

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente XLVIII. Experimentelle Erfassung und parametrische Analyse der Elektronenstruktur von $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}_{2/2}]$ im f-Bereich[☆]

Hauke Reddmann^a, Hanns-Dieter Amberger^{a,*}, Basil Kanellakopulos^b,
Steffen Maiwald^c, Rudolf Taube^d

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Deutschland

^b Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Deutschland

^c Fachhochschule Merseburg, Fachbereich II, Chemie und Umweltingenieurwesen, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Deutschland

^d Technische Universität München, Anorganisch-Chemisches Institut, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching, Deutschland

Eingegangen am 10 Februar 1999

Abstract

The absorption spectra of dimeric $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**1**) and polymeric $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2/2}]$ (**2**) have been measured at room and low temperatures. Comparing the spectra of both compounds, a truncated crystal field (CF) splitting pattern is derived for **2**, and simulated by fitting the free parameters of an empirical Hamiltonian. For 40 assignments in the range below 17250 cm^{-1} a reduced r.m.s. deviation of 33.5 cm^{-1} is achieved. The parameters derived allow the construction of experimentally-based non-relativistic and relativistic molecular orbital schemes in the f range. Making use of the wavefunctions of the fit the experimentally determined temperature dependence of μ_{eff}^2 could be reproduced. Presumably due to a stronger mixing of f and ligand orbitals the barycenters of higher multiplets in the vicinity of a charge transfer band are shifted strongly to lower energies.

Zusammenfassung

Die Absorptionsspektren des dimeren Komplexes $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**1**) und der polymeren Verbindung $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2/2}]$ (**2**) wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gemessen. Nach Vergleich beider Spektren konnte ein partielles Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster der Verbindung **2** abgeleitet und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert werden. Bei 40 Zuordnungen unterhalb Energien von 17250 cm^{-1} wurde eine r.m.s.-Abweichung von 33.5 cm^{-1} erzielt. Die erhaltenen Parameter gestatten die Aufstellung experimentorientierter nichtrelativistischer und relativistischer Molekülorbitaldiagramme im f-Bereich. Unter Verwendung der Wellenfunktionen der Anpassung konnte die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 reproduziert werden. Vermutlich wegen einer stärkeren Mischung von f- Ligandorbitalen werden die energetischen Schwerpunkte höher gelegenen Multipletts in der Nähe einer Charge-transfer-Bande zu erheblich niedrigeren Energien verschoben. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Neodymium; Allyl ligand; Optical spectra; Paramagnetic susceptibility; Crystal field analysis; Molecular orbital schemes

[☆] XLVII. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-40-4123 3524; fax: +49-40-4123 2893.

E-mail address: fc3a501@uni-hamburg.de (H.-D. Amberger)

1. Einführung

Während die Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsmuster diverser Lanthanid-Organyle mit η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl(Cp)- und η^8 -gebundenen Cyclooctatetraenyl (COT)-Liganden mittlerweile aufgeklärt werden konnten [2–5], sind die Elektronenstrukturen von η^3 -Allylkomplexen auch heute noch weitgehend unbekannt [1].

Homoleptische anionische Tetrakis(allyl)komplexe der Lanthaniden sowie die entsprechenden als $\text{Li}[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]\text{D}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{D} = \text{Dioxan}$) formulierten Dioxansolvate wurden bereits vor zwei Jahrzehnten beschrieben [6,7]. Die η^3 -artige Koordination der vier Allyl-Gruppen wurde sowohl im Falle der solvensfreien Komplexe als auch der Dioxansolvate IR- und NMR-spektroskopisch belegt [7]. Angesichts der NMR-spektroskopisch gefundenen Äquivalenz der Allylgruppen von $\text{Li}[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ -Lösungen ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Nd}$; Lösungsmittel: THF- d_8) bei höheren Temperaturen wurde eine pseudo-tetraedrische Koordination des $[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]^-$ -Anions postuliert [7]. Ergebnisse einer jüngeren Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\mu\text{-D})_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ zeigen jedoch, daß die tetraedrische Struktur gravierend verzerrt ist, da sich die Winkel zwischen dem mittleren Kohlenstoffatom C^m des i -ten Allylliganden, dem La-Zentralion und C^m der j -ten Allylgruppe zwischen 78.7 und 133.4° bewegen [8] und damit deutlich vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Angesichts der hier gefundenen niedrigen Symmetrie des effektiven KF ist eine parametrische Analyse der Elektronenstrukturen von $[\text{Li}(\mu\text{-D})_{3/2}][\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ wenig aussichtsreich [2].

Diversen Versuchen, neutrale Tris(allyl)komplexe der Lanthaniden zu synthetisieren, war anfänglich wenig Erfolg beschieden [7]. Kürzlich wurde jedoch über die Synthese der ersten neutralen Tris(allyl)lanthanid-Komplexe der Stöchiometrien $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{D}$ (**1**) und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{D}$ (**2**) sowie deren dioxanfreie Verbindungen $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ berichtet [9]. Die oben genannten Verbindungen wurden elementaranalytisch, IR- und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-spektroskopisch (als THF- d_8 -Lösungen) charakterisiert [9]. Abgeschlossene Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** ergaben die folgenden strukturellen Charakteristika: **1** besteht aus diskreten dimeren Einheiten, in denen zwei $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Gruppen (an die noch ein zusätzliches Dioxanmolekül einzähnig gebunden ist) durch eine Dioxanbrücke miteinander verknüpft sind [9]. **2** kristallisiert dagegen unter Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur, in der jeweils die $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ -Einheiten fortlaufend axial durch Dioxanbrücken verbunden sind. Jedes Nd^{III} -Zentralion ist äquatorial von drei η^3 -koordinierten Allylanionen umgeben, so daß ein (verzerrtes) trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder resultiert (vgl. Abb. 1). Aller-

dings ist der Bindungswinkel $\text{O}(1)\text{-Nd-O}(2)$ mit ca. 155° deutlich vom idealen digonalen Winkel verschieden [9].

