

Spectrochimica Acta Part A 58 (2002) 379-396

SPECTROCHIMICA ACTA PART A

www.elsevier.com/locate/saa

## Zur Elektronenstruktur hochsymmetrischer Verbindungen der f-Elemente. Teil 33. Erstmalige experimentelle Ableitung der Kristallfeld-Parameter eines trigonal-bipyramidal koordinierten Lanthanid(III)-Systems: $Pr[N(SiMe_3)_2]_3(CNR)_2$ $(R = {}^tBu, C_6H_{11})$

Hanns-Dieter Amberger <sup>a,\*</sup>, Stefan Jank <sup>a</sup>, Hauke Reddmann <sup>a</sup>, Norman M. Edelstein <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany

<sup>b</sup> Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Eingegangen am 20 Februar 2001; akzeptiert am 31 Mai 2001

#### Zusammenfassung

Die absorptions- und magnetischen Zirkulardichroismus-Spektren des gelösten trigonal-bipyramidalen Komplexes  $Pr[N(SiMe_3)_2]_3(CN^{t}Bu)_2$  (1) sowie die Lumineszenz- und Absorptionsspektren von festem 1 als auch von festem  $Pr[N(SiMe_3)_2]_3(CNC_6H_{11})_2$  (2) (Preßlinge, unorientierte Einkristalle) wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gemessen. Wegen Nichtbefolgung der Auswahlregeln für  $D_{3h}$ -Symmetrie durch beide Verbindungen konnte auf der Grundlage dieser Spektren zwar ein verläßliches partielles Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster für die Grundmannigfaltigkeit <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, jedoch nur ein plausibles für die f<sup>2</sup>-Konfiguration abgeleitet werden. Letzteres konnte durch Anpassung der offenen Parameter eines phänomenologischen Hamilton-Operators mit einer reduzierten r.m.s.-Abweichung von 32.6 cm<sup>-1</sup> bei 29 Zuordnungen simuliert werden. Die Adäquatheit der berechneten Wellenfunktionen dieser Anpassung im Niederenergiebereich wird durch die ausgezeichnete Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{eff}^2$  der Verbindung 1 belegt. Die KF-Parameter dieser Anpassung betrachten wir als einen "Master-Satz" von KF-Parametern für zukünftige KF-theoretische Analysen der Elektronenstrukturen trigonal-bipyramidal koordinierter Lanthanid(III)-Systeme. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +49-40-42838-3524; fax: +49-40-42838-2893.

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

#### Abstract

The absorption und magnetic circular dichroism spectra of the dissolved trigonal-bipyramidal complex  $Pr[N(SiMe_3)_2]_3(CN^Bu)_2$  (1) as well as the luminescence and absorption spectra of both solid 1 and solid  $Pr[N(SiMe_3)_2]_3(CNC_6H_{11})_2$  (2) (pellets, unoriented single crystals) were measured at ambient and low temperatures. Because of the violation of the selection rules for  $D_{3h}$  symmetry by both compounds a reliable crystal field(CF) splitting pattern for the ground manifold  ${}^{3}H_4$ , but only a plausible for the f<sup>2</sup> configuration could be derived on the basis of these measurements. The latter could be simulated with a reduced r.m.s. deviation of 32.6 cm<sup>-1</sup> for 29 assignments by fitting the free parameters of a phenomenological Hamiltonian. The adequacy of the calculated wavefunctions of this fit in the low energy range is proved by the excellent agreement of calculated and experimental temperature dependence of  $\mu_{eff}^2$  for compound 1. The CF parameters of this fit are considered as a "master set" of CF parameters for future CF analyses of the electronic structures of trigonal bipyramidally coordinated lanthanide(III) systems. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Praseodymium(III); Trigonal bipyramidal coordination; Optical and magnetic circular dichroism spectra; Crystal field analysis; Paramagnetic susceptibility

## 1. Einführung

Die Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster Hunderter Festkörper und Salze der Seltenen Erden mit sechsbis zwölffach koordinierten  $Ln^{3+}-$ Zentralionen wurden bislang experimentell erfaßt und anschließend auf der Grundlage eines phänomenologischen Hamilton-Operators parametrisiert [1,2]. Während der letzten Jahre gelang auch die Synthese von dreifach koordinierten Molekülkomplexen der Stöchiometrie LnA<sub>3</sub> (wobei A einen voluminösen, einfach negativ geladenen Liganden darstellt) [3-5] und derer trigonal-pyramidaler Mono- (LnA<sub>3</sub>B) sowie trigonal-bipyramidaler Bisbasenaddukte (LnA<sub>3</sub>B<sub>2</sub>) [3-5]. Über die Parametrisierung der KF-Aufspaltungsmuster einiger basenfreier  $LnA_3$ -Komplexe (Ln = Nd, Sm, Er,  $A = [N(SiMe_3)_2]^- (= Btmsa) [6-8]; Ln = Er, A =$  $[CH(SiMe_3)_2]^-$  [9]) sowie des Monobasenadduktes Nd[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·THF [10] haben wir bereits berichtet. Außerdem haben wir bereits früher unter Verwendung der bekannten Atomkoordinaten von Nd(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> [11–13] die mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination verbundenen KF-Parameter unter Verwendung der Näherungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes [1,2], des simple overlap- [14] und des angular overlap-Modells [15] abgeschätzt [11].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll erstmalig auf experimenteller Basis ein "Master-Satz" von KF-Parametern für trigonal-bipyramidale Koordination von Ln<sup>3+</sup>-Ionen abgeleitet werden. Aus den diversen mittlerweile bekannten mehr oder weniger verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten Ln<sup>III</sup>-Komplexen [3,4] wählten wir die Verbindungsklasse der  $Ln(Btmsa)_3(CNR)_2$ -Bisaddukte (R = <sup>t</sup>Bu, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), da hier – zumindest im Falle von Ln = Nd, Er;  $R = C_6H_{11}$  bei einer Meßtemperatur von 153 K — am ehesten die ideale trigonalbipyramidale Molekülstruktur verwirklicht ist [11-13] und deshalb die sehr selektiven Auswahlregeln für D<sub>3h</sub>-Symmetrie [2] weitestgehend befolgt werden sollten. Dem entsprechenden Pr-Komplex mit einem energetisch isolierten, magnetisch inaktiven singulären KF-Grundzustand [16] wurde dabei der Vorzug gegeben, da unter dieser Voraussetzung durch die Kombination der Ergebnisse von Absorptions- und magnetischen Zirkulardichroismus(MCD)-Spektren bereits in Lösung wertvolle Informationen über die Natur der Endzustände der einzelnen Übergänge gewonnen werden können [17].

Zunächst erstreckten sich unsere Untersuchungen lediglich auf den in einer Mischung aus Methylcyclohexan und Toluol gelösten Komplex  $Pr(Btmsa)_3(CN^{T}Bu)_2$  (1). Da hier jedoch bei Raumtemperatur nur ein sehr diffuses Absorptionsspektrum zu verzeichnen ist, das eine partielle Zersetzung andeutet, und bei tiefen Temperaturen überzählige Signale auftreten, die mit einer streng trigonal-bipyramidalen Koordination nicht mehr vereinbar sind (vide infra), wurde zusätzlich der ausgezeichnet kristallisierende Komplex Pr(Bt-

381

 $msa)_3(CNC_6H_{11})_2$  (2) in Form eines Preßlings sowie chemisch und mechanisch höchst schonend als unorientierter Einkristall optisch untersucht.

Bei Pr<sup>III</sup>-Komplexen mit kohlenwasserstoffhaltigen Liganden fallen im Absorptionsspektrum häufig die Signale von C–H-Kombinationsschwingungen mit f-f-Übergängen zu den angeregten Multipletts  ${}^{3}H_{6}$ ,  ${}^{3}F_{2}$  und  ${}^{3}F_{4}$  zusammen. Um eventuell eine Separation von Schwingungsbanden und f-f-Übergängen vornehmen zu können, wurden auch die Absorptionsspektren der f<sup>0</sup>-Systeme La(Btmsa)<sub>3</sub>(CNR)<sub>2</sub> (R = 'Bu (3), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (4)) und Y(Btmsa)<sub>3</sub>(CNR)<sub>2</sub> (R = 'Bu (5), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (6)) aufgenommen.

## 2. Experimentelles

Die bereits früher vorgenommene Aufnahme der UV/vis/NIR-Spektren von 1 erfolgte mit dem älteren Gerät Cary 17 (hier kann die Extinktion lediglich als Funktion der Wellenlänge gemessen werden), für die erst kürzlich vorgenomme von 2 stand das modernere Gerät Cary 5e der Firma Varian zur Verfügung (hier besteht zusätzlich die Option, die Extinktion als Funktion der Wellenzahl zu bestimmen). Im Falle von Komplex 1 wurden dabei bevorzugt glasartig erstarrende Lösungen (Lösungsmittel Methylcyclohexan/Toluol im Verhältnis 2:1), aber auch Feststoffe untersucht (die beobachteten Bandenlagen differierten dabei um maximal 10 cm $^{-1}$ ). Die Absorptionsspektren des Bisadduktes 2 wurden bei Gruppen von Übergängen mit geringeren molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten anhand unorientierter Einkristalle aufgenommen, und bei stärkeren Signalgruppen wurden KBr-Preßlinge verwendet (die erhaltenen Spektren waren dabei innerhalb experimenteller Fehlergrenzen identisch). Die Aufnahme der MCD-Spektren gelösten Materials erfolgte im UV/vis-Bereich mit Hilfe des Dichrographen J-500 C und im NIR-Bereich mittels des Dichrographen J-200 D (jeweils Firma JASCO) unter Verwendung Elektromagneten mit der maximalen eines Feldstärke von 1.35 T. Bei diesen Geräten kann der Extinktionsunterschied von links und rechts zirkular polarisierter Strahlung nur als Funktion der Wellenlänge bestimmt werden. Die LumineszenzSpektren (entweder gepulvertes Material oder unorientierte Einkristalle) wurden mit Hilfe des Raman-Spektrometers U 1000 der Firma Jobin Yvon aufgenommen. Es wurde dabei von den Erregerlinien bei 476.5 und 457.9 nm eines Ar+-Lasers (Innova 70 der Firma Coherent) Gebrauch gemacht. Für die Absorptions- und Lumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen wurde entweder ein 'Displex Closed-cycle Refrigerator System' Modell CSW 202 oder ein Transferkryostat Modell Helitran LT-3-110 (beide Firma Air Products) verwendet, wobei letzterer sowohl mit flüssigem Helium als auch mit flüssigem Stickstoff betrieben wurde. Um die bei glasartig erstarrten Lösungen häufig auftretenden Spannungsdoppelbrechungen zu vermeiden, mußten die MCD-Messungen anhand hochviskoser Lösungen bei  $\approx 170$  K durchgeführt werden. Die Suszeptibilitätsmessungen von gepulvertem 1 erfolgten mit Hilfe eines Suszeptometers vom Typ SHE 950 SQUID. Die gepulverte Verbindung 1 wurde von Andersen erhalten,  $Ln(Btmsa)_3$  (Ln = Y, La, Pr) wurde gemäß den Angaben von Bradley et al. [18] und die Komplexe 2-6 in Anlehnung an eine von Andersen überlassene Synthesevorschrift [16] hergestellt. Dabei wurde eine Suspension von 5 mmol  $Ln(Btmsa)_3$  in 70 ml *n*-Hexan in einem Schlenkrohr bis zum Erhalt einer klaren Lösung erhitzt. Nach Zugabe von 11 mmol Isonitril wurde die Lösung eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Bei Abkühlung dieser Lösung zunächst auf Raumtemperatur und dann auf  $\approx -30$  °C schieden sich die Bisaddukte 2-6 in Form gelbgrüner (Pr) bzw. farbloser (Y, La) Quader ab. Die Ausbeute war dabei nahezu quantitativ. Um größere transparente Einkristalle zu züchten, wurden (in einem Schlenkrohr) die grobkristallinen Produkte 2, 4 und 6 in einer siedenden Mischung von n-Hexan und Toluol aufgelöst, bis eine nahezu gesättigte Lösung entstanden war, und das Schlenkrohr in ein mit  $\approx 80$  °C warmem Wasser gefülltes 10 l-Dewargefäß gehängt. Nach fünf Tagen war die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, und typischerweise fielen dabei mehrere kleine und ein bis zwei größere Einkristalle (mit Volumina bis  $\approx 1000 \text{ mm}^3$ ) aus.

