

# Zur Farbe von Phosphaten der Übergangsmetalle

## 4.1 Vorbemerkungen - Das Problem

Die grundlegenden Arbeiten von Bethe zur Kristallfeldtheorie liegen inzwischen 70 Jahre zurück (Bethe, 1929). Betrachtungen im Rahmen der Ligandenfeldtheorie werden ebenfalls schon seit vielen Jahren benutzt zum Verständnis der auf d-d-Elektronenübergängen beruhenden Farbe von Verbindungen der Übergangsmetalle. Häufig beschränkt sich aber dabei die Korrelation zwischen der Geometrie der behandelten Koordinationspolyeder und den beobachteten Spektren auf die Annahme einer möglichst hohen Symmetrie ( $O_h$ ,  $T_d$ ) des Koordinationspolyeders.

Die prinzipielle Stärke der Kristall/Ligandenfeldtheorie, nämlich die Beschreibung des Einflusses der Liganden auf die Elektronenzustände des Zentralteilchens mit nur einem einzigen Parameter,  $10Dq$  oder  $\Delta$ , erweist sich bei Versuchen einer detaillierten Korrelation der Energiezustände mit der experimentell genau bestimmten Koordinationsgeometrie als große Schwäche. Chemisch direkt einsichtige Einflüsse auf das Koordinationsverhalten, wie unterschiedliche Bindungslängen zu gleichartigen Liganden, chemisch unterschiedliche Liganden sowie der Einfluß der weiteren Koordinationssphäre der Liganden auf deren Komplexierungsverhalten können nicht beschrieben werden. Zwar gab es schon vor vielen Jahren verschiedene Erweiterungen der klassischen Betrachtungsweisen, ein allgemein anwendbares, noch dazu vergleichsweise einfaches Modell zur Parametrisierung beobachteter Spektren mit chemisch plausiblen Größen auf der Basis der genau bekannten Koordinationsgeometrie wurde aber erst mit dem Angular Overlap Model (AOM) eingeführt (Jørgensen, Pappalardo & Schmidtke, 1963).

Für eine detaillierte Korrelation zwischen Struktur und Absorptionsspektrum sind auch die Untersuchungen an Gläsern oder Ionen, die in Wirtsgitter dotiert wurden nur von beschränktem Wert. Tatsächlich erscheint der umgekehrte Weg, die Ableitung der **realen** Koordinationsgeometrie des Übergangsmetalls für solche Verbindungen aus den Spektren eher angebracht. Übergangsmetallionen können in diesem Sinn als kristallchemische Sonden verwendet werden.

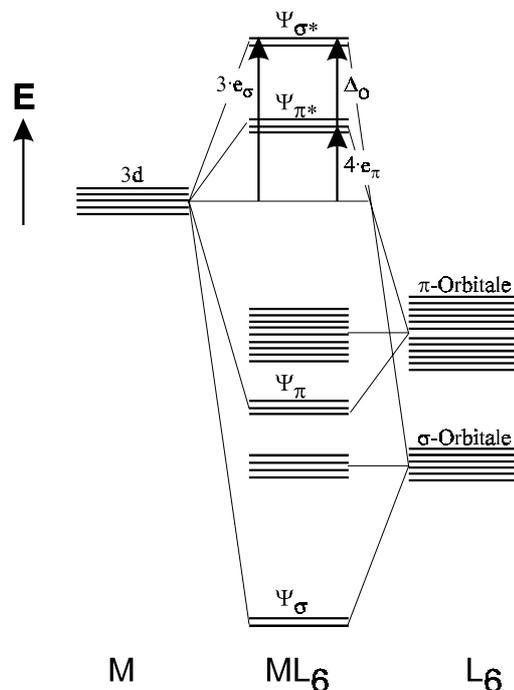
Von wenigen Ausnahmen abgesehen beschränkt sich in der Literatur die Korrelation von Spektren und Koordinationsgeometrien, insbesondere bei niedriger Symmetrie aus verschiedenen Gründen auf "molekulare" Komplexverbindungen. Entsprechend liegen, abgesehen von einer erst kürzlich erschienenen Arbeit (Reinen & Atanasov, 1998) keine Informationen zum Einfluß weiterer Bindungspartner auf das Koordinationsverhalten eines Liganden im Kollektiv des Festkörpers vor.

Die Vielzahl der kristallographisch gut charakterisierten Oxoverbindungen (z. B. wasserfreie Sulfate, Phosphate, Silicate, Germanate, Borate) bietet hier Gelegenheit zur Erweiterung des Verständnisses für den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einer Verbindung. Ein besonderer Vorteil wasserfreier Phosphate für diese Untersuchungen ist deren Vermögen zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ , vgl. Kap. 3). Auch die weite Variabilität des Verhältnisses  $\text{M} : \text{P}$  und damit des Kondensationsgrades der  $[\text{MO}_x]$  Polyeder ist für die Untersuchungen hilfreich. Nicht zuletzt der vergleichsweise bequeme Zugang zu wohlkristallisierten, ungewöhnlich stabilen Proben nach einem einheitlichen Syntheseverfahren (vgl. Kap. 2) macht die Phosphate zu einer reizvollen Substanzklasse für Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution.

Ziel der hier vorgelegten Studien war es, nach der spektroskopischen (UV/vis und teilweise auch ESR) und magnetischen Charakterisierung (paramagnetische Suszeptibilität) einer ganzen Reihe von wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle, einfache, chemisch plausible Bindungsparameter für die Wechselwirkung zwischen Metallen und Sauerstoff abzuleiten. Diese sollten bei einer entsprechend breit gewählten experimentellen Basis mit guter Sicherheit die Vorhersage von Farbe und paramagnetischer Suszeptibilität bei bekannter Kristallstruktur gestatten. Als Hilfsmittel zum Erreichen des angestrebten Ziels erscheint das AOM besonders günstig.

## 4.2 Das Angular Overlap Modell (AOM)

Die Brauchbarkeit des AOM zur Modellierung von Absorptionsspektren von Verbindungen der Seltenerdmetalle wurde bereits vor über 35 Jahren gezeigt (Jørgensen, Pappalardo & Schmidtke, 1963). In der Folgezeit wurden die Betrachtungen auch auf Ionen der Übergangsmetalle ausgeweitet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in einigen Übersichtsartikeln und Monographien zusammengefaßt. An dieser Stelle sei besonders auf zwei einführende, leicht verständliche Aufsätze zum AOM hingewiesen (Larsen & LaMar, 1974; Richardson, 1993). Der grundlegende Gedanke des AOM besteht in der, für Chemiker sehr plausiblen, Zerlegung des Gesamtligandenfeldes (i. a. ausgedrückt durch die Parameter  $10Dq$  oder  $\Delta$ ) in die Beiträge der einzelnen Liganden. Entsprechend den Überlegungen der MO-Theorie setzen sich diese Beiträge aus Größen zur Parametrisierung der  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen zusammen. Die entsprechenden Wechselwirkungsparameter (Wechselwirkungsenergien) werden mit  $e_\sigma$ ,  $e_\pi$  und  $e_\delta$  abgekürzt. Es kann gezeigt werden, daß für homoleptische Komplexe mit oktaedrischer Geometrie der Zusammenhang zwischen  $\Delta_0$  und  $e_\sigma$  sowie  $e_\pi$  durch Gl. 4.1 gegeben ist. Der Term  $3 \cdot e_\sigma$  entspricht der Anhebung der Energie der  $e_g$ -Orbitale durch die Summe der  $\sigma$ -Wechselwirkungen dieser Orbitale mit den  $\sigma$ -Orbitalen der sechs Liganden.

