

4.5 UV/vis-Spektren der Tris(metaphosphate) $M(\text{PO}_3)_3$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$)

Am Beispiel der Titan(III)-phosphate konnte die Anisotropie im Koordinationsverhalten von verbrückenden O^{2-} nachgewiesen werden. Es erscheint daher angebracht, im Rahmen einer systematischen Untersuchung zuerst einmal die Absorptionsspektren von Metall(III)-tris(metaphosphaten) $M(\text{PO}_3)_3$ ($M^{3+} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$) zu behandeln. In diesen liegen, wie für $\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$ bereits beschrieben, nur isolierte $[\text{MO}_6]$ vor. Sauerstoffionen in der Koordinationssphäre der M^{3+} besitzen die Koordinationszahl 2 (ein M^{3+} und ein P^{5+}). Gemäß den Modellvorstellungen ergeben sich einfache Bindungsverhältnisse (vgl. Abschn. 4.3). Die Wechselwirkung zwischen M^{3+} und den sechs umgebenden O^{2-} werden durch sechs e_σ und sechsmal zwei e_π ($e_{\pi,x}$, $e_{\pi,y}$) beschrieben. Zur Verkleinerung der Anzahl von Variablen wird angenommen, daß die e_σ proportional zu $d(\text{M}-\text{O})^{-5,00}$ sind und daß für jeden Liganden gilt $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4 \cdot e_\sigma$. Für die interelektronischen Abstoßungsparameter (B, C) und den Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ in den Modellrechnungen werden Werte verwendet, die 80% derjenigen der freien gasförmigen Ionen betragen. Zur Anpassung der beobachteten Spektren in den Modellrechnungen bleibt dann nur noch die Variation von $e_{\sigma,\text{max}}$, der zum kürzesten Abstand $d(\text{M}-\text{O})$ gehörenden σ -Wechselwirkungsenergie.

Für $\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Übergängen (vgl. Abb. 4.10 u. Tab. 4.5). Das Fehlen von spin-verbotenen Übergängen in den Spektren¹ gestattet keine weitergehende Verfeinerung des Modells, wie z. B. eine experimentelle Überprüfung von B und C. Ungewöhnlich ist, daß auch der Übergang ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$ beobachtbar ist und nicht durch Charge-Transfer-Übergänge verdeckt ist.

Auch für $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ (vgl. Abb. 4.11 u. Tab. 4.5) liefert die Modellierung eine gute Beschreibung des beobachteten Spektrums. Ordnet man die ganz schwache Unregelmäßigkeit bei ca. 15000 cm^{-1} im Bandenmaximum des Überganges ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ einer Wechselwirkung zwischen dem spinerlaubten ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ und dem spinverbotenen ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ Übergang zu (Fano-Antiresonanz), dann kann die Lage des letzteren mit einer Trees-Korrektur (Lee & Freed, 1982) von 140 cm^{-1} angepaßt werden.

1) Die Spektren dieser Arbeit sind entsprechend ihrer Herkunft mit Gi (Remissionsmessungen in Gießen, Gerät: Zeiss PMQ-2), Mr (Remissionsmessungen in Marburg, Zeiss DMR-21), Ho (Einkristallmessungen in Hobart, Gerät: Cary-5) bzw. Can (Einkristallmessung in Canberra mit einem Mikrospektrometer (Krausz, 1993)) gekennzeichnet.

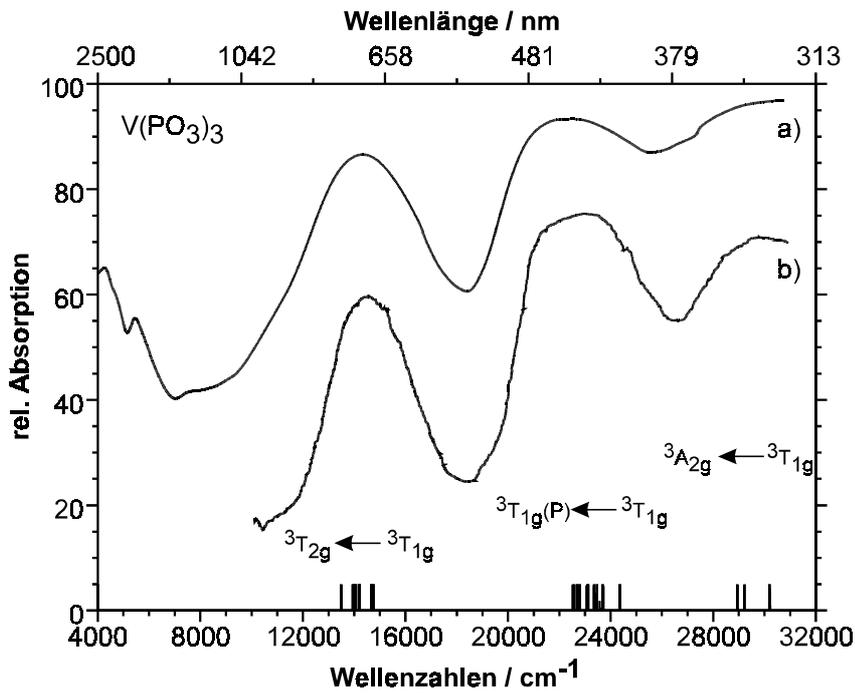


Abbildung 4.10 Elektronenspektren von $V(PO_3)_3$. a) eigene Messung (Gi) am Pulver bei 295 K, b) Spektrum aus der Literatur (Tofield et al., 1975). Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[VO_6]$.

