

JOM 23729

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente

XXXV *. Absorptions- und lumineszenzspektroskopische Charakterisierung von optisch verdünntem $\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{NCCH}_3)_2$

Hartmut Schulz, Hauke Reddmann und Hanns-Dieter Amberger

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

(Eingegangen den 9. März 1993)

Abstract

$\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{NCCH}_3)_2$, hitherto unknown in neat form, has been chemically stabilized by doping a $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ matrix with $\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{NCCH}_3)_2$. The absorption spectra of $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ (1), $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ (2) and $\text{Cp}_3\text{SmNCCH}_3$ (3) have been measured using liquid He, and the luminescence spectra of 1 and 3 using liquid N_2 as coolants. From these data the truncated crystal field (CF) splitting patterns of 1 and 3 were derived. The parameters of an empirical Hamiltonian were fitted to the energies of 42 and 57 levels respectively, to give r.m.s. deviations of 20 cm^{-1} and 31 cm^{-1} for 1 and 3.

Zusammenfassung

Das in unverdünnter Form bislang nicht bekannte $\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{NCCH}_3)_2$ konnte durch Einbau in eine $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ -Matrix chemisch stabilisiert werden. Unter Verwendung des Kühlmittels fl. He wurden die Absorptionsspektren von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ (1), $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ (2) sowie von $\text{Cp}_3\text{SmNCCH}_3$ (3), und unter Gebrauch von fl. N_2 die Lumineszenzspektren von 1 und 3 vermessen. Auf der Grundlage der erhaltenen Daten konnten die partiellen Kristallfeld (KF)-Aufspaltungsmuster von 1 und 3 abgeleitet werden. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators wurden den beobachteten KF-Energien angepaßt, wobei r.m.s.-Abweichungen von 20 cm^{-1} bzw. 31 cm^{-1} bei 42 bzw. 57 Zuordnungen für 1 bzw. 3 erhalten wurden.

1. Einführung

Die Anwendung der "solid angle sum"-Regel auf Bisacetonitriladdukte der Grundkörper Cp_3Ln ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}$) hatte zu dem Ergebnis geführt, daß nur im Falle von $\text{Ln} = \text{La}$ eine vergleichsweise optimale koordinative Absättigung des Ln^{3+} -Zentralions vorliegen sollte [2], während die $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Komplexe mit $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Eu}$ wegen ihrer sterischen "Überfrachtung" nur metastabil, und diejenigen mit $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}$ überhaupt nicht mehr existent sein sollten [2,3]. In der Tat konnten ursprünglich nur die $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{NCCH}_3)_2$ -Ad-

dukte der Elemente La-Pr analysenrein dargestellt werden [2], später gelang jedoch auch die Züchtung größerer $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristalle [4], die sich allerdings unter Inertgasatmosphäre (He , Ar , N_2) innerhalb weniger Tage zersetzten [4]. Mehrere Versuche von Kanellakopulos et al. [5], Fischer et al. [6] und unserer Gruppe [7], $\text{Cp}_3\text{Sm}(\text{NCCH}_3)_2$ darzustellen, führten lediglich zu $\text{Cp}_3\text{SmNCCH}_3$.

Um den extrem intensiven hypersensitiven Übergang $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ eines größeren $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ -Einkristalls aufnehmen zu können, mußten wir das reine Material mit $\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$ optisch verdünnen [8]. Im Gegensatz zu $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{NCCH}_3)_2$ ist die optisch verdünnte Verbindung $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ unter Inertgasatmosphäre offenbar monate-, wenn nicht gar jahrelang stabil [8].

Correspondence to: Prof. H.-D. Amberger.

* XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, durch Dotierung von $Cp_3La(NCCH_3)_2$ mit Sm^{3+} , optisch verdünntes $Cp_3Sm(NCCH_3)_2$ zu synthetisieren und durch schonende spektroskopische Methoden zu charakterisieren. Bei den bislang untersuchten $Cp_3Ln(NCCH_3)_2$ -Komplexen haben sich absorptions-, und, falls die betreffende Verbindungen fluoreszieren, zusätzlich lumineszenzspektroskopische Untersuchungen als besonders schonende und zugleich charakteristische Analysemethoden erwiesen [8,9].

2. Experimentelles

Die hier untersuchten Komplexverbindungen wurden unter Anwendung der geläufigen Schlenkrohrtechnik unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert.

