pt2—C36	1.836(6)
Pt1—C18	1.836(6)	Pt2—N2	2.016(4)
N1—C7	1.367(7)	N2—C25	1.359(7)

N1—C11	1.344(7)	N2—C29	1.352(7)
O1—C18	1.141(7)	O2—C36	1.133(7)
C1—C6	1.414(7)	C19—C20	1.414(8)
C1—C2	1.398(8)	C19—C24	1.398(8)
C2—C3	1.391(8)	C20—C21	1.375(10)
C3—C4	1.383(8)	C21—C22	1.391(11)
C4—C5	1.375(8)	C22—C23	1.367(8)
C5—C6	1.383(7)	C23—C24	1.391(8)
C6—C7	1.461(8)	C24—C25	1.477(8)
C7—C8	1.383(8)	C25—C26	1.391(8)
C8—C9	1.391(8)	C26—C27	1.367(8)
C9—C10	1.367(8)	C27—C28	1.406(8)
C10—C11	1.391(8)	C28—C29	1.398(9)
C11—C12	1.469(8)	C29—C30	1.438(9)
C12—C13	1.398(8)	C30—C31	1.398(7)
C12—C17	1.398(8)	C30—C35	1.422(7)
C13—C14	1.367(8)	C31—C32	1.367(10)
C14—C15	1.391(11)	C32—C33	1.383(10)
C15—C16	1.406(10)	C33—C34	1.391(8)
C16—C17	1.391(8)	C34—C35	1.398(8)

Die vollständigen Datensätze für die Kristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur sowie bei Tieftemperatur sind in Kap. 6.2., S. 157ff wiedergegeben.

Pt(dphpy)(CO) kristallisiert bei Raumtemperatur in orangeroten, hexagonalen Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$. Die Nadelachse des Kristalls entspricht dabei der Kristallachse a . Entlang dieser Achse sind die Pt(dphpy)(CO)-Komplexe in parallelen Ketten angeordnet. Der linke Teil von Abb. 3-3 zeigt die Kristallstruktur mit Blick entlang der a Achse bzw. entlang den Komplexketten. Innerhalb einer Kette sind die Liganden wiederum parallel angeordnet, die Liganden zweier unterschiedlicher Ketten sind um $125,5^\circ$ gegeneinander verkippt. Diese Anordnung geht aus dem rechten Teil von Abb. 3-3 hervor. Die Abstände zwischen den Pt-Zentralatomen einer Kette betragen $3,6 \text{ \AA}$ bzw. $3,76 \text{ \AA}$ mit einem Öffnungswinkel $\text{Pt}_1\text{Pt}_2\text{Pt}_1 = 171,2^\circ$. Es ergibt sich somit eine leichte zick-zack-Anordnung der Pt-Komplexe entlang der Stapelachse. Die Kristalldaten sind in Tab. 3-4 und der vollständige Datensatz der Strukturbestimmung in Kap. 6.2., S. 157ff wiedergegeben.

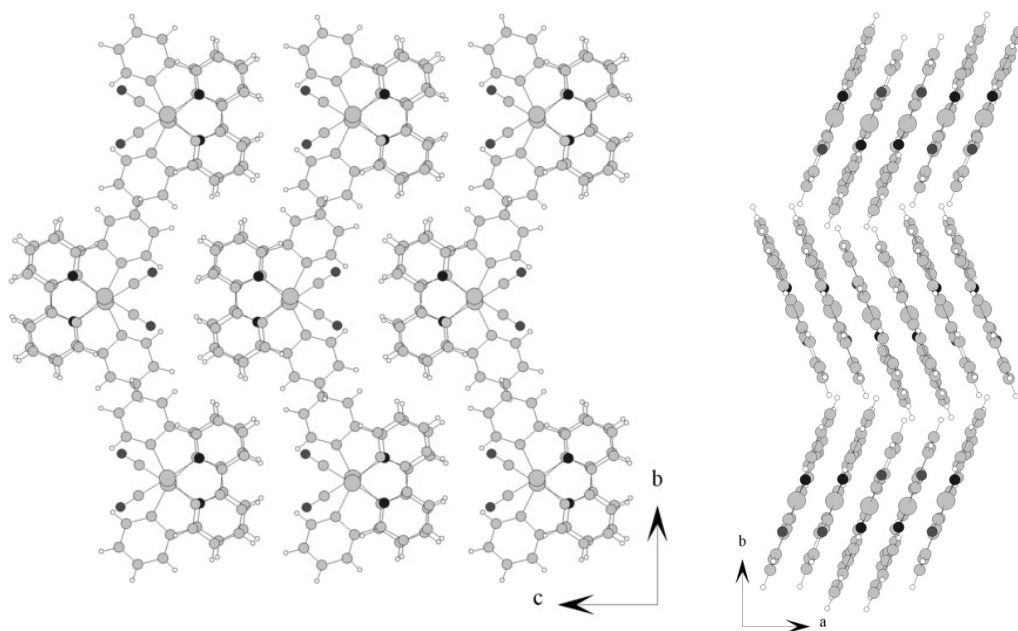


Abb. 3-3: Kristallstruktur von Pt(dphpy)(CO) bei $T = 297\text{ K}$ mit Blick entlang den Achsen a (links) und c (rechts).

Tab. 3-4: Kristalldaten für Pt(dphpy)(CO).

Summenformel:	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N O Pt}$
Molmasse:	$452.36\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallabmessungen:	$0.62 \cdot 0.22 \cdot 0.16\text{ mm}$
Kristallhabitus:	Nadeln
Kristallfarbe:	durchscheinend orange
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$
Zellparameter:	$a = 7.4110(4)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.1080(11)\text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 19.2590(13)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen:	$2727.3(3)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	8
Röntgenographische Dichte:	2.203 g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	10.286 mm^{-1}
F(000):	1696

3.2. Vorbemerkungen zu Pt(dphpy)(CO)

3.2.1. Der freie Diphenylpyridinligand

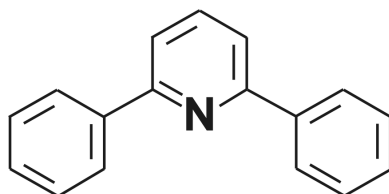


Abb. 3-4: Strukturformel von Diphenylpyridin.

Zur Einführung soll hier zunächst kurz auf den freien Diphenylpyridinliganden eingegangen werden. In Abb. 3-5 sind sowohl das Absorptions- wie auch das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur und das Anregungs- bzw. Emissionsspektrum bei 77 K in THF dargestellt. Die Raumtemperaturspektren zeigen mehrere Absorptionsbanden mit einem ersten Maximum bei 300 nm, einer Schulter bei 282 nm und dem Hauptmaximum bei 250 nm (nicht mehr abgebildet). Diese intensiven Übergänge werden in der Literatur [99] $\pi\pi^*$ -Übergängen vom Singulett-Grundzustand S_0 in angeregte Singulettzustände zugewiesen. Für Diphenylpyridin in Ethanol werden dabei in [99] Extinktionskoeffizienten von $32800 \text{ l} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Bande bei 300 nm) und $87000 \text{ l} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Bande bei 241 nm) angegeben. In der Emission findet man eine starke Fluoreszenzbande bei 343 nm ($\triangleq 29155 \text{ cm}^{-1}$).

Beim Übergang von RT auf 77 K ergeben sich folgende Änderungen: Neben der dominierenden Fluoreszenzbande bei 343 nm findet man im Tieftemperaturspektrum eine zusätzliche Bande bei 446 nm. Die neu auftauchende Emission wird in [99] einem Triplett-Singulett-Übergang zugeordnet, und die Emissionslebensdauer in Ethanol mit $\tau = 3,2 \text{ s}$ bei 77 K bestimmt. Diese sehr lange Phosphoreszenzlebensdauer zeigt, dass dieser Triplett-Singulett-Übergang stark verboten ist. Das Auftreten der Phosphoreszenzbande erst bei tiefen Temperaturen erklärt sich dadurch, dass die Raten der nicht-radiativen Prozesse stark von der Temperatur abhängen. Das bedeutet, dass die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse bei RT zur vollständigen Löschung der Phosphoreszenz führen. Durch das Absenken der Temperatur auf 77 K werden diese Prozesse so stark verlangsamt bzw.

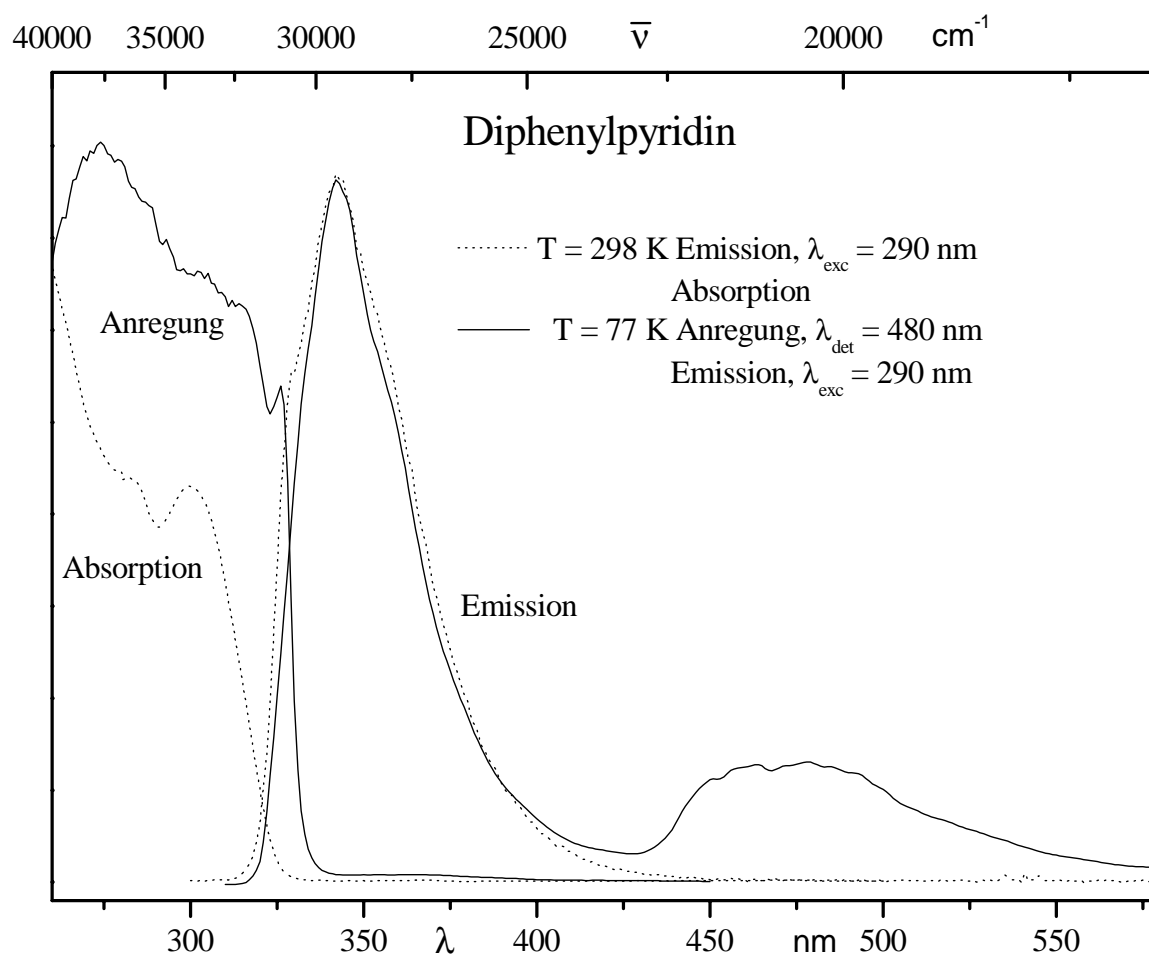


Abb. 3-5: Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren von Diphenylpyridin in THF.

teilweise ausgefroren, dass detektierbare Phosphoreszenz auftritt. Die radiativen bzw. nicht-radiativen Raten bei 77 K werden in [99] für Diphenylpyridin in Ethanol mit $k_p^0 = 0,03 \text{ s}^{-1}$ und $k_{NR} = 0,28 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

Eine Integration über die Peakflächen liefert ein Verhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz von 2,7. Das Auftreten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz weist darauf hin, dass die ISC-Rate in derselben Größenordnung wie die Fluoreszenzrate liegt. Für Diphenylpyridin in Ethanol werden in [99] für $k_{ISC} = 2,14 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und für $k_F^0 = 3,49 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

3.2.2. Pt(dphpy)(CO) in THF

Zur Einführung in die spektroskopischen Untersuchungen an Pt(dphpy)(CO) sollen hier zunächst die Absorptions- bzw. Anregungs- und Emissionsspektren bei RT und bei 77 K

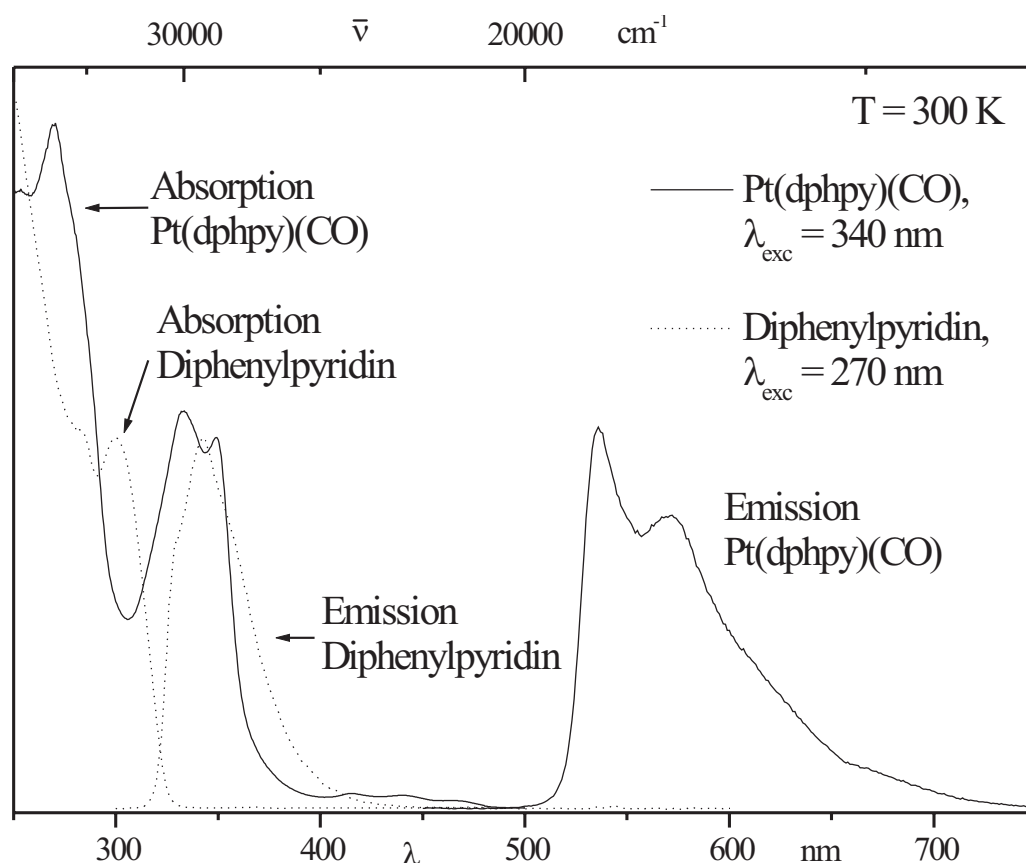


Abb. 3-6: Absorptions- und Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) und Diphenylpyridin in THF bei $T = 300 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte für Pt(dphpy)(CO) bei $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ und für Diphenylpyridin bei $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$.

in THF dargestellt und mit den entsprechenden Spektren des freien Liganden verglichen werden.

Auch für Pt(dphpy)(CO) erhält man Absorptions- bzw. Emissionsspektren mit relativ geringer Auflösung. Beim Vergleich der Raumtemperaturspektren zeigen sich jedoch bereits deutliche Unterschiede zwischen dem freien Liganden und dem Komplex. Neben einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden für die $\pi\pi^*$ -Übergänge um etwa 50 nm tauchen im Bereich von 400 nm bis 500 nm drei weitere, schwache Absorptionsbanden bei 420 nm ($\epsilon = 490 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 445 nm ($\epsilon = 500 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 470 nm ($\epsilon = 320 \text{ l M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Auch die Emissionsspektren unterscheiden sich sehr stark. So beginnt die strukturierte Emission von Pt(dphpy)(CO) erst ab 500 nm und zeigt zwei Maxima bei 536 nm und 571 nm. Die Emission kann aufgrund der mit $\tau = 20,5 \mu\text{s}$ bei 77 K relativ langen Lebensdauer Übergängen aus Triplettzuständen zugeschrieben werden. Im Gegensatz zum freien Liganden findet man keine Singulettmission mehr. Dies deutet

bereits darauf hin, dass die ISC-Rate unter dem Einfluss des Pt-Zentralatoms soweit erhöht ist, dass nach der Anregung eine sehr schnelle Relaxation in den Triplettzustand erfolgt.

In Abb. 3-7 sind die bei 77 K aufgenommenen Emissions- und Anregungsspektren dargestellt. Die Spektren bei 77 K zeigen nun einige Veränderungen gegenüber den Raumtemperaturspektren. Zum Einen führt das Absenken der Temperatur zu einer starken Zunahme der Emissionsintensität. Grund dafür ist die starke Temperaturabhängigkeit der nicht-radiativen Prozesse. Weiterhin findet man für die Emission bei 77 K eine Blauverschiebung um etwa 11 nm gegenüber dem Raumtemperaturspektrum. Der Hauptgrund dieser Blauverschiebung sollte nach [100] im Einfluss des Lösungsmittels auf die Übergangsenergien zu finden sein. Bei RT ist nach der Anregung und anschließenden Relaxation in den untersten angeregten Triplettzustand eine Reorganisation der THF-Solvathülle um

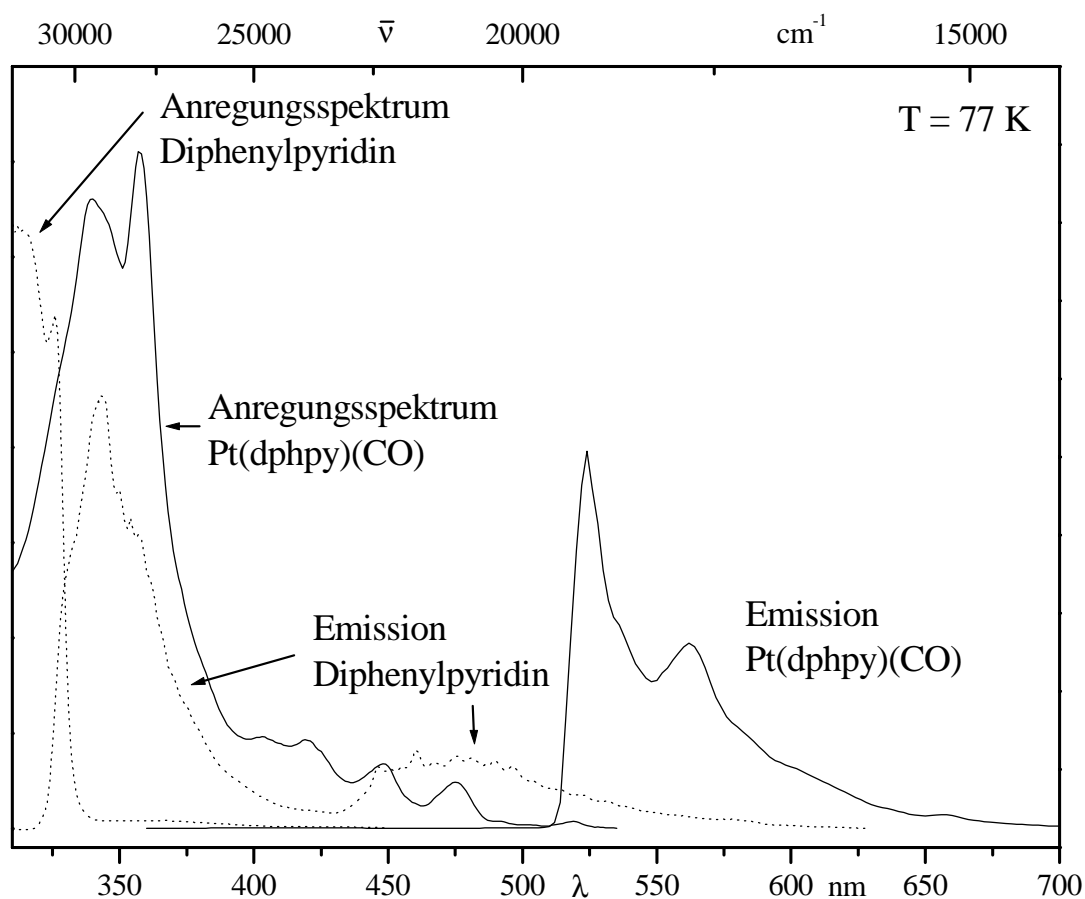


Abb. 3-7: Anregungs- und Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) und Diphenylpyridin in THF bei T = 77 K. Anregung erfolgte für Pt(dphpy)(CO) bei $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ und für Diphenylpyridin bei $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$, die Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 19200 \text{ cm}^{-1}$ für Pt(dphpy)(CO) und $\bar{\nu}_{\text{det}} = 20000 \text{ cm}^{-1}$ für Diphenylpyridin.

den Pt(dphpy)(CO)-Komplex möglich, was zu einer Stabilisierung und damit energetischen Absenkung des Zustands führt. Nach dem Absenken der Temperatur unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels bilden die THF-Moleküle einen relativ starren Käfig. Damit ist eine entsprechende Reorganisation im angeregten Zustand nicht mehr möglich, und man findet eine Blauverschiebung gegenüber dem Raumtemperaturspektrum. Da im hier untersuchten Fall ein polares Molekül in einem polaren Lösungsmittel vorliegt, sollte dieser Effekt zu der oben beschriebenen Blauverschiebung führen.

Das Anregungsspektrum ist gegenüber dem Absorptionsspektrum um etwa 7 nm rotverschoben. Im Gegensatz zur Verschiebung der Emissionsbande spielt hier die Reorganisation des Lösungsmittels nach der Anregung keine Rolle. Eine genauere Klärung der Ursache für diese Rotverschiebung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen, trotzdem sollen einige Faktoren genannt werden, die als Ursache denkbar wären. Zum Einen sind die unterschiedlichen physikalischen Prozesse bei der Aufnahme eines Absorptions- gegenüber der eines Anregungsspektrums zu berücksichtigen. Ein weiterer Grund könnte in der temperaturabhängigen Dichteänderung des Lösungsmittels [101] liegen. Zusätzlich sollte der Übergang zur festen Matrix bei tiefen Temperaturen eine Änderung der Struktur der Pt(dphpy)(CO)-Umgebung ergeben, was wiederum Einfluss auf die energetische Lage der verschiedenen elektronischen Zustände hat.

Neben der spektralen Verschiebung der Banden gegenüber dem RT-Absorptionsspektrum findet man noch eine neue, schwache Bande bei 519 nm. Aus dem Vergleich mit dem Emissionsspektrum kann man diese den elektronischen Ursprüngen des untersten angeregten Triplettts zuordnen. Unter dem Einfluss des Pt-Zentralatoms bzw. der damit verbundenen größeren Spin-Bahn-Kopplung wird das Übergangsverbot für den Singulett-Triplett-Übergang gelockert und im Gegensatz zum freien Liganden eine direkte Anregung ermöglicht.

Eine weitere, genauere Charakterisierung der untersten angeregten Zustände soll auf der Basis der hier vorgestellten Spektren nicht erfolgen, da hierfür hochaufgelöste Spektren benötigt werden. Diese können mit Hilfe der sogenannten Shpol'skii-Matrix-Technik gewonnen werden, die im nächsten Kapitel kurz vorgestellt werden soll.

3.2.3. Shpol'skii-Matrix-Spektroskopie

Der Einbau von Gastmolekülen in glasartige Matrizen erfolgt im Allgemeinen in einer regellosen Anordnung und führt zu einer starken inhomogenen Linienverbreiterung der elektronischen und vibronischen Absorptions- und Emissionsübergänge, so dass man breite und wenig strukturierte Spektren erhält. Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, um die Auflösung von optischen Spektren zu erhöhen. Etwa die Dotierung der Chromophore in glasartige Matrizen in Kombination mit Lumineszenzlinienverschmälerung [102,103] oder die Dotierung in isomorphe kristalline Matrizen [104,105]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die sogenannte Shpol'skii-Matrix-Technik [106-108] verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden soll.

Unter dem Shpol'skii-Effekt versteht man die Reduzierung der inhomogenen Linienverbreiterung elektronischer und vibronischer Absorptions- und Emissionsübergänge von Molekülen durch deren isolierten Einbau in eine n-Alkan-Matrix. Diese zeichnet sich durch geringe Wechselwirkungen mit den Gastmolekülen aus.

n-Alkane (z.B. n-Heptan, n-Oktan) erstarren beim Abkühlen unter den Schmelzpunkt polykristallin bzw. kristallin und liegen im Festkörper in s-trans-Konformation vor (zick-zack-Ketten). Dabei bilden sie Schichtstrukturen mit parallel angeordneten Molekülen. In Lösung können nun Gastmoleküle einzelne Wirtsmoleküle ersetzen. Schematisch ist dies in Abb. 3-8 dargestellt.

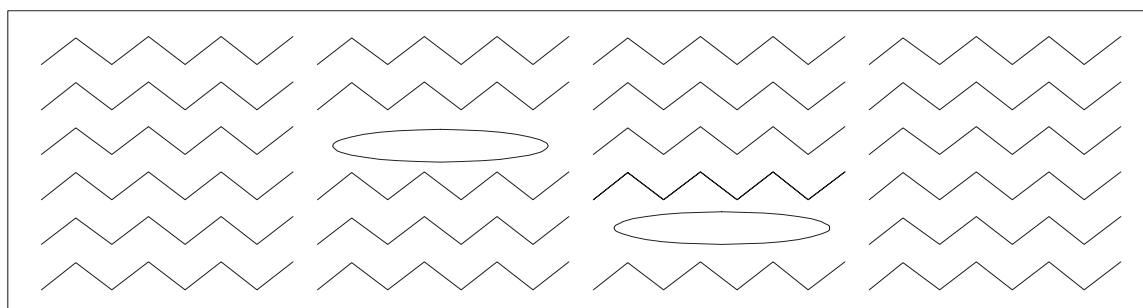


Abb. 3-8: Schematische Darstellung einer Shpol'skii-Matrix mit Gastmolekülen.

Im Idealfall haben dabei alle Gastmoleküle die gleiche Umgebung bzw. erfahren die gleiche Störung durch die Umgebung. Allerdings findet man im Experiment häufig mehrere verschiedene Einbaulagen, wobei meist eine oder einige wenige dominieren. Mit Hilfe der lagenselektiven Anregung ist es dann oftmals möglich, Spektren einer einzelnen Ein-

baulage zu erhalten. Die energetisch niedrigsten Übergänge ($\sigma \leftrightarrow \sigma^*$) der als Matrix verwendeten n-Alkane liegen bei so hohen Energien ($\bar{\nu} > 65000 \text{ cm}^{-1}$) [109], dass sie die optische Spektroskopie an den untersuchten Gastmoleküle in einem weiten spektralen Bereich zulassen.

Die Shpol'skii-Matrix-Technik kann angewendet werden, wenn die zu untersuchenden Chromophore folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Kein oder kein wesentliches elektrisches Dipolmoment (bei schwach polaren Molekülen ist die Verwendung von Lösungsvermittlern, z.B. THF, 1,4-Dioxan, CHCl_3 möglich).
- Planare oder annähernd planare Struktur.
- Ähnliche molekulare Dimension von Gast- und Wirtsmolekülen (key-and-hole-rule).
- Keine signifikante Aggregation der Gastmoleküle bei kleinen Konzentrationen.

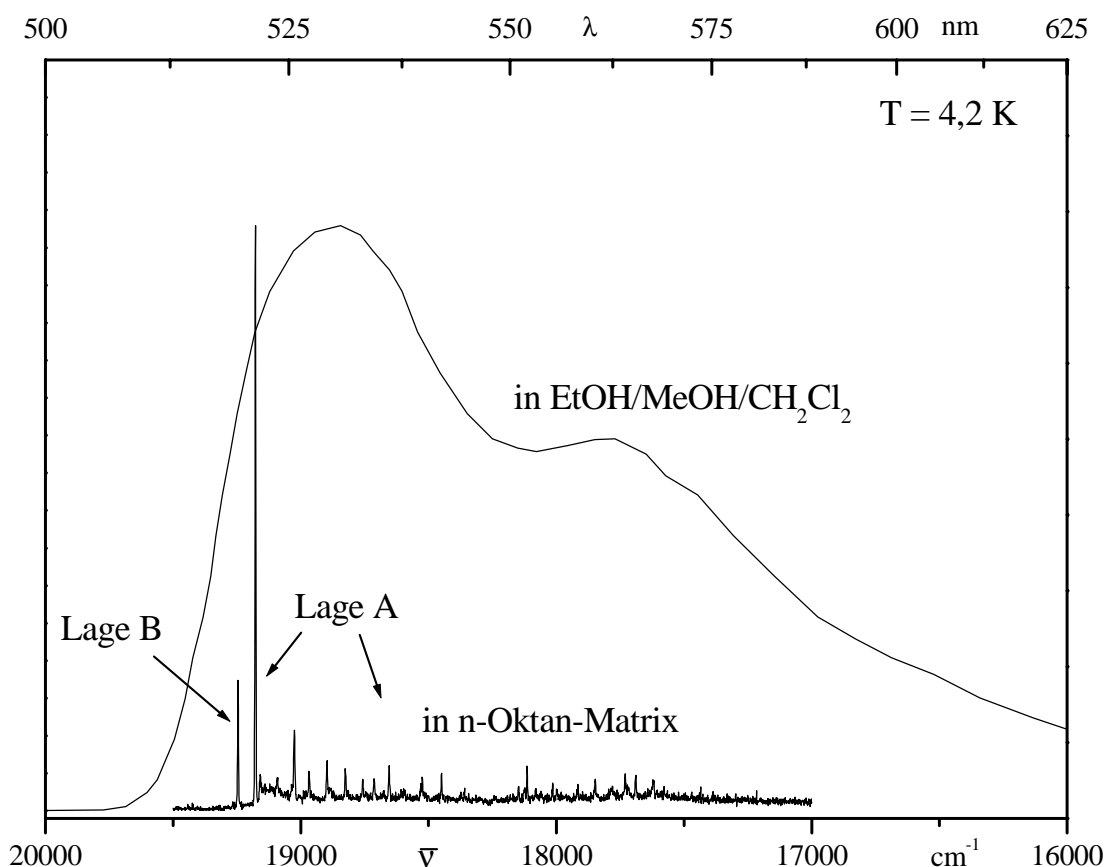


Abb. 3-9: Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) in unterschiedlichen Matrizen bei $T = 4,2 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$.

Für Pt(dphpy)(CO) sind diese Voraussetzungen erfüllt, und somit sind die Untersuchungen in Shpol'skii-Matrizen möglich. Um den Vorteil der hier beschriebenen Methode zu zeigen, sind in Abb. 3-9 die Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) sowohl in einer glasartigen Matrix als auch in einer n-Oktan-Shpol'skii-Matrix abgebildet. In der glasartigen Matrix erhält man ein wenig strukturiertes Spektrum mit einer Halbwertsbreite der intensivsten Bande von etwa 1000 cm^{-1} . Dieses entsteht als Überlagerung der Spektren über alle statistisch verteilten Einbaulagen in THF. In der n-Oktan-Matrix hingegen findet man ein hochaufgelöstes Linienspektrum mit Halbwertsbreiten von ca. 4 cm^{-1} , wobei man nur zwei deutlich erkennbare Einbaulagen A und B findet. In den folgenden Kapiteln sollen nun die untersten angeregten Zustände von Pt(dphpy)(CO) in einer n-Oktan-Matrix charakterisiert werden.

3.3. Hochaufgelöste Tieftemperaturspektroskopie an Pt(dphpy)(CO) in einer n-Oktan Shpol'skii-Matrix

Aus den bereits vorgestellten Untersuchungen von Pt(dphpy)(CO) in THF ist bekannt, dass es sich bei den untersten angeregten Zuständen um Triplettzustände handelt. Im Folgenden sollen diese nun mittels lagenselektiver Anregung, über die Variation der Proben-temperatur, durch die Bestimmung der Emissionsabklingzeiten, mit Hilfe von Anregungsspektren und Spektren unter Magnetfeld sowie durch zeitaufgelöste Emissionsmessungen genauer charakterisiert werden. Alle Untersuchungen wurden dabei in Shpol'skii-Matrizen aus n-Oktan/1,4-Dioxan (vol/vol $\approx 50 : 1$, $c \approx 10^{-5}\text{ M}$) durchgeführt.

3.3.1. Zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO)

Abb. 3-10 zeigt das lagenselektiv angeregte Emissionsspektrum der energetisch niedrigsten Einbaulage (im Folgenden Lage A genannt). Diese besitzt bei nicht-selektiver Anregung mehr als 95% der gesamten Emissionsintensität. Die Linie bei $19174,5\text{ cm}^{-1}$ wird im Vorgriff bereits den beiden elektronischen Ursprüngen I und II zugeordnet, was sowohl aus den Messungen der Emissionsabklingzeiten (biexponentielles Abklingen) als auch durch den später gezeigten Vergleich der Emissions- mit den Anregungsspektren und aus den Ergebnissen der Messungen unter Magnetfeld (Aufspaltung in zwei Linien) hervor-

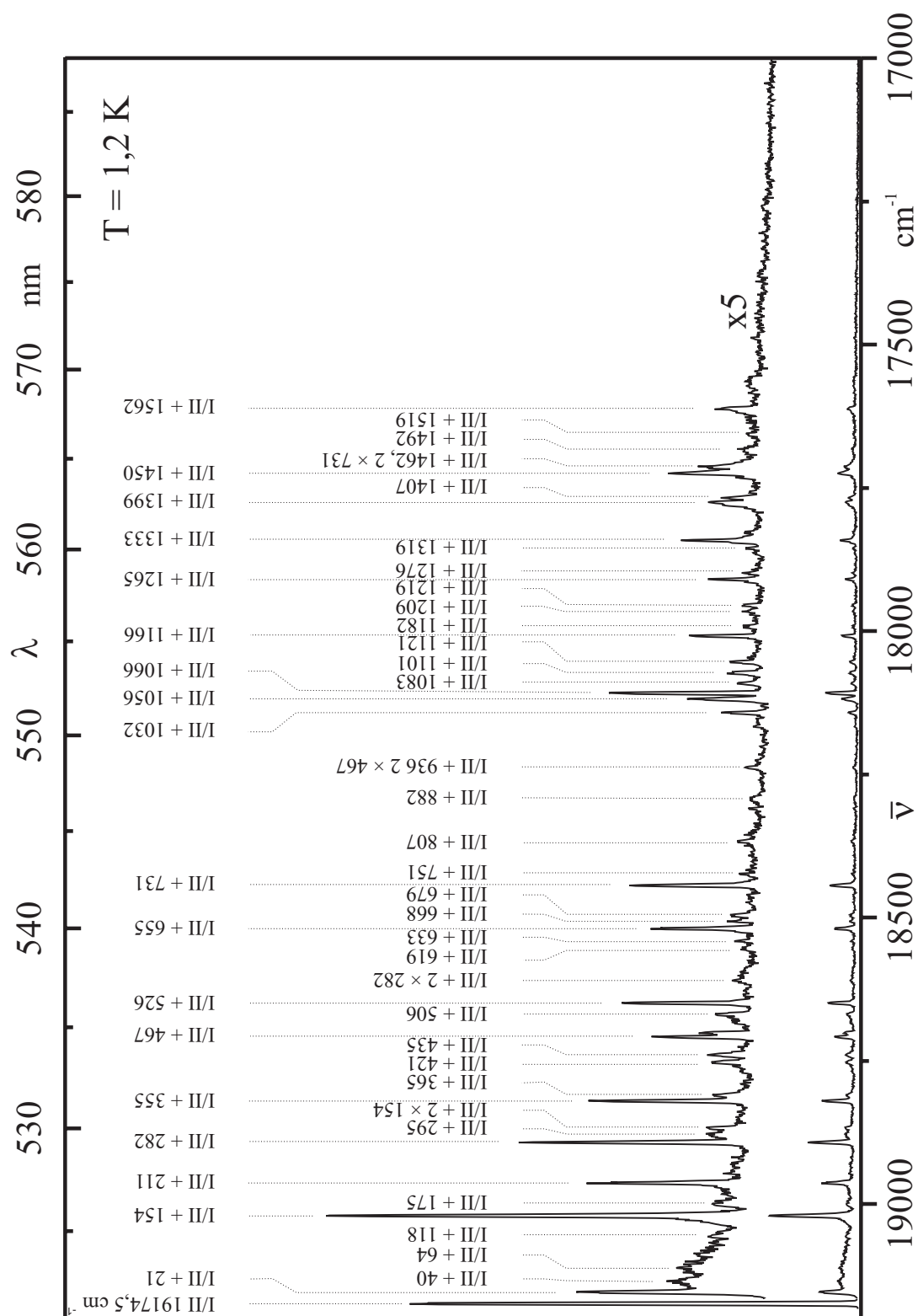


Abb. 3-10: Lagenselektives Emissionsspektrum der Lage A von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,2 \text{ K}$ und $\bar{\nu}_{\text{sw}} = 19192 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsenergien sind relativ zu den elektronischen Ursprüngen bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

geht. Über die energetische Aufspaltung der beiden untersten Triplettfolgeterme kann aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nur gefolgert werden, dass diese zwischen $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und 2 cm^{-1} liegt. Dieser Bereich ergibt sich zum Einen aus der Tatsache, dass die Anregungs- wie auch die Emissionsspektren, die mit einer spektralen Auflösung von $\bar{\nu} \geq 2 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurden, ohne äußeres Magnetfeld nur eine Linie zeigen. Zum Anderen ergibt sich die Untergrenze von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ aus ODMR-Messungen, bei denen eine Aufspaltung von $\bar{\nu} \leq 0,2 \text{ cm}^{-1}$ nachweisbar ist. Neben diesen Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand der Triplett-Folgeterme $|I\rangle$ und $|II\rangle$ in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes S_0 findet man noch eine große Anzahl von Schwingungssatelliten. Diese stellen die Übergänge $|I\rangle \rightarrow |S_0(\chi_n)\rangle$ bzw. $|II\rangle \rightarrow |S_0(\chi_n)\rangle$ dar, wobei $|S_0(\chi_n)\rangle$ den elektronischen Grundzustand $|S_0\rangle$ im Schwingungsniveau χ_n mit der Quantenzahl n bezeichnet. Das Verhältnis der Emissionsintensitäten von den elektronischen Ursprüngen zu den Schwingungssatelliten deutet darauf hin, dass die rein elektronischen Dipolübergänge eine relativ hohe radiative Übergangswahrscheinlichkeit im Vergleich zu den Schwingungssatelliten aufweisen. Somit dürfte es sich dabei um Franck-Condon-Moden handeln. Für eine sichere Zuordnung sollten sich allerdings auch Obertöne (mit $n = 2, 3, \dots$) dieser Moden finden lassen, was nur für einige wenige Schwingungen gelingt (z.B. 2×154 , 2×282). Für die überwiegende Anzahl der Schwingungsmoden ist eine eindeutige Zuordnung von Obertonübergängen allerdings nicht möglich, da die Obertöne entweder von anderen, intensitätsstärkeren Schwingungssatelliten überlagert werden oder die Intensitäten der höheren Progressionsglieder so schwach sind, dass diese nicht mehr eindeutig vom Rauschen unterschieden werden können. Für die gefundenen Progressionsmoden kann ein maximaler Huang-Rhys-Faktor (siehe dazu Gl. 2-6, S. 7) von $S_{\max} \approx 0,1$ bestimmt werden. Dies deutet auf eine wenig unterschiedliche Gleichgewichtspositionen der Potentialhyperflächen im Grund- und im angeregten Zustand hin. Weiterhin findet man mehrere an die Ursprünge I/II ankoppelnde Phononen (z.B. 21, 40, 64). Diese Ankopplung lässt sich auch für mehrere der intensitätsstarken Schwingungssatelliten finden (bspw. $154 + 21$, $154 + 40$, $526 + 21$, $731 + 21$).

Neben der dominierenden Einbaulage A findet man in n-Oktan eine zweite Einbaulage mit merklicher Emissionsintensität. Die elektronischen Ursprünge dieser, im Folgenden als Lage B bezeichneten Einbaulage, sind gegenüber der dominierenden Lage A um 68 cm^{-1} blauverschoben. In Abb. 3-11 ist ein Teil des Emissionsspektrums der Lage B abgebildet. Auch für diese Einbaulage B findet man eine größere Anzahl von Schwin-

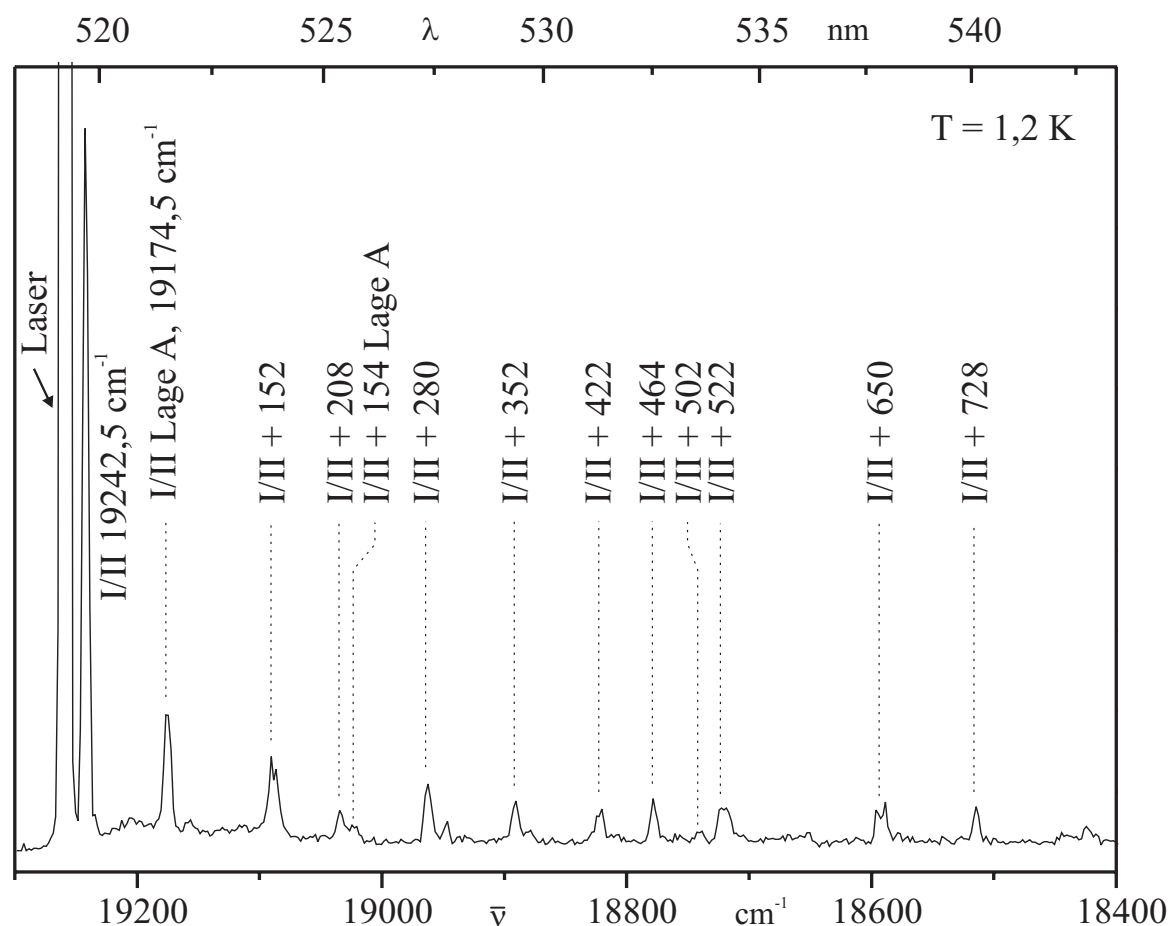


Abb. 3-11: Lagenselektives Emissionsspektrum der Lage B von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,2 \text{ K}$ und lagenselektiver Anregung $\bar{\nu}_{\text{exc}} = \text{III}$ (bei 19259 cm^{-1}). Die Schwingungsenergien sind relativ zu den elektronischen Ursprüngen I/II bei $19242,5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

gungssatelliten, welche in Hinsicht auf die relative Lage zu den elektronischen Ursprüngen und dem Muster der Intensitätsverteilung große Ähnlichkeit mit der Lage A aufweisen. Die vorhandenen Unterschiede liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Die kleinere Anzahl an identifizierten Vibrationssatelliten liegt an der weit geringeren Emissionsintensität dieser Einbaulage, wodurch die Schwingungssatelliten mit geringer Intensität im Rauschen verschwinden.

3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Emission

In Abb. 3-12 sind Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei Probertemperaturen von 5 K und 20 K abgebildet. Bereits im Emissionsspektrum bei 5 K zeigen sich gegenüber dem Spektrum bei $1,2 \text{ K}$ zusätzlich mehrere schwache Linien. Eine weitere

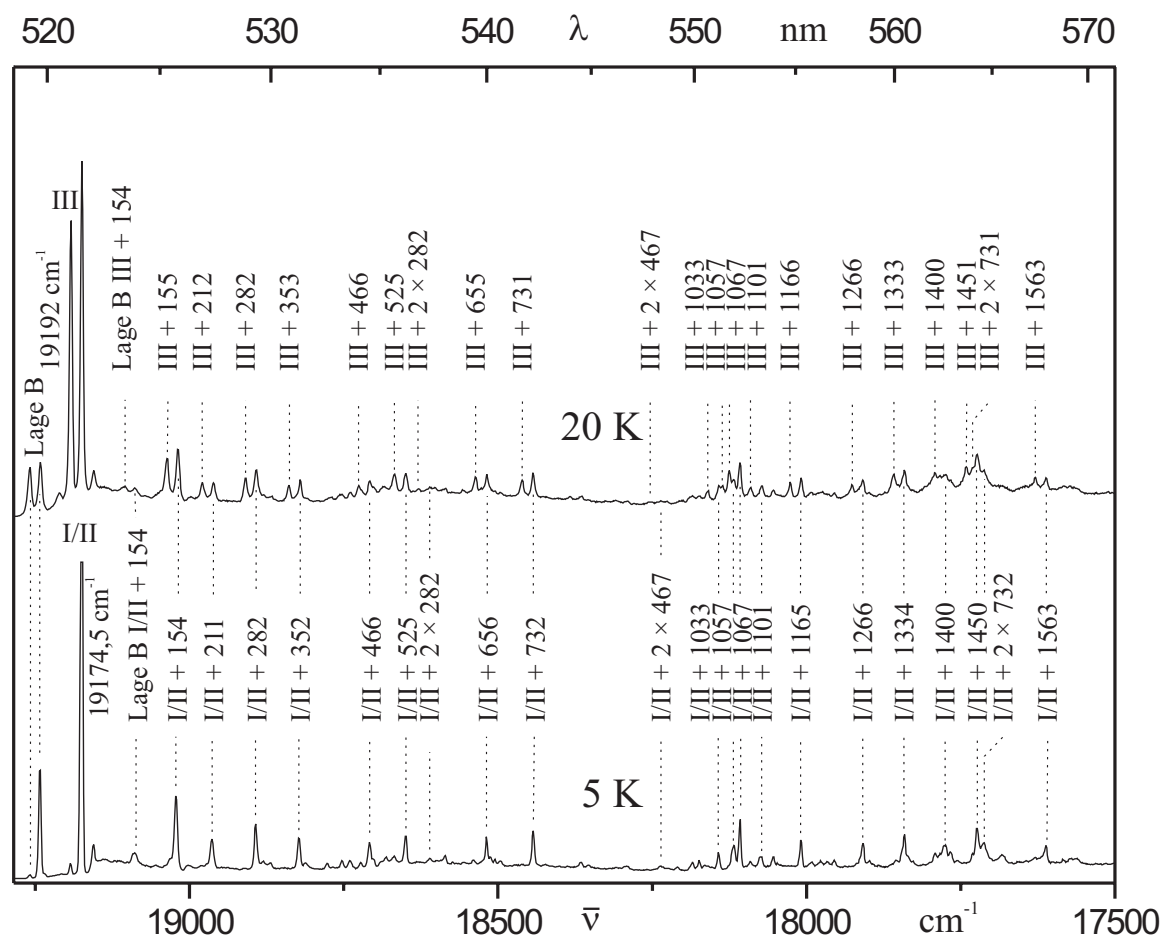


Abb. 3-12: Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei unselektiver Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$ und unterschiedlichen Proben temperaturen. Die Schwingungsenergien sind relativ zu den jeweiligen elektronischen Ursprüngen I/II bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ bzw. III bei 19192 cm^{-1} angegeben.

Temperaturerhöhung auf 20 K führt dazu, dass diese neu auftauchenden Linien stark an Intensität gewinnen. Die Analyse ergibt, dass die Temperaturerhöhung zu einer Doppelstruktur sowohl für den elektronischen Ursprung als auch für alle Vibrationssatelliten führt. Der energetische Abstand zwischen den jeweiligen Linienpaaren beträgt $17,5 \text{ cm}^{-1}$. Geringfügige Abweichungen um bis zu 2 cm^{-1} sind dabei auf die experimentelle Messgenauigkeit der Messapparatur zurückzuführen. Wie in Abb. 3-12 dargestellt wird die Linie bei 19192 cm^{-1} dem elektronischen Ursprung III und somit dem Übergang $|\text{III}\rangle \rightarrow |\text{S}_0\rangle$ zugeordnet. Das Auftauchen dieses Übergangs ab 5 K bzw. die Intensitätszunahme mit der Temperaturerhöhung wird einer thermischen Rückbesetzung dieses Zustandes aus den Zuständen |I⟩ und |II⟩ zugeschrieben. Auch für die Übergänge aus dem Zustand |III⟩ gilt, dass die Hauptemissionsintensität beim rein elektronischen Übergang liegt. Somit kann man auch hier annehmen, dass viele der zugehörigen Schwingungssatelliten Franck-

Condon-Moden darstellen, und es lassen sich auch mehrere Progressionen im Spektrum finden (z.B. 2×282 , 2×467 , 2×731). Das Auftreten einer Doppelstruktur mit gleichen relativen Intensitäten der Schwingungssatelliten bedeutet, dass die Minima der Potentialkurven der angeregten Triplett-Unterniveaus hinsichtlich des Minimums des elektronischen Grundzustandes auf den entsprechenden Normalkoordinaten annähernd gleich und jeweils nur geringfügig verschoben sind.

In Abb. 3-13 ist der Bereich der elektronischen Ursprünge der Einbaulagen A und B für verschiedene Temperaturen ($1,2 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$) abgebildet. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar. Die Abbildung zeigt, dass mit der Erhöhung der Proben temperatur ein stetiges Anwachsen der Intensität des Ursprungs III relativ zur Intensität der elektronischen Ursprünge I/II einhergeht. Weiterhin erhöhen sich die Halbwertsbreiten der Übergänge. Dies ist im Spektrum an Hand der Linie bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Eine Temperaturerhöhung von 5 K auf 30 K führt zu einer Verbreiterung von $2,7 \text{ cm}^{-1}$ auf $6,1 \text{ cm}^{-1}$. Bemerkenswert ist auch, dass sich ab 15 K bereits eine Hot-Phonon-Linie zum Ursprung III detektieren lässt, welche bei $\text{III} + 19$ liegt.

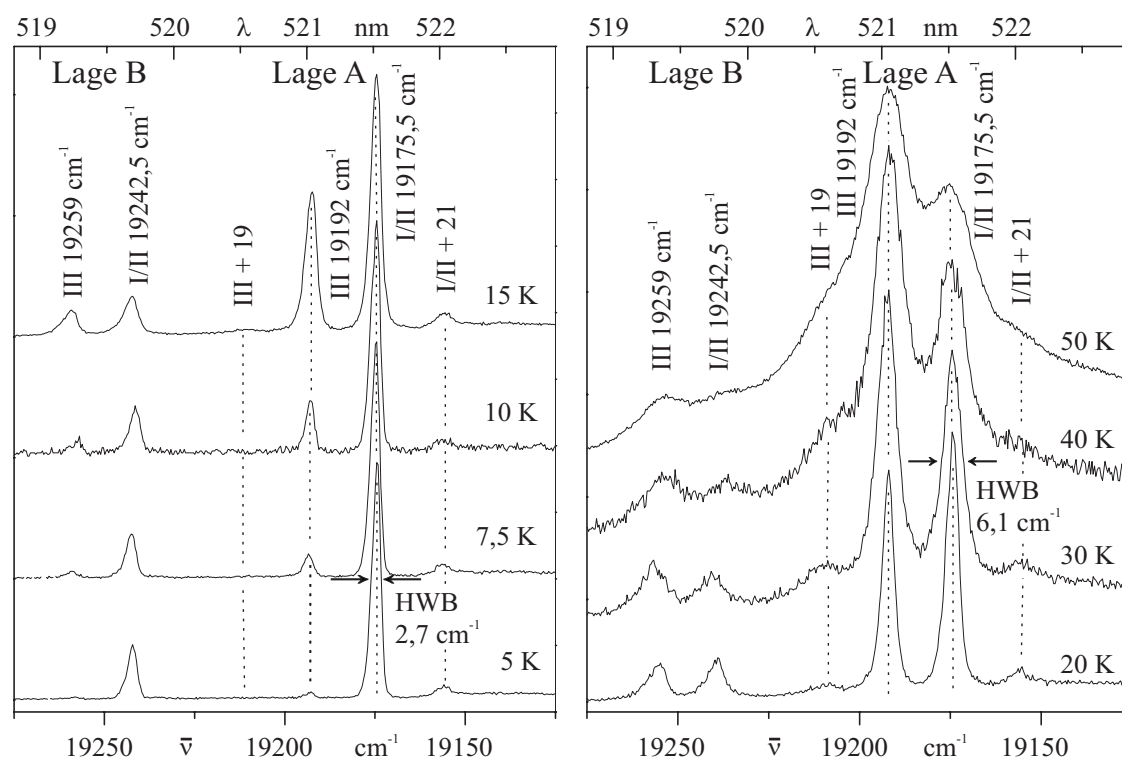


Abb. 3-13: Bereich der elektronischen Ursprünge in den Emissionsspektren der Einbaulagen A und B von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei Temperaturen $5 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte unselektiv bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

3.3.3. Triplett-Anregungsspektrum

Im Folgenden sollen die photophysikalischen Eigenschaften des untersten angeregten Triplettzustandes T_1 untersucht werden. Ein Beleg für die Zuordnung der Linie bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ zu den elektronischen Ursprüngen I/II ergibt sich aus dem Vergleich der Emissions- mit den Anregungsspektren. Dazu sind in Abb. 3-14 mehrere Spektren des

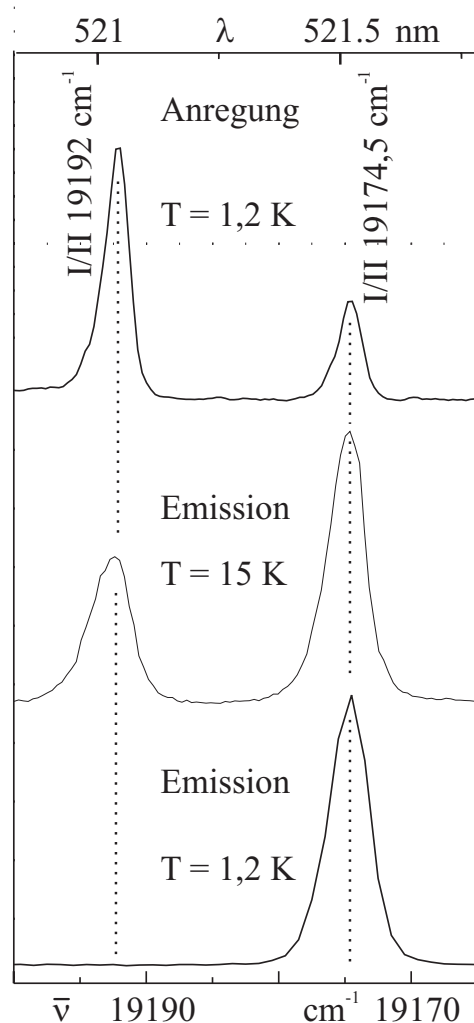
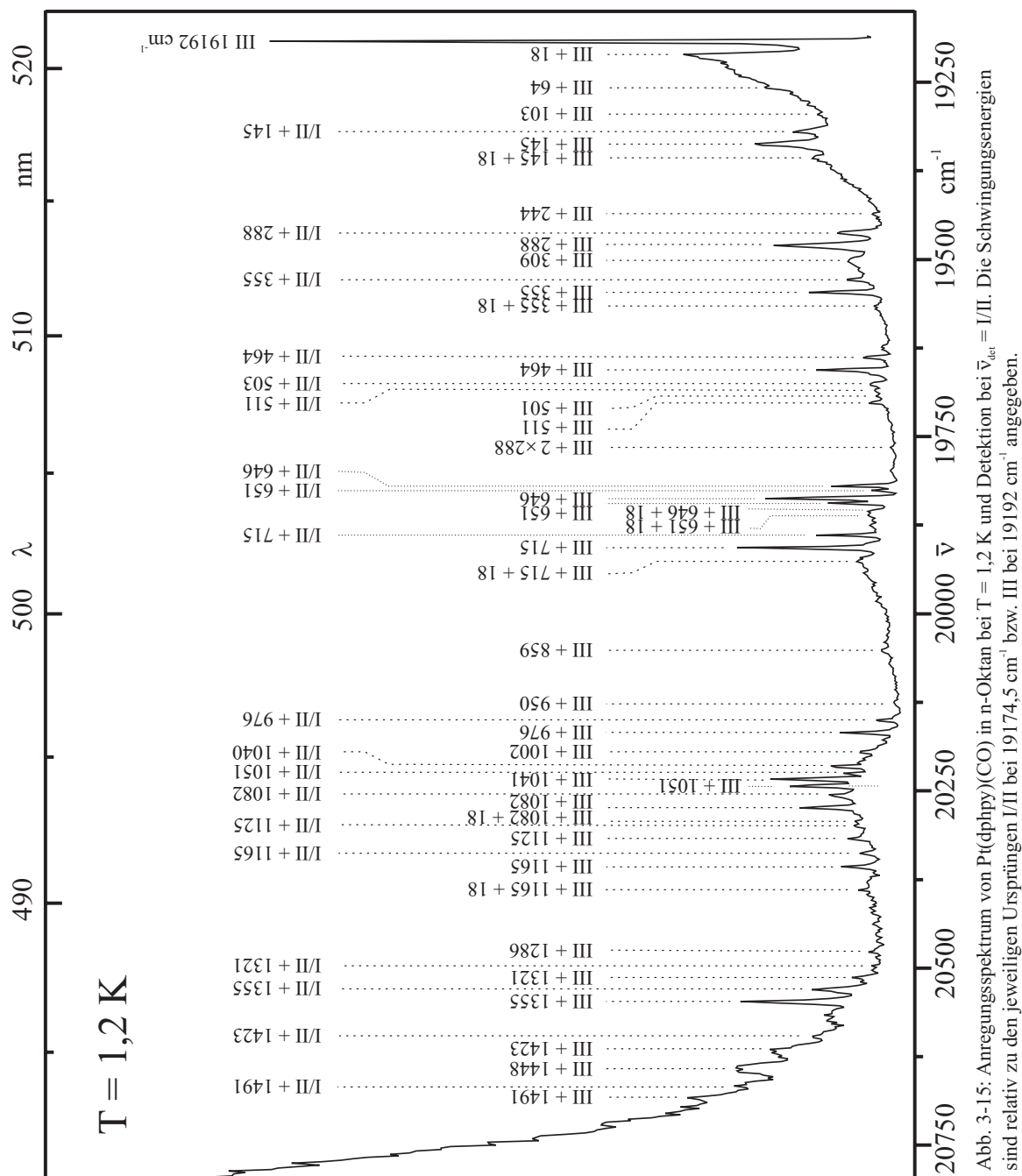


Abb. 3-14: Anregungs- und Emissionsspektren des elektronischen Ursprungsbereichs von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan.

elektronischen Ursprungsbereichs nochmals gesondert dargestellt. Da die Linie bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ sowohl im Emissions- wie im Anregungsspektrum auftaucht, ist die Zuordnung als elektronischer Ursprung eindeutig. Die Linie bei 19192 cm^{-1} ist sowohl im Anregungs- als auch in den Emissionsspektren ab 5 K zu finden. Das Anregungsspektrum bei $T = 1,2 \text{ K}$ zeigt, dass der Übergang $|\text{III}\rangle \leftarrow |S_0\rangle$ größere Erlaubtheit besitzt als die Übergänge $|\text{I}\rangle/|\text{II}\rangle \leftarrow |S_0\rangle$. Bei einem energetischen Abstand von $17,5 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Zuständen $|\text{I}\rangle/|\text{II}\rangle$ und $|\text{III}\rangle$ wird der Zustand $|\text{III}\rangle$ bei tiefen Temperaturen nach Anregung jedoch über schnelle Spin-Gitter-Relaxation entleert, und man findet unter 5 K keine Emissionsintensität aus dem Zustand $|\text{III}\rangle$. Erst für $T \geq 5 \text{ K}$ kommt es zu merklicher thermischer Rückbesetzung und es erfolgt nun auch Emission aus Zustand $|\text{III}\rangle$. Ein weiteres Ar-

gument für die Zuordnung der elektronischen Ursprünge ist die Tatsache, dass man sowohl im Anregungsspektrum als auch in den Emissionsspektren bei Temperaturen ab etwa 5 K eine Doppel-

struktur für die Vibrationssatelliten findet, deren Intensitätsverhältnis und energetischer Abstand dem der elektronischen Ursprünge entspricht.



In Abb. 3-15 ist das T_1 -Anregungsspektrum der Haupteinbaulage A von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei einer Temperatur von $T = 1,2$ K und einer Detektionsenergie von $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 19174,5 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt, was dem 0-0-Übergang $|I\rangle/|II\rangle \rightarrow S_0$ entspricht. Für den abgebildeten Spektralbereich wurden zwei verschiedene Laserfarbstoffe (Coumarin 307 und Coumarin 102) verwendet, weshalb die Intensitäten der Linien nur bedingt vergleichbar sind. Das Spektrum ist hochaufgelöst auf einem phononischen Untergrund mit Li-

nienhalbwertsbreiten von ca. 4 cm^{-1} . Es entspricht einer Superposition der Anregungsspektren der Triplett-Unterniveaus $|I\rangle/|II\rangle$ und $|III\rangle$, da der Zustand $|III\rangle$ bei der gewählten Proben temperatur nach Anregung in die Zustände $|I\rangle/|II\rangle$ relaxiert. Wie bereits im Emissionsspektrum liegt die Hauptintensität bei den elektronischen Ursprüngen. Man findet im Anregungsspektrum (wie in den Emissionsspektren oberhalb von $T = 5 \text{ K}$) eine Doppelstruktur der meisten Schwingungssatelliten. Diese Doppelstruktur kann als Kriterium für die Zuordnung der Vibrationssatelliten zu den Zuständen $|I\rangle/|II\rangle$ bzw. $|III\rangle$ verwendet werden, wenn der energetische Abstand und das Intensitätsverhältnis zweier Vibrationssatelliten den elektronischen Ursprüngen entsprechen. Für die ankoppelnden Phononen kann diese Doppelstruktur allerdings nicht gefunden werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Energie des intensivsten Phonons mit 18 cm^{-1} gerade dem energetischen Abstand zwischen den elektronischen Ursprüngen I/II und III bzw. dem der dazugehörigen Schwingungssatelliten entspricht. Somit werden die Übergänge $|S_0\rangle \rightarrow |I(\chi_n)\rangle/|II(\chi_n)\rangle + \text{Phonon}$ von den entsprechenden Übergängen $|S_0\rangle \rightarrow |III(\chi_n)\rangle$ überlagert. Auch im Anregungsspektrum findet man Progressionen zu den Schwingungssatelliten (bspw. $III-2 \times 288$, $III-2 \times 646$). Die Schwingungssatelliten zu den elektronischen Ursprüngen I/II bzw. III haben ein Intensitätsverhältnis von etwa $I_{III} : I_{I/II} = 2,4$, was nahezu dem Verhältnis der rein elektronischen Übergänge entspricht. In Tab. 3-5 sind die Energien der gefundenen Satelliten relativ zu den Ursprüngen in Anregung und Emission aufgelistet.

