

Ein neues Bandensystem als Chemilumineszenz in einer Molybdäncarbonyl-Wasserstoffatom-Flamme

KARL H. BECKER und MARIA SCHÜRGERS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 26 a, 2072—2074 [1971]; eingeg. am 16. November 1971)

Durch Reaktionen von Metallcarbonylen mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatomen in der Gasphase bei Totaldrucken von einigen Torr werden elektronisch angeregte Produkte gebildet, die ein charakteristisches Spektrum emittieren.

Es wurden im wesentlichen die Emissionen von Metallatomen M^* , sowie in Gegenwart von Sauerstoffatomen von Metalloxiden MO^* beobachtet. Bei allen Carbonyl-Sauerstoffatomreaktionen tritt außerdem eine kontinuierlich erscheinende Chemilumineszenz auf, die auf Grund spektroskopischer und reaktionskinetischer Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit einem MCO^* -Molekül zugeordnet werden kann¹.

Im Spektrum der Reaktionen von Molybdäncarbonyl, $Mo(CO)_6$, mit Wasserstoff- oder Stickstoffatomen trat neben einer Vielzahl von Atomlinien ein unbekanntes Bandensystem bei 5200 Å auf. Mit Hilfe einer digitalen Zählordnung² und eines gekühlten Multipliers EMI-6256-S gelang es, das in Abb. 1 dargestellte Bandensystem mit einer spektralen Auflösung von $\Delta\lambda = 0,5$ Å für beide Reaktionen zu registrieren. Auf Grund ihrer sehr ähnlichen Struktur muß man annehmen, daß beide Spektren von identischen Molekülen hervorgerufen werden. Damit scheiden von den möglichen Emittlern MoH^* und MoN^* mit Sicherheit aus. Bei Versuchen mit $Mo(CO)_6 + D$ konnte ebenfalls das Bandensystem bei 5200 Å identifiziert werden; eine Isotopieverschiebung gegenüber der Reaktion mit Wasserstoffatomen wurde jedoch nicht gefunden. Das bedeutet, daß für die Emission der Banden keine Wasserstoff-Bindung verantwortlich sein kann. Weitere mögliche Emittler sind MoO^* , MoC^* - und Mo_2^* -Moleküle. Zur Bildung von MoO - und MoC -Molekülen ist es erforderlich, bei den Reaktionen $Mo(CO)_6 + H$ und $Mo(CO)_6 + N$ die Bindung der CO-Liganden aufzubrechen. Dies ist jedoch wegen der Stärke der Bindung — 225 kcal/Mol des CO-Liganden im Carbonyl³ bzw. 256 kcal/Mol des freien CO — unwahrscheinlich. Außerdem wurden bisher stabile Metallatom-Kohlenstoffatomverbindungen MC noch nicht gefunden. Metallatom-Sauerstoffatommoleküle sind zwar bekannt, gegen diesen Emittler spricht aber, daß bei der Reaktion $Mo(CO)_6 + O$ das Bandensystem nicht beobachtet werden konnte. Bei den Reaktionen anderer Metallcarbonyle mit Sauerstoffatomen wurden jeweils MO^* -Banden beobachtet.

Die spektrale Verteilung des Bandensystems muß als Schwingungsstruktur gedeutet werden, denn