Tiefemperaturabsorptionsspektren (ca. 77 K [2], ca. 5 K [10]) von gepulvertem **2** sind zwar verfügbar, jedoch konnten diese Spektren ohne die zusätzlichen Informationen optischer Polarisationsmessungen oder bereits gelöster Elektronenstrukturen verwandter Verbindungen vorerst nicht interpretiert werden [2,10].

Der äquatorialen $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ -Einheit von **2** entspricht weitgehend das heteroallylische Tris(N,N' -bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato)neodym(III) ($\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$), und der Einfluß der axialen Sauerstoffatome auf die Elektronenstruktur kann durch einfache Modellberechnungen berücksichtigt werden [1]. Auf der Grundlage der KF-Parameter von $\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$ und der beobachteten KF-Aufspaltung von **2** in ausgewählten Spektralbereichen konnten wir kürzlich die KF-Parameter B_0^2 und B_0^4 von **2** zu -1477 und -681 cm^{-1} abschätzen [1].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das KF-Aufspaltungsmuster von **2** auf absorptionsspektroskopischer Grundlage abgeleitet und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert werden. Als Startparameter für die Wechselwirkung des KF dienen dabei die oben angegebenen Schätzwerte für B_0^2 und B_0^4 .

2. Experimentelles

1 und **2** sind gemäß den in Lit. [9] angegebenen Vorschriften synthetisiert worden. Die Aufnahme der Absorptionsspektren im UV/vis/NIR-Bereich (KBr-Pillen) erfolgte mit Hilfe des Absorptionsspektrometers Cary 5e der Firma Varian unter Verwendung eines mit flüssigem Stickstoff bzw. flüssigem Helium beschickten Badkryostaten. Für die Absorptionsmessungen im FIR/MIR-Bereich (CsI-Pillen) standen die FT-IR-Geräte Perkin-Elmer 1700X und Perkin-Elmer 1720 zur

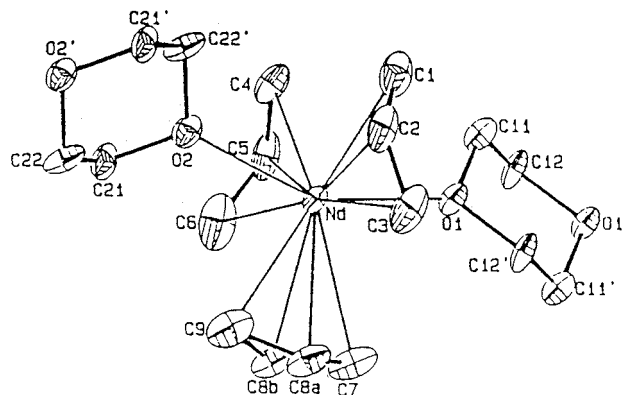


Abb. 1. Molekülstruktur **2** [9].

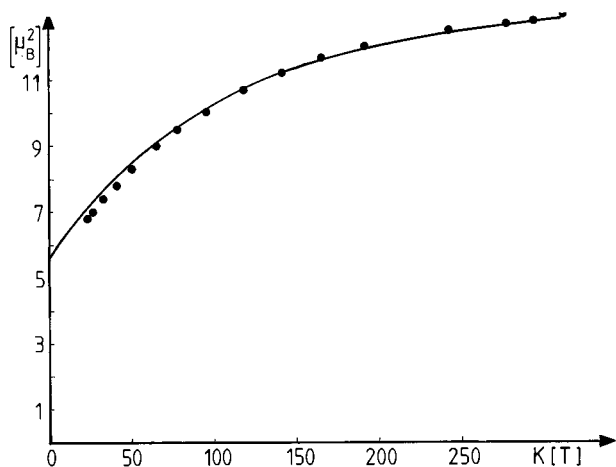


Abb. 2. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 : ●●● gemessene Werte; — berechnete Werte.

Verfügung. Die Kühlung erfolgte hier mit Hilfe des mit CsI-Fenstern versehenen Transferkryostaten Helitran LT-3-110 der Firma Air Products. Technische Einzelheiten der magnetischen Messungen sind bereits in Lit. [11] berichtet worden.

3. Ergebnisse

3.1. Magnetochemische Befunde

34.49 mg gepulvertes **2** wurden im Temperaturbereich 2.66–14.24 K bei elf verschiedenen Feldstärken zwischen 181 Oe und 9000 Oe und im Intervall 23.34–312.1 K bei 3, 5, 9, 11, 13 und 15 kOe vermessen. Im letzteren Temperaturbereich war nur eine geringfügige Feldabhängigkeit (durchschnittlich 3%) der Suszeptibilität zu verzeichnen, die wir auf Spuren einer ferromagnetischen Verunreinigung zurückführen. Die gefundenen und über die oben angegebenen Feldstärken gemittelten μ_{eff}^2 -Werte (des Bereiches 23.34–312.1 K) sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Temperatur veranschaulicht.