Zur Darstellung der reinen unverdünnten $Cp_3La(NCCH_3)_2$ -Einkristalle (**2**) wurden 3 g (gemäß Lit. 10 hergestelltes) Cp_3La in so viel warmem (45°C) Acetonitril gelöst, daß eine nahezu gesättigte Lösung verblieb. Ein 10 l-Dewar wurde mit ca. 50°C warmem Wasser gefüllt, und das Schlenkrohr mit der gesättigten Lösung hineingegeben. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fielen mehrere $Cp_3La(NCCH_3)_2$ -Kristalle bis zu einer Größe von $8.2 \times 1.7 \times 0.9$ mm aus. Sie wurden in einer Glasampulle unter He-Atmosphäre verschmolzen und unter der Verwendung der beiden Kühlmittel fl. N_2 und fl. He absorptionsspektroskopisch vermessen.

Bei der Darstellung der mit Sm^{3+} dotierten $Cp_3La(NCCH_3)_2:Sm$ -Einkristalle (**1**) wurde anstelle des reinen Cp_3La eine Mischung von Cp_3La und Cp_3Sm im Molverhältnis 8:2 verwendet. Das Mono-Addukt $Cp_3SmNCCH_3$ (**3**) wurde entsprechend den Vorschriften in Lit [11,12] dargestellt.

Für die Lumineszenzmessungen wurde polykristallines Pulver der Komplexverbindungen **1** und **3** verwendet.

Über Einzelheiten der physikalischen Messungen wurde bereits berichtet [4].

3. Auswahlregeln

Geht man davon aus, daß bei **1**—ähnlich wie bei **2**—ein effektives Kristallfeld (KF) der Symmetrie D_{3h} vorliegt [2], dann gelten die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Auswahlregeln für erzwungene elektrische bzw. magnetische Dipolübergänge zwischen den denkbaren KF-Zuständen von Γ_7 -, Γ_8 - und Γ_9 -Symmetrie. Im Falle von **3** liegt ein effektives KF der Symmetrie C_{3v} vor [11,12]. Hier bestehen keinerlei Symme-

TABELLE 1. Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipolübergänge ungeradzahligter f^n -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt sind

	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	– ^a	+	+
Γ_8	+	–	+
Γ_9	+	+	+

^a – bzw. + stehen für verbotene bzw. erlaubte Übergänge

trieverbote innerhalb der denkbaren KF-Zustände von Γ_4 - bzw. $\Gamma_{5/6}$ -Symmetrie [13].

4. Ergebnisse

4.1. Das beobachtete Absorptionsspektrum von **1**

Bereits das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von reinem **2** zeigt insbesondere im Bereich 2650–1600 nm aber auch in der Gegend von ca. 1400 nm und 1120 nm zahlreiche scharfe, teilweise sehr intensive Banden binärer und tertiärer CH-Kombinationsschwingungen, welche die hier interessierenden f-f-Übergänge von **1** verdecken. Aus diesem Grunde können lediglich die Signale außerhalb dieser Bereiche zu Charakterisierungszwecken herangezogen werden. Auf den ersten Blick wird offenkundig, daß das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von **1** erheblich weniger Signale enthält, als das von **3** (vgl. Abb. 1). Wegen der hohen molekularen Symmetrie von **2** und damit auch **1** im Vergleich zu **3** gelten die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Symmetrieverbote, während bei **3** keinerlei Übergangsverbote bestehen [13].

Durch Vergleich der Absorptionsspektren von **1**, aufgenommen bei Raumtemperatur sowie unter Verwendung der Kühlmittel fl. N_2 und fl. He konnten wir die in Tabelle 3 angegebenen "kalten" Absorptionsübergänge auffinden. Zusätzliche schwache Signale waren bei Raumtemperatur zwischen ca. 16,500–17,000 cm^{-1} zu verzeichnen, die jedoch in den Tieftemperatur-Spektren nicht mehr beobachtbar waren.

Von einigen zufälligen Koinzidenzen abgesehen, treten Signale mit entsprechenden Bandenlagen bei **3** nicht auf, so daß die angegebenen Bandenmaxima für **1** charakteristisch sein dürften.