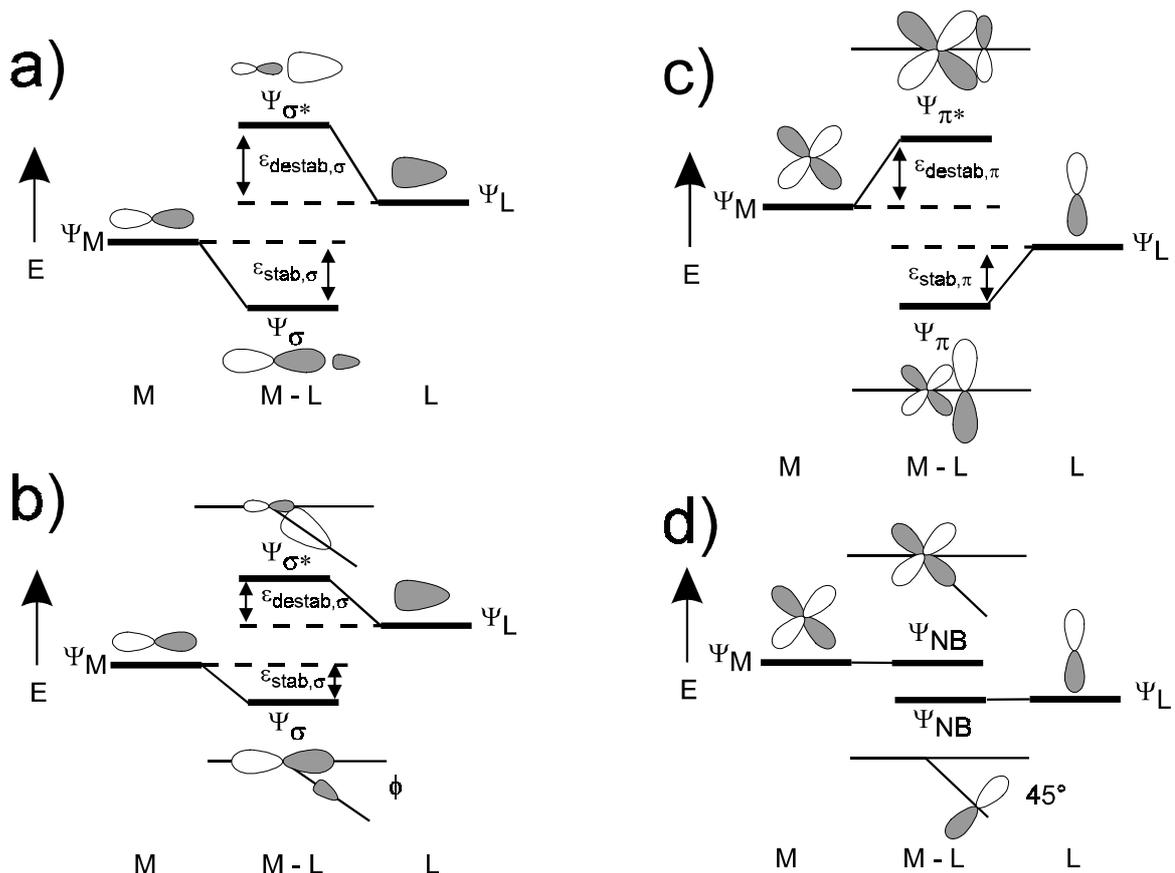


**Abbildung 4.1** Schema zur Veranschaulichung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Orbitalen am Zentralteilchen M und an den sechs Liganden.

Im Falle von sechs  $O^{2-}$  als Liganden führt die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Ligandenorbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie (12 p-Orbitale an den  $O^{2-}$ ) und den  $t_{2g}$ -Orbitalen des Zentralteilchens zur Destabilisierung der letzteren um den Betrag  $4 \cdot e_{\pi}$ . Der Sachverhalt ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

$$\Delta_o = 3 \cdot e_{\sigma} - 4 \cdot e_{\pi} \quad (4.1)$$

Die Größe der Energien (angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ ) nimmt in der Reihenfolge  $e_{\sigma} > e_{\pi} > e_{\delta}$  ab. Auf  $e_{\delta}$  wird im Rahmen dieser Arbeit ganz verzichtet. Die  $e_i$  ( $i = \sigma, \pi, \delta$ ) sind proportional zum Überlappungsintegral zwischen dem jeweiligen Orbital des Zentralteilchens und des Liganden und nehmen für jede Kombination aus Zentralteilchen  $M^{n+}$  und Ligand X in Abhängigkeit vom Abstand  $d(M-X)$  ganz bestimmte Werte an.



**Abbildung 4.2** Schema zur Veranschaulichung der Richtungsabhängigkeit von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen (WW). a) WW zwischen Metall-p-Orbital und Ligand- $\sigma$ -Orbital bei  $\phi = 0^\circ$ ; b) WW zwischen Metall-p-Orbital und Ligand- $\sigma$ -Orbital bei  $\phi = 45^\circ$ ; c) WW zwischen Metall-3d-Orbital und Ligand-p-Orbital bei  $\phi = 0^\circ$ ; d) WW zwischen Metall-3d-Orbital und Ligand-p-Orbital bei  $\phi = 45^\circ$

Zumindest in erster Näherung folgen die  $e_{\sigma}$  für vorgegebene Kombinationen M–X der spektrochemischen und der nephelauxetischen Reihe (Gerloch & Slade, 1973). Durch die Abhängigkeit der Überlappungsintegrale von der räumlichen Anordnung der Liganden (vgl. Abb. 4.2) um das Zentralteilchen ergibt sich der Einfluß der (niedersymmetrischen) Koordinationsgeometrie auf die Energieniveaus der  $M^{n+}$ . In Abb. 4.2 sind je zwei Beispiele für die unterschiedliche räumliche Anordnung von Ligand und Zentralteilchen bei der  $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen einem p-Orbital und einem  $\sigma$ -Orbital (z. B.: sp-Hybridorbital) und der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem 3d-Orbital und einem p-Orbital dargestellt. In Abhängigkeit vom Winkel  $\phi$  nimmt das Überlappungsintegral für die  $\sigma$ -Wechselwirkung Werte zwischen 1 ( $\phi = 0^{\circ}$ ) und 0 ( $\phi = 90^{\circ}$ ) an. Für die in Abb. 4.2 dargestellte  $\pi$ -Wechselwirkung nimmt das Überlappungsintegral Werte zwischen 1 ( $\phi = 0^{\circ}$ ) und -1 ( $\phi = 90^{\circ}$ ) an. Für den speziellen Fall  $\phi = 45^{\circ}$  heben sich bei der  $\pi$ -Bindung bindende und antibindende Wechselwirkungen gerade auf.

### 4.3 AOM Parameter

Für die vorliegende Arbeit wurden Modellrechnungen im Rahmen des Angular Overlap Modells mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) (Gerloch, 1983; Gerloch & McMeeking, 1975) durchgeführt. Zur Parametrisierung wurden dabei neben den bereits genannten Energien  $e_{\sigma}$  und  $e_{\pi}$  zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und den einzelnen Liganden auch noch die Racah-Parameter B und C, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta$  sowie der Stevens-Orbital-Reduktionsparameter k verwendet. Zur Verringerung der großen Zahl von AOM Parametern wurden den Modellrechnungen verschiedene Annahmen zugrundegelegt. Diese sollen hier kurz zusammengefaßt werden.

Das AOM Modell setzt, wie in der Ligandenfeldtheorie üblich, eine schwache Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralteilchen voraus. Das heißt, die Elektronenzustände eines Kations in einer bestimmten Koordinationssphäre ergeben sich aus den Zuständen des freien gasförmigen Ions unter Berücksichtigung eines Störpotentials, das sich aus den Bindungseigenschaften der Liganden ergibt. Die Differenzen zwischen dem

Grundzustand und den angeregten Elektronenzustände der freien gasförmigen Ionen sind experimentell zugänglich und können im Rahmen der Condon - Shortley - Theorie näherungsweise durch die Parameter  $F_2$  und  $F_4$  beschrieben werden (Condon & Shortley, 1967). Mathematisch übersichtlicher aber ansonsten gleichwertig sind die sog. Racah-Parameter B und C (Gade, 1998). Der Zusammenhang zwischen Condon-Shortley und Racah-Parametern ist durch die Gl. 4.2 und 4.3 gegeben.

$$B = F_2 - 5F_4 \quad (4.2)$$

$$C = 35F_4 \quad (4.3)$$

Für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Zustände (Terme) in Abhängigkeit von den interelektronischen Abstossungsparametern ( $F_2$ ,  $F_4$  oder B, C) sei auf Lehrbücher der Atomspektroskopie bzw. Koordinationschemie verwiesen (Figgis, 1986; Gade, 1998) In Tabelle 4.1 sind alle Terme zusammengestellt, die sich aus einer bestimmten d-Elektronenkonfiguration ergeben. In den Modellrechnungen mit CAMMAG wurden immer die vollständigen Basissätze für die Elektronenkonfigurationen  $d^1$  bis  $d^9$  verwendet.

**Tabelle 4.1** Basissätze der freien Ionen in der "Schwachfeldnäherung" für die Elektronenkonfigurationen  $d^1$  bis  $d^9$ .