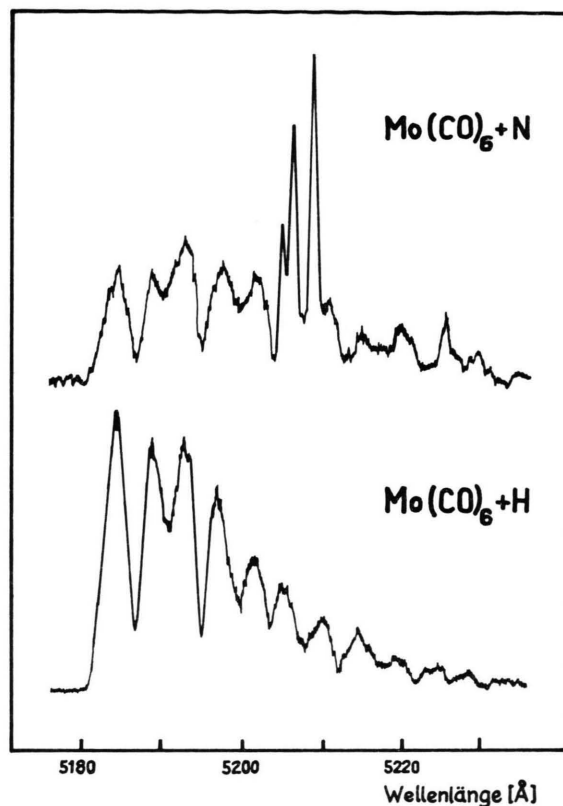


Abb. 1. Emissionsbanden bei den Chemilumineszenzreaktionen $Mo(CO)_6 + N$ und $Mo(CO)_6 + H$ mit einer spektralen Auflösung von $\Delta\lambda = 0,5$ Å.

1. sind die Linienabstände mit ungefähr 4 Å zu groß für die Rotationsstruktur eines Nicht-Hydrids und
2. bedingen Rotationslinien mit einer Halbwertsbreite von etwa 2 Å bei einer Wellenlänge von 5200 Å eine Lebensdauer von 10^{-12} s. Zustände mit so kurzen Lebensdauern sind in Emission für Atome und Moleküle noch nicht gemessen worden. Die kürzesten bekannten Lebensdauern liegen in der Größenordnung von 10^{-9} s.

Ein kurzlebiger Stoßkomplex als Emittler kann ausgeschlossen werden, da bei Drucken bis zu 100 Torr Relaxation beobachtet wurde.

Die Maxima des Bandensystems sind abwechselnd durch tiefe und weniger tiefe Minima getrennt. Diese Doppelstruktur kann nicht mit einer Dublettaufspaltung erklärt werden, da die für die Emission in Frage kommenden Moleküle auf Grund ihres ganzzahligen Spins nur Singulett-, Triplett- usw. -zustände ausbilden können. Nimmt man deshalb an, daß zwei benachbarte, durch ein tiefes Minimum getrennte Maxima als P- und R-Zweig zu einem $(v'v'')$ -Übergang gehören und

¹ K. H. BECKER u. M. SCHÜRGERS, Angew. Chem. **83**, 888 [1971]; Int. Ed. **10**, 934 [1971]. — K. H. BECKER u. M. SCHÜRGERS, SHA/7-Forschungsbericht, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn 1971.

² K. H. BECKER, B. FASSBENDER, D. HAAKS u. D. KLEY, „meßtechnik“ **78**, 100 [1970].

³ F. A. COTTON, A. K. FISCHER u. G. WILKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 800 [1958].

der Q-Zweig jeweils fehlt, so folgt daraus, daß die Emission einem $\Sigma \rightarrow \Sigma$ -Übergang entspricht. Als Null-Linie bzw. Bandenursprung sind dann die Wellenzahlen der tiefen Minima anzusehen. In Tab. 1 sind die Wellenlängen λ , die Wellenzahlen ν und die Differenzen $\Delta\nu$ der Null-Linien des Bandensystems zusammengestellt.