TABELLE 2. Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge ungeradzahligter f^n -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie D_{3h} ausgesetzt sind

	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	+	–	+
Γ_8	–	+	+
Γ_9	+	+	+

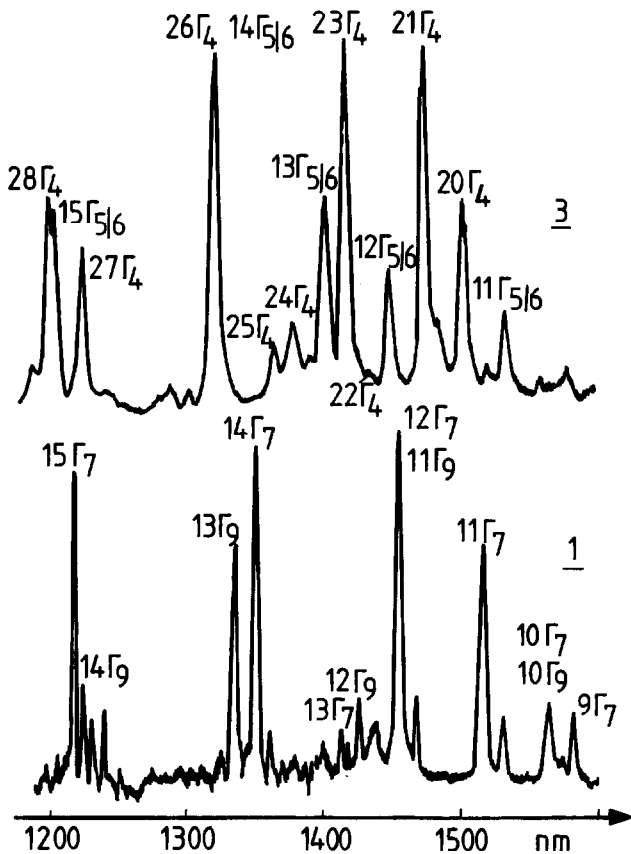


Abb. 1. Vergleich der Tieftemperatur-Absorptionsspektren (ca. 60 K) von 1 und 3 im Bereich 1200–1600 nm.

4.2. Das beobachtete Lumineszenzspektrum von 1

Bei Verwendung der diversen Erregerlinien eines Ar^+ -Lasers zeigte sich, daß die Erscheinungsbilder der resultierenden Lumineszenzspektren zwar weitgehend von der Wahl der Erregerlinie unabhängig sind, die beobachteten Signale jedoch mit abnehmender Wellenlänge intensiver werden. Außerdem sind bei Gebrauch der Linie bei 476.5 nm die Banden der Raman-Schwingungen von denen der Lumineszenzübergänge separiert, so daß zweckmäßigerweise diese Erregerlinie verwendet wurde. Bereits ein oberflächlicher Vergleich der Tieftemperatur-Lumineszenzspektren von 1 und 3 läßt erkennen, daß bei 1 (wegen der höheren Symmetrie des Effektiven KF) deutlich weniger intensive Signale zu erkennen sind. Ähnlich wie im Absorptionsspektrum sind auch in den Lumineszenzspektren von 1 und 3 kaum Koinzidenzen zu erkennen, so daß das beobachtete Lumineszenzspektrum für 1 charakteristisch sein dürfte.

Eine nähere Analyse der komplexen Lumineszenzspektren orientierter $LaCl_3:Sm$ - sowie $LaF_3:Sm$ -Einkristalle hatte ergeben, daß offenbar die zwischen ca. $17,800\text{ cm}^{-1}$ und ca. $20,200\text{ cm}^{-1}$ gelegenen KF-

Folgezustände der angeregten Mannigfaltigkeiten $^4G_{5/2}$, $^4F_{3/2}$ und $^4G_{7/2}$ zu Fluoreszenzeffekten Anlaß geben können [14,15].