Tab. 3-5: Schwingungssatelliten [cm^{-1}] von Pt(dpph)(CO) in n-Oktan in Anregung und Emission der Triplettuntersniveaus. Durch diese Tabelle ist keine Zuordnung zwischen den Vibrationsenergien im Grundzustand und in den angeregten Zuständen $|I\rangle$, $|II\rangle$ und $|III\rangle$ beabsichtigt.

Anregung $ III\rangle \leftarrow 0\rangle$ 0-0: 19192 cm^{-1} $T = 1,2 \text{ K}$	Anregung $ I\rangle/ II\rangle \leftarrow 0\rangle$ 0-0: $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ $T = 1,2 \text{ K}$	Emission $ I\rangle/ II\rangle \rightarrow 0\rangle$ 0-0: $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ $T = 1,2 \text{ K}$
18		21
64		40
103		64
145	145	118
145 + 18		154
244		154 + 21
288, $2 \times 145?$	288	211
309		282
355	355	295

355 + 18		2 × 154
464	464	355
501	503	154 + 211
511	511	421
2 × 288		435
646	646	467
651	651	506
646 + 18		526
651 + 18		2 × 282
715	715	154 + 467
715 + 18		633
859		655
950		668
976	976	467 + 211
1002		731
1041	1041	731 + 21
1051	1051	526 + 282, 655 + 154
1082	1082	526 + 282, 655 + 154
2 × 646		2 × 467
1082 + 18	1125	1032
1125	1165	1056
1165		1066
1165 + 18		1083
1286	1321	1101
1321	1355	1121
1355		1166
1355 + 18	1423	655 + 526
1423		1209
1448	1491	1166 + 154
1491		1265
		1276
		1333
		1399
		1407
		1450
		2 × 731
		1492
		1519
		1562

Ein Vergleich der Schwingungsenergien von Grundzustand und angeregtem Zustand zeigt eine merkliche Rotverschiebung im angeregten Zustand. Dies ist auf eine Änderung der Kraftkonstanten im angeregten Zustand zurückzuführen. Aufgrund der energetischen Lagen und unter Berücksichtigung des Intensitätsmusters ist es möglich, einige Schwingun-

gen von Emissions- und Anregungsspektrum zu korrelieren. Diese werden in Tab. 3-6 gegenübergestellt. Allerdings zeigt sich, dass die Intensitätsverteilung zwischen den Schwingungssatelliten in Emission und Anregung unterschiedlich ist, so etwa die relativ großen Intensitätsunterschiede zwischen der starken 154 cm^{-1} -Mode im Emissionsspektrum im Vergleich zur 145 cm^{-1} -Schwingung in der Anregung. Weiterhin können mehrere Schwingungssatelliten nur in Emission oder Anregung detektiert werden, so etwa die Moden 211 cm^{-1} , 421 cm^{-1} und 435 cm^{-1} im Emissionsspektrum bzw. 976 cm^{-1} oder 1002 cm^{-1} im Anregungsspektrum. Diese Abweichungen von der erwarteten Spiegelbildsymmetrie kann durch Herzberg-Teller-Kopplung in totalsymmetrische Moden bzw. durch Verschiebung höher koppelnder Zustände auf diesen Normalkoordinaten erzeugt werden. Jedoch sollten diese Einflüsse eher schwach sein, da die elektronischen Ursprünge wie in der Emission bei Weitem dominieren.

Tab. 3-6: Vergleich von Schwingungsenergien [cm^{-1}] im Grundzustand $|S_0\rangle$ und in den angeregten Zuständen $|I\rangle/|II\rangle/|III\rangle$ von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,2\text{ K}$.

Emission $ I\rangle/ II\rangle \rightarrow 0\rangle$ 0-0: $19174,5\text{ cm}^{-1}$ $T = 1,2\text{ K}$	Anregung $ I\rangle/ II\rangle \leftarrow 0\rangle$ 0-0: $19174,5\text{ cm}^{-1}$ $T = 1,2\text{ K}$	Anregung $ III\rangle \leftarrow 0\rangle$ 0-0: 19192 cm^{-1} $T = 1,2\text{ K}$
21		18
64		64
118		103
154	145	145
154 + 21		145 + 18
467	464	464
655	646	646
2×282		2×288
668	651	651
731	715	715
731 + 21		715 + 18
1056	1041	1040
1066	1051	1051
1166	1165	1165
1333	1321	1321
1450	1423	1423

3.3.4. Singulett-Anregungsspektrum

In Abb. 3-16 ist das Anregungsspektrum von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,2\text{ K}$ im Bereich des untersten angeregten Singulettzustandes $|S_1\rangle$ abgebildet. Die Detektion erfolgte direkt auf den elektronischen Ursprüngen I/II bei $19174,5\text{ cm}^{-1}$. Die Intensitätsverhältnisse sind nicht über den gesamten Bereich vergleichbar, da das Spektrum nicht auf den Intensitätsverlauf des verwendeten Laserfarbstoffs (Coumarin 102) korrigiert wurde. Trotzdem ist eine qualitative Interpretation der Intensitäten möglich. Man findet das Maximum der Bande mit größter Intensität bei 20795 cm^{-1} . Diese Bande wird dem elektronischen Ursprung des Übergangs $|S_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle$ zugeordnet. Im Anregungsspektrum von Pt(dphpy)(CO) in THF bei 77 K (siehe Abb. 3-7, S. 31) findet man den ersten Singulett-

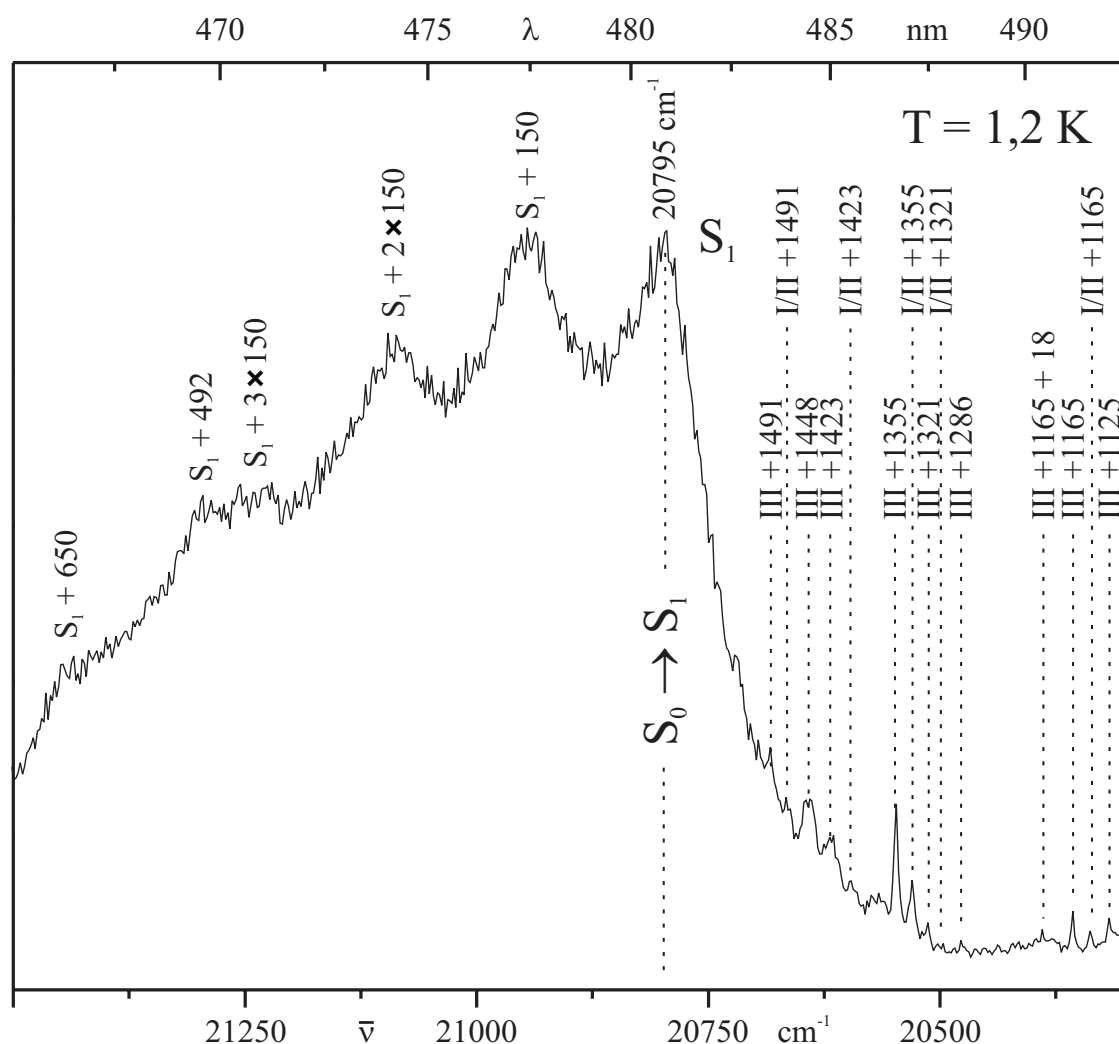


Abb. 3-16: Anregungsspektrum von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan im Bereich des untersten angeregten Singulettzustandes bei $T = 1,2\text{ K}$ und $\bar{\nu}_{\text{det}} = \text{I/II}$ bei $19174,5\text{ cm}^{-1}$. Die Angabe der Schwingungsenergien erfolgt relativ zu den elektronischen Ursprüngen S_1 bei 20795 cm^{-1} , I/II bei $19174,5\text{ cm}^{-1}$ und III bei 19192 cm^{-1} .

zustand bei etwa 21000 cm^{-1} . Der Unterschied in den Übergangsenergien um ca. 200 cm^{-1} kann auf die verschiedenen Einbausituationen bzw. den Einfluss der unterschiedlichen Matrizen zurückgeführt werden. So findet man auch für den emittierenden Triplettzustand im n-Oktan-Spektrum eine Verschiebung um etwa 200 cm^{-1} zu niedrigeren Energien gegenüber dem THF-Spektrum (siehe Abb. 3-7, S. 31). Zusätzlich findet sich noch eine Reihe weiterer Banden im Singulett-Anregungsspektrum. Die energetischen Lagen und der Vergleich mit der im Emissionsspektrum gefundenen Satellitenstruktur lassen darauf schließen, dass es sich dabei um ankoppelnde Schwingungssatelliten bzw. Progressionen davon handelt. So findet man die nächsthöherliegende Anregungsbande bei 20945 cm^{-1} , welche dem Schwingungssatellit $S_1 + 150$ zugeordnet wird. Diese würde somit dem $(154 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ -Satelliten in der Emission bzw. dem $(145 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ -Satelliten in der Anregung zu III entsprechen. Dabei ist die Rotverschiebung um 4 cm^{-1} , wie im Falle des T_1 -Anregungsspektrums (siehe Abb. 3-15, S. 42), wiederum eine Folge der unterschiedlichen Kraftkonstanten. Die beiden nächsten Banden im Anregungsspektrum bei 21090 cm^{-1} und 21235 cm^{-1} können als Progressionen der 150 cm^{-1} -Schwingung betrachtet werden. Eine detaillierte Auswertung der Intensitätsverteilung in den Franck-Condon-Progressionen bzw. eine exakte Bestimmung des Huang-Rhys-Faktors ist jedoch aufgrund der großen Halbwertsbreiten und Überlagerungen von Übergängen unsicher. Allerdings darf angenommen werden, dass der Huang-Rhys-Faktor im Bereich von $0,5 \leq S_{\max} \leq 1$ liegt. Auch über die geometrischen Veränderungen zwischen S_0 und S_1 kann keine genaue Aussage getroffen werden. Allerdings lässt sich aus den Beobachtungen, dass der Schwingungssatellit gleiche Intensität wie der elektronische Ursprung besitzt, dass man zwei Obertöne zur Schwingung findet und dass diese relativ intensitätsstark sind, schließen, dass die Gleichgewichtspositionen der Potentialhyperflächen für die Zustände S_1 und S_0 stärker als die Zustände T_1 und S_0 gegeneinander verschoben sind. Das Anregungsspektrum weist noch eine weitere Bande bei 21290 cm^{-1} und eine Schulter bei 21440 cm^{-1} auf, welche den Schwingungen $S_1 + 490$ (in Emission I/II + 506) und $S_1 + 640$ (in Emission I/II + 655) zugeordnet werden. Im Vergleich zum T_1 -Anregungsspektrum fällt auf, dass die Linienhalbwertsbreiten um mehr als eine Größenordnung zunehmen. Für diesen Effekt sind mehrere Gründe denkbar. So wäre es möglich, dass es aufgrund der veränderten Elektronendichteverteilung im S_1 -Zustand zu einer stärkeren Kopplung mit der Matrixumgebung kommt, was zu einer größeren inhomogenen Linienverbreiterung führen könnte. Andererseits könnte die über das Pt-Zentralatom

vermittelte Spin-Bahn-Kopplung zu einer schnellen ISC-Rate $S_1 \rightarrow T_1$ führen, was eine größere homogene Verbreiterung hervorrufen würde. Als Entscheidungskriterium zwischen diesen Möglichkeiten kann die Bandenform bzw. das Abfallen der Intensität auf der niederenergetischen Flanke des elektronischen Ursprungs herangezogen werden. Im Falle einer inhomogenen Verbreiterung sollte sich diese durch eine Gaußfunktion anfitten lassen, wohingegen eine homogene Verbreiterung zu einer Lorentzform führen müsste². Abb. 3-17 zeigt den elektronischen Ursprungsbereich des Singulettsspektrums und die optimierten Fitkurven. Wie aus der Darstellung hervorgeht, lässt sich der Verlauf der niederenergetischen Flanke sehr gut durch ein Lorentzprofil anpassen. Die Abweichungen der Fitfunktion vom gemessenen Spektrum unterhalb von etwa 20725 cm^{-1} liegen an der Überlagerung des Singulettursprungs mit Vibrations- und Phononenlinien des Triplets. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass das Spektrum nicht auf den Intensitätsver-

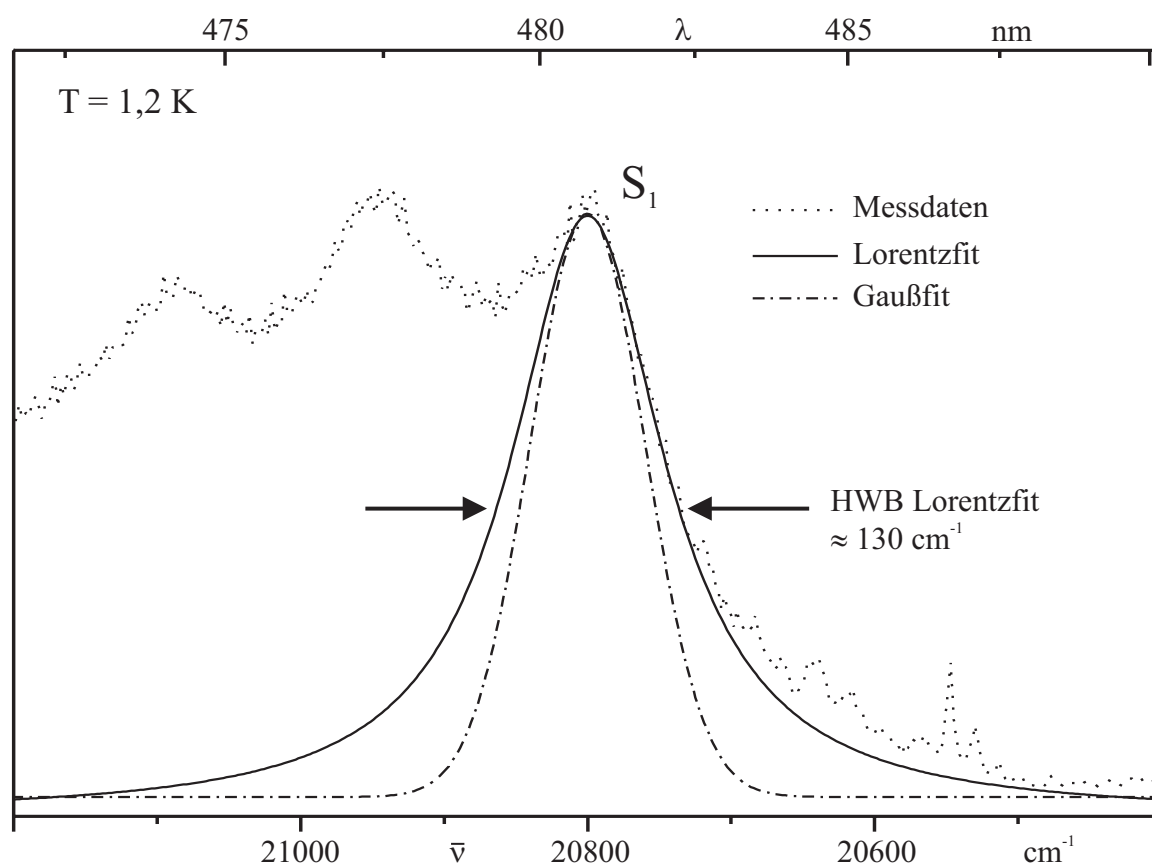


Abb. 3-17: Anregungsspektrum des Singulettbereichs von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,2 \text{ K}$ und Anpassung des elektronischen Ursprungs durch Gauß- bzw. Lorentzprofil.

² Im Falle, dass die homogene wie inhomogene Verbreiterung in gleicher Größenordnung zur großen Halbwertsbreite der Übergänge beitragen, würde man ein Voigt-Profil finden.

lauf des verwendeten Laserfarbstoffs korrigiert wurde. Die Ergebnisse der verschiedenen Anpassungen lassen den Schluss zu, dass die Linienform weitgehend durch eine homogene Verbreiterung bestimmt wird. Aufgrund dieser Interpretation ist es möglich, die Lebensdauer des Zustands $|S_1\rangle$ mit der Linienhalbwertsbreite zu korrelieren [21,110,111]. Aus der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \tau = h \cdot \Delta \nu \cdot \tau = h \cdot c \cdot \Delta \bar{\nu} \cdot \tau \approx \hbar \quad (3-1)$$

folgt für die Bestimmung der Lebensdauer

$$\tau = (2\pi c \Delta \bar{\nu})^{-1} \quad (3-2)$$

Bei einer Halbwertsbreite $\Delta \bar{\nu} \approx 130 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich somit eine Lebensdauer von $\tau(S_1) \approx 40 \text{ fs}$. Aus der Tatsache, dass man bei Anregung in den S_1 -Zustand keine Fluoreszenz, sondern ausschließlich starke Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand findet, kann weiterhin gefolgert werden, dass die Lebensdauer des S_1 -Zustands hauptsächlich durch den Intersystem-Crossing-Prozess $S_1 \rightarrow T_1$ bestimmt wird. Somit würde sich eine ISC-Rate von $k_{ISC} \approx 1/\tau(S_1) \approx 2,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergeben. Ähnliche Werte wurden für Pt(2-thpy)₂ (cis-Bis[2-(2-thienyl)pyridinato-N,C^{5'}]Platin(II)) mit etwa $2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [21] oder Kupfer-Porphin (CuP) mit ca. $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [112] gefunden.

3.3.5. Messungen unter Magnetfeld

In diesem Abschnitt soll der Einfluss eines äußeren, homogenen Magnetfelds auf die spektroskopischen Eigenschaften von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan untersucht werden. Insbesondere soll der Triplettcharakter des untersten angeregten Zustands durch Nachweis eines Zeemann-Effektes weiter belegt werden. Abb. 3-18 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren des elektronischen Ursprungsbereichs für magnetische Flussdichten von $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$. Die Anregungsspektren wurden auf dem Schwingungssatelliten $I + 154$ detektiert. Da der elektronische Ursprung I unter Magnetfeld eine Rotverschiebung erfährt, wurde die Detektionswellenlänge vor jeder Messung nachjustiert. Die Intensitäten

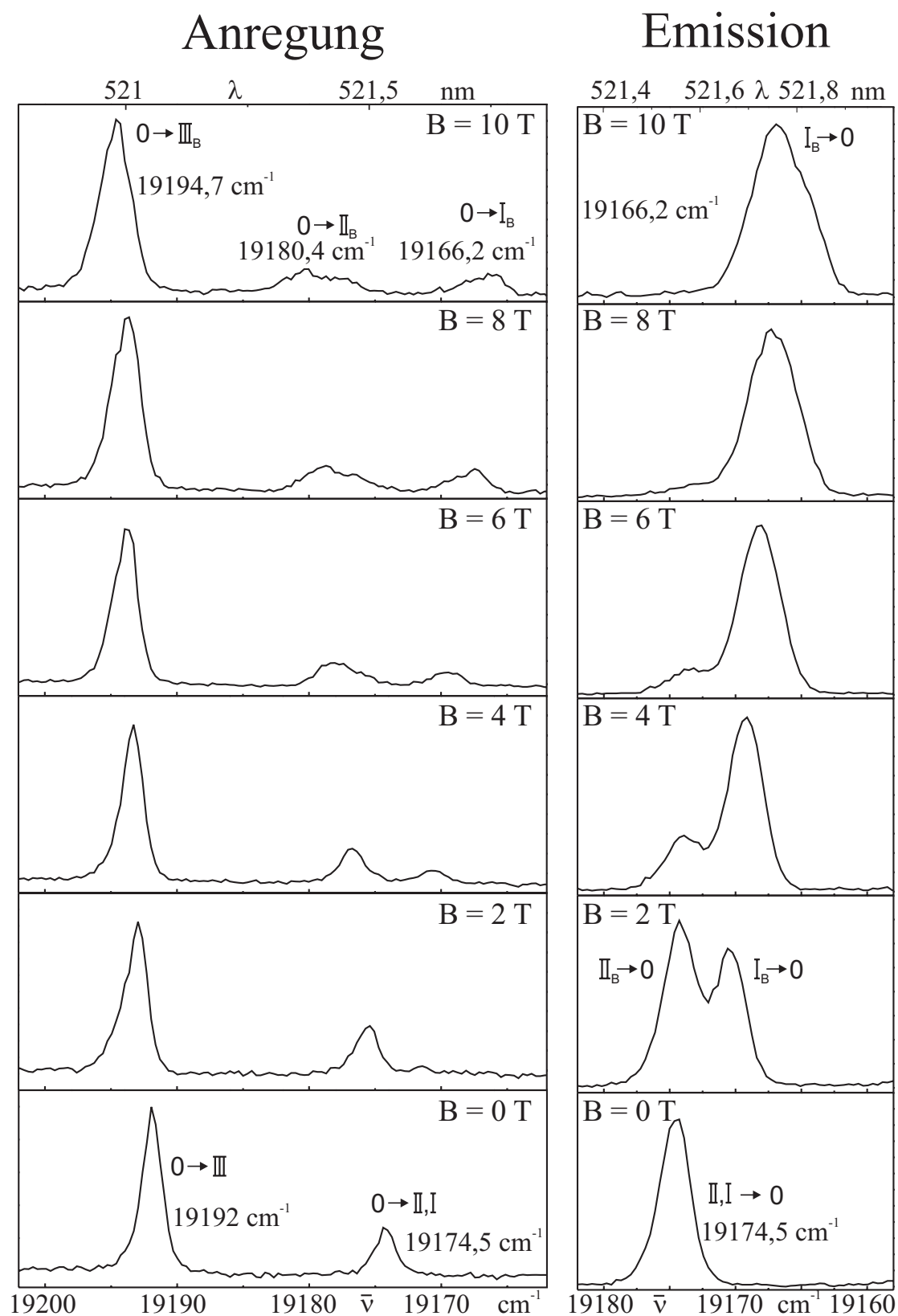


Abb. 3-18: Bereich der elektronischen Ursprünge in den Anregungs- und Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,5$ K in Abhängigkeit von der Flussdichte B eines äußeren, homogenen Magnetfeldes. Emission: $\lambda_{\text{exc}} = 457,9$ nm, Anregung: $\bar{\nu}_{\text{det}} = I - 154$.

der Spektren sind nicht vergleichbar. Bereits das Anlegen eines magnetischen Feldes von 2 T führt in der Emission zu einer Aufspaltung der Linie bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ in zwei Linien, wobei die energetisch niedriger liegende um $3,8 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben ist. Eine weitere Erhöhung der magnetischen Flussdichte führt zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Aufspaltung zwischen den beiden Linien. Somit kann angenommen werden, dass die Linie bei $19174,5 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 0 \text{ T}$ aus den zwei sich überlagernden elektronischen Ursprüngen I und II besteht. Die niederenergetische Linie wird dem elektronischen Ursprung I_B ³, die energetisch höherliegende dem elektronischen Ursprung II_B zugeordnet. Weiterhin fällt auf, dass der Ursprung I_B mit Erhöhung des Magnetfeldes gegenüber dem Ursprung II_B stark an Intensität gewinnt und bei $B = 10 \text{ T}$ ausschließlich Emission aus $|I_B\rangle$ detektiert wird. Dies ist zum Einen darauf zurückzuführen, dass durch die Vergrößerung der Aufspaltung die Spin-Gitter-Relaxationsrate $|II_B\rangle \rightarrow |I_B\rangle$ stark zunimmt, und somit eine schnelle Einstellung des thermischen Gleichgewichts ermöglicht wird. Die Emission aus dem Zustand $|II_B\rangle$ wird bei $B = 10 \text{ T}$ schließlich vollständig durch Relaxation in $|I_B\rangle$ gelöscht. Da bei $T = 1,5 \text{ K}$ keine merkliche thermische Rückbesetzung stattfindet, wird die Emission aus dem Zustand $|II_B\rangle$ einfach ausgefroren. Zum Anderen ist zu berücksichtigen, dass es durch Anlegen eines Magnetfeldes zu einer stärkeren Beimischung von Zuständen mit größerer Erlaubtheit kommt, was wiederum zu einer Erhöhung der radiativen Rate des Zustands $|I_B\rangle$ führt. Ein weiterer Effekt des angelegten Magnetfeldes zeigt sich in der Änderung der Halbwertsbreite. Diese steigt von $2,8 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 0 \text{ T}$, was nur geringfügig über der spektralen Apparateauflösung von 2 cm^{-1} liegt, auf etwa $5,2 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 10 \text{ T}$ an. Dieser Effekt lässt sich auch in den Anregungsspektren beobachten. Hier steigen die Linienhalbwertsbreiten von jeweils 2 cm^{-1} (spektrale Apparateauflösung) auf $5,4 \text{ cm}^{-1}$ für I_B , $3,2 \text{ cm}^{-1}$ für II_B und $2,7 \text{ cm}^{-1}$ für den elektronischen Ursprung III_B . Zusätzlich zur Verbreiterung zeigt sich noch, dass die Linienform mit Erhöhung des Magnetfeldes - besonders deutlich für die elektronischen Ursprünge I_B und II_B - stark asymmetrisch wird. So erscheint das Peakmaximum für die Linie des elektronischen Ursprungs I_B gegenüber einer symmetrischen Intensitätsverteilung zur niederenergetischen Flanke verschoben, für II_B liegt der umgekehrte Fall vor, also eine Verschiebung zur höherenergetischen Flanke. Für diese Beobachtungen lässt sich folgendes Erklärungsmodell angeben: Bei den verwendeten Shpol'skii-Matrizen handelt es sich, wie bereits in Kap. 3.2.3. beschrieben, um polykristalline Proben. Sämtliche in einer Einbaulage (z.B. A) vorliegen-

³ Der tiefgestellte Index B indiziert jeweils den magnetfeldgestörten Ursprung.

den Chromophore besitzen eine nahezu identische Umgebung innerhalb eines Kristallits, die Kristallite sind aber untereinander nicht ausgerichtet, sondern liegen statistisch orientiert vor. Der Zeeman-Effekt bzw. der Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf die Triplettfolgeterme hängt nun stark von der relativen Orientierung der Chromophore zum äußeren Magnetfeld ab. Dies bedeutet, dass die Chromophore in unterschiedlichen Kristalliten eine unterschiedlich starke Störung durch das Magnetfeld und somit eine unterschiedlich starke energetische Aufspaltung erfahren, was in der Folge zu einer Vergrößerung der Linienhalbwertsbreiten führt. Gleichzeitig muss noch berücksichtigt werden, dass ein stärkerer Magnetfeldeinfluss über die Vergrößerung der energetischen Aufspaltung auch eine Erhöhung der Spin-Gitter-Relaxationen $k_{III \rightarrow I}$ und $k_{II \rightarrow I}$ mit sich bringt. Ferner steigt durch die stärkere Beimischung von Zuständen größerer Erlaubtheit die Übergangswahrscheinlichkeit $|I_B\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ an. Somit steigt mit der energetischen Aufspaltung auch die relative Emissionsintensität an, was schließlich zu der oben beschriebenen asymmetrischen Linienform führen dürfte.

Ein weiteres Erklärungsmodell besteht darin, dass in der Probe keine isotrope Verteilung der Chromophore vorliegt. So wurden in [44] Hinweise dafür gefunden, dass die Oberfläche der Quarzküvette Einfluss auf die Kristallisation der Shpol'skii-Matrix und damit auf die Orientierung der Chromophore nimmt. Da die Eindringtiefe des Laserstrahls unter den experimentellen Bedingungen sehr gering sein dürfte, sollte das detektierte Emissionslicht vor Allem von den Chromophoren im Bereich der Glaswand stammen. Eine mögliche Anisotropie der Chromophore aufgrund einer nicht-statistischen Orientierung der Mikrokristalle in diesen Schichten würde sich deshalb stark auf die gemessenen Spektren auswirken und könnte ebenfalls zu einer asymmetrischen Linienform führen.

Die Anregungsspektren geben weiterhin Aufschluss über die Änderung der Zeeman-Aufspaltung unter Magnetfeldeinfluss. In Abb. 3-19 ist das Aufspaltungsverhalten der elektronischen Ursprünge unter einem homogenen, äußeren Magnetfeld von $0 \leq B \leq 10$ T abgebildet. Es zeigt sich, dass die Zeeman-Aufspaltung von $17,5 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 0 \text{ T}$ auf $28,2 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 10 \text{ T}$ ansteigt. Dabei erfahren die elektronischen Ursprünge unterschiedliche Verschiebungen. Der Ursprung I_B wird um $8,3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben, wohingegen der Ursprung II_B um $5,9 \text{ cm}^{-1}$ und der Ursprung III_B um $2,7 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben werden. Das asymmetrische Aufspaltungsmuster und die unterschiedlich starken Verschiebungen deuten darauf hin, dass der Magnetfeldeinfluss zu einer Mischung aller drei Triplettzustände führt. Dabei dürfte die Kopplung zwischen den Zuständen $|I\rangle$ und $|II\rangle$ aufgrund des gerin-

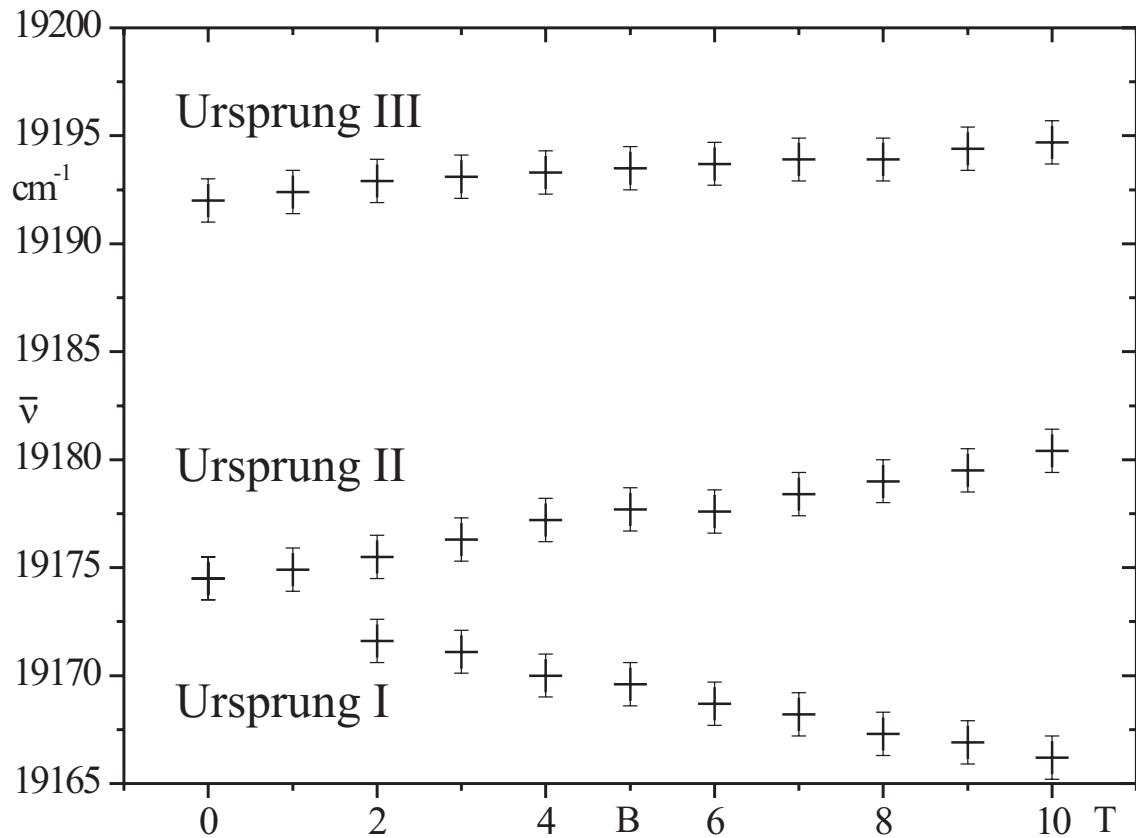


Abb. 3-19: Magnetfeldabhängige Zeeman-Aufspaltung der Ursprungslinien von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,5$ K. Der Wert für den Ursprung I_B bei $B = 1$ T fehlt, da die zugehörige Linie im Spektrum nicht nachweisbar ist.

gen energetischen Abstandes weit stärker sein als die Kopplungen zwischen $|I\rangle$ und $|III\rangle$ bzw. $|II\rangle$ und $|III\rangle$, was zu einer stärkeren Verschiebung der unteren beiden Triplettfolge-terme unter Magnetfeld führt. Einen weiteren Hinweis liefert die Änderung des Intensitätsmusters in den Anregungsspektren. Mit Erhöhung der magnetischen Flussdichte steigt die relative Intensität des elektronischen Ursprungs I_B stark an und ist bei 10 T in etwa vergleichbar mit der des Ursprungs II_B , wohingegen sich die relative Intensität des Ursprungs III_B kaum ändert. Dies legt den Schluss nahe, dass die unteren beiden Zustände bei 10 T bereits vollkommen mischen, der Ursprung III_B jedoch weit weniger Mischung mit den unteren beiden Zuständen erfährt.

Neben dem elektronischen Ursprungsbereich wurde auch der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf die Schwingungssatellitenstruktur untersucht. Abb. 3-20 zeigt die Emissionsspektren bei magnetischen Flussdichten von $B = 0$ T und $B = 10$ T. Ein Vergleich der beiden Spektren ergibt, dass das gesamte Emissionsspektrum bei $B = 10$ T gegenüber

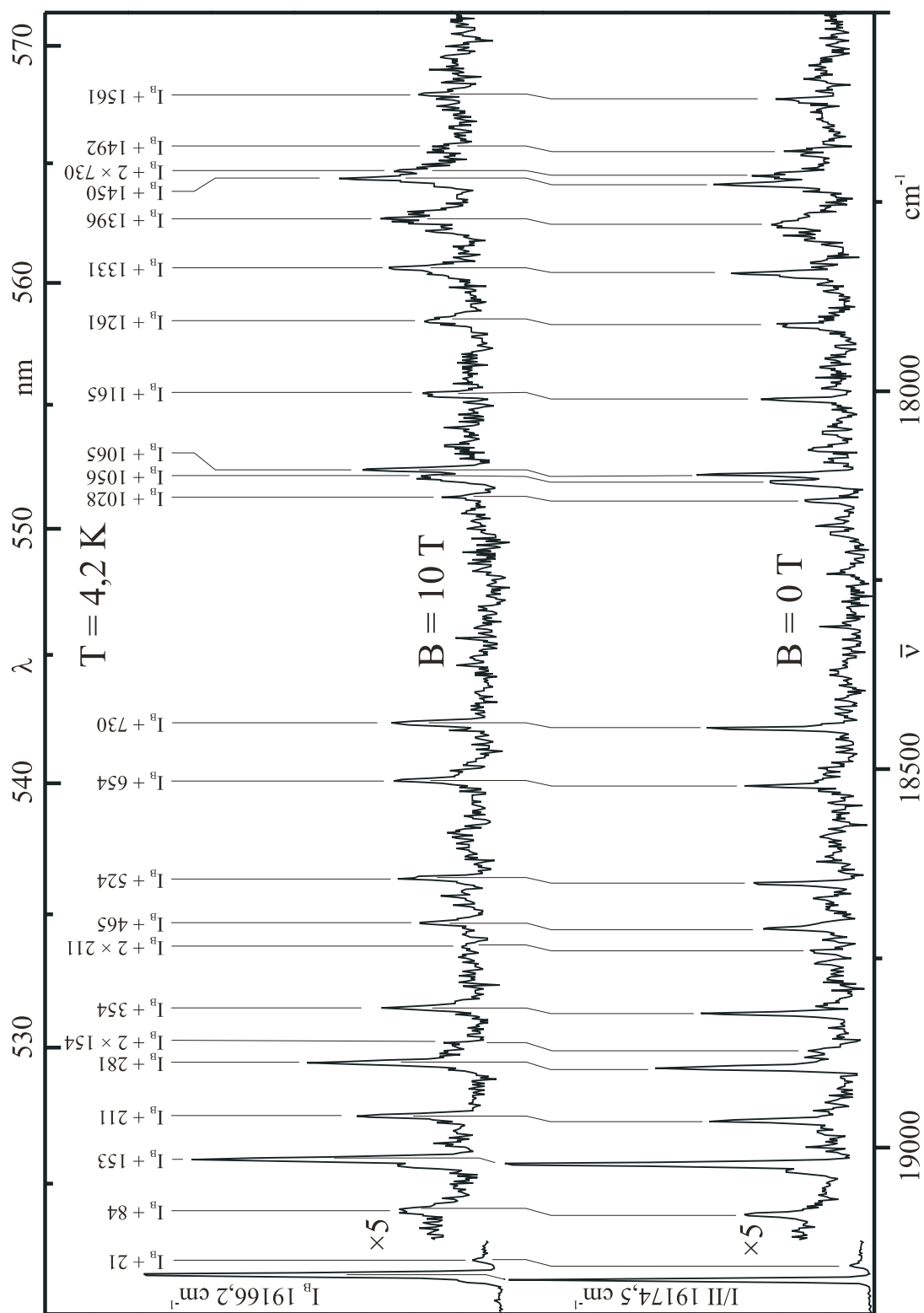


Abb. 3-20: Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO) in n-Octan bei $T = 1,5 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$ ohne äußeres Magnetfeld (unten) bzw. unter Einfluss eines homogenen, äußeren Magnetfeldes von $B = 10 \text{ T}$ (oben). Die Schwingungsenergien sind relativ zum elektronischen Ursprung I_0 bei $19166,2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

dem Spektrum ohne äußeres Magnetfeld um $8,3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben ist. Geringfügige Abweichungen der energetischen Lagen der Schwingungssatelliten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Anzahl der detektierten Vibrationssatelliten und deren Lagen relativ zur elektronischen Ursprungslinie I bzw. I_B zeigen keine Abhängigkeit vom angelegten äußeren Magnetfeld. Lediglich für die relativen Emissionsintensitäten der Schwingungssatelliten findet man Unterschiede gegenüber dem Spektrum bei $B = 0 \text{ T}$. So verliert beispielsweise die Linie $I + 730$ gegenüber der Linie $I + 654$ an relativer Intensität. Umgekehrt gewinnen die Linien $I + 1396$ und $I + 1450$ gegenüber den Linien $I + 1261$ und $I + 1331$ unter Magnetfeld an relativer Intensität. Für diese Beobachtungen wäre folgendes Erklärungsmodell denkbar: Ohne äußeres Magnetfeld stammt der weitaus größte Teil der Emissionsintensität von Übergängen aus dem Zustand $|II\rangle$. Dies geht sowohl aus den bereits gezeigten Untersuchungen des elektronischen Ursprungsbereichs unter Magnetfeld als auch aus in den folgenden Kapiteln noch vorgestellten Lebensdauermessungen sowie zeitaufgelösten Emissionsmessungen hervor. Weiterhin zeigen die Untersuchungen des Magnetfeldeinflusses auf die elektronischen Ursprünge, dass bei einem magnetischen Fluss von $B = 10 \text{ T}$ Emission nur aus dem untersten angeregten Zustand $|I_B\rangle$ erfolgt. Somit können sämtliche im Emissionsspektrum auftretenden Vibrationssatelliten diesem Zustand zugeordnet werden. Die Änderungen der relativen Emissionsintensitäten könnten also darauf beruhen, dass die auftretenden Schwingungen unterschiedlich stark an die Zustände $|I\rangle$ bzw. $|II\rangle$ ankoppeln. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, dass auch im Emissionsspektrum unter Magnetfeld die Hauptintensität auf dem rein elektronischen Übergang $|I_B\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ liegt. Man findet wiederum, wie in den Emissionsspektren ohne äußerem Magnetfeld, Progressionen zu mehreren Schwingungssatelliten (bspw. 2×154 , 2×211 , 2×730). Dies und die Tatsache, dass die relativen Intensitätsverhältnisse zwischen den Vibrationssatelliten wenig Änderung zeigen, weisen darauf hin, dass die auftretenden Linien Franck-Condon-Moden zuzuordnen sind.

3.3.6. Zeitaufgelöste Emissionsspektren

Da die Triplettzustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ von Pt(dphpy)(CO) bei tiefen Temperaturen deutlich unterschiedliche Abklingzeiten (bei $T = 1,2 \text{ K}$: $\tau_1 = 460 \text{ }\mu\text{s}$, $\tau_2 = 15 \text{ }\mu\text{s}$) aufweisen, sollte es möglich sein, getrennte Emissionsspektren dieser Unterniveaus zu erhalten. Dazu wird die Probe mit einem kurzen Laserpuls angeregt und anschließend die Emission zu unter-

schiedlichen Zeiten bezüglich des Anregungspulses aufgenommen. Um das Emissionsspektrum des langlebigen Zustandes zu erhalten, wird eine Verzögerung des Starts der Detektion gegenüber der Anregung gewählt, die ein vielfaches der Lebensdauer des kurzlebigen Zustandes darstellt. Damit soll sichergestellt werden, dass die Emission aus dem kurzlebigen Zustand bereits vollständig abgeklungen ist und das registrierte Emissionsspektrum somit dem langlebigen Zustand $|I\rangle$ zugeordnet werden kann. Um dagegen das Emissionsspektrum des kurzlebigen Zustandes $|II\rangle$ zu erhalten, wird sofort nach der Anregung mit der Detektion begonnen, aber das Zeitfenster so gewählt, dass das Verhältnis der Intensität von kurzlebiger zu langlebiger Emission möglichst groß wird. Das registrierte Emissionsspektrum kann dann weitgehend dem kurzlebigen Zustand zugeordnet werden. Zusätzlich wird angenommen, dass unter den experimentellen Bedingungen keine wesentliche thermische Rückbesetzung stattfindet⁴ bzw. die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse gegenüber den strahlenden Übergängen langsam sind⁵. Da man zwei deutlich unterschiedliche Abklingzeiten findet und die energetische Aufspaltung klein ist, sind diese Annahmen gerechtfertigt.

Neben der zeitaufgelösten Detektion sollte es noch eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Emissionsspektrums des kurzlebigen Zustandes $|II\rangle$ geben. Sowohl die Lebensdauermessungen als auch die Messungen unter Magnetfeld zeigen, dass die Zustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ stark unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen. Bei direkter Anregung in $|I\rangle/|II\rangle$ sollte daher überwiegend der Zustand $|II\rangle$ besetzt werden. Unter der Voraussetzung, dass die Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Zuständen vernachlässigbar klein ist, sollte das aufgenommene Emissionsspektrum folglich Übergänge aus dem Zustand $|II\rangle$ wiedergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Möglichkeiten getestet und lieferten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen identische Ergebnisse. Unterschiede ergaben sich lediglich in Hinsicht auf die Auflösung bzw. das erzielte Signal-Rausch-Verhältnis, weshalb für Abb. 3-21 das Emissionsspektrum mit direkter Anregung von $|I\rangle/|II\rangle$ gewählt wurde.

Das zeitaufgelöst gemessene Emissionsspektrum des langlebigen Zustandes $|I\rangle$ (Spektrum a) wird in Abb. 3-21 dem zeitintegrierten Spektrum mit direkter Einstrahlung in I/II , welches dem Emissionsspektrum des kurzlebigen Zustandes $|II\rangle$ (Spektrum b) entspricht,

⁴ Andernfalls würde man im Emissionsspektrum mit Verzögerung der Detektion aufgrund der thermischen Rückbesetzung auch Emissionsintensität aus dem kurzlebigen Zustand finden.

⁵ Da der höherliegende Zustand sonst gelöscht wäre.

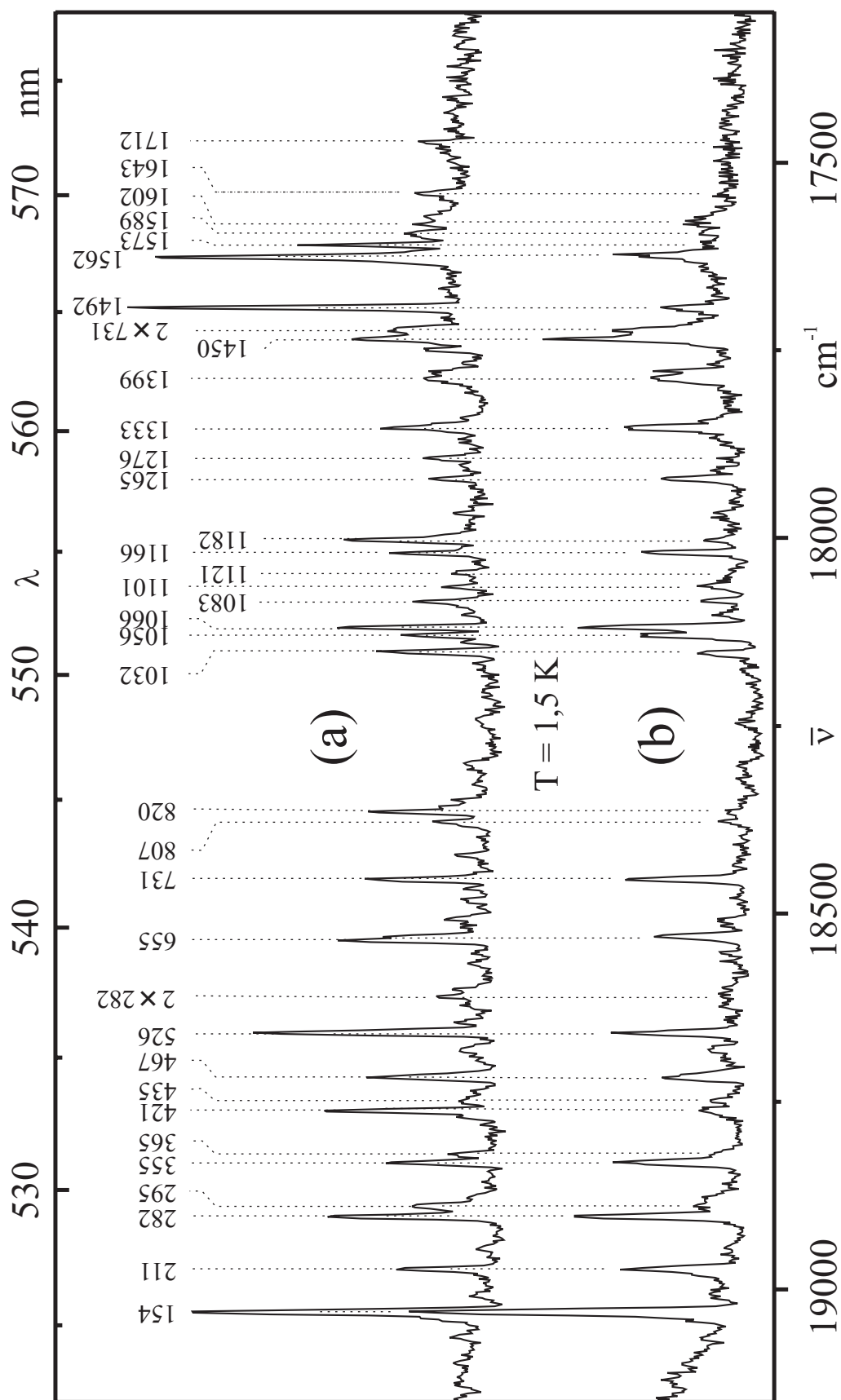


Abb. 3-21: Emissionsspektren von Pt(dpphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,5$ K; (a) zeitaufgelöste Emission: Verzögerung: 100 μ s, Zeitfenster: 40 ms bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = \text{III}$ (bei 19192 cm^{-1}); (b) zeitintegrierte Emission mit $\bar{\nu}_{\text{exc}} = \text{I/II}$ (bei 19174,5 cm^{-1}). Die Schwingungsenergien sind relativ zu den elektronischen Ursprüngen I/II bei 19174,5 cm^{-1} angegeben. Die Spektren sind auf den Schwingungssatellit I/II + 154 normiert.

gegenübergestellt. Aus dem Vergleich der beiden Spektren untereinander bzw. aus dem Vergleich der Spektren mit dem zeitintegrierten Emissionsspektrum (siehe Abb. 3-10, S. 36) lassen sich eine Reihe von Informationen gewinnen. Zum Einen zeigt eine genaue Analyse des Spektrums b) in Abb. 3-21, dass dieses bezüglich der Anzahl der auftretenden Linien und deren spektralen Lagen mit den zeitintegrierten Emissionsspektren bei Anregung in den Zustand $|II\rangle$ oder in höher liegende Zustände identisch ist. Man findet lediglich geringe Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Schwingungen. Diese lassen sich jedoch auf experimentelle Gründe zurückführen. So wurden die Spektren an unterschiedlichen Messplätzen aufgenommen, welche sich hinsichtlich der verwendeten Laser, des Strahlengangs, der Auflösung und der verwendeten Monochromatoren unterscheiden. Ein weiterer Grund für die sehr gute quantitative Übereinstimmung der Spektren ist die Tatsache, dass in den zeitintegrierten Spektren mehr als 90 % des Emissionslichts von Übergängen aus dem Zustand $|II\rangle$ stammt und dass auch im selektiv angeregten Emissionsspektrum des Zustands $|II\rangle$ die Emission aus dem Zustand $|I\rangle$ nicht vollständig abgetrennt werden kann. Dennoch lässt sich folgern, dass alle im zeitintegrierten Spektrum auftretenden Vibrationssatelliten an den Zustand $|II\rangle$ ankoppelnde Schwingungen darstellen.

Um das Emissionsspektrum des langlebigen Zustands $|I\rangle$ zu erhalten, wird das zeitaufgelöste Emissionsspektrum aufgenommen. Dabei wird eine zeitliche Verzögerung der Detektion gegenüber dem Laserpuls von 100 μs (entspricht mehr als dem Sechsfachen der Lebensdauer des kurzlebigen Zustands) und ein Zeitfenster von 40 ms gewählt. Das registrierte Spektrum zeigt nun ausschließlich Emissionsintensität aus dem Zustand $|I\rangle$. Der Vergleich mit dem zeitintegrierten Spektrum bzw. mit dem Emissionsspektrum des Zustands $|II\rangle$ ergibt, dass sich alle an den kurzlebigen Übergang ankoppelnden Schwingungen auch im Spektrum des langlebigen Zustands wiederfinden. Auch die Intensitätsaufteilung in den rein elektronischen Übergang und auf diese Schwingungssatelliten ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Allerdings zeigen sich Änderungen hinsichtlich der relativen Intensitäten der Schwingungssatelliten und erscheinen neue Linien (zur besseren Vergleichbarkeit wurden die beiden Spektren in Abb. 3-21 auf die Schwingung $I/II + 154$ normiert). Tab. 3-7 gibt einen Überblick über die relativen Intensitätsänderungen einiger Schwingungen. Es zeigt sich, dass beispielsweise die Linien bei 421, 820 oder 1492 mehr als das vierfache an relativer Intensität gewinnen bzw. neue Linien, wie etwa bei 1276, 1573, 1643 oder 1712 auftreten. Diese Beobachtungen lassen sich so interpretieren, dass

Tab. 3-7: Zusammenstellung der Intensitätsverhältnisse einiger Schwingungssatelliten zum Satellit 154 für die Zustände |I⟩ und |II⟩.

Satellit	II⟩	I⟩
154	1	1
295	0,146	0,272
365	0,098	0,155
421	0,130	0,543
526	0,385	0,777
807	0,110	0,180
820	0,081	0,383
1083	0,127	0,245
1182	0,117	0,434
1276	-	0,190
1492	0,202	1,071
1562	0,326	0,951
1573	-	0,475
1643	-	0,156
1712	-	0,152

der Zustand |I⟩ bereits ohne äußeres Magnetfeld signifikant mit den Zuständen |II⟩ bzw. |III⟩ mischt, und aufgrund dieser Mischung alle an die Zustände |II⟩ bzw. |III⟩ ankoppelnden Franck-Condon-Moden auch im Spektrum des Zustands |I⟩ auftauchen. Die Intensitätsaufteilung in den elektronischen Ursprung und die Schwingungen (hier nicht abgebildet), die der Aufteilung für den Zustand |II⟩ bzw. |III⟩ entspricht, ist ein weiterer Hinweis, dass sowohl der elektronische Ursprung als auch die ankoppelnden Schwingungen erst durch die Mischung mit dem Zustand |II⟩ bzw. |III⟩ eine gewisse Erlaubtheit erhalten. Ob die Symmetrie des isolierten Komplexes bereits ausreichend niedrig ist oder diese

Beimischung aus einer matrixinduzierten Symmetriereduktion durch die Shpol'skii-Matrix entsteht, konnte nicht abschließend geklärt werden. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch weitere, energetisch höher liegende Zustände, welche die gleichen Vibrationssatelliten wie Zustand |II⟩ und |III⟩ besitzen, ebenfalls in den Zustand |I⟩ mischen. Allerdings ist es aufgrund des energetischen Abstands und der großen Erlaubtheit wahrscheinlich, dass die Zustände |II⟩ und |III⟩ die größte Bedeutung für diesen Effekt besitzen. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich beispielsweise für $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dotiert in unterschiedliche Matrizen [20]. So findet man für $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in einer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ -Matrix Emissionsintensität aus dem untersten angeregten Tripletzustand |I⟩ fast ausschließlich in Herzberg-Teller-induzierten Schwingungssatelliten. Die Intensität auf dem elektronischen Ursprung ist dagegen kaum detektierbar. In einer $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ -Matrix hingegen, welche eine Symmetriereduktion von C_3 nach C_2 für die $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Gastmoleküle verursacht, zeigt sich der elektronischen Ursprung I als emissionsstärkste Linie im Spektrum. Zusätzlich tritt eine Vielzahl von Franck-Condon-Moden auf. Diese Veränderungen gegenüber dem $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Spektrum in einer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ -Matrix mit C_3 -Einbaulagen beruhen wiederum auf der Beimischung des erlaubteren Zustands |II⟩ zu |I⟩ aufgrund der matrixinduzierten Symmetriereduktion in $[\text{Zn}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$. Die im zeitaufgelösten Emissionsspektrum des Zustands |I⟩ von Pt(dphpy)(CO) neu auftretenden

Linien dagegen stellen Herzberg-Teller-aktive Moden zum Zustand $|I\rangle$ dar, die aufgrund der geringen Emissionsintensität bzw. des starken Übergangsverbots im zeitintegrierten Spektrum nicht vom Grundrauschen unterschieden werden können.

3.3.7. Abklingverhalten der Emission

Nach Anregung in einen höher liegenden Zustand, z.B. in den Singulettzustand S_1 , kommt es über Intersystem-Crossing (ISC) zur Besetzung der drei untersten angeregten Triplett-Folgeterme. Diese werden dabei mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten besetzt. Der Vorgang wird als optische Spin-Polarisation (OSP) [113] bezeichnet und kann in Übergangsmetallkomplexen sehr schnell sein (für $Pt(qol)_2$ beispielsweise $k_{ISC} = 2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$; qol^- : 8-Chinolino-N,O) [114]. Unmittelbar nach der erfolgten Anregung bzw. nach dem ISC-Vorgang befindet sich das System T_1 normalerweise nicht im thermischen Gleichgewicht. Erst durch Relaxationsprozesse zwischen den Triplett-Folgetermen, die schnell im Vergleich zur Desaktivierung in den Grundzustand erfolgen, gelangt das System mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung bezüglich des Anregungspulses ins thermische Gleichgewicht, welches dann durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Für den Fall, dass der energetische Abstand der Triplett-Folgeterme im Bereich der Schwingungsenergien der Kristallgitter-Phononen liegt, kann die Elektron-Phonon-Kopplung zu einem Ausgleich der Spin-Polarisation führen. Dieser Prozess wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Ziel dieses Kapitels ist es, aus den Messungen des Lumineszenzabklingverhaltens qualitative und quantitative Aussagen über die Relaxationsmechanismen in $Pt(dphpy)(CO)$ zu gewinnen.

Aufgrund der optisch auflösbaren Nullfeld-Aufspaltung von $(17,5 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ für $Pt(dphpy)(CO)$ in n-Oktan kann das Emissionsabklingverhalten selektiv für die elektronischen Ursprünge III bzw. I/II bestimmt werden. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit die Abhängigkeit sowohl von der Proben temperatur im Bereich $1,2 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$ als auch vom Magnetfeld im Bereich $0 \text{ T} \leq B \leq 10 \text{ T}$ untersucht. Die Ergebnisse lassen dann Rückschlüsse auf die Art und Bedeutung der in diesem System wirksamen Relaxationspfade zu.

In Abb. 3-22 ist das Lumineszenzabklingverhalten bei Temperaturen von $T = 1,2 \text{ K}$ und $T = 4,2 \text{ K}$ wiedergegeben. Detektiert wurde jeweils auf den elektronischen Ursprüngen

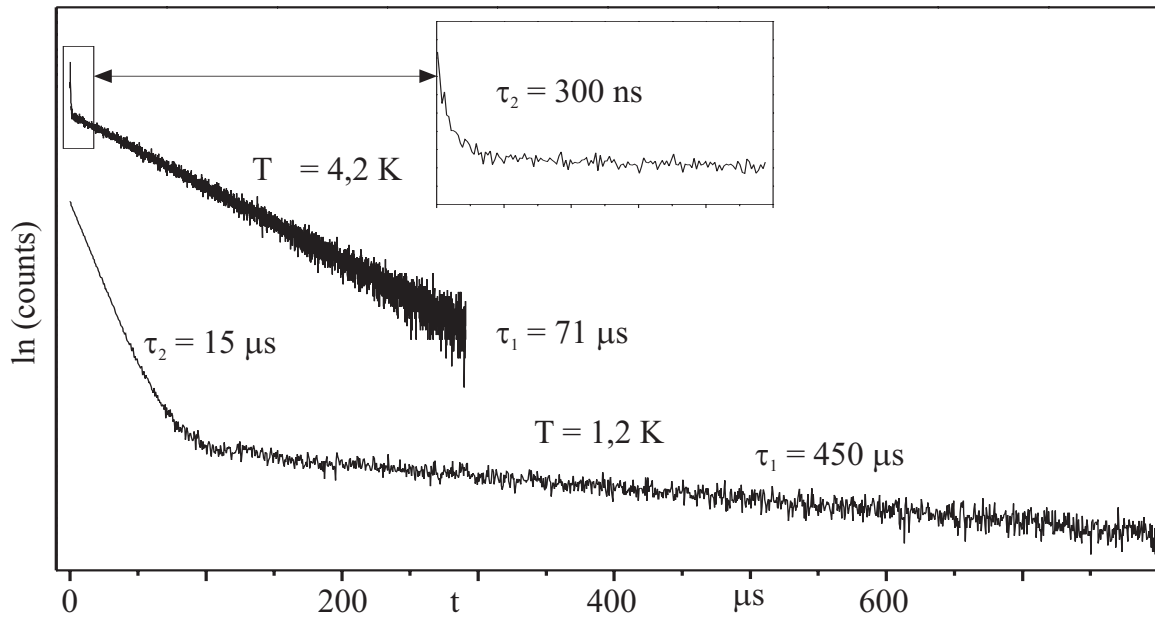


Abb. 3-22: Lumineszenzabklingkurven von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei unterschiedlichen Temperaturen nach selektiver Anregung auf der elektronischen Ursprungslinie III bei $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 19192 \text{ cm}^{-1}$. Die Detektion erfolgte auf den elektronischen Ursprüngen I/II bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 19174,5 \text{ cm}^{-1}$.

I/II bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 19174,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Anregung erfolgte in beiden Fällen direkt in den Zustand $|III\rangle$ mit $\bar{\nu}_{\text{exc}} = 19192 \text{ cm}^{-1}$. Für die Messung bei $T = 1,2 \text{ K}$ findet man ein biexponentielles Abklingverhalten. Die Emissionslebensdauer der langen Komponente beträgt $\tau_1 = 450 \mu\text{s}$, die kurze Komponente wird mit $\tau_2 = 15,1 \mu\text{s}$ bestimmt. Unter der Annahme, dass die Pt(dphpy)(CO)-Komplexe in der n-Oktan-Shpol'skii-Matrix als isolierte Zentren vorliegen, folgt, dass die Emission aus zwei Zuständen stammt. Da auf den elektronischen Ursprungslinien I/II detektiert wurde und der Zustand $|III\rangle$ bei $1,2 \text{ K}$ keine Emission zeigt, können die ermittelten Lebensdauern den Zuständen $|I\rangle$ und $|II\rangle$ zugeordnet werden. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Triplett-Unterniveaus bei $T = 1,2 \text{ K}$ nicht im thermischen Gleichgewicht stehen bzw. die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse sehr langsam sind, so dass die gefundenen Abklingzeiten den individuellen Lebensdauern der Zustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ entsprechen. In Bezug auf den Zustand $|III\rangle$ lässt sich nur sagen, dass die Spin-Gitter-Relaxationsraten in die Zustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ viel schneller sein müssen als die Desaktivierungsrate in den Grundzustand.

Ändert man bei einer gegebenen Temperatur die Anregungswellenlänge und regt direkt auf der Linie I/II an, so erhält man bei Detektion auf den Schwingungssatelliten weiterhin biexponentielle Abklingkurven, und ein Fit liefert identische Lebensdauern. Allerdings

ändert sich das Intensitätsverhältnis der Emission aus $|II\rangle$ und $|I\rangle$ nur um etwa den Faktor 2,5.⁶ Daraus lässt sich schließen, dass die Relaxationsraten der strahlungslosen Prozesse $|III\rangle \rightarrow |II\rangle$ und $|III\rangle \rightarrow |I\rangle$ unterschiedlich schnell sind. Das Verhältnis dieser Relaxationsraten sowie das Verhältnis der strahlenden Desaktivierungsraten von $|II\rangle$ und $|I\rangle$ in den Grundzustand $|0\rangle$ kann näherungsweise aus einer Analyse der Emissionsintensitäten der Übergänge aus den Abklingkurven erhalten werden.

Aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse nach Anregung in II/I und Detektion auf der Linie II/I + 154 wird dazu das Verhältnis der strahlenden Desaktivierungsraten bestimmt. Nach einer gegenüber den Lebensdauern sehr kurzen Anregung in die Linie II/I ist das Verhältnis der Besetzungsdichten n_{II}^0 und n_I^0 (zum Zeitpunkt $t = 0$ s) der Zustände $|II\rangle$ und $|I\rangle$ direkt proportional dem Verhältnis der radiativen Raten k_{II}^r zu k_I^r .⁷

$$\frac{n_{II}^0}{n_I^0} = \frac{k_{II}^r}{k_I^r} \quad (3-3)$$

Für das Verhältnis der Emissionsintensitäten gilt:

$$\frac{{}^{II/I}Int_{II-154}}{{}^{II/I}Int_{I-154}} = \frac{\Phi_{II-154}}{\Phi_{I-154}} \cdot \frac{n_{II}^0}{n_I^0} = \frac{\tau_{II} \cdot k_{II-154}^r}{\tau_I \cdot k_{I-154}^r} \cdot \frac{n_{II}^0}{n_I^0} \quad (3-4)$$

Φ : Lumineszenzquantenausbeute; τ : Emissionslebensdauer, ${}^{II/I}Int$: Intensität bei Anregung in I/II

Da die Linien II-154 und I-154 beide FC-aktiv sind und den gleichen Huang-Rhys-Faktor besitzen, folgt näherungsweise⁸:

⁶ Eine Integration der Abklingkurven über die Zeit t liefert die Emissionsintensität. Durch eine Anpassung der Emissionsabklingkurven können die Anfangsbesetzungen der Zustände und die Emissionslebensdauern ermittelt werden, mittels derer die Integration vorgenommen werden kann.