Tab. 1.

| [Å] | ν [cm ⁻¹] | $\Delta\nu$ [cm ⁻¹] | $\Delta^2\nu$ [cm ⁻¹] |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 5187,2 | 19 278,03 | | |
| 5195,4 | 19 247,98 | 30,05 | -1,57 |
| 5203,9 | 19 216,36 | 31,62 | -1,38 |
| 5212,9 | 19 183,36 | 33,00 | -1,72 |
| 5222,3 | 19 148,65 | 34,72 | -1,05 |
| 5231,6 | 19 112,88 | 35,77 | |

Aus der Tatsache, daß mit abnehmenden Wellenzahlen ν die Differenzen $\Delta\nu$ der Null-Linien zunehmen, kann man folgern, daß die beobachtete Struktur entweder eine v' -Progression oder eine Folge von Sequenzen mit $\Delta\nu \geq 0$ wiedergibt, wobei die Banden innerhalb einer Sequenz nicht aufgelöst sind. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß in Emission eine einzelne (v' , $v'' = \text{const}$)-Progression auftritt. Viel wahrscheinlicher ist es dagegen, eine Folge von Sequenzen mit $\Delta\nu \geq 0$ zu finden, die ein ähnliches Erscheinungsbild besitzen wie eine v' -Progression.

Mit $v' = v'' + \Delta\nu$ gilt für die Wellenzahlen der Null-Linien:

$$\nu = \nu_e + \omega_e' (v'' + \Delta\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e' x_e' (v'' + \Delta\nu + \frac{1}{2})^2 - \omega_e'' (v'' + \frac{1}{2}) + \omega_e'' x_e'' (v'' + \frac{1}{2})^2. \quad (\text{I})$$

Daraus erkennt man, daß ν mit wachsendem $\Delta\nu$ ansteigt. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Banden innerhalb einer Sequenz hängt vom Unterschied der Schwingungskonstanten ω_e' , ω_e'' und der Anharmonizitätskonstanten $\omega_e' x_e'$, $\omega_e'' x_e''$ ab. Für $\omega_e' \approx \omega_e''$ und $\omega_e' x_e' \approx \omega_e'' x_e''$ ist dieser Abstand nahezu Null. Da die einzelnen Banden in den verschiedenen Sequenzen trotz einer auflösbaren Linienbreite von etwa 0,5 Å nicht mehr getrennt werden konnten, kann man annehmen, daß die an der Emission beteiligten Zustände sehr ähnliche Potentiale besitzen.

Für den Abstand zweier benachbarter Sequenzen $\Delta\nu$ und $\Delta\nu + 1$ erhält man unter diesen Bedingungen aus Gl. (I):

$$\Delta\nu = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' - 2v''\omega_e' x_e' - 2\Delta\nu\omega_e' x_e'. \quad (\text{II})$$

$\Delta\nu$ nimmt mit wachsendem $\Delta\nu$ ab. Für $v'' = 0$ und $\Delta\nu = 0$ erhält man:

$$\Delta\nu_1 = \omega_e' - 2\omega_e' x_e', \quad (\text{III})$$

das erste Schwingungsquant des oberen Zustandes; für $v'' = 0$ und $\Delta\nu = 1$ das zweite Schwingungsquant:

$$\Delta\nu_2 = \omega_e' - 4\omega_e' x_e'. \quad (\text{IV})$$

Aus ihrer Differenz kann die Anharmonizitätskonstante bestimmt werden:

$$\Delta\nu_2 - \Delta\nu_1 = \Delta^2\nu = -2\omega_e' x_e'. \quad (\text{V})$$

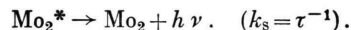
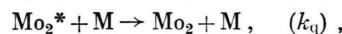
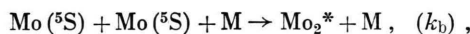
Eine Folge von Sequenzen mit $\Delta\nu \geq 0$ erstreckt sich von hohen Wellenzahlen mit $\Delta\nu = 0$ zu tieferen mit $\Delta\nu \geq 0$, d. h., die im Spektrum mit großer Intensität auftretenden Banden gehören zu höheren $\Delta\nu$ -Werten. Es ist daher nicht möglich, der $\Delta\nu = 0$ -Sequenz eindeutig eine Bande zuzuordnen und mit Hilfe der obigen Gleichung die Werte von ω_e' und $\omega_e' x_e'$ zu bestimmen. Sie liegen jedoch sicher in der Größenordnung von 40 cm⁻¹ für ω_e' und 1 cm⁻¹ für $\omega_e' x_e'$.