Im Aufnahmebereich zwischen $21,500\text{ cm}^{-1}$ und $11,300\text{ cm}^{-1}$ waren, neben einer Reihe von schwachen Signalen, intensivere Banden bei $17,524$, $17,458$, $17,225$, $16,674$, $16,012$, $15,210$, $14,864$, $13,932$, $12,642$, $12,620$, $12,498$ und $12,226\text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen. Das Auftreten dieser stärkeren Signale läßt sich zwanglos erklären, falls man annimmt, daß ein fluoreszierendes Niveau bei $17,524\text{ cm}^{-1}$ vorliegt, und Übergänge zu KF-Folgezuständen der Mannigfaltigkeiten 6H_J ($J = 5/2 - 13/2$) erfolgen. Die Existenz der schwächeren Signale ist darauf zurückzuführen, daß neben dem Niveau bei $17,524\text{ cm}^{-1}$ auch die KF-Zustände bei $17,831$, $18,026$ und $18,868\text{ cm}^{-1}$ fluoreszieren. Ähnliche Erfahrungen machten wir auch bei $Cp_3SmCNC_6H_{11}$: hier liegt das am stärksten fluoreszierende Niveau bei $17,501\text{ cm}^{-1}$, und die schwächer fluoreszierenden KF-Zustände bei $18,031$, $18,059$, $18,786$ und $18,950\text{ cm}^{-1}$ [16–18].

4.3. Die optischen Spektren von 3

Die optischen Spektren von 3 weisen eine deutliche Ähnlichkeit mit denen von $Cp_3SmCNC_6H_{11}$ auf [16–20].

Die intensiveren Signale im Lumineszenzspektrum gehen dabei von einem fluoreszierenden Niveau bei $17,524\text{ cm}^{-1}$ aus, die schwächeren von einem Niveau bei $17,672\text{ cm}^{-1}$ sowie von höheren KF-Folgezuständen der Mannigfaltigkeiten $^4G_{5/2}$ und $^4F_{3/2}$.

Interessanterweise waren im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von 3, das in Form einer KBr-Pille aufgenommen wurde, zwei deutliche Signale bei ca. $16,850\text{ cm}^{-1}$ bzw. $17,000\text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen. Bei Verwendung eines frisch gezüchteten Einkristalls waren diese Signale jedoch kaum bemerkbar.

4.4. KF-theoretische Analyse von 1

Das kurzweiligste Signal im Lumineszenzspektrum (bei $17,524\text{ cm}^{-1}$) hat ein Gegenstück im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum. Es entspricht demnach dem Übergang vom stark fluoreszierenden Niveau zum KF-Grundzustand. Die KF-Parameter variieren innerhalb der Serie $Cp_3LnCNC_6H_{11}$ ($Ln = Ce - Sm$) nur geringfügig [17,18]. Geht man davon aus, daß dies auch für $Cp_3Ln(NCCH_3)_2$ gilt, dann ist es naheliegend, sowohl die Natur des KF-Grundzustandes als auch des stark fluoreszierenden Niveaus von 1 auf rein rechnerischer Basis zu bestimmen. Die Einsetzung der KF-Parameter von $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ [4] zusammen mit den "free ion"-Parametern von $Cp_3SmCNC_6H_{11}$ [17] in die Energiematrix des f^5 -Systems führte nach deren Diagonalisierung zu dem Ergebnis, daß sowohl der KF-Grundzustand als auch das stark fluoreszierende

TABELLE 3. Vergleich der experimentell ermittelten und der simulierten KF-Aufspaltungsmuster von 1 und 3. Energieangaben in cm^{-1}