⁷ Dabei wird ausgegangen von einem isotropen Ensemble von Molekülen oder Übergängen, die gleichermaßen polarisiert sind. Weiterhin wird angenommen, dass die Probe durch den Laserpuls keine Erwärmung erfährt. Diese Annahme ist strenggenommen nicht haltbar, und es ist davon auszugehen, dass im Zeitintervall des Laserpulses die Temperatur über der des Heliumbades liegt, wodurch eine Besetzung über Relaxationsprozesse bzw. über Rückbesetzungsprozesse möglich sein könnte.

⁸ Diese Beziehung gilt strenggenommen nicht, da der Zustand $|I\rangle$ auch Herzberg-Teller-induzierte Schwingungssatelliten aufweist und somit die radiative Gesamtrate nicht der des einzelnen Satelliten entspricht. Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Schwingungssatellit zur Gesamtemission für die Zustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ zeigt allerdings, dass die Abweichung gering ist.

$$\frac{k_{II-154}^r}{k_{I-154}^r} \approx \frac{k_{II}^r}{k_I^r} \quad (3-5)$$

Nach Einsetzen von Gl. 3-3 in Gl. 3-4 unter Beachtung von Gl. 3-5 ergibt sich für das Verhältnis der radiativen Raten:

$$\frac{k_{II-154}^r}{k_{I-154}^r} \approx \sqrt{\frac{\tau_I \cdot {}^{II/I}Int_{II-154}}{\tau_{II} \cdot {}^{II/I}Int_{I-154}}} \quad (3-6)$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man:

$$\frac{k_{II-154}^r}{k_{I-154}^r} \approx 16,8$$

Mit diesem Ergebnis kann nun aus der Messung bei Anregung in die Linie III und Detektion auf der Linie II/I das Verhältnis der Spin-Gitter-Relaxationsraten ermittelt werden. Als Bedingung gilt dabei, dass die strahlungslosen Relaxationsraten für $|III\rangle \rightarrow |II\rangle$ und $|III\rangle \rightarrow |I\rangle$ schnell sind im Vergleich zu den Desaktivierungsraten in den Grundzustand und dass keine Rückbesetzungsprozesse stattfinden. Dann gilt für die Anfangsbesetzungsdichten n_{II}^0 und n_I^0 unter Vernachlässigung des Anklingens:

$$n_I^0 = \frac{k_{31}}{k_{31} + k_{32} + k_{III}} n_{III}^0 \quad \text{und} \quad n_{II}^0 = \frac{k_{32}}{k_{31} + k_{32} + k_{III}} n_{III}^0 \quad (3-7)$$

k_{III} : Desaktivierungsrate in den Grundzustand

Durch Einsetzen dieser Gleichung in die weiterhin gültige Gl. 3-4 folgt für das Intensitätsverhältnis:

$$\frac{{}^{III}Int_{II-154}}{{}^{III}Int_{I-154}} = \frac{\tau_{II} \cdot k_{II-154}^r}{\tau_I \cdot k_{I-154}^r} \cdot \frac{k_{32}}{k_{31}} \quad (3-8)$$

Nun kann das Verhältnis der radiativen Raten gemäß Gl. 3-6 eingesetzt werden. Nach Umformung erhält man schließlich für das Verhältnis der Spin-Gitter-Relaxationsraten:

$$\frac{k_{31}}{k_{32}} = \sqrt{\frac{\tau_{II} \cdot {}^{II/I} Int_{II-154}}{\tau_I \cdot {}^{II/I} Int_{I-154}}} \cdot \frac{{}^{III} Int_{I-154}}{{}^{III} Int_{II-154}} \quad (3-9)$$

Werden auch hier die entsprechenden Werte eingesetzt, so erhält man:

$$\frac{k_{31}}{k_{32}} = 0,12$$

Aus diesen Daten lässt sich für das System Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei 1,2 K das in Abb. 3-23 dargestellte Schema aufstellen.

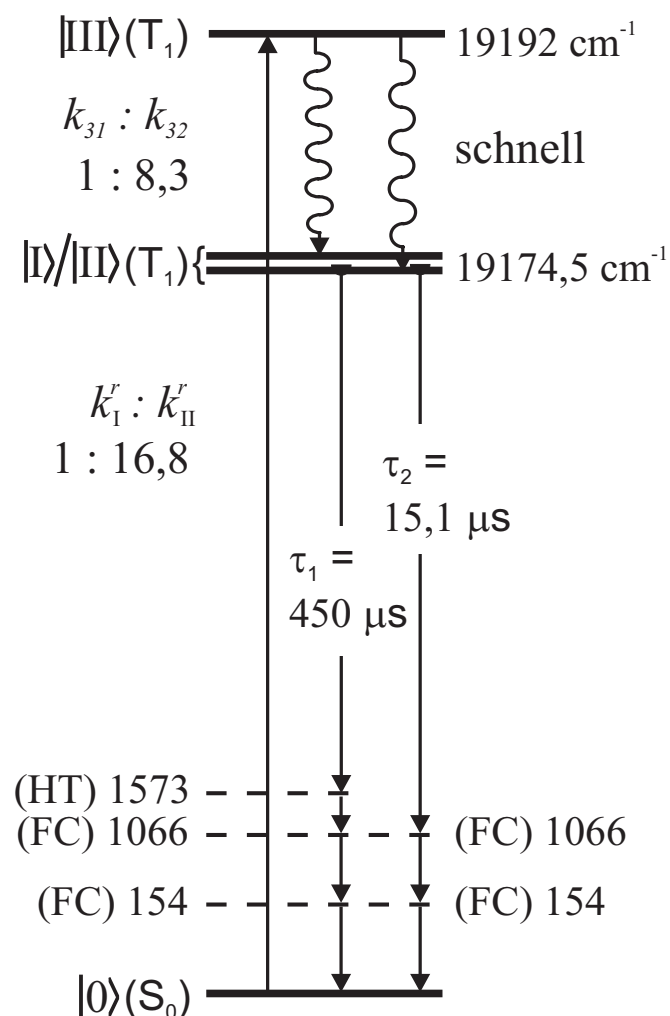


Abb. 3-23: Vereinfachtes Energieniveaudigramm der Haupteinbaulage von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan. Zusätzlich sind die bei $T = 1,2 \text{ K}$ stattfindenden Relaxationsprozesse sowie die Emissionsabklingzeiten aufgeführt.

Wird nun die Proben­temperatur schrittweise erhöht, so findet man, dass beide Lebensdauer­komponenten kürzer werden. In Tab. 3-8 sind die aus den Emissionsabklingkurven ermittelten Werte der beiden Komponenten wiedergegeben. Dabei wurden die Lebensdauern im Bereich $1,2 \leq T \leq 4,2$ K über einen biexponentiellen Fit bestimmt, bei Temperaturen $T > 4,2$ K kann eine schnelle Komponente experimentell bedingt nicht mehr detektiert werden, und es ergeben sich monoexponentielle Fitkurven.

Tab. 3-8: Temperaturabhängigkeit des Lumineszenzabklingverhaltens von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei Detektion auf den elektronischen Ursprüngen I/II $\nu_{\text{det}} = 19174,5 \text{ cm}^{-1}$ und Anregung in Zustand |III⟩ mit $\lambda_{\text{exc}} = 19192 \text{ cm}^{-1}$. Die Werte im Bereich $1,2 \leq T \leq 4,2$ K wurden über einen biexponentiellen Fit aus den Messwerten ermittelt, für $T > 4,2$ erfolgte ein monoexponentieller Fit.

T [K]	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
τ_1 [μs]	450	425	376	366	286	228	202	153	123
τ_2 [μs]	15,1	15,1	15,0	14,6	13,9	12,3	11,0	7,9	5,2

T [K]	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	5,2	10,1
τ_1 [μs]	105	94	86	80	77	74	71	64	46
τ_2 [μs]	3,3	2,0	1,2	0,7	0,6	0,4	0,3		

T [K]	20,4	30,9	40,0	50,7	60,3	70,0	80,0
τ_1 [μs]	32	27	24	23	22	21	20
τ_2 [μs]							

Die Abnahme der Emissionslebensdauer der langsamen Komponente entspricht der Erwartung, allerdings ist die starke Abnahme der schnellen Komponente nicht erwartet. Eine genaue Klärung dieser Beobachtung bzw. eine quantitative Bestimmung aller Relaxationsraten war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, allerdings soll versucht werden eine qualitative Erklärung zu geben. Wie aus den Messungen bei $T = 1,2$ K hervorgeht, werden die Zustände |I⟩ und |II⟩ nach Anregung in |III⟩ unterschiedlich stark besetzt. Unter den experimentellen Bedingungen ist weiterhin davon auszugehen, dass die Besetzung über den direkten Relaxationsprozess abläuft. Da die energetischen Abstände mit

$\Delta E_{\text{III-II}} \approx \Delta E_{\text{III-I}} = 17,5 \text{ cm}^{-1}$ etwa gleich groß sind, sollte der Unterschied in der Besetzung deshalb in den unterschiedlich großen Übergangswahrscheinlichkeiten begründet sein. Bei sehr tiefen Temperaturen sind, wie bereits beschrieben, sowohl Rückbesetzungsprozesse in den Zustand $|\text{III}\rangle$ als auch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zwischen den Zuständen $|\text{II}\rangle$ und $|\text{I}\rangle$ unwahrscheinlich, und die gemessenen Lebensdauern stellen somit die individuellen Gesamtdeaktivierungsraten in den Grundzustand dar. Da die radiative Deaktivierungsrate von der Temperatur unabhängig ist und die nicht-radiative Deaktivierung im Bereich von 1,2 K – 4,2 K meist [37] ebenfalls wenig Änderung zeigt, sollte die Verkürzung der Lebensdauern durch die Aktivierung anderer Relaxationsprozesse hervorgerufen werden. Welcher Art diese Relaxationsmechanismen sind, lässt sich über ihre unterschiedliche Temperaturabhängigkeit bestimmen. Wenn man etwa für die kurze Lebensdauerkomponente verschiedene Arten der Auftragung von $1/\tau_2$ gegen die Temperatur testet, so findet man, dass die Temperaturabhängigkeit am besten durch eine Art Boltzmann-Rückbesetzung beschrieben wird. Die entsprechende Auftragung ist in Abb. 3-24 dargestellt. Ab einer Temperatur von $T = 2,8 \text{ K}$ lässt sich die Auftragung durch eine Gerade anpassen. Aus der Steigung der Fitgeraden kann die Energiedifferenz ΔE der beteiligten Zustände berechnet werden. In diesem Fall ergibt sich mit $\Delta E = 17 \text{ cm}^{-1}$ im Rahmen des experimentellen Fehlers bzw. der Genauigkeit des Fits gerade der Abstand zwischen den Zuständen $|\text{III}\rangle$ und $|\text{II}\rangle$. Nimmt man zusätzlich die Rate bei 1,2 K als konstante Deaktivierungsrate in den Grundzustand $k_0 = 1/\tau_0$, dann lässt sich die temperaturabhängige Änderung der schnellen Lebensdauerkomponente bereits ab $T = 2 \text{ K}$ gut durch eine Boltzmann-Rückbesetzung in den Zustand $|\text{III}\rangle$ beschreiben. Abb. 3-25 zeigt die entspre-

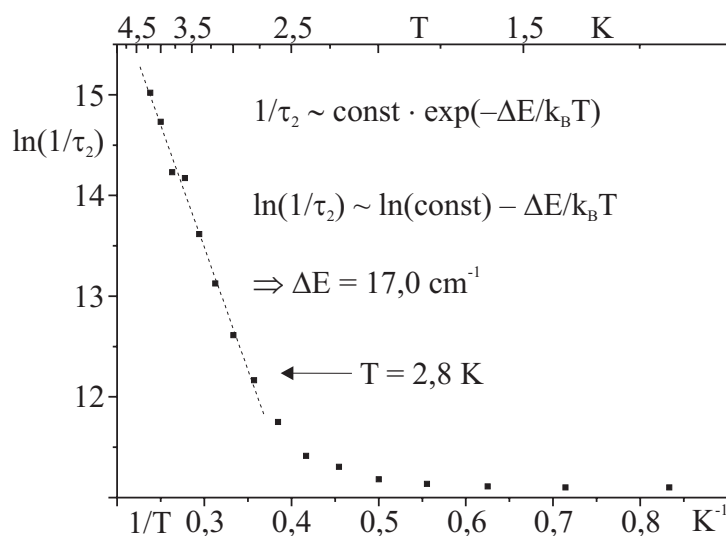
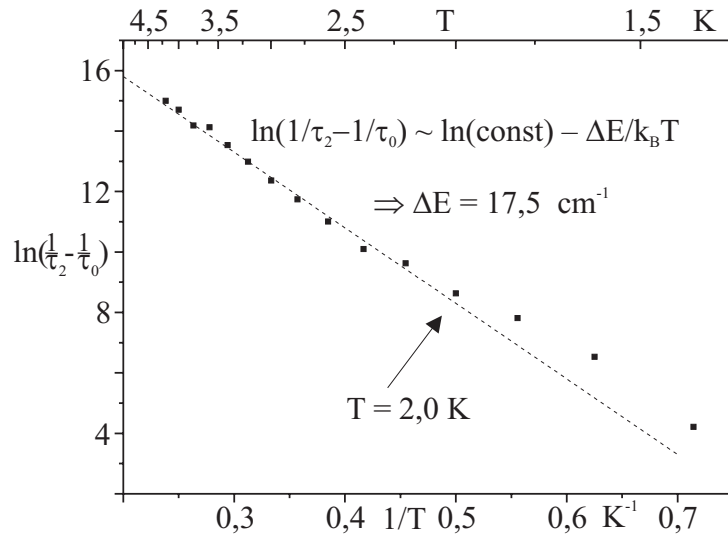


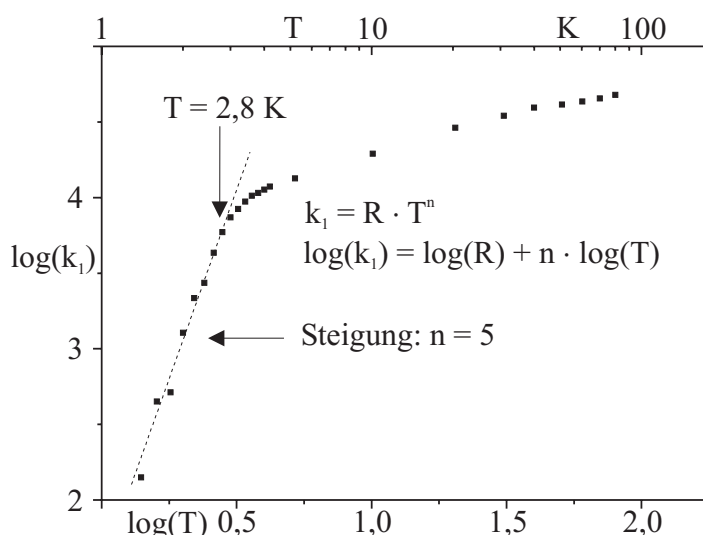
Abb. 3-24: Auftragung von $\ln(1/\tau_2)$ gegen $1/T$ für die schnelle Lebensdauerkomponente τ_2 von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan. Die gestrichelte Linie gibt den linearen Fit für den Bereich von $2,8 \leq T \leq 4,2 \text{ K}$ wieder. Aus der Steigung der Fitgeraden wurde der energetische Abstand ΔE berechnet.

Abb. 3-25: Auftragung von $\ln(k_{23}^{sr})$ gegen die $1/T$ für die schnelle Lebensdauerkomponente von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan. Die gestrichelte Linie gibt die Fitgerade für einen linearen Fit im Bereich $2 \leq T \leq 4,2$ K wieder. Aus der Steigung der Fitgeraden wurde ΔE für die beteiligten Zustände ermittelt.



chende Auftragung. Die Größe $k_{23}^{sr} = 1/\tau_2 - 1/\tau_0$ mit $\tau_0 = \tau_2$ ($T = 1,2$ K) stellt somit den über die Temperaturerhöhung aktivierten Relaxationspfad dar. Zustand $|II\rangle$ scheint mit steigender Temperatur immer stärker durch eine Rückbesetzung in den Zustand $|III\rangle$ entleert zu werden. Bei einer analogen Auftragung für die langsame Komponente ist eine lineare Anpassung nicht möglich bzw. liefert keinen physikalisch sinnvollen Wert für ΔE . Allerdings lässt sich die Abnahme der langsamen Lebensdauerkomponente im Temperaturbereich von $1,4 \leq T \leq 2,8$ K gut durch einen Ramanprozess mit einer T^5 -Abhängigkeit darstellen. Abb. 3-26 zeigt eine Auftragung von $\log(k_I)$ gegen $\log(T)$, mit $k_I = 1/\tau_1 - 1/\tau_0$, wobei $\tau_0 = \tau_1$ ($T = 1,2$ K). Auch für diese Auftragung wurde der Wert bei $T = 1,2$ K als konstante Desaktivierungsrate in den Grundzustand abgezogen, so dass nur der von T abhängige Teil der Relaxationsrate betrachtet wird. Aus der Steigung der linearen Anpassung ergibt sich dann die T^5 -Abhängigkeit. Die Abweichung für $T > 2,8$ K bedeutet, dass hier andere Relaxationsprozesse zusätzlich wirksam werden. Prinzipiell wäre es auch denkbar, dass mit der Temperaturerhöhung ein Übergang von einer T^5 - zu einer T^2 -Abhängigkeit erfolgt. Dies wäre möglich, wenn sich dabei $T \ll \Theta_D$ auf $T \geq \Theta_D$ ändert [89,115-117]. Allerdings ist es sehr unwahrscheinlich, dass dieser Übergang bereits im hier untersuchten Temperaturbereich einsetzt. Die beiden Beobachtungen lassen sich folgendermaßen vereinbaren: Nach einer kurzen Anregung in $|III\rangle$ wird der Zustand über direkte Relaxation in $|II\rangle$ und $|I\rangle$ entleert. Dabei zeigen die Untersuchungen bei 1,2 K, dass der Übergang von $|III\rangle$ nach $|II\rangle$ eine erheblich stärkere Erlaubtheit besitzt als der Übergang von $|III\rangle$ nach $|I\rangle$. Eine Rückbesetzung findet nicht statt und auch für Relaxationsprozesse zwischen den beiden unteren Triplettfolgetermen findet man bei $T = 1,2$ K

Abb. 3-26: Auftragung von $\log(k_1)$ gegen $\log(T)$ für die langsame Lebensdauerkomponente von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan. Die gestrichelte Linie zeigt den linearen Fit im Bereich von $1,4 \leq T \leq 2,8$ K.



keine Hinweise. Bei einer Erhöhung der Proben­temperatur kann der Zustand $|I\rangle$ über einen Ramanprozess in Zustand $|II\rangle$ relaxieren. Die Tatsache, dass man für den Zustand $|I\rangle$ keinen Hinweis auf eine Rückbesetzung in Zustand $|III\rangle$ findet kann darauf zurückgeführt werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Prozess weit niedriger ist als für die Rückbesetzung aus $|II\rangle$ und dieser Prozess somit erst bei höheren Temperaturen Relevanz erlangt. Zustand $|II\rangle$ wiederum wird über einen Rückbesetzungsprozess in $|III\rangle$ entleert. Zustand $|III\rangle$ kann dann sowohl über die Desaktivierungsprozesse in den Grundzustand als auch über den direkten Prozess in $|I\rangle$ depopuliert werden. Merkliche Emissionsintensität von Übergängen aus Zustand $|III\rangle$ kann ab $T = 5$ K detektiert werden.

Insgesamt weisen die Ergebnisse darauf hin, dass sich im hier betrachteten Temperaturbereich noch kein Gleichgewicht zwischen allen drei Zuständen eingestellt hat.

3.3.8. Emissionsabklingverhalten unter Magnetfeld

Im vorangegangenen Kapitel wurden die verschiedenen in Pt(dphpy)(CO) wirksamen Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen und deren Temperaturabhängigkeiten beschrieben. Die Raten dieser Prozesse sollten neben der Temperatur auch durch das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes beeinflusst werden. Dafür gibt es mehrere Gründe. So bewirkt die Zeeman-Wechselwirkung der Triplett-Folgeterme eine Vergrößerung der Aufspaltungsenergie der koppelnden Zustände. Die Aufspaltungsenergie ΔE wiederum geht direkt in die Spin-Gitter-Relaxationsraten ein, und zwar beim direkten Prozess beispielsweise in dritter Potenz. Daneben sollte die durch das Magnetfeld induzierte Wechselwir-

kung der Triplett-Folgeterme zu einer Veränderung der Matrixelemente führen. So nimmt durch Mischung der Triplettunterniveaus die Erlaubtheit des Übergangs $|I_B\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ mit wachsendem Magnetfeld zu, was in der Folge zur Verkürzung der Emissionslebensdauer führt⁹. Weitere Konstanten, die in die Ratengleichungen eingehen, wie die Kristalldichte oder die Schallgeschwindigkeit, sollten dagegen im untersuchten Bereich näherungsweise unabhängig von der äußeren Magnetfeldstärke sein [37].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Emissionsabklingverhalten der Hauptlage von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan unter Einfluss eines äußeren, homogenen Magnetfeldes der Flussdichte $0 \leq B \leq 10$ T bei einer Probertemperatur von 1,5 K untersucht. Für die Auswertung der Messungen bzw. die Ermittlung der Lebensdauern ergeben sich jedoch einige Schwierigkeiten. Die magnetfeldbedingte Störung der Zustände ist abhängig von der relativen Lage der Komplexe zum äußeren Magnetfeld. Daher führt die statistische Anordnung der Chromophore, wie in Kap. 3.3.5., S. 51ff beschrieben, mit wachsendem Magnetfeld zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linien. Bei einer gerätebedingten spektralen Auflösung von etwa 2 cm^{-1} bedeutet dies, dass man ein Ensemble von Chromophoren detektiert, in welchem die Komplexe eine unterschiedlich starke Störung durch das Magnetfeld erfahren. Zusätzlich muss die Detektionswellenlänge mit zunehmender Verschiebung der Emissionslinien nachjustiert werden, wobei nicht gewährleistet werden kann, dass immer dasselbe Ensemble von Molekülen detektiert wird. In Abb. 3-27 ist das Abklingverhalten der Emission bei einem Magnetfeld von $B = 7$ T und Detektion auf der roten bzw. blauen Flanke des elektronischen Ursprungs I_B abgebildet. Die daraus ermittelten Lebensdauern $\tau_1 = 51 \text{ } \mu\text{s}$ (rote Flanke) bzw. $\tau_1 = 63 \text{ } \mu\text{s}$ (blaue Flanke) für den Übergang $|I_B\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ unterscheiden sich um fast 20 %. Zusätzlich findet man im Spektrum mit Detektion auf der blauen Flanke noch Emissionsintensität aus dem Zustand $|II_B\rangle$. Für diesen gestaltet sich die Bestimmung der Lebensdauer noch problematischer. Die elektronische Ursprungslinie II_B verliert mit wachsendem Magnetfeld bzw. mit wachsender Störung durch das Magnetfeld stark an Emissionsintensität und weist eine stärker werdende Verbreiterung auf. Da die Chromophore mit der jeweils größten Störung durch das Magnetfeld auch die geringste Emissionsintensität aufweisen, gestaltet sich die Bestimmung der „richtigen“ Detektionswellenlänge mit wachsendem Magnetfeld schwieriger. Es ist anzunehmen, dass die bei $B = 10$ T noch schwach detektierbare, kurze Lebensdauerkom-

⁹ Der tiefgestellte Index B indiziert den magnetfeldgestörten Ursprung.

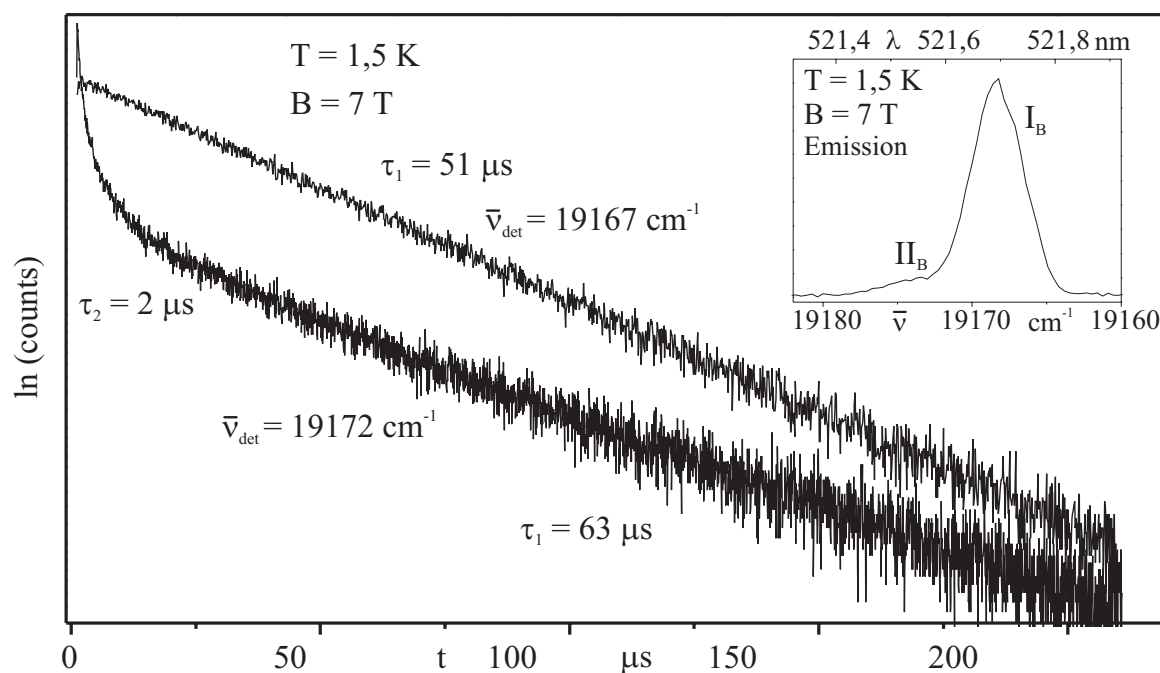


Abb. 3-27: Emissionsabklingverhalten von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei 1,5 K bei $B = 7$ T. Die Anregung erfolgte mit einem Stickstofflaser bei $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$ nm und die Detektion auf der roten bzw. blauen Flanke des elektronischen Ursprungs I_B .

ponente von den Chromophoren stammt, die aufgrund ihrer räumlichen Ausrichtung zum äußeren Magnetfeld nur eine geringe Störung erfahren. Die entsprechenden Messungen auf der elektronischen Ursprungslinie II_B zeigen folgerichtig auch eine noch stärkere Abhängigkeit von der Detektionsposition. Daher wird auf eine detaillierte Auswertung der entsprechenden Spektren verzichtet. Trotzdem sei erwähnt, dass man für den Zustand $|II_B\rangle$ eine kontinuierliche Abnahme der Lebensdauer bei Zunahme der Magnetfeldstärke findet. Dies entspricht der Erwartung, da sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit¹⁰ in den Grundzustand als auch die Relaxationsrate in den Zustand $|I_B\rangle$ durch das äußere Feld vergrößert werden sollten. Die Emissions- und Anregungsspektren unter Magnetfeld legen den Schluss nahe, dass vorwiegend die Zunahme der Relaxation in den Zustand $|I_B\rangle$ für die Lebensdauerverkürzung verantwortlich ist. Dabei sollte die Steigerung der Relaxationsrate $k_{|II\rangle \rightarrow |I\rangle}$ sowohl durch die größere energetische Aufspaltung als auch durch die Mischung der Zustände unter Magnetfeld hervorgerufen werden [37].

Für die elektronische Ursprungslinie I_B wurden die Abklingkurven bei $T = 1,5$ K im Bereich $0 \leq B \leq 10$ T aufgenommen, wobei die Detektionswellenlänge vor jedem Experi-

¹⁰ Durch Mischung mit dem Zustand $|III_B\rangle$.

ment jeweils auf die rote Flanke der Emissionslinie nachjustiert wurde. In Tab. 3-9 sind die aus den Spektren ermittelten Emissionslebensdauern für den Zustand $|I_B\rangle$ zusammengefasst.

Tab. 3-9: Emissionslebensdauern des Übergangs $|I_B\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,5$ K und Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$ nm. Detektion erfolgte auf der roten Flanke des elektronischen Ursprungs I_B .

B [T]	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ [μs]	381	287	191	141	115	85	68	63	57	51	48	47	45

Bereits ab einer Magnetfeldstärke von $B = 0,5$ T erhält man monoexponentielle Abklingkurven. Die Lebensdauer verkürzt sich mit steigender Magnetfeldstärke von $\tau = 381$ μs ohne äußeres Magnetfeld bis auf $\tau = 45$ μs bei $B = 10$ T. Abb. 3-28 zeigt einige dieser Abklingkurven. Die Verkürzung der Lebensdauern erklärt sich aus der Mischung der

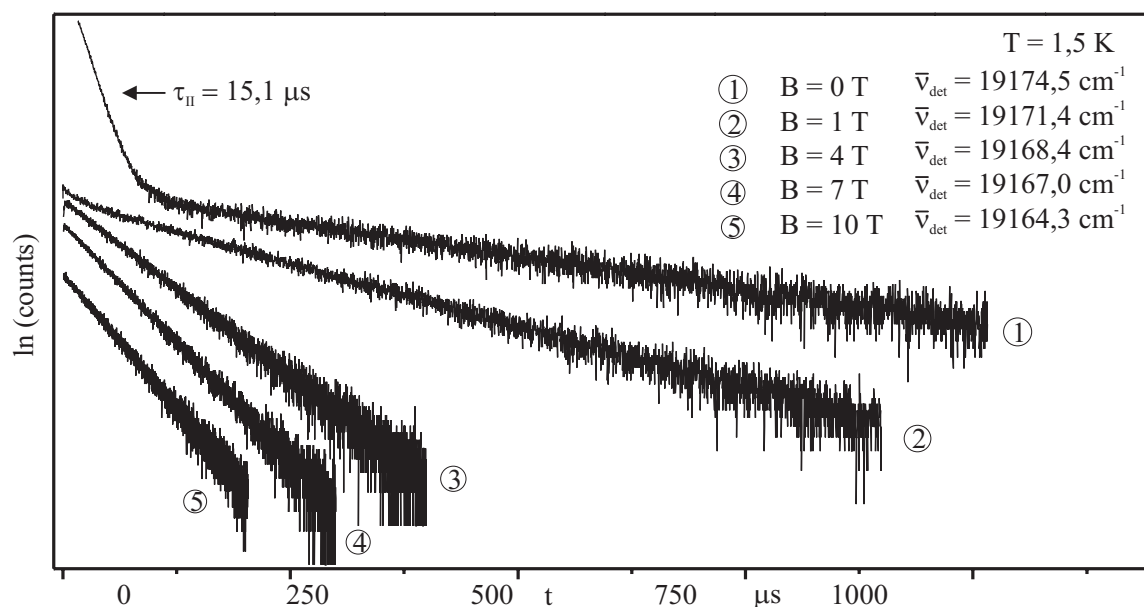


Abb. 3-28: Magnetfeldabhängiges Emissionsabklingverhalten von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan bei $T = 1,5$ K und $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$ nm. Die Detektion erfolgte jeweils auf der roten Flanke der elektronischen Ursprungslinie I_B und wurde vor jedem Experiment nachjustiert. Für $B = 0$ T findet man auch die Lebensdauer τ_2 des Zustands $|II\rangle$.

Triplettniveaus und der daraus folgenden Zunahme der Erlaubtheit für den Übergang in den Grundzustand. Es sei noch angemerkt, dass eine Änderung der Anregungswellenlänge keinen messbaren Einfluss auf die Lebensdauer hat. Die Ergebnisse der Messungen unter Magnetfeld erlauben es nun, das in Abb. 3-23, S. 64 für $B = 0$ T aufgestellte Termschema zu erweitern. Neben der Änderung der energetischen Lage bzw. der Aufspaltung zwischen den Triplettfolge-termen findet man bei $B = 10$ T nur noch Emission aus dem energetisch untersten Zustand $|I_B\rangle$. Die Lebensdauer dieses Zustands verkürzt sich gegenüber der Situation ohne äußeres Magnetfeld um etwa 88%, was durch eine Zunahme der radiativen Rate in den Grundzustand zustande kommt. In Abb. 3-29 ist das erweiterte Termschema abgebildet.

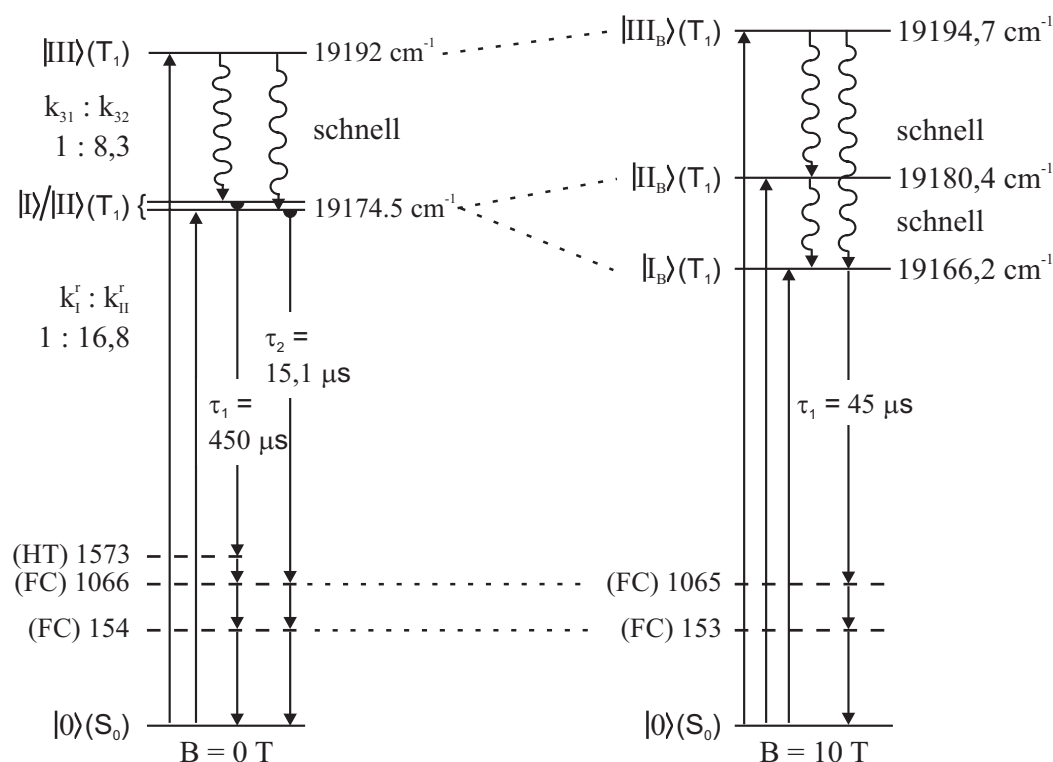


Abb. 3-29: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm der Haupteinbaulage von Pt(dphpy)(CO) in n-Oktan mit und ohne äußeres Magnetfeld. Zusätzlich sind die bei 1,2 K (für $B = 0$ T) und 1,5 K (für $B = 10$ T) stattfindenden Relaxationsprozesse sowie die Emissionsabklingzeiten aufgeführt.

Ziel dieser Arbeit war es, den Komplex Pt(dphpy)(CO) mittels spektroskopischer Methoden zu charakterisieren. Dabei wurde die Shpol'skii-Technik gewählt, um die photophysikalischen Eigenschaften des isolierten Komplexes zu ermitteln. Aus den hochaufgelösten Tieftemperaturspektren bzw. Lebensdauer-messungen konnten eine Reihe von Rückschlüssen auf die im System ablaufenden Prozesse gezogen werden.

3.4. Pt(dphpy)(CO)-Einkristall

Zum Abschluss der in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen an Pt(dphpy)(CO) werden in diesem Abschnitt Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO)-Einkristallen vorgestellt und die Änderungen gegenüber den Spektren der Einzelmoleküle diskutiert. Abb. 3-30 zeigt sowohl das unpolarisierte Raumtemperatur-Emissionsspektrum eines Einkristalls wie auch einer THF-Lösung von Pt(dphpy)(CO). In beiden Spektren findet

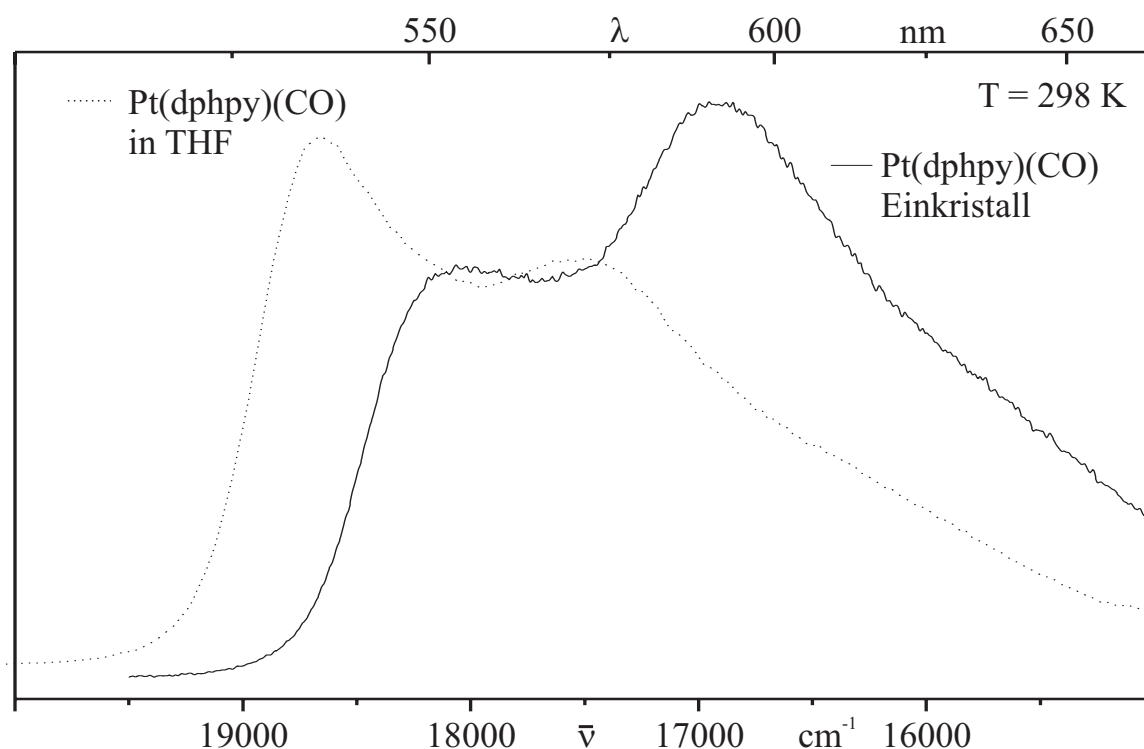


Abb. 3-30: Emissionsspektren von Pt(dphpy)(CO)-Einkristall und Pt(dphpy)(CO) in THF bei Raumtemperatur. Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$. Die Intensitäten der beiden Spektren sind nicht vergleichbar.

man zwei breite Emissionsbanden. Allerdings ist die Emission des Einkristalls gegenüber der THF-Lösung um mehrere 10^2 cm^{-1} rotverschoben. Für den Einkristall liegen die Emissionsmaxima der beiden Banden bei etwa 18050 cm^{-1} und 16900 cm^{-1} , was gegenüber der THF-Lösung eine Rotverschiebung um ca. 600 cm^{-1} bzw. 610 cm^{-1} ergibt. Außerdem besitzt die niederenergetische Bande des Einkristallspektrums im Gegensatz zu Pt(dphpy)(CO) in Lösung die größere Emissionsintensität. Aufgrund der festen Anordnung der Moleküle im Kristallverband lassen sich für den Einkristall auch polarisierte Emissionsspektren aufnehmen. Abb. 3-31 zeigt einen Vergleich zwischen den Spektren

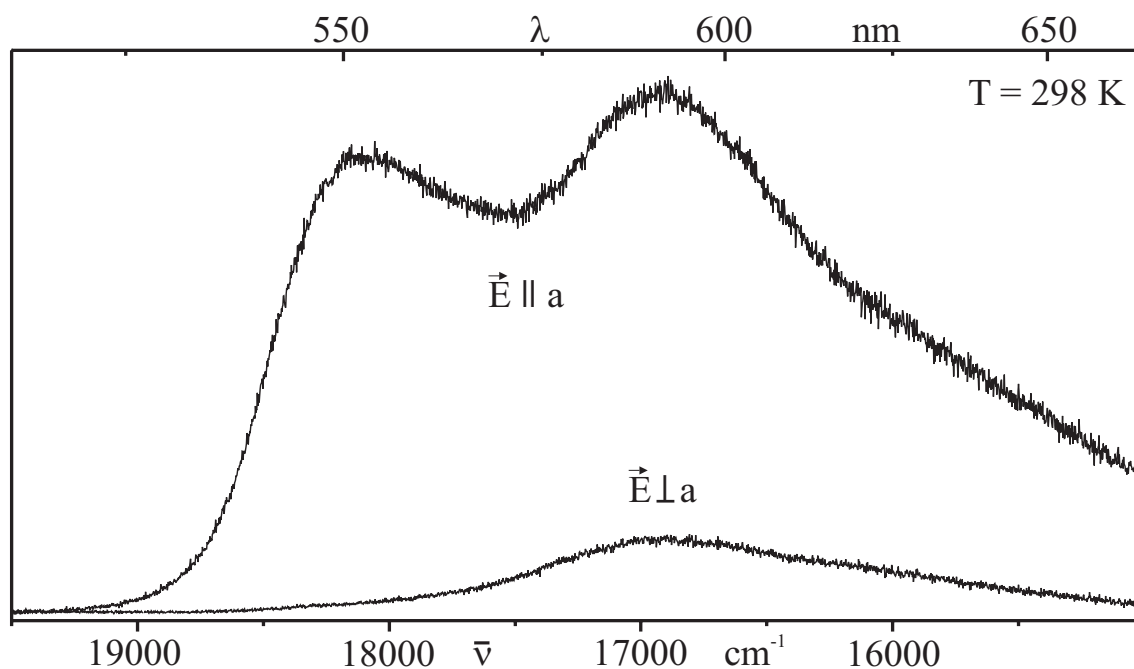


Abb. 3-31: Polarisierte Emissionsspektren eines Pt(dphpy)(CO)-Einkristall bei $T = 298 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte parallel zur Kettenrichtung polarisiert bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$. Die Intensitäten der Spektren sind vergleichbar.

mit einer Polarisation des Emissionslichtes bezüglich der Kristallachse $\vec{E} \parallel \vec{a}$ sowie $\vec{E} \perp \vec{a}$ (\vec{a} entspricht der Stapelrichtung der Komplexe, siehe dazu die Kristallstruktur Kap. 3.1.2.). Das Spektrum mit einer Lage des \vec{E} -Vektors parallel zu \vec{a} zeigt zwei Banden deren Emissionsmaxima mit denen des unpolarisiert aufgenommenen Spektrums übereinstimmen. Das Spektrum mit $\vec{E} \perp \vec{a}$ besteht dagegen nur aus einer Bande mit einem Maximum bei 16950 cm^{-1} . Weiterhin ist die Emissionsintensität um eine Größenordnung kleiner als die der parallel polarisierten Übergänge. Um die Unterschiede zu den Emissionsspektren in THF sowie das Auftreten der unterschiedlich polarisierten Übergänge zu erklären, soll auf Untersuchungen an Tetracyanoplatinaten $\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ zurückgegriffen werden, welche in Bezug auf die Struktur und das spektroskopische Verhalten eine Vielzahl von Analogien aufweisen [118-121]. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten ist eine Übertragung der Erklärungsmodelle auf Pt(dphpy)(CO) in groben Zügen möglich und gerechtfertigt. Vergleicht man die Kristallstrukturen der Tetracyanoplatinate [120] mit der von Pt(dphpy)(CO), so zeigen sich folgende Übereinstimmungen:

- Die monomeren Einheiten sind in beiden Fällen annähernd „quadratisch“-planare Pt-Komplexe.
- Sowohl Pt(dphpy)(CO) als auch $M[Pt(CN)_4] \cdot n H_2O$ -Verbindungen bilden Einkristalle mit quasi-eindimensionalen Strukturen aus parallel angeordneten Pt-Ketten.
- Innerhalb dieser Ketten sind die Liganden wiederum annähernd parallel zueinander angeordnet.
- Die Abstände zwischen den Pt-Atomen verschiedener Ketten betragen jeweils etwa 10 Å.
- Die Abstände zwischen den Pt-Atomen innerhalb einer Kette sind ähnlich, für $M[Pt(CN)_4] \cdot n H_2O$ zwischen 3,09 – 3,67 Å sowie für Pt(dphpy)(CO) 3,625 Å und 3,807 Å.
- Die thermische Kontraktion beim Abkühlen besitzt ähnliche Ausmaße (z.B. für $KLi[Pt(CN)_4] \cdot 2 H_2O$ um 0,05 Å von 298 K auf 80 K, dagegen 0,031 Å und 0,048 Å für Pt(dphpy)(CO) von 298 K auf 123 K).

Im Bezug auf das spektroskopische Verhalten findet man ebenfalls mehrere Analogien [118-121]:

- Die Emission der Einkristalle ist gegenüber der Emission in Lösung rotverschoben.
- Die Verbindungen zeigen starke Lumineszenz.
- Die Emission besteht aus breiten, unstrukturierten Banden.
- Sowohl für die Tetracyanoplatinate als auch für Pt(dphpy)(CO) findet man Übergänge mit einer Lage des \vec{E} -Vektors parallel bzw. senkrecht zur Kettenrichtung.
- Die mit einer Lage des \vec{E} -Vektors parallel zur Kettenrichtung liegt bei höherer Energie.
- Temperaturniedrigung führt zu einer Rotverschiebung der Emissionsbanden.
- Die Emission mit einer Lage des \vec{E} -Vektors senkrecht zur Kettenrichtung erfährt eine stärkere Rotverschiebung beim Abkühlen.

Die beiden zuletzt aufgeführten Punkte gehen aus Abb. 3-32 hervor, welche die polarisierten Emissionsspektren bei $T = 1,2$ K zeigt. Wie bereits erwähnt, ergibt sich für beide

Polarisationsrichtungen eine Rotverschiebung. Die zur Kettenrichtung parallel polarisierte Emission zeigt dabei nur noch ein einziges Emissionsmaximum bei 17650 cm^{-1} . Gegenüber dem höherenergetischen Emissionsmaximum bei Raumtemperatur ist das Spektrum bei 1,2 K also um 400 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben. Für den senkrecht zur Kettenrichtung polarisierten Übergang ist die Verschiebung mit 1350 cm^{-1} weitaus größer. Das Maximum der Emission liegt bei $T = 1,2\text{ K}$ bei 15600 cm^{-1} . Zusätzlich zeigt sich, dass die senkrecht polarisierte Emission gegenüber der parallel polarisierten durch die Temperaturenniedrigung stark an Intensität gewinnt. Im Folgenden sollen nun die Emissionsspektren der Pt(dphpy)(CO)-Einkristalle anhand von Analogieschlüssen zu den Erklärungsmodellen der Tetracyanoplatinate interpretiert werden [118-121].

Aufgrund der kurzen Pt-Pt-Abstände innerhalb der Ketten kommt es zur Überlappung der Molekülorbitale in Richtung der jeweiligen Nachbarn, was wegen der starken Kopplung zur Ausbildung von Bandstrukturen führt. Dies erklärt zum Einen die Rotverschiebung der Emission beim Übergang vom gelösten Komplex zum Festkörper und zum Anderen die großen Halbwertsbreiten der Emissionsbanden in den Einkristallspektren selbst bei tiefen Temperaturen. Die Kopplung der Pt-Atome unterschiedlicher Ketten sollte auf-

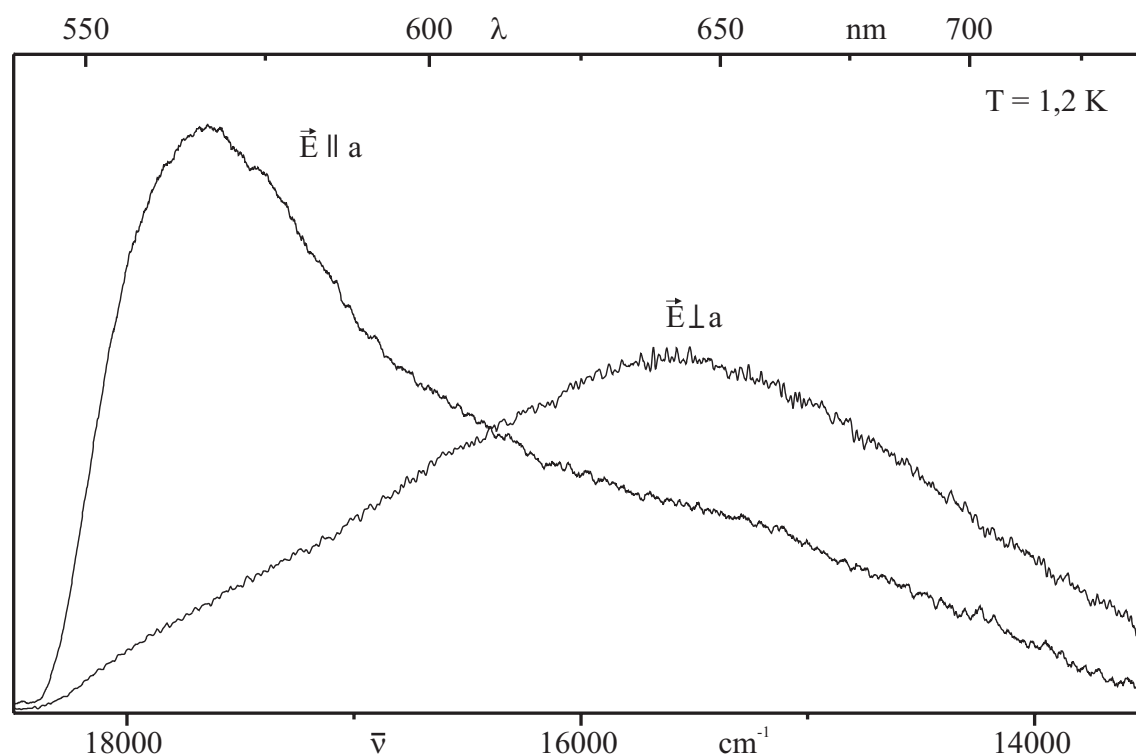


Abb. 3-32: Polarisierte Emissionsspektren eines Pt(dphpy)(CO)-Einkristalls bei $T = 1,2\text{ K}$ und Anregung parallel zur Kettenrichtung polarisiert bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9\text{ nm}$. Die Intensitäten der Spektren sind vergleichbar.

grund der vergleichsweise großen Abstände zu vernachlässigen sein. Daher kann zur weiteren Erklärung eine lineare Kette von Komplexen herangezogen werden. Die HOMOs dieser quasi eindimensionalen Strukturen würden dann das Valenzband, die LUMOs das Leitungsband bilden. Die Bandlücke kann in diesem Modell mit der optischen Übergangsenergie korreliert werden, wobei sich diese nicht direkt aus der Bandlücke ergibt. Für die unterschiedlich polarisierten Übergänge wäre in Analogie zu den Tetracyanoplatinaten nach [120] folgendes Exzitonenmodell denkbar:

Wird ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband angehoben, so bleibt ein positives Loch zurück. Aus der Coulombwechselwirkung zwischen Loch und Elektron resultiert eine Stabilisierung, welche zur Bildung von freien Exzitonen führt. Die Banden im parallel polarisierten Emissionsspektren würden dann unterschiedliche, freie Exzitonen darstellen. Durch die Bildung der Exzitonen wird die Ladungsverteilung verändert, worauf das Gitter wiederum durch eine stabilisierende Deformation reagieren kann, welche an die Exzitonen gebunden ist. Ist die Deformationsenergie relativ klein, so erhält man exzitonische Polaronen, bei welchen sich die Deformationen mit den Exzitonen bewegen. Falls die Stabilisierung durch die Deformationsenergie jedoch relativ groß ist, kommt es zur Lokalisation der Exzitonen. Unter geeigneten Umständen können beide Zustände auftreten. Für die Tetracyanoplatinate scheint dies der Fall zu sein, und man findet, dass die parallel polarisierte Emission von freien, delokalisierten Exzitonen stammt, die senkrecht polarisierte dagegen von lokalisierten Exzitonen. Eine analoge Situation könnte für Pt(dphpy)(CO) vorliegen. Die Lokalisation würde dabei aus der Wechselwirkung der delokalisierten Exzitonen mit den Gitterschwingungen in Kettenrichtung erfolgen. Im Falle der Tetracyanoplatinate kann gezeigt werden, dass beide Zustände für Pt-Pt-Abstände über 3 Å durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Wird nun die Temperatur abgesenkt, so führt dies zu einer thermischen Kontraktion bzw. zu einer Verkürzung der Pt-Pt-Abstände in den Ketten. Für Pt(dphpy)(CO) wurde diese Kontraktion durch die Kristallstrukturbestimmung bei 123 K bestätigt. Damit einher gehen sollte eine stärkere Bandaufspaltung, was wiederum zu einer Abnahme der Bandlücke bzw. der optischen Übergangsenergien führen würde. Für die Tetracyanoplatinate konnte dieser direkte Zusammenhang zwischen dem Pt-Pt-Abstand und den Übergangsenergien über die Variation der Kationen, die Änderung der Temperatur und des äußeren Druckes eindrucksvoll bewiesen werden [121-123]. Die unterschiedlich starke Rotverschiebung für die verschiedenen polarisierten Zustände könnte folgenden Grund haben: Die Änderung der Bandaufspal-

tung wirkt sich sowohl auf freie wie gebundene Exzitonen aus. Allerdings werden sich mit den Pt-Pt-Abständen auch die Kraftkonstanten der intra-kolumnaren Gitterschwingungen ändern, was wiederum starken Einfluss auf die Stabilisierungsenergie durch die Gitterdeformation hat. Diese wieder ist von Bedeutung für die energetische Lage der lokalisierten Exzitonen bzw. deren energetischen Abstand zu den freien Exzitonen. Die Änderungen in den Intensitätsverhältnissen mit der Temperatur lassen sich ebenfalls in Analogie zum Verhalten der Tetracyanoplatinate erklären. Für diese wird angenommen, dass die höherliegenden, parallel zur Kettenrichtung polarisierten Übergänge spinerlaubt sind, wohingegen die senkrecht polarisierten, tieferliegenden spinverbotene Übergänge darstellen.

Die höherliegenden Exzitonenzustände können von den energetisch niedrigeren thermisch rückbesetzt werden. Da die höherliegenden Zustände zudem eine weitaus kürzere Lebensdauer aufweisen, können die niedrigeren Zustände bei Raumtemperatur über die thermische Rückbesetzung entleert werden. Ein Absenken der Temperatur führt nicht nur zu einer geringeren thermischen Rückbesetzung, zusätzlich kommt es zu einer Vergrößerung der Energiebarriere bzw. des energetischen Abstandes der unterschiedlichen Zustände, was die Rückbesetzung weiter vermindert und eine Intensitätszunahme der senkrecht polarisierten Emission hervorruft.

Weiterhin soll noch erwähnt werden, dass auch die Lage des \vec{E} -Vektors des Anregungslichtes einen Einfluss auf das Emissionsspektrum ausübt. In Abb. 3-33 werden die Emissionsspektren eines Pt(dphpy)(CO)-Einkristalls mit senkrechter bzw. paralleler Lage des \vec{E} -Vektors des Anregungslasers zur Kettenrichtung dargestellt. Es wurde jeweils die Emission $\vec{E} \parallel \vec{a}$ detektiert. Aus der Abbildung geht zweierlei hervor: Zum Einen erkennt man eine Rotverschiebung der höherenergetischen Bande, zum Anderen eine relative Intensitätsabnahme der höherenergetischen Bande beim Übergang von paralleler zu senkrechter Lage des \vec{E} -Vektors. Die Rotverschiebung erklärt sich damit, dass die Eindringtiefe des Anregungslichtes und damit die Bedeutung von Reabsorptionen bei $\vec{E} \perp \vec{a}$ zunimmt. Die Intensitätsänderung könnte darauf beruhen, dass bei senkrechter Lage des \vec{E} -Vektors der entsprechend polarisierte Zustand stärker angeregt wird, welcher dann über eine thermische Rückbesetzung die relative Intensität der niederenergetischen, parallel polarisierten Bande erhöht.

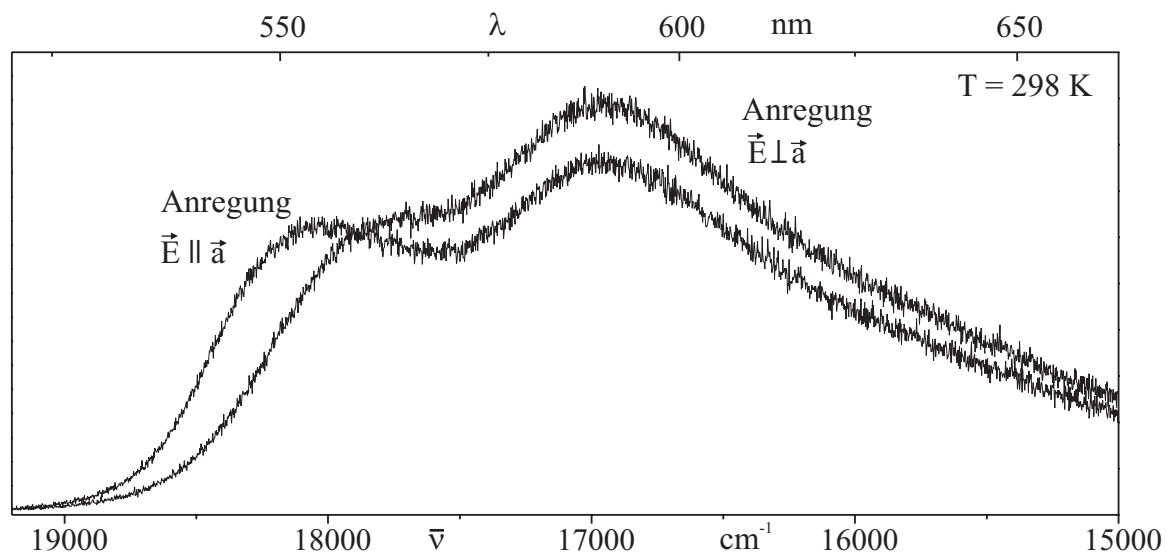


Abb. 3-33: Polarisierte Emissionsspektren eines Pt(dphpy)(CO)-Einkristalls bei Raumtemperatur. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9\text{ nm}$ mit senkrechter bzw. paralleler Polarisation des Anregungslasers zur Kettenrichtung. In beiden Fällen wurde die parallel zur Kettenrichtung polarisierte Emission detektiert. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

4. $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

4.1. Darstellung und Kristallstruktur von

$\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

4.1.1. Darstellung von $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die in dieser Arbeit untersuchte Serie von Dicyanoaurat(I)-Verbindungen des Typs $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 0, 0,001, 0,01, 0,1, 1$) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter A. Tanner am Department of Biology and Chemistry der City University of Hongkong synthetisiert.

Im ersten Schritt wurden die jeweiligen Metall-Nitrat-Hexahydrate $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb}$) dargestellt. Dazu wurden die entsprechenden Oxide ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7$) in konzentrierter Salpetersäure gelöst und getrocknet. Der Vorgang wurde zweimal durchgeführt. Aus den Rückständen wurden im anschließenden zweiten Schritt die Mischkristalle $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Hierzu wurden die Edukte in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen in Wasser gelöst und langsam eine wässrige Lösung von $\text{KAu}(\text{CN})_2$ hinzugegeben. Nach dem Filtrieren der Lösung wurden im Dunklen durch Abdampfen des Wassers die Kristalle gezogen.

Die Produkte $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden mittels CHN-Analyse und IR-Spektroskopie untersucht.

Tab. 4-1: IR-Daten in KBr [cm^{-1}].

$\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3595	3535	2154	1606	503	452
$\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3586	3534	2157	1609	496	448

Tab. 4-2: CHN-Analyse für $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$.

Massenprozent %	C	H	N
berechnet	7,50	0,63	8,75
bestimmt	$7,56 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,02$	$8,95 \pm 0,38$

4.1.2. Kristallstruktur von $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$

Die Struktur der verwendeten $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ Kristalle wurde am Arbeitskreis von Prof. Dr. Wing Tat Wong am Department of Chemistry der University of Hongkong bestimmt.

$Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ kristallisiert in einer Schichtstruktur mit exakt übereinanderliegenden Schichten senkrecht zur c-Richtung des Kristallsystems, was einer Abfolge AA entspricht. Dabei bilden die Goldatome der Dicyanoaurat(I)-Hanteln ein zweidimensionales 3.6.3.6-Kagomé-Netz mit Abständen von 3,31 Å für benachbarte Goldatome innerhalb einer Schicht. Diese sind damit kürzer als die entsprechenden Abstände im $K[Au(CN)_2]$ mit 3,64 Å, jedoch größer als in $Tl[Au(CN)_2]$ mit 3,04 – 3,56 Å. Der Abstand zwischen den Goldschichten beträgt etwa 9,1 Å. Die $Au(CN)_2^-$ -Hanteln sind linear und in einem

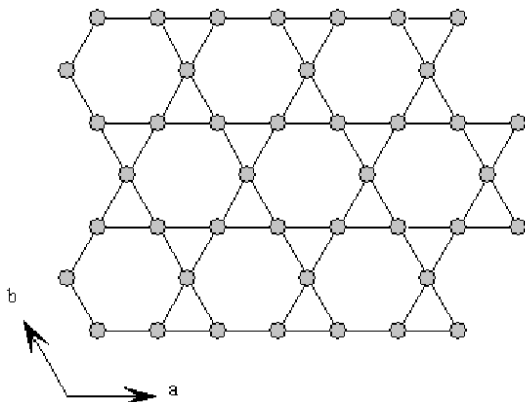


Abb. 4-1: Zweidimensionales Netzwerk der Goldatome in $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ in der ab-Ebene.

Winkel von $42,19^\circ$ gegen die b-Achse geneigt. Die N-Atome von je sechs CN^- -Liganden koordinieren die zwischen den Goldschichten liegenden Tb^{3+} -Ionen jeweils nahezu trigonal prismatisch. Zusätzlich werden die Tb^{3+} -Ionen noch von drei Sauerstoffatomen umgeben, welche über den Rechtecksflächen des trigonalen Prismas liegen, so dass man insgesamt ein dreifach überdachtes trigonales Prisma mit einer Koordinationszahl von neun und einer lokalen Symmetrie D_{3h} bezüglich der Tb^{3+} -Ionen erhält. Im Gegensatz zu einer

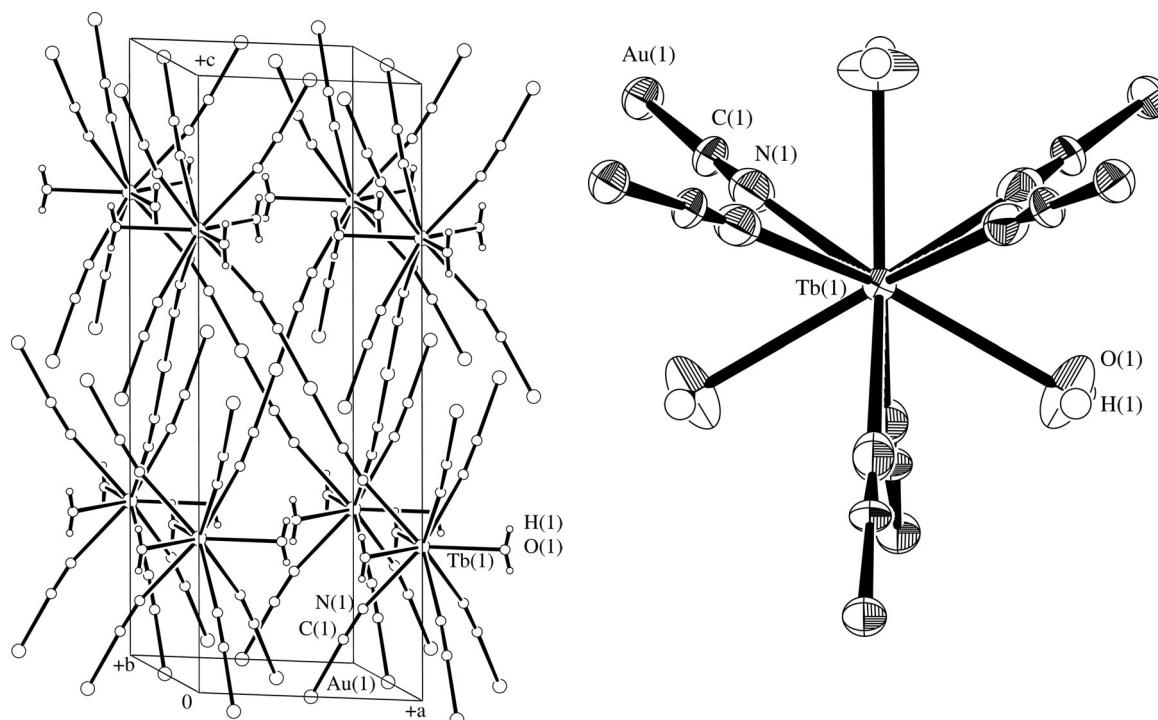


Abb. 4-2: Links: Packungsmuster von $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ entlang der c-Achse. Rechts: ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um die Tb^{3+} -Ionen.

früheren Strukturbestimmung [45] ergibt sich für $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ die Raumgruppe $P6_3/mcm$. Die Elementarzelle enthält zwei statt ein Tb^{3+} , die jedoch symmetrieverknüpft sind, so dass man spektroskopisch nur eine Lage findet. In Tab. 4-3 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel und in Tab. 4-4 die Kristalldaten wiedergegeben. Anhang A2 enthält den vollständigen Datensatz der Strukturbestimmung.