## 3. Auswahlregeln, Identifizierungsmechanismus und phänomenologischer Hamilton-Operator

Die hier interessierenden Verbindungen 1-6dürften ähnliche Strukturen besitzen wie die (bei 153 K) röntgenographisch bereits untersuchten Ln(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe (Ln = Nd, Er) [11–13]. Betrachtet man nur die vier N- und die beiden C-Atome der ersten Koordinationssphäre, dann liegt bei diesen Verbindungen ein effektives KF der Symmetrie D<sub>3h</sub> vor [11–13]. Berücksichtigt man zusätzlich die sechs Si-Atome der zweiten Koordinationssphäre, dann erniedrigt sich jedoch die Symmetrie des effektiven KF von D<sub>3h</sub> nach D<sub>3</sub> (s. Abb. 1).

Über die Aufspaltung der f<sup>2</sup>-Konfiguration in diverse Multipletts und deren Aufspaltung in KF-Zustände der Symmetrien  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  und  $\Gamma_6$ (bei Vorliegen eines effektiven KF der Symmetrie  $D_{3h}$ ) haben wir bereits in Lit. [17] ausführlich berichtet. Dort wurde auch die Korrelation der



Abb. 1. Molekülstruktur von  $Nd(Btmsa)_3(CNC_6H_{11})_2$  bei 153 K. Lit. [11] entnommen.

#### Tabelle 1

Auswahlregeln für Übergänge mit erzwungenem elektrischen Dipolcharakter gelöster oder polykristalliner geradzahliger  $f^n$ -Systeme, die Kristallfeldern der Symmetrie  $D_{3h}$  ausgesetzt sind

D <sub>3h</sub>	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$
$\Gamma_1$	_ a	-	_	+	-	+
$\Gamma_2$	_	_	+	_	_	+
$\Gamma_3$	_	+	_	_	+	_
$\Gamma_4$	+	_	_	_	+	_
$\Gamma_5$	_	_	+	+	+	+
$\Gamma_6$	+	+	-	-	+	+
-						

 $^{a}$  + Erlaubt, -verboten.

Wellenfunktionen  $|\pm M_J\rangle$  (bzw. deren Linearkombinationen) mit irreduziblen Darstellungen sowie das Identifizierungsschema der einzelnen angeregten KF-Zustände gelöster f<sup>2</sup>-Systeme durch Kombination absorptions- und MCD-spektroskopischer Befunde (bei Verwirklichung eines energetisch isolierten KF-Grundzustandes der Symmetrie  $\Gamma_1$ ) beschrieben. Hier sollen nur die Auswahlregeln für (erzwungene) elektrische Dipol-Übergänge geradzahliger f<sup>n</sup>-Systeme (Tabelle 1) sowie das Identifizierungsschema in Kurzform wiedergegeben werden.

Bei Vorliegen eines  $\Gamma_1$ -Grundzustandes (vide infra) und D<sub>3h</sub>-Symmetrie des effektiven KF sind "kalte" (erzwungene) elektrische Dipol-Übergänge im Absorptionsspektrum nur zu Endzuständen der Symmetrien  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_6$  (vgl. Tabelle 1 [2,17]) und im MCD-Spektrum sind Übergänge vom Faraday A-Typ [19] ausschließlich zu  $\Gamma_6$ -Endzuständen erlaubt [17,20]. Dies bedeutet, falls eine "kalte" Bande im Absorptionsspektrum einem Signal vom Faraday A-Typ im MCD-Spektrum entspricht, ist der Endzustand von  $\Gamma_6$ -, existiert lediglich ein entsprechendes Signal vom B-Typ oder gar kein Gegenstück im MCD-Spektrum, dann ist der Endzustand von  $\Gamma_4$ -Symmetrie.

Im Rahmen eines KF-Ansatzes erster Ordnung werden die Wellenfunktionen von  $\Gamma_6$ -Zuständen (der f<sup>2</sup>-Konfiguration) durch  $|\mp 2 >$  oder durch die Linearkombination  $a |\pm 4 > + b |\mp 2 >$  beschrieben. Falls die Erwartungswerte dieser Wellenfunktionen bezüglich des Operators  $L_z + 2S_z$  positiv sind (d.h.  $4a^2 > 2b^2$ ), wird ein positiver, und falls sie negativ sind (für  $|\mp 2 >$  oderbei  $4a^2 < 2b^2$ ) ein negativer Faraday A-Term er wartet [17]. In der Tabelle 2, Spalte 4 ist jedoch der mit dem Faktor 2 multiplizierte Erwartungswert  $\langle L_z + 2S_z \rangle$  der berechneten Wellenfunktionen angegeben, da dieses Produkt dem geläufigeren spektroskopischen Aufspaltungsfaktor  $g_{\parallel}$  entspricht.

Ein analoges Identifizierungsschema gilt auch für den "heißen" Übergang  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow \Gamma_{1}({}^{3}\text{P}_{0})$ .

Die Kombination absorptions- und MCD-spektroskopischer Befunde gestattet demnach bei gelösten streng trigonal-bipyramidalen Systemen nicht nur die Separation von  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Endzuständen, es können sogar die Wellenfunktionen der  $\Gamma_6$ -Zustände grob abgeschätzt werden.

Sollte sich jedoch das Störfeld von  $D_3$ -Symmetrie, das durch die sechs Si-Atome in zweiter Koordinationssphäre hervorgerufen wird, stärker bemerkbar machen, dann werden im Absorptionsspektrum zusätzlich "kalte" Übergänge zu Endzuständen von  $\Gamma_2$ - und  $\Gamma_5$ -Symmetrie (jeweils  $D_{3h}$ -Nomenklatur) erlaubt [2].

Im Rahmen eines KF-Ansatzes erster Ordnung werden KF-Zustände von  $\Gamma_5$ -Symmetrie durch die Linearkombination  $c |\pm 1 > + d |\mp 5 >$ beschrieben. Ist dann der Erwartungswert  $< L_z +$  $2S_z >$  für die Wellenfunktion des  $\Gamma_5$ -Endzustandes positiv ( $c^2 > 5d^2$ ), wird im MCD-Spektrum ein positiver, ist er negativ ( $c^2 < 5d^2$ ), ein negativer Faraday A-Term bei "kalten" Übergängen zu  $\Gamma_5$ -Endzuständen erwartet.

Neben dem oben erwähnten Störfeld der Symmetrie  $D_3$  können zusätzlich auch vibronische Übergänge zu überzähligen (bei Annahme strenger  $D_{3b}$ -Symmetrie) Faraday A-Termen führen [19].

Die stärkeren Lumineszenz-Übergänge der Bisaddukte 1 und 2 gehen bevorzugt vom KF-Zustand  $\Gamma_1({}^{3}P_0)$  aus (vide infra); im Falle gepulverter Proben gelten folglich die gleichen Auswahlregeln wie für die "kalten" Absorptions-Übergänge gelöster oder gepulverter Spezies sowie unorientierter Einkristalle. Damit sollte die Erfassung der  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Folgezustände der energetisch tiefgelegenen Multipletts möglich sein, welche weder direkt IR- noch ramanspektroskopisch (elektronischer Raman-Effekt [21]) gefunden werden konnten [12].

Wie nachstehend beschrieben, können die Energieniveaus innerhalb einer  $f^n$ -Konfiguration als Summe eines Hamilton-Operators des freien Ions  $(H_{\rm FI})$  und des KF  $(H_{\rm KF})$  ausgedrückt werden:

$$H = H_{\rm FI} + H_{\rm KF}, \quad \text{mit}$$

$$H_{\rm FI} = \sum_{k=0,2,4,6} f_k F^k(nf,nf) + a_{\rm SB}\zeta_{4f} + \alpha L(L+1)$$

$$+ \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=0,2,4} m_k M^k$$

$$+ \sum_{k=2,4,6} p_k P^k \quad \text{Lit. [22]},$$

$$H_{\rm KF}(D_{3h}) = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_6^6 (C_{-6}^{(6)} + C_6^{(6)})$$

$$P_{\rm F}(f_1^{(22)})$$

Ref. [23].

Die  $F^k(nf, nf)$  und  $\zeta_{4f}$  stellen dabei die Radialanteile der Coulomb-Abstoßung und der Spin-Bahn-Kopplung der f-Elektronen dar, während  $f_k$  und  $a_{SB}$ für die winkelabhängigen Teile dieser Wechselwirkungen stehen. Mit  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  werden die Parameter der Zweiteilchen-Wechselwirkungen bezeichnet.  $G(G_2)$  und  $G(R_7)$  sind die Casimir-Operatoren der Gruppen  $G_2$  und  $R_7$ , und L der Gesamtbahndrehimpuls. Die Parameter  $M^k$ berücksichtigen die Spin-Spin- und Spin-andere Bahn-Wechselwirkungen, und die Parameter  $P^k$ tragen elektrostatischen Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit höheren Konfigurationen Rechnung, wobei  $m_k$  und  $p_k$  die entsprechenden Operatoren sind [22]. Die Wechselwirkung des KF für D<sub>3h</sub>-Symmetrie wird durch Produkte der anzupassenden KF-Parameter  $B_q^k$  und der Tensor-Operatoren  $C_a^{(k)}$  beschrieben [23].