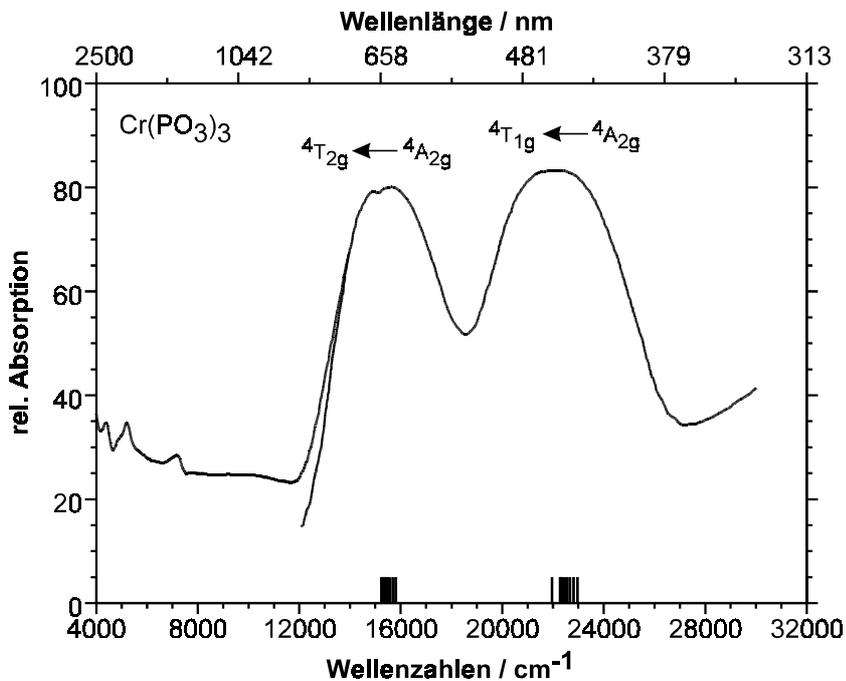


Abbildung 4.11 Elektronenspektrum von $Cr(PO_3)_3$. Messung (Mr) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[CrO_6]$.

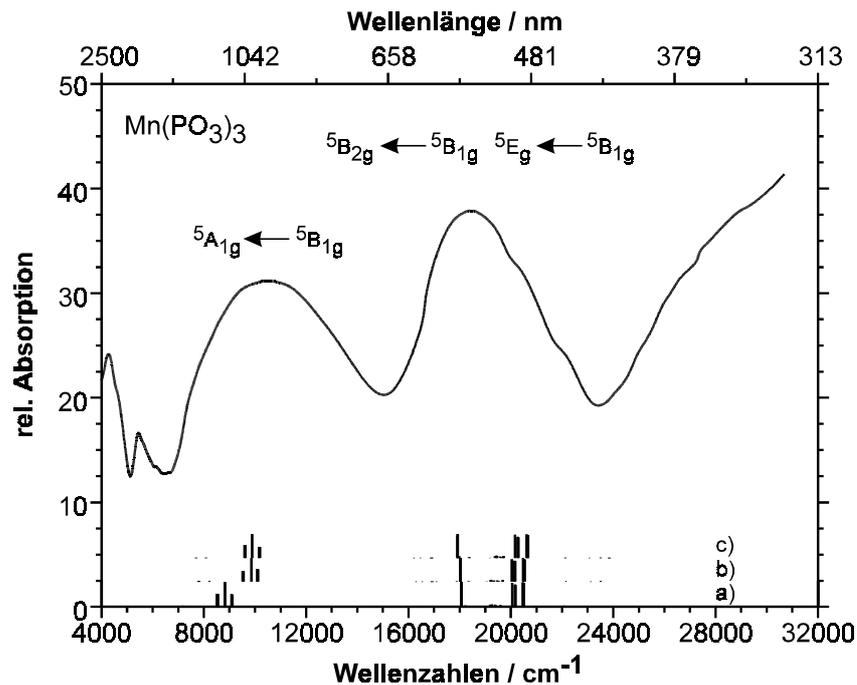


Abbildung 4.12 Elektronenspektrum von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Gi) am Pulver bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. a) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5,0}$, ohne e_{ds} b) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-5,0}$ und $e_{ds} = 0,40 \cdot e_\sigma$ c) Modellierung mit $e_\sigma \sim d(\text{M}-\text{O})^{-6,0}$, ohne e_{ds} . Termsymbole für D_{4h} -Symmetrie der $[\text{MnO}_6]$.

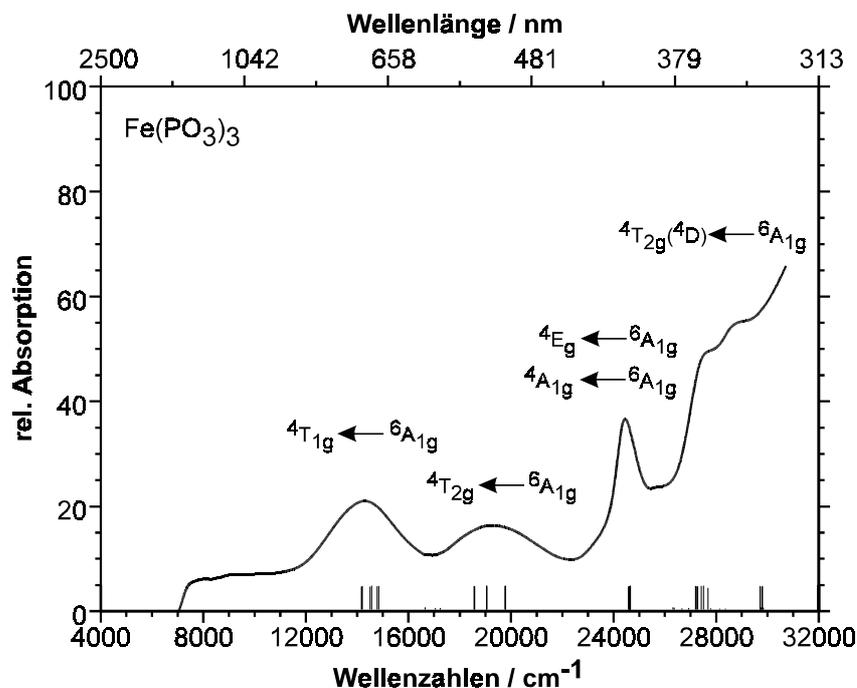


Abbildung 4.13 Elektronenspektrum von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Gi) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole für O_h -Symmetrie der $[\text{FeO}_6]$.