Tab. 4-3: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$.

Tb1—O1	2.45(3)	O1—Tb1—O1 ⁱⁱ	120.00(3)
Tb1—N1	2.59(2)	O1—Tb1—N1	132.9(5)
Au1—C1	1.98(2)	Tb1—N1—C1	169(1)
Au1...Au1 ⁱ	3.31(1)	Au1—C1—N1	176(2)
N1—C1	1.09(3)	N1—Tb1—N1 ⁱⁱ	72.3(4)
Symmetrieoperationen:	(i) $+1-x+y, +1-x, +z$ (ii) $x-y, x, z+1/2$		

Tab. 4-4: Kristalldaten von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel:	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Au}_3 \text{N}_6 \text{O}_3 \text{Tb}$
Molmasse:	$959.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallhabitus:	Plättchen
Kristallfarbe:	gelb
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$\text{P6}_3/\text{mcm}$ (Nr.193)
Zellparameter:	$a = 6.6220(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 6.6220(10) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 18.147(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 120^\circ$
Zellvolumen:	$689.15(19) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	2
Röntgenographische Dichte:	4.626 g/cm^3
Absorptionskoeffizient:	37.013 mm^{-1}
F(000):	820

4.2. Vorbemerkungen zu $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die spektroskopischen Eigenschaften der Dicyanoaurate(I), darunter auch die des in dieser Arbeit untersuchten $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, waren bereits Thema mehrerer wissenschaftlicher Publikationen [44,48,118,124-128]. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei vor allem die Möglichkeiten, Eigenschaften durch die Variation von äußeren Parametern wie Druck, Temperatur oder Magnetfeld gezielt zu beeinflussen. Im ersten Teil dieses Abschnitts sollen hier die relevanten Ergebnisse und Modelle aus den bisherigen Untersuchungen vorgestellt werden.

4.2.1. Energieniveauschema der Dicyanoaurat(I)-schichten

Die Absorption des freien $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ions in wässriger Lösung liegt nach [129] bei Energien von $\bar{\nu} \geq 40000 \text{ cm}^{-1}$. Übergänge in diesem energetischen Bereich werden in der

Literatur als Metall-Ligand-Charge-Transfer-(MLCT)-Übergänge charakterisiert [129-131]. Die theoretischen Untersuchungen und halbempirischen Berechnungen verschiedener Gruppen ergaben, dass die Absorptionen auf Übergänge zwischen dem Au $5d_{z^2}$ 6s HOMO und dem Au 6p, CN π^* LUMO zurückzuführen sind. In neueren Untersuchungen wurde für wässrige $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Lösungen die Bildung von Exzimeren und Exziplexen diskutiert [126,132], da man in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur ($0,03 \text{ M} \leq c \leq 0,623 \text{ M}$) sowie in Methanol bei $T = 77 \text{ K}$ ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq c \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) mit steigender Konzentration an $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ eine Verschiebung der Emission zu kleineren Energien fand. Dies wurde mit der Bildung von Oligomeren unterschiedlicher Größe erklärt. Der Übergang zum Festkörper führt zu einer Rotverschiebung der Absorption gegenüber dem freien Ion um ca. 20000 cm^{-1} [133-135], welche ihre Ursache in starken Au-Au-Wechselwirkungen hat. Diese wiederum ergeben sich aus den kurzen Au-Au-Abständen, die für die Dicyanoaurate(I) innerhalb der Schichten typischerweise im Bereich von ca. $3,2 - 3,6 \text{ \AA}$ liegen [126]. Die Überlappung der Molekülorbitale aufgrund der kurzen Abstände führt zur Ausbildung elektronischer Energiebänder. Die HOMOs der Komplexe bilden dabei das Valenzband und die LUMOs das Leitungsband. Die Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband wird Bandlücke („band gap“) genannt. Für die in vieler Hinsicht verwandten Tetracyanoplatinate(II) mit quasi-eindimensionalen Metall-Metall-Wechselwirkungen konnten die entsprechenden Bandbreiten berechnet werden [136,137]. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der Bandbreiten von den Pt-Pt-Abständen gefunden. Außerdem konnte eine gewisse Korrelation zwischen den resultierenden Bandlückenenergien und den gemessenen Energien der optischen Übergänge hergestellt werden. Photoleitfähigkeitsmessungen [138] ergaben jedoch, dass die Übergänge in Absorption und Emission nicht direkt den Bandlückenenergien zuzuordnen sind, sondern dass es zwischen dem in das Leitungsband angeregten Elektron und dem im Valenzband erzeugten Loch zur Ausbildung von Exzitonen kommt, welche gegenüber der Bandlücke energetisch abgesenkt sind. Legt man ein Exzitonenmodell [138,139] zugrunde, so führt das zu folgenden Aussagen :

- Wenn das energetisch angeregte Elektron und das Loch im Mittel viele Gitterkonstanten voneinander entfernt sind, so spricht man von einem dissoziierten Elektron-Loch-Paar, dem Exzitonenkontinuum. Der energetische Abstand zwischen Grundzustand und Bandunterkante des Exzitonenkontinuums entspricht im Ein-

elektronenbild der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.

- Die Annäherung von Elektron und Loch bewirkt eine Stabilisierung aufgrund der Coulombwechselwirkung, was zur Ausbildung von Exzitonenbändern („Free Excitons“) führt. Diese liegen energetisch unterhalb der Bandunterkante des Exzitonenkontinuums.
- Durch die Exziton-Gitter-Wechselwirkung erfolgt eine weitere energetische Stabilisierung. Abhängig von der Größe dieser Stabilisierungsenergie kann dadurch eine Lokalisation der Exzitonen erfolgen, was zu sogenannten „Self-Trapped“-Exzitonen oder „Self-Trapped“-Zuständen führt. Diese Zustände wurden unter anderem für die Tetracyanoplatinate(II) über Energietransfer-Untersuchungen nachgewiesen [121]. Sie ähneln in ihren Eigenschaften denen molekularer Einheiten: Relativ große Nullfeldaufspaltung der Triplets, lange Emissionslebensdauer

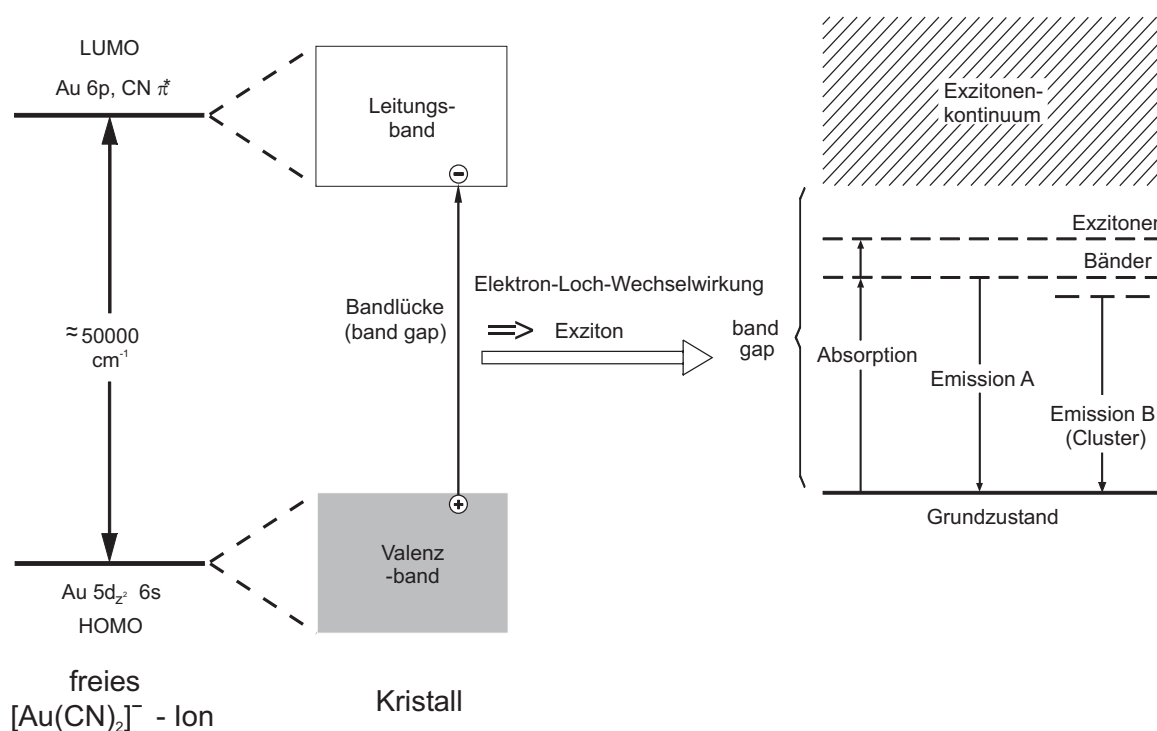


Abb. 4-3: Vereinfachtes Termschema für $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Kristalle ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}^+, \dots$): Links ist das freie $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ion, in der Mitte das Einelektronen-Bandmodell und rechts das Exzitonenmodell abgebildet. Emission A steht für Emission aus dem Exzitonenband, Emission B für Emission aus $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^{n-}$ -Clustern. Innerhalb der Cluster kommt es im angeregten Zustand zu Geometrieänderungen, die zu einer räumlichen Lokalisation der Anregungsenergie führen können. Durch dieses „Self-Trapping“ nimmt die Nullfeldaufspaltung des untersten Triplets aufgrund der wachsenden Austauschwechselwirkung im lokalisierten Fall zu. Die bildliche Umsetzung des Schemas ist aus [44] übernommen.

und eine starke vibronische Kopplung an die Umgebung. Als Mechanismus der Lokalisation wird angenommen, dass longitudinale Gitterschwingungen eine Reduzierung der Metall-Metall-Abstände im Bereich weniger Komplexe bewirken [140]. Die Wechselwirkung der Exzitonen mit diesen Verzerrungen kann dann zur Lokalisation führen.

Über das Exzitonenmodell hinaus wird für die Dicyanoaurate in [44,47,118,126,141] angenommen, dass $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^-$ -Cluster unterschiedlicher Größe und Struktur auftreten können. Dies wird dadurch begründet, dass man auch bei tiefen Temperaturen mehrere Emissionsbanden findet, die einige 10^3 cm^{-1} voneinander entfernt liegen, und dass keine zur Absorption resonante Emission der Exzitonenbänder beobachtet wird. Ferner, dass auch für in Aceton gelöstem und gefrorenem ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T = 2 \text{ K}$) $\text{Cs}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ die Emission der des Festkörpers ähnelt [126]. Innerhalb sehr kleiner Bereiche eines Clusters kann es dann zur Lokalisation der Anregungsenergie kommen. Über die Größe und Häufigkeit dieser Fehlordnungs- bzw. Verzerrungsbereiche konnte allerdings bislang keine Aussage getroffen werden.

4.2.2. Energieniveauschema von Tb^{3+}

Im untersuchten Komplex $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ liegt das Lanthanoidkation dreifach positiv geladen als Tb^{3+} vor. Für Ionen der Seltenen Erden findet man allgemein, dass die Energieniveaus in Kristallen denen der freien Ionen sehr ähneln. Dies liegt daran, dass die 4f-Elektronen durch die äußeren, gefüllten 5s- und 5p-Schalen weitgehend gegen das Ligandenfeld abgeschirmt werden und der Einfluss durch Kristallstruktur bzw. Koordination der Liganden deshalb sehr gering ist. Das Termschema für Tb^{3+} ist in Abb. 4-4 wiedergegeben. Für die auftretenden optischen Übergänge, welche meist sogenannte „inner shell“-Übergänge der Art 4f-4f sind, findet man aufgrund der geringen Wechselwirkung mit der Umgebung meist scharfe Linienspektren mit geringen Halbwertsbreiten. Innerhalb einer 4fⁿ-Konfiguration sind elektrische Dipolübergänge aufgrund des Paritätsverbots (Laport'sche Regel) nicht erlaubt. Allerdings kann dieses Verbot durch eine Störung der Umgebung in Form von z.B. niedrig symmetrischen Ligandenfeldern oder Schwingungsbewegungen abgeschwächt werden. Die damit verbundene Symmetrierniedrigung

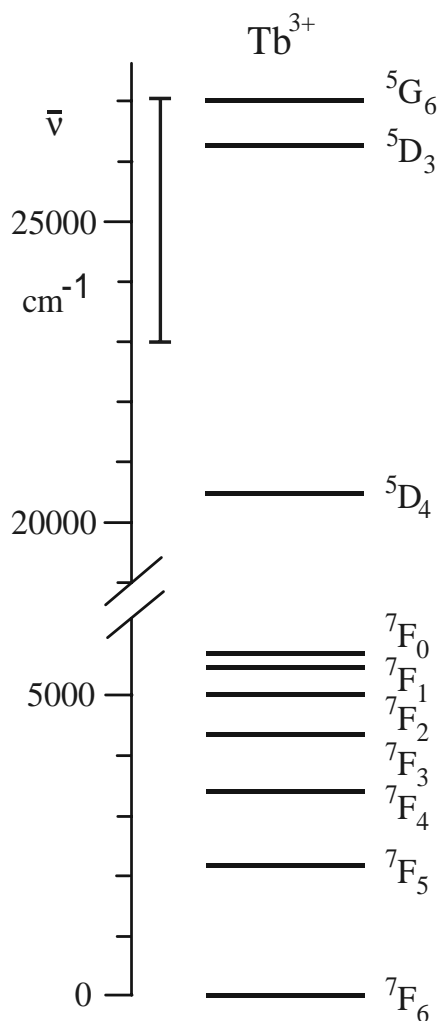


Abb. 4-4: Termschema für $\text{Tb}^{3+} (4f^8)$ nach Dieke [85]. Der vertikale Balken gibt die energetische Lage der Dicyanoaurat(I)-Emission bei $T = 300 \text{ K}$ an.

bzw. der Wegfall eines Symmetriezentrums ermöglicht eine Zumischung von Zuständen anderer Parität (wie etwa $4f^{n-1} 5d$). Die Oszillatorstärken solcher Übergänge liegen bei ca. 10^{-6} . Ofelt und Judd leiten allgemein gültige Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge $4f-4f$ in einem statischen Ligandenfeld her [142,143]. Danach gelten unter Vernachlässigung kleiner J-Mischungen folgende Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge:

$$|\Delta J| \leq 6$$

Magnetische Dipol- sowie elektrische Quadrupolübergänge sind dagegen prinzipiell unter bestimmten Auswahlregeln erlaubt. Dabei können die elektrischen Multipolübergänge aufgrund ihrer sehr geringen Intensität vernachlässigt werden. Für die magnetischen Dipolübergänge gelten folgende Auswahlregeln [79,144]:

$$|\Delta J| \leq 1$$

wobei der Übergang $J = 0 \rightarrow J' = 0$ generell streng verboten ist.

4.2.3. Ausgangspunkt der Untersuchungen an $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

In diesem Kapitel sollen kurz die spektroskopischen Ergebnisse zu $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus früheren Arbeiten resümiert werden. Das Emissionsspektrum setzt sich, wie in Abb. 4-5 zu sehen, aus zwei unterschiedlichen Bereichen zusammen. Im höherenergetischen Bereich des Spektrums findet man eine wenig strukturierte Emission der $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Schichten. Diese besteht bei Raumtemperatur aus zwei breiten Banden bei

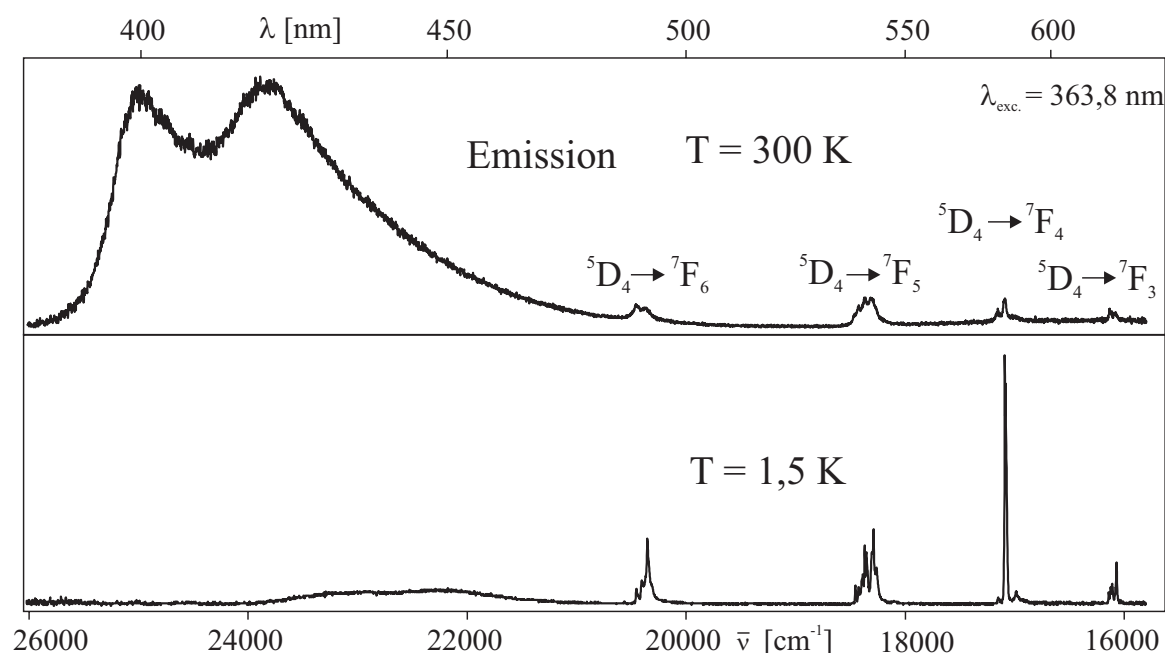


Abb. 4-5: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei unterschiedlichen Temperaturen und Anregung $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Spektren sind [44] entnommen.

ca. 25000 cm^{-1} und 23700 cm^{-1} . Beide Banden zeigen beim Abkühlen eine Rotverschiebung, wobei die energetisch niedrigere Bande stärker verschoben wird und die energetisch höherliegende stark an Intensität verliert. Unter einer Temperatur von ca. 80 K kann nur noch die energetisch tieferliegende Bande detektiert werden. Den Banden werden Übergänge aus einem delokalisierten (höherliegenden Singulett-) und einem lokalisierten (niedrigeren Triplett-) Zustand zugeordnet [44]. Die spektrale Verschiebung der Emission um ca. 1500 cm^{-1} mit dem Absenken der Temperatur von 300 K auf 1,5 K wird mit der Änderung der Au-Au-Abstände innerhalb der Schichten erklärt (von $3,313 \text{ Å}$ bei Raumtemperatur auf $3,276 \text{ Å}$ bei 175 K [45]). Neben der Änderung der spektralen Lage findet man auch eine Verkleinerung der Halbwertsbreiten der Emissionsbanden beim Abkühlen. Der niederenergetische Bereich des Emissionsspektrums von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigt mehrere Linien mit Halbwertsbreiten von ca. 80 cm^{-1} bei RT. Dieser Teil wird der Emission der Terbiumkationen zugeschrieben. Da alle Linien die gleiche Lebensdauer aufweisen ($\tau = 650 \text{ μs}$ bei 1,5 K bzw. $\tau = 650 \text{ ns}$ bei 300 K) wird gefolgert, dass die Emissionsintensität von Übergängen aus einem Zustand stammt. Die Charakterisierung der elektronischen Übergänge erfolgt durch den Vergleich mit den energetischen Abständen der Energieniveaus in TbCl_3 -Kristallen. Auch für die Linien des Tb^{3+} -Ions findet sich eine

Temperaturabhängigkeit. Zum Einen bewirkt die Absenkung der Temperatur auf 1,5 K eine Verschmälerung der Linienhalbwertsbreiten auf ca. 10 cm^{-1} , zum Anderen ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Linien. Außerdem zeigt sich, dass das Intensitätsverhältnis von Terbiumemission zu Dicyanoaurat(I)-Emission stark temperaturabhängig ist. Diese Abhängigkeit wird über die Temperaturabhängigkeit des Energietransfers von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ zu Tb^{3+} erklärt. So findet man bei 1,5 K und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$ hauptsächlich Emissionsintensität der Tb^{3+} -Kationen. Um sicherzustellen, dass die Anregung der Tb^{3+} -Ionen durch Energietransfer erfolgt, wurde die Wellenlänge des Anregungslasers so variiert (von 363,8 nm auf 410 nm bei $T = 60 \text{ K}$), dass eine direkte Anregung des Lanthanoids ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, dass man weiterhin die Linienemission der Terbiumionen findet, kann als eindeutiger Nachweis für den Energietransfer gewertet werden. Als Akzeptorübergänge für diesen Energietransfer kommt aufgrund des notwendigen spektralen Überlapps mit der Dicyanoaurat(I)-Emission nur der Übergang ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ bei etwa 20400 cm^{-1} in Frage. Eine Temperaturerhöhung von $T = 1,5 \text{ K}$ auf $T = 20 \text{ K}$ führt dazu, dass die Emission der Dicyanoaurat(I)-schichten relativ zur Tb^{3+} -Emission stark zunimmt. Da die spektrale Lage der Emission und damit die Überlappung mit dem Tb^{3+} -Akzeptorzustand keine Veränderung zeigt, bedeutet dies, dass die Effizienz der radiativen Desaktivierung am Donator gegenüber dem Energietransfer zunimmt. Die Erklärung hierfür liegt nach [44] in der Triplettnatur des untersten angeregten Zustands von Dicyanoaurat(I). Dieser spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in mehrere Folgeterme auf, die eine merkliche Nullfeldaufspaltung aufweisen. Zusätzlich wird angenommen, dass die Folgeterme sich in der Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand und damit in ihren radiativen Desaktivierungsraten stark unterscheiden, wobei der unterste gleichzeitig derjenige mit der geringsten Rate ist. Die Temperaturerhöhung führt zur thermischen Rückbesetzung von höherliegenden Triplettfolgetermen, welche in geringem Ausmaß am Energietransfer beteiligt sind. Aus der temperaturabhängigen Änderung der Emissionsverhältnisse aufgrund der thermischen Rückbesetzung wurde der energetische Abstand der untersten Triplettfolgeterme mit $\Delta E_{\text{I-II}} = (25 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Um die Annahme einer Triplettnatur der untersten angeregten Zustände zu erhärten, wurden zusätzlich Untersuchungen unter Einfluss eines Magnetfeldes durchgeführt. Dieses koppelt je nach Orientierung des Kristalls bezüglich des Magnetfeldvektors die Wellenfunktionen der Zustände $|\text{III}\rangle$ und $|\text{II}\rangle$ mit der Wellenfunktion des Zustand $|\text{I}\rangle$. Da die Donatoremission spektral sehr breit gegenüber der

schmalen Akzeptorabsorption ist, hat die zu erwartende Zeeman-Verschiebung des Zustands $|I_B\rangle$ einen zu vernachlässigenden Einfluss auf das spektrale Überlappungsintegral, so dass die Rate des Energietransfers kaum von der magnetischen Flussdichte beeinflusst wird. Dagegen erhält Übergang $|I_B\rangle \rightarrow |0\rangle$ durch die Kopplung mit den höherliegenden Triplett-Folgetermen aber eine größere Übergangswahrscheinlichkeit in den elektronischen Grundzustand, was wiederum dazu führt, dass die radiative Desaktivierung gegenüber dem Energietransfer stark an Bedeutung gewinnt. Im Spektrum findet man daher mit der Erhöhung des angelegten äußeren Magnetfelds ein Anwachsen der Dicyanoaurat(I)-Emission bzw. eine Verringerung der Tb^{3+} -Emission.

Als Mechanismus des Energietransfers wird der Dexter-Austauschmechanismus angenommen aufgrund der kurzen Abstände zwischen Donator und Akzeptor (Tb-N-Abstand: 2,45 Å) und in Analogie zu $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Eu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [44,47].

Trotz der umfangreichen Untersuchungen an $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gibt es, wie bereits in der Einleitung erwähnt, noch eine Reihe von offenen Fragen, insbesondere in Hinsicht auf die Effizienz und Reichweite des Energietransfers. Die Behandlung dieser Fragen erfordert es, sowohl die Donator- als auch die Akzeptorzustände gesondert näher zu betrachten.

4.3. Die Donatorzustände in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Untersuchung und Charakterisierung der Donatorzustände in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gestaltet sich wegen der Vielzahl an konkurrierend ablaufenden Prozessen, etwa der radiativen Desaktivierung, der Spin-Gitter-Relaxationsprozesse und des Energietransfers, äußerst schwierig. Um die Situation etwas zu vereinfachen, wurde für die Untersuchungen der Donatorzustände auf $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zurückgegriffen. Dieses hat, wie aus IR- und Ramanmessungen hervorgeht, die gleiche Struktur wie das Tb-Analogon [145] und der Y^{3+} -Ionenradius ist ähnlich dem von Tb^{3+} [145], allerdings liegen die elektronischen Übergänge für Y^{3+} energetisch weit über den gewählten Anregungswellenlängen, so dass diese weder direkt angeregt werden können noch als Akzeptoren zur Verfügung stehen. Somit ist es möglich, das Verhalten der Dicyanoaurat(I)-Schichtemission isoliert zu untersuchen. Um eine erste Einordnung vornehmen zu können, sind in Abb. 4-6 die

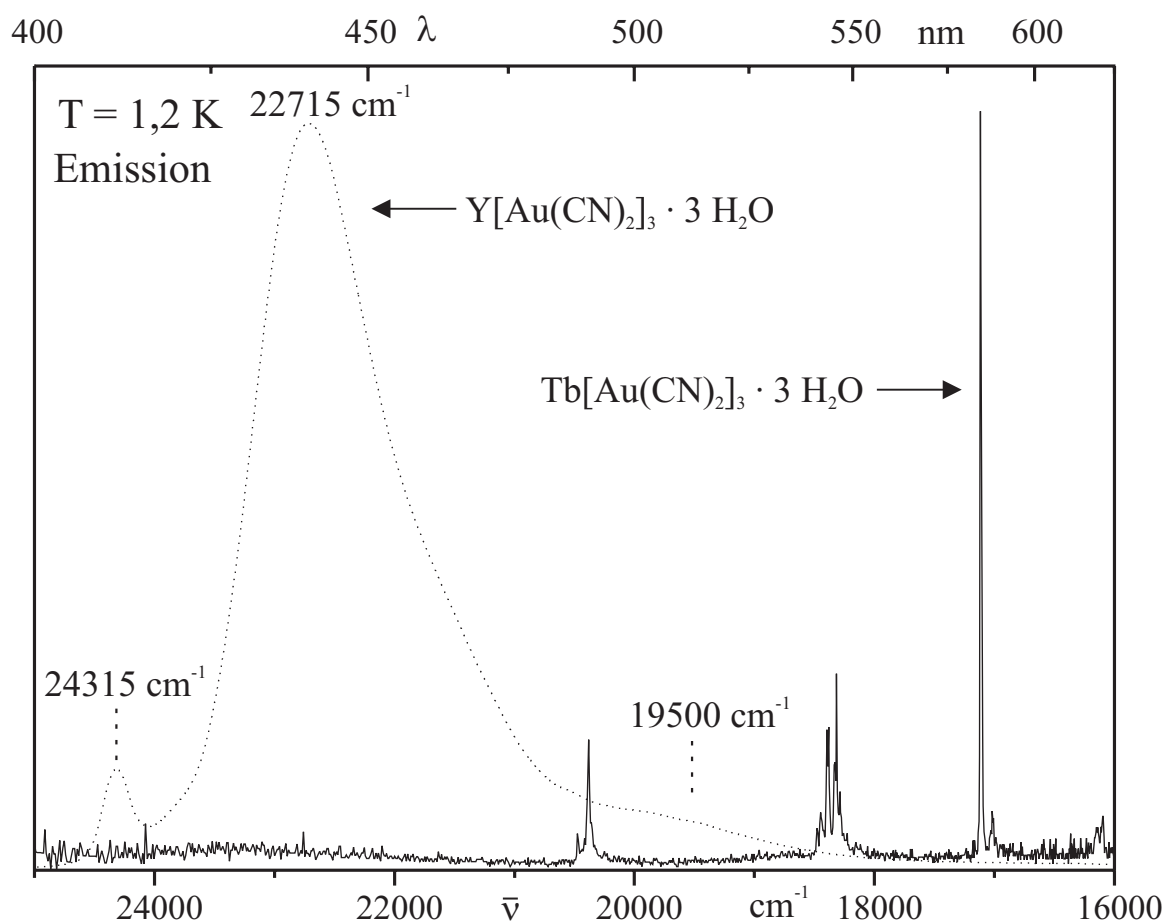


Abb. 4-6: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 1,2 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

Emissionsspektren sowohl von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als auch von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 1,2 \text{ K}$ gegenüber gestellt. Das Emissionsspektrum von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 1,2 \text{ K}$ zeigt im spektralen Bereich der Dicyanoaurat(I)-Emission nur eine schwache, breite Bande, die von etwa 24500 cm^{-1} bis 21500 cm^{-1} reicht und ein Maximum bei ca. 23400 cm^{-1} aufweist. Aus früheren Messungen an $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist bekannt, dass die Intensität der Schichtemission stark temperaturabhängig ist bzw. dass eine Temperaturerhöhung eine starke Steigerung der relativen Intensität gegenüber der Intensität der Tb^{3+} -Ionen bewirkt. Dies liegt nach [44] an der thermischen Rückbesetzung von höheren Triplettfolgetermen, die eine größere radiative Desaktivierungsrate besitzen und nur weit weniger am Energietransfer zu den Tb^{3+} -Ionen teilnehmen. Um zu testen, ob die vorhandene Restemission der Dicyanoaurat(I)-Schichten durch ein Aufheizen der Probe durch den Anregungslaser hervorgerufen wird, wurde die Leistung des Anregungslasers mit Hilfe mehrerer Graufilter stark abgeschwächt. Trotzdem konnte in allen aufgenommenen

Spektren zumindest schwache Emission der Dicyanoaurat(I)-Schichten detektiert werden. Neben der schwachen Bande der $[\text{Au}(\text{CN})]^-$ -Schichten findet man im niederenergetischen Teil des Spektrums die intensitätsstarken, relativ schmalen Emissionslinien des Tb^{3+} -Ions mit einer Halbwertsbreite von ca. 15 cm^{-1} . Auf eine genaue Zuordnung der einzelnen Linien wird an dieser Stelle verzichtet, da diese im Kapitel 4.5. über die Akzeptorzustände vorgenommen wird. Vergleicht man damit das Emissionsspektrum des Yttriumanalogons, so erhält man bereits wichtige Hinweise bezüglich der Donatorzustände. Im Spektrum von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erkennt man zwei Banden. Die niederenergetische Bande mit einem Maximum bei etwa 22715 cm^{-1} hat eine Halbwertsbreite von ca. 1350 cm^{-1} und weist eine deutlich ausgeprägte Schulter an der roten Flanke um 19500 cm^{-1} auf. Eine weitere, energetisch höherliegende Bande erreicht ihr Maximum bei ca. 24315 cm^{-1} und hat eine Halbwertsbreite von ca. 300 cm^{-1} .

Im Bezug auf den Energietransfer scheint insbesondere die Schulter der niederenergetischen Bande bei 19500 cm^{-1} von Bedeutung zu sein, da sie sich über den Bereich der elektronischen Terbiumübergänge bei 20400 cm^{-1} erstreckt, welche als Akzeptorübergänge für den Energietransfer in Betracht kommen. Die leichte Überlappung mit den Tb^{3+} -Linien um 18350 cm^{-1} ist dagegen nicht von Bedeutung, da diese Linien keine Tb^{3+} -Übergänge in den elektronischen Grundzustand darstellen. Aus dem Spektrum ist jedoch nicht ersichtlich, ob die Emissionslinien des Akzeptors bei 20400 cm^{-1} auch eine Überlappung mit der Hauptemissionsbande besitzen, so dass diese möglicherweise ebenfalls am Energietransfer beteiligt sein könnte.

Um einen Vergleich zwischen den Schichtemissionen der beiden Verbindungen bei tiefen Temperaturen zu erhalten, sind in Abb. 4-7 die Emissionsspektren bei $T = 10 \text{ K}$ wiedergegeben. Gegenüber den Spektren bei $T = 1,2 \text{ K}$ zeigen sich jeweils mehrere Veränderungen. Für die Y^{3+} -Verbindung ergibt sich, dass die energetisch höchste Bande bei 24400 cm^{-1} gegenüber der Hauptbande bei 22650 cm^{-1} bzw. der Schulter bei 20400 cm^{-1} relativ an Emissionsintensität verliert. Weiterhin findet man für die intensitätsstärkere Bande eine Rotverschiebung um etwa 65 cm^{-1} auf 22650 cm^{-1} und eine Verschmälerung der Halbwertsbreite auf ca. 1150 cm^{-1} . Zusätzlich fällt auf, dass die rote Flanke dieser Bande steiler abfällt und die Schulter etwas verkürzt erscheint. Der Vergleich mit dem Spektrum von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigt, dass die Schulter der Hauptbande weiterhin mit den energetisch höchsten Terbiumlinien überlappt. Die Überlappung mit der Hauptbande sollte dagegen wegen der Verschmälerung abgenommen haben bzw. nicht mehr

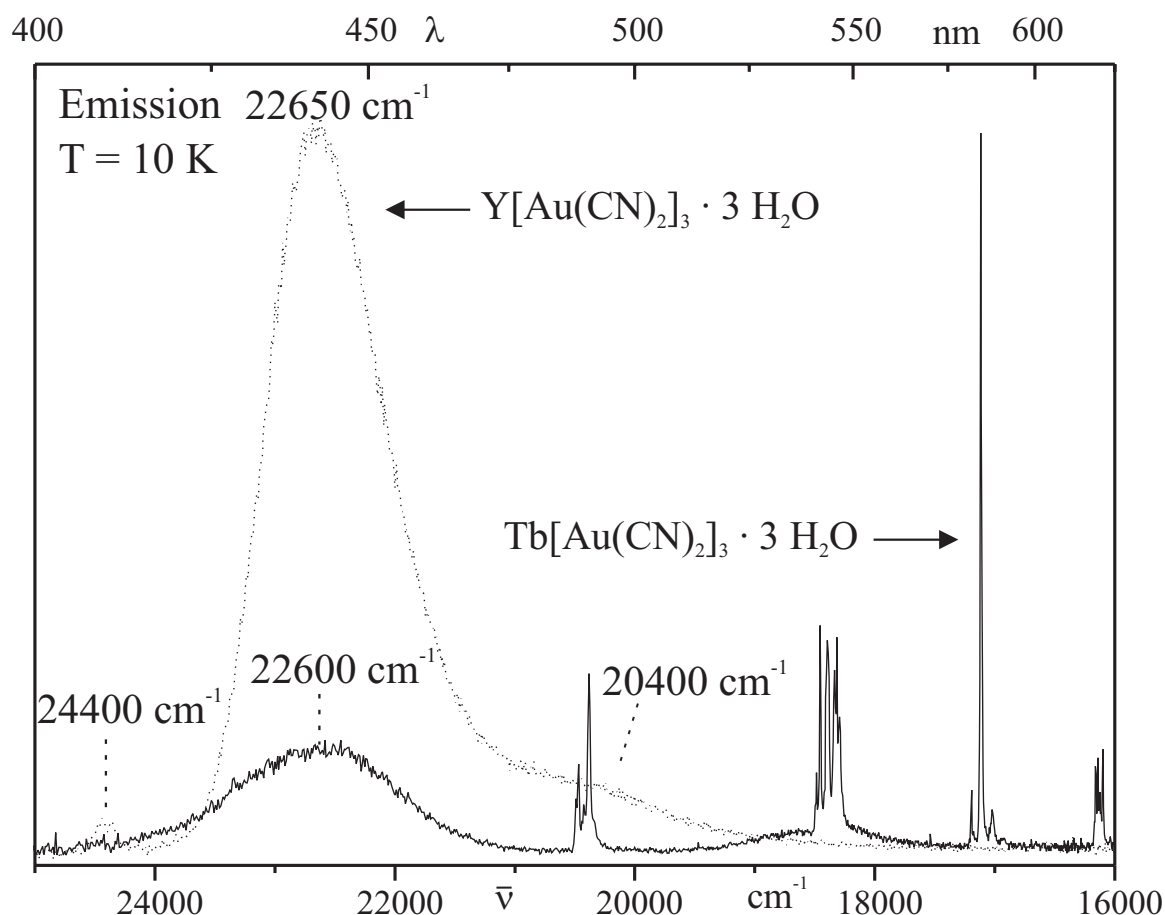


Abb. 4-7: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 10 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

vorliegen. Die Veränderungen im Spektrum der Terbiumverbindung sind weit stärker. Am auffälligsten ist das starke Anwachsen der Dicyanoaurat(I)-Emissionsbande bei 22600 cm^{-1} . Diese scheint der Hauptbande der Yttriumverbindung zu entsprechen. Allerdings findet man keine Schulter auf der roten Flanke bzw. keine Überlappung mit den Terbiumlinien, was darauf hindeutet, dass diese durch den Energietransfer zu den Tb^{3+} -Ionen gelöscht wird. Weiterhin fällt auf, dass bei etwa 18350 cm^{-1} eine schwache Bande zu sehen ist. Ferner fehlt im Gegensatz zur Yttriumverbindung die hochenergetische Bande bei 24500 cm^{-1} . In Bezug auf die Terbiumlinien sei hier nur erwähnt, dass die Temperaturerhöhung zu einer Änderung der relativen Intensitäten innerhalb der vier Gruppen von Linien führt. Man erkennt, dass die höherenergetischen Linien jeweils an Intensität gewinnen, was auf eine thermische Rückbesetzung hindeutet (siehe Kap. 4.5.2., S. 115ff, [145]).

4.4. Untersuchungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

4.4.1. Zeitaufgelöste Emissionsmessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Eine Möglichkeit, weitere Informationen darüber zu erhalten, ob die unterschiedlichen Banden der Schichtemission auf die Emission aus verschiedenen Clustern, auf eine vibronische Struktur eines elektronischen Übergangs oder auf die Emission aus verschiedenen Zuständen zurückzuführen sind, liegt in der Anwendung der zeitaufgelösten Emissionsmessung. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode sind deutlich unterschiedliche Abklingzeiten der verschiedenen Spezies. Sollte es sich dagegen bei den Emissionsbanden um die Satellitenstruktur eines Übergangs handeln, so müssten alle Banden das

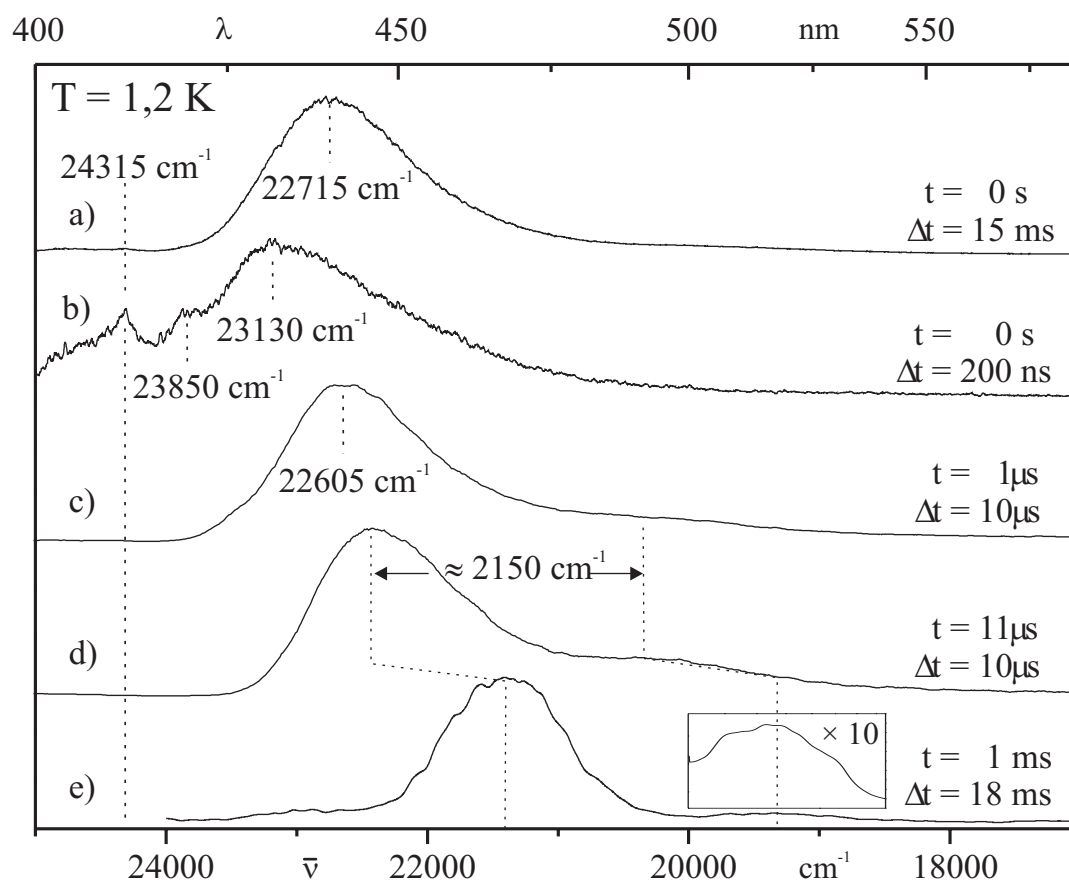


Abb. 4-8: Zeitaufgelöste Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Einkristallen bei $T = 1,2 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$, Pulsdauer 4 ns . Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar. Die Angabe t bezeichnet die Verzögerung gegenüber dem Anregungspuls, Δt gibt die Länge des Messzeitfensters an.

gleiche zeitliche Verhalten zeigen. In Abb. 4-8 sind die zeitaufgelösten Spektren bei $T = 1,2 \text{ K}$ abgebildet. Dabei entspricht a) mit $t = 0$ und einem Zeitfenster von $\Delta t = 15 \text{ ns}$ dem zeitintegrierten Spektrum. Die hochenergetische Bande bei 24315 cm^{-1} ist sehr schwach bzw. in Abb. 4-8 kaum erkennbar. Die Ursache dafür liegt, wie später bei den „Boxcar“-Messungen genauer ausgeführt wird, in der Messmethode bzw. dem Unterschied zwischen gepulster und cw-Anregung. Die Emissionsspektren mit zunehmender zeitlicher Verzögerung bezüglich der Laseranregung sind in b) bis e) abgebildet. Man erkennt deutlich drei zeitlich unterschiedliche Bereiche. Zum einen findet man ein Kurzzeitspektrum (b) in den ersten 200 ns. Dieses beinhaltet die Bande bei 24315 cm^{-1} , die in allen anderen Zeitbereichen fehlt. Außerdem taucht eine weitere, schwache Bande bei 23850 cm^{-1} auf. Die Hauptbande bei 23130 cm^{-1} ist gegenüber der des zeitintegrierten Spektrums blauverschoben. Zudem fällt auf, dass die Schulter auf der roten Flanke der Hauptbande fehlt. Aufgrund des gewählten Zeitbereichs der ersten 200 ns liegt es nahe, die detektierten Emissionsbanden als Fluoreszenz zu deuten. Allerdings könnten bereits Anteile einer schnellen Phosphoreszenz enthalten sein, da die Emissionsintensitäten der Spektren nicht vergleichbar sind und mit der Methode der zeitaufgelösten Messung nur zeitlich kürzere Komponenten eindeutig abgetrennt werden können. Um diese Frage zu klären wurden „Boxcar“-Messungen vorgenommen, die in einem der nächsten Abschnitte noch vorgestellt werden. Die Spektren c) und d) zeigen zwei direkt aufeinander folgende Zeitbereiche, bei denen eine etwaige schnelle Fluoreszenz bereits vollständig abgeklungen sein sollte. Man sieht, dass die Bande größter Intensität eine kontinuierliche Rotverschiebung erfährt. Im Spektrum mit Detektionsstart bei $t = 1 \text{ } \mu\text{s}$ beträgt diese um 110 cm^{-1} und im Spektrum mit Detektionsstart bei $t = 11 \text{ } \mu\text{s}$ um 320 cm^{-1} . Zusätzlich gewinnt die langwellige Schulter relativ an Intensität. Das letzte Spektrum dieser Serie e) startet zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ ms}$ und besitzt ein Zeitfenster von $\Delta t = 18 \text{ ms}$. Die Hauptemissionsbande erscheint bei 21400 cm^{-1} und weist eine Halbwertsbreite von etwa 1000 cm^{-1} auf. Man erkennt sowohl an der blauen bei 23000 cm^{-1} wie an der roten Flanke bei etwa 19300 cm^{-1} eine weitere schwache Bande. Bei der niederenergetischen Bande könnte es sich um eine Schwingungssatellitenstruktur zur Hauptbande handeln. Für diese Interpretation sprechen mehrere Gründe: Zum Einen findet man einen Abstand zur Hauptbande von etwa 2100 cm^{-1} , so dass es sich dabei um ankoppelnde Schwingungen, z.B. eine CN-Schwingung handeln könnte. Diese treten im IR-Spektrum bei 2154 cm^{-1} auf. Weiterhin findet man auch in den Spektren aller anderen Zeitbereiche eine ähnliche Struktur, wobei

sich aus Überlagerungen der verschiedenen Banden Unterschiede in der Ausprägung ergeben. Das Hauptargument kommt aber aus dem Vergleich mit den Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Spektren der Tb^{3+} -Verbindung zeigen bei $T = 1,2 \text{ K}$ nur sehr schwache Intensität im Bereich der Dicyanoaurat(I)-Emission, da die Anregungsenergie der Donatorschichten fast vollständig über Energietransfer zu den Tb^{3+} -Ionen abgeführt wird. Eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten eines Energietransfers ist die spektrale Überlappung der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption. Als Akzeptorbereich kommen nur die Tb^{3+} -Linien um 20450 cm^{-1} in Frage. Sollte es sich bei der niederenergetischen Bande bei 21400 cm^{-1} bzw. der breiten Schulter an der roten Flanke bei 19300 cm^{-1} jeweils um Übergänge von unabhängigen Clustern und nicht um eine Schwingungssatellitenstruktur zur Hauptbande handeln, so wäre die spektrale Überlappung für einen Großteil der Cluster nicht gegeben und in den Tb^{3+} -Spektren sollte stärkere Emissionsintensität im Bereich der Hauptbande auftreten. Die Tatsache, dass fast die gesamte Dicyanoaurat(I)-Emission bei $T = 1,2 \text{ K}$ gelöscht wird, stützt die Interpretation, dass es sich bei der niederenergetischen Bande um Schwingungssatelliten handelt.

Vergleicht man die zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektren in Abb. 4-8, so verwundert es, dass bei einer Temperatur von $T = 1,2 \text{ K}$ derart große Änderungen der spektralen Lage der Emission in Abhängigkeit vom gewählten Zeitfenster auftreten. Damit scheint die Annahme, dass es sich bei allen Banden um Schwingungssatellitenbanden eines einzigen Übergangs handelt, ausgeschlossen. Auch die Möglichkeit, dass es sich um Emission aus verschiedenen Zuständen handelt, erscheint unwahrscheinlich, da bei einem energetischen Abstand von über 1300 cm^{-1} zwischen der Hauptbande im zeitintegrierten Spektrum und im Langzeitspektrum davon auszugehen ist, dass die energetisch höherliegenden Zustände über Relaxation in den untersten angeregten Zustand vollständig entleeren werden, bevor nennenswerte Emissionsintensität auftreten kann. Für den im ersten Teil dieser Arbeit vorgestellten Platinkomplex etwa findet man, dass ein um 18 cm^{-1} höherliegender Zustand bei $T = 1,2 \text{ K}$ bereits vollständig über eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation gelöscht wird. Eine mögliche Erklärung für die zeitabhängigen Änderungen in den Emissionsspektren liefert die Annahme von Clustern¹¹. Für die energetisch höherliegenden Cluster gibt es neben den radiativen wie nicht-radiativen Desaktivierungspfaden noch die Möglichkeit des Energietransfers zu Clustern niedrigerer Energie, welche ihre Lebens-

¹¹ Darunter seien räumlich begrenzte Fehlordnungs- bzw. Verzerrungsbereiche zu verstehen, welche sich in den energetischen Lagen der Zustände und damit der Übergangsenergien unterscheiden.

dauer verkürzt. Dies würde die Rotverschiebung der Emission mit zunehmender Verzögerung des Detektionsbeginns erklären. Die Änderungen in der Form und Ausprägung der Schulter an der roten Flanke kommen aus den Überlagerungen der Emissionen der elektronischen und ankoppelnden vibronischen Übergänge verschiedener Cluster zustande. Erst das Spektrum mit $t = 1 \text{ ms}$ gibt dann die Emission der energetisch tiefsten Cluster wieder. Dieses zeigt neben dem inhomogen verbreiterten elektronischen Übergang noch eine ankoppelnde Schwingung. Die schwache Bande auf der blauen Flanke stammt von energetisch höherliegenden Clustern, die aufgrund ihrer räumlichen Lage nicht am Energietransfer teilnehmen und deshalb dieselbe Lebensdauer wie die energetisch tiefsten Cluster besitzen. In Abb. 4-9 ist ein vereinfachtes Termschema von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Um weitere Hinweise für diese These zu erhalten, wurden mehrere Lebensdauermessungen vorgenommen, die im Folgenden vorgestellt werden.

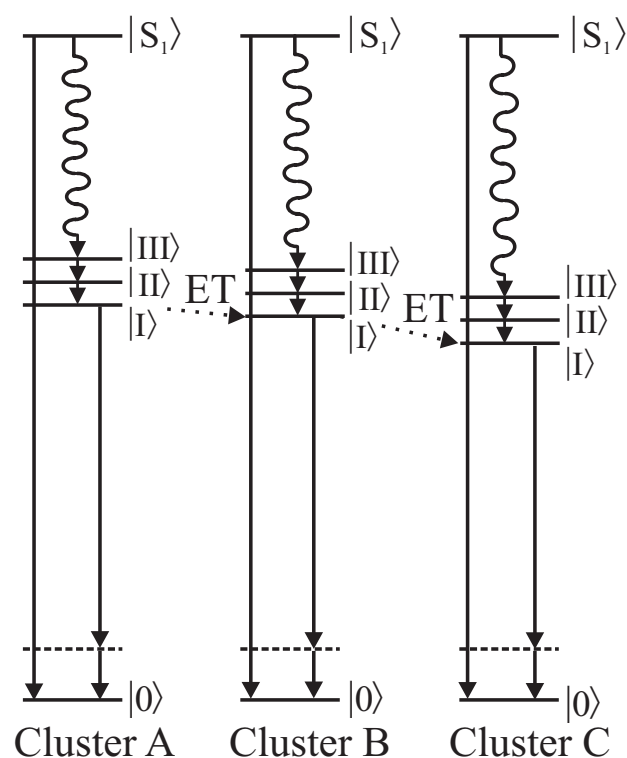


Abb. 4-9: Vereinfachtes Termschema für $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ – Kristalle und die bei $T = 1,2 \text{ K}$ ablaufenden Prozesse zwischen energetisch unterschiedlichen Clustern A, B und C. ET = Energietransfer zwischen den Clustern. Durchgezogene Linien bezeichnen radiative Übergänge, gewellte Linien nicht-radiative Relaxationsprozesse.

4.4.2. Lebensdauermessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Abhängigkeit des Lumineszenzabklingverhaltens von der spektralen Detektionsposition wurde bei $T = 1,2 \text{ K}$ sowie bei $T = 4,2 \text{ K}$ untersucht. In Abb. 4-10 sind die Spektren für $T = 1,2 \text{ K}$ mit folgenden Detektionspositionen abgebildet:

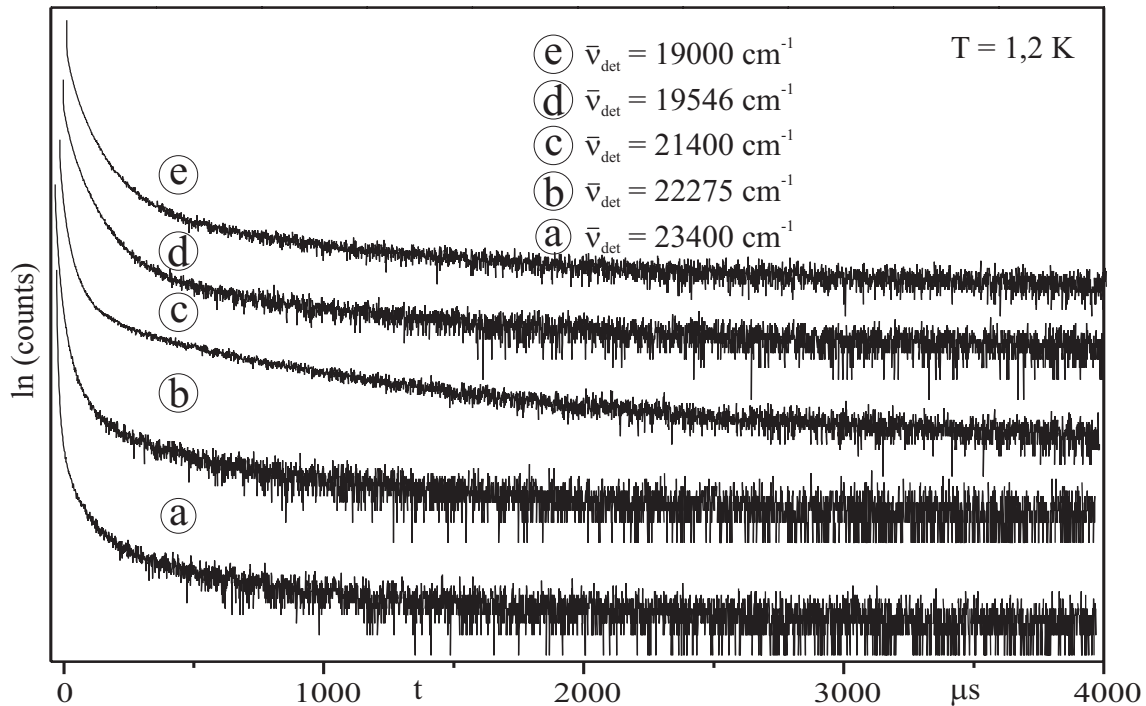


Abb. 4-10: Abhängigkeit des Emissionsabklingverhaltens von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen von der spektralen Detektionsposition. Die Messungen erfolgten bei $T = 1,2 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

- a) blaue Flanke der Hauptbande im zeitintegrierten Spektrum
- b) Maximum des zeitaufgelösten Emissionsspektrums der Delayzeit $t = 20 \mu\text{s}$
- c) Maximum des zeitaufgelösten Emissionsspektrums der Delayzeit $t = 1 \text{ ms}$
- d) blaue Flanke der niederenergetischen Bande im Spektrum der Delayzeit $t = 1 \text{ ms}$
- e) rote Flanke der niederenergetischen Bande im Spektrum der Delayzeit $t = 1 \text{ ms}$

Generell lässt sich sagen, dass alle detektierten Emissionsabklingkurven ein mehr exponentielles Verhalten zeigen. Weiterhin findet man in allen Spektren sowohl sehr kurze Zeitkomponenten ($\leq 1 \mu\text{s}$) als auch ein Abklingen im ms-Bereich. Allerdings bestehen große Unterschiede in den Anteilen der Zwischenbereiche sowie in den relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten. Als Trend findet man, dass die mittleren Lebensdauerkomponenten mit der Rotverschiebung der Detektionsposition ausgeprägter werden. Zusätzlich nimmt die relative Intensität der langen Zeitkomponente zu. Eine besondere Stellung nimmt die Abklingkurve c) mit Detektion bei $\bar{\nu}_{\text{det}} = 21400 \text{ cm}^{-1}$ ein. Hier ist es möglich, die Abklingkurve vom Zeitpunkt $t \approx 500 \mu\text{s}$ an biexponentiell anzufitten, und man

erhält als Lebensdauern $\tau_2 = (600 \pm 50) \mu\text{s}$ und $\tau_1 = (6 \pm 2) \text{ ms}$. Für die Abklingkurven, deren Detektion bei niedrigerer Energie erfolgte, findet man ebenfalls eine lange Komponente mit einer Lebensdauer von etwa 6 ms. Allerdings ist es nicht möglich, eine Komponente mit 600 μs eindeutig zu bestimmen. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der Lebensdauermessungen jedoch die aufgrund der zeitaufgelösten Emissionsspektren getroffene Annahme von Clustern. Bei Detektion im höherenergetischen Bereich der Schichtemission dominieren die schnellen Zeitkomponenten. Dies deutet auf einen Energietransfer von Clustern höherer zu solchen niedrigerer Energie hin. Die Tatsache, dass man auch bei Detektion auf der blauen Flanke der Hauptbande (bei 23400 cm^{-1}) noch eine lange Lebensdauerkomponente findet bzw. dass auch im zeitaufgelösten Spektrum mit Verzögerung von 1 ms noch schwache Intensität in diesem Bereich auftritt, kann folgendermaßen erklärt werden: Die intrinsische Lebensdauer des untersten angeregten Zustands aller auftretenden Cluster könnte in etwa den selben Wert, nämlich ca. $\tau_1 = 6 \text{ ms}$ besitzen. Alle Cluster, welche aufgrund ihrer räumlichen Anordnung nicht am Energietransfer teilnehmen, könnten daher unabhängig von der spektralen Position ihrer Übergänge eine lange Lebensdauer im Millisekundenbereich aufweisen. Für den überwiegenden Teil der Cluster gilt jedoch, dass die Lebensdauer aufgrund eines Energietransfers zu Clustern niedrigerer Energie verkürzt wird, und zwar umso stärker, je höherenergetischer diese liegen. Da alle Cluster neben der Hauptbande vermutlich noch die oben angesprochene Schwingungssatellitenstruktur zeigen, findet man auch im roten Bereich der Emission noch schnelle Lebensdauerkomponenten der Cluster hoher Energie. Zusätzlich scheint eine große Verteilung an Clustergrößen vorzuliegen, weshalb man in jedem Fall mehr exponentielle Abklingkurven findet bzw. weshalb die mittleren Lebensdauerkomponenten mit der Rotverschiebung der Detektion scheinbar kontinuierlich länger werden.

Im nächsten Schritt soll nun das temperaturabhängige Verhalten der Lebensdauern näher betrachtet werden. Dazu wurden bei $T = 4,2 \text{ K}$ wiederum mehrere Abklingkurven mit unterschiedlicher Position der Detektion aufgenommen, wovon einige in Abb. 4-11 zusammen mit den zugehörigen Abklingkurven bei $T = 1,2 \text{ K}$ abgebildet sind. Der Vergleich liefert einige interessante Informationen. Für die Abklingkurven mit Detektion bei 23400 cm^{-1} findet man bei genauer Analyse, dass die Lebensdauer durch die Temperaturerhöhung nur leicht verkürzt wird. Im Vergleich dazu sieht es so aus, dass die Temperaturänderung einen weit stärkeren Einfluss auf die Abklingkurven mit Detektion bei 19000 cm^{-1} und vor allem bei 21400 cm^{-1} hat. Insbesondere letztere (siehe Abb. 4-11, b)

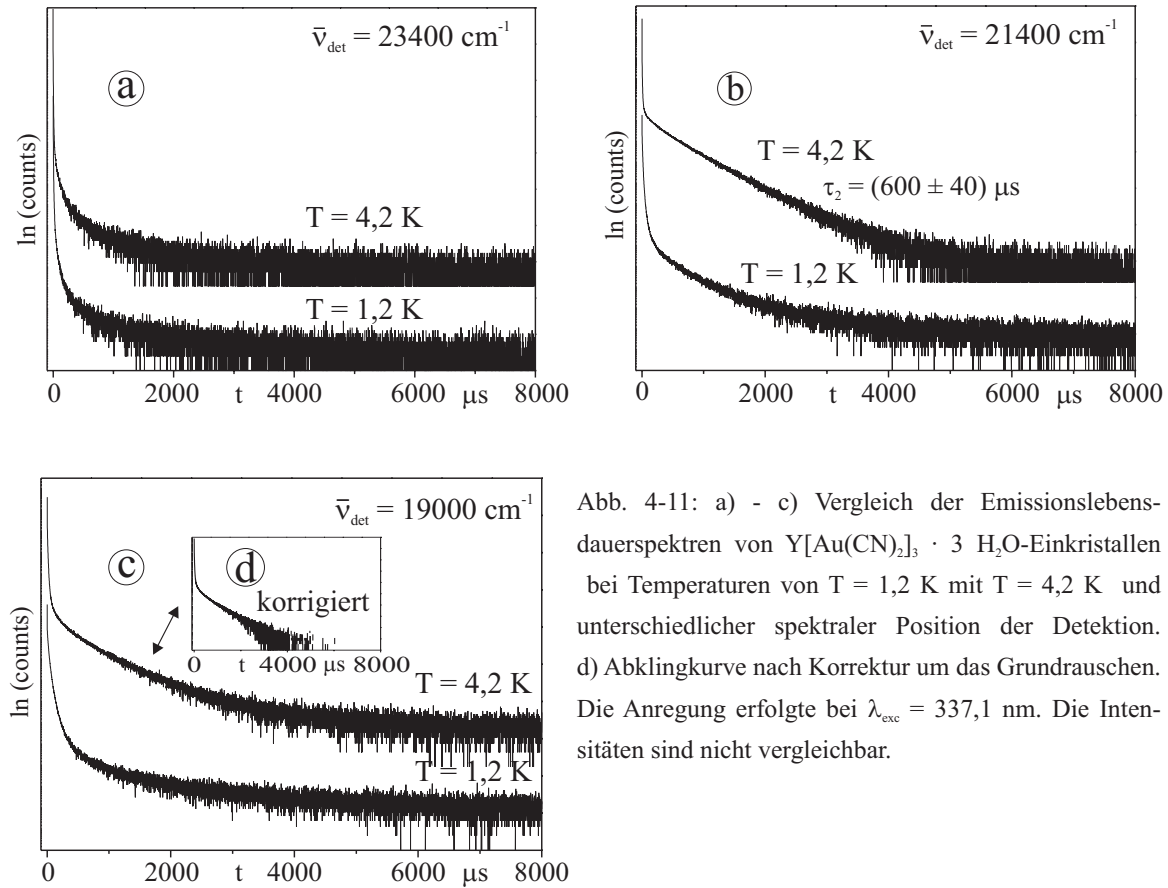


Abb. 4-11: a) - c) Vergleich der Emissionslebensdauerspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei Temperaturen von $T = 1,2 \text{ K}$ mit $T = 4,2 \text{ K}$ und unterschiedlicher spektraler Position der Detektion. d) Abklingkurve nach Korrektur um das Grundrauschen. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

zeigt bei $T = 4,2 \text{ K}$ ab einem Zeitpunkt von $t = 100 \mu\text{s}$ monoexponentielles Abklingverhalten mit einer Lebensdauer von $\tau_2 = (600 \pm 40) \mu\text{s}$. Für die Abklingkurve mit Detektion bei 19000 cm^{-1} ergibt sich auch eine starke Verkürzung. Allerdings sollte immer noch eine lange Komponente vorhanden sein. Nun muss bei dieser Detektionsposition berücksichtigt werden, dass die detektierte, schwache Emissionsintensität an dieser Stelle um ca. einen Faktor 22 geringer ist als bei 21400 cm^{-1} und einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Grundrauschen enthält. Wird das Spektrum um diesen konstanten Betrag bereinigt, so erhält man die in d) abgebildete Abklingkurve, die wiederum mit der Kurve bei 21400 cm^{-1} übereinstimmt. Die temperaturabhängigen Veränderungen der Emissionsabklingkurven lassen sich folgendermaßen erklären: Die Temperaturerhöhung führt zur Rückbesetzung des nächsthöherliegenden Triplettfolgeterms. Dieser besitzt eine um etwa eine Größenordnung kürzere Lebensdauer und kann aus den Abklingkurven mit Detektion bei 21400 cm^{-1} bzw. 19000 cm^{-1} für die energetisch tiefstliegenden Cluster mit $\tau_2 = (600 \pm 40) \mu\text{s}$ angegeben werden. Für die energetisch höherliegenden Cluster wird die Lebensdauer weiterhin überwiegend durch die Energietransferrate bestimmt. Da es

sich dabei um eine räumliche Wanderung von Anregungsenergie handelt bzw. davon auszugehen ist, dass für den Energietransfer Aktivierungsenergie benötigt wird, kommt es bei einer Temperaturerhöhung zu einer Verkürzung der Lebensdauern. Diese sollte jedoch mehr von der Höhe der Aktivierungsbarriere und weniger vom energetischen Abstand der Triplettfolgeterme abhängig sein. Die Temperaturabhängigkeit des Energietransfers zwischen den Clustern sollte sich auch in den Emissionsspektren widerspiegeln. Diese werden im nächsten Abschnitt näher behandelt. Aus den Ergebnissen der Lebensdauermessungen ergibt sich für die energetisch tiefsten Cluster das in Abb. 4-12 dargestellte Energieniveauschema.