## 4. Ergebnisse

## 4.1. Identifikation des KF-Grundzustandes sowie energetische Erfassung und Zuordnung der fluoreszierenden Niveaus

Die Extrapolation der  $\mu_{eff}^2$ -gegen-*T*-Kurve des Komplexes 1 für T = 0 K geht durch den Ursprung des Koordinatensystems (vgl. Abb. 2). Das bedeutet, daß ein unmagnetischer singulärer KF-Grundzustand vorliegen muß. Das Multiplett <sup>3</sup>H<sub>4</sub> zerfällt bei D<sub>3h</sub>-Symmetrie des effektiven KF in die Komponenten  $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + 2\Gamma_6$  [2], wobei Tabelle 2

Vergleich der absorptions- bzw. lumineszenzspektroskopisch erfaßten partiellen KF-Aufspaltungsmuster von  $Pr(Btmsa)_3(CN^tBu)_2$  mit den entsprechenden berechneten Werten (alle Energien in cm<sup>-1</sup>)

Multiplett	KF-Zu	stand	$2 < L_z + 2S_z > a$	Faraday-Term <sup>b</sup>	ber. Energie	exp. Energie <sup>c</sup>	exp. Energie <sup>d</sup>
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> <sup>e</sup>	$1\Gamma_1^{f}$	$0^{\mathrm{g}}$			0	0	0
$^{3}H_{4}$	1Γ <sub>5</sub>	$\pm 1$	+1.8		144	$\approx 138^{h}$	
$^{3}H_{4}$	$1\Gamma_6$	$\pm 2$	-3.5	-A	462	$\approx 505^{i}$	528 [2] <sup>j</sup>
$^{3}H_{4}$	1Γ3	+3			750		
<sup>3</sup> H₄	1Γ	-3			791	$\approx 795^{i}$	776 [40]
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	$2\Gamma_{6}^{4}$	+4	+6.5	+A	892	$\approx 875^{i}$	866 [61]
<sup>3</sup> H <sub>c</sub>	$1\Gamma_2$	0	,		2243		[]
3H	2	+1	+2.0		2329		
<sup>3</sup> H <sub>2</sub>	3	$\pm 2$	-4.1		2509		2482 [6]
зн.	2	-3			2766		2762 [0 5]
зн.	2Γ <sub>4</sub> 2Γ.	+ 3			2800		2702 [0.0]
<sup>3</sup> H	<u>21</u> 3 4Γ.	+4	+8.3		2000		2997 [0 5]
11 <sub>5</sub> 3Н	3E	⊥ <del>-</del> ⊥ 5	+0.3 -10.4		3109		2777 [0.5]
115 <sup>3</sup> Н	2E	+ J 0	-10.4		4429		
зн.	$4\Gamma$	+ 1	±22		4516		
зн зн	5Γ	$\frac{1}{7}$	- 4 A		4703		
311 <sub>6</sub>	21 21 2	+ 2	-4.4		4703		
п <sub>6</sub>	21 3	+ 5			4900		4046 [5]
<sup>-</sup> H <sub>6</sub>	51 <sub>4</sub>	- 5	+ 0.1		4940		4946 [5]
<sup>-</sup> H <sub>6</sub>	01 <sub>6</sub>	±4 ±2	+9.1		5123		
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	/1 <sub>6</sub>	+2	-2.5		5212	5220 [47]	5226 [7]
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	51 <sub>5</sub>	+ 5	-10.2		5312	5320 [47]	5326 [/]
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	$3\Gamma_1$	+6			5335		52 (2 1100)
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	61 5	±I	+0.0		5372		5363 [100]
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	$2\Gamma_2$	-6			5392		
${}^{3}F_{2}$	$4\Gamma_1$	0			5415		
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	$4\Gamma_3$	+3			6617		
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	$4\Gamma_4$	-3		-B	6664	6658 [38]	6654 [0.4]
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	$7\Gamma_5$	$\pm 1$	+2.4		6767		
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	$8\Gamma_6$	$\mp 2$	-4.4	-A	6788	6766 [100]	6774 [1]
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	$3\Gamma_2$	0			6847		
${}^{3}F_{4}$	$5\Gamma_1$	0			7074		
${}^{3}F_{4}$	$9\Gamma_6$	$\pm 4$	+9.3	-A?	7098	7077 [8]	7078 [0.7]
${}^{3}F_{4}$	$8\Gamma_5$	$\pm 1$	+2.0	-A?	7125		
${}^{3}F_{4}$	$10\Gamma_6$	$\mp 2$	-4.6	+A?	7232	7225 [19]	7237 [6]
${}^{3}F_{4}$	$5\Gamma_4$	-3		+B	7323	7353 [28]	7358 [3]
${}^{3}F_{4}$	$5\Gamma_3$	+3			7328		
${}^{1}G_{4}$	$11\Gamma_6$	0			10073		
${}^{1}G_{4}$	$6\Gamma_1$	$\pm 4$	+8.4		10093	10096 [3]	
${}^{1}G_{4}$	$12\Gamma_6$	$\pm 1$	+2.2		10107		
${}^{1}G_{4}$	9Γ <sub>5</sub>	$\mp 2$	-4.1		10258	10255 [0.3]	
${}^{1}G_{4}$	$6\Gamma_4$	-3			10445	10449 [4]	
${}^{1}G_{4}$	6Γ3	+3			10509		
${}^{1}D_{2}$	$13\Gamma_6$	$\mp 2$	-4.2		16574	16615 [3]	16615
$^{1}D_{2}$	10	$\pm 1$	+2.0		16880	16840 [4]	
$^{1}D_{2}^{}$	7Γ,	_0			17375		
$^{3}P_{0}$	8Γ,	0		+B	20425	20415 [3]	20407
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	$4\Gamma_{2}$	0			20777	20779 [5]	
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	14Γ <sub>4</sub>	$\mp 2$	-4.0	-A	20983	20912 [8]	
<sup>3</sup> P,	11Γ.	+1	+2.0		20983	20995 [7]	
1L	9E	<u> </u>	1 2.0		21006	20000 [7]	
<b>1</b> 6	<u></u>	0			21000		

Tabelle 2 (Continued)

Multiplett	KF-Zu	stand	$2 < L_z + 2S_z > a$	Faraday-Term <sup>b</sup>	ber. Energie	exp. Energie <sup>c</sup>	exp. Energie <sup>d</sup>
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	7Γ3	+3			21080		
${}^{1}I_{6}$	$12\Gamma_5$	$\pm 1$	+2.4		21137		
${}^{1}I_{6}$	$15\Gamma_6$	$\pm 4$	+8.0	+A	21318	21390 [12]	
${}^{1}I_{6}$	$13\Gamma_5$	+5	-10.0	-A	21859	21848 [10]	
${}^{3}P_{2}$	$16\Gamma_6$	$\mp 2$	-5.8	-A	21992	22002 [25]	
${}^{3}P_{2}$	$14\Gamma_5$	$\pm 1$	+3.5	+A	22662	(22456/22624) <sup>k</sup> [4/1]	
${}^{1}I_{6}$	$10\Gamma_1$	+6			22787	(22753) [0.5]	
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	$5\Gamma_2$	-6			22805	(22840) [0.3]	
${}^{3}P_{2}$	$11\overline{\Gamma}_1$	0			22843	(22840) [0.3]	
${}^{1}S_{0}$	$12\Gamma_1$	0			45519		

<sup>a</sup> Entsprechend dem spektroskopischen Aufspaltungsfaktor g<sub>||</sub>.

<sup>b</sup> Wie beobachtet (siehe auch Text).

<sup>c</sup> Dem Tieftemperatur-Absorptionsspektrum von gelöstem 1 entnommen.

<sup>d</sup> Dem Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum von gepulvertem 1 entnommen.

<sup>e</sup> Dominierendes, zugrundeliegendes Multiplett.

<sup>f</sup> Hier wird die Bethesche Γ-Symbolik für die Doppelgruppe  $D'_{3h}$  verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_i$  sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.

<sup>g</sup> Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen  $\pm M_J$  grob charakterisiert.  $+M_J$  bzw.  $-M_J$  stehen für die vereinfachten Linearkombinationen  $1/\sqrt{2^*(|+M_J>+|-M_J>)}$  bzw.  $1/\sqrt{2^*(|+M_J>-|-M_J>)}$ .

<sup>h</sup> Dem "heißen" Übergang  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{1}\text{D}_{2}$  entnommen.

<sup>i</sup> Dem "heißen" Übergang  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$  entnommen.

<sup>j</sup> In eckigen Klammern sind die relativen Intensitäten (in%) bezogen auf die intensivste Bande des jeweiligen Spektrums angegeben. Im Falle des Lumineszenzspektrums bezieht sich die Intensitätsangabe auf die zum angegebenen KF-Endzustand führende Lumineszenzbande.

<sup>k</sup> Eingeklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt, da diese Signale möglicherweise vibronischer Natur sind.

die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_4$  nicht entartet sind [2].  $\Gamma_1$  ist im Rahmen eines KF-Ansatzes erster Ordnung mit |0>,  $\Gamma_3$  mit (|+3> $+|-3>)/\sqrt{2}$  und  $\Gamma_4$  mit ( $|+3>-|-3>)/\sqrt{2}$ zu korrelieren [17]. Da die beiden letzteren Zustände beim Grundkörper Pr(Btmsa)<sub>3</sub>  $\approx 800-1000$ cm<sup>-1</sup> über dem KF-Grundzustand mit der Wellenfunktion |0> liegen [24], gehen wir davon aus, daß auch bei Komplex 1 ein KF-Grundzustand mit großen Anteilen von |0> vorliegt, der gemäß dem oben gesagten von der Symmetrie  $\Gamma_1$  ist.