$Cp_3La_{0.8}Sm_{0.2}(NCCH_3)_2$			$Cp_3SmNCCH_3$		
KF-Zustand	Ber. KF-Energie	Exp. KF-Energie	KF-Zustand	Ber. KF-Energie	Exp. KF-Energie
$1\Gamma_8$	0	0	$1\Gamma_4$	0	0
$1\Gamma_9$	70	66	$1\Gamma_{5/6}$	269	268
$1\Gamma_7$	318	310	$2\Gamma_4$	588	582
$2\Gamma_8$	841	850	$3\Gamma_4$	876	880
$2\Gamma_7$	1277	1262	$4\Gamma_4$	1455	1562
$3\Gamma_8$	1407	(1436) ^a	$5\Gamma_4$	1574	1576
$4\Gamma_9$	1512	1512	$2\Gamma_{5/6}$	1625	1624
$4\Gamma_8$	2204	(2210)	$3\Gamma_{5/6}$	2343	2336
$3\Gamma_9$	2300	2314	$6\Gamma_4$	2381	2404
$3\Gamma_7$	2387	2382	$7\Gamma_4$	2634	2660
$4\Gamma_9$	2649	2660	$4\Gamma_{5/6}$	2796	2792
$5\Gamma_8$	2744	(2762)	$8\Gamma_4$	2864	2868
$5\Gamma_9$	3446	3454	$9\Gamma_4$	3547	3552
$4\Gamma_7$	3583	3592	$5\Gamma_{5/6}$	3600	3602
$6\Gamma_8$	3679	(3670)	$10\Gamma_4$	3816	
$5\Gamma_7$	3778	3776	$11\Gamma_4$	4026	4048
$6\Gamma_9$	3918	3930	$6\Gamma_{5/6}$	4133	4172
$7\Gamma_8$	4127	(4118)	$12\Gamma_4$	4264	4260
$6\Gamma_7$	4861	4878	$13\Gamma_4$	4827	4832
$7\Gamma_7$	4914	4896	$14\Gamma_4$	4962	5006
$8\Gamma_8$	4950	(4948)	$15\Gamma_8$	5103	5118
$7\Gamma_9$	5010	5026	$7\Gamma_{5/6}$	5116	5136
$8\Gamma_7$	5304	5298	$16\Gamma_4$	5509	5500
$8\Gamma_9$	5310	5298	$8\Gamma_{5/6}$	5531	5540
$9\Gamma_8$	5434	(5422)	$17\Gamma_4$	5642	5646
$9\Gamma_9$	6209		$9\Gamma_{5/6}$	6105	6104
$9\Gamma_7$	6330	6325	$18\Gamma_4$	6366	6330
$10\Gamma_9$	6349		$19\Gamma_4$	6492	
$10\Gamma_7$	6399	6397	$10\Gamma_{5/6}$	6594	6523
$10\Gamma_8$	6492		$20\Gamma_4$	6672	6653
$11\Gamma_7$	6609	6591	$21\Gamma_4$	6755	6788
$11\Gamma_9$	6841	6872	$11\Gamma_{5/6}$	6924	6906
$11\Gamma_8$	6843		$22\Gamma_4$	7034	6978
$12\Gamma_7$	6884	6872	$23\Gamma_4$	7081	7057
$12\Gamma_9$	6992	7012	$12\Gamma_{5/6}$	7182	7132
$13\Gamma_7$	7148	7109	$24\Gamma_4$	7289	7251
$12\Gamma_8$	7277		$25\Gamma_4$	7383	7336
$14\Gamma_7$	7404	7401	$26\Gamma_4$	7547	7564
$13\Gamma_9$	7486	7485	$13\Gamma_{5/6}$	7561	7564
$13\Gamma_8$	8104		$27\Gamma_4$	8214	8163
$14\Gamma_9$	8141	8163	$14\Gamma_{5/6}$	8273	8298
$15\Gamma_7$	8194	8206	$28\Gamma_4$	8304	8312
$14\Gamma_8$	8256		$29\Gamma_4$	8353	8424
$16\Gamma_7$	9208	9199	$30\Gamma_4$	9320	9345
$15\Gamma_8$	9261		$31\Gamma_4$	9360	9345
$15\Gamma_9$	9277		$15\Gamma_{5/6}$	9370	9345
$16\Gamma_9$	9368	9407	$32\Gamma_4$	9488	9523
$16\Gamma_8$	9385	9385	$16\Gamma_{5/6}$	9460	9523
$17\Gamma_8$	10559		$33\Gamma_4$	10626	10604
$17\Gamma_9$	10583	10526	$17\Gamma_{5/6}$	10641	10604
$18\Gamma_8$	10594		$34\Gamma_4$	10670	10683
$17\Gamma_7$	10605		$35\Gamma_4$	10730	10718
$18\Gamma_8$	10696		$18\Gamma_{5/6}$	10841	10857
$18\Gamma_7$	10868	10893	$36\Gamma_4$	10999	11055
$19\Gamma_8$	17569	17524	$37\Gamma_4$	17560	17574
$19\Gamma_7$	17829	17821	$38\Gamma_4$	18100	18106
$19\Gamma_9$	18050	18026	$19\Gamma_{5/6}$	18120	18106

TABELLE 3 (Fortsetzung)

$Cp_3La_{0.8}Sm_{0.2}(NCCH_3)_2$			$Cp_3SmNCCH_3$		
KF-Zustand	Ber. KF-Energie	Exp. KF-Energie	KF-Zustand	Ber. KF-Energie	Exp. KF-Energie
$20\Gamma_9$	18721	18716	$20\Gamma_{5/6}$	18844	18843
$20\Gamma_7$	18866	18868	$39\Gamma_4$	18999	19001
$20\Gamma_8$	19783	(19780)			
$21\Gamma_8$	19947				
$21\Gamma_7$	19962	19982			
$21\Gamma_9$	20031	20088			
$22\Gamma_9$	20055	20088			

^a Eingeklammerte Werte entsprechen verbotenen Übergängen.