Aus diesen Werten kann man nach

$$D_0 = \omega_e^2/4\omega_e x_e - \omega_e/2 \quad (\text{VI})$$

eine Dissoziationsenergie von etwa 1,5 kcal/Mol abschätzen. Das bedeutet, daß die beobachtete Emission zwischen zwei sehr schwach gebundenen Molekülzuständen stattfinden muß. Ähnlich schwach gebundene Zustände sind aus der Literatur für zweiatomige Metallmoleküle bekannt⁴. Für Metall-Sauerstoffatomoleküle MO wurden noch keine Zustände gefunden, die so kleine Schwingungskonstanten ω_e und Anharmonizitätskonstanten $\omega_e x_e$ besitzen. M-O-Bindungen sind im allgemeinen wesentlich stärker; für MoO im Grundzustand wird eine Dissoziationsenergie von 116 kcal/Mol angegeben⁴. Ein weiterer Punkt, der für ein Mo₂*-Molekül spricht, ist die Tatsache, daß die Anregungsenergien zweier metastabiler Mo(⁵S)-Atome mit jeweils 10 678 cm⁻¹ größenordnungsmäßig der Energie des emittierenden Teilchens entsprechen.

Für die Bildung und das Verschwinden von Mo₂* kann man folgenden Mechanismus angeben:



Da die Konzentration der Mo(⁵S)-Atome proportional der Konzentration des Molybdäncarbonyls ist, folgt für die Intensität $I_{\text{Mo}_2^*}$ der Emission:

$$I_{\text{Mo}_2^*} = \frac{k_b [\text{Mo}(\text{CO})_6]^2 [\text{M}]}{1 + k_a \tau [\text{M}]}.$$

Diese Intensitätsabhängigkeit vom Totaldruck und von der Carbonylkonzentration konnte auch experimentell bestätigt werden.

Zusammenfassend kann man folgendes feststellen:

Für die Emission bei 5200 Å fallen von den möglichen Emittenten MoH, MoN, MoC, MoO und Mo₂ die beiden ersten mit Sicherheit aus, da die Banden, die bei den Reaktionen Mo(CO)₆ + H und Mo(CO)₆ + N auftreten, auf Grund ihrer sehr ähnlichen Struktur in beiden Spektren dem gleichen Molekül zugeschrieben werden müssen. Stabile MoC-Moleküle wurden bisher

⁴ A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, London 1968.

noch nicht gefunden. Ein angeregtes MoO^* als Emittor ist unwahrscheinlich, da keine freien O-Atome in die Reaktionskammer gelangen und diese dort nur durch Dissoziation des sehr stark gebundenen CO entstehen können. Außerdem verlangt die Spektralanalyse einen schwach gebundenen Emittor. Es sind einige zweiatomige Metallmoleküle bekannt, die sehr kleine Bin-

dungsenergien besitzen, weswegen eine Zuordnung der Emission zu einem Mo_2^* nahe liegt. Gestützt wird diese Zuordnung durch die quadratische Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Carbonylkonzentration.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Nachtrag zur Arbeit Verschiedene Formen von amorphem Selen *

H. RICHTER und G. BREITLING

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2074—2075 [1971]; eingeg. am 28. Oktober 1971)

In der obengenannten Arbeit sind in den Abb. 2 und 5 a die Atomverteilungskurven von aufgedampftem amorphem Se bei tiefer Temperatur und bei Zimmertemperatur in der $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Darstellung wiedergegeben. Hier ist das zweite Maximum bei $r \approx r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ (Abb. 2) bzw. bei $r = 3,78 \text{ \AA}$ (Abb. 5 a) wegen der Bindung der Se-Ketten beträchtlich größer als das erste Maximum bei $r_1 = 2,32 \text{ \AA}$. In den Abb. 1' und 2' der vorliegenden Mitteilung wurden zum Vergleich die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von geschmolzenem Se von 270° bzw. 425°C (vgl. die Abb. 9 a und b der obigen Arbeit) in die $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Darstellung