Dies wird auch durch eine sog. "Identifizierungsrechnung" bestätigt: Die Einsetzung der Parameter des freien Ions von LaCp<sub>3</sub>(NCC-H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> (Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) [25] und der im Rahmen des simple overlap-sowie des angular overlap-Modells abgeschätzten KF-Parameter von Nd(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> [11] in die Energiematrix des f<sup>2</sup>-Systems führt — nach deren Diagonalisierung — zu einem KF-Grundzustand, der durch | 0 > dominiert wird, und der gemäß der obigen Korrelation von der Symmetrie  $\Gamma_1$  ist [12]. Bei salzartigen  $Pr^{III}$ -Verbindungen wie z.B. LaCl<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> [26] sowie bei den Addukten PrCp<sub>3</sub>•NCCH<sub>3</sub> und PrCp<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [27] fluoresziert bevorzugt das Multiplett <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, dagegen sind



Abb. 2. Vergleich der experimentellen und berechneten Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{eff}^2$ : ····· Meßwerte von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>, — berechnete Werte.

beim pseudo-trigonal-ebenen  $Pr(C_5H_4SiMe_3)_3$  die intensivsten Lumineszenzbanden auf den Übergang  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  zurückzuführen [28]. Bei Verbindung 1 sind die stärksten Signale in der Gegend von 19600 cm<sup>-1</sup> anzutreffen und somit eindeutig mit dem Übergang  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  zu korrelieren. Schwächere Signale zwischen 17400 und 17950 cm<sup>-1</sup> können aus energetischen Gründen nur mit dem Übergang  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{5}$  identifiziert werden. Im Bereich zwischen 15000 und 16700 cm<sup>-1</sup> ist bei diversen Pr<sup>III</sup>-Verbindungen mit größeren KF-Aufspaltungseffekten eine Überlappung der Lumineszenzübergänge  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ,  ${}^{3}F_{2}$  und  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  zu verzeichnen [28,29]. Die Anzahl der hier beobachteten Signale deutet darauf hin, daß dies auch für Komplex 1 gilt. Gleichfalls dürften die bei 1 beobachteten schwachen Banden im Bereich 13 000-14 000 cm<sup>-1</sup> auf eine Superposition der Übergänge  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3} / {}^{3}F_{4}$  und  ${}^{1}D_{2} \rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>5</sub> zurückzuführen sein. Für das Auftreten der extrem schwachen Signale zwischen 11300 und 11 600 cm<sup>-1</sup> kann dagegen aus energetischen Gründen nur der Übergang  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{6}$  verantwortlich gemacht werden.

Wie bereits erwähnt, ist die energetische Lage des fluoreszierenden Niveaus  $\Gamma_1({}^{3}P_0)$  lumineszenzspektroskopisch nicht direkt faßbar, da der Übergang  $\Gamma_1({}^{3}P_0) \rightarrow \Gamma_1({}^{3}H_4)$  bei Vorliegen strenger D<sub>3h</sub>-Symmetrie verboten ist (vgl. Tabelle 1) und im Experiment auch nicht beobachtet wird. Prinzipiell könnte dieses Problem indirekt dadurch gelöst werden, daß zu der bereits absorptionsspektroskopisch bestimmten KF-Energie eines KF-Zustandes von  $\Gamma_4$ - oder  $\Gamma_6$ -Symmetrie die dem Lumineszenzspektrum entnomme Energiedifferenz zwischen  $\Gamma_1({}^{3}P_0)$  und diesem KF-Zustand addiert wird. Glücklicherweise mußten bei den Verbindungen 1 und 2 nicht auf die oben geschilderte, häufig nicht zweifelsfreie, indirekte Methode zurückgegriffen werden, da in den Tieftemperatur-Absorptionsspektren jeweils ein scharfes Signal bei 20415  $cm^{-1}$  (gelöstes 1) bzw. 20407  $cm^{-1}$  (Pille von 1 sowie Pille und unorientierter Einkristall von 2) erscheint, das wir auf den sowohl in D<sub>3h</sub>- als auch D<sub>3</sub>-Symmetrie verbotenen Übergang  $1\Gamma_1({}^{3}H_4)$  →  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$  zurückführen.

Diese Zuordnung wird durch die indirekte Methode bestätigt: Die KF-Energie des Zustandes  $5\Gamma_4({}^3F_4)$  beträgt bei gelöstem 1 7353 cm<sup>-1</sup> (vgl. Tabelle 2), und die Lumineszenzbande des Überganges  $8\Gamma_1({}^3P_0) \rightarrow 5\Gamma_4({}^3F_4)$  liegt bei gepulvertem 1 bei 13049 cm<sup>-1</sup>, demnach sollte das fluoreszierende Niveau  $8\Gamma_1({}^3P_0)$  eine KF-Energie von 20402 cm<sup>-1</sup> besitzen. Zu vergleichbaren Werten zwischen 20 399 und 20 411 cm<sup>-1</sup> würde die Verwendung der Zustände  $4\Gamma_4({}^3F_3)$ ,  $8\Gamma_6({}^3F_3)$ ,  $9\Gamma_6({}^3F_4)$  und  $10\Gamma_6({}^3F_4)$  führen.

Wegen schneller Depopulation der höher gelegenen KF-Folgezustände eines Multipletts gehen die Lumineszenzübergänge häufig vom energetisch am niedrigsten gelegenen KF-Zustand eines angeregten Multipletts aus. Im Rahmen der oben erwähnten "Identifizierungsrechnung" stellte sich heraus, daß im Falle des Multipletts <sup>1</sup>D<sub>2</sub> die energetische Sequenz  $E(13\Gamma_6) < E(10\Gamma_5) < E(7\Gamma_1)$  vorliegt, und deshalb die Lumineszenzübergänge des Multipletts <sup>1</sup>D<sub>2</sub> bevorzugt von  $13\Gamma_6$  ausgehen sollten.

Sowohl der Absorptionsübergang  $1\Gamma_1({}^{3}H_4) \rightarrow 13\Gamma_6({}^{1}D_2)$  als auch der inverse Lumineszenzübergang sind symmetrieerlaubt und konnten im jeweiligen Spektrum bei 16615 cm<sup>-1</sup> aufgefunden werden.

Mit Kenntnis der  $\Gamma_1$ -Symmetrie und des dominanten Anteils von  $|0\rangle$  in der Wellenfunktion des KF-Grundzustandes sollten durch Kombination absorptions- und MCD-spektroskopischer Befunde die höher angeregten KF-Zustände von  $\Gamma_4$ und  $\Gamma_6$ -Symmetrie weitgehend separiert werden können. Außerdem sollten mit obigem Wissen die IR- und ramanspektroskopisch nicht erfaßten  $\Gamma_{4}$ und  $\Gamma_6$ -Zustände im Niederenergiebereich (vide supra) den stärkeren Lumineszenzübergängen entnommen werden können, die bevorzugt vom Zustand  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$  ausgeben. Weiterhin sollte die Möglichkeit bestehen, durch Interpretation der schwachen Lumineszenzübergänge erlaubten  $13\Gamma_6({}^1D_2) \rightarrow \Gamma_i (i=1, 2, 5, 6)$  [2] vereinzelt zusätzliche KF-Niveaus im Niederenergiebereich zu lokalisieren.

## 4.2. Ableitung des KF-Aufspaltungsmusters

Das Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von gelöstem 1 ist merklich diffuser als das von festem 2. Wir führen dies auf eine geringfügige



Abb. 3. Vergleich der Absorptionspektren von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> im Bereich des Überganges <sup>3</sup>H<sub>4</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>P<sub>0</sub>/<sup>3</sup>P<sub>1</sub>/<sup>1</sup>I<sub>6</sub>/<sup>3</sup>P<sub>2</sub>; (a) Raumtemperatur (unorientierter Einkristall), (b) Tieftemperatur ( $\approx$  90 K, Pille). Zum Vergleich (c) Lumineszenzspektrum ( $\approx$  130 K, Pulver) im Bereich des Überganges <sup>3</sup>P<sub>0</sub>  $\rightarrow$  <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

partielle Abspaltung eines der beiden CN<sup>t</sup>Bu-Liganden zurück (im NMR-Spektrum macht sich dies jedoch nicht bemerkbar [16]). Die Tieftemperatur- Absorptionsspektren beider Verbindungen haben dagegen gleiches Aussehen (vgl. Abb. 3b und Abb. 6b), so daß man davon ausgehen muß, daß sich der bei Raumtemperatur in geringem Umfang abgespaltene CN<sup>t</sup>Bu-Ligand wieder quantitativ anlagert.

Die folgenden absorptionsspektroskopischen Befunde beziehen sich bevorzugt auf den gelösten Komplex 1. Da sich die Bandenlagen der Verbindungen 1 und 2 um maximal  $15 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden, wird in den engen Bereichen, bei denen unorientierte Einkristalle oder Pillen von 2 deutlich besser aufgelöste Absorptionsspektren liefern, von den beobachteten Bandenmaxima der Verbindung **2** Gebrauch gemacht. Die lumineszenzspektroskopischen Angaben beziehen sich auf den mit fl. N<sub>2</sub> gekühlten Komplex **1** (effektive Probentemperatur  $\approx 130$  K). Interessanterweise waren bei Verwendung des Kühlmittels fl. He undeutlichere Lumineszenzspektren zu verzeichnen.

## 4.2.1. ${}^{3}H_{4}$

Mutmaßliche f-f-Übergänge innerhalb der Grundmannigfaltigkeit  ${}^{3}H_{4}$  konnten weder im Tieftemperatur-FIR/IR- noch im Tieftemperatur-Raman-Spektrum aufgefunden werden.

Wie bereits erwähnt, zerfällt das Multiplett  ${}^{3}H_{4}$ in einem KF der Symmetrie  $D_{3h}$  in die Zustände  $\Gamma_{1} + \Gamma_{3} + \Gamma_{4} + \Gamma_{5} + 2\Gamma_{6}$ , demnach werden im Absorptionsspektrum des "heißen" Überganges  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$  drei Banden, und im MCD-Spektrum ein positiver sowie ein negativer Faraday A-Term erwartet.