$d^1, d^9$	$^2D$
$d^2, d^8$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3, d^7$	$^2P, ^2D_1, ^2D_2, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4, d^6$	$^1S_1, ^1S_2, ^1D_1, ^1D_2, ^1F, ^1G_1, ^1G_2, ^1I, ^3P_1, ^3P_2, ^3D, ^3F_1, ^3F_2, ^3G, ^3H, ^5D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D_1, ^2D_2, ^2D_3, ^2F_1, ^2F_2, ^2G_1, ^2G_2, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$

Sofern nicht anders vermerkt, wurden in den Modellrechnungen der vorliegenden Arbeit **Racah-Parameter** verwendet, die nur noch 80% der Werte der freien gasförmigen Ionen (Figgis, 1986; Lever, 1984) betragen. Auch für Aquokomplexe der Übergangsmetalle werden Werte für B und C gefunden, die ca. 80% jener der freien gasförmigen Ionen betragen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird gezeigt werden, daß für wasserfreie Phosphate eine ähnliche Reduktion von B und C angenommen werden kann. Diese Verringerung von B und C wird in den meisten Komplexen gefunden und als nephelauxetischer Effekt bezeichnet (Gade, 1998). Qualitativ zeigen "ionische" Komplexe interelektronische

Abstoßungsparameter, die nahe bei jenen der freien gasförmigen Ionen liegen, kovalente Bindungsanteile führen hingegen zu einer Verkleinerung von B und C.

In einigen speziellen Fällen (vgl. z. B. die Anpassung des Spektrums von  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ) könnte die Berücksichtigung der sog. Trees-Korrektur (Lee & Freed, 1982) in der Anpassung der Terme der freien Ionen bei den beobachteten Spektren der wasserfreien Phosphate zu einer weiter verbesserten Übereinstimmung führen.

In den Modellrechnungen wurde in allen Fällen angenommen, daß die **Spin-Bahn-Kopplungskonstanten**  $\zeta$  genau wie die interelektronischen Abstoßungsparameter gegenüber den Werten der freien gasförmigen Ionen verringert sind. Für  $\zeta$  wurde dabei der gleiche, sog. Stevens - Orbitalreduktionsfaktor (Stevens, 1954)  $k = 0,80$  verwendet wie für B und C. Für die Anpassung der UV/vis-Spektren von wasserfreien Phosphaten ist die Berücksichtigung von  $\zeta$  allerdings von untergeordneter Bedeutung, da entsprechende Feinheiten in den beobachteten Spektren kaum aufgelöst sind.

Die **Wechselwirkungsenergien**  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  sind zusammen mit den interelektronischen Abstoßungsparametern B und C und den jeweiligen Komplex(Koordinations)-Geometrien die grundlegenden Größen zur Parametrisierung der beobachteten Spektren. Im allgemeinen Fall eines verzerrt-oktaedrischen Komplexes ohne Symmetrie sind für jeden Liganden drei Wechselwirkungsparameter, nämlich  $e_\sigma$ ,  $e_{\pi,x}$  und  $e_{\pi,y}$ , also insgesamt 18 Parameter zu bestimmen. Selbst bei sehr gut aufgelösten, bandenreichen Spektren sind niemals so viele elektronische Übergänge zu beobachten, damit ist die Anpassung der Spektren überparametrisiert. Um trotzdem eine sinnvolle Modellierung der d-Elektronenniveaus für eine vorgegebene Verbindung zu erreichen, ist es üblich, die Zahl der unabhängig wählbaren Wechselwirkungsenergien anhand verschiedener Zusatzbeobachtungen und Überlegungen einzuschränken.

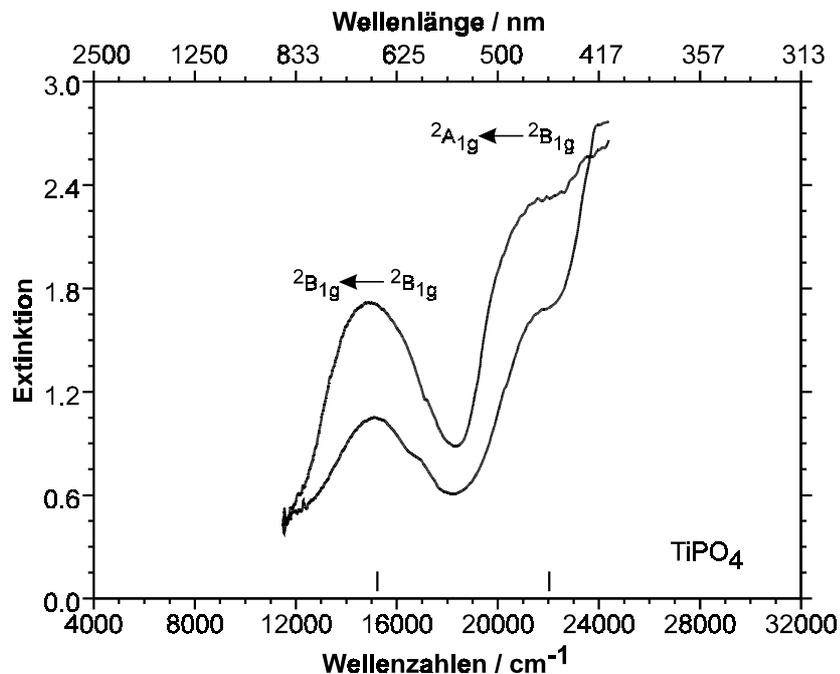
Experimentelle Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von UV/vis-Spektren (Minomura & Drickamer, 1961; Drickamer & Frank, 1973) sowie theoretische Betrachtungen (Smith, 1969; Bermejo & Pueyo, 1983) ergaben den Zusammenhang  $\Delta \sim d(\text{M-L})^{-n}$  mit  $4 \leq n \leq 6$ . Dementsprechend wurde, bis auf die Betrachtungen zu den Spektren der Titan(III)-phosphate, in den hier durchgeführten Modellrechnungen der Zusammenhang  $e_\sigma \sim d(\text{M-O})^{-5,00}$  benutzt. Mit dieser Beziehung lassen sich in homoleptischen Komplexen alle  $e_\sigma$  über einen einzigen Wert, z. B.  $e_{\sigma,\text{max}}$  für  $d(\text{M-L})_{\text{min}}$ , ausdrücken.

In vielen Fällen ist es auch möglich, auf die Verwendung von  $e_{\pi,x}$  und  $e_{\pi,y}$  zu verzichten und stattdessen eine isotrope  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand, beschrieben durch  $e_{\pi,iso}$  anzunehmen. Berücksichtigt man weiterhin, daß eine Berechnung verschiedener Überlappungsintegrale einen Zusammenhang  $e_{\sigma} \approx 4 \cdot e_{\pi}$  erwarten läßt, dann hat man für homoleptische Komplexe eine drastische Verringerung der Wechselwirkungsparameter erreicht. Als Beispiel sei auf die Modellierung der UV/vis-Spektren der Tris(metaphosphate)  $M(PO_3)_3$  mit "isolierten" Oktaedern  $[MO_6]$  hingewiesen (vgl. Abschn. 4.5). Dort wurde neben den Racah-Parametern nur noch  $e_{\sigma,max}$  zur Anpassung von beobachteten und berechneten Elektronenübergängen variiert. Letzlich führen die Einschränkungen bei den Wechselwirkungsparametern dazu, daß eine Anpassung der Spektren im Rahmen des AOM ebenso durch nur zwei Parameter ( $B$  und  $e_{\sigma,max}$ ) möglich ist, wie im einfachen "Zwei-Parameter-Modell" ( $B$  und  $10D_q$ ) auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie (Figgis, 1986). Allerdings gilt diese Äquivalenz nur, solange die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Liganden durch isotrope  $\pi$ -Wechselwirkungen hinreichend beschrieben werden. Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß gerade diese Einschränkung bei den hier behandelten wasserfreien Phosphaten nur teilweise zulässig ist. Die genannten Tris(metaphosphate)  $M(PO_3)_3$  stellen eine Spezialfall dar, da für alle Sauerstoffatome in der Koordination der  $M^{3+}$  K.Z. = 2 ( $1 \times M^{3+} + 1 \times P^{5+}$ ) beträgt. Für die Sauerstoffatome kann damit in brauchbarer Näherung  $sp$ -Hybridisierung angenommen werden. Die  $\sigma$ -Wechselwirkung mit  $M^{3+}$  erfolgt dann über ein  $sp$ -Orbital. Die zwei am Sauerstoff verbliebenen  $p$ -Orbitale sind in diesem Fall gleichwertig an den (isotropen)  $\pi$ -Wechselwirkungen beteiligt. Diese einfache Bindungssituation tritt allerdings nur dann auf, wenn die Koordinationszahl aller Sauerstoffatome in der Ligandensphäre eines Metallzentrums zwei beträgt. Die meisten oxidischen Verbindungen zeigen dagegen für Sauerstoff Koordinationszahlen  $K.Z.(O^{2-}) > 2$ . Gleichbedeutend damit ist eine Kondensation der Metall-Sauerstoff-Polyeder in den Strukturen. Ein Sauerstoffatom verbrückt dann zwei, oder unter Umständen noch mehr Metallzentren. Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen werden zeigen, daß in solchen Fällen mit einem weit komplizierteren Ligandenverhalten von Sauerstoff gerechnet werden muß.