Niveau von Γ_8 -Symmetrie sein sollten [19]. Diese Vorhersage ist mit der Bandenarmut des Absorptionsspektrums sowie des Lumineszenzspektrums vereinbar (Tabellen 1, 2).

Gemäß den Untersuchungen von Carnall *et al.* [20] sind innerhalb des Meßbereiches von 1 die Absorptionsübergänge überwiegend von (erzwungenem) elektrischem Dipolcharakter, eine Ausnahme stellt lediglich der Übergang ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ dar, der zu 66% magnetischen Dipolcharakter besitzt. Über die Natur der Lumineszenzübergänge ist nur wenig bekannt. Vorläufig nehmen wir deshalb an, daß sie mit Ausnahme von ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (erzwungenen) elektrischen Dipolcharakter besitzen.

Die Anwendung der Auswahlregeln auf die beobachteten Übergänge führt zu dem in Tabelle 3, Spalte 3 angegebenem KF-Aufspaltungsmuster. Die offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators [4] wurden dem experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmuster angepaßt, und so das in Tabelle 3, Spalte 2 angegebene "berechnete" KF-Aufspaltungsmuster erhalten. Bei 42 Zuordnungen wurde dabei eine r.m.s.-Abweichung von 20 cm^{-1} erzielt.

Im Absorptionsspektrum sind mehrere schwache Signale mit Bandenlagen beobachtbar, die in unmittelbarer Nähe der berechneten KF-Energien von angeregten Γ_8 -Zuständen liegen. Außerdem würden einige schwächere Lumineszenzsignale zu KF-Energien führen (unter der Voraussetzung, daß das fluoreszierende Niveau bei $17,524\text{ cm}^{-1}$ liegt), die mit den berechneten Energien von Γ_8 -Zuständen vergleichbar sind. Die KF-Energien dieser schwachen Signale, die möglicherweise verbotenen Übergängen zu Γ_8 -Endzuständen entsprechen, sind in Tabelle 3 zwar angegeben, sie wurden jedoch bei der Anpassungsprozedur nicht berücksichtigt.

4.5. KF-theoretische Analyse von 3

Da die optischen Spektren von 3 und $Cp_3SmCNC_6H_{11}$ einander sehr ähneln, lehnt sich die Zuordnung der beobachteten Übergänge von 3 eng an die

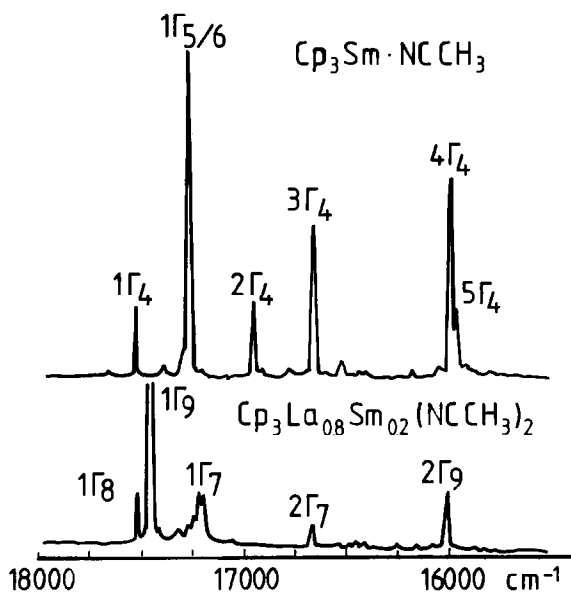


Abb. 2. Vergleich der Tieftemperatur-Lumineszenzspektren (ca. 100 K) von **1** und **3** im Bereich $15,500\text{--}18,000\text{ cm}^{-1}$. Die mit Γ_i gekennzeichneten Signale entsprechen den Endzuständen von Übergängen, die von $19\Gamma_8$ ausgehen.