Breite Banden im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von gelöstem 1 (die bei unorientierten Einkristallen von 2 etwas schärfer sind) mit Maxima bei  $\approx 19540$ ,  $\approx 19620$  und  $\approx 19910$ cm<sup>-1</sup> sind bei tiefen Temperaturen nicht mehr beobachtbar (vgl. Abb. 3a und b und Abb. 6b), so daß wir sie auf den "heißen" Übergang  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$ zurückführen. Im Raumtemperatur-MCD-Spektrum ist das Signal bei  $\approx 19540$  cm<sup>-1</sup> mit einem ausgeprägten positiven, und das bei  $\approx 19910$ cm<sup>-1</sup> mit einem extrem schwachen negativen Faraday A-Term verbunden. Demnach haben die Banden bei  $\approx 19540$  und  $\approx 19910$  cm<sup>-1</sup> jeweils Ausgangszustände von  $\Gamma_6$ -Symmetrie mit großen Anteilen von  $|\pm 4 > bzw. |\mp 2 > in der Wellen$ funktion, und das Signal bei  $\approx 19620$  cm<sup>-1</sup> hat einen  $\Gamma_4$ -Ausgangszustand. Kombiniert man diese ungefähren Bandenlagen mit der (bei tiefen Temperaturen ermittelten) KF-Energie von 20415 cm<sup>-1</sup> des Zustandes  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$ , dann resultiert die in Tabelle 2, Spalte 7 angegebene Zuordnung der  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Zustände des Grundmultipletts <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

Im 130 K-Absorptionsspektrum eines unorientierten Einkristalls des Komplexes **2** sind die "kalten" Übergänge zu den Endzuständen  $13\Gamma_6({}^{1}D_2)$  und  $10\Gamma_5({}^{1}D_2)$  von "heißen" Seitenbanden mit einer Energiedifferenz von durchschnittlich 138 cm<sup>-1</sup> begleitet. Gemäß den Auswahlregeln der Tabelle 1 sind nur bei Ausgangszuständen von  $\Gamma_5$ - oder  $\Gamma_6$ -Symmetrie simultane Übergänge zu  $\Gamma_5$ - und  $\Gamma_6$ -Endzuständen erlaubt. Da aber sämtliche  $\Gamma_6$ -Ausgangszustände bereits zugeordnet worden sind, muß das Energieniveau 138 cm<sup>-1</sup> über dem KF-Grundzustand der Symmetrie  $\Gamma_5$  angehören.

Die den "heißen" Banden im Absorptions- und MCD-Spektrum nur ungenau entnehmbaren KF-Energien der  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Zustände des Multipletts  ${}^{3}\text{H}_{4}$  können durch den inversen Übergang  ${}^{3}\text{P}_{0} \rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>4</sub> im Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum präzisiert werden: Kombiniert man die bei 19879, 19 631 und 19 541 cm $^{-1}$  beobachteten Signale (vgl. Abb. 3c) mit dem fluoreszierenden Ausgangsniveau bei 20407 cm<sup>-1</sup>, dann resultieren KF-Energien von 528, 776 und 866 cm $^{-1}$ . Vergleichbare Energien können teilweise dem schwachen Lumineszenzübergang  $13\Gamma_6(^1D_2) \rightarrow$ <sup>3</sup>H<sub>4</sub> entnommen werden, allerdings ist hier ein weiteres Signal bei 16477 cm<sup>-1</sup> zu verzeichnen, den das bereits absorptionsspektroskopisch lokalisierten KF-Zustand  $1\Gamma_5({}^{3}H_4)$  138 cm<sup>-1</sup> über dem KF-Grundzustand bestätigt.

## 4.2.2. ${}^{3}H_{5}$

Weder im Tieftemperatur-IR- noch im Tieftemperatur-Raman-Spektrum konnten Signale elektronischer Natur detektiert werden. Im Lumineszenzspektrum treten ein mittelstarkes sowie zwei extrem schwache Signale, die möglicherweise mit dem Übergang  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{5}$  verbunden sind, bei 17925 bzw. 17640 und 17410 cm<sup>-1</sup> auf. Geht man davon aus, daß das fluoreszierende Ausgangsniveau dieser Übergänge bei 20407 cm<sup>-1</sup> liegt, dann wäre mit den experimentell erfaßten Folgezuständen von  $\Gamma_4$ - bzw.  $\Gamma_6$ -Symmetrie Energien von 2482, 2762 und 2997 cm<sup>-1</sup> verbunden.

## 4.2.3. ${}^{3}H_{6}/{}^{3}F_{2}$

Bei  $Pr^{III}$ -Verbindungen mit größeren KF-Aufspaltungseffekten überlappen häufig die Absorptionsübergänge zu den KF-Folgezuständen der Multipletts <sup>3</sup>H<sub>6</sub> und <sup>3</sup>F<sub>2</sub> [28]. Aus diesem Grunde werden sie hier zu einer Gruppe zusammengefaßt.

Die Absorptionsübergänge zu den Multipletts  ${}^{3}H_{6}$  und  ${}^{3}F_{2}$  fallen insbesondere mit intensiven C-H-Kombinationsschwingungen des Lösungsmittelgemisches Methylcyclohexan/Toluol, aber auch der Btmsa- und der Isonitril-Liganden zusammen, so daß sich in diesem Bereich neben der Untersuchung von Lösungen vor allem die von Festkörpern empfiehlt. Um eventuelle f-f- von Kombinationsschwingungsübergängen separieren zu können, haben wir auch die Tieftemperatur-Absorptionsspektren der Verbindungen **3**–**6** im NIR-Bereich aufgenommen. Durch Vergleich der erhaltenen Spektren von **1** und **2** mit denen von **3**–**6** konnten lediglich mutmaßliche f-f-Übergänge bei 5320 und 5363 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden.

Wie bereits erwähnt, überlappen im Lumineszenzspektrum die Übergänge  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ ,  ${}^{3}F_{2}$ und  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$ . Bei ausschließlicher Verfügbarkeit eines Ar<sup>+</sup>-Lasers sollten diese Übergänge bei tiefen Temperaturen prinzipiell dadurch experimentell separierbar sein, daß bei Verwendung der Erregerlinie bei 514.5 nm das Niveau  ${}^{1}D_{2}$  und bei Gebrauch der Linie bei 488 nm oder kürzerwelligen Erregerlinien beide Niveaus fluoreszieren sollten. Bei Verwendung der Erregerlinie bei 514.5 nm waren bei den Komplexen 1 und 2 jedoch starke Breitband-Fluoreszenzsignale zu verzeichnen, welche die hier interessierenden f-f-Übergänge verdeckten, so daß die oben geschilderte experimentelle Separationsmöglichkeit nicht gegeben ist. Zieht man von den im Bereich 15000-16700 cm<sup>-1</sup> beobachteten Lumineszen-zbanden diejenigen ab, die mutmaßlich mit dem Übergang  $13\Gamma_6(^1D_2) \rightarrow {}^{3}H_4$  verbunden sind (vide supra), dann verbleiben neben einigen schwachen Signalen eine mittelstarke Bande bei 15461 cm<sup>-1</sup> sowie eine sehr starke bei 15081 cm<sup>-1</sup>. Geht man davon aus, daß diese Lumineszenzsignale den Ausgangszustand  ${}^{3}P_{0}$  besitzen, dann hätten mutmaßliche  $\Gamma_{4}$ und  $\Gamma_6$ -Endzustände KF-Energien von 4946 und 5326 cm<sup>-1</sup>. Das letztere Niveau war dabei bereits absorptionsspektroskopisch bei 5320 cm<sup>-1</sup> erfaßt worden.

## 4.2.4. ${}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$

Neben mittelstarken C–H-Kombinationsschwingungsbanden zwischen 7070 und 7270 cm $^{-1}$  werden für diese Gruppe von Übergängen im Absorptionsspektrum fünf "kalte" Signale erwartet, die im MCD-Spektrum einem positiven und zwei negativen Faraday A-Termen entsprechen sollten. Im 90 K-Absorptionsspektrum einer Lösung von 1 werden dagegen sechs deutliche Banden bei 6658, 6766, 7077, 7189, 7225 und 7353 cm $^{-1}$  beobachtet (vgl. Abb. 4), die auch bei einer Pille von 2 bei vergleichbaren Energien auftreten. Im Lumineszenzspektrum des Überganges  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_3/{}^3F_4$  werden die erwarteten fünf Signale bei 13753, 13633, 13329, 13175 und 13049 cm<sup>-1</sup> (entsprechend Endzuständen bei 6654, 6774, 7078, 7232 und 7358  $cm^{-1}$ ) beobachtet (vgl. Abb. 5). Offenbar hat das im Absorptionsspektrum überzählige Signal bei 7189 cm<sup>-1</sup> kein Gegenstück im Lumineszenzspektrum und könnte deshalb einem "heißen" erlaubten Übergang. oder einem "kalten" verbotenen Übergang, oder einer C-H-Kombinationsschwingung entsprechen.

Verglichen mit dem 90 K-Absorptionsspektrum sind im 170 K-Spektrum neben dem Signal bei 7189 cm<sup>-1</sup> auch die bei 7077 und 7225 cm<sup>-1</sup> deutlich intensitätsverstärkt und sind deshalb partiell "heißen" Ursprungs. Das gleiche gilt natürlich auch für das 170 K-MCD-Spektrum. Hier werden im Bereich 1360-1400 nm (vgl. Abb. 4b) zwar ein eindeutiger positiver Faraday A-Term (bei 7232 cm<sup>-1</sup>) beobachtet, der entweder von einem negativen Faraday B- oder einem negativen Faraday A-Term (bei 7189 cm<sup>-1</sup>) superponiert wird. Es erscheint uns verfrüht, die durch "heiße" überlagerten "kalten" Übergänge von zweifelsfreiem positiven bzw. zweifelhaftem negativen Faraday A-Charakter eindeutig mit Endzuständen mit dominantem  $|\pm 4 > bzw. |\mp 2 > zu$ korrelieren. Die "kalte" Bande bei 6766 cm<sup>-1</sup> entspricht im MCD-Spektrum in eindeutiger Weise einem negativen Faraday A-Term und muß deshalb mit einem  $\Gamma_6$ -Endzustand korreliert werden, in dessen Wellenfunktion  $|\mp 2 >$  dominiert. Die Absorptionsbanden bei 6658 und 7355 cm<sup>-1</sup> entsprechen im MCD-Spektrum keinem Faraday A-, sondern einem negativen bzw. positiven Faraday B-Term und sind deshalb mit Übergängen zu Endzuständen von  $\Gamma_4$ -Symmetrie zu korrelieren. Die schwache Absorptionsbande bei 7077 cm<sup>-1</sup>

äußert sich im MCD-Spektrum nicht, so daß auf experimenteller Basis keine weitere Zuordnung getroffen werden kann.

#### 4.2.5. ${}^{1}G_{4}$

Der intensitätsschwache, spinverbotene "kalte" Übergang  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}G_{4}$  sollte im Absorptionsspektrum zu drei Banden und im MCD-Spektrum zu einem positiven sowie einem negativen Faraday A-Term Anlaß geben. Während im MCD-Spektrum keinerlei verwertbare Signale auftreten, sind



Abb. 4. Vergleich der optischen und magnetooptischen Spektren von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> im Bereich des Überganges  ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{3}/{}^{3}\text{F}_{4}$ ; (a) Tieftemperatur-Absorptions-Spektrum ( $\approx$  90 K, glasartig erstarrte Lösung), (b) MCD-Spektrum ( $\approx$  170 K, hochviskose Lösung). Die Punkte im MCD-Spektrum zeigen die Bandenmaxima im Absorptionsspektrum an.