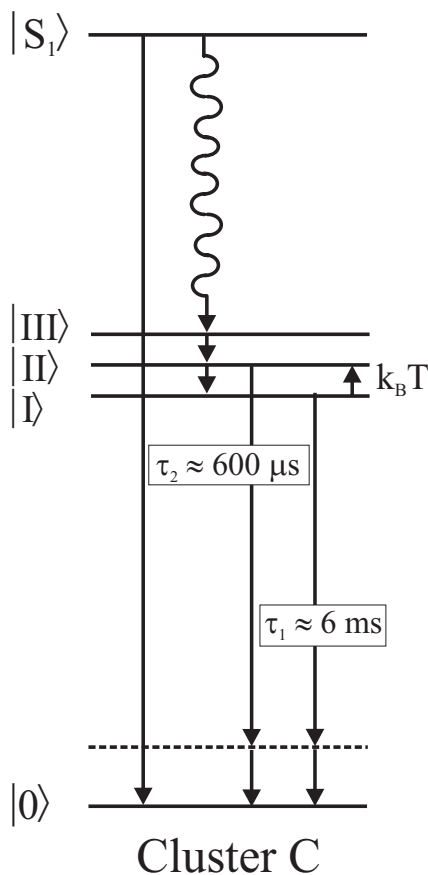


Abb. 4-12: Vereinfachtes Energieniveauschema für die energetisch tiefliegenden Cluster C von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 4,2 \text{ K}$ unter Einbeziehung der thermischen Rückbesetzung. Gewellte Linien bezeichnen nicht-radiative, durchgezogene Linien radiative Prozesse.

4.4.3. Temperaturabhängigkeit der Emission von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

In Abb. 4-13 sind Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen im Bereich von $1,2 \leq T \leq 200 \text{ K}$ wiedergegeben. Aus dem Vergleich der Spektren kann man mehrere Trends ablesen. Zum Einen ergibt sich für die emissionsstärkste Bande eine kontinuierliche Rotverschiebung mit der Temperaturerhöhung. So ändert sich das Maximum der

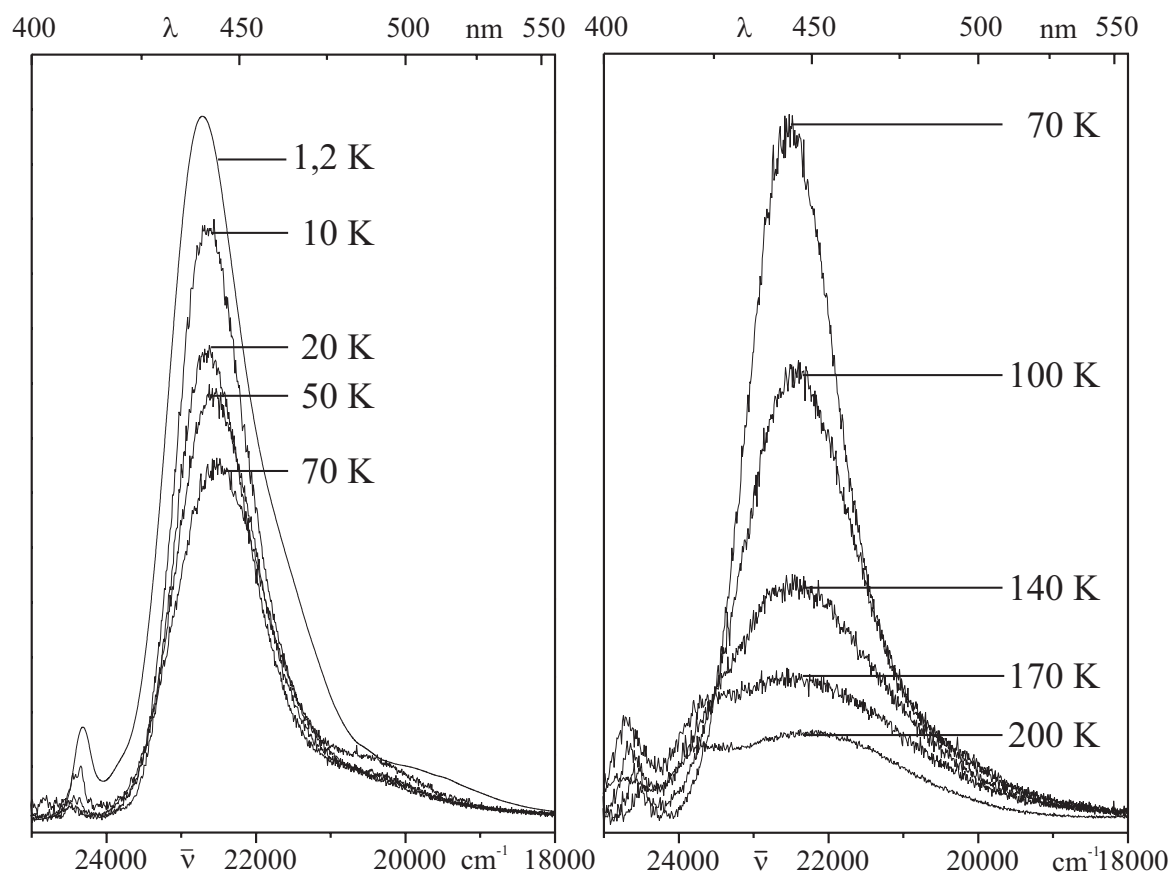


Abb. 4-13: Emission von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei unterschiedlichen Temperaturen und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten der Spektren innerhalb einer Abbildung sind vergleichbar.

Emission mit Erhöhung der Temperatur von 1,2 K auf 200 K um 310 cm^{-1} . Dies ist ungewöhnlich, besonders im Vergleich mit der Terbiumverbindung, bei der man umgekehrt eine Blauverschiebung mit Erhöhung der Temperatur findet. Grund für die Rotverschiebung könnte der Energietransfer zwischen den Dicyanoaurat(I)-Clustern sein. Sollte es eine Aktivierungsbarriere zwischen den Clustern geben, so würde eine Temperaturerhöhung den Energietransfer zu energetisch tieferliegenden Clustern beschleunigen. Es wäre auch denkbar, dass der Energietransfer zwischen den Clustern von höherliegenden Energiezuständen aus effizienter verläuft, so dass die thermische Rückbesetzung aufgrund der Temperaturerhöhung den Energietransfer beschleunigen könnte. Insgesamt würde ein effizienterer Energietransfer zu den energetisch tieferen Clustern dazu führen, dass die Gesamtemission eine Rotverschiebung erfährt.

Untersucht man die Änderungen in der Emissionsintensität der Hauptbande mit der Temperaturerhöhung, so zeigt sich, dass die Emissionsintensität mit Erhöhung der Temperatur stark abnimmt. Dies erklärt sich mit den Änderungen der nicht-radiativen Raten bzw. der

thermischen Rückbesetzung höherliegender Zustände. Betrachtet man dagegen die energetisch höchste Emissionsbande von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ oberhalb von 24000 cm^{-1} , so findet man für diese im Gegensatz zur Hauptbande und im Einklang mit dem Terbium-analogon eine Blauverschiebung um ca. 480 cm^{-1} zwischen 1,2 K und 200 K. Die zeitaufgelösten Emissionsmessungen zeigen, dass die energetisch höchste Bande nur innerhalb der ersten 200 ns auftritt. Dies lässt vermuten, dass es sich dabei um Fluoreszenz aus einem Singulettzustand handelt. Damit wäre die Lebensdauer des Zustands für einen Energietransfer zu anderen Clustern wahrscheinlich zu gering, da bereits vorher radiative Desaktivierung und Inter-System-Crossing in einen tieferliegenden Triplettfolgeterm stattfinden. Die Blauverschiebung dieser Bande mit Temperaturerhöhung lässt sich in Analogie zu anderen Dicyanoauraten mit einer temperaturabhängigen Aufweitung der Au-Au-Abstände innerhalb der Schichten erklären.

Betrachtet man auch für diese Bande die Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität genauer, so findet man ein ungewöhnliches Verhalten. In Abb. 4-14 sind dazu mehrere Spektren im Bereich von $1,2 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$ wiedergegeben. Wie aus dem linken Teil der Abbildung hervorgeht, nimmt die Intensität der Bande mit einer Erhöhung der Tempera-

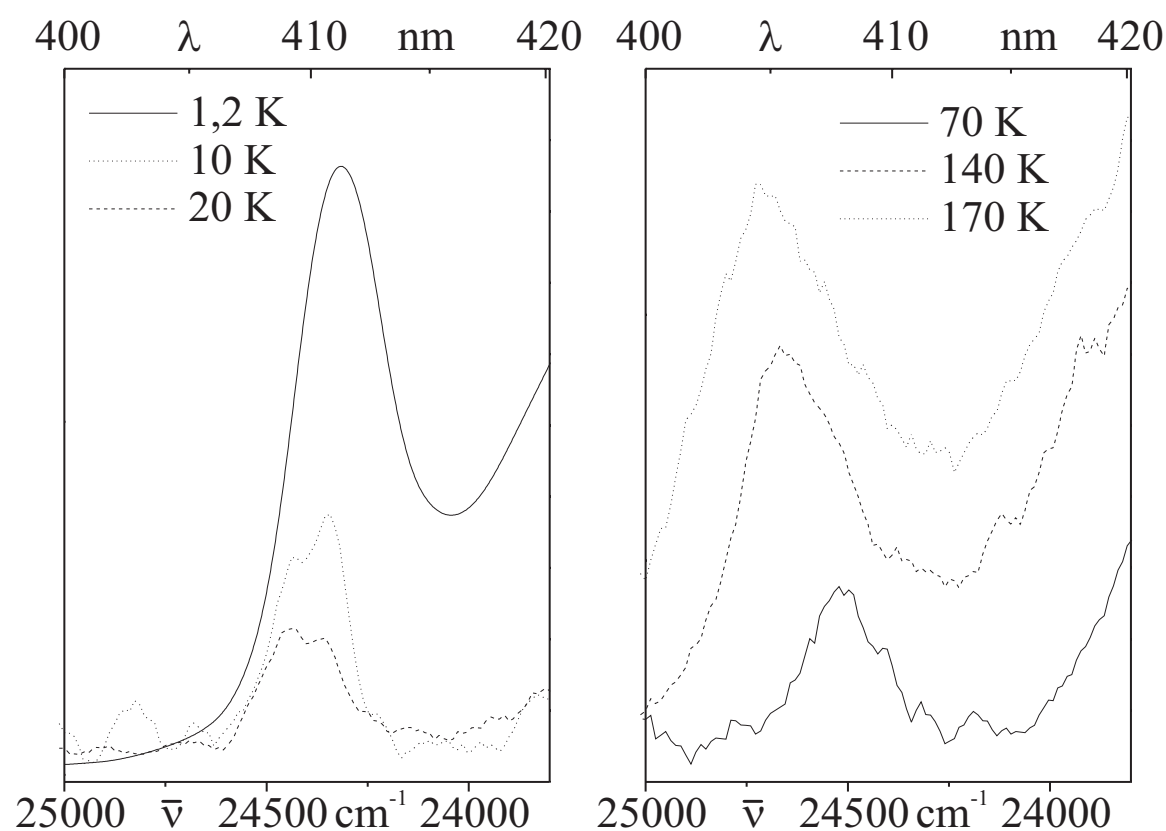


Abb. 4-14: Temperaturabhängige Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen im Bereich der energetisch höchsten Emissionsbande mit $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind innerhalb einer Abbildung vergleichbar.

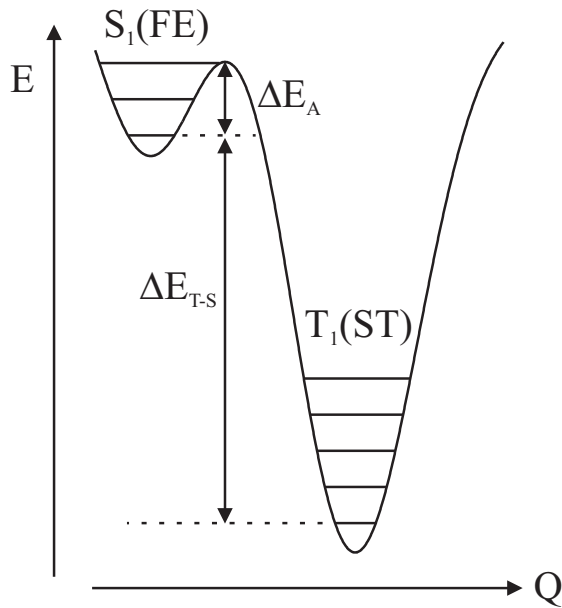


Abb. 4-15: Vereinfachtes Energieniveauschema für $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristalle.

FE \triangleq Freies Exziton, ST \triangleq „Self-Trapped“-Exziton, ΔE_A \triangleq Aktivierungsenergie, ΔE_{T-S} \triangleq energetischer Abstand der Zustände.

tur von 1,2 K auf 20 K stark ab. Dagegen zeigt der rechte Teil, dass man ab etwa 70 K eine kontinuierliche Zunahme der Emissionsintensität mit Temperaturerhöhung findet. Diese Beobachtungen lassen sich mit Hilfe des „Self-Trapping“-Exzitonenmodells und durch einen Vergleich mit den bereits mehrfach erwähnten Tetracyanoplatinaten(II) erklären. Für diese konnte gezeigt werden, dass sowohl lokalisierte wie auch freie Exzitonen auftreten [120,121,141], und dass eine Aktivierungsbarriere zwischen beiden existiert. Abb. 4-15 zeigt ein vereinfachtes Schema dieser Situation.

Nimmt man eine ähnliche Situation für $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ an, so ließen sich die

Intensitätsänderungen folgendermaßen erklären: Bei einer Temperatur von 1,2 K werden sowohl die freien Exzitonzustände als auch die „Self-Trapped“-Zustände nach Anregung energetisch höherliegender Zustände besetzt. Aufgrund der Energiebarriere zwischen den freien und lokalisierten Zuständen kann keine Relaxation zwischen diesen stattfinden, und im Emissionsspektrum findet man Intensität aus beiden Zuständen. Eine Temperaturerhöhung von 1,2 K auf 20 K führt über die thermische Aktivierung zu einer zunehmenden Lokalisation der freien Exzitonen bzw. einer Entleerung des Zustands $S_1(\text{FE})$ in Abb. 4-15. Damit verbunden ist die Intensitätsabnahme der Bande oberhalb von 24000 cm^{-1} . Ab etwa 70 K dagegen kommt es zur thermischen Rückbesetzung der freien Exzitonzustände. Da diese eine weit größere radiative Rate in den Grundzustand besitzen, steigt mit einer weiteren Temperaturerhöhung auch die relative Intensität dieser Bande wieder an. In Abb. 4-15 nicht dargestellt sind der Triplettzustand der freien Exzitonen $T_1(\text{FE})$ und der lokalisierte Singulettzustand $S_1(\text{ST})$, da beide Zustände für die ablaufenden Prozesse nicht relevant sind. Der Zustand $S_1(\text{ST})$ sollte über schnelles Inter-System-Crossing in den darunter liegenden Triplettzustand $T_1(\text{ST})$ entleert werden. Für den delokalisierten Triplettzustand $T_1(\text{FE})$, der nicht im Spektrum auftaucht, kann man in Analogie zu den bereits oben erwähnten Tetracyanoplatinaten(II) annehmen, dass der energeti-

sche Abstand zum Singulett so gering ist, dass der Triplettzustand auch bei tiefen Temperaturen durch thermische Rückbesetzung vollständig entleert wird.

Weiterhin taucht in den Emissionsspektren von Abb. 4-13 ab ca. 170 K mit Temperaturerhöhung eine zusätzliche Bande an der blauen Flanke der Hauptemissionsbande bei etwa 23700 cm^{-1} auf. Bestimmt man den energetischen Abstand zur höherliegenden Bande, so ergibt sich dieser mit etwa 1100 cm^{-1} . Eine weitere Temperaturerhöhung auf 200 K führt für diese neue Bande ebenfalls zu einer Blauverschiebung, wobei der energetische Abstand zur höherliegenden im Rahmen der Messgenauigkeit gleich bleibt. Ein Vergleich mit den zeitaufgelösten Emissionsspektren bei $T = 1,2 \text{ K}$ zeigt, dass man im Kurzzeitspektrum mit einem Zeitfenster von 200 ns nach Anregung (siehe Abb. 4-8 b), S. 94) ebenfalls eine Bande mit einem Abstand von 1100 cm^{-1} zur höchsten Bande findet. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich auch hierbei um Schwingungssatelliten handelt. Aufgrund der Blauverschiebung mit Temperaturerhöhung bzw. der drastischen Reduzierung der Intensität der Phosphoreszenzbande würde diese Emissionsbande ab 170 K nicht mehr von der Hauptbande verdeckt werden. Die zunehmende thermische Rückbesetzung mit der Temperaturerhöhung ist ein weiterer Grund dafür, dass die relative Intensität dieser Bande gegenüber der Phosphoreszenzbande zunimmt.

Dass die breite Bande im Kurzzeitspektrum auch im Bereich der Tb^{3+} -Linienemission bei 20400 cm^{-1} noch schwache Emissionsintensität zeigt (siehe Abb. 4-16, S. 108), könnte erklären, warum alle Banden im Spektrum von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $1,2 \text{ K}$ fast vollständig gelöscht werden. Die schwache Restemission der Dicyanoaurat(I)-schichten könnte darauf zurückzuführen sein, dass zum Einen die Überlappung der Singulettmission mit der Akzeptorabsorption geringer ist als für die Emission aus den Triplettfolgetermen und zum Anderen die Fluoreszenz eine weitaus größere radiative Rate aufweisen sollte.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Gesamtintensität, so findet man von $1,2 \text{ K}$ auf 200 K eine Verminderung um ca. 85 %. Diese ist auf die Zunahme der nicht-radiativen Relaxationsprozesse zurückzuführen, welche im Gegensatz zu den strahlenden Übergängen stark von der Temperatur abhängig sind.

Um die Annahme einer Singulettmission sowie der damit verbundenen Vibrationssatellitenstruktur weiter zu untersuchen, wurden Fluoreszenzspektren mittels der „Boxcar“-Technik aufgenommen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt und besprochen werden.

4.4.4. Kurzzeitspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Abb. 4-16 zeigt zwei Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 1,2 \text{ K}$, wobei das obere nach der „Single-Photon-Counting“-Methode und das untere mit der „Gated Integrator and Boxcar Averager“-Methode, im Folgenden kurz „Boxcar“-Methode genannt, aufgenommen wurde. Bevor die Spektren diskutiert werden, sollen vorher die Unterschiede der beiden Techniken kurz besprochen werden.

Bei der Boxcar-Technik wird das Signal über ein vorgegebenes Zeitfenster integriert. Dabei wird das vom Photomultiplier ankommende Signal an ein schnelles Kondensatorbauteil geleitet und dort aufsummiert. Die innerhalb des voreingestellten Zeitfensters aufgebaute Spannung wird anschließend ausgelesen und an einen Zähler weitergeleitet. Die zusätzlich wählbare Verzögerung zum Triggersignal des Anregungspulses soll Laufzeitunterschiede zwischen Triggersignal und Messsignal ausgleichen. Da das Kondensatorbauteil die aufgebaute Spannung nicht beliebig halten und weiter aufsummieren kann bzw. eine gewisse „Verlustrate“ besitzt, stellt das erhaltene Zählersignal einen Relativwert dar, gibt aber keine Auskunft über die absolute Photonenzahl. Zusätzlich ist die Länge des Zeitfensters, in dem sinnvollerweise gemessen werden kann, beschränkt. Daher kommt diese Methode auch bevorzugt bei Fluoreszenzmessungen zum Einsatz.

Bei der „Single-Photon-Counting“-Technik werden dagegen einzelne Photonen gezählt. Das vom Photomultiplier kommende Signal wird erst von einem Vorverstärker verstärkt und anschließend an einen Diskriminator weitergeleitet. Dieser gibt nur dann ein Signal an den Zähler, wenn das ankommende Signal eine vorgegebene Flankensteilheit (Spannung/Zeit) überschreitet. Nach jedem Signal hat der Diskriminator eine „Totzeit“ von etwa 20 ns, bis ein weiterer Anstieg detektiert werden kann. Das bedeutet, dass alle Signale, die innerhalb dieser Zeitspanne eintreffen, nur als ein einziges Signal gezählt werden. Deshalb muss die Probenemission so eingeregelt werden, dass der zeitliche Abstand zwischen zwei am Photomultiplier ankommenden Photonen größer ist als die „Totzeit“ des Diskriminators. In der Praxis ist dies für Phosphoreszenzmessungen mit langen Abklingzeiten meist unproblematisch und auch Fluoreszenz kann bei kontinuierlicher Anregung, beispielsweise mit einem cw-Laser oder einer Lampe, mit „Single-Photon-Counting“ gemessen werden. Schwierigkeiten können dann auftreten, wenn in einem Spektrum gleichermaßen Fluoreszenz und Phosphoreszenz detektiert werden, insbesondere dann, wenn gepulste Anregungslichtquellen verwendet werden. Beispielsweise hat der für

die zeitaufgelösten Messungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verwendete N_2 -Laser eine Pulsdauer von ca. 4 ns. Nimmt man einen für Fluoreszenz typischen Wert im Bereich von wenigen ns an, so können pro Laserpuls aufgrund der Messtechnik nur einige wenige Photonen erfasst werden. Um dabei ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten bedarf es sehr langer Messzeiten; anders für Phosphoreszenz, welche eine weit längere Lebensdauer aufweist und bei der der mittlere zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen bei gleicher Anregung und Quantenausbeute weit größer ist. Somit ist eine quantitativ vergleichbare Messung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz nur sehr selten möglich. Aber auch bei der Anregung mit kontinuierlichen Lichtquellen können starke Verfälschungen der Intensitätsverhältnisse auftreten. Für die zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenz von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bietet es sich somit an, die Boxcar-Technik anzuwenden. Der untere Teil von Abb. 4-16 zeigt ein mit dieser Methode erhaltenes Spektrum. Da die Messungen mit einer Testsoftware durchgeführt wurden und keine computergesteuerte Synchronisation des Messstarts von Monochromator und Messsoftware im Rahmen dieser Arbeit realisierbar war, liegt die Genauigkeit der spektralen Positionen der gemessenen Linien bei ca. 10 cm^{-1} , die spektrale Auflösung ist etwa 4 cm^{-1} . Die Synchronisation von Anregungspuls und Detektionsbeginn erfolgt über eine Triggerdiode, auf die ein ausgekoppelter Teil des Laserpulses gelenkt wird. Um Laufzeitunterschiede zwischen Trigger- und Photomultiplier-Signal auszugleichen, muss eine Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls und Detektionsbeginn gewählt werden. Um die erforderliche Verzögerungszeit zu bestimmen, werden mehrere Testmessungen mit verschiedenen Delayzeiten durchgeführt. Für die in Abb. 4-16 dargestellte Messung ergab sich, dass die Emission mit einer Verzögerung von ca. $t = 60 \text{ ns}$ gegenüber dem Trigger-Signal einsetzt. Das Messzeitfenster betrug $\Delta t = 10 \text{ ns}$. Das Spektrum zeigt drei Linien sowie eine breite Emissionsbande. Die beiden bei etwa 24440 cm^{-1} und 24340 cm^{-1} auftretenden Linien haben Halbwertsbreiten von etwa 90 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der Linie bei 23850 cm^{-1} ist mit etwa 250 cm^{-1} bereits deutlich größer, und für die Emissionsbande mit einem Maximum bei ca. 22715 cm^{-1} erhält man einen Wert von etwa 1300 cm^{-1} . Vergleicht man das Fluoreszenzspektrum mit dem zeitintegrierten Spektrum, welches mit „Single-Photon-Counting“-Technik bei Anregung mit einem cw-Argonionenlaser gemessen wurde, zeigen sich mehrere signifikante Unterschiede. So findet man im zeitintegrierten Spektrum im Bereich von 24300 cm^{-1} nur eine Bande. Bei einer Halbwertsbreite von ca. 300 cm^{-1} ist es wahrscheinlich, dass die beiden Linien aufgrund der Messtechnik nicht

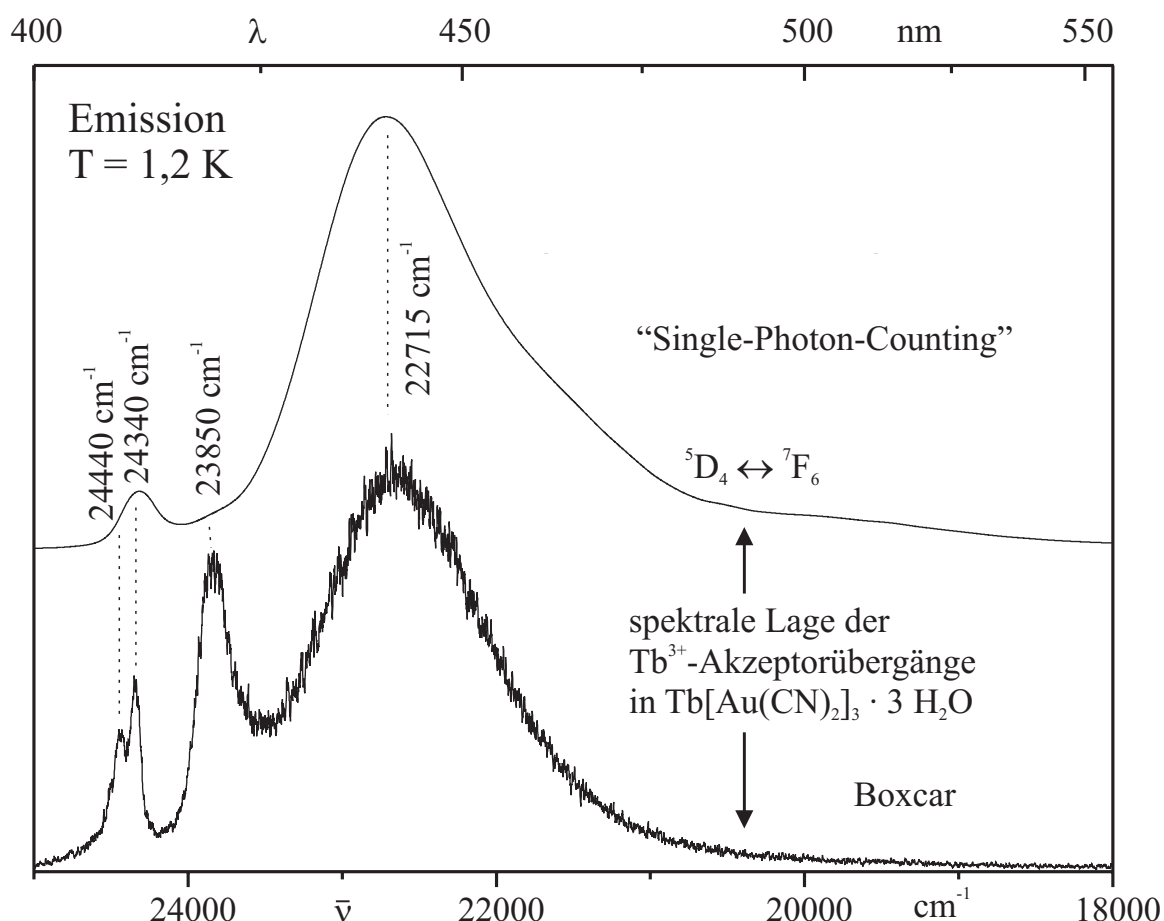


Abb. 4-16: Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei $T = 1,2 \text{ K}$ mit unterschiedlichen Messmethoden. Die Anregung erfolgte bei „Single-Photon-Counting“ mit cw-Laser bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$ und bei Boxcar mit gepulstem N_2 -Laser bei $\lambda_{\text{exc}} = 337,1 \text{ nm}$ und einer Pulsbreite von 4 ns . Die spektrale Auflösung des Boxcar-Spektrums liegt bei ca. 4 cm^{-1} . Um Laufzeitunterschiede zwischen Triggersignal und Messsignal auszugleichen, wurde bei der Boxcar-Messung mit einer Verzögerung von $t = 60 \text{ ns}$ gegenüber dem Triggerimpuls gemessen. Als Zeitfenster für die Messung wurden $\Delta t = 10 \text{ ns}$ gewählt.

aufgelöst werden können und deshalb als eine Bande im Spektrum erscheinen. Die Linie bei 23850 cm^{-1} taucht im zeitintegrierten Spektrum allenfalls als schwache Schulter auf, was verwundert, da diese im Kurzzeitspektrum intensitätsstärker ist als die beiden höherliegenden Linien. Eine mögliche Erklärung basiert auf der Annahme, dass die Lebensdauer der Linie bei 23850 cm^{-1} wesentlich kürzer ist als diejenigen der höherliegenden Linien. Dann könnten die Signale der Photonen vom Diskriminator nicht mehr als Einzelergebnisse aufgelöst werden, weshalb die Emissionsintensität stark verfälscht würde. Da es im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich war, die Lebensdauern dieser Übergänge zu bestimmen, kann diese Erklärungsmöglichkeit nicht weiter erhärtet werden. Die

Hauptbande im Kurzzeitspektrum hat ihr Maximum bei ca. 22715 cm^{-1} und stimmt damit im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Emissionsbande im zeitintegrierten Spektrum überein. Allerdings fehlt die breite Schulter auf der roten Flanke bei 19500 cm^{-1} . Da die Hauptbande trotzdem noch geringe Intensität im Bereich der Tb^{3+} -Akzeptorübergänge aufweist, wäre auch ein Energietransfer von diesen Zuständen aus denkbar. Die schwache Restintensität im Bereich der Dicyanoaurat(I)-Emission in den Tieftemperaturspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ könnte Fluoreszenz der Dicyanoaurat(I)-Schichten darstellen. Da sowohl der spektrale Überlapp geringer als bei der tieferliegenden Triplettemission und zusätzlich die Lebensdauer weit kürzer ist, ist es denkbar, dass der Energietransfer weniger effizient verläuft und damit nicht zur vollständigen Löschung der Fluoreszenz führt. Daneben wäre es auch möglich, dass diese Bande eine schnelle Phosphoreszenz von energetisch hochliegenden Clustern darstellt, die aufgrund des Energietransfers sehr kurze Lebensdauern besitzen. Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, können die Emissionsintensitäten der Messungen mit unterschiedlicher Messmethode wie auch die Intensitäten von Fluoreszenz mit Phosphoreszenz innerhalb eines Spektrums quantitativ nicht verglichen werden. Da die Abklingkurven bei Detektion im spektralen Bereich der Hauptemissionsbande sowohl schnelle als auch langsame Anteile enthalten, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Zuordnung dieser Bande eindeutig zu klären.

4.4.5. Abhängigkeit der Emission von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ von der Anregungswellenlänge

Zum Abschluss der hier vorgestellten Untersuchungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ soll noch kurz auf die Abhängigkeit der Emission von der Anregungswellenlänge eingegangen werden. In Abb. 4-17 sind dazu Emissionsspektren bei $T = 4,2 \text{ K}$ mit Anregung bei unterschiedlichen Wellenlängen abgebildet. Das Spektrum c) mit Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$ ($\triangleq 27488 \text{ cm}^{-1}$) wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert. Das mittlere Spektrum b) zeigt die Emission bei Anregung unterhalb der Singulettübergänge bzw. direkt in die Triplettübergänge der energetisch höherliegenden Cluster bei $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ($\triangleq 23256 \text{ cm}^{-1}$). Die Emission zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 22650 cm^{-1} , was gegenüber der Anregung im UV einer Rotver-

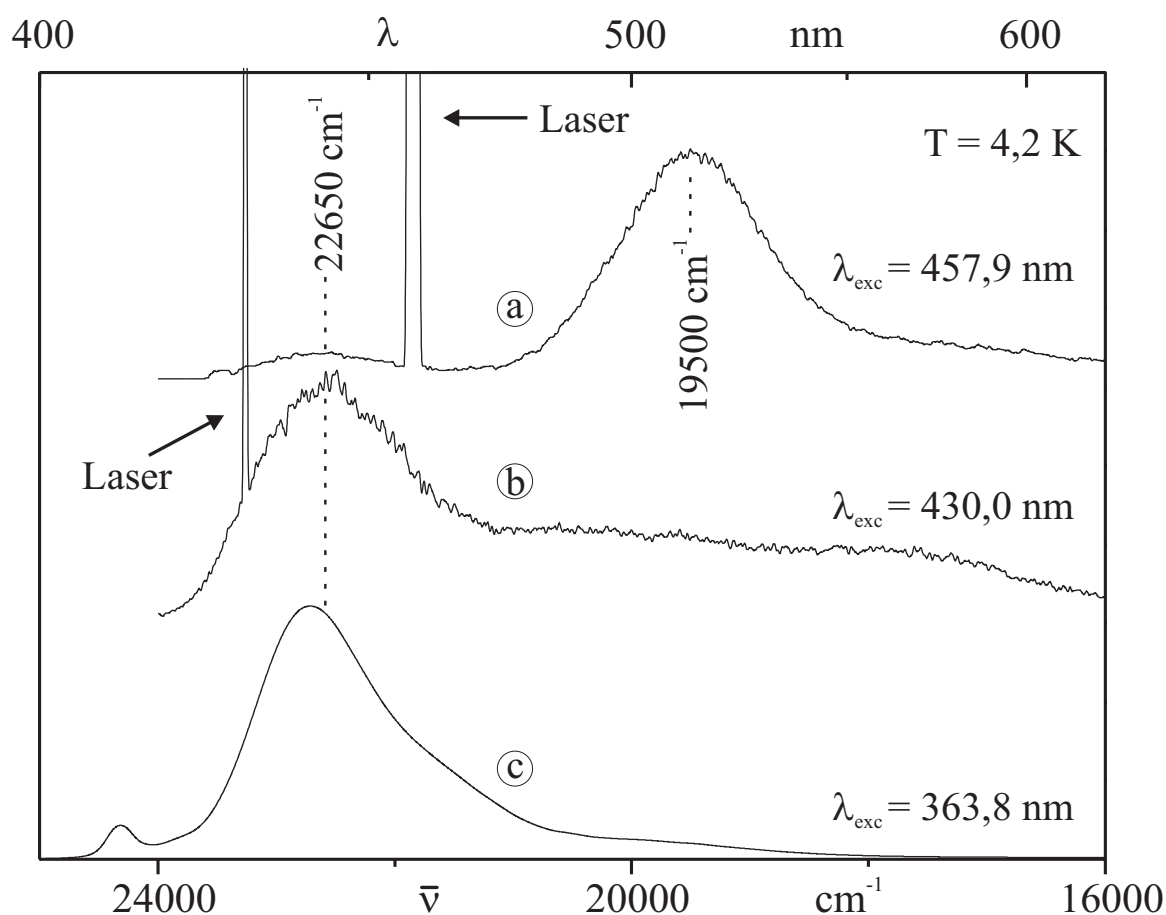


Abb. 4-17: Emissionsspektren von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei $T = 4,2 \text{ K}$ und unterschiedlicher Anregungswellenlänge. Die Intensitäten der Spektren sind nicht vergleichbar.

schiebung um ca. 65 cm^{-1} entspricht. Diese Verschiebung könnte man damit erklären, dass bei $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ($\triangleq 23256 \text{ cm}^{-1}$) die energetisch höchsten Cluster nicht oder nur weit weniger angeregt werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass man auch Emission bei kürzeren Wellenlängen als der Anregungswellenlänge findet. In Spektrum b) ist deutlich zu erkennen, dass die Emission im Spektrum bereits bei etwa 417 nm ($\triangleq 23980 \text{ cm}^{-1}$) und damit vor der ebenfalls sichtbaren Linie des Anregungslasers beginnt. Bei der gewählten Proben temperatur von $T = 4,2 \text{ K}$ und einem energetischen Abstand von mehreren 10^2 cm^{-1} zwischen der Laserlinie und dem Beginn der Emission ist eine thermische Rückbesetzung von höheren Zuständen bzw. ein Energietransfer zu energetisch höherliegenden Clustern auszuschließen. Eine effektive Anregung aus höheren Schwingungszuständen des Grundzustands kann bei $T = 4,2 \text{ K}$ ebenfalls ausgeschlossen werden.

Auch in Spektrum a) mit Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9 \text{ nm}$ ($\triangleq 21839 \text{ cm}^{-1}$) findet man eine schwache Emissionsbande bei etwa 22650 cm^{-1} , die damit energetisch höher als die Anregungsenergie liegt. Ein Vergleich mit Spektrum b) mit Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ zeigt, dass die energetisch höchste Bande wiederum bei etwa 22650 cm^{-1} erscheint. Allerdings findet man zusätzlich eine weitere Bande mit einem Maximum bei etwa 19500 cm^{-1} , welche die Hauptintensität des Spektrums besitzt. Während diese Bande mit Emission aus energetisch tiefliegenden Clustern erklärt werden kann, ist das Auftreten der energetisch höherliegenden Emission unklar und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. Mehrere Versuche mit unterschiedlicher Intensität des Anregungslasers zeigten zwar eine Abhängigkeit der Bande von der Intensität des Anregungslichts, allerdings konnte keine funktionale Korrelation hergestellt werden. Trotzdem sollte diese Beobachtung in Bezug auf die Spektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nicht außer acht gelassen werden.

Im nächsten Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen an den Tb^{3+} -Akzeptoren in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt und diskutiert werden.

4.5. Die Akzeptorzustände in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Einige der in diesem Kapitel abgebildeten Spektren wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. P. A. Tanner am Department of Biology and Chemistry der City University of Hongkong aufgenommen [145].

Neben der Emission der Dicyanoaurat(I)-Schichten findet man, wie in Kap. 4.2.3. (S. 87ff) beschrieben, in den Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen auch eine Linienemission der Tb^{3+} -Ionen. Die Zuordnung der Emissionslinien von Tb^{3+} im Emissionsspektrum zu den jeweiligen elektronischen Übergängen erfolgte bisher aus dem Vergleich mit Spektren von TbCl_3 . Dabei wurden die beteiligten Zustände nur bezüglich der Russel-Saunders-Nomenklatur benannt. Für eine komplette Analyse und Charakterisierung der Kristallfeldniveaus würde man polarisiert aufgenommene Spektren benötigen. Dafür wiederum benötigte man Kristalle von ausreichender Größe, welche jedoch nicht zur Verfügung standen. Dennoch ist es möglich, mit Hilfe von gruppentheoretischen Argumenten durch die Interpretation der Absorptions- sowie Emissionsspektren

mehrere Übergänge detaillierter zuzuordnen. Insbesondere können die Niveaus des elektronischen Grundzustands sowie des angeregten Zustands, aus dem die radiativen Übergänge stattfinden, klassifiziert werden.

In einem ersten Schritt soll hier zunächst mit Hilfe von Auswahlregeln die Anzahl der erwarteten optischen Übergänge von Tb^{3+} bestimmt werden.

4.5.1. Auswahlregeln der elektronischen Übergänge von Tb^{3+} in D_{3h} -Symmetrie

Aus der Kristallstruktur ergibt sich, dass die Tb^{3+} -Ionen in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ D_{3h} -Symmetrie besitzen. Weiterhin konnte in [145] durch den Vergleich mit dem isostrukturellen $\text{Eu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden, dass die kristallographische Lagensymmetrie mit der spektroskopischen Lagensymmetrie übereinstimmt, so dass die Spektren in D_{3h} diskutiert werden können. Die Darstellungen der Multiplettterme in D_{3h} -Symmetrie mit $0 \leq J \leq 6$ sind in Tab. 4-5 wiedergegeben.

Tab. 4-5: D_{3h} -Darstellung der Multiplettterme in Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls J .

J	D_{3h} irreduzible Darstellungen
0	A_1'
1	$A_2' + E''$
2	$A_1' + E'' + E'$
3	$A_2' + A_1'' + A_2'' + E'' + E'$
4	$A_1' + A_1'' + A_2'' + E'' + 2E'$
5	$A_2' + A_1'' + A_2'' + 2E'' + 2E'$
6	$2A_1' + A_2' + A_1'' + A_2'' + 2E'' + 2E'$

Mit Hilfe von Tab. 4-5 und den in Kap. 4.2.2. (S.86f) beschriebenen Auswahlregeln für optische Übergänge in Tb^{3+} lassen sich die in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erlaubten Übergänge bestimmen. Diese sind in Tab. 4-6 zusammengestellt.

Für die relativen Intensitäten erwartet man $\text{ED} > \text{MD} > \text{EQ}$. Dabei sollten die elektrischen Quadrupolübergänge im Spektrum wegen zu geringer Intensität nicht auftreten. Im nächsten Schritt soll versucht werden, die auftretenden Linien näher zu charakterisieren.

Tab. 4-6: Spektrale Aktivitäten von Übergängen zwischen D_{3h} -Kristallfeldzuständen.

D_{3h}	A_1'	A_2'	E'	A_1''	A_2''	E''
A_1'	EQ	MD	ED	V	ED	MD
A_2'	MD	EQ	ED	ED	V	MD
E'	ED	ED	ED+MD	MD	MD	ED+MD
A_1''	V	ED	MD	EQ	MD	ED
A_2''	ED	V	MD	MD	EQ	ED
E''	MD	MD	ED+MD	ED	ED	ED+MD

ED: Elektrischer Dipolübergang, erlaubt

MD: Magnetischer Dipolübergang, erlaubt

EQ: Elektrischer Quadrupolübergang, erlaubt

V: Verboten

4.5.2. Elektronische f-f-Übergänge in Tb^{3+}

Der elektronische Grundzustand der $4f^8 \text{Tb}^{3+}$ -Ionen ist 7F_6 , darüber folgen weitere Zustände $^7F_5 \dots ^7F_0$, die um $5600 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ höher liegen (siehe Abb. 4-4, S. 87). Das nächsthöhere Niveau 5D_4 folgt erst bei etwa 20500 cm^{-1} und 5D_3 bei einer Energie $> 26100 \text{ cm}^{-1}$.

Die Symmetrie des untersten Kristallfeldniveaus des elektronischen Grundzustands kann aus den Absorptionsspektren der Übergänge $^7F_6 \rightarrow ^7F_1$ und $^7F_6 \rightarrow ^7F_2$ bestimmt werden. In Abb. 4-18 sind die entsprechenden Spektren abgebildet. Für den erstgenannten Übergang findet man eine Linie bei 5420 cm^{-1} zusammen mit mehreren „hot bands“¹², wohingegen man für den Übergang $^7F_6 \rightarrow ^7F_2$ drei Linien bei 5022 cm^{-1} , 4980 cm^{-1} und 4958 cm^{-1} findet. Diese drei Linien können nach Tab. 4-5 und Tab. 4-6 nur auftauchen, wenn der Grundzustand die Symmetrie E' besitzt. Aufgrund der „hot bands“ ist es möglich, weitere Kristallfeldniveaus des Grundzustands zu identifizieren, und zwar bei 23 cm^{-1} , 70 cm^{-1} und 95 cm^{-1} . Insbesondere die ersten beiden können auch deutlich für den Übergang $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$, welcher bei 5678 cm^{-1} auftritt, beobachtet werden, so dass deren

¹² Die Identifikation der „hot bands“ erfolgt aus der Temperaturabhängigkeit der Linien, aus dem Vergleich der Linien zu verschiedenen Übergängen und dem Vergleich mit den Emissionsspektren.

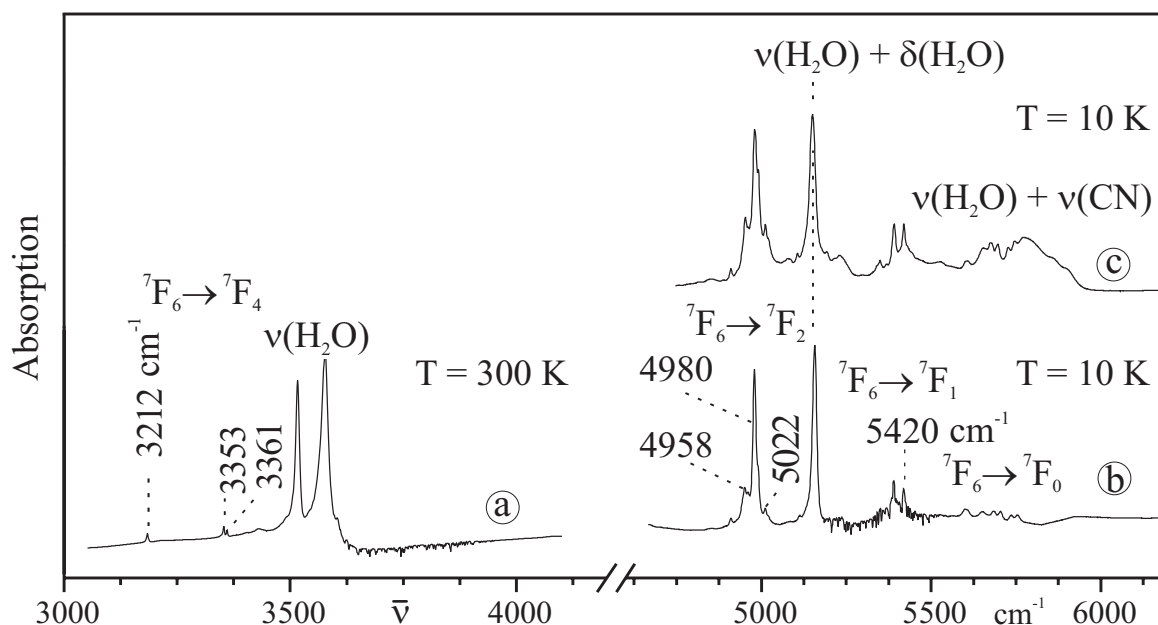


Abb. 4-18: IR-Absorptionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: a) KBr-Pressling bei $T = 300 \text{ K}$, b) bei $T = 10 \text{ K}$, c) „fluorolube mull“ bei $T = 10 \text{ K}$. Die Angabe der Schwingungsenergien erfolgt in cm^{-1} . Vergleiche [145].

Symmetrie zu A_2'' und E' korrespondieren muss. Weiterhin findet man von den möglichen vier elektronisch dipolerlaubten Übergängen ${}^7F_6(E') \rightarrow {}^7F_4$ drei Übergänge, welche bei 3361 cm^{-1} , 3353 cm^{-1} und 3212 cm^{-1} liegen.

Als nächstes sollen die Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt werden, welche im Bereich von $11220 \text{ cm}^{-1} - 20500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurden und aus 5D_4 resultieren. Emission aus dem nächstfolgenden Energieterm 5D_3 wird nicht gefunden. Grund dafür ist, dass die Absorption im UV-Bereich hauptsächlich durch erlaubte Übergänge der Dicyanoaurat(I)-Schichten erfolgen sollte, und deswegen die 5D_3 -Zustände kaum besetzt werden. Dafür spricht, dass man in den Anregungsspektren (siehe Abb. 4-29, S. 131) keine scharfe Linie im Bereich von 26100 cm^{-1} findet. Weiterhin sollte es auch möglich sein, dass besetzte 5D_3 -Zustände über schnelle Relaxation in die Zustände 5D_4 oder einen Energietransfer zu den Dicyanoaurat(I)-Zuständen entleert werden können. Die energetisch höchste Emission von Tb^{3+} nach Anregung im UV stammt aus 5D_4 . In Abb. 4-19 ist das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur und Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ abgebildet. Wie sich zeigt, findet man die Übergänge zu allen 7F_J -Niveaus. Bereits in früheren Untersuchungen [44] wurde eine Abhängigkeit der Tb^{3+} -Linien von der Temperatur festgestellt. Insbesondere die Änderungen der relativen Intensitäten der Linien wurden in [44] mit Änderungen der relativen Besetzungsdichten der verschiedenen

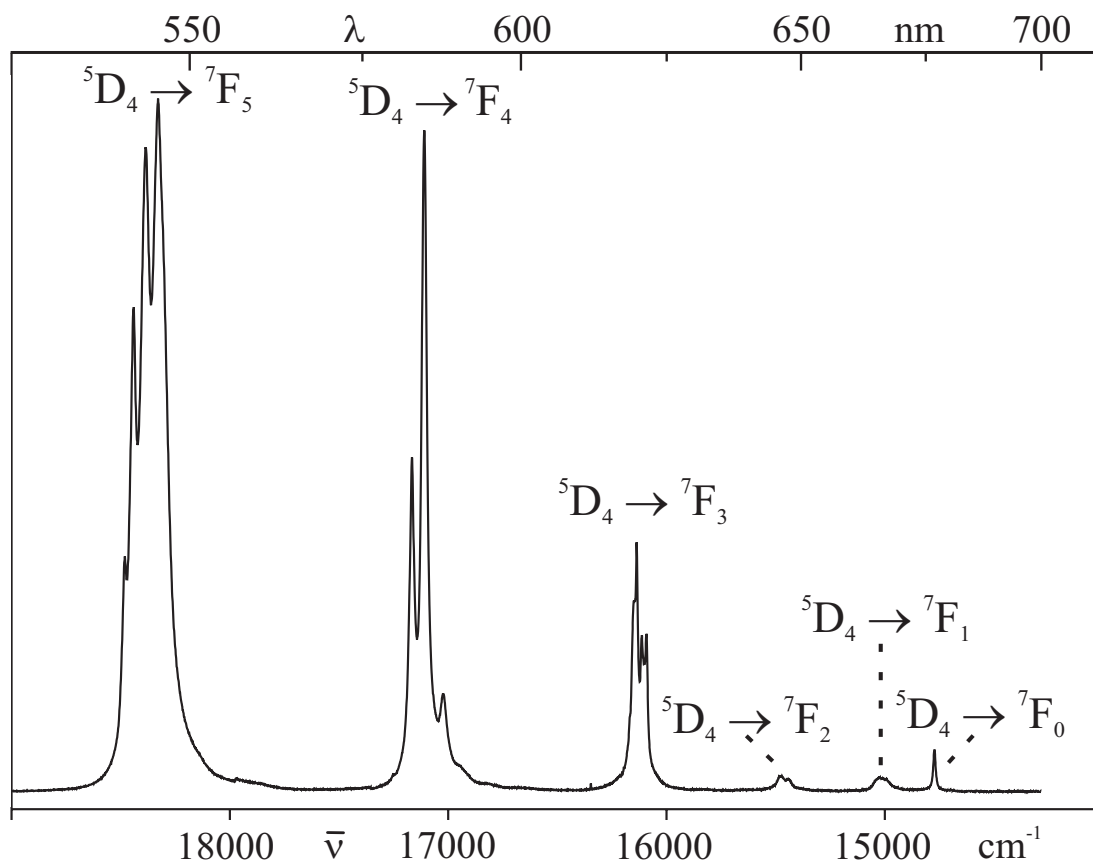


Abb. 4-19: Emissionsspektrum von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei Raumtemperatur und Anregung in ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ bei $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$. Es werden nur die ${}^{2S+1}\text{L}_J$ -Endzustände angegeben, Ausgangszustand ist jeweils ${}^5\text{D}_4$. Siehe auch [145].

Kristallfeldniveaus in Abhängigkeit von der Proben­temperatur erklärt. Um diese in [44] nicht weiter untersuchte Annahme zu überprüfen, wurden die Emissionsspektren der Tb^{3+} -Linien bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Abb. 4-20 zeigt exemplarisch die Spektren der Linien bei 20500 cm^{-1} im Bereich von $1,5 \leq T \leq 50 \text{ K}$. Oberhalb von etwa 15 K findet man zwar Änderungen der relativen Intensitäten, aber es tauchen keine neuen Linien mehr auf. Beim Übergang von $T = 15 \text{ K}$ zu $T = 1,5 \text{ K}$ reduziert sich die Zahl der detektierten Linien dagegen, was auf ein Ausfrieren von „hot bands“ zurückzuführen ist. Daher kann die Linie bei 20453 cm^{-1} dem untersten ${}^5\text{D}_4$ -Folgezustand zugeordnet werden. Aus den Spektren bei $T \geq 15 \text{ K}$ können „hot bands“ zu diesem Übergang bei 20464 cm^{-1} , 20473 cm^{-1} , 20484 cm^{-1} und 20494 cm^{-1} identifiziert werden. Das Anregungsspektrum b) zeigt nur eine breite Linie, was allerdings auf die große Bandbreite des verwendeten OPO-Systems zurückzuführen ist. Im Absorptionsspektrum des KBr-Presslings findet man dagegen vier Linien bei 20450 cm^{-1} , 20463 cm^{-1} , 20476 cm^{-1}

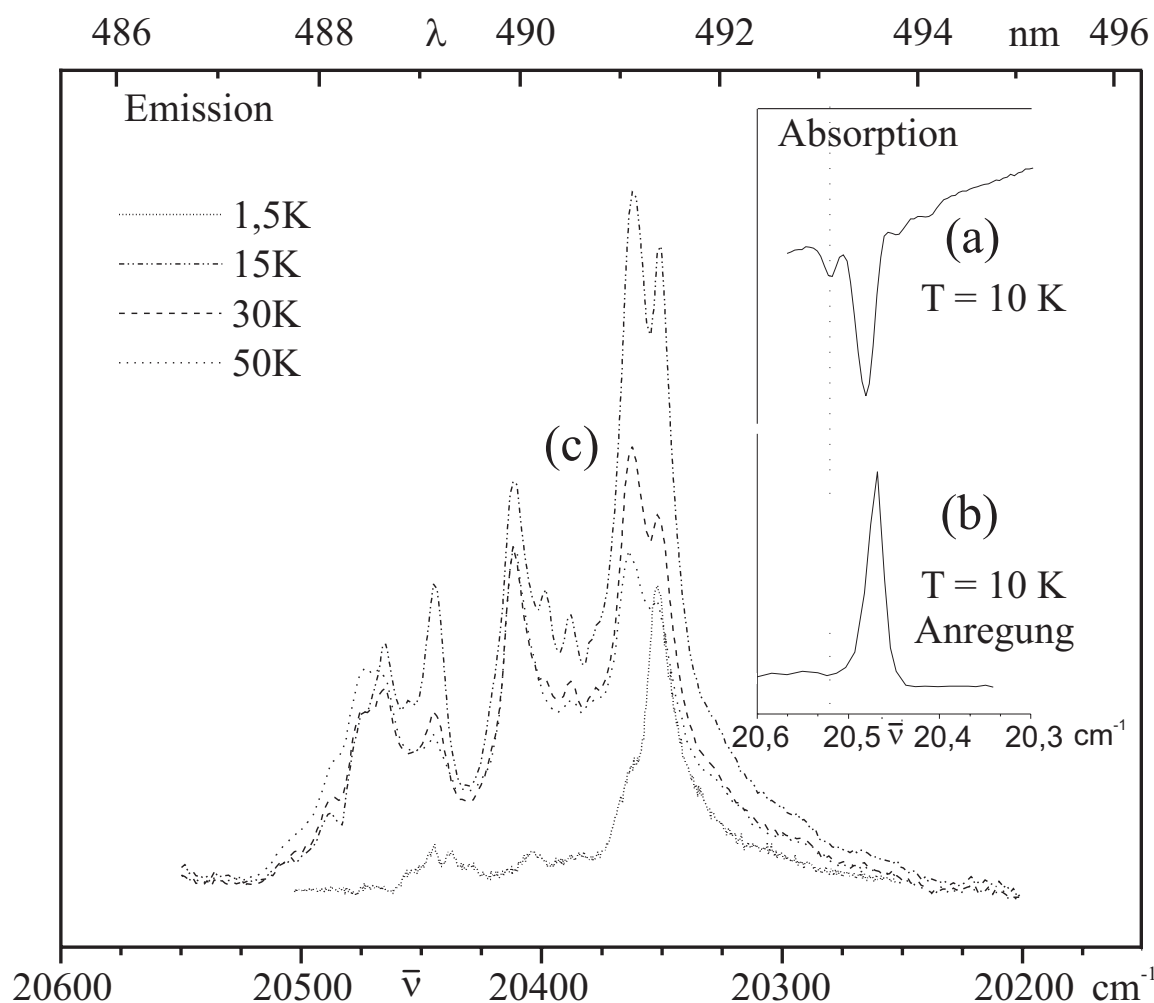


Abb. 4-20: $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristall: a) Absorptionsspektrum bei $T = 10 \text{ K}$ b) Anregungsspektrum bei $T = 10 \text{ K}$ und Detektion auf dem Übergang $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, c) Emissionsspektren im Bereich $1,5 \leq T \leq 50 \text{ K}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar. Die Darstellung ist aus [145] entnommen.

sowie 20491 cm^{-1} (bei einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1}), welche zu $A_1' + E'' + 2E'$ -Endzuständen gehören. Um nun daraus die Symmetrie des untersten $^5\text{D}_4$ -Niveau zu bestimmen, betrachtet man die Anzahl der detektierten Übergänge zu $^7\text{F}_j$ -Zuständen. Wie aus Abb. 4-21 hervorgeht, findet man 7 Übergänge zu $^7\text{F}_5$ und 5 Übergänge zu $^7\text{F}_4$. Nimmt man Tab. 4-5 und Tab. 4-6, so kann man die Anzahl an möglichen Übergängen für unterschiedliche Ausgangszustände von $^5\text{D}_4$ ermitteln. Dabei ergibt sich, dass die in den Emissionsspektren auftretende Anzahl an Linien nur möglich ist, wenn der unterste $^5\text{D}_4$ -Folge-term die Symmetrie E'' besitzt. In Tab. 4-7 sind die identifizierten Energieniveaus von Tb^{3+} in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zusammengefasst.

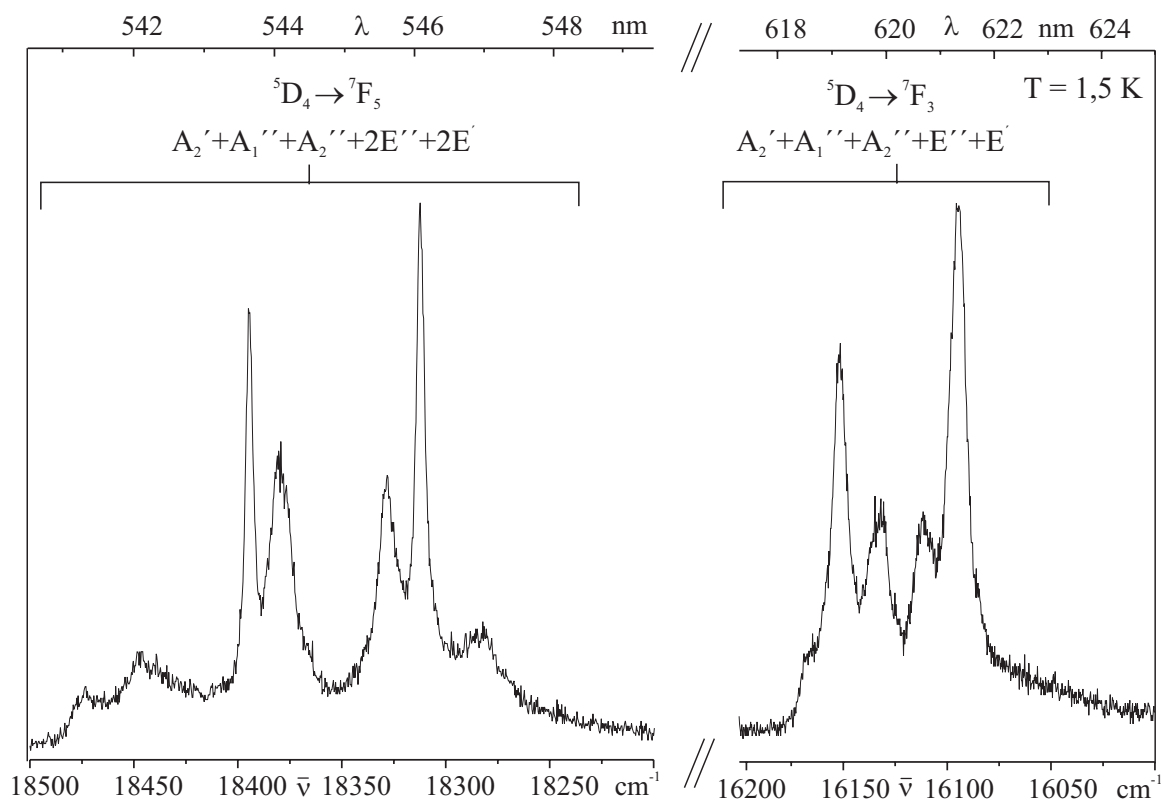


Abb. 4-21: Emissionsspektren von Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O-Einkristallen bei T = 1,5 K und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8$ nm. Es ist nur der Bereich der Übergänge $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ und $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ abgebildet. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

Tab. 4-7: Energieniveaus von Tb³⁺ in Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O.

$^{2S+1}\text{L}_J$	Energie (cm ⁻¹)
$^5\text{D}_4$	20452±2 (E"), 20464±1, 20474±2, 20484, 20492±2
$^7\text{F}_0$	5681±3 (A ₁ ')
$^7\text{F}_1$	5422±2 (E"), 5479 (A ₂ ')
$^7\text{F}_2$	5020±2, 4981±1, 4958 (A ₁ ')
$^7\text{F}_3$	4292, 4305±2, 4325±3, 4346±2, 4359±5
$^7\text{F}_4$	3212 (A ₁ '), 3353, 3361
$^7\text{F}_5$	1979, 2006, 2058, 2074, 2126, 2140, 2171
$^7\text{F}_6$	0 (E'), 23, 57, 70, 95

4.6. Untersuchungen an $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen

Bereits in früheren Arbeiten konnte eindeutig nachgewiesen werden [44], dass in $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ Energietransfer von den Dicyanoaurat(I)-Schichten zu den Tb^{3+} -Ionen auftritt. Dabei wurde aufgrund von qualitativen Argumenten vorgeschlagen, dass dieser Energietransfer nach dem Dexter-Austauschmechanismus stattfinden sollte. In diesem Kapitel sollen nun anhand von Messungen an $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen (mit $x = 0, 0,001, 0,01, 0,1, 1$) weitere Hinweise, die für diese These sprechen, vorgestellt werden.