Im Tieftemperaturbereich (insbesondere unterhalb von 4.2 K) ist die Feldstärkeabhängigkeit erheblich ausgeprägter. Wir machen hierfür zusätzliche Sättigungsmagnetisierungseffekte der unteren Zeeman-Komponente des KF-Grundzustands verantwortlich. Um dies weitgehend zu verhindern, wird der Magnetismus zweckmäßigerweise bei möglichst niedrigen Feldstärken vermessen [12,13]; allerdings sind dann die zu bestimmenden magnetischen Kräfte erheblich geringer und damit die Meßgenauigkeit deutlich vergrößert.

Durch die im Intervall 2.66–13.48 K bei einer Feldstärke von 381 Oe gefundenen μ_{eff}^2 -Werte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt, welche die μ_{eff}^2 -Achse bei $6.1 \mu_{\text{B}}^2$ schneidet. Zu einem ähnlichen Wert ($5.8 \mu_{\text{B}}^2$)

führt die Extrapolation der quasi-linearen Meßkurve der Abb. 2 im Bereich zwischen 23.34 und 50.39 K für $T=0$. Geht man vorläufig davon aus, daß die Wellenfunktionen von **2** im wesentlichen durch $\pm M_J$ beschrieben werden, dann sind mit $M_J = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ und $\pm 9/2 \mu_{\text{eff}}^2$ -Werte von 6.74, 1.19, 3.31, 6.48 und $10.71 \mu_{\text{B}}^2$ verbunden [14]. Die sich in der Gegend von $6 \mu_{\text{B}}^2$ bewegenden experimentellen μ_{eff}^2 -Werte für $T=0$ gestatten den Schluß, daß der KF-Grundzustand mit $M_J = \pm 1/2$ oder $M_J = \pm 7/2$ zu identifizieren ist. Da beide Wellenfunktionen wegen $\Delta M_J \neq \pm 1$ keine magnetischen Wechselwirkungen eingehen, kann auch eine quasi-Entartung beider Zustände nicht ausgeschlossen werden. Eine definitive Entscheidung zugunsten einer der drei Alternativen kann ohne eine KF-theoretische Analyse der optischen Daten nicht getroffen werden.

Bei Raumtemperatur beträgt der μ_{eff}^2 -Wert $12.90 \mu_{\text{B}}^2$. Dieser Wert ist erheblich höher als die von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{THF}$ ($9.55 \mu_{\text{B}}^2$ [15]) oder $(\text{COT})\text{Nd}(\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)$ ($10.82 \mu_{\text{B}}^2$ [14]; pz = Pyrazol-1-yl) und bewegt sich bereits in der Nähe des gemäß $\mu_{\text{eff}}^2 = g_L^2 \cdot J(J+1) = 13.09 \mu_{\text{B}}^2$ erwarteten Wertes für das freie Nd^{3+} -Ion. Dies gestattet den Schluß, daß die KF-Aufspaltung des Grundmultipletts $^4\text{I}_{9/2}$ von **2** deutlich geringer sein sollte als bei den oben genannten Komplexen.

3.2. Das beobachtete Absorptionsspektrum

Kürzlich haben wir das Absorptionsspektrum des ebenfalls verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$ analysiert [16]. Dabei stellte sich heraus, daß die Auswahlregeln für D_{3h} -Symmetrie nicht mehr streng beachtet werden und deshalb sämtliche denkbaren $J+1/2$ 'kalte' Absorptionsübergänge zu den $J+1/2$ KF-Folgezuständen eines angeregten Multipletts mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J zu verzeichnen sind [16]. Da der dort gefundene Winkel O(1)–Nd–O(2) mit 165° weniger vom digonalen Winkel abweicht als der von **2**, dürfte die oben geschilderte Situation auch für **2** zutreffen. Bei diversen Gruppen von Absorptionsübergängen stimmt in der Tat die gemäß obiger Beziehung erwartete Anzahl der 'kalten' Banden mit der gefundenen überein. Allerdings sind die beobachteten Signale häufig asymmetrisch oder—in Einzelfällen—mit einer Schulter versehen, was auf die Existenz eines ersten angeregten KF-Zustands ca. $5\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand hindeutet.

3.2.1. KF-Aufspaltung des Grundmultipletts $^4\text{I}_{9/2}$

Üblicherweise kann die KF-Aufspaltung der Grundmannigfaltigkeit $^4\text{I}_{9/2}$ von Nd^{III} -Verbindungen ohne größere Schwierigkeiten dem bei Raumtemperatur

aufgenommenen Absorptionsspektrum des Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ entnommen werden [1]. Wegen einer intensiven, energetisch ungewöhnlich niedrig gelegenen Charge-transfer-Bande wird dieser Übergang sowohl bei Raumtemperatur als auch bei ca. 5 K verdeckt, so daß auf andere Spektralbereiche ausgewichen werden muß.

Auf die Existenz eines ersten angeregten KF-Zustandes ca. $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ über dem KF-Grundzustand ist bereits hingewiesen worden.

Ein Vergleich der bei ca. 5 K und ca. 77 K aufgenommenen Absorptionsspektren im Bereich des Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ läßt breitere 'heiße' Banden erkennen, die ca. 117 cm^{-1} und ca. 220 cm^{-1} von den entsprechenden 'kalten' Signalen separiert sind (vgl. Abb. 3).