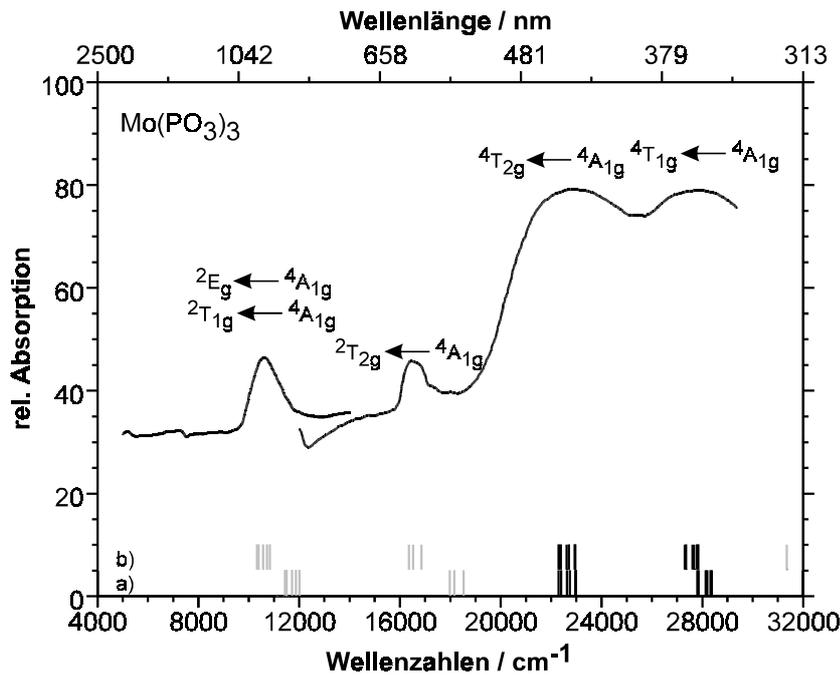


Abbildung 4.14 Elektronenspektrum von $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$. Messung (Mr) am Pulver 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge a) Modellrechnung mit $\beta = 0,80$; b) Modellrechnung mit $\beta = 0,70$. Termsymbole für O_h Symmetrie der $[\text{MoO}_6]$.

Das Auftreten von zwei deutlich getrennten Banden, sowie die Strukturierung der Bande bei ca. 19000 cm^{-1} im Absorptionsspektrum von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ reflektieren die verzerrt-oktaedrische Koordination von Mn^{3+} durch sechs O^{2-} . Die Modellrechnungen sprechen dabei eindeutig für die in Abb. 4.12 und Tab. 4.5 gegebene Zuordnung der Banden. Eine sinnvolle Anpassung des Spektrums unter der Annahme, daß die beiden Banden den Übergängen ${}^5\text{B}_{2g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$ und ${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$ (Spaltterme von ${}^5\text{T}_{2g}$) zuzuordnen sind, ist nicht möglich. Im übrigen deckt sich die hier gegebene Interpretation mit den Angaben (Köhler, 1978) für verschiedene Fluoromanganate(III). Bei der Modellierung der Übergänge in Rechnungen mit *CAMMAG* fällt auf, daß die korrekte Wiedergabe des Abstandes zwischen den beiden Banden bei 11100 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} nur unter Verwendung modifizierter Parameter möglich ist. Die Energie des Übergangs ${}^5\text{A}_{1g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$, bestimmt durch die energetische Lage des d_{z^2} -Orbitals, kann durch Verwendung von $e_\sigma \sim d(\text{Mn-O})^{-6,0}$ oder durch Berücksichtigung einer Konfigurationswechselwirkung ("d-s mixing") (Riley, 1998) unter Beibehaltung von $e_\sigma \sim d(\text{Mn-O})^{-5,0}$ angepaßt werden. Die Stabilisierung des d_{z^2} -Orbitals durch "d-s mixing" mit $e_{ds} = 0,80 \cdot e_\sigma$ beträgt dann ca. 2000 cm^{-1} . Es kann nicht entschieden werden, ob es sich bei der

Strukturierung der Bande bei 20000 cm^{-1} um niedersymmetrische Komponenten handelt, oder ob sich hier spinverbotene Übergänge andeuten.

Tabelle 4.5 Beobachtete und mit CAMMAG berechnete d-d Übergänge für $M(\text{PO}_3)_3$, $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mo}$, (drei $[\text{MO}_6]$ -Polyeder in der asymmetrischen Einheit). Vgl. zur Parametrisierung Tabelle 4.6.

Verbindung	Farbe	beobachtete d-d Übergänge [cm^{-1}]	berechnete d-d Übergänge [cm^{-1}]
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	hellgrün	14450 ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	13480 - 14400
		22850 ${}^3\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	22510 - 24020
		29850 ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$	28940 - 29490
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	hellgrün	15350 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	15220 - 15790
		22850 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	21940 - 22950
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ²⁾	rotviolett	11100 ${}^5\text{A}_{1g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	8850 ³⁾ , 10500 - 11200 ⁴⁾
		18800 ${}^5\text{B}_{2g} \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	18100 ³⁾ , 18000 - 18060 ⁴⁾
		21000 ${}^5\text{E}_g \leftarrow {}^5\text{B}_{1g}$	20300 ³⁾ , 20100 - 20600 ⁴⁾
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	farblos	14300 ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	14090 - 14767
		19400 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	18485 - 19693
		24500 ${}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	24483 - 24564
		27600, 28800 ${}^4\text{T}_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$	27088 - 29687
$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁾	gelb	10600 ${}^2\text{T}_{1g}, {}^2\text{E}_g \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	11425 - 11996 ⁵⁾ , 10319 - 10823 ⁶⁾
		16500 ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	17972 - 18520 ⁵⁾ , 16351 - 16848 ⁶⁾
		23000 ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	22291 - 23333 ⁵⁾ , 22297 - 23318 ⁶⁾
		28000 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$	27808 - 28992 ⁵⁾ , 27312 - 28482 ⁶⁾

¹⁾ Termsymbole für O_h Symmetrie der $[\text{MO}_6]$; ²⁾ Termsymbole für D_{4h} Symmetrie der $[\text{MnO}_6]$ ³⁾ Rechnung ohne ds-Mixing ⁴⁾ Rechnung mit $e_{ds} = 0,80 \cdot e_{\sigma}$ ⁵⁾ Berechnung mit B, C und ξ 80% der Werte des freien Ions; ⁶⁾ Berechnung mit experimentell bestimmtem $B = 0,70 \cdot B_0$; C und ξ sind entsprechend gewählt.