Die Untersuchungen an reinem $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ haben gezeigt, dass Energietransfer zwischen den Dicyanoaurat(I)-Clustern stattfindet, dass dieser temperaturabhängig und bei $T = 1,2$ K schneller als die radiative Rate der Phosphoreszenz ist. Dabei wurde angenommen, dass die Anregungsenergie im Bereich von wenigen $[Au(CN)_2]^-$ -Einheiten lokalisiert ist. In Abb. 4-22 sind die Emissionsspektren von $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen bei $T = 1,2$ K abgebildet. Allein die Beobachtung, dass selbst bei einer Dotierung mit 10% Tb^{3+} noch deutliche Emission aus den Dicyanoaurat(I)-Schichten detektiert werden kann, spricht stark gegen eine weite räumliche Delokalisation der Anregungsenergie. Der Vergleich der Spektren liefert aber noch eine Reihe von weiteren Anhaltspunkten. In Tab. 4-8 sind die Intensitätsverhältnisse von Tb^{3+} - zu Dicyanoaurat(I)-Emission bei verschiedenen Dotierungsgrad an Tb^{3+} aufgelistet. Daraus geht hervor, dass

Tab. 4-8: Intensitätsverhältnisse der integrierten Intensitäten von Tb^{3+} -Emission zu Dicyanoaurat(I)-Schichtemission in $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen in Abhängigkeit vom Tb^{3+} -Gehalt bei $T = 1,2$ K und Anregung bei $\lambda_{exc} = 363,8$ nm.

Dotierungsgrad Tb^{3+} [x]	$Int_{Tb^{3+}} / Int_{[Au(CN)_2]^-}$
1	1,22
0,1	0,268
0,01	0,048
0,001	0,003

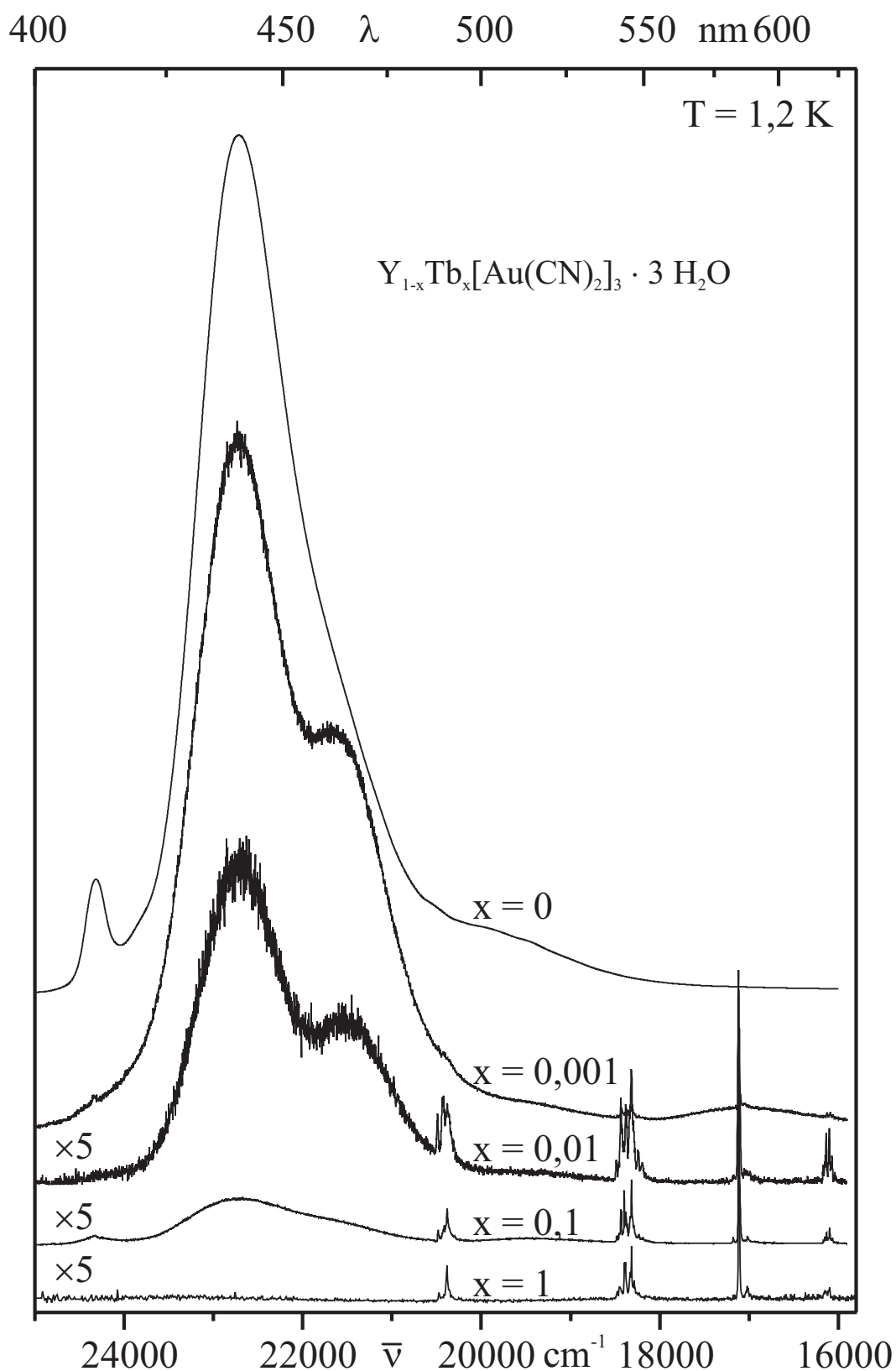


Abb. 4-22: Emissionsspektren von $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen bei $T = 1,2 \text{ K}$ und Anregung bei $\lambda_{exc} = 363,8 \text{ nm}$. Die Spektren wurden bis auf $x = 0$ auf gleiche Intensität der Tb^{3+} -Linie bei 17112 cm^{-1} normiert. Unterschiede im Signal-Rausch-Verhältnis sind kein Maß für die Intensitäten der unterschiedlichen Emissionsspektren.

das Intensitätsverhältnis $\text{Int}_{\text{Tb}^{3+}} / \text{Int}_{[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^{n-}}$ mit dem Dotierungsgrad von Tb^{3+} abnimmt, allerdings ist kein streng linearer Zusammenhang nachweisbar. Dies könnte daran liegen, dass die Konzentrationen nur nominal bestimmt wurden, ferner dass etwaige Fehler in der Bestimmung der Intensitäten (etwa durch die notwendige Grundlinienkorrektur), welche sowohl bei sehr geringem als auch bei sehr hohem Tb^{3+} -Anteil überproportional eingehen, zu Verfälschungen führen könnten. Zudem legen die zeitaufgelösten Messungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nahe, dass die Emissionsintensität einen gewissen Anteil an kurzlebiger Emission enthält, welche nicht oder weniger durch Energietransfer zu den Tb^{3+} -Akzeptoren beeinflusst werden sollte. Neben den Änderungen in den Intensitätsverhältnissen findet man auch große Unterschiede in der Struktur der Dicyanoaurat(I)-Emission. Am auffälligsten ist das Herauswachsen einer zweiten Bande um 21500 cm^{-1} bei Erhöhung des Tb^{3+} -Anteils bis auf 1%. Wird der Dotierungsgrad weiter erhöht, so verliert diese Bande relativ zur Hauptbande wieder an Intensität. Für diese Beobachtung soll eine mögliche Erklärung dargelegt werden, wobei auch hier die Ergebnisse der zeitaufgelösten Emissionsmessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ von großer Bedeutung sind. Das Erklärungsmodell stützt sich auf folgende Annahmen:

- Die Dicyanoaurat(I)-Emission setzt sich aus einer Überlagerung der Emission vieler verschiedener Cluster zusammen.
- Die Cluster unterscheiden sich in der energetischen Lage der Übergänge.
- Es findet Energietransfer von energetisch höherliegenden zu energetisch tieferliegenden Clustern statt.
- Die Emission einzelner Cluster setzt sich aus rein elektronischen Übergängen und Schwingungssatelliten zusammen.
- Die Tb^{3+} -Ionen sind im Mischkristall statistisch verteilt.

Nach erfolgter Anregung kommen für die $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^{n-}$ -Cluster jeweils drei Desaktivierungswege in Frage: Energietransfer zu energetisch niedriger liegenden Clustern, Energietransfer zu einem Tb^{3+} -Ion, falls vorhanden, oder Emission eines Photons. Weiter muss in die Überlegungen mit einbezogen werden, dass bei einer ursprünglichen Anregung von energetisch höherliegenden Clustern eine große Anzahl von Energietransferprozessen zu anderen Dicyanoaurat(I)-Clustern stattfinden können und somit die Wahr-

scheinlichkeit eines Energietransfer zu einem Tb^{3+} -Ion entsprechend größer ist als bei direkter Anregung von energetisch tiefliegenden Cluster. Deren Emissionsabnahme wird rein nach der Wahrscheinlichkeit bestimmt, ob benachbarte Tb^{3+} -Ionen vorhanden sind. Dies sollte für kleine Tb^{3+} -Konzentrationen dazu führen, dass die Emission im Bereich der Hauptbande überproportional gelöscht wird. Für höhere Konzentrationen an Tb^{3+} muss berücksichtigt werden, dass ein Tb^{3+} von jeweils sechs $[Au(CN)_2]^-$ -Einheiten koordiniert wird. Damit wird die Bedeutung des Energietransfers zwischen den Clustern mit wachsendem Dotierungsgrad vermindert, da die mittlere Zahl an Energietransferschritten, die notwendig ist, um ein Tb^{3+} -Ion zu erreichen, stark abnimmt. Zusätzlich sollten die verschiedenen Cluster auch unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für einen Energietransfer zu Tb^{3+} aufweisen. Legt man die zeitaufgelösten Messungen an $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ zugrunde, so sollten die Dicyanoaurat(I)-Cluster mit der Hauptemissionsbande bei 22700 cm^{-1} aufgrund der Lage ihrer Schwingungssatelliten auch die größte Überlappung mit den Tb^{3+} -Akzeptorübergängen aufweisen. Für die tieferliegenden Cluster nimmt diese Überlappung ab bis schließlich wiederum Überlappung mit der Hauptemissionsbande selbst auftritt. Dies würde auch die Lage der neu auftauchenden Bande bei etwa 21500 cm^{-1} erklären. Für die Cluster mit Übergängen in diesem Bereich ist die Überlappung mit den Akzeptorübergängen gerade minimal. Wird der Dotierungsgrad erhöht, so nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass ein oder mehrere Tb^{3+} -Ionen benachbart sind, wobei jedes Tb^{3+} einen möglichen Desaktivierungspfad darstellt. Damit nimmt die Emission dieser Bande bei höheren Tb^{3+} -Konzentrationen relativ zur Hauptbande wieder ab.

In Bezug auf die energetisch höchste Bande der Dicyanoaurat(I)-Emission bei 24315 cm^{-1} fällt auf, dass diese in den Spektren mit 0,1 % bzw. 1% sehr schwach auftritt. Eine genau Klärung dafür konnte nicht gefunden werden. Ein Vergleich von Emissionsspektren verschiedener Kristalle (mit jeweils gleichem Tb^{3+} -Gehalt) lässt vermuten, dass die Intensität dieser Bande unter anderem von der Beschaffenheit der Kristalle abhängig sein könnte.

Betrachtet man die Emissionslinien des Tb^{3+} , so ändert sich im Wesentlichen nur das Intensitätsverhältnis zur Dicyanoaurat(I)-Emission. Lediglich das Spektrum mit einer Dotierung von 1 % Tb^{3+} zeigt leichte Abweichungen. Aus der Analyse der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Tb^{3+} -Linien ergibt sich jedoch, dass dies auf eine leichte Aufheizung durch den Anregungslaser zurückgeführt werden kann [145].

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten der Bande bei 21500 cm^{-1} liegt in der Intensität der Anregungslichtquelle. So könnte das Auftreten bzw. die Ausprägung dieser Bande auf unterschiedliche Intensität des Anregungslasers bei den Emissionsmessungen zurückgehen. Deshalb wurden Emissionsmessungen mit verschiedener Anregungsintensität durchgeführt. In Abb. 4-23 sind exemplarisch die Emissionsspektren von $Y_{0,99}Tb_{0,01}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen bei 1,2 K und unterschiedlicher Intensität des Anregungslasers wiedergegeben. Die Intensität des Lasers wurde mittels mehrerer Graufilter im Anregungsstrahlengang abgeschwächt.

Die Gesamtintensität des Emissionsspektrums ohne Graufilter ist um etwa einen Faktor 15 größer als die des Spektrums mit Graufiltern im Strahlengang. Man erkennt deutlich, dass die Hauptbande mit Erhöhung der Anregungsleistung relativ zur niederenergetischen Bande bzw. den Tb^{3+} -Linien an Intensität gewinnt. Eine genaue Analyse der Tb^{3+} -Linien, welche bei $T = 1,2\text{ K}$ bereits auf eine kleine Temperaturerhöhung mit einer Änderung der relativen Intensitäten reagieren sollten, liefert keinen Hinweis auf etwaige Aufheizeffekte bei höherer Laserintensität. Die Intensitätsänderungen könnten durch einen einsetzenden

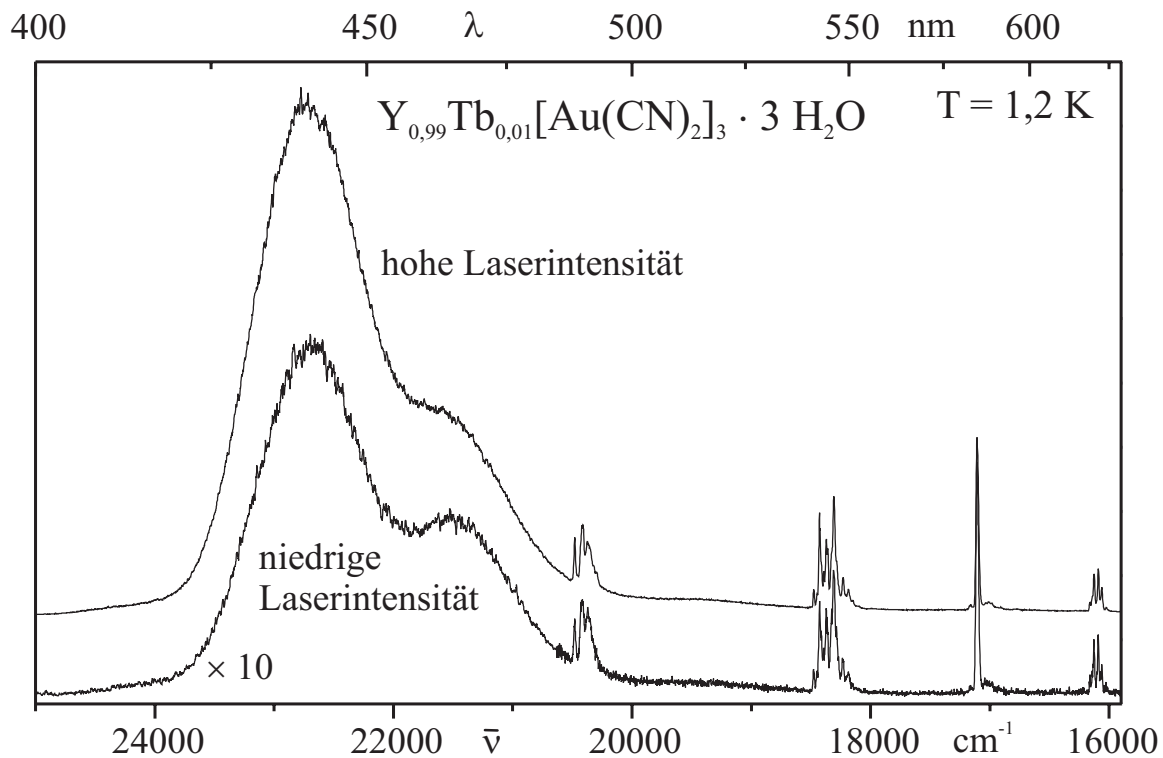


Abb. 4-23: Emissionsspektren von $Y_{0,99}Tb_{0,01}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ bei $T = 1,2\text{ K}$ und Anregung $\lambda_{exc} = 363,8\text{ nm}$ mit unterschiedlicher Intensität des Anregungslasers. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar. Intensitätsverhältnis der Tb^{3+} -Linien bei 17112 cm^{-1} $Int_{HL}/Int_{NL} = 7,5$.

Sättigungseffekt zustande kommen. Die Emission von Tb^{3+} hat bei $T = 1,2$ K eine Lebensdauer von etwa $\tau = 650 \mu s$ und die Lebensdauer der energetisch tiefliegenden Dicyanoaurat(I)-Cluster liegt im Bereich von mehreren Millisekunden. Eine Erhöhung der Laserintensität könnte also eine Sättigung der Tb^{3+} -Ionen bzw. der energetisch tiefliegenden Cluster im räumlichen Bereich des Anregungsstrahls bedeuten und schließlich zur Erhöhung der relativen Intensität der Emission energetisch höherliegender Cluster in diesem Bereich führen. Bei einer Erhöhung der Tb^{3+} -Dotierung würde dieser Sättigungseffekt erst bei entsprechend höheren Laserintensitäten einsetzen. Somit würde dieser Effekt unter Umständen gerade bei kleinen Dotierungen an Tb^{3+} an Bedeutung gewinnen.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass zwar die gesamte Dicyanoaurat(I)-Emission durch Energietransfer gelöscht wird, dass es allerdings für die verschiedenen Cluster Unterschiede in der Effektivität dieses Energietransfers gibt. Im Hinblick darauf soll hier auch auf die zeitaufgelösten Emissionsspektren von $Y_{0,9}Tb_{0,1}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ bei $T = 1,2$ K eingegangen werden. Diese sind in Abb. 4-24 wiedergegeben. Die Spektren ähneln bezüglich der Dicyanoaurat(I)-Emission den zeitaufgelösten Spektren von reinem $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ (siehe Abb. 4-8, S. 94). Bei genauer Analyse lassen sich jedoch

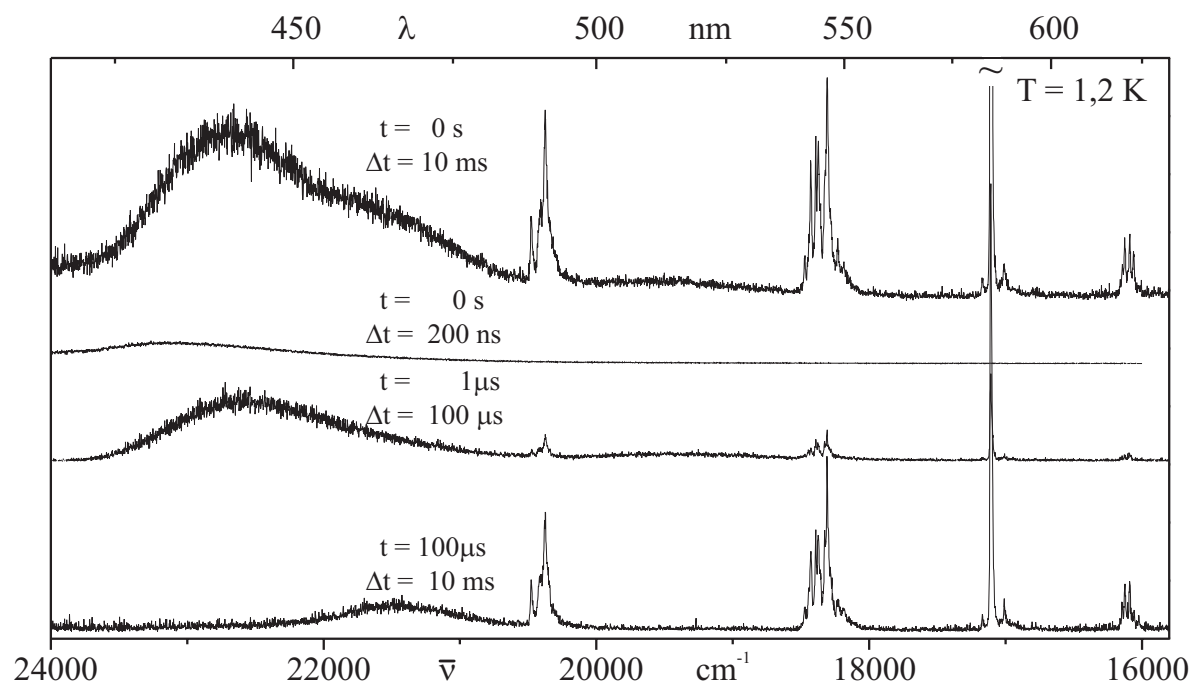


Abb. 4-24: Zeitaufgelöste Emissionsspektren von $Y_{0,9}Tb_{0,1}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ bei $T = 1,2$ K und Anregung mit $\lambda_{exc} = 337,1$ nm N_2 -Laser. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar. Zur besseren Vergleichbarkeit der Dicyanoauratemitmission ist die Tb^{3+} -Linie bei 17112 cm^{-1} nicht vollständig wiedergegeben.

einige Unterschiede feststellen. So findet man im Gesamtspektrum mit $t = 0$ und $\Delta t = 10$ ms, wie bereits diskutiert, an der niederenergetische Flanke der Hauptbande eine Schulter bei etwa 21500 cm^{-1} . Zudem fällt auf, dass die Intensität der Schichtemission bis zur Gruppe der Tb^{3+} -Linien bei etwa 20400 cm^{-1} abfällt und anschließend nochmals leicht ansteigt. Grund dafür sollte wiederum sein, dass der Energietransfer der höherliegenden Dicyanoaurat(I)-Cluster effektiver ist und damit sowohl die Emission im Bereich von 22700 cm^{-1} als auch die zugehörige Emission der Schwingungssatelliten im Bereich der Tb^{3+} -Linien stärker gelöscht wird.

Im Spektrum mit einer Verzögerung von $t = 100\text{ }\mu\text{s}$ gegenüber dem Anregungspuls sieht man die Emissionsbande der Dicyanoaurat(I)-Schichten um 21500 cm^{-1} . Die Schwingungssatellitenstruktur, welche man bei etwa 19400 cm^{-1} erwarten würde, ist aufgrund des kleinen Signal-Rausch-Verhältnisses zu schwach und deshalb nicht vom Grundrauschen zu unterscheiden.

Das Spektrum mit $t = 1\text{ }\mu\text{s}$ und einem Zeitfenster von $\Delta t = 100\text{ }\mu\text{s}$ zeigt eine starke Emissionsbande bei etwa 22600 cm^{-1} und eine zweite, schwächere um etwa 19400 cm^{-1} . Der Vergleich mit den zeitaufgelösten Emissionsspektren von $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ legt den Schluss nahe, dass die niederenergetische Bande zum Einen einer Satellitenstruktur und zum Anderen der Emission aus sehr niederenergetischen Clustern zuzuordnen ist (siehe auch Abb. 4-25, S. 125).

Im Hinblick auf die Emissionslinien der Tb^{3+} -Ionen zeigt der Vergleich der Spektren, dass diese im Emissionsspektrum ohne Delay und einem Zeitfenster von $\Delta t = 200\text{ ns}$ noch nicht in Erscheinung treten, sondern erst in den zeitlich darauf folgenden Spektren. Sowohl die Anzahl der Linien als auch die relativen Intensitätsverhältnisse in den zeitlich späteren Spektren bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Bei einer Lebensdauer von $\tau = 650\text{ }\mu\text{s}$ bei $T = 1,2\text{ K}$ für alle Tb^{3+} -Übergänge entspricht dieses Verhalten der Erwartung.

Das Kurzzeitspektrum der ersten 200 ns entspricht wiederum dem Kurzzeitspektrum von $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$. Da auch die entsprechenden Kurzzeitspektren nach der Boxcar-Methode (hier nicht abgebildet) im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, wird die Emissionsintensität des Kurzzeitspektrums in Analogie zu $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ auch hier einer Fluoreszenz bzw. einer schnellen Phosphoreszenz zugeschrieben.

Auch für $Y_{0,9}Tb_{0,1}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ wurden Emissionsspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge aufgenommen, um zu überprüfen, ob die detektierte Tb^{3+} -

Linienemission aufgrund eines Energietransfers oder durch direkte Anregung zustande kommt. Die Anregung der in Abb. 4-25 dargestellten Spektren erfolgte auf den unterschiedlichen Laserlinien eines Argonionenlasers bei $T = 4,2$ K.

Vergleicht man das Spektrum mit Anregung bei $\lambda_{exc} = 457,9$ nm mit dem Emissionsspektrum von reinem $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$, so findet man jeweils eine breite Bande um etwa 19400 cm^{-1} , welche von Dicyanoaurat(I)-Clustern stammt, die aufgrund der energetischen Lage ihrer Übergänge keinen Energietransfer zu Terbiumionen mehr durchführen. Zusätzlich tauchen im Spektrum des Mischkristalls die Linien der Tb^{3+} -Emission auf, welche allerdings weniger Emissionsintensität besitzen als die bereits schwache Dicyanoaurat(I)-Emission. Da Tb^{3+} keinen elektronischen Übergang im Bereich der Anregungswellenlänge besitzt, muss die Emission durch Energietransfer von Donatorclustern zustande kommen, deren Emission entsprechend gelöscht wurde.

Verändert man die Anregungswellenlänge auf $\lambda_{exc} = 476$ nm, so findet man eine schwache Bande bei etwa 18800 cm^{-1} sowie ein weiteres Ansteigen der Emission ab etwa 17900 cm^{-1} . Eine genaue Klärung des Ursprungs dieser Emissionsintensitäten wurde nicht

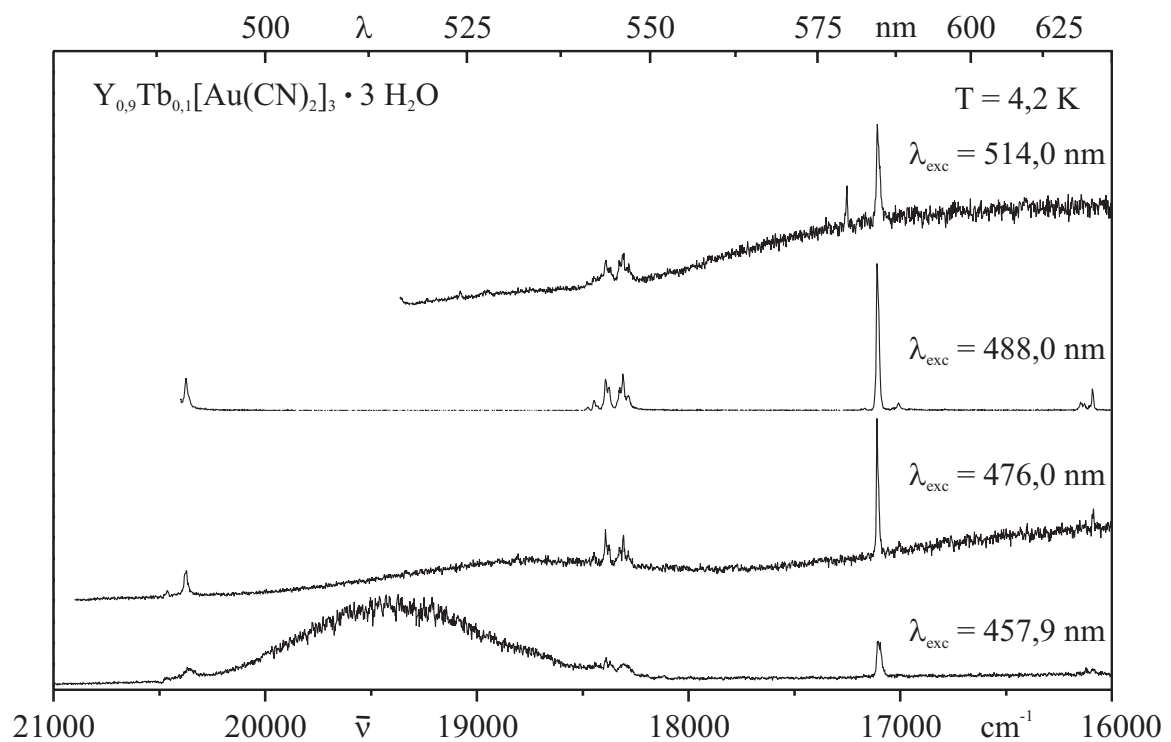


Abb. 4-25: Emissionsspektren von $Y_{0.9}Tb_{0.1}[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ bei $T = 4,2$ K und unterschiedlicher Anregungswellenlänge. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar. Die Pfeile zeigen die spektrale Position des Anregungslasers.

vorgenommen, allerdings ist es naheliegend, dass es sich dabei wiederum um sehr tiefliegende Dicyanoaurat(I)-Cluster handelt. Die Verschiebung der höherenergetischen Emissionsbande um ca. 600 cm^{-1} gegenüber der Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9\text{ nm}$ kann nicht direkt mit der Verschiebung der Anregungswellenlänge um etwa 830 cm^{-1} korreliert werden. Allerdings könnte der Abstand zwischen Anregung und Maximum der Emission etwa 2400 cm^{-1} betragen.

Im Emissionsspektrum mit direkter Anregung in die Akzeptorübergänge bei $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$ findet man ausschließlich Emissionsintensität der Tb^{3+} -Ionen. Die Anregungsenergie wird also entweder direkt von den Tb^{3+} -Akzeptoren absorbiert oder von den Dicyanoaurat(I)-Donatoren effektiv zu den Akzeptoren transferiert.

Das Emissionsspektrum mit Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 514\text{ nm}$ ist insofern bemerkenswert, als man Emissionsintensität von Tb^{3+} -Linien findet, obwohl die Anregungsenergie niedriger als die Energie des Akzeptorübergangs ist. Der zusätzlich detektierte breite Untergrund dagegen sollte von Dicyanoaurat(I)-Clustern mit niederenergetischer Emission stammen. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Tb^{3+} -Emissionslinien ergibt sich wiederum aus dem Vergleich mit dem Emissionsspektrum von reinem $Y[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ mit Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 457,9\text{ nm}$ ($\triangleq 21839\text{ cm}^{-1}$) (siehe Abb. 4-17, S. 110). Darin findet man eine schwache Emissionsbande bei etwa 22650 cm^{-1} , welche energetisch über der Anregungswellenlänge liegt. Daraus lässt sich schließen, dass Cluster, die energetisch über der Anregungswellenlänge liegen, durch eine Art „Upconversion“ angeregt werden können. Da sich die Bande energetisch auch über den Akzeptorübergängen von Tb^{3+} im Mischkristall bei 20500 cm^{-1} befindet, kann von den energetisch höherliegenden Cluster, welche durch „Upconversion“ angeregt werden, Energietransfer zu Terbiumionen stattfinden. Einen weiteren Beleg dafür liefert der Vergleich der Emissionsspektren verschiedener $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristalle bei $T = 4,2\text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 430\text{ nm}$, welche in Abb. 4-26 wiedergegeben sind. Es zeigt sich, dass man in allen Spektren Emissionsintensität findet, die bei kürzerer Wellenlänge liegt als die deutlich sichtbare Laseranregungswellenlänge. Da diese Beobachtung sowohl bei unterschiedlichen Kristallen als auch mit unterschiedlichem experimentellen Setup auftritt, sollten messtechnische Artefakte oder eventuelle Verunreinigungen der Kristalle als Ursache ausscheiden. Die Natur des zugrunde liegenden Prozesses der Dicyanoaurat(I)-Schichten konnte jedoch nicht geklärt

werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ -Mischkristallen zeigen:

- Es findet Energietransfer von den Dicyanoaurat(I)-Donatoren zu den Tb^{3+} -Akzeptoren statt.
- Der Energietransfer weist entsprechend dem Überlappungsintegral zwischen Donatoren und Akzeptoren für unterschiedliche Dicyanoaurat(I)-Cluster unterschiedliche Effizienz auf.
- Der Energietransfer ist nur über kurze Distanzen effektiv.

Im Folgenden soll nun der Energietransfer in reinem $Tb[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ weiter untersucht werden. Dabei werden zunächst die temperaturabhängigen Emissionsspektren vorgestellt und interpretiert.

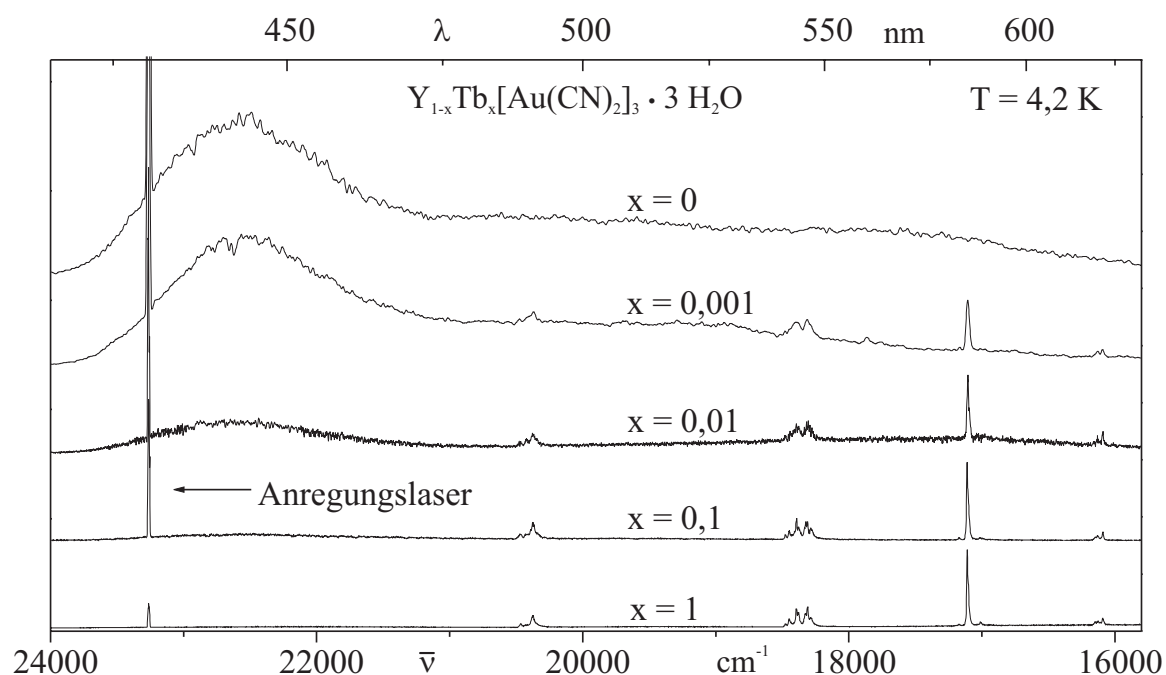


Abb. 4-26: Emissionsspektren von $Y_{1-x}Tb_x[Au(CN)_2]_3 \cdot 3 H_2O$ – Mischkristallen bei $T = 4,2\text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 430\text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

4.7. Temperaturabhängigkeit des Energietransfers in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Temperaturabhängigkeit der Emission war, wie in Kapitel 4.2.3. (S. 87ff) beschrieben, bereits Gegenstand mehrerer Publikationen [44,125,132]. Die Ergebnisse aus den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen liefern neue Hinweise, um die Temperaturabhängigkeit des Energietransfers genauer zu beschreiben. Darüber hinaus ergeben sich aus

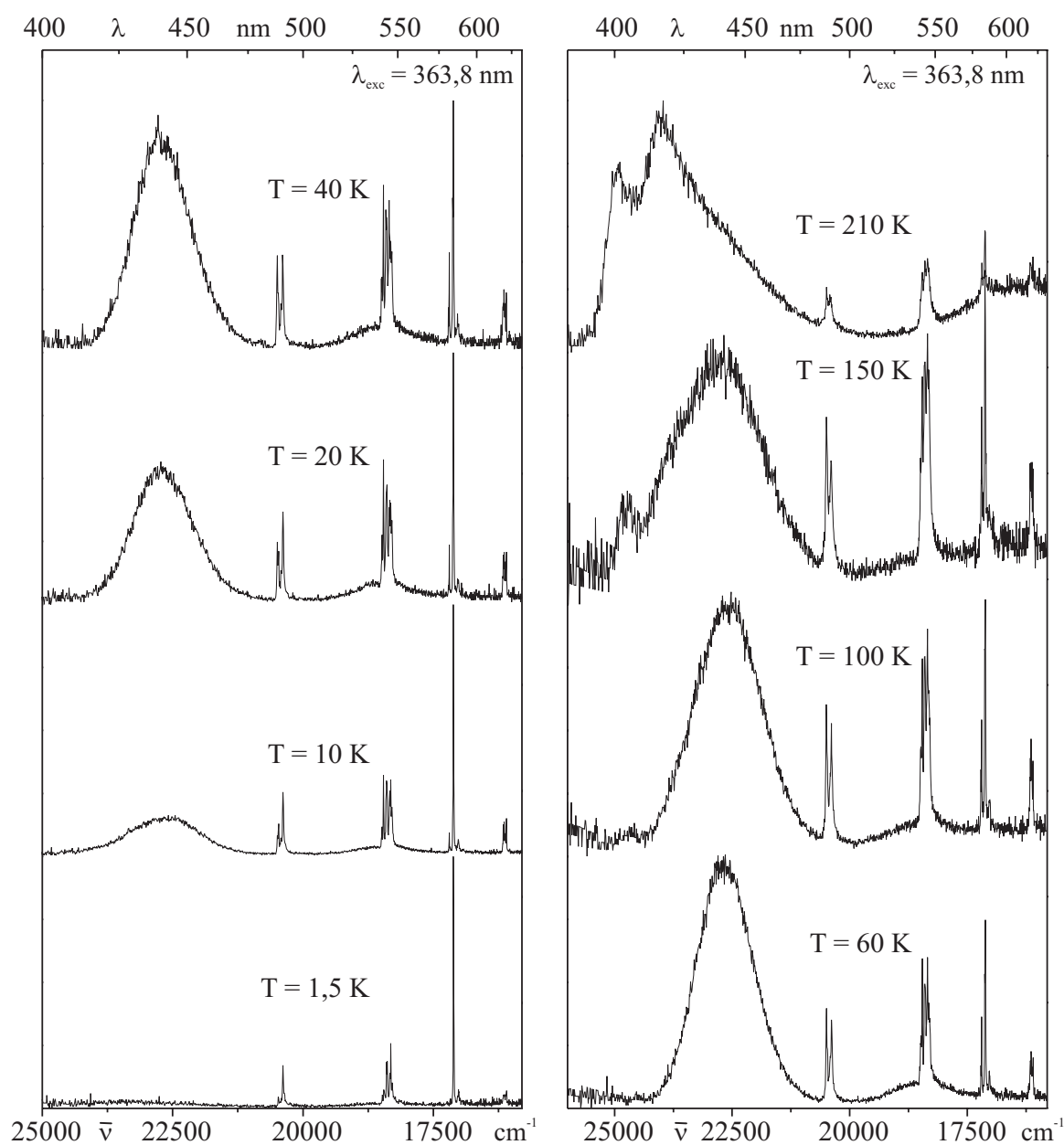


Abb. 4-27: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Emissionsspektren neue Aspekte. Abb. 4-27 zeigt eine Serie dieser Spektren im Bereich von $1,5 \leq T \leq 210 \text{ K}$. Im Spektrum bei tiefster Temperatur ist die Emission der Dicyanoaurat(I)-Schichten fast vollständig gelöscht. Die in [44] bei $T = 1,5 \text{ K}$ beschriebene Emission im Bereich von 24000 cm^{-1} bis 21000 cm^{-1} könnte aufgrund zu hoher Anregungslaserleistung entstanden sein. Dies würde durch Erwärmung der Probe bzw. Sättigung der Tb^{3+} -Ionen zur Erhöhung der Donatorintensität in diesem spektralen Bereich führen. Andererseits konnte die Emission von Dicyanoaurat(I) auch bei geringster Laserleistung nicht vollständig gelöscht werden.

Eine Erhöhung der Proben temperatur führt bis etwa 40 K zum starken Anstieg der Emissionsintensität der $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^{n-}$ -Cluster und zur Abnahme der Tb^{3+} -Intensität. Zusätzlich verschiebt sich die Bande der Donatoremission um etwa 100 cm^{-1} zu höheren Energien. In Bezug auf die Tb^{3+} -Linien erkennt man eine Änderung der relativen Intensitäten der einzelnen Emissionslinien aufgrund einer thermischen Rückbesetzung, wie in Kapitel 4.5.2. (S.113ff) beschrieben. Die Änderungen in der Donatoremission im Bereich $1,5 \leq T \leq 40 \text{ K}$ lassen sich folgendermaßen erklären. Bei $T = 1,5 \text{ K}$ sind nur die untersten Triplettfolgeterme der Cluster besetzt. Da die radiative Rate mit $k_r \approx 167 \text{ s}^{-1}$ sehr klein gegenüber der Energietransferrate zu Tb^{3+} ist, wird die Donatoremission fast vollständig gelöscht. Eine Temperaturerhöhung führt zur thermischen Rückbesetzung von höherliegenden Triplettfolgetermen des Donators. Diese besitzen, wie die Lebensdauermessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sowie entsprechende Messungen an anderen Dicyanoaurat(I)-Verbindungen [126,146,147] zeigen, eine weit größere radiative Rate und können somit in Konkurrenz zum Energietransfer treten. Die ebenfalls temperaturabhängige Änderung des Energietransfers zwischen den Donator-Clustern sollte dagegen keinen nennenswerten Effekt erzeugen. Die leichte Blauverschiebung der Donatoremission könnte auf der temperaturabhängigen Änderung der Au-Au-Abstände und der damit verbundenen Verschiebung der Übergangsenergien beruhen. Da zusätzlich die Überlappung für energetisch höherliegende Cluster abnimmt, könnten diese überproportional an Emissionsintensität gewinnen, was ebenfalls zu der beobachteten Blauverschiebung beitragen würde.

Im Temperaturbereich von $40 \leq T \leq 180 \text{ K}$ nimmt die gesamte Emissionsintensität stark ab. Dieser Rückgang dürfte auf der Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsraten in den Grundzustand basieren, welche stark von der Temperatur abhängen. Ähnliches Verhalten wurde für eine Vielzahl von Dicyanoaurat(I)-Verbindungen beobachtet [126]. In Abb. 4-28 sind dazu die relativen Intensitäten von Donator- und Akzeptoremission

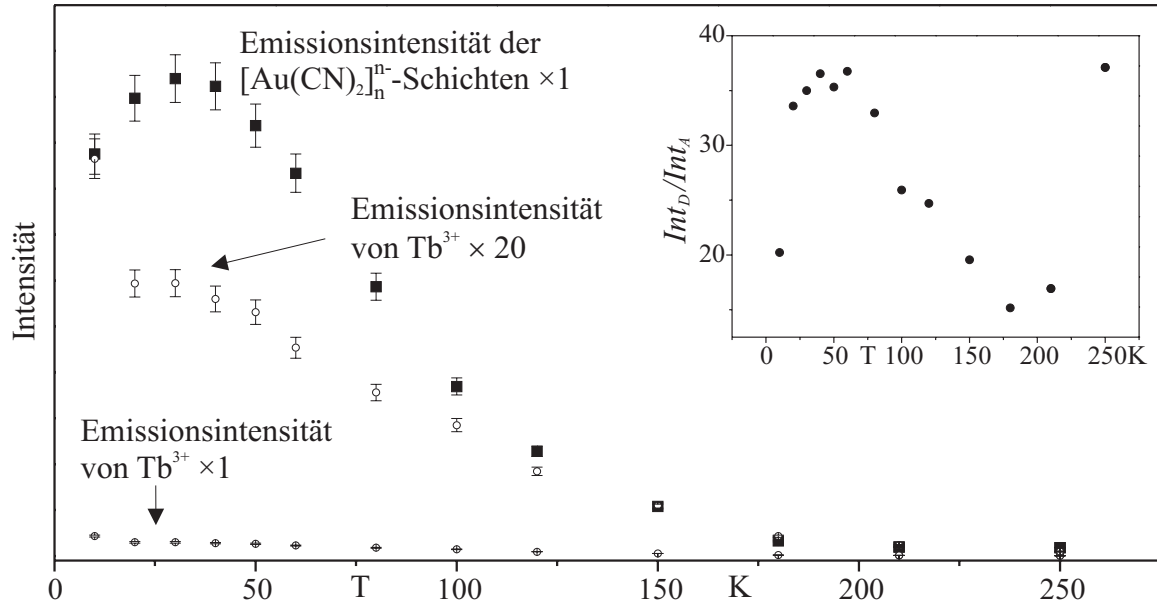


Abb. 4-28: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensitäten von Donator- und Akzeptoremission in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von $10 \leq T \leq 250 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Das Inset zeigt eine Auftragung des Intensitätsverhältnisses der Emission des Donators und Akzeptors im untersuchten Temperaturbereich.

aufgetragen.

Für das Verhältnis von Donator- zu Akzeptoremissionsintensität $\text{Int}_D/\text{Int}_A$ findet man das im Inset von Abb. 4-28 abgebildete Verhalten. Es zeigt sich, dass das Verhältnis bis etwa 50 K zunimmt. Dies ergibt sich aus der bereits beschriebenen thermischen Rückbesetzung des energetisch nächsthöheren Triplettfolgeterms, welcher aufgrund einer größeren Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand Emissionsintensität zeigt. Anschließend jedoch verringert sich das Verhältnis wieder. Der Grund dafür sollte die Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsraten der Donatorzustände sein. Für den Energietransfer zu Tb^{3+} ist nur der unterste Triplettfolgeterm von Bedeutung. Somit wird die Emissionsintensität von Tb^{3+} vor allem durch die Zunahme der nicht-radiativen Rate der Donatorzustände vermindert. Für die Abnahme der Gesamtintensität der Donatoremission ist jedoch zusätzlich die zunehmende nicht-radiative Desaktivierungsrate des höherliegenden Triplettfolgeterms wichtig, weshalb sich das Verhältnis $\text{Int}_D/\text{Int}_A$ bis etwa $T = 180 \text{ K}$ stetig verringert.

Oberhalb dieser Temperatur kommt dann die zunehmende Blauverschiebung der Donatoremission aufgrund der wachsenden Au-Au-Abstände zum Tragen. Damit verkleinert sich das spektrale Überlappungsintegral, und die Rate des Energietransfers nimmt bis RT

kontinuierlich ab. Daher steigt das Intensitätsverhältnis erneut stark an. Einen weiteren, indirekten Beleg für die Blauverschiebung der Donatorübergänge und die damit verbundene Abnahme der Energietransferrate liefert der Vergleich der Anregungsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 77 \text{ K}$ und bei Raumtemperatur. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 4-29 wiedergegeben, wobei die Intensitäten bezüglich der Tb^{3+} -Emissionslinie bei 20450 cm^{-1} normiert sind. Der Vergleich der Spektren ergibt zum Einen eine starke Abnahme der Intensität der Dicyanoaurat(I)-Banden und zum Anderen eine Blauverschiebung des niederenergetischen Maximums um etwa 300 cm^{-1} von 23700 cm^{-1} auf 24000 cm^{-1} . Somit sollte die Intensitätsabnahme die direkte Folge der Blauverschiebung darstellen. Etwas erstaunlich ist dabei allerdings das im Vergleich zur Emission geringe Ausmaß der Blauverschiebung. So wurde in [44] eine Blauverschiebung der niederenergetischen Bande um etwa 1500 cm^{-1} und für die höherenergetische Bande um etwa 500 cm^{-1} gefunden. Eine Klärung dieser scheinbaren Diskrepanz ergibt sich, wenn man die Ergebnisse der zeitaufgelösten Emissionsmessungen sowie der Fluoreszenzmessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit berücksichtigt. Diese liefern folgende

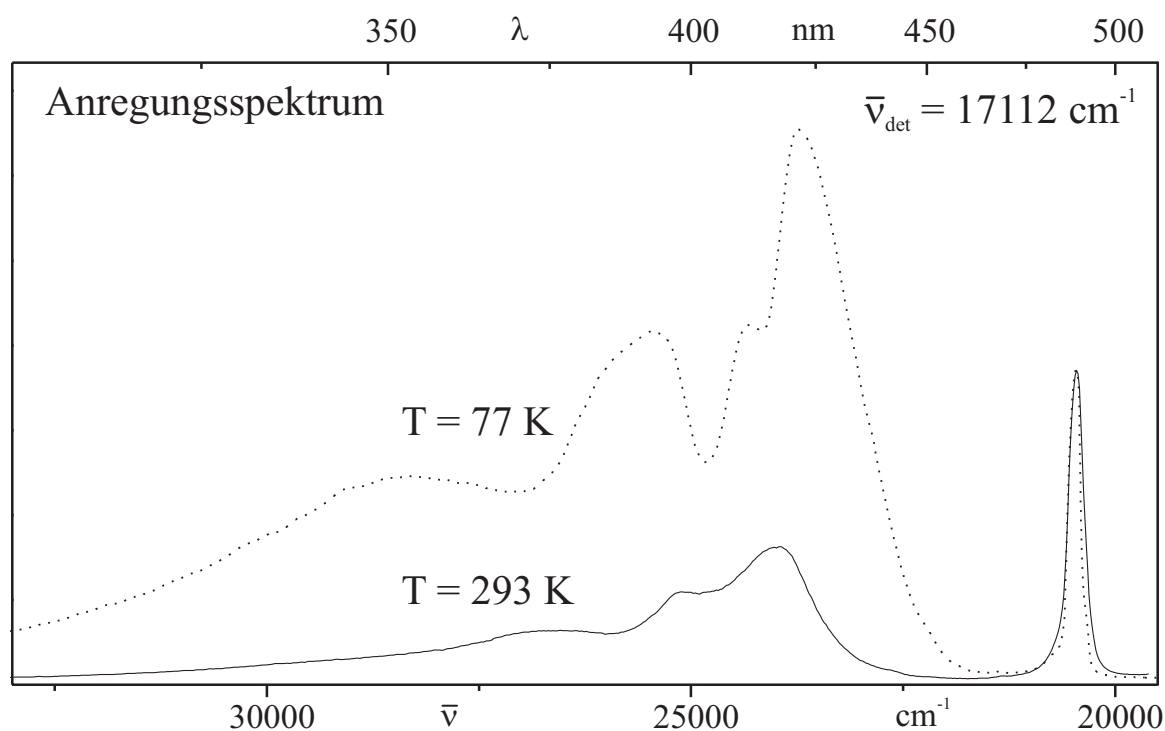


Abb. 4-29: Anregungsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Detektion der Tb^{3+} -Emissionslinie $\bar{\nu}_{\text{det}} = 17112 \text{ cm}^{-1}$. Die Normierung erfolgte auf die Emission der Tb^{3+} -Linie bei 20450 cm^{-1} . Die Spektren wurden von Dr. A. Starukhin aufgenommen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

wichtige Hinweise: Bei der auch bei $T = 1,5 \text{ K}$ noch schwach vorhandenen Donatoremission in der Terbiumverbindung könnte es sich um die bei $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesene Fluoreszenz handeln, die aufgrund ihrer spektralen Lage sowie ihrer im Vergleich zu den Triplettzuständen weitaus kürzeren Lebensdauer nicht oder nur in geringen Umfang am Energietransfer zu Tb^{3+} teilnimmt. Ein direkter Nachweis dieser Hypothese ist aufgrund der geringen Intensität und dem damit verbundenen schlechten Signal-Rausch-Verhältnis schwierig. Allerdings zeigen zeitaufgelöste Emissionsmessungen für $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, dass die schwach vorhandene Dicyanoaurat(I)-Emission nur im Spektrum mit einem Zeitfenster von $\Delta t = 1 \mu\text{s}$ und Detektionsstart bei $t = 0$ auftritt. Eine Erhöhung der Proben temperatur führt bis ca. $T = 50 \text{ K}$ zur Zunahme der Emission. Allerdings nimmt die Gesamtintensität im Bereich von $50 \leq T \leq 300 \text{ K}$ um etwa einen Faktor 60 ab, was hauptsächlich auf die Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsraten beruht. Auch hier gilt, dass die Intensität der Phosphoreszenz aus den Triplettzuständen davon bei weitem stärker betroffen sein sollte als die weitaus schnellere Fluoreszenz. Die Fluoreszenzmessungen an $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigen zudem, dass diese aus mehreren Banden besteht, wobei die beiden intensitätsstärksten einen energetischen Abstand von etwa 1000 cm^{-1} aufweisen. Somit könnte die Donatoremission im Raumtemperaturspektrum von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ überwiegend aus Fluoreszenz bestehen, wohingegen die Phosphoreszenz weitgehend gelöscht ist. Daher kann das niederenergetische Maximum in diesem Spektrum auch nicht der Phosphoreszenzbande zugewiesen werden. Dies wäre zudem eine weiterer Grund für die starke Zunahme des Intensitätsverhältnisses $\text{Int}_D/\text{Int}_A$ zwischen $180 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Betrachtet man die Verschiebung der energetisch höchsten Fluoreszenzbande, so findet man zwischen dem Auftauchen der Bande bei ca. $60 \leq T \leq 300 \text{ K}$ eine Blauverschiebung um ca. 500 cm^{-1} . Nimmt man das Fluoreszenzspektrum von $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei $1,5 \text{ K}$, so ergibt sich eine spektrale Verschiebung der entsprechenden Bande um etwa 600 cm^{-1} von $1,5 \leq T \leq 300 \text{ K}$. Für das Maximum der Phosphoreszenzbande findet man zwischen $T = 10 \text{ K}$ und $T = 150 \text{ K}$ eine Blauverschiebung von etwa 350 cm^{-1} . Somit läge die Verschiebung sowohl der Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz in der gleichen Größenordnung.

Weiterhin findet sich eine Erhöhung der Halbwertsbreiten sowohl für die Donatoremissionsbande als auch für die Tb^{3+} -Linien; für den Tb^{3+} -Übergang bei 17112 cm^{-1} beispielsweise von 12 cm^{-1} bei $T = 1,5 \text{ K}$ auf 35 cm^{-1} bei RT. In [44] wird von einer Zunahme der FWHM auf etwa 80 cm^{-1} bei RT berichtet. Dieser hohe Wert sollte jedoch auf das

Auftreten einer Vielzahl von „hot bands“ bzw. der Überlagerung der Emissionslinien zurück gehen, welches nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Für die Dicyanoaurat(I)-Emissionsbande findet man eine Zunahme der FWHM von $T = 4,2 \text{ K}$ auf $T = 100 \text{ K}$ um etwa 170 cm^{-1} . Eine Bestimmung der FWHM bei höheren Temperaturen ist wegen der Überlagerung der Fluoreszenzbande mit der Phosphoreszenzbande nicht sinnvoll.

Die Effizienz des Energietransfers zwischen Dicyanoaurat(I)-Donatoren und Tb^{3+} -Akzeptoren kann auf vielfache Weise beeinflusst werden. Neben der bereits beschriebenen Möglichkeit der Beeinflussung über die Variation der Proben temperatur, kann die Rate des Energietransfers auch durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes oder eines hydrostatischen Druckes verändert werden. Diese beiden Möglichkeiten sollen in den folgenden Kapitel besprochen werden.

4.8. Magnetfeldabhängigkeit des Energietransfers in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Der Einfluss eines äußeren Magnetfelds auf die Emission sowie das Abklingverhalten von verschiedenen Dicyanoaurat(I)-Verbindungen waren bereits in früheren Arbeiten Gegenstand des Interesses [44,126]. Dabei zeigten die untersuchten Verbindungen unterschiedliches Verhalten unter Magnetfeld. So fand man etwa für $\text{Li}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Rb}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ oder $\text{Sr}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ keinen messbaren Einfluss auf Emission oder Lebensdauer [126]. Dagegen zeigte sich z.B. für $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Cs}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ oder $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ein Ansteigen der Emissionsintensität sowie eine Abnahme der Emissionslebensdauer mit steigendem Magnetfeld [126]. Weiterhin ist aus dieser Arbeit bekannt, dass die Emissionsbanden der Dicyanoaurat(I)-Verbindungen unterschiedlich stark beeinflusst werden können. Die Auswirkungen des Magnetfeldeinflusses auf den Energietransfer in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einristallen war auch Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei konnten die in Abb. 4-30 dargestellten Spektren unter einem äußeren Magnetfeld von $0 \leq B \leq 10 \text{ T}$ und einer Proben temperatur von $T = 1,5 \text{ K}$ detektiert werden. Die Orientierung der verwendeten Einkristalle gegenüber dem äußeren Magnetfeld konnte jedoch aufgrund der geringeren Größe der Kristalle nicht bestimmt werden. Die Emissionsspektren zeigen, dass mit dem Anlegen bzw. der Erhöhung des äußeren Magnetfeldes die Intensität der Dicyanoaurat(I)-

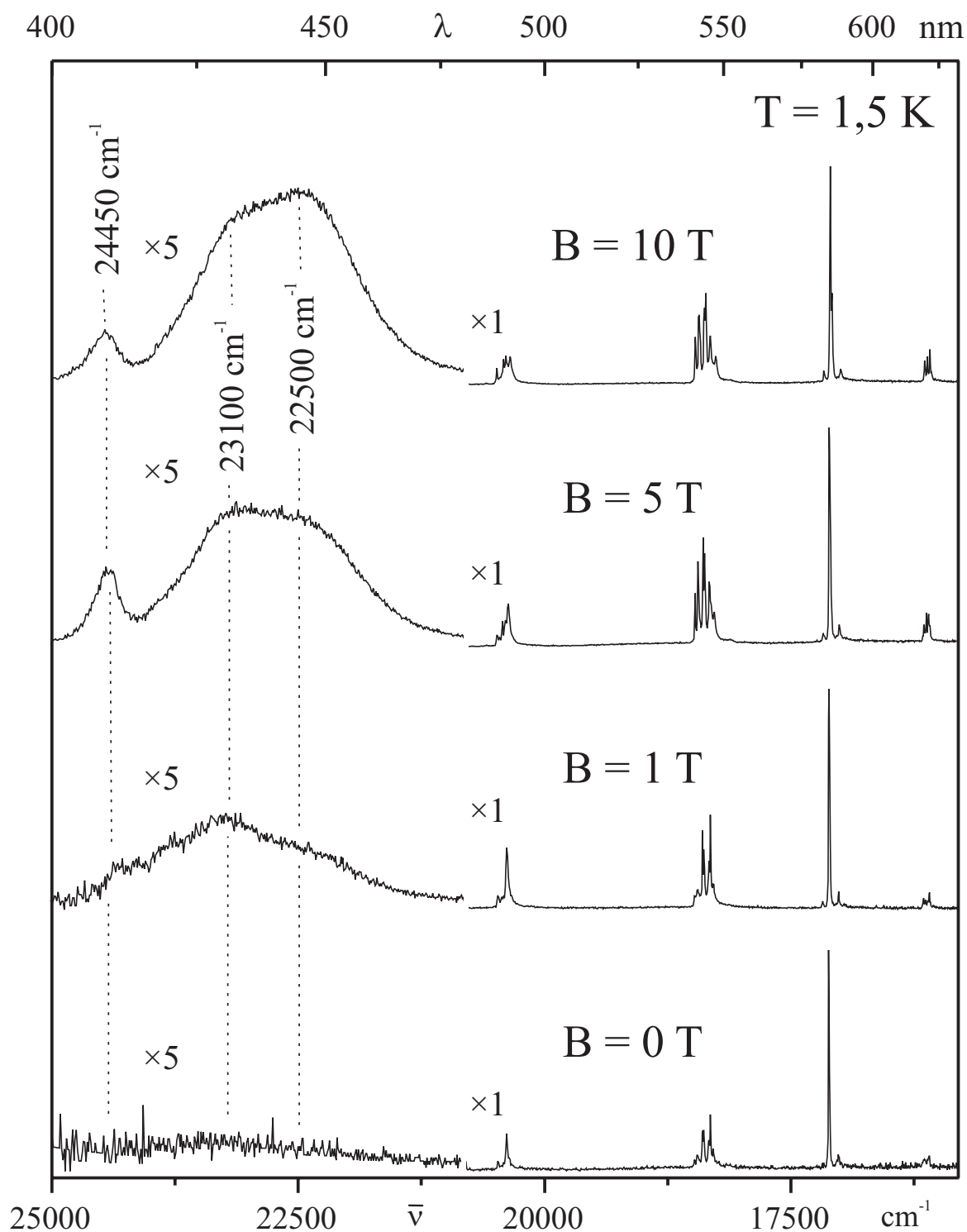


Abb. 4-30: Emission von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einristallen bei unterschiedlichen Magnetfeldern. Die Detektion erfolgte bei $T = 1,5 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Kristalle sind bezüglich des Magnetfeldes nicht orientiert. Die apparative Auflösung liegt bei ca. 6 cm^{-1} . Die Spektren sind auf die Tb^{3+} -Linie bei 17112 cm^{-1} normiert.

Emission kontinuierlich ansteigt. Bei $B = 10 \text{ T}$ findet man die energetisch höchste Emissionsbande bei ca. 24450 cm^{-1} . Die zweite Bande mit einem Maximum bei etwa 22500 cm^{-1} besitzt eine deutlich ausgeprägte Schulter auf der hochenergetischen Flanke um 23100 cm^{-1} . Die Emissionsspektren können so interpretiert werden, dass das äußere Magnetfeld die Effizienz des Energietransfers verringert. Dabei wird dieser Effekt in erster Linie durch die Wirkung auf die untersten angeregten Zustände von Dicyanoaurat(I) hervorgerufen. Das äußere Magnetfeld koppelt je nach Orientierung des Kristalls bzw. der Dicyanoaurat(I)-Cluster in Hinsicht auf das Magnetfeld die Wellenfunktionen der untersten Triplettzustände von Dicyanoaurat(I). Dabei erhält der gestörte Übergang in den elektronischen Grundzustand $|I_B\rangle \rightarrow |0\rangle$ größere Übergangswahrscheinlichkeit, wodurch dessen radiative Rate entsprechend zunimmt [44,126]. Das Auftreten bzw. die Intensitätszunahme der Donatoremission mit wachsendem Magnetfeld lässt darauf schließen, dass die radiative Rate in der gleichen Größenordnung wie die Rate des Energietransfers liegt. Die weiterhin zu erwartende Zeeman-Verschiebung des Zustands $|I_B\rangle$ bzw. die Änderung der Übergangsenergien $|I_B\rangle \rightarrow |0\rangle$ im Bereich von ca. 10 cm^{-1} wird wegen der im Vergleich dazu großen Breite der Emissionsbanden mit einer Halbwertsbreite von etwa 1600 cm^{-1} nicht beobachtet. Die Breite der Donatoremissionsbanden könnte ebenfalls der Grund dafür sein, weshalb die Zeeman-Verschiebung der Emissionsbanden nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Energietransfer besitzt, da die Überlappung zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption dadurch nicht wesentlich verändert werden sollte.

Vergleicht man die Emissionsspektren in Abb. 4-30, so ergibt sich, dass die Emissionsbanden der Schichtemission unterschiedlich auf das Anwachsen des äußeren Magnetfeldes reagieren. So findet man bei $B = 1 \text{ T}$ vorwiegend eine Intensitätszunahme der Bande bei 24410 cm^{-1} sowie im Bereich um 23300 cm^{-1} . Der Übergang von $B = 5 \text{ T}$ auf $B = 10 \text{ T}$ führt jedoch dazu, dass der niederenergetische Teil der Dicyanoaurat(I)-Emission relativ zur restlichen Donatoremission stärker an Intensität gewinnt. Da jedoch keine Orientierung der Kristalle vorgenommen wurde und keine Informationen über die relativen Orientierungen der verschiedenen Cluster innerhalb der Kristalle vorliegen, ist eine Klärung dieses Verhaltens auf der Basis der bisherigen Daten nicht möglich. Der Einfluss des äußeren Magnetfeldes erstreckt sich auch auf das Emissionsverhalten der Tb^{3+} -Akzeptoren. Diese wurden im Bereich von $0 \leq B \leq 3 \text{ T}$ näher untersucht. In Abb. 4-31 sind die dabei erhaltenen Emissionsspektren für die Tb^{3+} -Linien im Bereich

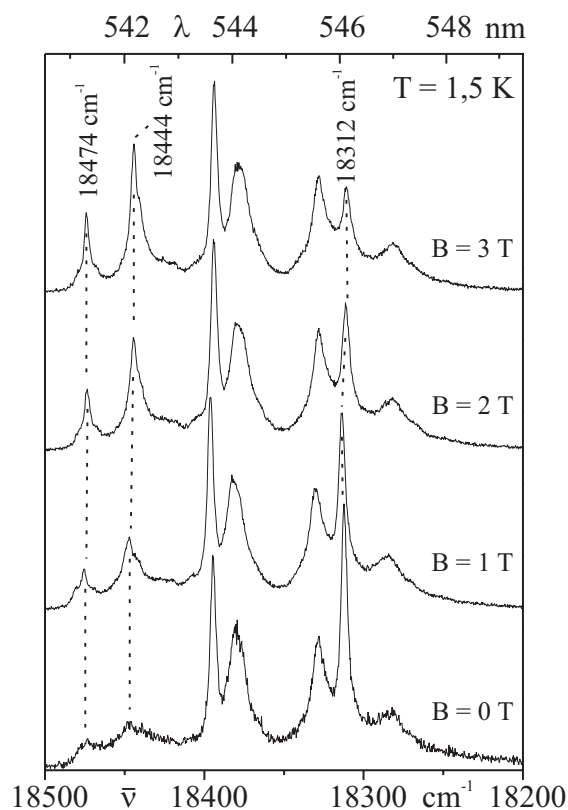


Abb. 4-31: Emissionsspektren bei 1,5 K und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$ von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einristallen. Die Intensitäten sind vergleichbar.

von 18500 cm^{-1} bis 18200 cm^{-1} wiedergegeben. Aus den Spektren geht hervor, dass sich die relativen Intensitäten einiger Linien stark verändern. So gewinnen etwa die Linien bei 18474 cm^{-1} oder 18444 cm^{-1} stark an Intensität, während die Emissionslinie bei 18312 cm^{-1} mit steigendem Magnetfeld schwächer wird. Aufgrund der Tatsache, dass nach Tab. 4-5 (S. 112) vier der sieben Übergänge zweifach entartet sein sollten, würde man eine Aufspaltung dieser Übergänge unter Magnetfeld erwarten. Allerdings konnte bis $B = 3 \text{ T}$ keine Aufspaltung

nachgewiesen werden. In den detektierten Gesamtspektren bis $B = 10 \text{ T}$ ist aufgrund der schlechteren spektralen Auflösung bzw. des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses eine genaue Analyse nicht möglich. Weitere Untersuchung bei höheren Feldstärken waren aufgrund technischer Probleme mit dem Oxford-Magnetkryostaten in dieser Arbeit nicht mehr realisierbar.