Der noch fehlende vierte 'heiße' Übergang ist weder dem bei Raumtemperatur unbefriedigend aufgelösten Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ noch Übergängen in anderen Spektralbereichen des UV/vis/NIR-Spektrums zu entnehmen.

In den IR-Spektren von Cp_3CeTHF und $\text{Cp}_3\text{Ce}(\text{NCCH}_3)_2$ sowie im Raman-Spektrum von $\text{Cp}_3\text{Ce}(\text{NCCH}_3)_2$ waren Signale zu verzeichnen, die bei tiefen Temperaturen deutlich intensiver wurden und folglich mit f-f bzw. elektronischen Raman-Übergängen korreliert wurden [17,18]. Entsprechende Effekte waren bei **2** im Erwartungsbereich der KF-Energie des Grundmultiplett ${}^4I_{9/2}$ nicht beobachtbar, so daß auch mit Hilfe dieser Methoden der gesuchte f-f-Übergang nicht energetisch lokalisiert werden konnte.

3.2.2. f-f-Übergänge im Bereich von Innerligand-Schwingungen

Im Tieftemperatur IR-Spektrum waren keinerlei Signale zu verzeichnen, die auf Übergänge zu KF-Folgezuständen des Multipletts ${}^4I_{11/2}$ hindeuten.

Um etwaige f-f-Übergänge von **2** von den Signalen der Fundamental sowie binärer und ternärer CH-Kombinationsschwingungen der Liganden zu separieren,

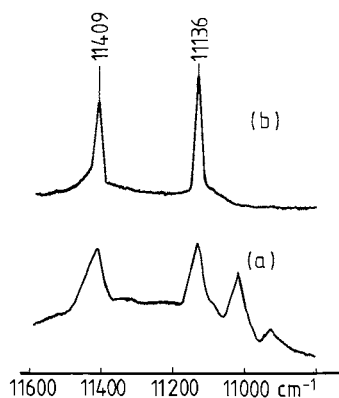


Abb. 3. Das Absorptionsspektrum von **2** im Bereich des Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$: (a) bei ca. 77 K; (b) bei ca. 5 K.

haben wir auch das Absorptionsspektrum des f^0 -Systems **1** im MIR- und NIR-Bereich bei ca. 5 K, ca. 77 K und Raumtemperatur aufgenommen. Zwar haben **1** und **2** deutlich unterschiedliche Strukturen, jedoch dürften die Bandenlagen der CH-Kombinationsschwingungen beider Verbindungen nur geringfügig variieren. Ein Vergleich der bei ca. 5 K aufgenommenen Absorptionsspektren von **1** und **2** zeigt, daß bei **2** zusätzliche Signale bei 3893, 5763 und 6256 cm^{-1} sowie möglicherweise auch bei 3938 und 5921 cm^{-1} zu verzeichnen sind, die auf Übergänge zu den Mannigfaltigkeiten ${}^4I_{13/2}$ und ${}^4I_{15/2}$ zurückzuführen sein dürften (vgl. Tabelle 1).

3.2.3. f-f-Übergänge im Bereich $11\,000\text{--}17\,250\text{ cm}^{-1}$

In diesem Bereich ließen sich die einzelnen Übergänge gut erfassen (vgl. Abb. 3–5, sowie Lit. [1], Abb. 4). Die Bandenlagen der beobachteten 'kalten' Signale sind in Tabelle 1 angegeben.

3.2.4. f-f-Übergänge im Bereich der Charge-transfer-Bande

Oberhalb von ca. 18000 cm^{-1} beginnt der anfänglich nur geringe und dann immer steiler werdende Anstieg einer intensiven Charge-transfer-Bande. Am Anfang dieser breiten Bande sind noch Gruppen scharfer f-f-Signale zu verzeichnen (vgl. Tabelle 1); der für die Bestimmung nephelauxetischer Effekte wichtige 'kalte' Übergang zum Multiplett ${}^2P_{1/2}$ war jedoch selbst bei 5 K nicht beobachtbar.

3.3. Interpretation der f-f-Übergänge und Simulation des KF-Aufspaltungsmusters

In der vorliegenden Arbeit sollen die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators \hat{H} den zwar absorptionsspektroskopisch erfaßten, jedoch nicht zugeordneten KF-Energien so angepaßt werden, daß—im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate—minimale Abweichungen zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten Werten bestehen [19]. \hat{H} wird dabei üblicherweise in den Hamilton-Operator des freien Ions \hat{H}_{FI} (der die diversen Wechselwirkungen innerhalb des Ln-Zentralions erfaßt [19]) und in den Operator \hat{H}_{KF} aufgespalten, der den Einfluß des KF berücksichtigt [20]. Die einzelnen Komponenten von \hat{H}_{FI} sind in Lit. [19] näher spezifiziert, und \hat{H}_{KF} hat im Falle von D_{3h} -Symmetrie des effektiven KF das folgende Aussehen:

$$\hat{H}_{\text{KF}}(D_{3h}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(6)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)}) \quad [20]$$

Die B_q^k stehen dabei für die offenen KF-Parameter und $C_q^{(k)}$ für die Tensor-Operatoren [20].