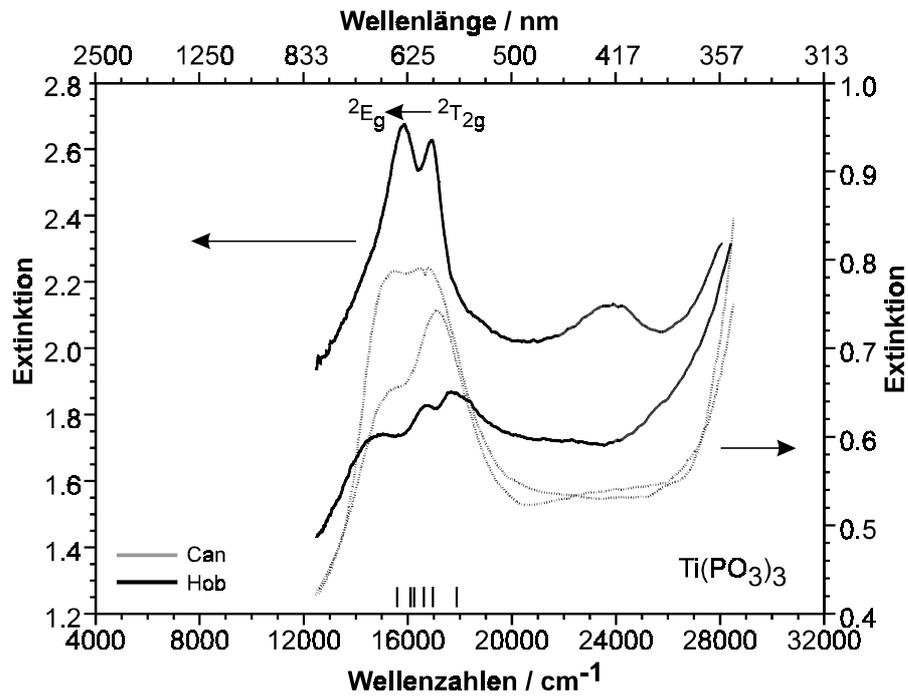
## 4.4 UV/vis- und EPR-Spektren von $\text{TiPO}_4$ , $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$

### 4.4.1 Experimentelle Ergebnisse

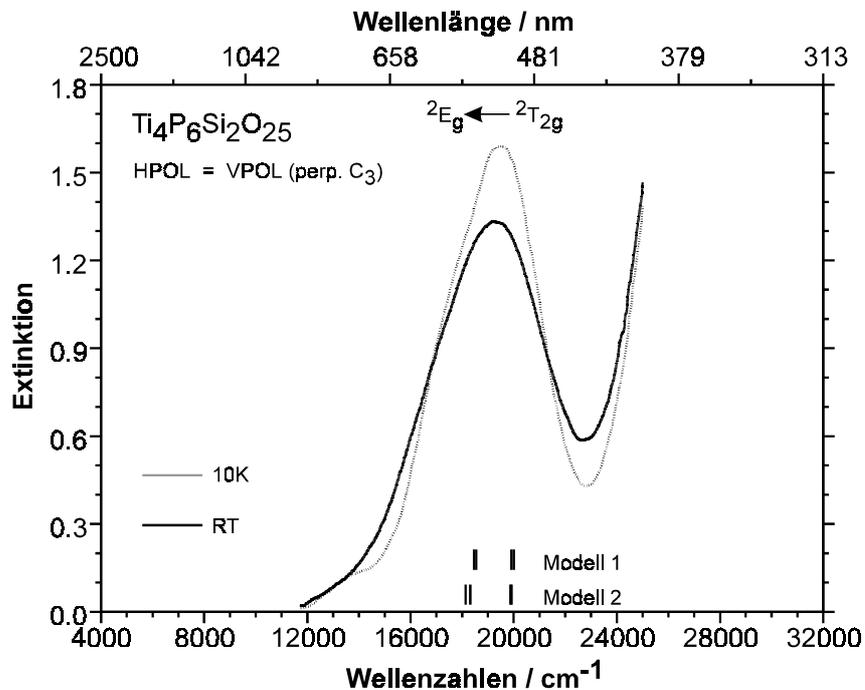
Die Einkristallspektren von  $\text{TiPO}_4$  zeigen eine Bande bei  $15200\text{ cm}^{-1}$  und eine gut erkennbare Schulter bei  $22000\text{ cm}^{-1}$ , mit einem Minimum in der Absorptionskurve bei ca.  $18100\text{ cm}^{-1}$  ( $550\text{ nm}$ ) in Übereinstimmung mit der grünen Farbe der Verbindung (Abb. 4.3). In der großen Aufspaltung des  $E_g$  Zustandes spiegelt sich die stark gestaucht-oktaedrische Koordination von  $\text{Ti}^{3+}$  im Orthophosphat wieder. Die unterschiedlichen Einkristallspektren von  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (Abb. 4.4) mit drei kristallographisch unabhängigen  $[\text{TiO}_6]$  zeigen mindestens fünf, sich überlappende Absorptionsbanden bei  $17830$ ,  $16920$ ,  $16720$ ,  $15800$  und  $14500\text{ cm}^{-1}$ , die für die blaue Farbe der Verbindung verantwortlich sind. Das Absorptionsspektrum von weinrotem  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_6\text{O}_{25}$  (Abb. 4.5) zeigt eine leicht asymmetrische Bande bei  $\sim 19000\text{ cm}^{-1}$ , die durch zwei Gauss-Kurven mit Maxima bei  $17400$  und  $19670\text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden kann.



**Abbildung 4.3** Elektronenspektrum von  $\text{TiPO}_4$ . Einkristallspektrum bei  $295\text{ K}$  und zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Termsymbole für  $D_{2h}$ -Symmetrie der  $[\text{TiO}_6]$ .



**Abbildung 4.4** Elektronenspektren von  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ . Einkristallspektren bei 295 K aus der Messung zweier unterschiedlicher Kristalle bei zwei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen. Termsymbole für  $O_h$ -Symmetrie der  $[\text{TiO}_6]$ .



**Abbildung 4.5** Elektronenspektren von  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ . Einkristallspektrum (Polarisationsrichtung  $\perp$  zur kristallographischen  $c$ -Achse) bei 295 K und 10 K. Termsymbole für  $O_h$ -Symmetrie der  $[\text{TiO}_6]$ .

**Tabelle 4.2** Beobachtete und berechnete d-d Übergänge für  $\text{TiPO}_4$  (eine  $[\text{TiO}_6]$  in der asymmetrischen Einheit),  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (drei  $[\text{TiO}_6]$ ) und  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  (zwei  $[\text{TiO}_6]$ ).

Verbindung	beobachtete d-d Übergänge ( $\text{cm}^{-1}$ )	berechnete d-d Übergänge ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{TiPO}_4$ (grün)	22000, 15200	22034, 15270, 4103, 3004
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ (helblau)	17830, 16920, 16720, 15800, 14500	16919, 16116, 540,395 (Ti1) 17897, 15763, 784, 325 (Ti2) 16773,16268, 627, 334 (Ti3)
$\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ (weinrot)	19700; 17400 <sup>3)</sup>	20002, 18601, 2879, 2695 (Ti1) <sup>1)</sup> 19991, 18445, 2865, 2586 (Ti2) <sup>1)</sup> 19893, 18354, 1388, 1184 (Ti1) <sup>2)</sup> 19812, 18101, 1281, 1026 (Ti(2)) <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Übergänge für das erste Modell mit  $e_{\pi, x} = 0$ . <sup>2)</sup> Übergänge für das zweite Modell mit  $e_{\pi, x} = 0,09 \cdot e_{\sigma}$ . <sup>3)</sup> Gauss-Fit an die Kurve in Abb. 4.4.

**Tabelle 4.3** Beobachtete und berechnete g-Werte für  $\text{TiPO}_4$  (eine  $[\text{TiO}_6]$  in der asymmetrischen Einheit),  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  (drei  $[\text{TiO}_6]$ ) und  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  (zwei  $[\text{TiO}_6]$ ).  $g_a, b, c$  beschreiben g-Tensoren eines Kristalls, während  $g_{1, 2, 3}$  "molekulare" g-Werte eines  $[\text{TiO}_6]$  bezeichnen.