Im Remissionsspektrum von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (farblos) sind in Übereinstimmung mit der visuellen Wahrnehmung nur schwache, allerdings trotzdem gut erkennbare Absorptionsbanden zu beobachten (Abb. 4.13). Diese Beobachtung steht in Einklang mit dem "Spin-Verbot" für Übergänge aus dem ${}^6\text{A}_{1g}$ Grundzustand in angeregte Quartett- bzw. Dublett-Zustände. Aufgrund der Zahl der beobachteten Banden erscheint für $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ eine Anpassung des Spektrums durch gleichzeitige Variation von $e_{\sigma, \max}$ (unter Verwendung der bereits mehrfach genannten zusätzlichen Annahmen für die weiteren e_{σ} sowie die e_{π}) und B möglich. Das in

den Berechnungen verwendete Verhältnis $C/B = 4,73$ entspricht dem des freien gasförmigen Fe^{3+} (Sutton, 1965). Der so erhaltene Wert $B = 730 \text{ cm}^{-1}$ beträgt 72% von B_0 (Sutton, 1965).

Die Zuordnung der Banden ist in Abb. 4.13 und Tabelle 4.5 gegeben und stimmt mit den Angaben für $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{FeF}_6]^{3-}$ überein (Jørgensen, 1962). Die Strukturierung des Spektrums bei $27600/28800 \text{ cm}^{-1}$, im steilen Anstieg zum UV hin, sollte anhand der Modellrechnungen zum Übergang ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ gehören.

Im Falle von $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ liefert die Anpassung des Spektrums mit interelektronischen Abstoßungsparametern, die 80% der Werte des freien Mo^{3+} betragen, kein befriedigendes Ergebnis. Zwar können die spinerlaubten Banden nachvollzogen werden (Abb. 4.14), die sehr schön erkennbaren spinverbotenen Übergänge bei 10600 und 16500 cm^{-1} stehen aber nicht in Einklang mit den Modellrechnungen. Vollständige Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Übergängen ergibt sich bei Verwendung von $B = 0,70 \cdot B_0$, wie aus einer graphischen Auswertung des Spektrums erhalten wird sowie entsprechender Wahl von C ($C/B = 5,25$ und $\xi = 560 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 4.6 AOM Parameter zur Modellierung der d-d Übergänge in den Metaphosphaten $\text{M}(\text{PO}_3)_3$, $\text{M} = \text{V}$, Cr , Mn , Fe , Mo , mit CAMMAG.

Verbindung	$d(\text{M}-\text{O}) [\text{Å}]^1$	$B, C [\text{cm}^{-1}]^2$	$e_\sigma [\text{cm}^{-1}]^3$	$e_{\pi,\text{iso}} [\text{cm}^{-1}]^4$
$\text{V}(\text{PO}_3)_3$	1,93 bis 2,01 ⁵⁾	690, 3300	8500 bis 6981	2125 bis 1741
$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	1,93 bis 1,98 ⁶⁾	736, 2723	8500 bis 7420	2125 bis 1853
$\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ ¹⁰⁾	1,88, 1,91, 2,16 je $2x$ ⁷⁾	912, 2918	9400, 8666, 4690	2350, 2162, 1175
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	1,92 bis 2,05 ⁸⁾	835 ¹¹⁾ , 3265	7450 bis 5421	1863 bis 1355
$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$	2,05 bis 2,11 ⁹⁾	490, 2562 ¹²⁾	12500 bis 10932 ¹²⁾	3000 bis 2736 ¹²⁾
		440, 2310 ¹³⁾	12500 bis 10932 ¹³⁾	3000 bis 2736 ¹³⁾

¹⁾ Die M^{3+} sind jeweils durch sechs terminale O^{2-} koordiniert. ²⁾ In allen Fällen wurde $\beta = B/B_0 = 0,8$ angenommen. Das Verhältnis C/B entspricht dem des freien Ions (Figgis, 1986). ³⁾ Die e_σ sind proportional $d(\text{M}-\text{O})^{-5}$. ⁴⁾ Es wurde angenommen $e_{\pi,\text{iso}} = e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 0,25 \cdot e_\sigma$. ⁵⁾ (Middlemiss, Hawthorne & Calvo, 1977) ⁶⁾ (Gruß & Glaum, 1996) ⁷⁾ (Bagieu-Beucher, 1978) ⁸⁾ (Malaman, 1998) ⁹⁾ (Watson et al., 1994) ¹⁰⁾ verbesserte Anpassung bei Berücksichtigung von ds-Mixing mit $e_{\text{ds}} = 0,80 \cdot e_\sigma$; ¹¹⁾ B durch Anpassung an das Spektrum, $C/B = 3,9$. ¹²⁾ Berechnung mit B , C und ξ 80% der Werte des freien Ions ¹³⁾ Berechnung mit experimentell bestimmtem $B = 0,70 \cdot B_0$; C und ξ sind entsprechend gewählt.