Tabelle 1

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}_{2/2}]$. Alle Werte in cm^{-1}

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie		
$^4\text{I}_{9/2}^{\text{a}}$	$1\Gamma_8^{\text{b}}$	$\pm 1/2^{\text{c}}$	0	10^{d}	$^4\text{F}_{7/2}$	$12\Gamma_7$	$\pm 7/2$	13084	13080
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_7$	$\pm 7/2$	2	0	$^4\text{F}_{7/2}$	$13\Gamma_7$	$\pm 5/2$	13241	13278
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_9$	$\pm 3/2$	136	117 ^e	$^4\text{F}_{7/2}$	$13\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13366	13299
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_7$	$\pm 5/2$	260	220 ^e	$^4\text{S}_{3/2}$	$14\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13394	13340
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_9$	$\pm 9/2$	390		$^4\text{S}_{3/2}$	$14\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13415	13405
$^4\text{I}_{11/2}$	$2\Gamma_8$	$\pm 1/2$	1917		$^4\text{F}_{7/2}$	$15\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13446	13432
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_9$	$\pm 3/2$	1950		$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_9$	$\pm 9/2$	14441	14413
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_7$	$\pm 5/2$	1988		$^4\text{F}_{9/2}$	$14\Gamma_7$	$\pm 7/2$	14498	14548
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_7$	$\pm 7/2$	2036		$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_7$	$\pm 5/2$	14592	14601
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_9$	$\pm 9/2$	2061		$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_9$	$\pm 3/2$	14695	14689
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_8$	$\pm 11/2$	2196		$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_8$	$\pm 1/2$	14738	14780
$^4\text{I}_{13/2}$	$4\Gamma_8$	$\pm 1/2$	3862		$^2\text{H}_{21/2}$	$18\Gamma_9$	$\pm 9/2$	15859	15793
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_9$	$\pm 3/2$	3901	3893	$^2\text{H}_{21/2}$	$16\Gamma_8$	$\pm 11/2$	15879	15868
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_7$	$\pm 5/2$	3946	3938	$^2\text{H}_{21/2}$	$16\Gamma_7$	$\pm 7/2$	15880	15883
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_9$	$\pm 9/2$	4010		$^2\text{H}_{21/2}$	$17\Gamma_8$	$\pm 1/2$	15909	15903
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_8$	$\pm 11/2$	4025		$^2\text{H}_{21/2}$	$19\Gamma_9$	$\pm 3/2$	15934	15949
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_7$	$\pm 7/2$	4046		$^2\text{H}_{21/2}$	$17\Gamma_7$	$\pm 5/2$	15944	15964
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_8$	$\pm 13/2$	4211		$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_8$	$\pm 5/2$	16826	(16523) ^f
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_8$	$\pm 1/2$	5789	5763	$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_7$	$\pm 1/2$	16849	(16725)
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_9$	$\pm 3/2$	5894	5921	$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_9$	$\pm 3/2$	16964	(16767)
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_8$	$\pm 13/2$	5974		$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_7$	$\pm 7/2$	17034	16995
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_7$	$\pm 5/2$	5990		$^2\text{G}_{17/2}$	$21\Gamma_9$	$\pm 3/2$	17056	17056
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_8$	$\pm 11/2$	6036		$^2\text{G}_{17/2}$	$20\Gamma_7$	$\pm 5/2$	17107	17094
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_9$	$\pm 9/2$	6177		$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17158	17206
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_7$	$\pm 7/2$	6240	6256	$^4\text{G}_{7/2}$	$21\Gamma_7$	$\pm 7/2$	18667	(18440)
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_9$	$\pm 15/2$	6425		$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_9$	$\pm 3/2$	18806	(18563)
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_9$	$\pm 3/2$	11164	11136	$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_7$	$\pm 5/2$	18856	(18591)
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_8$	$\pm 1/2$	11397	11409	$^4\text{G}_{7/2}$	$20\Gamma_8$	$\pm 1/2$	18916	(18657)
$^4\text{F}_{5/2}$	$9\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12187	12191	$^4\text{G}_{9/2}$	$23\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19157	(18790)
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12348	12359	$^4\text{G}_{9/2}$	$23\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19189	(18808)
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_9$	$\pm 9/2$	12369	12398	$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19192	(18808)
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12401	12429	$^4\text{G}_{9/2}$	$21\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19193	(18808)
$^2\text{H}_{29/2}$	$10\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12474	12484	$^2\text{K}_{13/2}$	$22\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19233	(18907)
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12593	12541	$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19239	(18929)
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_7$	$\pm 7/2$	12620	12674	$^2\text{K}_{13/2}$	$25\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19297	(18950)
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12720	12713	$^2\text{K}_{13/2}$	$25\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19344	(19004)
					$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19409	(19051)
					$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19507	(19120)
					$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_8$	$\pm 11/2$	19742	(19324)
					$^2\text{K}_{13/2}$	$24\Gamma_8$	$\pm 13/2$	20033	

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^b Hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe D'_{3h} verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.^c Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen $\pm M_J$ grob charakterisiert.^d Geschätzt.^e Dem 'heißen' Übergang $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ entnommen.^f Eingeklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

Ohne zusätzliche experimentelle Informationen (linearer Dichroismus, magnetischer Zirkulardichroismus größerer orientierter Einkristalle), Ergebnisse adäquater Modellrechnungen oder den bereits bekannten KF-Parametern strukturell vergleichbarer Modellkomplexe können die Endzustände der oben veranschaulichten Absorptionsbanden nicht ermittelt, und damit das anzupassende KF-Aufspaltungsmuster nicht aufgestellt werden.