umgezeichnet. In Abb. 1' ist das Maximum des kürzesten Kettenabstandes $r = 3,88 \text{ \AA}$ mit der Atomzahl $N = 2$ kleiner als das Maximum des kürzesten Atomabstandes $r_1 = 2,32 \text{ \AA}$ ($N_1 = 2$) innerhalb der Se-Kette, obwohl das Maximum bei $r = 3,88 \text{ \AA}$ durch das resultierende Maximum bei $r = 3,58 \text{ \AA}$ geringfügig angehoben sein kann. In Abb. 2' wird dagegen das zweite Maximum ausschließlich vom zweiten Atomabstand $r_2 = 3,69 \text{ \AA}$ ($N_2 = 2$) festgelegt; es ist kleiner als das erste Maximum, da diesmal die Kettenbindung, die sich in den Abb. 2 und 5 a indirekt, in Abb. 1' dagegen direkt abzeichnet, nicht vorhanden ist. Die Kettenbindung spiegelt sich also im 2. Maximum der $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von festem amorphem und von geschmolzenem Se deutlich wider (vgl. RICHTER¹). Bei den verschiedenen Formen von amorphem $\text{As}^{2,3}$ und $\text{Ge}^{3,4}$ zeichnet sich die Schichtbindung im zweiten bzw. im ersten und zweiten Maximum der $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve ebenfalls überzeugend ab.

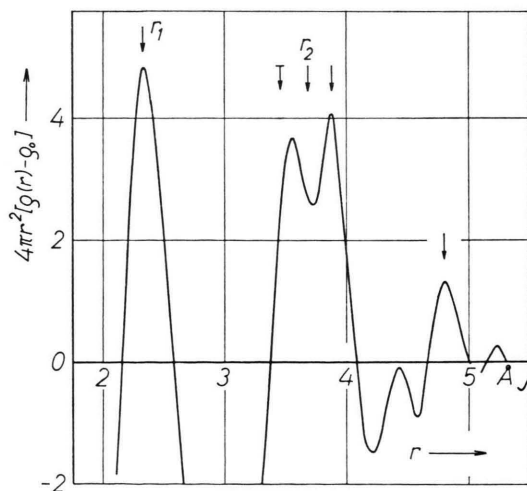


Abb. 1'. $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve einer Se-Schmelze von 270°C .

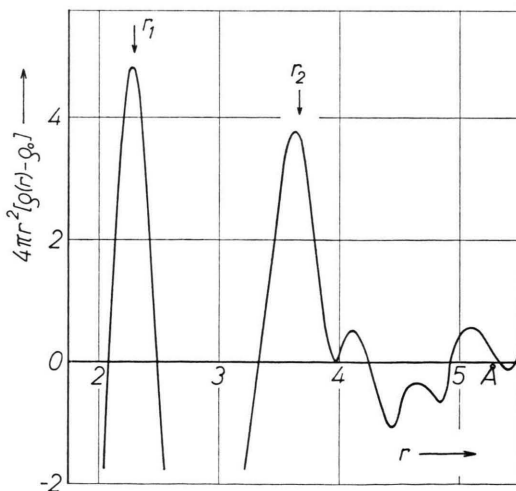


Abb. 2'. $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurve einer Se-Schmelze von 425°C .

* Z. Naturforsch. **26 a**, 1699—1708 [1971].

¹ H. RICHTER, J. Non-Crystalline Solids [1972].

² H. RICHTER u. G. GOMMEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 996 [1957].

³ G. BREITLING, J. Non-Crystalline Solids [1972].

⁴ H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **13 a**, 988 [1958].

⁵ G. BREITLING u. H. RICHTER, Mat. Res. Bull. **4**, 19 [1969], Fig. 5 u. 6.