Abb. 5. Tieftemperatur-Lumineszenzspektrum ( $\approx 130$  K, Pulver) von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> im Bereich des Überganges  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{3}/{}^{3}F_{4}$ .

im Absorptionsspektrum zwei deutliche Banden bei 10096 und 10449 cm<sup>-1</sup> sowie möglicherweise eine extrem schwache bei 10255 cm<sup>-1</sup> zu verzeichnen.

## $4.2.6. {}^{1}D_{2}$

Das Multiplett <sup>1</sup>D<sub>2</sub> zerfällt in einem KF der Symmetrie  $D_{3h}$  in die Komponenten  $\Gamma_1 + \Gamma_5 + \Gamma_6$ . Anstelle des einen erwarteten Signals im Tieftemperatur-Absorptionsspektrum, das mit einem negativen Faraday A-Term verbunden sein sollte, waren neben mehreren schwächeren Signalen mutmaßlicher vibronischer Natur zwei deutliche Banden bei 16615 und 16840 cm<sup>-1</sup> zu verzeichnen. Die Bande bei 16840 cm<sup>-1</sup> entspricht im MCD-Spektrum einem intensiven negativen Faraday B-Term und die bei 16615 cm<sup>-1</sup> macht sich im MCD-Spektrum nicht bemerkbar. Wie bereits erwähnt, hat der in Absorption gefundene Übergang bei 16615 cm<sup>-1</sup> ein Gegenstück im Lumineszenzspektrum, gemäß was den Auswahlregeln darauf hinweist, daß das Energieniveau bei 16615 cm<sup>-1</sup> mit einem  $\Gamma_6$ -Zustand korreliert werden muß. Das überzählige Signal bei 16840 cm<sup>-1</sup> dürfte dem bei Vorliegen strenger D<sub>3h</sub>-Symmetrie verbotenen, bei Existenz eines Störfeldes von D<sub>3</sub>-Symmetrie jedoch erlaubten Übergang zum Niveau  $10\Gamma_5$  (D<sub>3h</sub>-Nomenklatur) entsprechen.

## 4.2.7. ${}^{3}P_{0}/{}^{3}P_{1}/{}^{1}I_{6}/{}^{3}P_{2}$

Symmetriebetrachtungen zeigen, daß innerhalb der oben genannten Gruppe Absorptionsübergänge zu einem  $\Gamma_4$ - und zu drei  $\Gamma_6$ -Zuständen erwartet werden. Die Wellenfunktion eines dieser drei  $\Gamma_6$ -Zustände wird durch  $|\pm 4\rangle$  und die der beiden anderen durch  $|\mp 2\rangle$  dominiert; demnach sollten hier im "kalten" Absorptionsspektrum vier stärkere Banden, und im MCD-Spektrum ein positiver sowie zwei negative Faraday A-Terme auftreten.

Auf den ersten Blick sieht man, daß sowohl zuviele stärkere Absorptionsbanden (s. Abb. 3b, Abb. 6b) als auch zuviele Faraday A-Terme (vgl. Abb. 6a) auftreten. Außerdem existiert — entgegen den Erwartungen — keine intensivere Absorptionsbande ohne Gegenstück im MCD-Spektrum, so daß der in Abb. 3 geschilderte Identifizierungsmechanismus nicht anwendbar ist.

Neben einer scharfen intensiven (bei 22002 cm<sup>-1</sup>), zwei scharfen mittelstarken (bei 20415 bzw. 22456 cm<sup>-1</sup>) sind verhältnismäßig breite (mit Maxima bei 21 390 bzw. 21 848 cm<sup>-1</sup>) und eine breite strukturierte Bande (mit dem Hauptmaximum bei  $20\,912$  cm<sup>-1</sup> und Nebenmaxima bei 20 995 und 21 066 cm<sup>-1</sup>) sowie einige Schultern und mehrere schwächere Signale (insbesondere zwischen 20450 und 20650 cm $^{-1}$  sowie bei 22 624, 22 753 und 22 840 cm<sup>-1</sup>) festzustellen, die mutmaßlich symmetrieverbotenen Übergängen entsprechen oder vibronischer Natur sind. Vollkommen abgelöst von den restlichen Banden dieser Gruppe sind sowohl im Raumtemperaturauch im Tieftemperaturspektrum von als Verbindung 2 zwei deutliche mutmaßlich vibronische Signale bei 24644 und 24820 cm $^{-1}$  (bei  $\approx$  90 K) zu verzeichnen (vgl. Abb. 3a und b). Das Auftreten des Signals bei 24644 cm<sup>-1</sup> läßt sich zwanglos durch vibronische Kopplung der  $v_{C=N}$ -Schwingung (bei 2203 cm<sup>-1</sup> im 130 K-Ramanspektrum) mit dem Übergang bei 22 441 cm<sup>-1</sup> (bei **2**) erklären. Die Bande bei 24 820 cm<sup>-1</sup> dürfte aus energetischen Gründen auf Kopplung der  $v_{C=N}$ - oder der  $v_{C-H}$ -Schwingungen (bei 2870, 2906 und 2948 cm<sup>-1</sup> im Raumtemperatur-Ramanspektrum) mit verbotenen Übergängen zurückzuführen sein.

Natürlich erscheint es zunächst naheliegend, die stärkste Bande des Absorptionsspektrums von **1** (bei 22 002 cm<sup>-1</sup>) und **2** mit einem der vier erlaubten Übergänge zu einem  $\Gamma_{4^{-}}$  oder  $\Gamma_{6^{-}}$ Endzustand zu korrelieren; die restlichen drei erwarteten sind jedoch nicht ohne weiteres zu identifizieren. Die mittelstarke scharfe Bande bei 20415 cm<sup>-1</sup>

Abb. 6. Vergleich der optischen und magnetooptischen Spektren von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CN'Bu)<sub>2</sub> im Bereich des Überganges  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}/{}^{3}P_{1}/{}^{1}I_{6}/{}^{3}P_{2}$ ; (a) MCD-Spektrum ( $\approx 170$  K, hochviskose Lösung), (b) Tieftemperatur-Absorptions-Spektrum ( $\approx 90$  K, glasartig erstarrte Lösung). Die Punkte im MCD-Spektrum zeigen die Bandenmaxima im Absorptionsspektrum an.

wurde bereits dem verbotenen Übergang  $1\Gamma_1({}^{3}\text{H}_4) \rightarrow 8\Gamma_1({}^{3}\text{P}_0)$  zugeordnet (vide supra), und die bei 22 456 cm<sup>-1</sup> kann keinen  $\Gamma_4$ - oder  $\Gamma_6$ -Endzustand besitzen (da in diesem Energiebereich keine KF-Zustände dieser Symmetrien erwartet werden), so daß sich die drei gesuchten erlaubten Übergänge innerhalb der drei breiteren, teilweise strukturierten Banden mit Maxima bei 20 912 cm<sup>-1</sup> (Nebenmaxima bei 20 995 und 21 066 cm<sup>-1</sup>), 21 390 cm<sup>-1</sup> und 21 848 cm<sup>-1</sup> bewegen sollten.

Das starke scharfe Signal bei 22 002 cm<sup>-1</sup> entspricht im MCD-Spektrum in eindeutiger Weise einem negativen Faraday A-Term und muß deshalb einem  $\Gamma_6$ -Endzustand mit großem Anteil an  $|\mp 2 >$  zugeordnet werden. Die beiden breiteren Banden mit Maxima bei 21 848 cm<sup>-1</sup> bzw. 20912 cm<sup>-1</sup> sowie das Nebenmaximum bei  $21066 \text{ cm}^{-1}$  korrelieren ebenfalls mit negativen Faraday A-Termen. Anstelle der vier beobachteten negativen Faraday A-Terme werden jedoch nur zwei erwartet. Die breite Bande mit dem Maximum bei 21 390 cm<sup>-1</sup> entspricht einem starken positiven Faraday A-Term und muß deshalb mit einem Endzustand mit dominantem |+4> verbunden sein. Obwohl nur ein einziger positiver Faraday A-Term erwartet wird, tritt ein zusätzlicher auf, der dem bereits besprochenen mittelstarken scharfen Signal bei 22456 cm<sup>-1</sup> entspricht (das keinen Endzustand der Symmetrie  $\Gamma_6$  besitzen kann). Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten bietet die Annahme eines schwachen Störfeldes der Symmetrie D<sub>3</sub>, das durch die sechs Si-Atome der zweiten Koordinationssphäre hervorgerufen wird (vide supra).

Es wäre demnach naheliegend, die oben erwähnten Banden bei 22456 und 21848 cm<sup>-1</sup>, die mit dem einen überzähligen positiven bzw. mit einem der zwei überzähligen negativen Faraday A-Terme verbunden sind, mit Übergängen zu  $\Gamma_5$ -Endzuständen mit dominantem  $|+1\rangle$  bzw.  $|\mp\rangle$ korrelieren. 5 > **Z**11 Den letzten noch zuzuordnenden erlaubten und den letzten noch überzähligen Übergang von negativem Faraday A-Charakter identifizieren wir aus Intensitätsgründen mit dem Hauptmaximum bei 20912 cm<sup>-1</sup> bzw. dem Nebenmaximum bei 21066  $cm^{-1}$ .



# 4.3. Parametrisierung des KF-Aufspaltungsmusters

Nichtbefolgung Wegen der selektiven Auswahlregeln für D<sub>3h</sub>-Symmetrie des effektiven KF (bei tiefen Temperaturen) sowohl durch gelöstes 1 als auch durch festes 2, dem Auftreten vibronischer Kopplungen, dem Zusammenfallen von C-H-Kombinationsschwingungen der Liganden mit Absorptionsübergängen zu den Multipletts  ${}^{3}H_{6}$ ,  ${}^{3}F_{2}$  und  ${}^{3}F_{4}$ , der Existenz zweier fluoreszierender Niveaus sowie der zwangsläufig hohen Probentemperatur bei der MCD-Messung können die zahlreichen Signale in den optischen und magnetooptischen Spektren von 1 auf alleiniger experimenteller Grundlage schwerlich zweifelsfrei zugeordnet werden. Durch Kombination des verfügbaren experimentellen Materials mit den Ergebnissen von KF-Rechnungen sollte jedoch zumindest ein plausibles KF-Aufspaltungsmuster ableitbar sein.