Kürzlich haben wir die KF-Parameter B_0^2 und B_0^4 von **2** auf der Grundlage des KF-Parametersatzes des Mod-

ellkomplexes $\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$ sowie des Absorptionsspektrums von **1** im Bereich der Übergänge $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ und $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, zu $B_0^2 = -1477 \text{ cm}^{-1}$ und $B_0^4 = -681 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Um die absorptionspektroskopisch ermittelten KF-Energien wenigstens teilweise mit Wellenfunktionen korrelieren zu können, haben wir die Parameter des freien Ions von $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ [21] zusammen mit den oben angegebenen Schätzwerten von B_0^2 und B_0^4 , $B_6^6 = +104 \text{ cm}^{-1}$ (Wert von $\text{Nd}(\text{BAOMe})_3$ [1]) sowie anfänglich versuchsweise $B_6^6 = +1000 \text{ cm}^{-1}$ und anschließend alternativ $B_6^6 =$

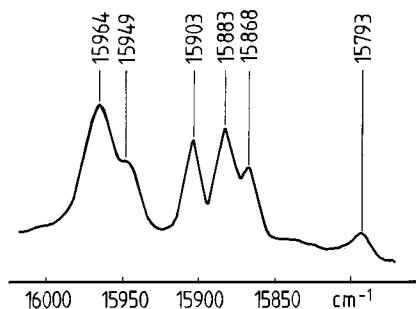


Abb. 4. Das bei ca. 5 K aufgenommene Absorptionsspektrum von **2** im Bereich des Übergangs ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$.

–1000 cm^{-1} in die Energiematrix des f^3 -Systems eingesetzt. Die Diagonalisierung dieser beiden Matrizen führt im ersteren Fall zu Eigenwerten, die keinerlei Ähnlichkeit mit den experimentellen KF-Energien aufweisen. Die alternative Verwendung von $B_0^6 = -1000 \text{ cm}^{-1}$ reproduziert diverse Charakteristika der KF-Aufspaltung im Bereich $< 17250 \text{ cm}^{-1}$. Bei höheren Energien spiegeln die Eigenwerte zwar die experimentellen KF-Aufspaltungseffekte befriedigend wider (jeweils auf den Schwerpunkt der betrachteten Multipletts bezogen), die berechneten Schwerpunkte haben jedoch deutlich höhere Energien als die experimentell ermittelten.

Anschließend an diese ‘Identifizierungsrechnung’ wurde die Anpassungsprozedur vorgenommen. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden α und β von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$ [15] übernommen sowie γ , die T^i -, M^k - und P^k -Parameter [19] auf die entsprechenden Werte von $\text{LaCl}_3\text{:Nd}^{3+}$ [21] festgelegt, die restlichen Parameter wurden variiert. Diverse Versuche, sämtliche experimentelle KF-Energien anzupassen, führten nur zu völlig inakzeptablen r.m.s.-Werten von mehr als 80 cm^{-1} .

Bei früheren KF-Analysen metallorganischer Nd^{III} -Komplexe hat sich gezeigt, daß insbesondere die KF-Aufspaltung des Multipletts ${}^4G_{5/2}$ sowie die energetischen Schwerpunkte von Mannigfaltigkeiten mit vergleichbaren Energien wie die Charge-transfer-Bande rechnerisch nur sehr unbefriedigend reproduziert

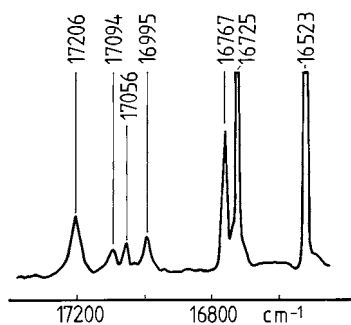


Abb. 5. Das bei ca. 5 K aufgenommene Absorptionsspektrum von **2** im Bereich der Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{17/2}$ (${}^4G_{5/2}$).

Tabelle 2

Der für $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}_{2/2}]$ repräsentative Parametersatz. Alle Werte in cm^{-1}

Parameter	
F^2	71581
F^4	51426
F^6	36758
ζ_{4f}	876
α	(21.35) ^a
β	(-680.22)
γ	(1586)
T^2	(377)
T^3	(40)
T^4	(63)
T^6	(-292)
T^7	(358)
T^8	(354)
M^0	(1.97)
M^2	(1.1)
M^4	(0.75)
P^2	(255)
P^4	(191)
P^6	(127)
B_0^2	-1329
B_0^4	-656
B_0^6	-1071
B_6^6	+533
$N_{\sqrt{4\pi}}$	719

^a Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{MeTHF}$ [15] bzw. $\text{LaCl}_3\text{:Nd}^{3+}$ [21] konstant gehalten.

werden [14,15,22]. Bei Vernachlässigung dieser Multipletts erzielten wir einen (reduzierten) r.m.s.-Wert von 33.5 cm^{-1} bei 40 Zuordnungen (vgl. Tabelle 1). Der dabei verwendete Parametersatz ist in Tabelle 2 angegeben.

Verbindet man die terminalen C-Atome der Allylgruppen und die Sauerstoffatome der Dioxanmoleküle miteinander, so ergibt sich eine nahezu ideale dodekaedrische (D_{2d} -Symmetrie) Koordination des

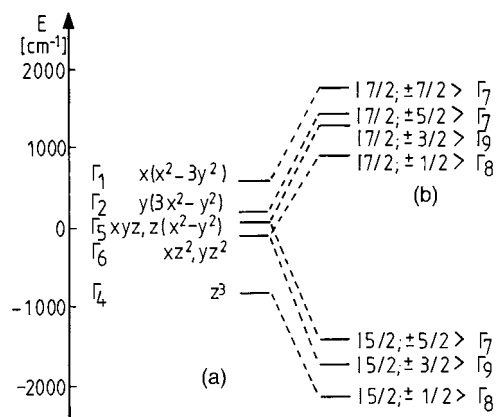


Abb. 6. Experimentorientierte Molekülorbital-Schemata von **2** im f-Bereich: (a) nicht-relativistisch; (b) relativistisch.