Verbindung	beobachteter g-Wert	berechneter g-Wert	
$\text{TiPO}_4$	$g_{\text{mittel}} \approx 1,94$ <sup>1)</sup> $g_a = 1,9506(10)$ <sup>2)</sup> $g_b = 1,9422(8)$ $g_c = 1,9356(9)$	$g_1 = 1,914$ $g_2 = 1,947$ $g_3 = 1,966$	
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	$g_{\text{mittel}} \approx 1,73$ <sup>3)</sup>	$g_1 = 1,41$ <sup>4)</sup> $g_2 = 1,66$ $g_3 = 1,78$	
		Modell 1 <sup>6)</sup>	Modell 2 <sup>7)</sup>
$\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$	$g_a = 1,820(5)$ <sup>5)</sup> $g_b = 1,850(5)$ $g_c = 1,970(5)$	$g_1 = 1,906, 1,909$ <sup>8)</sup> $g_2 = 1,920, 1,915$ $g_3 = 1,998, 1,997$	$g_1 = 1,810, 1,800$ <sup>8)</sup> $g_2 = 1,850, 1,830$ $g_3 = 1,980, 1,970$

<sup>1)</sup> Mittlerer g-Wert von  $\text{TiPO}_4$  aus Messungen an einem Pulver bei Raumtemperatur <sup>2)</sup> Werte aus Einkristallmessungen bei Raumtemperatur <sup>3)</sup> Mittlerer g-Wert von  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  aus ESR-Messungen (X-Band) an einem Pulver bei  $T \sim 4 \text{ K}$  <sup>4)</sup> Molekularer g-Wert für  $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$  in  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  <sup>5)</sup> g-Tensor von  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  aus ESR-Messungen an einem Pulver bei  $T \sim 90 \text{ K}$  <sup>6)</sup> Übergänge für Modell 1 berechnet mit  $e_{\pi, x} = 0$ . <sup>7)</sup> Übergänge für Modell 2 berechnet mit  $e_{\pi, x} = 0,09 \cdot e_{\sigma}$ . <sup>8)</sup> Molekulare g-Werte für  $[\text{Ti}(1)\text{O}_6]$  und  $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$  in  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ .

Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von  $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  ist in grober Übereinstimmung mit der in den optischen Spektren beobachteten Aufspaltung der angeregten Zustände und der danach zu erwartenden Aufspaltung der jeweiligen Grundzustände. Merkbliche Besetzung höherer Niveaus des Grundzustandes durch thermische Anregung führt zur Verbreiterung der beobachteten ESR-Signale. Bei einem oktaedrischen Komplex  $[\text{TiO}_6]$  ( $d^1$  Elektronenkonfiguration) besetzt das einzige Elektron ein Orbital des  $t_{2g}$  Orbitalsatzes. In einem Ligandenfeld von kubischer oder pseudo-kubischer Symmetrie besitzen diese Orbitale nahezu die gleiche Energie. Die geringe Aufspaltung des Grundzustandes führt dazu, daß ESR-Signale nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden. Für  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  legt die durch Aufhebung der Entartung der  $e_g$ -Orbitale bedingte, vergleichsweise geringe Aufspaltung der Absorptionsbanden eine noch wesentlich kleinere Aufspaltung des  $t_{2g}$ -Orbitalsatzes nahe. Das könnte erklären, warum erst bei 10 K ein ESR-Signal beobachtet wird.

Die für  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  aufgrund einer Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale beobachtete, leicht asymmetrische Absorptionsbande legt ebenfalls eine, wenn auch deutlich geringere Aufspaltung des  $t_{2g}$ -Satzes nahe. Damit in Einklang steht die Beobachtung, daß für das Silicophosphat nur bei Temperaturen unterhalb von ca. 90 K ein ESR-Signal beobachtet wird und nicht schon bei Raumtemperatur. Die große Aufspaltung des  $e_g$ -Satzes in  $\text{TiPO}_4$  hingegen sollte mit einer deutlichen Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Orbitalenergien einhergehen.. Das würde erklären, warum beim Orthophosphat schon bei 295 K und nicht nur bei tieferen Temperaturen ein ESR-Signal gemessen wird.

Für ein  $d^1$ -System in tetragonal verzerrter oktaedrischer Umgebung erwartet man:

$$g_{//} = 2 - \frac{8 \cdot \lambda \cdot k_z^2}{\Delta E(xy)} \quad (4.3)$$

$$g_{\perp} = 2 - \frac{2 \cdot \lambda \cdot k_{xy}^2}{\Delta E(xz, yz)} \quad 1) \quad (4.4)$$

Unter der Annahme einer Spin-Bahn-Kopplungskonstanten  $\lambda(\text{Ti}^{3+}) = 125 \text{ cm}^{-1}$  (80% des Wertes des freien Ions) und des Orbital-Reduktionsfaktors  $k_z = 0,8$  erhält man  $\Delta E(xy) = 10240 \text{ cm}^{-1}$  mit  $g_{//} = 1,94$ . Bessere Übereinstimmung mit der beobachteten Übergangsenergie

---

<sup>1)</sup> Die Benennung gilt wenn das "molekulare" Koordinatensystem des  $[\text{TiO}_6]$ -Komplexes so gewählt wird, daß die x- und y-Achse in Richtung der Halbierenden der Winkel  $\angle(\text{O}, \text{Ti}, \text{O})$  liegen.

von  $15200\text{ cm}^{-1}$  wird mit  $k_z = 0,975$  erreicht. Benutzt man  $k_z = 0,975$  und  $g_{\perp} = 1,94$  ergibt sich eine Aufspaltung des Grundzustandes von  $3800\text{ cm}^{-1}$  für das Orthophosphat. Das ist etwas geringer als die Aufspaltung des angeregten Zustandes.

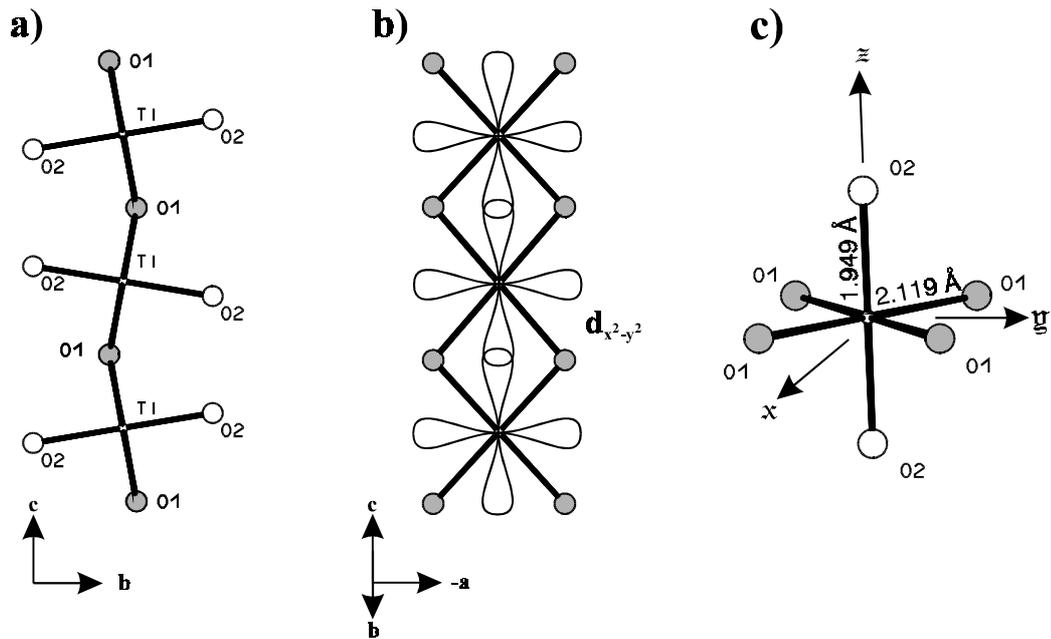
#### 4.4.2 AOM Berechnungen

**Koordinationsgeometrien.** In  $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  ist  $\text{Ti}^{3+}$  jeweils durch sechs  $\text{O}^{2-}$  verzerrt-oktaedrisch koordiniert. Die Abstände reichen dabei von  $d_{\max}(\text{Ti}-\text{O}) = 2,12\text{ \AA}$  in  $\text{TiPO}_4$  bis  $d_{\min}(\text{Ti}-\text{O}) = 1,93\text{ \AA}$  in  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  (vgl. Abb. 4.6 -4.8 u. Tab. 4.4).