4.6 UV/vis-Spektren der Orthophosphate MPO_4 ($M = V, Cr, Fe$)

Die Orthophosphate VPO_4 (Glaum & Gruehn, 1992) und β - $CrPO_4$ (Attfield, Battle & Cheetham, 1985) sind isotyp zu $TiPO_4$. Sie bieten sich deshalb besonders an zur Überprüfung des entwickelten Bindungsmodells, wonach verbrückende Sauerstoffionen ein deutlich anderes Koordinationsverhalten zeigen sollten als terminale O^{2-} . α - $CrPO_4$, das im eigenen Strukturtyp kristallisiert, sowie $FePO_4$, mit tetraedrischer Koordination von Fe^{3+} durch O^{2-} werden als weitere Vertreter von Orthophosphaten der 3d-Metalle behandelt.

Die für zwei Polarisationsrichtungen und Temperaturen (298 K, 10 K) am Einkristall aufgenommenen Absorptionsspektren von VPO_4 (Abb. 4.15 u. 4.16) zeigen eine Vielzahl unterschiedlicher Elektronenübergänge. Die deutlich veränderte Intensität der breiten Banden in den beiden Polarisationsrichtungen stimmt mit der Beobachtung von dichroitischem Verhalten (rot-braun / grau-grün) überein. Neben den breiten, offensichtlich zu spin-erlaubten Elektronenübergängen gehörenden Absorptionsbanden treten insbesondere in den Tieftemperaturspektren zahlreiche scharfe Signale auf. Eine Zusammenfassung aller Übergänge gibt Tab. 4.7. Bemerkenswert ist auch, daß bei VPO_4 , anders als beim $V(PO_3)_3$, bereits bei ca. 22500 cm^{-1} der durch charge-transfer Übergänge bedingte, steile Anstieg in der Absorptionskurve beobachtet wird.

Die Modellierung der breiten, spin-erlaubten Absorptionsbanden von VPO_4 ist mit B , C und ζ die jeweils 80% der Werte des freien Ions betragen, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der anisotropen π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome möglich. Bei Verwendung von $e_{\sigma, \max} = 9300\text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma} \sim d^{-5,0}$ wird eine gute Anpassung der berechneten an die beobachteten Übergänge erreicht. Die Aufspaltung des ${}^3T_{2g}$ -Zustandes (in 3E_g und ${}^3B_{2g}$) hängt direkt von der Anisotropie der π -Wechselwirkung der zwei V^{3+} verbrückenden Sauerstoffionen ab. Mit $e_{\pi, x} < 0.16 \cdot e_{\sigma}$ wird die berechnete Aufspaltung kleiner, mit $e_{\pi, x} > 0.16 \cdot e_{\sigma}$ größer als beobachtet. Schon mit $e_{\pi, x} = 0.12 \cdot e_{\sigma}$ bzw. $e_{\pi, x} = 0.20 \cdot e_{\sigma}$ ergeben sich deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Modellrechnung. Eine verbesserte Anpassung der verbotenen Übergänge bei 12250 cm^{-1} und 12750 cm^{-1} ist unter Verwendung

von etwas höheren Werten für B, C und ζ ($\beta = 0,90$) möglich. Allerdings wird dann der Übergang ${}^3B_{2g} \leftarrow {}^3E_g$ etwa 1000 cm^{-1} zu hoch berechnet.

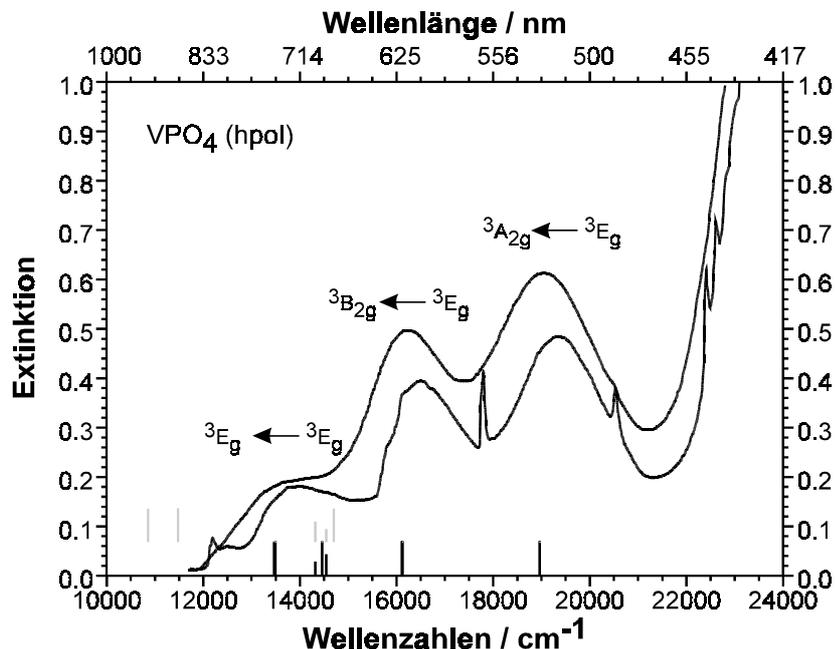


Abbildung 4.15 Elektronenspektren von VPO_4 . Messung (Can) am Einkristall, 1. Polarisationsrichtung ("hpol") bei 295 K und 10 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge (grau: spin-verboden, schwarz: spin-erlaubt). Termsymbole beziehen sich auf $[VO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