Zentralions (vgl. Lit. [9], Abb. 6). Mehrere Versuche, die experimentell bestimmten KF-Energien (im Bereich unter 17250 cm^{-1}) durch die offenen Parameter von $\hat{H}_{\text{FI}} = \hat{H}_{\text{KF}}(D_{2d})$ anzupassen, führten lediglich zu (reduzierten) r.m.s.-Abweichungen von 41.1 cm^{-1} bei 40 Zuordnungen. Offensichtlich entspricht das effektive KF eher der Symmetrie D_{3h} als D_{2d} .

3.4. Simulation der magnetochemischen Befunde

Die Simulation des auf optischer Basis abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters führt zu einer quasi-Entartung der am tiefsten gelegenen KF-Zustände mit dominierendem $M_J = \pm 1/2$ und $M_J = \pm 7/2$. (vgl. Tabelle 1). Um auf magnetochemischer Basis zu entscheiden, welcher der beiden Zustände dem KF-Grundzustand entspricht, haben wir für beide Situationen unter Verwendung der Wellenfunktionen der Anpassung die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung (also ohne die aufwendige Berücksichtigung eventueller Sättigungsmagnetisierungseffekte) berechnet. Dabei wurde jeweils der erste angeregte Zustand—wie experimentell gefunden— 10 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand angesetzt und für die restlichen KF-Zustände die berechneten Energien verwendet. Eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergab sich dabei für einen KF-Grundzustand mit dominantem $M_J = \pm 7/2$ (vgl. Abb. 2). Für einen KF-Grundzustand mit dominantem $M_J = \pm 1/2$ wurden im Tieftemperaturbereich zwischen 0 und 10 K um $0.84\text{--}0.63\ \mu_{\text{B}}^2$ größere Werte berechnet, so daß der Zustand mit dominantem $M_J = \pm 7/2$ geringfügig tiefer liegen sollte.

3.5. Aufstellung der experimentorientierten Molekülorbital-Schemata

Die Einsetzung der KF-Parameter von **2** in die Energiematrix des spinfreien und die Einsetzung der KF- und Spin-Bahn-Kopplungsparameter von **2** in die Energiematrix des spinbehafteten f^1 -Systems führt—nach deren Diagonalisierung—zu den Abb. 5 veranschaulichten experimentorientierten nicht-relativistischen bzw. relativistischen Molekülorbital-Schemata. Entsprechende Ergebnisse quantenchemischer Modellrechnungen liegen unseres Wissens derzeit noch nicht vor.

4. Diskussion

Während bei $\text{Cp}_3\text{Nd}\cdot\text{B}$ ($\text{B} = \text{CNC}_6\text{H}_{11}$, MeTHF) und $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ r.m.s.-Abweichungen in der Gegend von 26 cm^{-1} erzielt werden konnten [15,22,23], wurde bei **2**—ähnlich wie bei $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{THF})_2$ [16]—lediglich ein Wert von 33.5 cm^{-1} erreicht. Wir führen

dies im Falle beider Verbindungen auf die doch merklichen Abweichungen der $\text{O}(1)\text{--Nd--O}(2)$ -Winkel (155° bzw. 165°) vom Idealwert 180° zurück.

Die bei zahlreichen Salzen und Festkörpern des Nd^{III} gefundene schlechte Übereinstimmung von berechneten und experimentellen KF-Energien des Multiplett ${}^2\text{H}_{21/2}$ [24] ist bei **2** nicht zu verzeichnen. Dagegen wird—ähnlich wie bei anderen metallorganischen Nd^{III} -Verbindungen [14,15,22,23]—die dem hypersensitiven Übergang ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ entnommene KF-Aufspaltung von ${}^4\text{G}_{5/2}$ schlecht reproduziert (vgl. Tabelle 1).

Die berechneten Energien der KF-Folgezustände von ${}^4\text{G}_{7/2}$ sind durchschnittlich 249 cm^{-1} (vgl. Tabelle 1), und die der Multipletts ${}^4\text{G}_{9/2}$ und ${}^2\text{K}_{13/2}$ im Mittel 364 cm^{-1} größer als die experimentellen. Bezieht man die experimentellen und berechneten Energien hingegen auf die jeweiligen Schwerpunkte der einzelnen Multipletts, so stimmen beide in befriedigender Weise überein (vgl. Tabelle 1). Offenbar werden auch im Bereich der Charge-transfer-Bande die KF-Aufspaltungseffekte durch \hat{H}_{KF} weitgehend korrekt beschrieben, während \hat{H}_{FI} die interelektronische Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung deutlich überschätzt.

Die beiden letzteren Befunde können am einfachsten dadurch erklärt werden, daß die Wellenfunktionen der höheren Multipletts größere Ligandenanteile besitzen, so daß eine formale Reduktion der Parameter der interelektronischen Wechselwirkung verursacht wird. Derartige Effekte, die derzeit noch nicht durch zusätzliche Glieder im phänomenologischen Hamilton-Operator berücksichtigt werden können [25], wurden erstmalig bei $\text{Cp}_3\text{Nd}\text{--CNC}_6\text{H}_{11}$ —allerdings in erheblich höheren Energiebereichen—beobachtet [23].