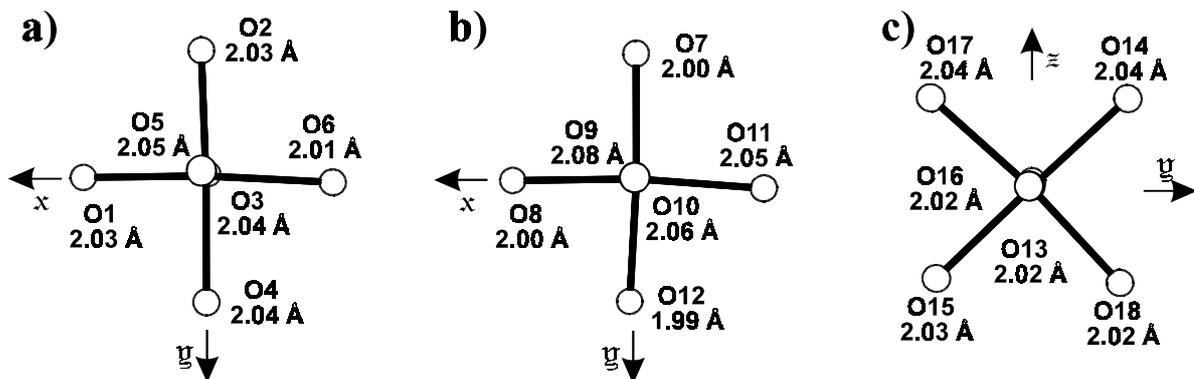
In  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  liegen drei kristallographisch unabhängige, isolierte  $[\text{TiO}_6]$  vor. Das bedeutet, daß zwischen zwei  $\text{Ti}^{3+}$  kein gemeinsames, verbrückendes  $\text{O}^{2-}$  gefunden wird. Alle  $\text{O}^{2-}$ -Liganden besitzen die Koordinationszahl 2; ein  $\text{Ti}^{3+}$  und ein  $\text{P}^{5+}$ . Die angulare Verzerrung der  $[\text{TiO}_6]$  ist gering, weniger als  $8^\circ$ . Die radiale Verzerrung, das bedeutet der Unterschied zwischen dem kürzesten und längsten Abstand  $d(\text{Ti}-\text{O})$  innerhalb eines Polyeders nimmt zu in der Reihenfolge  $[\text{Ti}_3\text{O}_6]$  ( $2,021; 2,039\text{ \AA}$ ) <  $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$  ( $2,008; 2,052\text{ \AA}$ ) <  $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$  ( $1,993; 2,078\text{ \AA}$ ).

In  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  teilen zwei kristallographisch unabhängige, chemisch jedoch sehr ähnliche  $[\text{TiO}_6]$  eine gemeinsame Oktaederfläche und bilden so  $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Einheiten. Der Brückenwinkel  $\angle(\text{Ti}_1, \text{O}, \text{Ti}_2) = 83,8^\circ$  ist bemerkenswert klein. Die verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  sind durch zwei  $\text{Ti}^{3+}$  und ein  $\text{P}^{5+}$  koordiniert, während die terminalen  $\text{O}^{2-}$ -Liganden die Koordinationszahl 2 ( $\text{Ti}^{3+} + \text{P}^{5+}$ ) besitzen. Die beiden  $[\text{TiO}_6]$  zeigen in erster Näherung die Punktsymmetrie  $C_3$ , auch wenn als tatsächliche Lagesymmetrie  $C_1$  gefunden wird.

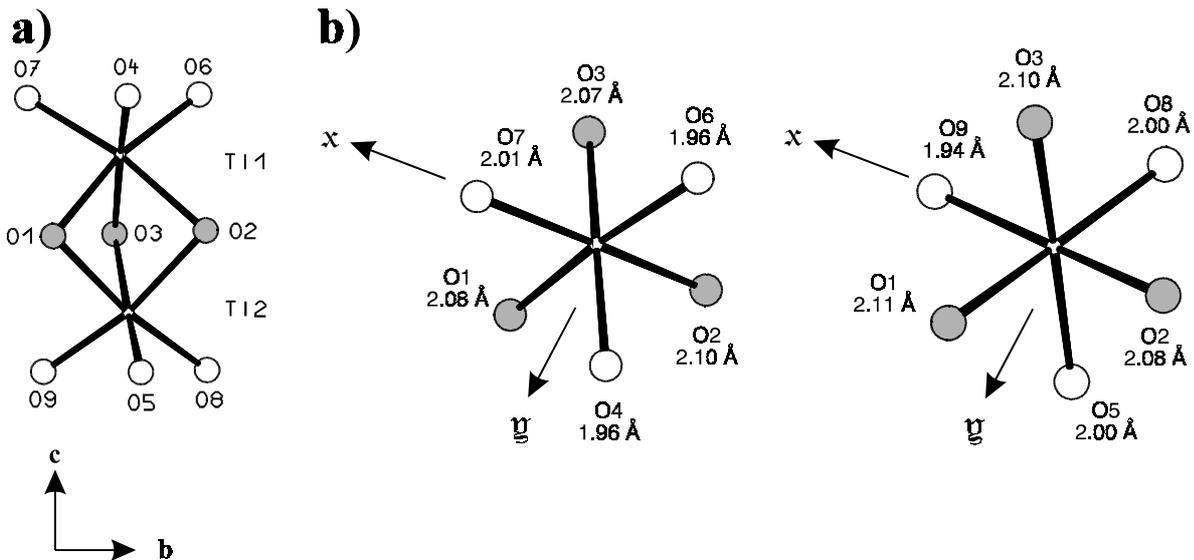
In  $\text{TiPO}_4$  liegt nur eine Art von  $[\text{TiO}_6]$  vor. Diese zeigen gestaucht-oktaedrische Geometrie mit vier äquatorialen  $\text{O}^{2-}$  in einem Abstand von  $2,119\text{ \AA}$ . Die Entfernung  $d(\text{Ti}-\text{O})$  zu den axialen  $\text{O}^{2-}$ -Liganden beträgt  $1,939\text{ \AA}$ , bei vernachlässigbarer angularer Verzerrung der  $[\text{TiO}_6]$ . Die äquatorialen Sauerstoffionen verknüpfen benachbarte  $[\text{TiO}_6]$  zu unendlichen Ketten entlang der kristallographischen c-Achse. Der Brückenwinkel  $\angle(\text{Ti}, \text{O}, \text{Ti}) = 97,0^\circ$  ist deutlich kleiner als man für  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Sauerstoff mit der Koordinationszahl 3 ( $2\text{ Ti}^{3+} + 1\text{ P}^{5+}$ ) erwarten könnte. Die axialen  $\text{O}^{2-}$  besitzen nur die Koordinationszahl 2 ( $\text{Ti}^{3+}, \text{P}^{5+}$ ). In der Äquatorebene der  $[\text{TiO}_6]$  wechseln die Winkel  $\angle(\text{O}, \text{Ti}, \text{O})$  zwischen  $99,3^\circ$  und  $80,8^\circ$ . Dabei befindet sich der kleinere Winkel zwischen zwei Sauerstoffionen die eine gemeinsame Kante innerhalb der Ketten bilden (vgl. Abb. 4.6).



**Abbildung 4.6** Geometrie und Verknüpfungsmuster der  $[\text{TiO}_6]$  in  $\text{TiPO}_4$ . Grau: Sauerstoffatome die zwei  $\text{Ti}^{3+}$  verknüpfen. a) Projektion // zur Äquatorebene der  $[\text{TiO}_6]$ ; b) Projektion  $\perp$  zur Äquatorebene der  $[\text{TiO}_6]$  mit Darstellung der  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale; c)  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder mit "molekularem" Koordinatensystem. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Glaum & Gruehn, 1992).



**Abbildung 4.7** Geometrie der  $[\text{TiO}_6]$  in  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ . a)  $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$ ; b)  $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$ ; c)  $[\text{Ti}_3\text{O}_6]$ . Jeweils mit Darstellung der "molekularen" Koordinatensysteme. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Harrison, Gier & Stucky, 1994).