Um eine Vorstellung von den Vorzeichen und der Größe der KF-Parameter zu erhalten, sollen diese in einem ersten Schritt an das experimentell ermittelte partielle KF-Aufspaltungsmuster des Grundmultipletts <sup>3</sup>H<sub>4</sub> angepaßt werden. Im Rahmen der zweiten Stufe ist geplant, sowohl unter Variation der zuvor abgeleiteten KF-Parameter als auch der Parameter des freien Ions das noch sehr unvollständige KF-Aufspaltungsmuster der im Text weitgehend zweifelsfrei zugeordneten KF-Niveaus zu simulieren. Falls die so berechneten KF-Energien jeweils in der Nähe experimentell bestimmter Bandenlagen mehr oder weniger erlaubter Übergänge liegen, deren Endzustände jedoch bislang noch nicht zugeordnet werden konnten, dann werden diese als "rechnerisch identifiziert" definiert. Im abschließenden Schritt wird versucht, sowohl die Energien der primär experimentell als auch der sekundär "rechnerisch identifizierten" **KF-Niveaus** anzupassen. Im Niederenergiebereich < 10000 cm<sup>-1</sup> wurden dabei die lumineszenz- und bei höheren Energien die absorptionsspektroskopisch ermittelten Bandenlagen verwendet.

Im Rahmen der ersten Stufe wurde mit Hilfe der gerundeten Parameter  $B_0^2 = -1600$  cm<sup>-1</sup>,  $B_0^4 = +1400$  cm<sup>-1</sup>,  $B_0^6 = +600$  cm<sup>-1</sup> und  $B_6^6 =$  - 200 cm<sup>-1</sup> befriedigende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem berechneten KF-Aufspaltungsmuster des Grundmultipletts <sup>3</sup>H<sub>4</sub> erzielt. Dabei wurden F<sup>2</sup>, F<sup>4</sup>, F<sup>6</sup> und  $\zeta_{4f}$ vom pseudo-trigonal-bipyramidalen LaCp<sub>3</sub>(NC-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> [25] und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $M^k$  sowie  $P^k$  von LaCl<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> [30] übernommen.

Ausgehend von den zuvor abgeschätzten KF-Parametern und den oben angegebenen Parametern des freien Ions wurde im Zuge der zweiten Stufe versucht, ein noch sehr unvollständiges KF-Aufspaltungsmuster von 1 anzupassen, das nur die weitgehend zweifelsfreien KF-Zustände von  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Symmetrie sowie die KF-Zustände  $1\Gamma_5({}^{3}H_4)$  und  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$  enthält. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , sowie die  $M^k$ - und  $P^k$ - Parameter konstant gehalten, und nur die restlichen variiert. Die KF-Parameter nahmen dabei die folgenden Werte an:  $B_0^2 = -1678 \text{ cm}^{-1}, B_0^4 = +1368 \text{ cm}^{-1}, B_0^6 = +$ 663 cm<sup>-1</sup> und  $B_6^6 = -89$  cm<sup>-1</sup>. F<sup>2</sup>, F<sup>4</sup> und F<sup>6</sup> lagen im üblichen Rahmen metallorganischer Pr<sup>III</sup>-Verbindungen und  $\zeta_{4f}$  war mit 767 cm<sup>-1</sup> merklich erhöht (vgl. Tabelle 3).

Diverse berechnete KF-Energien sowohl von  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ - als auch von  $\Gamma_5$ - und  $\Gamma_2$ - sowie  $\Gamma_1$ -Zuständen lagen in der Nähe der beobachteten Bandenlagen mutmaßlicher in D<sub>3h</sub>- bzw. D<sub>3</sub>-Symmetrie erlaubter Absorptionsübergänge zu  $\Gamma_4$ und  $\Gamma_6$ - bzw.  $\Gamma_2$ - und  $\Gamma_5$ - sowie offenbar erlaubt gewordener Übergänge zu  $\Gamma_1$ -Endzuständen, die hiermit - gemäß den obigen Ausführungen - als "rechnerisch identifiziert" betrachtet werden. Im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimale Übereinstimmung zwischen dem so aufgestellten und dem angepaßten KF-Aufspaltungsmuster von 1 (vgl. Tabelle 2) wurde mit Hilfe des in Tabelle 3 angegebenen Parametersatzes erzielt. Die reduzierte r.m.s.-Abweichung betrug dabei 32.6 cm<sup>-1</sup> bei 29 Zuordnungen.

Diese Anpassung reproduziert die durch Kombination absorptions- und MCD-spektroskopischer Befunde vorgenommene, und im Text als zweifelsfrei bezeichnete Separation der  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Folgezustände der Multipletts  ${}^{3}H_4$ ,  ${}^{3}F_3$  und  ${}^{3}F_4$ . Außerdem sind die Vorzeichen der Erwartungswerte bezüglich  $L_z + 2S_z$  für die Zustände  $1\Gamma_5$ ,  $2\Gamma_6$ ,  $8\Gamma_6$ ,  $14\Gamma_6$ ,  $15\Gamma_6$ ,  $13\Gamma_5$ ,  $16\Gamma_6$ , und Tabelle 3

Parameter Nd(Btmsa)<sub>3</sub>·THF<sup>a</sup> Nd(Btmsa)<sub>3</sub><sup>b</sup> LaCp<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $PrCp_3 \cdot NCCH_3^d Pr(C_5H_4SiMe_3)_3^e$ Pr(Btmsa)<sub>3</sub>  $\cdot Pr^{3+c}$  $(CN^{t}Bu)_{2}$  $F^2$ 66554 70274 70056 66546 66010 66268  $F^4$ 52132 51813 49017 49092 48718 48465  $\mathbf{F}^{6}$ 31605 34720 34430 32459 32506 33016 772.5 882 883 748.5 743 746 ζ4f  $(22.9)^{f}$ 21.4 22.0 (22.9)21.1 (23.1)α β (-674)(-680)(-680)(-674)(-757)(-757)(1534) (1520)(1520)(1534)γ (1586)(1586) $T^2$ (377) (377) T<sup>3</sup> (40)(40) $T^4$ (63) (63)  $T^6$ (-292)(-292) $T^7$ (358) (358)  $T^8$ (354) (354)  $M^0$ (1.76)(1.76)(1.76)(1.76)(1.97)(1.97) $M^2$ (0.99)(1...10) (1...10)(0.99)(0.99)(0.99) $M^4$ (0.67)(0.67)(0.75)(0.75)(0.67)(0.67) $\mathbf{P}^2$ (275)(255)(255)(275)(275)(275) $\mathbf{P}^4$ (191) (191) (206)(206)(206)(206) $\mathbf{P}^6$ (138)(127)(127)(138)(138)(138)-2199 -2852-1310-2485 $B_{0}^{2}$ -1650-654 $B_{0}^{4}$ 1434 806 855 1424 1323 2114  $B_{0}^{6}$ 423 -286-3761853 756 555  $B_{3}^{4}$ -1253-337190  $B_{3}^{6}$ 181 382 610  $B_{6}^{6}$ -1956-16623 276 -2078-2178Sigma 32.6 (29)g 26.5 (76) 35.2 (84) 27 (25) 20.3 (44) 21.4 (24)  $N_v/\sqrt{4\pi}$ 889 1183 1342 1229 1429 1186

Vergleich der Parametersätze von Pr(Btmsa)<sub>3</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>, Nd(Btmsa)<sub>3</sub>·THF, Nd(Btmsa)<sub>3</sub>, LaCp<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup>, PrCp<sub>3</sub>·NCCH<sub>3</sub> und Pr(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (alle Angaben in cm<sup>-1</sup>)

<sup>a</sup> Lit. [10] entnommen.

<sup>b</sup> Lit. [8] entnommen.

<sup>c</sup> Lit. [25] entnommen.

<sup>d</sup> Lit. [27] entnommen.

<sup>e</sup> Lit. [28] entnommen.

<sup>f</sup> Werte in Klammern wurden nicht variiert.

<sup>g</sup> In Klammern: Anzahl der angepaßten Energien.

 $14\Gamma_5$  mit den jeweils beobachteten Vorzeichen der Faraday A-Terme in Einklang (vgl. Tabelle 2). Allerdings wird die KF-Energie des letzteren KF-Zustands nicht ausreichend wiedergegeben, so daß der entsprechende Übergang möglicherweise vibronischer Natur ist.

# 4.4. Simulation der Temperaturabhängigkeit von $\mu_{eff}^2$

Um die Adäquatheit der Wellenfunktionen zumindest im Niederenergiebereich zu belegen, berechneten wir die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{eff}^2$  des gepulverten Komplexes 1 auf der Grundlage der van-Vleck-Beziehung [31]. Es wurden dabei (im Bereich < 10000 cm<sup>-1</sup>) die berechneten Wellenfunktionen der Anpassung, aber die experimentell ermittelten Energiedifferenzen verwendet. Lediglich im Falle der experimentell nicht verfügbaren KF-Energien wurde von den entsprechenden berechneten Gebrauch gemacht. Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, wurde dabei eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten erzielt.

## 5. Diskussion

Wie bereits erwähnt, haben die Tieftemperatur-Absorptionsspektren von gelöstem 1 und festem 2 (Pille, Einkristalle) gleiches Aussehen. Es ist demnach naheliegend, die zunächst bei 1 beobachteten zusätzlichen Signale, deren Auftreten mit der Annahme strenger  $D_{3h}$ -Symmetrie nicht vereinbar ist, nicht auf chemische Veränderungen, sondern auf die Molekülstruktur dieser Verbindungen zurückzuführen. Die zusätzlichen mutmaßlichen Übergänge zu angeregten  $\Gamma_2$ - und  $\Gamma_5$ -Zuständen wären noch durch die Annahme eines Störfeldes der Symmetrie D<sub>3</sub> der sechs Si-Atome in zweiter Koordinationssphäre erklärbar, allerdings ist der sowohl bei Vorliegen von D<sub>3h</sub>- als auch von D<sub>3</sub>-Symmetrie verbotene Übergang  $1\Gamma_1({}^{3}H_4) \rightarrow$  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$  (jeweils D<sub>3h</sub>-Nomenklatur) zwar nicht im Raumtemperatur-Absorptionsspektrum von festem 2, jedoch in den Tieftemperatur-Absorptionsspektren von gelöstem 1 und festem 2 deutlich zu verzeichnen. Letzteres beobachteten wir auch im Falle von  $Pr[(Me_3SiN)_2CC_6H_4OMe]_3$  [32], das ebenfalls molekulare D<sub>3</sub>-Symmetrie besitzt [33]. Eine vergleichbare Erfahrung machten wir außerdem bei der Aufnahme des linearen Dichroismus-Spektrums eines orientierten Pr(Btmsa)<sub>3</sub>-Einkristalls: Bei Raumtemperatur werden die Auswahlregeln für  $\alpha$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orientierung erfüllt [24], im Gegensatz zu  $Ln(Btmsa)_3$  (Ln = Nd, Sm, Er) [6-8] gehen hier jedoch bei tiefen Temperaturen die Polarisationseffekte verloren, was auf einen Phasenübergang zurückgeführt wurde [34]. Im Falle von La(Btmsa)<sub>3</sub> wurde dieser Phasenübergang auch röntgenographisch belegt [35].