Der Parameter

$$N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{(B_q^k)^2/(2k+1)}$$

wird als ein Maß für die Ligandenfeldstärke betrachtet [26]. Die KF-Parameter von **2** geben zu einem $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Wert von 719 cm^{-1} Anlaß. Dieser Wert ist erheblich niedriger als die von verzerrt trigonal-bipyramidalem $\text{Nd}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{THF})_2$ (868 cm^{-1} [16]), trigonal-bipyramidalem $\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$, (1021 cm^{-1} [2,27]), pseudo-trigonal-ebenem $(\text{BuC}_5\text{H}_4)_3\text{Nd}$ (1667 cm^{-1} [2]) oder $(\text{COT})\text{Nd}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ (1270 cm^{-1} [14]).

Wie bereits erwähnt, wird bei **2** der 'kalte' Übergang zu ${}^2\text{P}_{1/2}$ selbst im 5 K-Absorptionsspektrum durch eine intensive Charge-transfer-Bande verdeckt; außerdem ist die KF-Aufspaltung der Grundmannigfaltigkeit ${}^4\text{I}_{9/2}$ nicht vollständig bekannt, so daß die Energiedifferenz von ${}^2\text{P}_{1/2}$ und dem energetischen Schwerpunkt von ${}^4\text{I}_{9/2}$ nicht gebildet und damit die Einreihung von **2** in eine empirische nephelauxetische Reihe nicht vorgenommen werden kann.

Angesichts der geringen Anzahl der angepaßten KF-Niveaus sind die Slater-Parameter F^2 , F^4 und F^6 nur schlecht definiert, so daß es uns nicht gerechtfertigt erscheint, aus der Größe des angepaßten F^2 Schlüsse bezüglich des nephelauxetischen Parameters zu ziehen.

Im Falle von $[\text{Li}(\mu\text{-D})_{3/2}][\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ konnte zwar die Sequenz der KF-Energien nicht parameterisiert [2], jedoch die oben definierte Energieseparation zu 22587 cm^{-1} bestimmt werden [2]. Dieser Wert entspricht einer der niedrigsten Energieseparationen, die jemals bei Nd^{III} -Verbindungen gefunden wurden [28]. Offenbar bewirkt der $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ -Ligand bei Ln^{3+} -Zentralionen nur mäßig starke spektrochemische, zumindest im Falle von $[\text{Li}(\mu\text{-D})_{3/2}][\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ jedoch extrem starke nephelauxetische Effekte.

Anerkennung

Herrn Dipl.-Chem. B. Unrecht sei an dieser Stelle für die Durchführung der Absorptionsmessungen und Herrn B. Powietzka (ITC/CPV) für die Hilfe bei den magnetischen Messungen gedankt. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie.

Literatur

- [1] H.-D. Amberger, H. Reddmann, B. Unrecht, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 566 (1998) 125.
- [2] S. Jank, Dissertation, Hamburg, 1998.
- [3] H.-D. Amberger, Abstract D3-3, Rare Earths '98, Fremantle, WA, Australia, 25–30 October, 1998.
- [4] B. Unrecht, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Alloy. Comp.* 275 (1998) 323 und dort angegebene Literaturzitate.
- [5] H.-D. Amberger, S. Jank, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 559 (1998) 209 und dort angegebene Literaturzitate.
- [6] A. Mazzei, in: T.J. Marks, R.D. Fischer (Eds.), *Organometallics of the f-Elements*, Reidel, Dordrecht, 1979, S. 379.
- [7] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta* 131 (1987) 281.
- [8] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 445 (1993) 85.
- [9] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 49.
- [10] B. Unrecht, Diplomarbeit, Hamburg, 1998.
- [11] C. Aderhold, F. Baumgärtner, B. Kanellakopulos, *Z. Naturforsch.* 33a (1978) 1268.
- [12] H.-D. Amberger, R.D. Fischer, G.G. Rosenbauer, *Z. Naturforsch.* 316 (1976) 1.
- [13] B. Kanellakopulos, H.-D. Amberger, G.G. Rosenbauer, R.D. Fischer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 607.
- [14] B. Unrecht, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, N.M. Edelstein, *J. Alloy. Comp.* 250 (1997) 383.
- [15] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* 411 (1991) 331.
- [16] G. Gerstberger, R. Anwander, S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, International Conference on f Elements, Paris, September 14–18, 1997, Poster P2–35.
- [17] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Spectrochim. Acta* 46A (1990) 1223.
- [18] S. Jank, Diplomarbeit, Hamburg, 1995.
- [19] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Ed.), *Systematics and Properties of the Lanthanides*, Reidel, Dordrecht, 1982, S. 389.
- [20] B.G. Wybourne, in: *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley, New York, 1965, S. 164.
- [21] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 , ANL-Report, 1977, unveröffentlicht.
- [22] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* 440 (1992) 317.
- [23] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, *Spectrochim. Acta* 42A (1986) 657.
- [24] M. Faucher, D. Garcia, P. Caro, J. Derouet, P. Porcher, *J. Phys. Fr.* 50 (1989) 219.
- [25] B.R. Judd, Privatmitteilung.
- [26] F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys. Paris* 44 (1983) 201.
- [27] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1651.
- [28] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Caro, *N.J. Chem.* 11 (1987) 467.