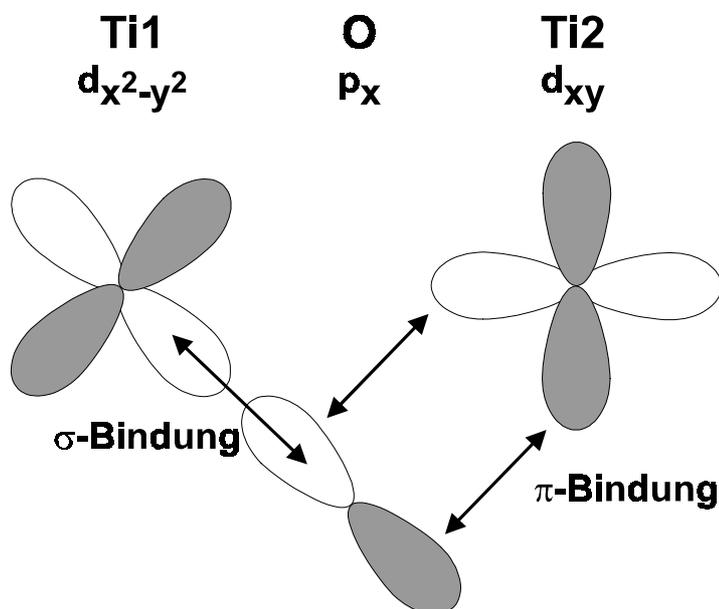
**Abbildung 4.8** Geometrie und Verknüpfungsmuster der  $[\text{TiO}_6]$  in  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ . Grau: Sauerstoffatome die zwei  $\text{Ti}^{3+}$  verknüpfen. a) Perspektivische Darstellung der  $[\text{Ti}_2\text{O}_9]$ -Gruppen; b) Oktaeder  $[\text{Ti}_1\text{O}_6]$  und  $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$  mit "molekularem" Koordinatensystem. Alle Angaben entsprechend den Kristallstrukturdaten (Reinauer, 1998).

**Der verwendete AOM Parametersatz.** Am Beispiel der Titan(III)-phosphate soll exemplarische die Vorgehensweise bei der Modellierung der beobachteten Spektren (und g-Werte) unter Verwendung des Computerprogramms *CAMMAG* ausführlich vorgestellt werden.

(i) Zuerst wurde das Spektrum von  $\text{TiPO}_4$  unter Berücksichtigung isotroper  $\pi$ -Wechselwirkungen ( $e_\pi = 1/4 \cdot e_\sigma$ ) und zwei unabhängiger  $e_\sigma$  für die Bindungen  $\text{Ti-O}_1$  ( $4x$ ) und  $\text{Ti-O}_2$  ( $2x$ ) berechnet. Mit  $e_\sigma(\text{Ti-O}_2) = 11000 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\sigma(\text{Ti-O}_1) = 7900 \text{ cm}^{-1}$  liesen sich dabei die beiden beobachteten Übergänge im sichtbaren Bereich reproduzieren. In erster Näherung beeinflusst die Variation von  $e_\sigma(\text{Ti-O}_2)$  nur den Übergang bei höherer Energie, während  $e_\sigma(\text{Ti-O}_1)$  die Energie der Bande bei niedrigerer Wellenzahl verändert. Dieses erste Modell liefert allerdings einen sehr stark anisotropen g-Tensor ( $g_x = 1,66$ ,  $g_y = 1,91$ ,  $g_z = 1,91$ ), ein Resultat, das nicht mit dem experimentell beobachteten, nahezu isotropen g-Tensor für  $\text{TiPO}_4$  übereinstimmt.

(ii) Im zweiten Schritt wurde dann eine anisotrope  $\pi$ -Wechselwirkung für die  $(\text{Ti-O-Ti})$  verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  in die Modellrechnungen eingeführt, durch Verwendung von  $e_{\pi,x} < e_{\pi,y} = 1/4 \cdot e_\sigma$ .  $e_{\pi,x}$  beschreibt dabei die  $\pi$ -Wechselwirkung innerhalb der Ebene die durch das zentrale

$\text{Ti}^{3+}$ , das verbrückende  $\text{O}^{2-}$  und das benachbarte  $\text{Ti}^{3+}$  definiert ist.  $e_{\pi,y}$  gibt die  $\pi$ -Wechselwirkung senkrecht zu dieser Ebene wieder.



**Abbildung 4.9** Schema zur Veranschaulichung der Konkurrenz zwischen  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Orbitalen an benachbarten  $\text{Ti}^{3+}$  bei der Ausbildung einer  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Bindung zu einem p-Orbital am Brückensauerstoff.

Für jeden gewählten Wert eines Faktors  $f$  ( $e_{\pi,x} = f e_{\sigma}$ ;  $0,01 < f < 0,25$ ) läßt sich ein Paar  $e_{\sigma}(\text{Ti-O}2)$  und  $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1)$  finden, das die Modellierung der beobachteten Übergänge im sichtbaren Bereich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment gestattet. Allerdings ergaben sich nur für  $f \leq 0,17$  genügend hohe Aufspaltungen des  $T_{2g}$ -Grundzustandes um die experimentell beobachteten g-Werte richtig wiederzugeben. In den Rechnungen wurde weiterhin gefunden, daß die Verringerung von  $f$  eine Erniedrigung des Verhältnisses  $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1) / e_{\sigma}(\text{Ti-O}2)$  von 0,718 ( $f = 0,25$ ) nach 0,643 ( $f = 0,04$ ) bewirkt. Das hat zur Folge, daß der Exponent  $x$  zur Beschreibung der Proportionalität zwischen  $e_{\sigma}$  und  $d(\text{Ti-O})$  an den jeweils verwendeten Wert von  $f$  angepaßt werden muß, um die beobachteten Übergänge bestmöglich zu modellieren. Die Differenz  $e_{\sigma}(\text{Ti-O}1) - e_{\sigma}(\text{Ti-O}2) = 3120 \text{ cm}^{-1}$  ist dagegen nahezu unabhängig von  $f$ .

(iii) Im dritten Näherungsschritt wurden neben  $\text{TiPO}_4$  auch die Spektren von  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  berücksichtigt, die sich aus einer Überlagerung von je zwei Übergängen in die  $E_g$ -Zustände der drei kristallographisch unabhängigen  $\text{Ti}^{3+}$  ergeben. Dabei kann man erwarten, daß die

Aufspaltung der  $E_g$ -Zustände in der Reihenfolge der radialen Verzerrung der  $[\text{TiO}_6]$  zunimmt ( $[\text{Ti}_3\text{O}_6] < [\text{Ti}_1\text{O}_6] < [\text{Ti}_2\text{O}_6]$ ). Die höchste beobachtete Übergangsenergie bei  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  sollte deshalb einem d-d Übergang am Ti2 zuzuordnen sein, da dieses die größte radiale Verzerrung aufweist ( $d_{\min}(\text{Ti}_2\text{-O}) = 1,99 \text{ \AA}$ ;  $d_{\max}(\text{Ti}_2\text{-O}) = 2,08 \text{ \AA}$ ). Um die beobachteten Absorptionsbanden von  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  in den Modellrechnungen reproduzieren zu können, mußte  $e_\sigma = 8960 \text{ cm}^{-1}$  für den kürzesten Abstand  $d_{\min}(\text{Ti}_2\text{-O})$  im Koordinationspolyeder  $[\text{Ti}_2\text{O}_6]$  gesetzt werden. Um Konsistenz zwischen den  $e_\sigma$  und den Bindungslängen in  $\text{TiPO}_4$  und  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  herzustellen, wurden der Exponent  $x$  anhand der Gleichungen 4.5 - 4.7 bestimmt. Es ergibt sich damit  $x = 4,54$ . Wegen der verschiedenen Unsicherheiten in dieser Vorgehensweise, besonders auch der Annahme von  $e_\pi = 1/4 \cdot e_\sigma$  muß aber darauf hingewiesen werden, daß es sich bei dieser Eingrenzung der Proportionalität zwischen  $e_\sigma$  und  $d(\text{Ti-O})$  nur um eine Abschätzung handelt. Es ist allerdings zufriedenstellend, daß der für die Anpassung am besten geeignete Wert von  $x = 4,5$  nahe bei der Abhängigkeit  $d^{-5}$  liegt, die allgemein benutzt wird um  $e_\sigma$  als Funktion von  $d(\text{Ti-O})$  darzustellen.

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) - e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = 3120 \text{ cm}^{-1} \quad (4.5)$$

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = d^x(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : d^x(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) \quad (4.6)$$

$$e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : e_\sigma(\text{Ti}_2\text{-O}_{13}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) = d^x(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) : d^x(\text{Ti}_2\text{-O}_{12}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) \quad (4.7)$$

Mit  $e_\sigma(\text{Ti-O}_2, \text{TiPO}_4) = 9900 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\sigma(\text{Ti-O}_1, \text{TiPO}_4) = 6800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f = 0,164$  und  $e_\sigma(\text{Ti}_2\text{-O}_{13}, \text{Ti}(\text{PO}_3)_3) = 8960 \text{ cm}^{-1}$  lassen sich die beobachteten Übergänge für  $\text{TiPO}_4$  und  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  im sichtbaren Bereich des Lichtes sowie der g-Tensor von  $\text{TiPO}_4$  gut reproduzieren.