4.9. Druckabhängigkeit des Energietransfers in

$\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Aus früheren Arbeiten [44,126] ist bereits bekannt, dass die Übergangsenergien von Dicyanoaurat(I)-Verbindungen stark von den Au-Au-Abständen abhängen. Daher ist es möglich, die energetische Lage des Emissionsmaximums durch das Anlegen äußerer, hydrostatischer Drücke über mehrere 1000 cm^{-1} zu verschieben [47,48,118,125,126]. Die spektralen Lagen der 4f-4f-Übergänge der Lanthanoiden zeigen dagegen wegen der Abschirmung durch die gefüllten äußeren 5s- und 5p-Schalen im Verhältnis dazu eine sehr gerin-

ge Druckabhängigkeit. Da die Effizienz des Energietransfer vom spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption wesentlich beeinflusst wird, sollte man für den Energietransfer in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine starke Druckabhängigkeit finden. Für die analogen Verbindungen $\text{Ln}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ konnte ein entsprechendes Verhalten bereits nachgewiesen werden [44,47,48]. In $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ findet man beispielsweise bei RT Emission der Sm^{3+} -Ionen, welche durch Energietransfer von Dicyanoaurat(I) zum Lanthanoidkation hervorgerufen wird. Durch Anlegen eines äußeren Druckes von $p = 27 \text{ kbar}$ ist es möglich, über die druckinduzierte Verschiebung der Dicyanoaurat(I)-Emission den spektralen Überlapp mit Sm^{3+} soweit zu verringern, dass kein signifikanter Energietransfer mehr stattfindet und die Emission der Sm^{3+} -Kationen vollständig gelöscht ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Druckabhängigkeit von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sowohl bei RT als auch bei $T = 20 \text{ K}$ untersucht. Abb. 4-32 zeigt zunächst die dabei erhaltenen Emissionsspektren bei RT und äußeren Drücken von $2,6 \leq p \leq 39 \text{ kbar}$. Die Anwendung von äußerem Druck führt, wie erwartet, zu einer drastischen Rotverschiebung der breiten Emissionsbande von Dicyanoaurat(I). So findet man im untersuchten Bereich die

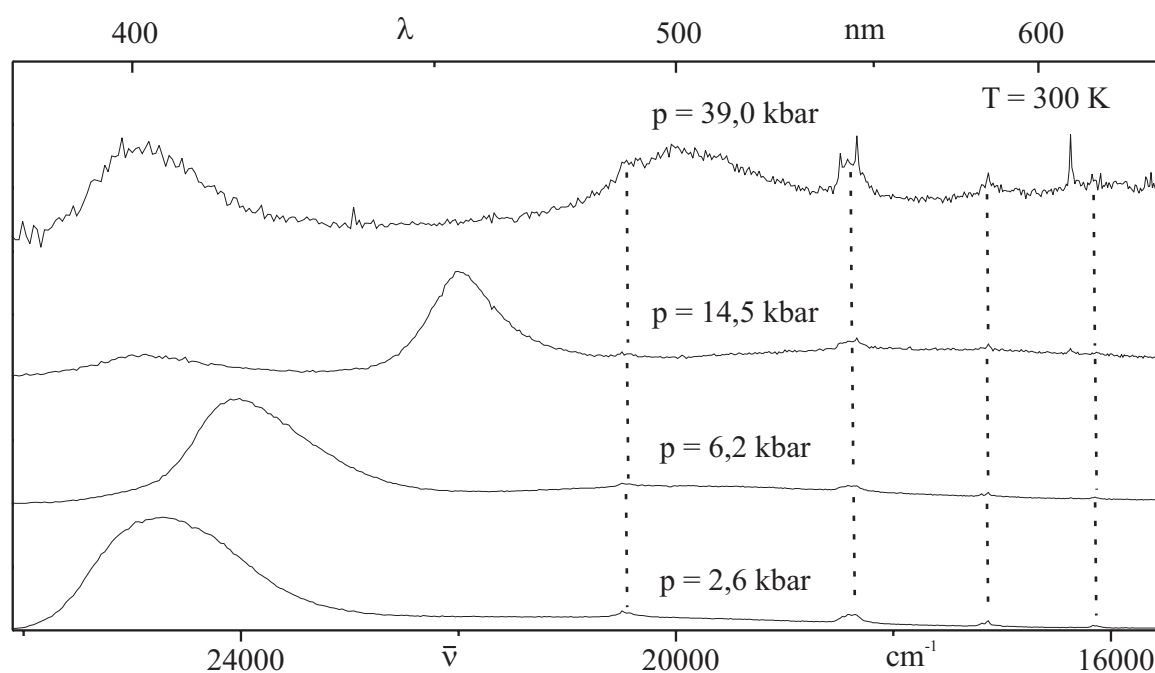


Abb. 4-32: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen äußeren hydrostatischen Drücken. Als Druckmedium wurde Paraffin verwendet, die Genauigkeit der Druckbestimmung liegt bei ca. $\pm 1 \text{ kbar}$. Die Messungen erfolgten bei $T = 300 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

in Abb. 4-33 dargestellte energetische Verschiebung des Emissionsmaximums. Der Grund dieser Verschiebung sollte, wie bereits erwähnt, in einer Verkürzung der Abstände zwischen den Goldzentren liegen. Dies würde eine stärkere Überlappung der betreffenden Molekülorbitale bewirken, was gleichzeitig eine Verbreiterung des Leitungs- sowie des Valenzbandes induziert und somit eine Verkleinerung der Bandlücke bedeutet. Da die Energieniveaus der Cluster innerhalb der Bandlücke liegen, werden die entsprechenden elektronischen Übergänge ebenfalls durch die Verkürzung der Au-Au-Abstände rotverschoben. Druckexperimente an $\text{Tl}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [124] und an $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [44] haben im Bereich bis etwa 20 kbar eine lineare Druckabhängigkeit ergeben. Bei höheren Drücken wurde dagegen eine Abweichung von dieser Linearität gefunden, die auf eine Verringerung der Kompressibilität zurückgeführt wurde. Ein Effekt, der auch für andere Verbindungen, wie etwa den Tetracyanoplatinaten [148] gefunden wurde. Im linearen Bereich bis $p = 14,5$ kbar findet man für $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine druckinduzierte Rotverschiebung des Emissionsmaximums von $\Delta\nu/\Delta p = -210 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, was in der gleichen Größenordnung wie die Verschiebung für $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $\Delta\nu/\Delta p = -250 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ bzw. für $\text{Tl}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $\Delta\nu/\Delta p = -160 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ liegt.

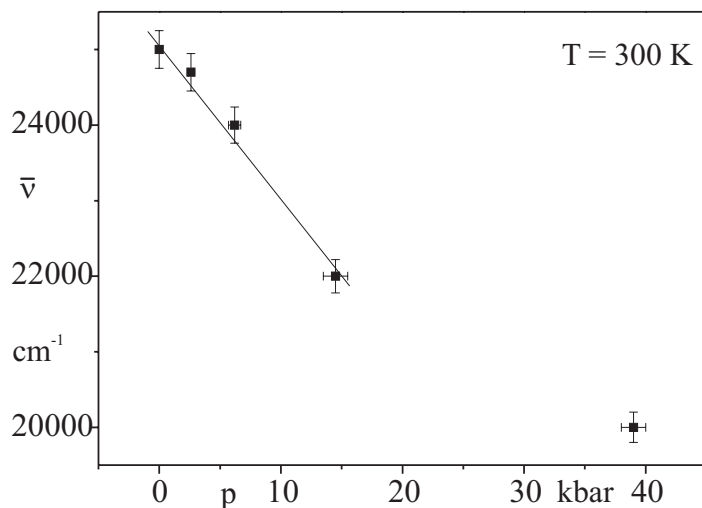


Abb. 4-33: Druckabhängigkeit der energetischen Verschiebung des Emissionsmaximums der Dicyanoaurat(I)-Emission in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen bei $T = 300 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$.

Weiter findet man mit Erhöhung des äußeren Druckes eine Abnahme der Emissionsintensität. Die Ursache dafür liegt in der Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsraten mit der Druckerhöhung. Da der Strahlengang vor jeder Messung neu einjustiert werden muss, ist jedoch keine quantitative Auswertung der Druckabhängigkeit der Emissionsintensität möglich. Eine weitere Beobachtung ist die Änderung der Halbwertsbreite der

Schichtemission bei Druckänderung. So findet man, wiederum im linearen Bereich von $2,6 \leq p \leq 14,5$ kbar, eine Reduzierung der FWHM von ca. 1500 cm^{-1} auf etwa 760 cm^{-1} . Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Halbwertsbreite unter Druckerhöhung liegt in der Annahme, dass die Inhomogenitäten des Kristalls verringert werden. Dies bedeutet, dass Bereiche mit anfänglich größeren Metall-Metall-Abständen stärker komprimiert werden als solche mit kleineren und sich somit insgesamt die unterschiedlichen Au-Au-Abstände in den Clustern angleichen. Die Tatsache, dass die Halbwertsbreite bei weiterer Druckerhöhung auf 39 kbar wieder stark zunimmt, könnte auf apparativ bedingten Druckinhomogenitäten in der Druckzelle beruhen, die bei höheren Drücken stark zunehmen.

Ferner fällt auf, dass ab einem äußeren Druck von $p = 14,5$ kbar eine neue Bande bei etwa 24900 cm^{-1} auftaucht, welche bei weiterer Druckerhöhung stark an relativer Intensität gewinnt. Welcher Art dieser neu auftauchende Übergang ist, konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

In Hinsicht auf Veränderungen der Effizienz des Energietransfers von den Goldschichten zu den Tb^{3+} -Akzeptoren sind keine eindeutigen Aussagen möglich. Dies liegt zum Einen daran, dass eine quantitative Auswertung der Intensitätsänderungen nicht möglich ist. Zusätzlich besteht auch bei $p = 39$ kbar noch spektrale Überlappung zwischen den Tb^{3+} -Akzeptorlinien und der Dicyanoaurat(I)-Emission, so dass auch ein Energietransfer stattfinden sollte. Neben den Raumtemperaturexperimenten wurden auch druckabhängige Emissionsspektren bei $T = 20 \text{ K}$ aufgenommen, welche Abb. 4-34 zeigt. Die Emissionsbande der Goldschichten bei Normaldruck ist gegenüber dem Raumtemperaturspektrum ($\bar{\nu} = 25000 \text{ cm}^{-1}$) bereits um etwa 2400 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben, und man findet das Emissionsmaximum bei etwa 22600 cm^{-1} . Im Bereich $0 \leq p \leq 11$ kbar findet man eine Rotverschiebung der breiten Emissionsbande. Im Vergleich mit den entsprechenden Emissionsspektren bei RT mit $\Delta\nu/\Delta p = -210 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ in diesem Druckbereich ist die Verschiebung des Emissionsmaximums mit etwa $\Delta\nu/\Delta p = -60 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ jedoch weit kleiner. Zusätzlich nimmt die Emissionsintensität relativ zur Intensität der Tb^{3+} -Linien ab. Auch findet sich bei $T = 20 \text{ K}$ eine Zunahme der Halbwertsbreite von etwa 1400 cm^{-1} auf 1900 cm^{-1} . Diese zweite Beobachtung lässt sich allerdings damit erklären, dass bei einer Proben temperatur von $T = 20 \text{ K}$ das Druckmedium Paraffin in fester Form vorliegt und somit zu stärkeren Druckinhomogenitäten führt als bei RT. Wird der hydrostatische Druck weiter erhöht, so erfährt die Dicyanoaurat(I)-Emission eine Blauverschiebung und gewinnt wieder an relativer Intensität. Desweiteren taucht bei etwa 19700 cm^{-1}

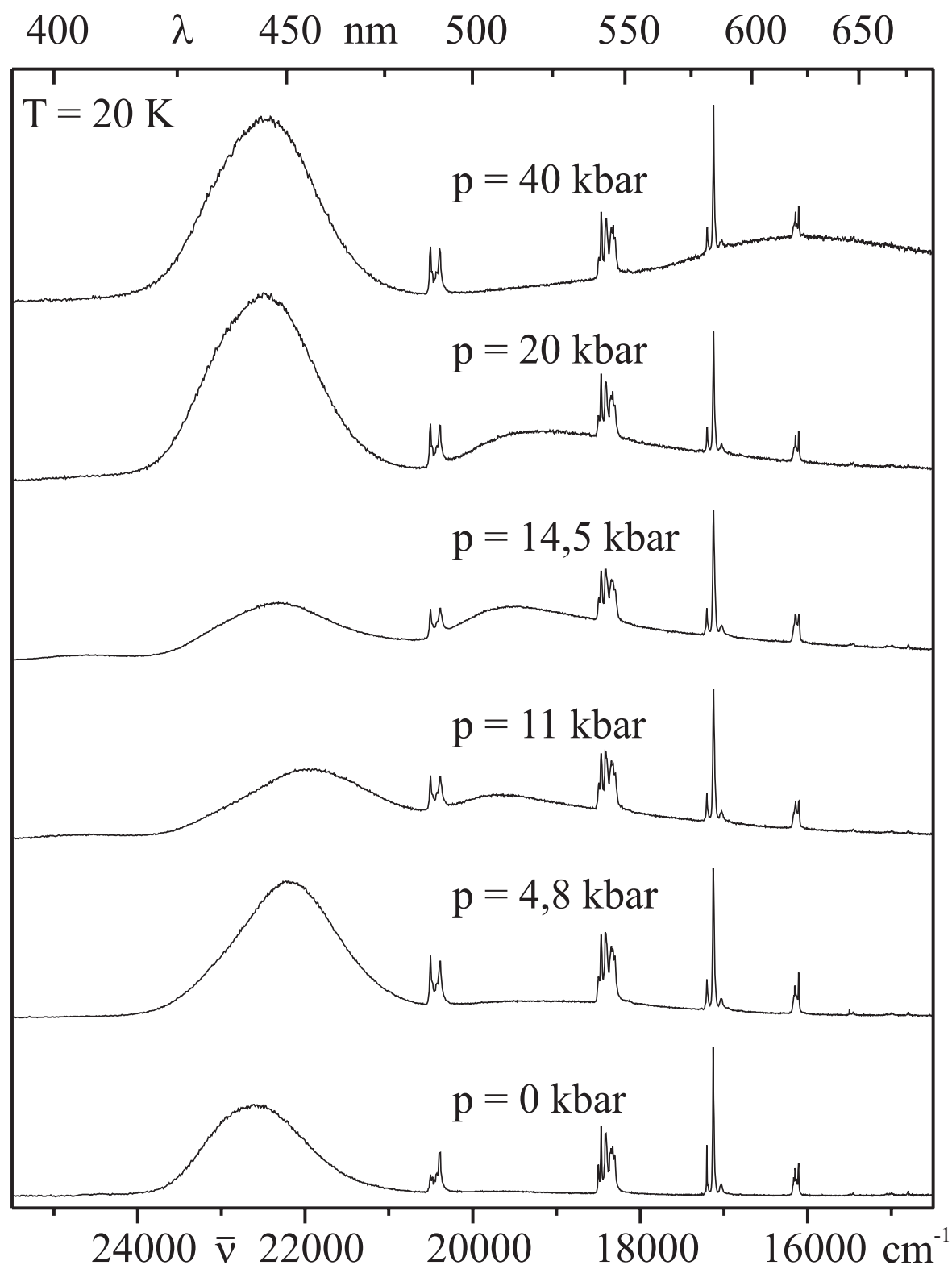


Abb. 4-34: Emissionsspektren von $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen äußeren hydrostatischen Drücken. Als Druckmedium wurde Paraffin verwendet, die Genauigkeit der Druckbestimmung liegt bei ca. $\pm 1 \text{ kbar}$. Die Messungen erfolgten bei $T = 20 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 363,8 \text{ nm}$. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar.

eine neue Bande auf, die mit der Druckerhöhung eine Rotverschiebung erfährt. Eine mögliche Deutung der Spektren ist auf Basis von Clustern möglich. Dabei würde der äußere Druck, wie auch bei Raumtemperatur, zu einer Rotverschiebung führen. Zusätzlich kommt es bei $T = 20 \text{ K}$, wie bereits erwähnt, zu experimentell bedingten Druckinhomogenitäten, was zum starken Ansteigen der Halbwertsbreiten führt. Geht man nun davon aus, dass alle Cluster, deren elektronische Übergänge mit der Absorption der Tb^{3+} zusammenfallen, gelöscht werden, so wäre es möglich, das Auftreten der zweiten Bande denjenigen Clustern zuzuschreiben, die aufgrund der druckinduzierten Rotverschiebung energetisch bereits unter den Tb^{3+} -Akzeptorübergängen liegen. Die Druckinhomogenitäten würden auch dazu führen, dass jene Cluster, die die größte Rotverschiebung erfahren, gleichzeitig aufgrund des Ansteigens der nicht-radiativen Desaktivierungsraten am stärksten gelöscht werden.

Die Emissionslinien der Tb^{3+} -Ionen erfahren unter Druck ebenfalls eine Rotverschiebung. Diese ist allerdings sehr klein gegenüber der Verschiebung der Donatoremission. So findet man etwa für die Linie bei 17112 cm^{-1} mit Anlegen eines Drucks von $p = 40 \text{ kbar}$ eine energetische Verschiebung um nur ca. 6 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum bei Normaldruck ($\triangleq 0,15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$). Diese geringe Druckabhängigkeit erklärt sich, wie bereits mehrfach erwähnt, aus der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die vollbesetzten 5s- und 5p-Orbitale.

Für eine genaue Klärung des druckabhängigen Verhaltens wären weitere Emissionsmessungen bei Drücken $p \geq 40 \text{ kbar}$ notwendig, die zur Zeit noch nicht vorliegen. Zusätzlich sollten zeitaufgelöste Messungen sowie die Bestimmung des Emissionsabklingverhaltens unter Druck vorgenommen werden.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von verschiedenen Übergangsmetallkomplexen. Sie gliedert sich in zwei Hauptteile, wobei im ersten Teil die Ergebnisse der Messungen an Pt(dphpy)(CO) vorgestellt und diskutiert werden. Dabei stehen die spektroskopischen Eigenschaften des quasi-isolierten Moleküls im Vordergrund. Der zweite Teil dagegen beschäftigt sich mit dem Energietransfer in $\text{Tb[Au(CN)}_2\text{]}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ -Einkristallen und reinem „Donatormaterial“ $\text{Y[Au(CN)}_2\text{]}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, zwei quasi-zweidimensionalen Halbleitern.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten spektroskopischen Methoden umfassen Emissions- und Anregungsspektren sowie die Detektion von Emissionsabklingkurven, welche unter Variation von Temperatur ($1,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$), Flussdichte eines äußeren homogenen Magnetfeldes ($0 \leq B \leq 10 \text{ T}$) und Druck ($0 \leq p \leq 40 \text{ kbar}$) registriert wurden. Die Methoden der lagenselektiven Anregung als auch der zeitauflösenden Messungen kamen zur Anwendung, um die Eigenschaften von einzelnen Einbaulage oder emittierenden Einheiten getrennt untersuchen zu können.

• Pt(dphpy)(CO)

Der erste Hauptteil beschäftigt sich mit dem cyclometallierten Platin(II)-Komplex Pt(dphpy)(CO) . Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt neben den $\pi\pi^*$ -Übergängen im Bereich von $\lambda < 370 \text{ nm}$ drei Banden zwischen 400 nm und 480 nm , die ligandenzentrierten ^3LC -Zuständen mit MLCT-Beimischung zugeschrieben werden.

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung der untersten angeregten Zustände der Einzelmoleküle von Pt(dphpy)(CO) . Für diese findet man Emission nur aus den untersten angeregten Zuständen, welche ligandenzentrierte ^3LC -Zustände mit ausgeprägten MLCT-Beimischungen darstellen. In einer n-Oktan-Shpol'skii-Matrix ist es möglich, bei tiefen Temperaturen hochaufgelöste Emissions- sowie Anregungsspektren dieser Zustände mit Linienhalbwertsbreiten von $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Man findet dabei Emission aus zwei unterschiedlichen Einbaulagen, wobei die 0-0-Übergänge der verschiedenen Einbaulagen einen energetischen Abstand von 68 cm^{-1} aufweisen. Für die energetisch tiefste Einbaulage A, welche detailliert untersucht wurde, ergibt sich eine Nullfeldauf-

spaltung der drei Triplettsfolgeterme von $17,5 \text{ cm}^{-1}$. Dabei liegen die beiden untersten angeregten Zustände $|I\rangle$ und $|II\rangle$ energetisch so dicht, dass diese bei einer apparativen Auflösung des verwendeten experimentellen Aufbaus von ca. 2 cm^{-1} optisch nicht aufgelöst werden konnten. Aus diesen beiden Zuständen stammt bei Temperaturen $T < 5 \text{ K}$ auch die gesamte detektierte Emissionsintensität. Erst ab $T \geq 5 \text{ K}$ findet man auch aus dem Zustand $|III\rangle$ Emissionsintensität aufgrund thermischer Rückbesetzung. Die aufgenommenen Emissionsspektren zeigen neben den 0-0-Übergängen eine große Zahl an Schwingungssatelliten. Die Zuordnung dieser Satelliten zu den verschiedenen Zuständen kann mit Hilfe von zeitaufgelösten sowie temperaturabhängigen Spektren vorgenommen werden. Dabei zeigt sich, dass die Zustände $|II\rangle$ und $|III\rangle$ ein identisches Muster der Schwingungssatelliten aufweisen, wohingegen man für den Zustand $|I\rangle$ einige zusätzliche Emissionslinien findet. Für mehrere Schwingungssatelliten lassen sich zusätzliche Progressionsglieder finden, wodurch sie als Franck-Condon-Moden identifiziert werden konnten. Das Triplet-Anregungsspektrum, das sich ebenfalls durch einen großen Reichtum an Schwingungssatelliten auszeichnet, zeigt für viele Linien eine Doppelstruktur, die den unterschiedlichen elektronischen Ursprüngen zugeordnet werden kann. Darüber hinaus ist es möglich, eine Reihe von Linien im Anregungsspektrum mit den entsprechenden Schwingungssatelliten im Emissionsspektrum zu korrelieren. Neben dem Tripletanregungsspektrum kann auch das Spektrum des untersten angeregten Singulets detektiert werden. Dieses weist jedoch weit größere Halbwertsbreiten ($\text{FWHM} \geq 100 \text{ cm}^{-1}$) sowie nur eine geringe Anzahl von auflösbaren Schwingungssatelliten auf. Für den intensivsten Satellit mit einem energetischen Abstand vom 0-0-Übergang von 150 cm^{-1} , finden sich dabei zwei Progressionsglieder. Aus einer Lorentz-Anpassung des elektronischen 0-0-Übergangs ist es möglich, die Lebensdauer des Zustands mit $\tau = 40 \text{ fs}$ abzuschätzen. Die Emissionsmessungen unter Magnetfeld bestätigen den Tripletcharakter der untersten angeregten Zustände. Wird ein äußeres Magnetfeld von $B = 10 \text{ T}$ angelegt, so erhöht sich die Nullfeldaufspaltung von $17,5 \text{ cm}^{-1}$ auf $28,2 \text{ cm}^{-1}$, und die beiden untersten Zustände $|I_B\rangle$ und $|II_B\rangle$ spalten energetisch um $14,2 \text{ cm}^{-1}$ auf. Bei $T = 1,5 \text{ K}$ findet man dabei nur noch Emission aus dem untersten Zustand $|I_B\rangle$, da die höheren Zustände über eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation in den Zustand $|I_B\rangle$ entleert werden. Zudem findet man mit wachsender Magnetfeldstärke eine zunehmende Asymmetrie der Linien, welche auf die statistische Verteilung der Chromophore und damit den unterschiedlich starken Einfluss des äußeren Magnetfelds zurückgeht. Die Intensitätsänderungen mit steigendem

Magnetfeld weisen darauf hin, dass die Zustände $|I_B\rangle$ und $|II_B\rangle$ bei $B = 10$ T bereits vollständig miteinander mischen. Neben der energetischen Verschiebung findet man auch eine Verkürzung der Lebensdauern. Die Temperaturabhängigkeit des Emissionsabklingverhaltens wurde ebenfalls genauer untersucht. Dabei legen die Ergebnisse nahe, dass die Zustände bei tiefen Temperaturen über unterschiedliche Mechanismen entleert werden können. So findet man für den Zustand $|II\rangle$ ab etwa 2 K eine Temperaturabhängigkeit, die für einen Orbach-Prozess spricht, wohingegen sich das Verhalten des Zustandes $|I\rangle$ durch einen Ramanprozess beschreiben lässt. Die Gesamtheit der Ergebnisse erlaubt es schließlich, ein Energieniveauschema für den Komplex $\text{Pt(dphpy)}(\text{CO})$ aufzustellen.

Die Kristallstruktur, welche für die Interpretation der ebenfalls registrierten Einkristallspektren von großer Bedeutung ist, wird zu Beginn des Abschnitts über $\text{Pt(dphpy)}(\text{CO})$ behandelt. Aus ihr geht hervor, dass der Komplex in Ketten von parallel angeordneten Molekülen kristallisiert, welche kurze Pt-Pt-Abstände innerhalb der Kette aufweisen und im Vergleich dazu große Metall-Metall-Abstände zwischen den Ketten besitzen. Somit kann man den Festkörper als quasi-eindimensionalen Halbleiter betrachten. Aus dem Vergleich mit den ähnlich aufgebauten und sehr detailliert untersuchten Tetracyanoplatinaten ist es möglich, die Emissionsspektren des Einkristalls über Analogieschlüsse zu deuten und damit eine Reihe von Aussagen über die Festkörpereigenschaften der Verbindung zu treffen.

• $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Zielsetzung des zweiten Hauptteils der Arbeit liegt in der Untersuchung des Energietransfers in $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Dabei wird anfangs die Kristallstruktur der Verbindung vorgestellt. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen konnte die Raumgruppe als $P6_3/\text{mcm}$ bestimmt werden. Durch die Schichtstruktur der Verbindung resultieren starke elektronische Wechselwirkungen innerhalb der Dicyanoaurat(I)-Schichten, aber vergleichsweise geringe zwischen diesen. Dabei werden die Schichten durch die Tb^{3+} -Gegenionen und Kristallwasser voneinander abgeschirmt.

Um die Donatorzustände genauer zu charakterisieren, wurden sowohl zeitaufgelöste (bei $T = 1,2$ K) als auch temperaturabhängige ($1,2 \leq T \leq 210$ K) Emissionsmessungen an dem isostrukturellen $\text{Y}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vorgenommen. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Dicyanoaurat(I)-Schichten aus verschiedenen Verzerrungsbereichen bzw.

Clustern aufgebaut sind, welche sich hinsichtlich der energetischen Lagen der 0-0-Emissionsübergänge sowie der Lebensdauern unterscheiden. Die breiten Emissionsbanden sind aus einer Superposition der Emissionsspektren aller energetisch unterschiedlichen Cluster aufgebaut. Weiter lässt sich aus den Spektren sowie den Abklingkurven ableiten, dass zwischen den Clustern ein Energietransfer stattfindet, der von der Temperatur abhängt. Die Emission eines Clusters stammt bei $T = 1,2 \text{ K}$ aus dem untersten angeregten, lokalisierten Zustand, der eine radiative Rate von etwa $k_r = 167 \text{ s}^{-1}$ besitzt. Der Vergleich der Abklingkurven bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt, dass mit Erhöhung der Proben temperatur eine thermische Rückbesetzung des energetisch nächsthöheren Zustands eintritt, dessen Lebensdauer um über eine Größenordnung kleiner ist. Ein Vergleich der Emissionsspektren, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, zeigt, dass das Emissionsmaximum der Hauptbande mit steigender Temperatur eine Rotverschiebung erfährt, welche auf die Zunahme der Effizienz des Energietransfers zu den Clustern niedrigerer Energie zurückgeht. Dies ist insofern bemerkenswert, als man aufgrund der thermisch bedingten Aufweitung der Au-Au-Abstände innerhalb der Schichten eigentlich eine Blauverschiebung erwarten würde. Für die energetisch höherliegende zweite Emissionsbande dagegen findet man diese Blauverschiebung. Aus den zeitaufgelösten Spektren sowie den ebenfalls aufgenommenen Kurzzeitspektren ergibt sich, dass sich das Emissionsspektrum sowohl aus Phosphoreszenz wie auch aus Fluoreszenz zusammensetzt, wobei die energetisch höherliegende Bande einer Fluoreszenz zuzuordnen ist. Ferner ergibt die Untersuchung der Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, dass auch eine Art „energy upconversion“ stattfindet, da auch Emissionsintensität bei kürzeren Wellenlängen als der Anregungswellenlänge auftritt.

Für die Tb^{3+} -Akzeptoren können aus den temperaturabhängigen Messungen die Energieniveaus ermittelt werden. Da aus der Kristallstrukturbestimmung hervorgeht, dass die Tb^{3+} -Ionen D_{3h} -Gitterplätzen einnehmen, ist es zusätzlich möglich, für mehrere der Zustände eine gruppentheoretische Zuordnung vorzunehmen.

Um Hinweise auf die Reichweite des Energietransfers von den Dicyanoaurat(I)-Donatoren zu den Tb^{3+} -Akzeptoren zu erhalten, wurden $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ -Mischkristalle ($0 \leq x \leq 1$) untersucht. Die Intensitätsänderungen der Dicyanoaurat(I)-Emission mit zunehmenden Tb^{3+} -Dotierungsgrad weisen auf einen kurzreichweitigen Austauschmechanismus hin. Die Änderungen im Emissionsmuster können mit Hilfe des

Clustermodells erklärt werden. Auch für die Mischkristalle kann eine Art „energy upconversion“ belegt werden.

Für die reine $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Verbindung wurde die Abhängigkeit des Energietransfers von Temperatur, äußerem Magnetfeld und Druck untersucht. Wird die Temperatur schrittweise von 1,2 K auf RT erhöht, so ergibt sich aufgrund der Zunahme der nicht-radiativen Raten eine starke Abnahme der gesamten Emissionsintensität. Das Verhältnis von Donator- zu Akzeptoremission wird dabei durch verschiedene Faktoren beeinflusst. So findet man bis etwa 50 K eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses $\text{Int}_D/\text{Int}_A$, die auf die thermische Rückbesetzung des nächsthöherliegenden Zustands zurückgeht. Dieser besitzt eine größere radiative Rate und kann daher mit dem Energietransfer konkurrieren. Im Bereich von 50 K bis etwa 180 K dagegen nimmt das Verhältnis aufgrund der Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsraten des höherliegenden Zustandes wieder ab. Von 180 K bis RT ergibt sich eine neuerliche, starke Zunahme des Intensitätsverhältnisses $\text{Int}_D/\text{Int}_A$, da das spektrale Überlappungsintegral und damit die Effizienz des Energietransfers aufgrund der thermisch bedingten Blauverschiebung der Donatoremission abnimmt. Die Verringerung dieser Effizienz kann auch durch den Vergleich der Anregungsspektren bei 77 K mit denen bei RT bestätigt werden. Weiterhin wurde die Möglichkeit einer Steuerung des Energietransfers über ein äußeres angelegtes Magnetfeld bei $T = 1,5 \text{ K}$ gezeigt. Dabei resultiert aus der Kopplung des untersten Zustandes mit energetisch höherliegenden eine drastische Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit in den elektronischen Grundzustand. Damit verbunden ist die Abnahme der Emissionslebensdauer des gestörten Zustandes, wodurch die Effizienz des Energietransfers abnimmt. Ferner führt eine Änderung des hydrostatischen Druckes bei RT zu einer starken Rotverschiebung der Dicyanoaurat(I)-Emission, wohingegen die Tb^{3+} -Linien nur um wenige cm^{-1} verschoben werden. Zusätzlich findet man eine starke Abnahme der Gesamtintensität mit steigendem Druck, was mit der Zunahme der nicht-radiativen Desaktivierungsrate erklärt werden kann. Die energetische Verschiebung des Emissionsmaximums um ca. $\Delta\nu/\Delta p = -210 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ für den Bereich bis etwa 14,5 kbar ist ähnlich der anderer Dicyanoaurat(I)-Verbindungen. Da im untersuchten Bereich bis $p = 39 \text{ kbar}$ noch Überlappung der Donatoremission mit den Tb^{3+} -Akzeptorübergängen bestehen bleibt, konnte der Energietransfer nicht vollständig gelöscht werden.

6. Anhang

6.1. Apparatives

6.1.1. Messapparaturen

Zeitintegrierte Emissions- und Anregungsspektren mittels „Single-Photon-Counting“

Der Großteil der Spektren in dieser Arbeit wurde nach dem gleichen Messprinzip, nämlich der Messung von Emissionslicht, aufgenommen. Die dafür zur Verfügung stehende Messeinrichtung ist in Abb. 6-1 schematisch dargestellt.

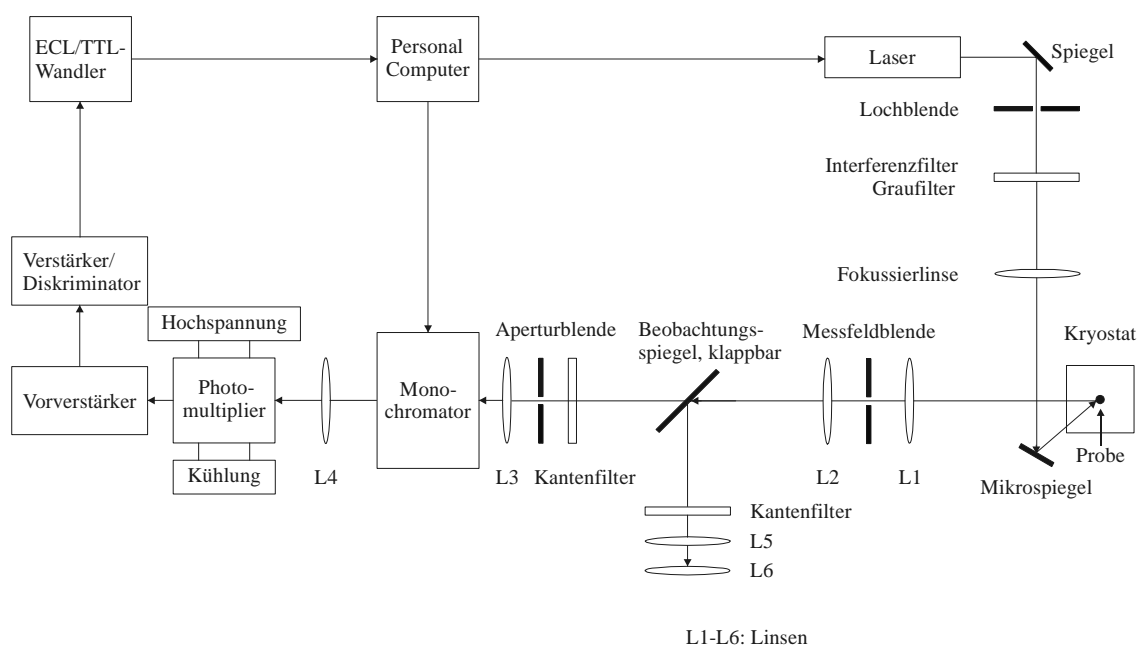


Abb. 6-1 Schematischer Aufbau der verwendeten Spektralphotometer.

Der Anregungslichtstrahl wird mit Hilfe von Spiegeln und Linsen auf die Probe geführt und fokussiert. Je nach Experiment bzw. nach verwendeter Lichtquelle werden zusätzliche Filter (Kantenfilter/Interferenzfilter oder Graufilter) in den Strahlengang eingebracht. Über eine verkettete Optik [153,154] wird das Emissionslicht auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet, wobei die spektrale Auflösung durch die Lineardispersion

des Monochromators und die Weite des Eintritts- bzw. Austrittsspalts bestimmt wird. Eine weitere Linse führt das austretende Licht auf einen gekühlten Photomultiplier. Die Photomultipliersignale werden mittels Vorverstärker (Stanford Research Systems, Modell SR 445) in den Verstärker/Diskriminator (Fa. Fast Comtech, Modell 7011) geleitet. Von diesem wird nur dann ein Signal weitergegeben, wenn das Photomultipliersignal eine vorgegebene Flankensteilheit (Spannungsanstieg/Zeit) überschreitet. Damit ist es möglich, Einzelphotonen zu zählen. Andererseits besitzt der Diskriminator eine „Totzeit“ von etwa 20 ns, d.h. Signale, die innerhalb dieser Zeit aufeinanderfolgen werden nur als ein Signal gezählt. Deshalb ist es mit dieser Methode im Allgemeinen nicht möglich, Fluoreszenzintensitäten für quantitative Auswertungen zu messen. In einem nachgeschalteten ECL/TTL-Converter (ECL: Emitted Coupled Logic, Pulsdauer 20 ns, Pegel $-1,5 \text{ V} \leq U \leq -0,5 \text{ V}$) werden die Signale in TTL-Pulse (TTL: Transistor Transistor Logic, Pulsdauer 100 ns, Pegel $0 \text{ V} \leq U \leq +5 \text{ V}$) umgewandelt und anschließend durch eine PITI Messkarte (Rechenzentrum der Universität Regensburg) registriert. Die PITI Karte erfasst die Summe der Pulse pro festgelegtem Zeitintervall. Die Messdaten werden dann von einem PC gespeichert bzw. mit entsprechenden Messprogrammen weiterverarbeitet.

Die Aufnahme von Emissions- und Anregungsspektren unterscheidet sich folgendermaßen: Die Emissionsspektren werden bei konstanter Anregungswellenlänge gemessen, wobei das Emissionslicht der Probe im Monochromator spektral zerlegt und durch computergesteuerte, schrittweise Drehung des Monochromatorgitters durchgestimmt wird. Im Gegensatz dazu wird zur Aufnahme von Anregungsspektren die Wellenlänge des detektierten Emissionslichtes konstant gehalten und dafür die Anregungswellenlänge, wiederum schrittweise, computergesteuert verändert.

Alle in dieser Arbeit gemessenen Emissionsspektren wurden mit Hilfe des Spektrums einer Wolfram-Eichlampe (Osram, Typ: WI 14 No. 2105) bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit der Photomultiplierempfindlichkeit und der Reflektivität des Gitters und der optischen Komponenten korrigiert [149]. Die Kalibrierung der Monochromatorskala für den jeweils verwendeten Spektralbereich erfolgte mit verschiedenen Edelgas-Eichlampen (Pen Ray Niederdruckentladungslampen, UVP, $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Eine Intensitätskorrektur der Anregungsspektren wurde nicht vorgenommen.

Zeitintegrierte Emissionsspektren mittels „Gated Integrator and Boxcar Averager“

Die Messmethode mittels „Gated Integrator and Boxcar Averager“ kommt zum Einsatz bei der Messung von Fluoreszenzspektren. Im Unterschied zur „Single-Photon-Counting“-Methode werden nicht Einzelpulse gezählt, sondern die Signalhöhe detektiert, welche proportional zur Anzahl der Photonen ist. Der Aufbau unterscheidet sich vom oben beschriebenen wie folgt: Das Signal des Photomultipliers wird nach dem Vorverstärker in einen Gated Integrator and Boxcar Averager (Stanford Research Systems, Modell SR 250) geleitet. An diesem kann das Messintervall (2 ns bis 15 μ s), die Verzögerung des Messintervalls gegen den Laserpuls (1 ns bis 100 ms, externe Triggerung über Photodiode, 0,5 Hz bis 20 kHz) und der Signalebereich (0 V bis 1 V) eingestellt werden. Das Messsignal wird dann über ein vorgegebenes Zeitfenster integriert und anschließend gegen den Wert aus Messzeit \cdot Signalebereich normalisiert. Zusätzlich kann über mehrere Messungen (1 bis 10000) gemittelt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen. Die Intensitäten von Messungen mit unterschiedlicher Messmethode sind nicht vergleichbar. Wegen der Integrationsmethode bzw. dem dabei verwendeten, schnellen Kondensator ist es auch nicht möglich, mit dieser Methode Phosphoreszenzen zu messen. Das normierte Signal wird über einen Analog/Digital-Wandler (Stanford Research Systems, Modell SR 245) an einen PC weitergegeben und dort mit einer Messsoftware (Stanford Research Systems, Testversion des Programms SR 272) gespeichert und verarbeitet. Der Start des Monochromators und der Messsoftware erfolgte manuell, weshalb die Genauigkeit der Wellenlängen bei ca. 10 nm liegt. Eine Intensitätskorrektur der Spektren erfolgte nicht.

Zeitaufgelöste Emissionsspektren

Für die Aufnahme von zeitaufgelösten Emissionsspektren wird der Verstärker/Diskriminator durch einen Zweikanal-Photonenzähler (Dual Channel Gated Photon Counter der Fa. Stanford Research Systems, Modell SR400) ersetzt, der über eine serielle Schnittstelle mit einem Computer gekoppelt ist. Das Gerät besitzt zwei unabhängig einstellbare Kanäle für die Erfassung der Photomultipliersignale, so dass pro Messung jeweils zwei Spektren aufgenommen werden können. Dabei sind die Verzögerungszeit (5 ns bis 999,2 ns) gegen den Anregungspuls und die Länge des Messzeitfensters (5 ns bis

999,2 ns) für beide Kanäle getrennt einstellbar. Zur Synchronisation der Laserpulse mit dem Beginn des Einzählvorgangs wird ein Teil des Laserlichts auf eine Photodiode gelenkt, die einen Triggerimpuls an den Photonenzähler weiterleitet.

Emissionsabklingkurven

Die Emissionsabklingkurven werden nach dem Echtzeitverfahren aufgenommen. Die Synchronisation von Laserpuls und Messbeginn bzw. die modifizierte Datenverarbeitung erfordern allerdings einen etwas veränderten Messaufbau, der in Abb. 6-2 schematisch dargestellt ist.

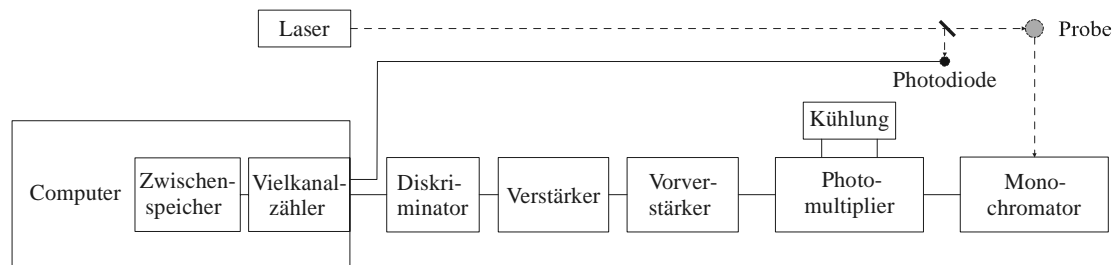


Abb. 6-2 Schematischer Aufbau zur Messung von Emissionsabklingkurven. Der Strahlengang vom Laser zum Monochromator entspricht Abb. 6-1

Ein Teil des Laserlichts wird über einen Strahlteiler ausgekoppelt und auf eine schnelle Photodiode gelenkt. Diese gibt einen Triggerimpuls zum Start des Einzählvorgangs an den Vielkanalzähler (Computersteckkarte, Fa. Fast Comtech, Modell 7886). Mit jedem Laserpuls wird der Zähler neu gestartet. Innerhalb des Zählzyklus werden die Signale vom Photomultiplier in den Vorverstärker, weiter in den Verstärker und über den „Constant-Fraction-Discriminator“ (Fa. Fast Comtech, Modell 7011) an den Vielkanalzähler geleitet. Am Vielkanalzähler kann sowohl die Messzeit pro Kanal (in Schritten von $525 \text{ ps} \cdot 2^n$, $n = 0$ bis 14) als auch die Anzahl der Kanäle (bis zu 8192) voreingestellt werden. Nach jedem Zählzyklus werden die Daten an einen Zwischenspeicher weitergegeben und dort über die gesamte Messzeit für jeden Kanal aufsummiert.

6.1.2. Anregungslichtquellen

Zur Anregung der untersuchten Proben kamen in dieser Arbeit folgende Laser zum Einsatz:

- cw-Argon-Ionenlaser der Fa. Coherent, Innova 90
Verwendete Wellenlängen: 363,8 nm, 457,9 nm, 476,5 nm, 488,0 nm, 514,5 nm
- Stickstofflaser der Fa. Lasertechnik Berlin MSG 200:
Wellenlänge: 337,1 nm, Pulsdauer 500 ps, Repetitionsraten von 0 – 120 Hz, interne bzw. externe Triggerung
- Stickstofflaser der Fa. Laser Science Inc., VSL-337
Wellenlänge: 337,1 nm, Pulsdauer 4 ns, Repetitionsraten von 0 - 20 Hz, interne Triggerung
- Nd:YAG-Laser der Fa. Spectron Laser Systems SL 803:
Verwendung als Pumplaser, verwendete Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer 12 ns, Repetitionsrate 20 Hz, interne Triggerung
- Durchstimmbarer Farbstofflaser der Fa. Lambda Physik, FL 2000, modifiziert von Radiant Dyes
Bandbreite der Laserlinie: ca. $0,15 \text{ cm}^{-1}$
- Nd:YAG-Laser der Fa. Quantel, Brilliant LPY 150-20
Verwendung als Pumplaser, verwendete Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer 4 ns, Repetitionsrate 20 Hz, interne Triggerung
- Durchstimmbarer Farbstofflaser der Fa. Lambda Physik, ScanMate 2C-150
Bandbreite der Laserlinie: $0,095 \text{ cm}^{-1}$

Verwendete Laserfarbstoffe (Radiant Dyes):

- Coumarin 120: 460 nm – 430 nm
- Coumarin 102 : 495 nm – 465 nm
- Coumarin 307 : 530 nm – 490 nm
- Coumarin 153: 560 nm – 520 nm

Lösungsmittel jeweils Methanol, genaue Bezeichnung und weitere Daten sind [150] zu entnehmen.

6.1.3. Kryostaten

Für die Messungen kamen drei unterschiedliche Kryostaten zum Einsatz.

- **Badkryostat:** Für Messungen im Temperaturbereich zwischen 1,2 K und 4,2 K wurde ein an der Universität Regensburg angefertigter Glaskryostat benutzt. Bei diesem Kryostaten ist der Heliumvorratstank mit dem Probenraum identisch, d.h. die Probe ist während des gesamten Messvorgangs in flüssigem Helium. Temperaturen unter 4,2 K werden durch Abpumpen des Heliums mit einer Vakuumpumpenanordnung (Drehschieberpumpe Fa. Leybold-Heraeus, Typ S110F, Saugleistung 110 m³/h, vorgeschaltete Wälzkobelpumpe Fa. Leybold-Heraeus, Typ WSU 501, Saugleistung 505 m³/h) erreicht. Die Temperaturbestimmung erfolgt über den Dampfdruck des Heliums, welcher durch ein geeichtes Absolutdruck-Manometer (Wallace & Tiernan Serie 1500) bestimmt wird. Die Regelung der Temperatur erfolgt durch eine Veränderung der Saugleistung, wobei im oben genannten Temperaturbereich Schwankungen von $\Delta T \leq 0,05$ K auftreten.
- **Kombikryostat:** Für temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen stand ein Kombikryostat (Fa. Oxford Instruments, MD 10-S) zur Verfügung. Dieser Kryostat ermöglicht sowohl eine Variation der Temperatur ($1,5 \leq T \leq 300$ K) als auch

der magnetischen Flussdichte ($0 \leq B \leq 12 \text{ T}$). Hierbei sind Heliumvorrats- und Probenraum getrennt. Die Temperaturregelung im Probenraum erfolgt im Zusammenspiel von Heliumzufluss (gesteuert über ein Nadelventil), Absaugen des Heliums (für Temperaturen $T \leq 4,2 \text{ K}$) mittels Vakuumpumpe (Fa. Leybold-Heraeus, Typ S110F, Saugleistung $110 \text{ m}^3/\text{h}$) und gleichzeitigem Gegenheizen (bei Temperaturen $T \geq 4,2 \text{ K}$) mittels stromdurchflossener Widerstände (angebracht am Wärmetauscher bzw. am Probenstab). Die Heizspannung wird dabei über einen „Intelligent Temperature Controller“ (Fa. Oxford Instruments, Typ ITC4) geregelt, wobei die Temperaturschwankungen bei $T \leq 0,1 \text{ K}$ liegen. Die Magnetfelder werden durch eine im Heliumreservoir befindliche Supraleitungsschule erzeugt und über ein Steuergerät (Fa. Oxford Instruments, Typ PS120-10) geregelt.

- Kombikryostat:** Temperatur- und druckabhängige Messungen wurden an einem Kombikryostat (Fa. Cryovac, Typ Konti Kryostat IT) durchgeführt. Der Kryostat kann im Temperaturbereich von $2,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$ eingesetzt werden wobei die Temperaturregelung dem bereits beschriebenen Verfahren folgt (Absaugen von Helium mit Vakuumpumpe Fa. Leybold-Heraeus, Typ AM 100 LT4, Saugleistung $84 \text{ m}^3/\text{h}$; Regelung der Heizspannung mittels Temperaturregelgerät Fa. Cryovac, Typ TIC 304-MA). Heliumvorrats- und Probenraum sind wiederum voneinander getrennt. Eine vom MPI Stuttgart und der Fa. Garching Instruments angefertigte Diamanthochdruckzelle, die in Abb. 6-3 dargestellt ist, erlaubt Messungen unter hydrostatischen Drücken bis zu 100 kbar . Die Druckzelle integriert zwei mechanisch durch Schrauben spannbare Zangen, die ihren Druck über zwei Diamantstempel auf die Probe übertragen. Die Variation des Probendrucks erfolgt über ein

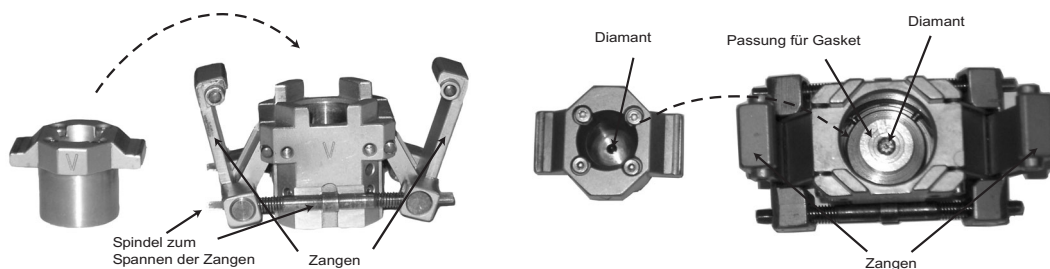


Abb. 6-3: Diamanthochdruckzelle ohne Gasket in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts)

außerhalb des Kryostaten befindliches Schneckenradgetriebe, das seine Kraft über zwei Stangen auf die Zangen der Druckzelle überträgt. Die Druckanwendung in der Druckzelle basiert auf der sogenannten „opposite anvil“ Technik. Zwischen zwei konischen Diamantstempeln wird eine Metallscheibe, ein sogenanntes Gasket (Inconell 718, Dicke 120 μm , Bohrung: 400 μm , siehe Abb. 6-4) eingebracht, welche die zu untersuchende Substanz, einen Rubinsplitter zur Druckbestimmung und das Druckmedium (Paraffin) aufnimmt. Da das Gasket durch die

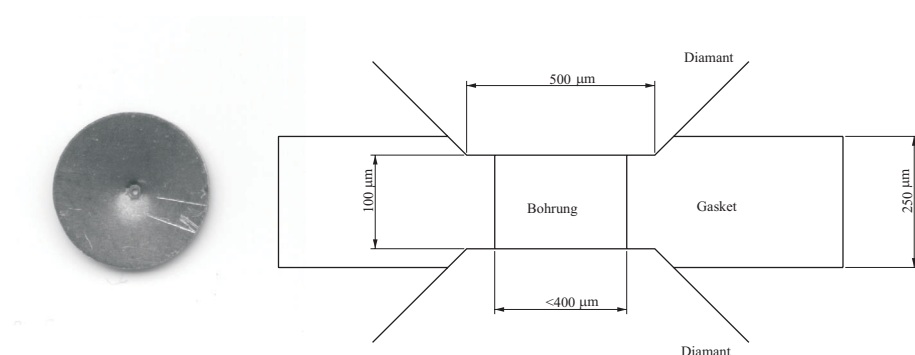


Abb. 6-4: Gasket mit Bohrung (links) und schematische Darstellung des Querschnitts (rechts)

Druckanwendung im Bereich der Diamantstempel irreversibel verformt wird, kann der Druck innerhalb einer Messserie nur erhöht werden. Um hydrostatische Bedingungen zu gewährleisten, wird die Proben temperatur vor jeder Druckerhöhung soweit erhöht, dass das Druckmedium flüssig vorliegt.

Zur optischen Justage der Probe im Strahlengang kann der gesamte Kryostat über mehrere Schrittmotoren mit Hilfe eines Steuerknüppels sowohl durch Translation in beliebige Richtung als auch durch Drehung positioniert werden.

Die Bestimmung des Drucks im Probenraum erfolgt durch die Lumineszenzmessung eines Rubinsplitters, da die energetische Lage der R_1 - und R_2 -Linie eine lineare, druckinduzierte Rotverschiebung von $(-0,76 \pm 0,02) \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ aufweist [151,152]. Zur genauen Bestimmung wird jedes Spektrum mit Hilfe einer Argon-Eichlampe korrigiert.

6.1.4. Monochromatoren

An den Messplätzen kamen folgende Monochromatoren zum Einsatz:

- Am Glaskryostat ein Czerny-Turner-Doppelmonochromator der Fa. Spex, Typ 1401, Lineardispersion $4,25 \text{ \AA}$ pro mm Spaltbreite, maximale Auflösung bis zu $0,2 \text{ cm}^{-1}$
- Am Kombikryostat MD 10-S ein Czerny-Turner-Doppelmonochromator der Fa. Spex, Typ 1404, Lineardispersion 5 \AA pro mm Spaltbreite, maximale Auflösung bis zu $0,005 \text{ nm}$
- Am Kombikryostat Konti Kryostat IT ein Czerny-Turner-Einfachmonochromator der Fa. Spex, Typ 1700-III, Lineardispersion 10 \AA pro mm Spaltbreite, mit einer Auflösung bis zu $0,01 \text{ nm}$

6.1.5. Photomultiplier

An allen Messeinrichtungen wurden zehnstufige Photomultiplier der Fa. RCA, Typ C7164 R benutzt. Diese sind mit einer S 20 Extended Red Multi-Alkali-Photokathode ausgestattet, welche ihnen eine relativ hohe Empfindlichkeit bis weit in den roten Spektralbereich verleiht. Zur Verminderung der Dunkelzählrate wurden die Photomultiplier mit Joule-Thomson-Kühlsystemen (Fa. Könnecke Berlin, Messtechnik) auf -50°C bzw. mit einem „Lauda-Bad“ auf -30°C (Druckmessplatz) gekühlt. Damit reduziert sich die Dunkelzählrate auf ca. 15 Pulse/s bzw. 100 Pulse/s (Druckmessplatz).