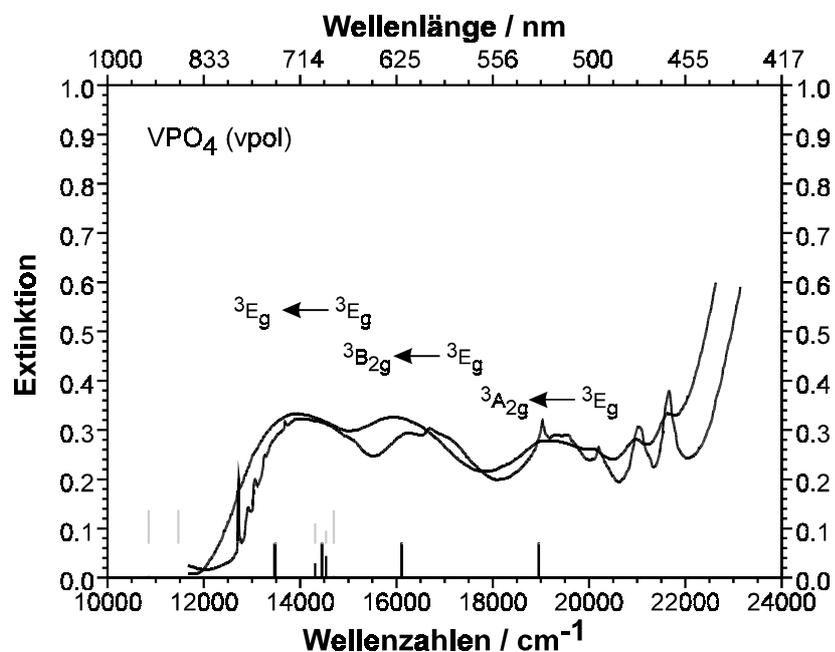


Abbildung 4.16 Elektronenspektren von VPO_4 . Messung (Can) am Einkristall, 2. Polarisationsrichtung ("vpol") bei 295 K und 10 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge (grau: spin-verboden, schwarz: spin-erlaubt). Termsymbole beziehen sich auf $[VO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

Außer den bereits beschriebenen Übergängen findet man besonders in den Tieftemperaturspektren von VPO_4 zwischen 17900 cm^{-1} und 22800 cm^{-1} eine ganze Reihe von weiteren, scharfen Signalen. Es ist nicht möglich, diese weiteren spin-verbotenen Übergängen vom 3E_g -Grundzustand in Singlett-Zustände zuzuordnen. Aus Untersuchungen zum magnetischen Verhalten von VPO_4 [vgl. Abschn. 5.2 (Glaum et al., 1996)] ist allerdings bekannt, daß benachbarte V^{3+} sehr starke antiferromagnetische Kopplung zeigen. Diese ist selbst bei Raumtemperatur noch wirksam und könnte die Möglichkeit zur simultanen Anregung von zwei V^{3+} geben. Zur endgültigen und vollständigen Klärung der beobachteten Effekte sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

Die Modellierung des Elektronenspektrums von $\beta\text{-CrPO}_4$ gelingt im Rahmen des AOM mit den bereits für die isotypen $TiPO_4$ und VPO_4 verwendeten Parametern ($\beta = 0,80$; anisotrope π -Wechselwirkung der verbrückenden Sauerstoffatome) bei Verwendung von $e_{\sigma, \max} = 8800\text{ cm}^{-1}$ ($e_{\sigma} \sim d^{-5}$).

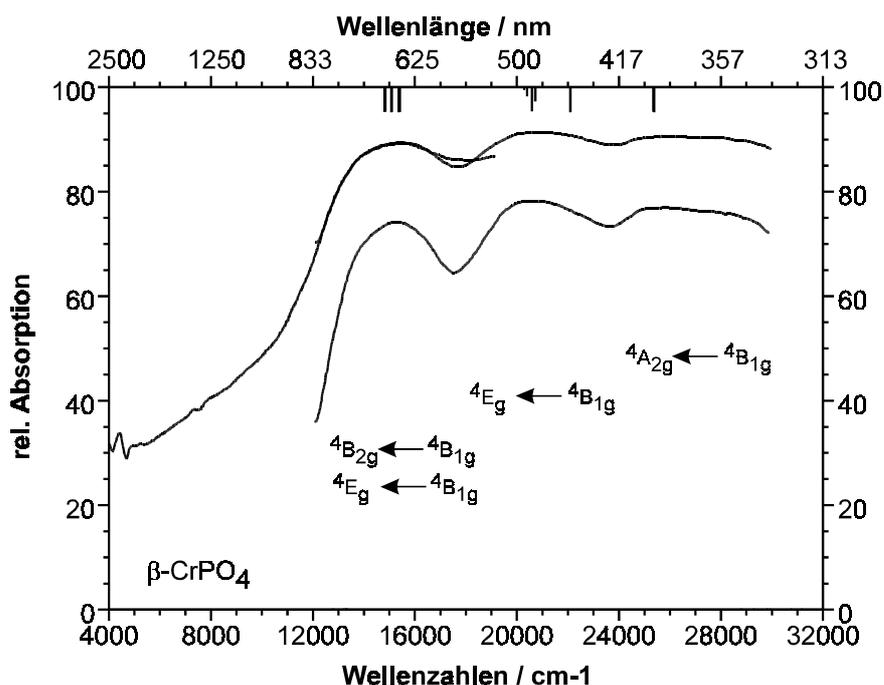


Abbildung 4.17 Elektronenspektren von $\beta\text{-CrPO}_4$. Messungen (Gi, Mr) bei 295 K. Die Striche am oberen Rand markieren die berechneten Übergänge. Termsymbole beziehen sich auf $[CrO_6]$ mit D_{4h} Symmetrie.

Modellrechnungen im Rahmen des AOM für Cr^{3+} in verschiedenen oktaedrischen Sauerstoffkoordinationen zeigen (vgl. Anhang A), daß sich die Aufspaltungen durch die Stauchung des Oktaeders auf der einen Seite und durch die anisotrope π -Wechselwirkung der

äquatorialen Liganden andererseits, für die beiden Triplett-Zustände (${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$) unterschiedlich auswirken. Für den bei höherer Energie liegenden ${}^4T_{1g}$ -Zustand führen beide Effekte zur Aufspaltung in der gleichen Richtung [$E({}^4E_g) < E({}^4A_{2g})$]. Der ${}^4T_{2g}$ -Zustand hingegen wird den Berechnungen zufolge durch eine Stauchung nach dem Schema $E({}^4B_{2g}) < E({}^4E_g)$ aufgespalten, während die anisotrope π -Wechselwirkung der equatorialen O^{2-} zu einer Aufspaltung mit $E({}^4B_{2g}) > E({}^4E_g)$ führt. Für den ${}^4T_{2g}$ -Zustand werden sich also die beiden Effekte bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Hiermit wird auch die für β - $CrPO_4$ beobachtete große Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes (in ${}^4A_{2g}$ und 4E_g) verständlich, während die Abweichungen der $[CrO_6]$ von der O_h -Symmetrie beim ${}^4T_{2g}$ -Zustand scheinbar keinen Einfluß auf die Bandenbreite haben (vgl. Tab. 4.7 u. Abb. 4.18).