(iv) Schließlich ist es möglich, das entwickelte Modell, das auf a)  $e_\sigma \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$ , b)  $e_\pi(\text{O, terminal}) = 1/4 \cdot e_\sigma$ , c)  $e_\pi(\text{O, verbrückend}) < 1/4 \cdot e_\sigma$  und d)  $e_\sigma(\text{Ti-O}; 2,00 \text{ \AA}) = 8757 \text{ cm}^{-1}$  beruht, zu überprüfen. Hierzu werden die Energieniveaus für die  $\text{Ti}^{3+}$  in  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  berechnet, wobei einzig die Anisotropie der  $\pi$ -Wechselwirkung (Koeffizient  $f$ ) zwischen  $\text{Ti}^{3+}$  und den verbrückenden Sauerstoffatomen als Variable zugelassen wird. Auf diesem Weg (Modell 1) erhält man mit  $e_{\pi,x} = 0$  ( $f = 0$ ) eine akzeptable Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten d-d Übergängen und g-Werten (Tabelle 4.2 und 4.3). Eine etwas bessere Anpassung (Modell 2) der g-Werte erhält man mit  $e_{\pi,x} = 0,09 \cdot e_\sigma$  ( $f = 0,09$ ). Um

in diesem Modell auch die Lage der d-d Übergänge anzupassen mußten die  $e_{\sigma}$  von Ti<sub>4</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> 10% größer gewählt werden, als es nach der Beziehung  $e_{\sigma} \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$  zu erwarten gewesen wäre ( $e_{\sigma}(\text{Ti2-O9, Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}) = 11200 \text{ cm}^{-1}$  anstatt  $10185 \text{ cm}^{-1}$ )

**Tabelle 4.4** AOM Parameter und Bindungsverhältnisse in TiPO<sub>4</sub> (ein [TiO<sub>6</sub>]-Polyeder in der asymmetrischen Einheit), Ti(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (drei [TiO<sub>6</sub>]) und Ti<sub>4</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> (zwei [TiO<sub>6</sub>]).

Verbindung	Liganden <sup>1)</sup>	d(Ti-O) [Å]	$e_{\sigma}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$e_{\pi,y}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$e_{\pi,x}$ [cm <sup>-1</sup> ]
TiPO <sub>4</sub>	4 O <sup>2-</sup> (verbrückend)	2,12	6800	1700	1088 <sup>2)</sup>
[TiO <sub>6</sub> ]	2 O <sup>2-</sup> (terminal)	1,95	9900	2475	2475
Ti(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6 O <sup>2-</sup> (terminal)	1,99 bis 2,08	8960 <sup>3)</sup>	2240	2240
[TiO <sub>6</sub> ]					
Ti <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>25</sub>	3 O <sup>2-</sup> (verbrückend)	2,07 bis 2,11	7530 bis 6903 <sup>4)</sup>	1883 bis 1726 <sup>4)</sup>	0 <sup>4)</sup>
[TiO <sub>6</sub> ]			8265 bis 7578 <sup>5)</sup>	2066 bis 1895 <sup>5)</sup>	744 bis 682 <sup>5)</sup>
	3 O <sup>2-</sup> (terminal)	1,94 bis 2,01	10203 bis 8605 <sup>4)</sup>	2551 bis 2151 <sup>4)</sup>	2551 bis 2151 <sup>4)</sup>
			11200 bis 9446 <sup>5)</sup>	2800 bis 2362 <sup>5)</sup>	2800 bis 2362 <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Nur O<sup>2-</sup> die zwei Ti<sup>3+</sup> verknüpfen, werden als "verbrückend" angesehen, während solche mit einer Koordinationszahl von 2 (Ti + P) "terminal" sind in Bezug auf die Verknüpfung von [TiO<sub>6</sub>]. <sup>2)</sup>  $e_{\pi,x} = 0,16 \cdot e_{\sigma}$   
<sup>3)</sup> Die  $e_{\sigma}$  für Ti(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sind mit denen von TiPO<sub>4</sub> über die empirisch abgeleitete Beziehung  $e_{\sigma} \sim d(\text{Ti-O})^{-4,54}$  verknüpft. <sup>4)</sup> Modell 1: Die  $e_{\sigma}$  für Ti<sub>4</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> sind mit denen von TiPO<sub>4</sub> und Ti(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über die empirisch abgeleitete Beziehung  $e_{\sigma} \sim d(\text{Ti-O})^{-4,54}$  verknüpft;  $e_{\pi,x}(\text{verbrück.}) = 0$ ,  $e_{\pi,y}(\text{verbrück.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi,x}(\text{term.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ . <sup>5)</sup> Modell 2: Die  $e_{\sigma}$  für Ti<sub>4</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> sind proportional zu  $d(\text{Ti-O})^{-4,54}$  aber nicht mit denen von TiPO<sub>4</sub> und Ti(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verknüpft;  $e_{\pi,x}(\text{verbrück.}) = 0,09 \cdot e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi,y}(\text{verbrück.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi,x}(\text{term.}) = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ ,  $e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_{\sigma}$ .

**Zusammenfassung.** Wie die vorstehenden Abschnitte zeigen, ist im Rahmen des AOM eine Berechnung der d-Elektronenniveaus für Ti<sup>3+</sup> in TiPO<sub>4</sub>, Ti(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Ti<sub>4</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten möglich. Bei diesen chemisch eng verwandten Titan(III)-phosphaten ist offenbar eine Übertragung der AOM Parameter von einer Verbindung auf die nächste möglich. Die Aufspaltung des E<sub>g</sub>-Zustandes ist direkt mit der radialen Verzerrung der [TiO<sub>6</sub>] korreliert. Der Zusammenhang wird durch die Beziehung  $e_{\sigma} \approx d(\text{Ti-O})^{-4,54}$  zwischen der Stärke der  $\sigma$ -Wechselwirkung und dem Abstand d(Ti-O) gut wiedergegeben. Für weniger detaillierte Betrachtungen, auch bei anderen d-Elektronenkonfigurationen, sollte allerdings weiterhin die üblicherweise verwendete d<sup>5</sup> Abhängigkeit benutzt werden.

Aus einem Vergleich der beobachteten Aufspaltung des Grundzustandes mit den entsprechenden Werten aus den Modellrechnungen kann auf die Anisotropie der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  $\text{Ti}^{3+}$  und verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  geschlossen werden. Diese Anisotropie erscheint verständlich aufgrund der Konkurrenz zwischen einer  $\sigma$ -Wechselwirkung des Orbitals  $d_{xy}$  an Ti1 mit  $p_{x(y)}$  am verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  und einer  $\pi$ -Wechselwirkung von  $d_{x^2-y^2}$  an Ti2 mit demselben p-Orbital (vgl. Abb. 4.9). Qualitativ kann die geschwächte  $\pi$ -Bindung zwischen einem (zwei Metallionen) verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  und den Metallzentren auch verstanden werden, wenn man dem  $\text{O}^{2-}$  eine  $sp^2$ -Hybridisierung (Koordinationszahl 3: 2  $\text{Ti}^{3+}$  + 1  $\text{P}^{5+}$ ) zuordnet. Hierdurch verbleibt nur noch senkrecht zur Ebene (Ti1, O, Ti2) ein p-Orbital für die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$ . Im Falle der  $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$  in  $\text{TiPO}_4$ ,  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  und  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  führt die Stärkung der  $\pi$ -Wechselwirkung (Übergang von  $\text{TiPO}_4$  und  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$  mit 4 bzw. 3 verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  nach  $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$  mit isolierten  $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$ ) zu einem deutlichen Absinken des Ligandenfeldparameters  $10Dq$ .

Ein ähnlicher Effekt ist aus dem Ligandenverhalten von Pyridin schon lange bekannt (Gade, 1998).

In diesem Zusammenhang erscheint auch erwähnenswert, daß schon vor einigen Jahren (Reinen, 1965) die Konkurrenz zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und benachbarten fünf- bzw. sechswertigen Kationen um die p-Orbitale von verbrückenden  $\text{O}^{2-}$  in geordneten Perowskiten  $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{O}_3$  oder  $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  ( $\text{A}^{6+}$ : W, U, Te;  $\text{B}^{5+}$ : Nb, Ta, Sb) zur Erklärung der unerwarteten Variabilität der Farbe dieser Verbindungen herangezogen wurde.

In den folgenden Abschnitten soll gezeigt werden, daß im Rahmen des AOM unter Berücksichtigung der realen Kristallstruktur (im Unterschied zu Koordinationspolyedern mit idealisierter Geometrie und Symmetrie) und der Verknüpfungsverhältnisse der  $[\text{MO}_x]$  im Kristall tatsächlich eine Modellierung der sehr unterschiedlichen Absorptionsspektren von verschiedenen wasserfreien Phosphaten dreiwertiger Kationen möglich ist.