6.1.6. Fluoreszenzspektrometer

Für Fluoreszenzanregungs- bzw. Fluoreszenzemissionsmessungen stand ein Fluoreszenzspektrometer der Fa. Jobin Yvon Horiba, Typ Fluorolog -3 Model FL3-22 zur Verfügung. Das modular aufgebaut System ist in Abb. 6-5 schematisch dargestellt und setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Anregungslichtquelle: 450 W Xenon Lampe der Fa. Ushio, Typ UXL-450S-O, Anregungsbereich von 240-600 nm
- Doppelmonochromator im Anregungs- bzw. Emissionsstrahlengang: Czerny-Turner-Doppelmonochromator mit einer Auflösung von bis zu 0,2 nm

Detektor: Photodiode R928P, Detektionsbereich: 240 – 850 nm, Dunkelzählrate 300 Pulse/s

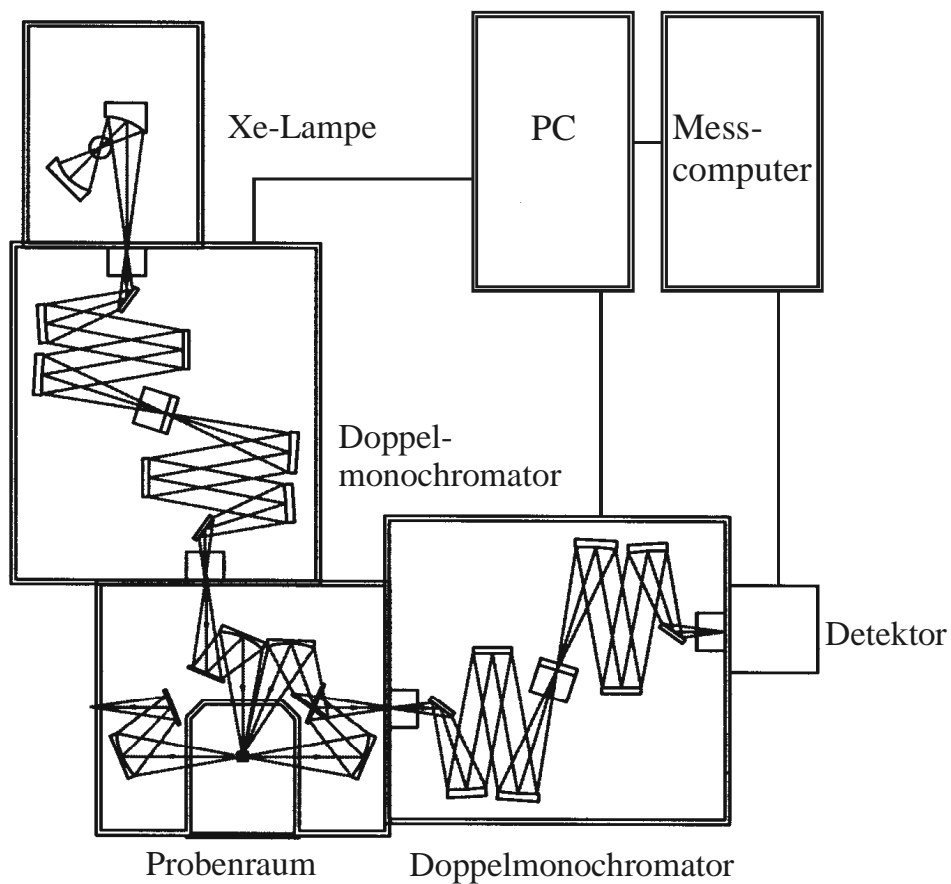


Abb. 6-5 Schematischer Aufbau des verwendeten Fluoreszenzspektrometers der Fa. Jobin Yvon Horiba, Typ Fluorolog -3 Model FL3-22 zur

6.2. Kristallstrukturdaten von Pt(dphpy)(CO)

6.2.1. Raumtemperaturdaten

Tab. 6-1: Kristall-, Mess- und Verfeinerungsdaten für Pt(dphpy)(CO)

Kristalldaten	
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₁ N O Pt
Molmasse:	452.36 g x mol ⁻¹
Kristallabmessungen:	0.62 x 0.22 x 0.16 mm
Kristallhabitus:	hexagonale Stäbchen
Kristallfarbe:	durchscheinend orange
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zellparameter:	a = 7.4110(4) Å α = 90° b = 19.1080(11) Å β = 90° c = 19.2590(13) Å γ = 90°
Zellvolumen:	2727.3(3) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	8
Röntgenographische Dichte:	2.203 g/cm ³
Absorptionskoeffizient:	10.286 mm ⁻¹
F(000):	1696

Datenaufnahme	
Messgerät:	STOE-IPDS Diffraktometer
Messmethode:	Rotation
Temperatur:	297(1) K
Messstahlung:	MoK _α , λ = 0.71073 Å
Monochromator:	Graphit
Thetabereich der Datenaufnahme:	2.11° bis 25.82°
hkl-Wertebereich:	h = -9 → 9 k = -23 → 23 l = -23 → 23
Gemessene Reflexe:	38352
Symmetrieunabhängige Reflexe:	5217
R _{int} :	0.0387
Beobachtete Reflexe mit I ₀ > 2σ(I ₀):	4082
Numerische Absorptionskorrektur nach	T _{min} = 0.0822 T _{max} = 0.2830

Verfeinerung	
Verfeinerung gegen F ² unter Verwendung aller Reflexe (SHELXL)	
Verfeinerung der H-Atome:	constr

Daten / Einschränkungen / Parameter:	5217 / 0 / 379
Qualität des Fits von F^2 :	0.918
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]:	$R1 = 0.0178$, $wR2 = 0.0424$
R-Werte (alle Daten):	$R1 = 0.0265$, $wR2 = 0.0449$
Flack-Parameter der absoluten Struktur:	0.00(1)
Restelektronendichte: max: 0.735 und min:	max: 0.735 e. Å ⁻³ min: -0.429 e. Å ⁻³

Tab. 6-2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalenter isotroper
Temperaturfaktor (Å² $\times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)
U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	6234(1)	-74(1)	4167(1)	40(1)
O(1)	7150(8)	741(3)	5440(2)	91(2)
N(1)	5638(6)	-625(2)	3302(2)	37(1)
C(1)	5420(7)	-1007(2)	4611(3)	46(2)
C(2)	5265(8)	-1213(3)	5309(3)	55(2)
C(3)	4585(8)	-1869(3)	5492(3)	66(2)
C(4)	3972(9)	-2336(3)	4993(3)	69(2)
C(5)	4110(8)	-2144(3)	4305(3)	62(2)
C(6)	4799(6)	-1498(2)	4112(3)	45(1)
C(7)	4951(7)	-1284(3)	3386(3)	41(1)
C(8)	4493(8)	-1651(3)	2790(3)	47(2)
C(9)	4747(7)	-1346(3)	2138(3)	51(2)
C(10)	5442(7)	-685(3)	2081(3)	47(2)
C(11)	5906(7)	-316(3)	2681(3)	40(2)
C(12)	6651(8)	396(3)	2739(3)	41(2)
C(13)	7098(7)	798(3)	2157(3)	52(2)
C(14)	7762(8)	1462(3)	2234(4)	60(2)
C(15)	8003(9)	1739(3)	2899(4)	61(2)
C(16)	7579(8)	1334(3)	3491(4)	51(2)
C(17)	6886(8)	659(3)	3414(3)	40(2)
C(18)	6774(9)	424(3)	4957(3)	59(2)
Pt(2)	1343(1)	69(1)	4147(1)	41(1)
O(2)	532(8)	-751(3)	5422(2)	89(2)
N(2)	1889(6)	638(2)	3289(2)	39(1)
C(19)	652(8)	-648(3)	3394(3)	42(2)
C(20)	-62(8)	-1334(3)	3456(4)	53(2)
C(21)	-540(8)	-1716(3)	2877(4)	58(2)
C(22)	-364(8)	-1436(3)	2213(4)	62(3)
C(23)	320(8)	-774(3)	2134(3)	54(2)
C(24)	841(8)	-386(3)	2716(3)	43(2)
C(25)	1609(7)	327(3)	2663(3)	41(2)
C(26)	2089(8)	694(3)	2064(3)	51(2)
C(27)	2788(8)	1357(3)	2124(3)	54(2)

C(28)	3050(8)	1667(3)	2779(3)	52(2)
C(29)	2593(7)	1285(3)	3375(4)	43(2)
C(30)	2763(6)	1496(2)	4090(3)	43(1)
C(31)	3482(7)	2143(3)	4293(3)	61(2)
C(32)	3657(9)	2318(4)	4980(4)	72(3)
C(33)	3108(9)	1840(3)	5481(3)	69(2)
C(34)	2402(8)	1191(3)	5294(3)	58(2)
C(35)	2211(7)	996(2)	4595(3)	47(2)
C(36)	877(9)	-437(3)	4938(3)	59(2)

Tab. 6-3: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Pt(dphpy)(CO)

Pt(1)-N(1)	2.019(4)	C(5)-H(5A)	0.9291
Pt(1)-C(1)	2.067(4)	C(8)-H(8A)	0.9298
Pt(1)-C(17)	2.073(6)	C(9)-H(9A)	0.9291
Pt(1)-C(18)	1.839(6)	C(10)-H(10A)	0.9310
Pt(2)-C(35)	2.072(4)	C(13)-H(13A)	0.9290
Pt(2)-N(2)	2.020(4)	C(14)-H(14A)	0.9303
Pt(2)-C(19)	2.060(6)	C(15)-H(15A)	0.9293
Pt(2)-C(36)	1.837(6)	C(16)-H(16A)	0.9301
O(1)-C(18)	1.144(7)	C(19)-C(20)	1.419(8)
O(2)-C(36)	1.138(7)	C(19)-C(24)	1.405(8)
N(1)-C(7)	1.368(7)	C(20)-C(21)	1.379(10)
N(1)-C(11)	1.348(7)	C(21)-C(22)	1.392(11)
N(2)-C(25)	1.360(7)	C(22)-C(23)	1.371(8)
N(2)-C(29)	1.352(7)	C(23)-C(24)	1.398(8)
C(1)-C(2)	1.405(8)	C(24)-C(25)	1.480(8)
C(1)-C(6)	1.420(7)	C(25)-C(26)	1.396(8)
C(2)-C(3)	1.396(8)	C(26)-C(27)	1.374(8)
C(3)-C(4)	1.388(8)	C(27)-C(28)	1.407(8)
C(4)-C(5)	1.379(8)	C(28)-C(29)	1.402(9)
C(5)-C(6)	1.387(7)	C(29)-C(30)	1.440(9)
C(6)-C(7)	1.461(8)	C(30)-C(31)	1.402(7)
C(7)-C(8)	1.387(8)	C(30)-C(35)	1.423(7)
C(8)-C(9)	1.397(8)	C(31)-C(32)	1.371(10)
C(9)-C(10)	1.368(8)	C(32)-C(33)	1.390(10)
C(10)-C(11)	1.397(8)	C(33)-C(34)	1.393(8)
C(11)-C(12)	1.472(8)	C(34)-C(35)	1.404(8)
C(12)-C(13)	1.399(8)	C(20)-H(20A)	0.9303
C(12)-C(17)	1.405(8)	C(21)-H(21A)	0.9306
C(13)-C(14)	1.369(8)	C(22)-H(22A)	0.9298
C(14)-C(15)	1.397(11)	C(23)-H(23A)	0.9304
C(15)-C(16)	1.413(10)	C(26)-H(26A)	0.9317
C(16)-C(17)	1.396(8)	C(27)-H(27A)	0.9305
C(2)-H(2A)	0.9301	C(28)-H(28A)	0.9300
C(3)-H(3A)	0.9307	C(31)-H(31A)	0.9304
C(4)-H(4A)	0.9300	C(32)-H(32A)	0.9303

C(33)-H(33A)	0.9291	C(34)-H(34A)	0.9302
N(1)-Pt(1)-C(1)	80.11(19)	Pt(1)-C(17)-C(16)	129.5(5)
N(1)-Pt(1)-C(17)	80.00(19)	C(12)-C(17)-C(16)	118.3(6)
N(1)-Pt(1)-C(18)	179.75(19)	Pt(1)-C(18)-O(1)	178.2(6)
C(1)-Pt(1)-C(17)	160.1(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	119.26
C(1)-Pt(1)-C(18)	99.6(2)	C(3)-C(2)-H(2A)	119.24
C(17)-Pt(1)-C(18)	100.3(2)	C(4)-C(3)-H(3A)	119.20
C(35)-Pt(2)-C(36)	99.4(2)	C(2)-C(3)-H(3A)	119.43
N(2)-Pt(2)-C(36)	178.8(2)	C(3)-C(4)-H(4A)	121.10
N(2)-Pt(2)-C(19)	80.3(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	120.85
N(2)-Pt(2)-C(35)	79.53(19)	C(4)-C(5)-H(5A)	119.30
C(19)-Pt(2)-C(35)	159.8(2)	C(6)-C(5)-H(5A)	119.25
C(19)-Pt(2)-C(36)	100.8(2)	C(9)-C(8)-H(8A)	120.07
Pt(1)-N(1)-C(11)	118.1(3)	C(7)-C(8)-H(8A)	119.94
Pt(1)-N(1)-C(7)	117.6(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	119.73
C(7)-N(1)-C(11)	124.2(4)	C(10)-C(9)-H(9A)	119.75
Pt(2)-N(2)-C(25)	117.4(3)	C(9)-C(10)-H(10A)	120.35
C(25)-N(2)-C(29)	124.5(5)	C(11)-C(10)-H(10A)	120.16
Pt(2)-N(2)-C(29)	118.0(4)	C(14)-C(13)-H(13A)	119.78
Pt(1)-C(1)-C(6)	112.6(4)	C(12)-C(13)-H(13A)	119.73
C(2)-C(1)-C(6)	115.8(4)	C(15)-C(14)-H(14A)	120.12
Pt(1)-C(1)-C(2)	131.4(4)	C(13)-C(14)-H(14A)	120.13
C(1)-C(2)-C(3)	121.5(5)	C(14)-C(15)-H(15A)	119.97
C(2)-C(3)-C(4)	121.4(5)	C(16)-C(15)-H(15A)	119.79
C(3)-C(4)-C(5)	118.0(5)	C(17)-C(16)-H(16A)	119.86
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(5)	C(15)-C(16)-H(16A)	120.01
C(1)-C(6)-C(7)	116.0(4)	Pt(2)-C(19)-C(20)	130.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)	122.3(5)	Pt(2)-C(19)-C(24)	113.1(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.8(5)	C(20)-C(19)-C(24)	116.4(6)
N(1)-C(7)-C(8)	117.3(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121.1(6)
C(6)-C(7)-C(8)	129.2(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121.0(6)
N(1)-C(7)-C(6)	113.5(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.4(6)
C(7)-C(8)-C(9)	120.0(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(6)
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(5)	C(19)-C(24)-C(23)	121.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	119.5(5)	C(19)-C(24)-C(25)	115.5(5)
N(1)-C(11)-C(12)	113.1(5)	C(23)-C(24)-C(25)	122.6(5)
N(1)-C(11)-C(10)	118.5(5)	N(2)-C(25)-C(24)	113.6(5)
C(10)-C(11)-C(12)	128.4(5)	N(2)-C(25)-C(26)	118.3(5)
C(11)-C(12)-C(17)	116.6(5)	C(24)-C(25)-C(26)	128.1(5)
C(11)-C(12)-C(13)	122.4(5)	C(25)-C(26)-C(27)	119.3(5)
C(13)-C(12)-C(17)	121.1(5)	C(26)-C(27)-C(28)	121.0(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(6)	C(27)-C(28)-C(29)	118.8(5)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(6)	N(2)-C(29)-C(28)	118.0(6)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(6)	N(2)-C(29)-C(30)	114.0(5)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(6)	C(28)-C(29)-C(30)	128.0(5)
Pt(1)-C(17)-C(12)	112.1(4)	C(29)-C(30)-C(31)	123.1(5)

C(29)-C(30)-C(35)	116.1(4)	C(22)-C(23)-H(23A)	119.90
C(31)-C(30)-C(35)	120.7(5)	C(24)-C(23)-H(23A)	119.95
C(30)-C(31)-C(32)	121.3(6)	C(25)-C(26)-H(26A)	120.33
C(31)-C(32)-C(33)	118.8(6)	C(27)-C(26)-H(26A)	120.34
C(32)-C(33)-C(34)	121.0(6)	C(26)-C(27)-H(27A)	119.44
C(33)-C(34)-C(35)	121.5(5)	C(28)-C(27)-H(27A)	119.51
Pt(2)-C(35)-C(30)	112.3(4)	C(27)-C(28)-H(28A)	120.51
Pt(2)-C(35)-C(34)	131.1(4)	C(29)-C(28)-H(28A)	120.71
C(30)-C(35)-C(34)	116.6(4)	C(30)-C(31)-H(31A)	119.41
Pt(2)-C(36)-O(2)	177.8(6)	C(32)-C(31)-H(31A)	119.24
C(19)-C(20)-H(20A)	119.36	C(31)-C(32)-H(32A)	120.65
C(21)-C(20)-H(20A)	119.52	C(33)-C(32)-H(32A)	120.53
C(20)-C(21)-H(21A)	119.48	C(32)-C(33)-H(33A)	119.50
C(22)-C(21)-H(21A)	119.51	C(34)-C(33)-H(33A)	119.47
C(21)-C(22)-H(22A)	120.22	C(33)-C(34)-H(34A)	119.26
C(23)-C(22)-H(22A)	120.37	C(35)-C(34)-H(34A)	119.28

Tab.6- 4: Anisotroper Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)

Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	44(1)	39(1)	37(1)	-3(1)	-3(1)	5(1)
O(1)	104(4)	111(4)	57(3)	-44(3)	-20(3)	-5(3)
N(1)	36(2)	33(2)	41(2)	-3(2)	2(2)	3(2)
C(1)	44(3)	46(2)	47(3)	3(2)	-1(2)	6(2)
C(2)	60(4)	63(3)	42(3)	9(2)	3(2)	5(3)
C(3)	61(4)	80(4)	57(3)	21(3)	1(3)	3(3)
C(4)	59(4)	68(4)	79(4)	40(3)	-8(3)	-8(3)
C(5)	59(3)	57(3)	69(4)	13(2)	-10(3)	-8(2)
C(6)	39(2)	45(2)	50(3)	3(2)	-6(2)	5(2)
C(7)	38(2)	37(2)	47(3)	-1(2)	-2(2)	4(2)
C(8)	48(3)	39(3)	53(3)	-8(2)	-2(2)	2(2)
C(9)	48(3)	54(3)	50(3)	-14(2)	-10(2)	8(2)
C(10)	51(3)	56(3)	35(3)	-6(2)	0(2)	10(2)
C(11)	38(3)	46(3)	36(3)	2(2)	1(2)	9(2)
C(12)	39(3)	39(3)	46(3)	6(2)	3(3)	7(2)
C(13)	44(3)	54(3)	57(4)	11(2)	5(2)	7(2)
C(14)	52(3)	54(3)	74(4)	23(3)	21(3)	8(2)
C(15)	46(3)	43(3)	95(5)	6(3)	1(3)	0(2)
C(16)	47(3)	40(3)	65(4)	-3(3)	-3(3)	4(2)
C(17)	34(3)	40(3)	45(3)	5(2)	3(2)	5(2)
C(18)	51(3)	63(3)	63(4)	0(3)	-2(3)	11(3)
Pt(2)	44(1)	40(1)	38(1)	4(1)	4(1)	6(1)
O(2)	108(4)	105(4)	53(3)	43(3)	13(3)	3(3)
N(2)	35(2)	39(2)	42(3)	5(2)	2(2)	7(2)

C(19)	38(3)	37(3)	51(3)	-5(2)	2(3)	5(2)
C(20)	52(3)	40(3)	68(4)	2(3)	7(3)	3(2)
C(21)	48(3)	44(3)	82(5)	-12(3)	3(3)	-3(2)
C(22)	50(4)	59(4)	78(5)	-19(3)	-14(3)	7(3)
C(23)	45(3)	63(4)	53(4)	-10(3)	-2(2)	12(2)
C(24)	38(3)	47(3)	43(3)	-1(2)	0(3)	11(2)
C(25)	38(3)	44(3)	41(3)	3(2)	3(2)	11(2)
C(26)	48(3)	62(3)	43(3)	11(2)	2(2)	11(2)
C(27)	49(3)	67(4)	45(3)	25(3)	8(2)	8(2)
C(28)	44(3)	50(3)	63(4)	12(2)	1(3)	3(2)
C(29)	37(3)	36(3)	56(3)	8(2)	5(2)	6(2)
C(30)	40(2)	38(2)	52(3)	1(2)	8(2)	4(2)
C(31)	61(3)	51(3)	71(4)	-6(2)	16(3)	-5(2)
C(32)	63(4)	68(4)	86(5)	-37(4)	12(3)	-9(3)
C(33)	66(4)	82(4)	58(4)	-18(3)	2(3)	-2(3)
C(34)	64(4)	69(3)	40(3)	-8(2)	-1(3)	1(3)
C(35)	44(3)	47(2)	51(3)	1(2)	3(2)	6(2)
C(36)	59(4)	60(3)	58(3)	-5(3)	-12(3)	9(3)

Tab. 6-5: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotroper Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5621	-905	5657	66
H(3A)	4543	-1997	5958	79
H(4A)	3482	-2766	5118	83
H(5A)	3732	-2454	3963	74
H(8A)	4018	-2100	2825	56
H(9A)	4442	-1594	1740	61
H(10A)	5604	-482	1646	57
H(13A)	6942	613	1715	62
H(14A)	8051	1728	1845	72
H(15A)	8444	2191	2953	74
H(16A)	7761	1517	3933	61
H(20A)	-209	-1529	3895	64
H(21A)	-986	-2168	2931	70
H(22A)	-708	-1696	1827	75
H(23A)	439	-583	1692	65
H(26A)	1938	491	1628	61
H(27A)	3092	1605	1725	64
H(28A)	3519	2117	2815	63
H(31A)	3846	2461	3955	73
H(32A)	4135	2749	5109	87
H(33A)	3212	1955	5948	82
H(34A)	2050	880	5640	70

Tab. 6-6: Torsionswinkel [$^\circ$] für Pt(dphpy)(CO)

C(1)-Pt(1)-N(1)-C(7)	2.9(4)
C(17)-Pt(1)-N(1)-C(7)	-178.1(4)
C(1)-Pt(1)-N(1)-C(11)	-178.4(4)
C(17)-Pt(1)-N(1)-C(11)	0.5(4)
N(1)-Pt(1)-C(1)-C(2)	-178.6(5)
C(18)-Pt(1)-C(1)-C(2)	1.4(6)
N(1)-Pt(1)-C(1)-C(6)	-3.6(3)
C(18)-Pt(1)-C(1)-C(6)	176.4(4)
N(1)-Pt(1)-C(17)-C(16)	-178.7(6)
C(18)-Pt(1)-C(17)-C(16)	1.3(6)
N(1)-Pt(1)-C(17)-C(12)	-2.1(4)
C(18)-Pt(1)-C(17)-C(12)	177.9(4)
C(36)-Pt(2)-C(35)-C(34)	0.1(6)
C(19)-Pt(2)-C(35)-C(30)	-3.6(8)
N(2)-Pt(2)-C(19)-C(20)	-178.0(6)
N(2)-Pt(2)-C(35)-C(30)	-2.3(3)
C(19)-Pt(2)-N(2)-C(29)	-177.3(4)
C(35)-Pt(2)-N(2)-C(29)	3.2(4)
C(19)-Pt(2)-N(2)-C(25)	-0.6(4)
C(35)-Pt(2)-N(2)-C(25)	179.8(4)
C(35)-Pt(2)-C(19)-C(20)	-176.7(5)
C(19)-Pt(2)-C(35)-C(34)	179.3(6)
C(36)-Pt(2)-C(19)-C(20)	2.5(6)
C(36)-Pt(2)-C(19)-C(24)	178.5(5)
C(35)-Pt(2)-C(19)-C(24)	-0.6(9)
N(2)-Pt(2)-C(35)-C(34)	-179.4(5)
N(2)-Pt(2)-C(19)-C(24)	-1.9(4)
C(36)-Pt(2)-C(35)-C(30)	177.3(4)
C(11)-N(1)-C(7)-C(8)	-0.5(8)
C(11)-N(1)-C(7)-C(6)	179.8(5)
Pt(1)-N(1)-C(11)-C(10)	-178.0(4)
Pt(1)-N(1)-C(7)-C(8)	178.1(4)
Pt(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-1.6(6)
Pt(1)-N(1)-C(11)-C(12)	1.1(6)
C(7)-N(1)-C(11)-C(10)	0.6(8)
C(7)-N(1)-C(11)-C(12)	179.7(5)
C(29)-N(2)-C(25)-C(26)	0.5(8)
Pt(2)-N(2)-C(25)-C(26)	-175.9(4)
C(29)-N(2)-C(25)-C(24)	179.4(5)
C(25)-N(2)-C(29)-C(30)	-179.7(5)
Pt(2)-N(2)-C(29)-C(30)	-3.4(6)
Pt(2)-N(2)-C(25)-C(24)	3.0(6)
Pt(2)-N(2)-C(29)-C(28)	177.1(4)
C(25)-N(2)-C(29)-C(28)	0.7(8)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	179.7(5)
Pt(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-176.8(4)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.7(8)
Pt(1)-C(1)-C(6)-C(7)	3.9(5)
Pt(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.0(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.4(9)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.2(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.5(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(8)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	179.1(5)
C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	-1.6(6)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	178.8(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	179.9(5)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.3(8)
C(9)-C(10)-C(11)-N(1)	-0.5(8)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.4(5)
N(1)-C(11)-C(12)-C(17)	-3.0(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-3.7(9)
C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	175.9(6)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	177.4(5)
C(11)-C(12)-C(17)-Pt(1)	3.4(7)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.6(9)
C(13)-C(12)-C(17)-Pt(1)	-177.0(4)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-179.6(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179.0(5)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.0(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(9)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(9)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.2(9)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.9(9)
C(15)-C(16)-C(17)-Pt(1)	177.2(5)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	1.3(9)
C(20)-C(19)-C(24)-C(25)	-179.3(5)
Pt(2)-C(19)-C(24)-C(23)	-175.4(5)
Pt(2)-C(19)-C(20)-C(21)	175.9(5)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.1(9)
Pt(2)-C(19)-C(24)-C(25)	4.0(7)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.0(9)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.0(9)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.2(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.4(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	179.2(5)
C(23)-C(24)-C(25)-N(2)	174.8(5)

C(19)-C(24)-C(25)-C(26)	174.1(6)
C(19)-C(24)-C(25)-N(2)	-4.6(7)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-6.5(9)
N(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.3(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-180.0(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.9(9)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.3(9)
C(27)-C(28)-C(29)-N(2)	-1.1(8)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	179.4(5)
N(2)-C(29)-C(30)-C(35)	1.3(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-1.4(8)
N(2)-C(29)-C(30)-C(31)	179.2(5)

C(28)-C(29)-C(30)-C(35)	-179.3(5)
C(29)-C(30)-C(35)-Pt(2)	1.3(5)
C(29)-C(30)-C(35)-C(34)	178.9(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-178.6(5)
C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-0.8(8)
C(31)-C(30)-C(35)-Pt(2)	-176.7(4)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	0.9(7)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0.1(9)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.4(10)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.3(10)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	-0.4(8)
C(33)-C(34)-C(35)-Pt(2)	176.7(5)

6.2.2. Tieftemperaturdaten

Tab. 6-7: Kristall-, Mess- und Verfeinerungsdaten für Pt(dphpy)(CO).

Kristalldaten	
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₁ N O Pt
Molmasse:	452.36 g x mol ⁻¹
Kristallabmessungen:	0.62 x 0.22 x 0.16 mm
Kristallhabituns:	hexagonale Stäbchen
Kristallfarbe:	durchscheinend orange
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zellparameter:	a = 7.3427(4) Å α = 90° b = 18.9550(11) Å β = 90° c = 19.1995(9) Å γ = 90°
Zellvolumen:	2672.2(2) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	8
Röntgenographische Dichte:	2.249 g/cm ³
Absorptionskoeffizient:	10.498 mm ⁻¹
F(000):	1696
Datenaufnahme	
Messgerät:	STOE-IPDS Diffraktometer
Messmethode:	Rotation
Temperatur:	123(1) K
Messstrahlung:	MoK _α , λ = 0.71073 Å
Monochromator:	Graphit
Thetabereich der Datenaufnahme:	2.40° bis 25.77°
hkl-Wertebereich:	h = -8 → 8 k = -23 → 23 l = -23 → 23
Gemessene Reflexe:	37560
Symmetrieunabhängige Reflexe:	5086
R _{int} :	0.0392
Beobachtete Reflexe mit I ₀ > 2σ(I ₀):	4177
numerische Absorptionskorrektur nach	T _{min} = 0.0695 T _{max} = 0.2775
Verfeinerung	
Verfeinerung gegen F ² unter Verwendung aller Reflexe (SHELXL)	
Verfeinerung der H-Atome:	constr
Daten / Beschränkungen / Parameter:	5086 / 0 / 379
Qualität des Fits von F ² :	0.940

R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]:	R1 = 0.0151, wR2 = 0.0316
R-Werte (alle Daten):	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0329
Flack-Parameter der absoluten Struktur:	0.00(1)
Restelektronendichte:	max: 0.791 e. Å ⁻³ min: -0.904 e. Å ⁻³

Tab. 6-8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalenter isotroper
Temperaturfaktor (Å² $\times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)
U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	1221(1)	78(1)	-4178(1)	19(1)
O(1)	2153(5)	-745(2)	-5453(2)	48(1)
N(1)	611(5)	634(2)	-3315(2)	17(1)
C(1)	1894(7)	-656(2)	-3423(2)	20(1)
C(2)	2599(7)	-1340(2)	-3495(3)	25(1)
C(3)	3048(7)	-1737(2)	-2901(3)	30(2)
C(4)	2827(7)	-1463(3)	-2231(3)	29(2)
C(5)	2117(6)	-785(2)	-2150(3)	25(1)
C(6)	1651(7)	-387(2)	-2738(2)	20(1)
C(7)	896(7)	325(2)	-2690(2)	19(1)
C(8)	414(6)	699(2)	-2082(2)	23(1)
C(9)	-306(7)	1368(2)	-2145(3)	25(1)
C(10)	-567(7)	1672(2)	-2799(3)	25(1)
C(11)	-94(7)	1294(2)	-3402(3)	21(1)
C(12)	-243(5)	1511(2)	-4125(2)	24(1)
C(13)	-981(6)	2160(2)	-4320(2)	30(1)
C(14)	-1124(7)	2342(2)	-5014(2)	34(2)
C(15)	-494(6)	1878(2)	-5515(2)	32(1)
C(16)	225(6)	1225(2)	-5324(2)	29(1)
C(17)	373(5)	1019(2)	-4633(2)	23(1)
C(18)	1784(7)	-433(2)	-4970(2)	31(1)
Pt(2)	-3669(1)	-68(1)	-4152(1)	19(1)
O(2)	-4510(5)	759(2)	-5428(2)	46(1)
N(2)	-3102(6)	-634(2)	-3290(2)	19(1)
C(19)	-2795(6)	-1003(2)	-4609(2)	25(1)
C(20)	-2608(6)	-1197(2)	-5302(2)	29(1)
C(21)	-1874(6)	-1846(2)	-5495(2)	34(1)
C(22)	-1282(7)	-2323(2)	-5001(2)	36(1)
C(23)	-1481(6)	-2154(2)	-4297(2)	32(1)
C(24)	-2207(5)	-1503(2)	-4099(2)	23(1)
C(25)	-2380(7)	-1292(2)	-3377(3)	22(1)
C(26)	-1891(7)	-1675(2)	-2782(3)	25(1)
C(27)	-2134(7)	-1365(2)	-2126(3)	26(1)
C(28)	-2885(6)	-695(2)	-2060(3)	22(1)
C(29)	-3379(7)	-331(2)	-2661(2)	19(1)

C(30)	-4157(7)	382(2)	-2715(2)	20(1)
C(31)	-4690(6)	772(3)	-2122(3)	25(1)
C(32)	-5414(7)	1446(2)	-2201(3)	30(2)
C(33)	-5597(7)	1730(3)	-2871(3)	30(2)
C(34)	-5081(7)	1340(2)	-3459(3)	26(1)
C(35)	-4379(7)	656(2)	-3395(2)	21(1)
C(36)	-4162(6)	450(2)	-4944(2)	28(1)

Tab. 6-9: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Pt(dphpy)(CO)

Pt(1)-N(1)	2.013(4)	C(5)-H(5A)	0.9489
Pt(1)-C(1)	2.069(4)	C(8)-H(8A)	0.9492
Pt(1)-C(17)	2.081(4)	C(9)-H(9A)	0.9501
Pt(1)-C(18)	1.850(4)	C(10)-H(10A)	0.9505
Pt(2)-C(35)	2.065(4)	C(13)-H(13A)	0.9506
Pt(2)-N(2)	2.016(4)	C(14)-H(14A)	0.9495
Pt(2)-C(19)	2.080(4)	C(15)-H(15A)	0.9511
Pt(2)-C(36)	1.846(4)	C(16)-H(16A)	0.9502
Pt(1)-Pt(2)	3.6019(3)	C(19)-C(20)	1.387(5)
Pt(1)-Pt(2)	3.7622(3)	C(19)-C(24)	1.430(5)
O(1)-C(18)	1.132(5)	C(20)-C(21)	1.393(6)
O(2)-C(36)	1.129(5)	C(21)-C(22)	1.381(6)
N(1)-C(7)	1.352(5)	C(22)-C(23)	1.397(5)
N(1)-C(11)	1.365(5)	C(23)-C(24)	1.396(5)
N(2)-C(25)	1.366(6)	C(24)-C(25)	1.449(7)
N(2)-C(29)	1.352(5)	C(25)-C(26)	1.400(7)
C(1)-C(2)	1.403(6)	C(26)-C(27)	1.401(8)
C(1)-C(6)	1.422(5)	C(27)-C(28)	1.390(6)
C(2)-C(3)	1.406(7)	C(28)-C(29)	1.393(7)
C(3)-C(4)	1.397(8)	C(29)-C(30)	1.471(6)
C(4)-C(5)	1.396(7)	C(30)-C(31)	1.413(7)
C(5)-C(6)	1.400(7)	C(30)-C(35)	1.415(5)
C(6)-C(7)	1.462(6)	C(31)-C(32)	1.392(7)
C(7)-C(8)	1.411(6)	C(32)-C(33)	1.401(8)
C(8)-C(9)	1.379(6)	C(33)-C(34)	1.402(8)
C(9)-C(10)	1.395(8)	C(34)-C(35)	1.401(6)
C(10)-C(11)	1.405(7)	C(20)-H(20A)	0.9508
C(11)-C(12)	1.452(7)	C(21)-H(21A)	0.9501
C(12)-C(13)	1.395(5)	C(22)-H(22A)	0.9507
C(12)-C(17)	1.423(5)	C(23)-H(23A)	0.9509
C(13)-C(14)	1.380(5)	C(26)-H(26A)	0.9511
C(14)-C(15)	1.383(6)	C(27)-H(27A)	0.9520
C(15)-C(16)	1.395(5)	C(28)-H(28A)	0.9496
C(16)-C(17)	1.387(5)	C(31)-H(31A)	0.9493
C(2)-H(2A)	0.9490	C(32)-H(32A)	0.9493
C(3)-H(3A)	0.9508	C(33)-H(33A)	0.9510
C(4)-H(4A)	0.9516	C(34)-H(34A)	0.9499

N(1)-Pt(1)-C(1)	80.13(15)
N(1)-Pt(1)-C(17)	80.26(14)
N(1)-Pt(1)-C(18)	179.92(18)
C(1)-Pt(1)-C(17)	160.37(15)
C(1)-Pt(1)-C(18)	99.80(16)
C(17)-Pt(1)-C(18)	99.81(16)
C(35)-Pt(2)-C(36)	100.21(16)
N(2)-Pt(2)-C(36)	179.35(18)
N(2)-Pt(2)-C(19)	80.14(15)
N(2)-Pt(2)-C(35)	80.12(15)
C(19)-Pt(2)-C(35)	160.23(15)
C(19)-Pt(2)-C(36)	99.54(16)
Pt(1)-N(1)-C(11)	117.6(3)
Pt(1)-N(1)-C(7)	118.0(3)
C(7)-N(1)-C(11)	124.4(4)
Pt(2)-N(2)-C(25)	117.8(3)
C(25)-N(2)-C(29)	123.7(4)
Pt(2)-N(2)-C(29)	118.4(3)
Pt(1)-C(1)-C(6)	112.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.0(4)
Pt(1)-C(1)-C(2)	129.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.2(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(5)
C(1)-C(6)-C(7)	115.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)	122.6(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.5(4)
N(1)-C(7)-C(8)	118.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)	127.7(4)
N(1)-C(7)-C(6)	113.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(4)
N(1)-C(11)-C(12)	113.9(4)
N(1)-C(11)-C(10)	117.4(5)
C(10)-C(11)-C(12)	128.7(4)
C(11)-C(12)-C(17)	116.5(3)
C(11)-C(12)-C(13)	122.4(3)
C(13)-C(12)-C(17)	121.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	120.6(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	122.1(4)
Pt(1)-C(17)-C(12)	111.6(3)
Pt(1)-C(17)-C(16)	131.8(3)

C(12)-C(17)-C(16)	116.5(3)
Pt(1)-C(18)-O(1)	179.1(5)
C(1)-C(2)-H(2A)	120.06
C(3)-C(2)-H(2A)	119.85
C(4)-C(3)-H(3A)	119.25
C(2)-C(3)-H(3A)	119.36
C(3)-C(4)-H(4A)	120.44
C(5)-C(4)-H(4A)	120.32
C(4)-C(5)-H(5A)	120.20
C(6)-C(5)-H(5A)	119.95
C(9)-C(8)-H(8A)	120.48
C(7)-C(8)-H(8A)	120.47
C(8)-C(9)-H(9A)	119.57
C(10)-C(9)-H(9A)	119.67
C(9)-C(10)-H(10A)	120.02
C(11)-C(10)-H(10A)	120.17
C(14)-C(13)-H(13A)	119.67
C(12)-C(13)-H(13A)	119.74
C(15)-C(14)-H(14A)	120.39
C(13)-C(14)-H(14A)	120.46
C(14)-C(15)-H(15A)	119.87
C(16)-C(15)-H(15A)	119.59
C(17)-C(16)-H(16A)	118.91
C(15)-C(16)-H(16A)	119.02
Pt(2)-C(19)-C(20)	131.4(3)
Pt(2)-C(19)-C(24)	111.7(3)
C(20)-C(19)-C(24)	116.8(3)
C(19)-C(20)-C(21)	121.8(4)
C(20)-C(21)-C(22)	121.2(4)
C(21)-C(22)-C(23)	118.8(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(4)
C(19)-C(24)-C(23)	121.0(3)
C(19)-C(24)-C(25)	116.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)	122.6(3)
N(2)-C(25)-C(24)	113.8(4)
N(2)-C(25)-C(26)	118.2(5)
C(24)-C(25)-C(26)	127.9(4)
C(25)-C(26)-C(27)	118.9(4)
C(26)-C(27)-C(28)	121.0(5)
C(27)-C(28)-C(29)	118.7(5)
N(2)-C(29)-C(28)	119.4(4)
N(2)-C(29)-C(30)	112.7(3)
C(28)-C(29)-C(30)	127.9(4)
C(29)-C(30)-C(31)	122.1(4)
C(29)-C(30)-C(35)	116.6(3)
C(31)-C(30)-C(35)	121.3(4)

C(30)-C(31)-C(32)	119.9(5)	C(24)-C(23)-H(23A)	119.71
C(31)-C(32)-C(33)	119.3(5)	C(25)-C(26)-H(26A)	120.61
C(32)-C(33)-C(34)	120.7(5)	C(27)-C(26)-H(26A)	120.50
C(33)-C(34)-C(35)	121.1(5)	C(26)-C(27)-H(27A)	119.51
Pt(2)-C(35)-C(30)	112.1(3)	C(28)-C(27)-H(27A)	119.46
Pt(2)-C(35)-C(34)	130.2(3)	C(27)-C(28)-H(28A)	120.70
C(30)-C(35)-C(34)	117.6(4)	C(29)-C(28)-H(28A)	120.59
Pt(2)-C(36)-O(2)	178.1(4)	C(30)-C(31)-H(31A)	120.17
C(19)-C(20)-H(20A)	119.08	C(32)-C(31)-H(31A)	119.95
C(21)-C(20)-H(20A)	119.10	C(31)-C(32)-H(32A)	120.33
C(20)-C(21)-H(21A)	119.41	C(33)-C(32)-H(32A)	120.37
C(22)-C(21)-H(21A)	119.44	C(32)-C(33)-H(33A)	119.59
C(21)-C(22)-H(22A)	120.66	C(34)-C(33)-H(33A)	119.68
C(23)-C(22)-H(22A)	120.56	C(33)-C(34)-H(34A)	119.51
C(22)-C(23)-H(23A)	119.86	C(35)-C(34)-H(34A)	119.35

Tab. 6-10: Anisotroper Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)
 Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	21(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	55(3)	60(2)	28(2)	-24(2)	8(2)	5(2)
N(1)	17(2)	15(2)	18(2)	-2(1)	0(2)	-2(1)
C(1)	14(2)	21(2)	26(2)	3(2)	1(2)	-3(2)
C(2)	22(2)	19(2)	34(3)	-5(2)	2(2)	-3(2)
C(3)	24(3)	18(2)	49(3)	1(2)	0(2)	3(2)
C(4)	24(3)	29(2)	34(3)	12(2)	-8(2)	-4(2)
C(5)	20(2)	28(2)	26(2)	6(2)	-3(2)	-5(2)
C(6)	14(2)	21(2)	24(2)	0(2)	0(2)	-3(2)
C(7)	15(2)	24(2)	17(2)	0(2)	2(2)	-5(2)
C(8)	24(3)	31(2)	13(2)	-4(2)	1(2)	-6(2)
C(9)	26(3)	23(2)	26(2)	-7(2)	7(2)	-7(2)
C(10)	22(3)	20(2)	32(2)	-6(2)	3(2)	-1(2)
C(11)	16(2)	18(2)	28(2)	-3(2)	3(2)	-3(2)
C(12)	19(2)	24(2)	28(2)	1(2)	1(2)	-3(1)
C(13)	27(2)	28(2)	35(2)	6(2)	8(2)	3(2)
C(14)	28(3)	32(2)	41(3)	17(2)	3(2)	1(2)
C(15)	31(3)	38(2)	26(2)	9(2)	-2(2)	-2(2)
C(16)	27(2)	35(2)	24(2)	-1(2)	1(2)	-5(2)
C(17)	21(2)	20(2)	28(2)	3(1)	0(2)	-4(1)
C(18)	29(3)	32(2)	32(2)	1(2)	-1(2)	-4(2)
Pt(2)	21(1)	19(1)	18(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
O(2)	52(2)	53(2)	32(2)	21(2)	-5(2)	1(2)
N(2)	14(2)	19(2)	24(2)	3(1)	0(2)	-4(1)
C(19)	23(2)	25(2)	26(2)	0(1)	-4(2)	-5(2)

C(20)	31(3)	35(2)	21(2)	-2(2)	-4(2)	-4(2)
C(21)	31(3)	41(2)	29(2)	-10(2)	-2(2)	-1(2)
C(22)	28(2)	36(2)	44(3)	-19(2)	-5(2)	4(2)
C(23)	28(2)	27(2)	40(3)	-4(2)	-7(2)	4(2)
C(24)	17(2)	23(2)	28(2)	-1(2)	-6(2)	-4(1)
C(25)	17(2)	17(2)	31(3)	4(2)	-5(2)	-5(2)
C(26)	22(2)	21(2)	31(2)	3(2)	2(2)	2(2)
C(27)	22(3)	31(2)	24(2)	11(2)	-5(2)	-5(2)
C(28)	20(2)	29(2)	18(2)	3(2)	-1(2)	-4(2)
C(29)	16(2)	25(2)	17(2)	-1(2)	0(2)	-6(2)
C(30)	16(2)	23(2)	20(2)	0(2)	1(2)	-6(2)
C(31)	20(2)	31(2)	24(2)	-5(2)	0(2)	-6(2)
C(32)	25(3)	24(2)	41(3)	-11(2)	8(2)	-4(2)
C(33)	21(3)	22(2)	48(3)	-5(2)	0(2)	1(2)
C(34)	23(2)	23(2)	33(3)	3(2)	-6(2)	-4(2)
C(35)	21(3)	17(2)	24(2)	-1(2)	-1(2)	-3(2)
C(36)	30(3)	29(2)	26(2)	2(2)	1(2)	-1(2)

Tab. 6-11: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotroper Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Pt(dphpy)(CO)

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2772	-1536	-3945	30
H(3A)	3512	-2202	-2956	36
H(4A)	3157	-1735	-1834	35
H(5A)	1951	-593	-1698	29
H(8A)	582	493	-1636	27
H(9A)	-630	1624	-1738	30
H(10A)	-1061	2134	-2836	30
H(13A)	-1388	2480	-3972	36
H(14A)	-1648	2780	-5146	41
H(15A)	-551	2004	-5994	38
H(16A)	626	911	-5678	35
H(20A)	-2991	-878	-5655	35
H(21A)	-1778	-1962	-5975	41
H(22A)	-750	-2759	-5137	43
H(23A)	-1119	-2483	-3950	38
H(26A)	-1403	-2138	-2822	29
H(27A)	-1780	-1617	-1719	31
H(28A)	-3057	-489	-1614	27
H(31A)	-4553	576	-1670	30
H(32A)	-5781	1710	-1805	36
H(33A)	-6074	2193	-2927	37
H(34A)	-5212	1542	-3909	32

Tab. 6-12: Torsionswinkel [°] für Pt(dphpy)(CO).

C(1)-Pt(1)-N(1)-C(7)	0.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(8)
C(17)-Pt(1)-N(1)-C(7)	-178.3(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.1(8)
C(1)-Pt(1)-N(1)-C(11)	-178.1(4)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(7)
C(17)-Pt(1)-N(1)-C(11)	2.8(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.8(4)
N(1)-Pt(1)-C(1)-C(2)	-179.1(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.4(7)
C(18)-Pt(1)-C(1)-C(2)	0.8(5)	C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	-2.6(6)
N(1)-Pt(1)-C(1)-C(6)	-2.1(3)	C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	175.7(5)
C(18)-Pt(1)-C(1)-C(6)	177.8(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-4.4(8)
N(1)-Pt(1)-C(17)-C(16)	-179.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	177.2(4)
C(18)-Pt(1)-C(17)-C(16)	0.8(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.1(5)
N(1)-Pt(1)-C(17)-C(12)	-3.0(3)	N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.9(7)
C(18)-Pt(1)-C(17)-C(12)	177.0(3)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.4(7)
N(2)-Pt(2)-C(35)-C(30)	-1.6(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(7)
C(36)-Pt(2)-C(35)-C(34)	1.5(5)	C(9)-C(10)-C(11)-N(1)	0.1(7)
C(36)-Pt(2)-C(35)-C(30)	178.9(4)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.6(5)
N(2)-Pt(2)-C(35)-C(34)	-179.1(5)	N(1)-C(11)-C(12)-C(17)	-0.7(6)
C(19)-Pt(2)-N(2)-C(29)	-179.7(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.2(7)
C(36)-Pt(2)-C(19)-C(20)	0.4(5)	C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	179.0(5)
C(35)-Pt(2)-N(2)-C(29)	-0.6(4)	N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	178.1(4)
N(2)-Pt(2)-C(19)-C(20)	-179.0(5)	C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	179.8(4)
C(36)-Pt(2)-C(19)-C(24)	176.6(3)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	1.0(6)
C(19)-Pt(2)-N(2)-C(25)	3.2(4)	C(11)-C(12)-C(17)-Pt(1)	2.9(4)
C(35)-Pt(2)-N(2)-C(25)	-177.7(4)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.0(4)
N(2)-Pt(2)-C(19)-C(24)	-2.8(3)	C(13)-C(12)-C(17)-Pt(1)	-175.9(3)
Pt(1)-N(1)-C(7)-C(8)	-177.8(3)	C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.3(6)
Pt(1)-N(1)-C(7)-C(6)	0.7(5)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.2(7)
C(7)-N(1)-C(11)-C(12)	179.1(4)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.0(7)
C(7)-N(1)-C(11)-C(10)	-0.6(7)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.3(7)
C(11)-N(1)-C(7)-C(8)	1.0(7)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.2(6)
C(11)-N(1)-C(7)-C(6)	179.5(4)	C(15)-C(16)-C(17)-Pt(1)	175.9(3)
Pt(1)-N(1)-C(11)-C(10)	178.2(3)	C(20)-C(19)-C(24)-C(25)	179.0(4)
Pt(1)-N(1)-C(11)-C(12)	-2.1(5)	Pt(2)-C(19)-C(24)-C(23)	-176.8(3)
C(29)-N(2)-C(25)-C(26)	-0.3(7)	Pt(2)-C(19)-C(20)-C(21)	175.7(3)
Pt(2)-N(2)-C(25)-C(26)	176.7(4)	Pt(2)-C(19)-C(24)-C(25)	2.2(5)
C(25)-N(2)-C(29)-C(28)	1.1(7)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.0(6)
Pt(2)-N(2)-C(29)-C(30)	2.6(6)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.3(6)
C(29)-N(2)-C(25)-C(24)	-179.8(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.7(7)
Pt(2)-N(2)-C(25)-C(24)	-2.9(5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.9(7)
C(25)-N(2)-C(29)-C(30)	179.5(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-2.2(7)
Pt(2)-N(2)-C(29)-C(28)	-175.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	1.3(6)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-177.7(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-179.4(4)	C(19)-C(24)-C(25)-N(2)	0.3(6)
Pt(1)-C(1)-C(6)-C(7)	3.2(6)	C(19)-C(24)-C(25)-C(26)	-179.2(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.7(7)	C(23)-C(24)-C(25)-N(2)	179.3(4)
Pt(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.7(4)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.2(7)
Pt(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-176.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	178.5(5)

N(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.0(7)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	1.4(7)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.6(7)
C(27)-C(28)-C(29)-N(2)	-0.6(7)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-178.7(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(35)	174.2(5)
N(2)-C(29)-C(30)-C(31)	174.9(4)
N(2)-C(29)-C(30)-C(35)	-4.0(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-6.9(8)
C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-1.4(7)

C(29)-C(30)-C(35)-Pt(2)	3.5(6)
C(29)-C(30)-C(35)-C(34)	-178.7(4)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	179.8(5)
C(31)-C(30)-C(35)-Pt(2)	-175.4(4)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	2.5(7)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.3(7)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.8(8)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.3(8)
C(33)-C(34)-C(35)-Pt(2)	175.4(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	-1.9(7)

6.3. Kristallstrukturdaten von Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O

Tab.6-13: Kristall-, Mess- und Verfeinerungsdaten für Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O

Kristalldaten	
Summenformel:	C ₆ H ₆ Au ₃ N ₆ O ₃ Tb
Molmasse:	959.98 g · mol ⁻¹
Kristallabmessungen:	0.32 x 0.21 x 0.04 mm
Kristallhabitus:	Plättchen
Kristallfarbe:	gelb
Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	P6 ₃ /mcm (Nr.193)
Zellparameter:	a = 6.6220(10) Å α = 90° b = 6.6220(10) Å β = 90° c = 18.147(3) Å γ = 120°
Zellvolumen:	689.15(19) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	2
Röntgenographische Dichte:	4.626 g/cm ³
Absorptionskoeffizient:	37.013 mm ⁻¹
F(000):	820

Datenaufnahme	
Messgerät:	Bruker SMART 1K CCD Diffraktometer
Messmethode:	Rotation
Temperatur:	298 K
Messstrahlung:	MoK _α , λ = 0.71070 Å
Monochromator:	Graphit
Thetabereich der Datenaufnahme:	2.0° bis 27.49°
hkl-Wertebereich:	h = -7 → 5 k = -8 → 3 l = -21 → 21
Gemessene Reflexe:	4716
Symmetrieunabhängige Reflexe:	369
R _{int} :	0.0390
Beobachtete Reflexe mit F ² > 2σ(F ²):	247

Verfeinerung	
Verfeinerung gegen F ² > 2σ(F ²)	
Daten / Einschränkungen / Parameter:	248 / 0 / 26
Qualität des Fits von F ² :	1.028
R-Werte: [I > 2σ(I)]:	R1 = 0.0410
R-Werte (alle Daten):	wR2 = 0.0450
Restelektronendichte:	max: 3.420 e. Å ⁻³ min: -4.200 e. Å ⁻³

Tab. 6-14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalenter isotroper
Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
U(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	5000	0	0	24(1)
Tb(1)	10000	0	2500	17(1)
O(1)	13710(40)	0	2500	39(8)
N(1)	7340(30)	0	1457(13)	32(6)
C(1)	6460(30)	0	949(11)	19(5)

Tab. 6-15: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Au(1)-C(1)	1.97(2)	Tb(1)-N(1)#3	2.59(2)
Au(1)-C(1)#1	1.97(2)	Tb(1)-N(1)#4	2.59(2)
Tb(1)-O(1)	2.46(3)	Tb(1)-N(1)#5	2.59(2)
Tb(1)-N(1)	2.59(2)	Tb(1)-N(1)#6	2.59(2)
Tb(1)-O(1)#2	2.46(2)	O(1)-H(1)	0.6(2)
Tb(1)-N(1)#2	2.59(2)	O(1)-H(1)#4	0.6(2)
Tb(1)-O(1)#3	2.46(2)	N(1)-C(1)	1.09(3)
C(1)-Au(1)-C(1)#1	180.00	O(1)#2-Tb(1)-N(1)#6	70.1(5)
O(1)-Tb(1)-N(1)	132.9(5)	O(1)#3-Tb(1)-N(1)#2	70.1(5)
O(1)-Tb(1)-O(1)#2	120.0(4)	N(1)#2-Tb(1)-N(1)#3	72.3(6)
O(1)-Tb(1)-N(1)#2	70.1(3)	N(1)#2-Tb(1)-N(1)#4	140.2(4)
O(1)-Tb(1)-O(1)#3	120.0(7)	N(1)#2-Tb(1)-N(1)#5	94.1(6)
O(1)-Tb(1)-N(1)#3	70.1(5)	N(1)#2-Tb(1)-N(1)#6	140.2(6)
O(1)-Tb(1)-N(1)#4	132.9(5)	O(1)#3-Tb(1)-N(1)#3	132.9(5)
O(1)-Tb(1)-N(1)#5	70.1(3)	O(1)#3-Tb(1)-N(1)#4	70.1(5)
O(1)-Tb(1)-N(1)#6	70.1(5)	O(1)#3-Tb(1)-N(1)#5	70.1(5)
O(1)#2-Tb(1)-N(1)	70.1(3)	O(1)#3-Tb(1)-N(1)#6	132.9(5)
N(1)-Tb(1)-N(1)#2	72.3(5)	N(1)#3-Tb(1)-N(1)#4	140.2(5)
O(1)#3-Tb(1)-N(1)	70.1(5)	N(1)#3-Tb(1)-N(1)#5	140.2(6)
N(1)-Tb(1)-N(1)#3	72.3(6)	N(1)#3-Tb(1)-N(1)#6	94.1(7)
N(1)-Tb(1)-N(1)#4	94.1(7)	N(1)#4-Tb(1)-N(1)#5	72.3(5)
N(1)-Tb(1)-N(1)#5	140.2(4)	N(1)#4-Tb(1)-N(1)#6	72.3(6)
N(1)-Tb(1)-N(1)#6	140.2(5)	N(1)#5-Tb(1)-N(1)#6	72.3(6)
O(1)#2-Tb(1)-N(1)#2	132.9(4)	Tb(1)-O(1)-H(1)#4	102(22)
O(1)#2-Tb(1)-O(1)#3	120.0(8)	H(1)-O(1)-H(1)#4	157(31)
O(1)#2-Tb(1)-N(1)#3	70.1(5)	Tb(1)-O(1)-H(1)	102(21)
O(1)#2-Tb(1)-N(1)#4	70.1(3)	Tb(1)-N(1)-C(1)	169.4(19)
O(1)#2-Tb(1)-N(1)#5	132.9(4)	Au(1)-C(1)-N(1)	177(2)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 -x+y+1,y,-z #2 -y+1,x-y-1,z #3 -x+y+2,-x+1,z

#4 x-y,-y,1/2-z #5 y+1,x-1,1/2-z

#6 -x+2,-x+y+1,1/2-z

Tab. 6-16: Anisotroper Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O
 Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Au(1)	23(1)	26(1)	22(1)	0	-4(1)	13(1)
Tb(1)	16(1)	16(1)	18(1)	0	0	8(1)
O(1)	40(11)	90(20)	2(9)	0	0	44(12)
N(1)	29(9)	23(10)	42(13)	0	11(9)	11(5)
C(1)	17(7)	24(11)	17(10)	0	-2(7)	12(5)

Tab. 6-17: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotroper
 Temperaturfaktor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O

	x	y	z	U(eq)
H(1)	13900(400)	0	2840(120)	19

Tab. 6-18: Wasserstoffbindungen [\AA und $^\circ$] für Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...N(1)#7	0.6(2)	2.6(2)	3.06(3)	131(25)
O(1)-H(1)...N(1)#8	0.6(2)	2.6(2)	3.06(3)	131(25)

7. Literaturverzeichnis

- [1] Stokes, G.G. *Philosoph. Trans. Royal Soc.*, London **1853**, 143, 385
- [2] Werner, A. *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie* F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1905**
- [3] Ogburn jr., S.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2493
- [4] Hennig, H.; Rehorek, D. *Photochemische und Photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen* Akademie, Berlin **1987**
- [5] Lehn, J.-M.; Zissel, R.J. *Organomet. Chem.* **1990**, 382 157
- [6] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737
- [7] Heimer, T.A.; Bignozzi, C.A.; Meyer, G.J. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11987
- [8] Klimant, I.; Belser, P.; Wolfbeis, O.S. *Talanta* **1994**, 41, 985
- [9] Holmlin, R.E.; Barton, J.K. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 358
- [10] Ross, D.L.; Blanc, J. *Adv. Chem. Ser.* **1967**, 71, 155
- [11] Goulle, V.; Harriman, A.; Lehn, J.-M. *Chem. Comm.* **1993**, 1034
- [12] Grosshenny, V.; Harriman, A.; Hissler, M.; Zissel, R. *Platinum Metal Rev.* **1996**, 40, 26
- [13] Chen, F.-C.; Yang, Y.; Thompson, M.E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 13, 2308
- [14] Zhou, X.; Qin, D.S.; Pfeiffer, M.; Blochwitz-Nimoth, J.; Werner, A.; Drechsel, J.; Maennig, B.; Leo, K.; Bold, M.; Erk, P.; Hartmann, H. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 21, 4070
- [15] Hairong, L.; Zheng, Z.; Zehng, D. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, 278
- [16] Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 241 in press
- [17] Li, J.; Djurovich, P.I.; Alleyne, B.D.; Tsyba, I.; Ho, N.N.; Bau, R.; Thompson, M.E. *Polyhedron* 2004, 23, 419
- [18] Xiaohui, Y.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T.K. *Adv. Mater.* **2004**, 16(2), 161
- [19] Finkenzeller, W.J.; Stöbel, P.; Kulikova, M.V.; Yersin, H. *Proceedings of SPIE* **2003**, 5214, 356
- [20] Yersin, H.; Humbs, W.; Strasser, J. *Topics in Current Chemistry* **1997**, 191, 154
- [21] Yersin, H.; Donges, D. *Topics in Current Chemistry* **2001**, 214, 81
- [22] Houlding, V.H.; Miskowski, V.M. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 145

- [23] Paw, W.; Cummings, S.D.; Mansour, M.A.; Connick, W.B.; Gieger, D.K.; Eisenberg, R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125
- [24] Lippard, S.J. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 211
- [25] Cusumano, M.; Pietro, M.L.D.; Giannetto, A. *Inor. Chem.* **1999**, 38, 1754
- [26] Maestri, M.; Deuschel-Corneioley, C.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 117
- [27] Cave, G.W.V.; Fanizzi, F.P.; Deeth, R.J.; Errington, W.; Rourke, J.P. *Organometallics* **2000**, 19, 1355
- [28] Yip, J.H.K.; Suwarno; Vittal, J.J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3537
- [29] Song, D.; Wu, Q.; Hook, A.; Kozin, I.; Wang, S. *Organometallics* **2001**, 20, 4683
- [30] Deuschel-Cornioley, C.; Ward, T.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta.* **1988**, 71, 130
- [31] Shpol'skii; E.V.; Il'ina, A.A.; Klimova, L.A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1952**, 17, 235
- [32] Shpol'skii; E.V. *Sov. Phys. Usp.* (engl. Übersetzung) **1960**, 3, 372
- [33] Nurmukhametov, R.N. *Russ. Chem. Rev.* (engl. Übersetzung) **1969**, 38, 180
- [34] Donges, D.; Nagle, J.K.; Yersin, H. *J. Lumin.* **1997**, 3040
- [35] Yersin, H.; Trümbach, D.; Wiedenhofer, H. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1411
- [36] Yersin, H.; Humbs, W. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5820
- [37] Yersin, H.; Strasser, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 331
- [38] Yersin, H.; Donges, D.; Humbs, W.; Strasser, J.; Sitters, R.; Glasbeek; M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4915
- [39] Shaw, C.F. *III. The Biochemistry of Gold in Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* **1999**, Kapitel 10, Editor Schmidbaur, H., Wiley: Chichester, New York
- [40] Kean, W.F.; Lock, C.J.L.; Howard-Lock, H. *Inflammopharmacology* **1991**, 1, 103
- [41] Mansour, M.A.; Connick, W.B.; Lachicotte, R.J.; Gysling, H.J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1329
- [42] Blonder, R.; Levi, S.; Tao, G.; Ben-Dov, I.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10467
- [43] Wolf, M.O.; Fox, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1845
- [44] Strasser, J. *Dissertation* Universität Regensburg, **1999**
- [45] Stier, A.M.; *Dissertation* **1996**, Universität Regensburg

- [46] Rawashdeh-Omary, M.A.; Larochelle, C.L.; Patterson, H.H. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4527
- [47] Trümbach, D. *Dissertation* **1995**, Universität Regensburg
- [48] Yersin, H.; Trümbach, D.; Strasser, J.; Patterson, H.H. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3209
- [49] Assefa, Z.; Shankle, G.; Patterson, H.H.; Reynolds, R. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2187
- [50] Villani, F. (Hrg.) *Rare Earth Technology and Applications* **1980**, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N. J. USA
- [51] Fong, F.K. (Hrg.) *Light Reaction Path of Photosynthesis* **1982**, Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics, Springer Verlag, Berlin
- [52] Pelizzetti, E.; Schiavavello, M. (Hrg.) *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* **1991**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [53] Stier, A.; Range, K.J. *Z. Krist.* **1997**, 212, 51
- [54] Franck, J. *Trans. Faraday Soc.* **1925**, 21, 536
- [55] Condon, E.U. *Phys. Rev.* **1928**, 28, 858
- [56] Denning, R.G. *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry* **1989**, 111, ed. Flint, C.D.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht
- [57] Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457
- [58] Hochstrasser, R.M. *Molecular Aspects of Symmetry* **1966**, W.A. Benjamin, Inc., New York
- [59] Henderson, B.; Imbusch, G.F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* **1989**, Clarendon Press, Oxford
- [60] Solomon, E.I. *Comm. Inorg. Chem.* **1984**, 4, 225
- [61] Herzberg, G.; Teller, E.Z. *Z. Phys. Chem.* **1933**, B21, 410
- [62] Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra* **1970**, Marcel Dekker Inc., New York
- [63] Albrecht, A.C. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 354
- [64] Fischer, G. *Vibronic Coupling* **1984** Academic Press, London
- [65] McGlynn, S.P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State* **1969**, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey
- [66] Carrington, A.; McLachlan, A.D. *Introduction to Magnetic Resonance* **1967**, Halper and Row Publishers, New York
- [67] van Vleck, J.H. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 213

-
- [68] El-Sayed, M.A. *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 8
- [69] Kamyshny, A.L.; Suisalu, A.P.; Aslanov, L.A. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 1
- [70] Tinti, D.S.; El-Sayed, M.A. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 2529
- [71] Stehlik, D. *Excited States, Vol. 3* **1977**, 204, ed. Lim, E.C., Academic Press, New York
- [72] Ikeda, S.; Yamamoto, S.; Nozaki, K.; Ikeyama, T.; Azumi, T.; Burt, J.A.; Crosby, G.A. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8538
- [73] Waller, I. *Z. f. Physik* **1932**, 79, 370
- [74] de Kronig, R.L. *Physica* **1939**, 6, 33
- [75] van Vleck, J.H. *Phys. Rev.* **1940**, 57, 426
- [76] Orbach, R. *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, 264, 458
- [77] Orbach, R. *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, 264, 485
- [78] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik* **1973**, R. Oldenbourg Verlag, München
- [79] DiBartolo, B. *Optical Interactions in Solids* **1968**, John Wiley & Sons, New York
- [80] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* **1970**, Clarendon Press, Oxford
- [81] Scott, P.L.; Jeffries, C.D. *Phys. Rev.* **1962**, 127, 32
- [82] Manenkov, A.A.; Orbach, R. *Spin-Lattice-Relaxation in Ionic Solids* **1966**, Harper&Row, New York
- [83] Schmidt, J.; in: Fünfschilling, J (ed.) *Relaxation Processes in Molecular Excited States* **1989**, 3, Cluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [84] Walker, M.B. *Phys. Rev.* **1967**, 162, 199
- [85] Dieke, G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* **1968**, Interscience Publ., Wiley, New York
- [86] Strasser, J.; Homeier, H.H.H.; Yersin, H. *Chem. Phys.* **2000**, 255, 301
- [87] Homeier, H.H.H.; Strasser, J.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 280
- [88] Orbach, R.; Blume, M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 478
- [89] Walker, M.B. *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 1347
- [90] Förster, T. *Ann. Physik* **1948**, 2, 55
- [91] Förster, T. *Z. Naturforsch.* **1949**, 4A, 321
- [92] Dexter, D.L. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836

- [93] Klessinger, M; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* **1994**, VCH Publishers Inc., New York
- [94] Powell, R.C.; Blasse, G. Energy transfer in concentrated systems, *Structure and Bonding* **1980**, 42, 43
- [95] Wieb Van der Meer, B.; Coker III, G.; Chen, S.-Y. S. *Resonance Energy Transfer* **1995**, VCH Publishers Inc., New York
- [96] Blasse, G. *Philips. Res. Repts.* **1969**, 24, 131
- [97] Wigner, E. ; Wittmer, E.E. *Z. Phys.* **1928**, 51, 859
- [98] Kulikova, M.V.; Taraskina, T.V.; Cherezova, E.A.; Balashev, K.P. *Russian Journal of General Chemistry* **2003**, 73, 5, 821, Übersetzung aus *Zhurnal Obshchei Khimii* **2003**, 73, 5, 867
- [99] Chakravorti, S.; Sarkar, S.K.; Mallick, P.K. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 1,2, 93
- [100] Worl, L.A.; Meyer, T.J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 6, 541
- [101] Renge, I.; van Grondelle, RRR.; Dekker, J.P. *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1996**, 96, 109
- [102] Personov, R.J. in: *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, eds.: Agranovitch, V.M.; Hochstrasser, R.M. North Holland: New York, Amsterdam, **1983**
- [103] Personov, R.I.; Al'shits, E.I.; Bykovskaya, L.A. *Opt. Commun.* **1972**, 6, 169
- [104] Hensler, G.; Gallhuber, E.; Yersin, H. in: *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds* eds.: Yersin.; H.; Vogler, A. Springer Verlag: Berlin, **1987**
- [105] Huber, P.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1993**. 97, 12705
- [106] Shpol'skii, E.V. *Soviet. Phys. Uspekhi* **1962**, 5, 522
- [107] Shpol'skii, E.V. *Soviet. Phys. Uspekhi* **1963**, 6, 411
- [108] Shpol'skii, E.V. *Sovt. Phys. Usp. (Engl. Trans.)* **1960**, 3, 372
- [109] Richards, J.L.; Rice, S.A. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 2014
- [110] Demtröder, W. *Laser-Spektroskopie* **1991**, Springer, Berlin, 42ff
- [111] Dick, B.; Nickel, B. *Chem. Phys.* **1986**, 110, 131
- [112] Bajema, L.; Gouterman, M.; Rose, C.B. *J. Mol. Spec.* **1971**, 39, 421
- [113] Hausser, K.H.; Wolf, H.C. *Optical Spin Polarisation in Molecular Crystals* **1976**, Adv. Magn. Res., Academic Press, New York, Bd. 8
- [114] Donges, D.; *Dissertation* **1997**, Universität Regensburg

- [115] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* **1970**, Clarendon Press, Oxford
- [116] Orbach, R.; Stapleton, H.J. *Electron Paramagnetic Resonance* **1972**, 121, Plenum Press, New York
- [117] Fierz, M. *Physica* **1938**, 5, 433
- [118] Yersin, H.; Riedl, U. *Inor. Chem.* **1995**, 34, 1642
- [119] Yersin, H.; Gliemann, G. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1978**, 313, 539
- [120] Yersin, H.; Gliemann, G. *Structure and Bonding* **1985**, 62, 87
- [121] Yersin, H. *Habilitation* **1979**, Universität Regensburg
- [122] Yersin, H.; Gliemann, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 539
- [123] Holzapfel, W.; Yersin, H.; Ott, H.H.; Gliemann, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 207
- [124] Strasser, J.; Yersin, H.; Patterson, H.H. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 95
- [125] Yersin, H.; Trümbach, D.; Strasser, J.; Patterson, H.H.; Assefa, Z.; Shankle, G. *12th Intern. Symp. Photochem. and Photophys. of Coordination Compounds* **1997**, Vermont, USA
- [126] Riedl, U. *Dissertation* **1992**, Universität Regensburg
- [127] Rawashdeh-Omary, M.A.; Larochele, C.L.; Patterson, H.H. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4527
- [128] Hettiarachchi, S.R.; Rawashdeh-Omary, M.A.; Kanan, S.M.; Omary, M.A.; Patterson, H.H.; Tripp, C.P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10058
- [129] Mason, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3573
- [130] Sano, M.; Adachi, H.; Yamatera, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1022
- [131] Assefa, Z.; DeStefano, F.; Garepapaghi, M.A.; La Casce, J.H.; Quellte, S.; Corson, M.R.; Nagle, J.K.; Patterson, H.H. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2868
- [132] Rawashdeh-Omary, M.A.; Omary, M.A.; Patterson, H.H.; Fackler Jr., J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11237
- [133] Nagasundram, N.; Roper, G.; Biscoe, J.; Cahi, J.W.; Patterson, H.H.; Blom, N.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2947
- [134] Patterson, H.H.; Roper, G.; Biscoe, J.; Ludi, A.; Blom, N. *J. Lumin.* **1984**, 31/32, 555
- [135] Blom, N.; *Dissertation* **1983**, Universität Bern

- [136] Rössler, U.; Yersin, H. *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 3187
- [137] Yersin, H.; Gliemann, G.; Rössler, U. *Solid State Commun.* **1977**, 21, 915
- [138] Eichhorn, M.; Willig, F.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 81, 371
- [139] Ashcroft, N.W. *Solid State Physics* **1976**, Holt-Verlag, New York
- [140] Rössler, U.; Yersin, H. *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 3187
- [141] Rössler, U.; Pertsch, B.; Yersin, H. *Journal of Luminescence* **1981**, 24/25, 437
- [142] Ofelt, G.S. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511
- [143] Judd, B.R. *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750
- [144] Gruber, J.B. *Prog. Sci. Technol. Rare Earth* **1968**, 3, Kap. 2
- [145] Tanner, P.A.; Xianju, J.Z.; Wong, W.-T. ; Kratzer, C. ; Yersin, H. *Structure and spectroscopy of Tb[Au(CN)₂]₃ · 3 H₂O* **2004**, submitted
- [146] Markert, J.T.; Blom, N.; Roper, G.; Perregaux, A.D.; Nagasundram, N.; Corson, M.R.; Ludi, A.; Nagle, J.K.; Patterson, H.H. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 118, 258
- [147] LaCasce, J.H.; Turner, W.A.; Corson, M.R.; Dolan, P.J.; Nagle, J.K. *Chem. Phys.* **1987**, 118, 289
- [148] Yersin, H.; Hidvegi, I.; Gliemann, G.; Stock, M. *Phys. Rev.* **1979**, B19, 177
- [149] Hesse, K. *Dissertation* **1991**, Universität Regensburg
- [150] Brackmann, U. *Lamdachrome Laser Dyes Data sheets*, **1997**, 2nd Edition
- [151] Noak, R.A.; Holzapfel, W.B. *High Pressure Science and Technology* **1979**, 1, 748
- [152] Piermarini, G.J.; Block, S.; Barnett, J.D.; Forman, R.A. *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 2774
- [153] Yersin, H.; Gliemann, G. *Messtechnik* **1972**, 80, 99
- [154] Stock, M.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 40, 432