TABELLE 4. Vergleich der Parametersätze von **1**, $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ und **3**. Alle Werte in cm^{-1}

Parameter	$Cp_3La_{0.8}Sm_{0.2}(NCCH_3)_2$	$Cp_3Nd(NCCH_3)_2^a$	$Cp_3SmNCCH_3$
F^2	77002	70089	76230
F^4	56124	52172	56187
F^6	39832	35084	39636
ζ_{4f}	1155	877.7	1148
α	(21.6) ⁶	(21.4)	(21.6)
β	(-724)	(-680)	(-724)
γ	(1700)	(1586)	(1700)
T^2	(291)	(377)	(291)
T^3	(13)	(40)	(13)
T^4	(34)	(63)	(34)
T^6	(-193)	(-292)	(-193)
T^7	(288)	(358)	(288)
T^8	(354)	(354)	(354)
M^0	(2.4)	(1.97)	(2.4)
M^2	(1.34)	(1.10)	(1.34)
M^4	(0.91)	(0.75)	(0.91)
P^2	(341)	(255)	(341)
P^4	(256)	(191)	(256)
P^6	(171)	(127)	(171)
B_0^2	-953	-642	-1627
B_0^4	1882	1756	1291
B_0^6	1903	1361	1306
B_3^4	-	-	769
B_3^6	-	-	490
B_6^6	-2038	-2059	-2190
$N_v/(4\pi)^{1/2}$	1083	945	1140

^a Lit. 4 entnommen.

^b Einklammerter Werte wurden während der Anpassungsprozeduren konstant gehalten.

KF-theoretische Analyse der optischen Spektren von $Cp_3SmCNC_6H_{11}$ an [16–18].

Mit Hilfe des in Tabelle 4 angegebenen KF-Parametersatzes konnte das experimentell abgeleitete KF-Aufspaltungsmuster von **3** (Tabelle 3) bei 57 Zuordnungen mit einer r.m.s.-Abweichung von 31 cm^{-1} rechnerisch reproduziert werden (Tabelle 3).

5. Diskussion

Sämtliche von uns bislang absorptionspektroskopisch untersuchten $Cp_3Sm \cdot X$ -Addukte ($X = CN-C_6H_{11}$, THF, 2-MeTHF, Essigsäure-n-butylester, $NCCH_3$) wiesen zwischen ca. $16,500\text{--}17,000\text{ cm}^{-1}$ bereits bei Raumtemperatur mehrere Signale auf, die sich teilweise im Tieftemperaturspektrum erheblich verstärkten [19]. Gleichfalls waren im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von **1** mehrere schwache Banden zwischen $16,760$ und $16,920\text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen, die jedoch bei Verwendung der Kühlmittel fl. N_2 bzw. fl. He verschwanden.

Bei den optisch besonders gut untersuchten Sm^{III} -Salzen $LaCl_3:Sm$ und $LaF_3:Sm$ treten, nach einem "optischen Fenster" von mehr als 7000 cm^{-1} , zwischen ca. $17,800\text{ cm}^{-1}$ und $18,050\text{ cm}^{-1}$ die KF-Folgezustände der Mannigfaltigkeit $^4G_{5/2}$ auf [15]. Gleichfalls waren bei den von uns kürzlich absorptionspektroskopisch studierten Tris(bis(trimethylsilyl)amido)- sowie den Tris[N, N' -bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-Komplexen des Sm^{III} das erste Signal nach dem optisch leeren Bereich erst bei $17,690\text{ cm}^{-1}$ bzw. $17,755\text{ cm}^{-1}$ beobachtbar [21,22]. Sowohl im Falle von **1** als auch von **3** ließen sich im Energiebereich $16,500\text{--}17,000\text{ cm}^{-1}$ keine KF-Zustände rechnerisch reproduzieren. Wir gehen deshalb davon aus, daß diese Gruppe – ähnlich wie die Gruppe zwischen $10,050\text{--}10,200\text{ cm}^{-1}$ bei Cp_3YbX [23,24] – auf bislang unbekannte Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Wegen der geringen Zahl der absorbierenden $Cp_3Sm(NCCH_3)_2$ -Zentren in einem ca. 0.9 mm dicken Kristall von **1** konnten nicht sämtliche denkbare Übergänge erfaßt werden. Im Prinzip könnte dieses Problem durch Züchtung dickerer Einkristalle überwunden werden, jedoch versprechen wir uns größere Erfolge von der optischen Untersuchung des ebenfalls pseudo-trigonalbipyramidal koordinierten Cp'_3Sm ($Cp' = MeOCH_2CH_2C_5H_4$) [25,26], das im Gegensatz zu **3** nicht nur als Festkörper sondern auch in Lösung stabil ist.