Pulver von β - $CrPO_4$ besitzen eine grau-braune Farbe, solche von α - $CrPO_4$ sind dagegen intensiv grün. Die Farbe ist dunkler als bei Cr_2O_3 . Einkristalle von α - $CrPO_4$ sind transparent und zeigen ausgeprägten Dichroismus. Die häufig tafelförmigen Einkristalle mit gut ausgebildeten Flächen (0 1 0) und (0 -1 0) erscheinen grün bei Polarisation des einfallenden Lichts entlang der c-Achse und blau bei Polarisation entlang der a-Achse.

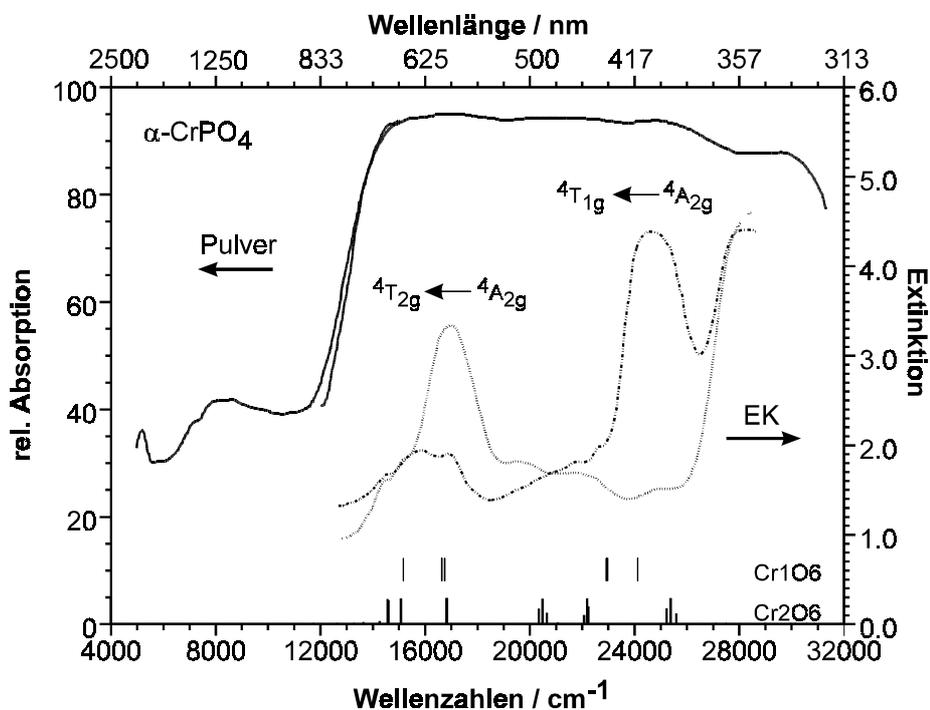


Abbildung 4.18 Elektronenspektren von α - $CrPO_4$ gemessen am Pulver (Gi) und am Einkristall (Ho) bei 295 K. Die Striche am unteren Rand markieren die berechneten Übergänge für die Polyeder $[Cr1O_6]$ und $[Cr2O_6]$. Termsymbole beziehen sich auf die $[CrO_6]$ mit O_h Symmetrie.

Das dichroitische Verhalten wird auch in den Einkristallspektren (Abb. 4.18) mit stark unterschiedlicher Bandenintensität in zwei Polarisationsrichtungen wiedergespiegelt. Neben je einer sehr starken Bande in jeder Polarisationsrichtung treten noch eine ganze Reihe schwacher Absorptionen auf (Abb. 4.18; Tab. 4.7). Das Remissionsspektrum von pulverförmigem α - $CrPO_4$ zeigt dagegen kaum eine Strukturierung der starken Absorption zwischen 15000 cm^{-1} und dem Ultravioletten; nur beim Vergleich mit den Einkristallspektren lassen sich schwache Maxima in der Absorptionskurve erahnen.

Zum Verständnis der Elektronenspektren von α - $CrPO_4$, hilft ein Blick auf dessen Kristallstruktur, die isotyp zu $RhPO_4$ ist (vgl. Abschn. 3.4). Die Cr^{3+} befinden sich auf zwei kristallographischen Lagen (Cr1 auf (4a), Cr2 auf (8e), Raumgruppe $Imma$). Für das Koordinationspolyeder $[Cr1O_6]$ folgt die Punktsymmetrie C_{2h} , für die $[Cr2O_6]$ ergibt sich C_2 , wobei die Abweichung der $[Cr2O_6]$ von der Punktsymmetrie C_{2v} nur gering ist. Die Annahme, daß die azentrisch koordinierten Cr^{3+} deutlich intensivere Absorptionsbanden hervorrufen und das Aussehen des Spektrums bestimmen, erscheint gerechtfertigt. Unter Zuhilfenahme von gruppentheoretischen Korrelationstabellen (Nakamoto, 1997)) ergeben sich ausgehend von den Elektronenzuständen für Cr^{3+} in einem Ligandenfeld der Symmetrie O_h