Mit dem Paar **1/3** wurden erstmalig sowohl für das Mono- als auch das zugehörige Bisbasenaddukt eines Cp_3Ln -Grundkörpers Analysen der KF-Aufspaltungsmuster durchgeführt, so daß etwaige Unterschiede der KF-Aufspaltungs- oder der Kovalenzeffekte auf quan-

titativer Basis diskutiert werden können. Der Parameter

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

wird üblicherweise als ein Maß für die Größe des KF betrachtet [27]. Dieser Parameter ist für das Bisacetoneitriladdukt mit 1083 cm^{-1} geringfügig kleiner als der des Monoadduktes (1140 cm^{-1}). Noch etwas kleiner ist der von $Cp_3Nd(NCCH_3)_2$ (945 cm^{-1}) [4].

Sowohl der Slater-Parameter F^2 als auch der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ζ_{4f} sind bei **1** geringfügig größer als bei **3**, was darauf hindeutet, daß die nephelauxetischen und relativistischen nephelauxetischen Effekte bei **3** etwas stärker ausgeprägt sind als bei **1**.

6. Schlußfolgerungen und Ausblick

Durch Einbau von Sm^{3+} -Ionen in ein $Cp_3La(NCCH_3)_2$ -Wirtsgitter läßt sich offenbar das bislang nicht darstellbare $Cp_3Sm(NCCH_3)_2$ in optisch verdünnter Form so stabilisieren, daß es zumindest absorptions- und lumineszenzspektroskopisch identifizierbar ist.

Es ist das Ziel zukünftiger Arbeiten, höhere Ln^{3+} -Ionen in das $Cp_3La(NCCH_3)_2$ -Wirtsgitter einzubauen und durch optische Methoden zu charakterisieren. Flankierend sollen die entsprechenden ebenfalls pseudo-trigonalbipyramidalen Cp'_3Ln -Komplexe ($Cp' = CH_3OCH_2CH_2C_5H_4$), optisch vermessen, und durch Vergleich der erhaltenen Spektren, die Existenz optisch verdünnter $Cp_3Ln(NCCH_3)_2$ -Komplexe belegt werden.

Dank

H.-D. A. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F.T. Edelmann, U. Pegelow, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **100** (1985) 183.
- 3 R.D. Fischer und X.-F. Li, *J. Less-common Met.*, **112** (1985) 303.
- 4 H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **440** (1992) 313, und dort angegebene Literaturzitate.
- 5 B. Kanellakopoulos, persönliche Mitteilung, 1992.
- 6 R.D. Fischer, persönliche Mitteilung, 1992.
- 7 H. Schultze, H. Schulz, C. Hagen und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *Poster PIK-14, Rare Earths '92 in Kyoto*, Kyoto, Japan, June 1-5, 1992.
- 9 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **426** (1992) 307.
- 10 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 6210.
- 11 J. Rebizant, M.R. Spirlet, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr.*, **C46** (1990) 2076.
- 12 M. Adam, H. Schultze und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **429** (1992) C1.
- 13 J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph 19.
- 14 M.S. Magno und G.H. Dieke, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 2354.
- 15 G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1968.
- 16 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *Poster PIV., 19th Rare Earth Research Conference*, Lexington, Kentucky, USA, July 14-19, 1991.
- 17 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Alloys Compounds*, **180** (1992) 337.
- 18 H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, in Vorbereitung.
- 19 H. Schulz, *Dissertation*, Hamburg, 1993.
- 20 W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *Energy Levels and Intensities in the Solution Absorption Spectra of the Trivalent Lanthanides*, ANL-Report 7358.
- 21 C. Hagen und H.-D. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 C. Hagen, H.-D. Amberger und F.T. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 23 C.J. Schlessener und A.B. Ellis, *Organometallics*, **2** (1983) 529.
- 24 H.-D. Amberger und H. Schultze, *Spectrochim. Acta*, **43A** (1987) 1301.
- 25 C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu und P. Zheng, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) C29.
- 26 C. Qian, D. Dong, B. Wang, X. Zheng, G. Wu und P. Zheng, *Poster PIK-04, Rare Earths '92 in Kyoto*, Kyoto, Japan, June 1-5, 1992.
- 27 F. Auzel und O.L. Malta, *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) 201.