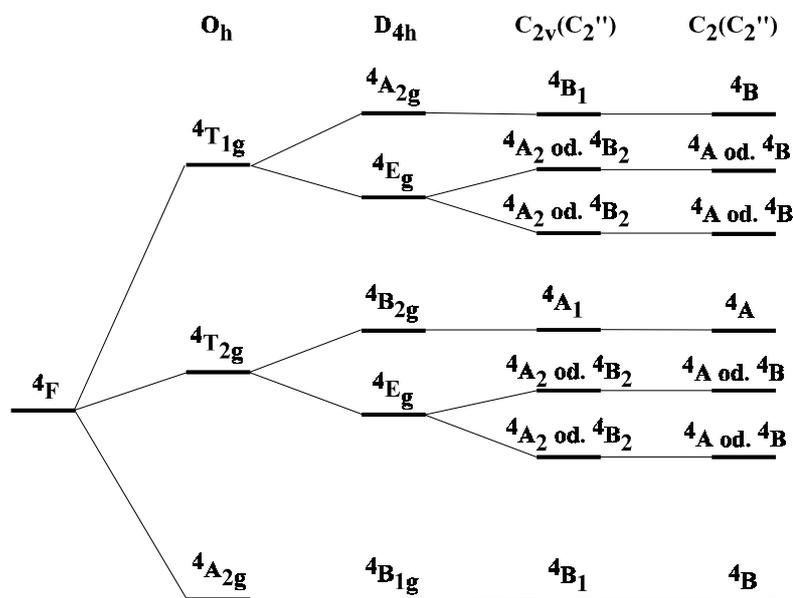


Abbildung 4.19 Korrelationsdiagramm für die Elektronenzustände von Cr^{3+} in Koordinationspolyedern $[CrO_6]$ unterschiedlicher Symmetrie. Soweit möglich, ist die energetische Abfolge der Zustände dargestellt, wie sie aus AOM Rechnungen für die $[Cr2O_6]$ in α - $CrPO_4$ abgeleitet werden kann. Die Abstände zwischen den Zuständen sind nicht maßstäblich.

(${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$) in der Punktgruppe C_2 Zustände der Symmetrien 4A und 4B . Der Zusammenhang wird durch das Korrelationsdiagramm in Abb. 4.19 veranschaulicht.

Zur Anpassung der für die $[Cr_2O_6]$ in Modellrechnungen erhaltenen Energieniveaus an die experimentell beobachteten Übergänge wurde $e_{\sigma, \max}$ sowie die Anisotropie im π -Bindungsverhalten der Chrom-Chrom verbrückenden O^{2-} variiert. Mit $\beta = 0,80$ ($B = 736 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2723 \text{ cm}^{-1}$), $e_{\sigma, \max} = 7800 \text{ cm}^{-1}$ ($e_{\sigma} \sim d(\text{Cr-O})^{-5,0}$) und $e_{\pi, x} = 0,03 \cdot e_{\sigma}$ für die verbrückenden Sauerstoffatome ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Energieniveaus (vgl. Abb. 4.18). Abgesehen von der stärkeren Anisotropie im π -Bindungsverhalten der äquatorialen O^{2-} entsprechen die Bindungsparameter denjenigen für die $[CrO_6]$ in $\beta\text{-CrPO}_4$. Anhand des Korrelationsdiagramms und der AOM Rechnungen, besonders den bei $\beta\text{-CrPO}_4$ beschriebenen Modellrechnungen für verschiedene Verzerrungen und Bindungsverhältnisse in den $[CrO_6]$ (Anhang A), können die intensivsten Banden in den Polarisationspektren von $\alpha\text{-CrPO}_4$ den Übergängen ${}^4B_1 \leftarrow {}^4B_1$ und ${}^4A_1 \leftarrow {}^4B_1$ (Termsymbole für C_{2v} -Symmetrie der $[Cr_2O_6]$) zugeordnet werden. Weder die Modellrechnungen, noch gruppentheoretische Betrachtungen erlauben eine Zuordnung der aus den 4E_g -Zuständen (D_{4h} -Symmetrie) folgenden Spaltterme.

Die mit entsprechenden Bindungsparametern berechneten Energieniveaus für die $[Cr_2O_6]$ liegen ebenfalls im Rahmen der beobachteten Werte (Abb. 4.18). Sowohl für die $[Cr_2O_6]$ wie auch für die $[Cr_2O_6]$ in $\alpha\text{-CrPO}_4$ liegt eine $2 + 4$ Koordination vor, ähnlich wie im $\beta\text{-CrPO}_4$. Wie dort sind die 4 äquatorialen Sauerstoffatome dreifach koordiniert ($2\text{Cr} + \text{P}$), während die axialen nur an ein Chromatom und an Phosphor gebunden sind. Die Unterschiede in den Abständen zu axialen und äquatorialen Sauerstoffatomen (Cr1: $2 \times 1,959$, $4 \times 1,983$, Cr2: $2 \times 1,942$, $2 \times 1,987$, $2 \times 2,005 \text{ \AA}$) in den $[Cr_2O_6]$ von $\alpha\text{-CrPO}_4$ sind allerdings nicht so groß wie bei TiPO_4 , VPO_4 und $\beta\text{-CrPO}_4$. In Einklang mit der Abstandsverteilung um die beiden Cr^{3+} und der höheren Anisotropie der π -Bindung steht die etwas größere Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes der $[Cr_2O_6]$.

FePO₄ unterscheidet sich von den bislang in diesem Kapitel beschriebenen Phosphaten in zweierlei Hinsicht. Zum einen ist Fe^{3+} tetraedrisch koordiniert und zum anderen wird die Farbe des Phosphats offensichtlich durch charge-transfer Übergänge bestimmt. Die spinverbotenen Übergänge vom Sextett-Grundzustand in die angeregten Quartett-Zustände sind aber noch deutlich erkennbar. Wir nehmen an, daß die beige Farbe von mikrokristallinem FePO_4 -Pulver, das bei 1100°C an Luft geglüht wurde, intrinsisch ist und nicht durch Charge-Transfer Übergänge zwischen Fe^{3+} und möglicherweise in Spuren vorhandenen Hydroxogruppen verursacht wird.