Die Möglichkeit eines Phasenüberganges bei **1** und **2** wird eventuell auch durch den Befund unterstützt, daß der sowohl in  $D_{3h}$ - als auch in  $D_3$ -Symmetrie verbotene Übergang  $1\Gamma_1({}^{3}H_4) \rightarrow$  $8\Gamma_1({}^{3}P_0)$  zwar im 90 K-Absorptions-, jedoch der inverse Lumineszenzübergang  $8\Gamma_1({}^{3}P_0) \rightarrow$  $1\Gamma_1({}^{3}H_4)$  bei  $\approx 130$  K nicht beobachtet wird.

Insbesondere wegen Nichtbefolgung der selektiven Auswahlregeln für  $D_{3h}$ -Symmetrie (bei tiefen Temperaturen) durch **1** und **2** sowie wegen der vergleichsweise hohen Probentemperaturen (170 K) der MCD-Messung konnte auf alleiniger ex-

perimenteller Basis kein zweifelsfreies, durch Kombination experimenteller Befunde mit KF-Rechnungen jedoch ein plausibles KF-Aufspaltungsmuster abgeleitet werden, das allerdings nicht den Anspruch absoluter Gültigkeit erhebt. Mit einem reduzierten r.m.s.(sigma)-Wert von  $32.6 \text{ cm}^{-1}$  (bei 29 Zuordnungen) bewegt sich dessen Anpassungsgüte im Rahmen von Pr<sup>III</sup>-Verbindungen mit größeren KF-Aufspaltungseffekten (vgl. Tabelle 3). Dies gilt auch für die Slater-Parameter F<sup>2</sup> und F<sup>4</sup>, die sich im üblichen Rahmen schwach kovalenter metallorganischer Pr<sup>III</sup>-Verbindungen bewegen, während der Wert von F<sup>6</sup> etwas reduziert, und der von  $\zeta_{4f}$  deutlich überhöht erscheint (vgl. Tabelle 3). Diverse Versuche, durch differierende Zuordnungen der Folgezustände von  $\Gamma_4$ - und  $\Gamma_6$ -Symmetrie innerhalb der Multipletts  ${}^{1}I_{6}$  und  ${}^{3}P_{2}$  zu realistischeren  $\zeta_{4f}$ -Werten zu gelangen, führten zu deutlich größeren r.m.s.-Abweichungen. Lediglich durch die Korrelation intensiver Signale mit in D<sub>3h</sub>-Symmetrie verbotenen Übergängen, während erlaubte Übergänge kein Gegenstück in den optischen bzw. magnetooptischen Spektren besitzen, konnten vertretbare Werte sowohl für F<sup>2</sup>, F<sup>4</sup> und F<sup>6</sup> als auch für  $\zeta_{4f}$  erhalten werden [12]. Interessanterweise nehmen dabei die dominanten KF-Parameter  $B_0^2$  und  $B_0^4$  mit  $B_0^2 = -1501$  cm<sup>-1</sup>,  $B_0^4 = +1410$  cm<sup>-1</sup> fast gleiche, die Parameter  $B_0^6$ und  $B_{6}^{6}$  dagegen mit  $B_{0}^{6} = +896$  cm<sup>-1</sup> und  $B_{6}^{6} =$ -468 cm<sup>-1</sup> [12] deutlich andere Werte an als bei der hier erfolgten Zuordnung (vgl. Tabelle 3).

Er war nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, auf der Grundlage der wenigen erlaubten Übergänge der  $f^2$ -Konfiguration einen verläßlichen Satz von Parametern des freien Ions abzuleiten, der bezüglich eventueller nephelauxetischer oder relativistischer nephelauxetischer Effekte diskutiert wird, es sollte lediglich erstmalig auf experimenteller Basis ein "Master-Satz" von KF-Parametern für überwiegend  $\sigma$ -koordinierte trigonal-bipyramidale Ln<sup>III</sup>-Komplexe abgeleitet werden.

Die Adäquatheit dieser Parameter wird durch die gute Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$  des Komplexes 1 belegt.

Einfache Modellrechnungen im Rahmen der Näherungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes, des simple overlap- und des angular overlap-Modells, die auf der Molekülstruktur von Nd(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> beruhen [11–13], sind im Falle der dominanteren KF-Parameter  $B_0^2$  und  $B_0^4$ mit den hier gefundenen in Einklang [11].

Die beobachteten Trends der KF-Parameter, ausgehend von der quasi trigonal-ebenen basenfreien Verbindung Nd(Btmsa)<sub>3</sub> [3,36] über das trigonal-pyramidale Monobasenaddukt Nd(Btmsa)<sub>3</sub>·THF zum trigonal-bipyramidalen 1 stimmen — ähnlich wie bei der Serie  $Pr(C_5H_4SiMe_3)_3$ ,  $PrCp_3\cdotNCCH_3$ ,  $LaCp_3(NCCH_3)_2:Pr^{3+}$  (vgl. Tabelle 3) — im wesentlichen mit den Voraussagen einfacher Modellrechnungen im Rahmen des angular overlap-Modells überein (durch sukzessive Einführung eines bzw. zweier axialer Liganden sollen die KF-Parameter  $B_0^2$ ,  $B_0^4$  und  $B_0^6$  jeweils positiver werden, während  $B_6^6$  im wesentlichen unverändert bleiben sollte [37]).

Der Parameter  $N_v / \sqrt{4\pi} = \sqrt{\sum_{k,q} 1 / (2k+1)(B_q^{k})^2}$ wird als ein Maß für die Stärke des KF betrachtet [38]. Die Einsetzung der hier abgeleiteten Parameter  $B_a^k$  in obige Beziehung ergibt einen  $N_v/\sqrt{4\pi}$ -Wert von 889 cm<sup>-1</sup>. Im Falle der beiden Verbindungspaare  $Ln(C_5H_4SiMe_3)_3/LaCp_3(NC CH_3$ )<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Pr, Nd) führt die zusätzliche Koordination des pseudo-trigonal-ebenen Grundkörpers durch zwei axiale Liganden jeweils zu deutlich reduzierten Ligandenfeldstärken [12,25, 28,39]. Dies gilt offenbar auch für das Paar  $Nd(Btmsa)_2/1$  (vgl. Tabelle 3). Für diesen Befund machen wir den merklich erhöhten Nd-N-Abstand bei Nd(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> (233.4 pm [13]) im Vergleich zu Nd(Btmsa)<sub>3</sub>(229 pm [36]) verantwortlich.

Unter Verwendung des hier abgeleiteten "Master-Satzes" von KF-Parametern für trigonalbipyramidale Koordination von  $Ln^{3+}$ -Ionen gelang die vorläufige Parametrisierung der KF-Aufspaltungsmuster weiterer Ln(Btmsa)<sub>3</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe (Ln = Nd, Sm, Er) mit ungewöhnlich niedrigen reduzierten r.m.s.-Werten von 13.0, 18.5 und 19.6 cm<sup>-1</sup> bei 42, 59 bzw. 80 Zuordnungen [12]. Über die endgültige Simulationen dieser Elektronenstrukturen, die teilweise auf Messungen des linearen Dichroismus orientierter Einkristalle beruhen, wird an anderer Stelle berichtet [13].

Durch Variation dieses "Master-Satzes" von KF-Parametern hoffen wir, die KF-Aufspaltungsmuster diverser zusätzlicher während der letzten Jahre beschriebener trigonal-bipyramidaler LnA<sub>3</sub> B<sub>2</sub>-Komplexe (Ln = Pr, Nd, Sm, Er; A = Btmsa,  $[OC(^{t}Bu)_{3}]^{-}$ , B = NCCH<sub>3</sub>, NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; A =  $[N(SiH-Me_{2})_{2}]^{-}$ , B = THF, OP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden); A =  $[P(SiMe_{3})_{2}]^{-}$ , B = THF) [40–42] parametrisieren zu können.

#### Anerkennung

H-D.A. dankt Professor R.A. Andersen (Berkeley) für die Überlassung einer Probe von 1 sowie der Synthesevorschrift für 2. Die vorliegende Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. This work was supported in part by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under contract no. DE-ACO3-765F00098.

#### Literatur

- D. Garcia, M. Faucher, Crystal fields in non-metallic (rare earth) compounds, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 23, Kap. 144, 1995, S. 263 Elsevier, Amsterdam.
- [2] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Rationalization of Crystal Field Parametrization, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Hrsg.), Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 23, Kap. 155, 1996, S. 121 Elsevier, Amsterdam.
- [3] R. Anwander, Lanthanide Amides, Top. Curr. Chem. 179 (1996) 33 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [4] R. Anwander, Routes to Monomeric Lanthanide Alkoxides, Top. Curr. Chem. 179 (1996) 150 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [5] F.A. Cotton, Coord. Chem. Rev. 160 (1997) 93 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [6] H.-D. Amberger, S. Jank, H. Reddmann, N.M. Edelstein, Mol. Phys. 90 (1997) 1013.
- [7] H. Reddmann, S. Jank, H.-D. Amberger, Spectrochim. Acta 53A (1997) 495.

- [8] S. Jank, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta 54A (1998) 1645.
- [9] H. Reddmann, C. Guttenberger, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem. 602 (2000) 65.
- [10] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, Mater. Sci. Forum 315–317 (1999) 457.
- [11] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, Spectrochim. Acta Part A 54 (1998) 1651.
- [12] Jank S. Dissertation. Universität Hamburg, 1998.
- [13] S. Jank, H. Reddmann, J. Hanss, H.-D. Amberger, N.M. Edelstein, in Vorbereitung.
- [14] O.L. Malta, Chem. Phys. Lett. 87 (1982) 2.
- [15] W. Urland, Chem. Phys. 14 (1976) 393.
- [16] R.A. Andersen, Privatmitteilung, 1988.
- [17] H.-D. Amberger, R.D. Fischer, K. Yünlü, Organometallics 5 (1986) 2109.
- [18] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1972) 349.
- [19] S. Piepho, P.N. Schatz, Group Theory in Spectroscopy (With Applications to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy), Wiley, New York, 1983, p. 69.
- [20] C. Görller-Walrand, L. Fluyt-Adriaens, J. Less-Comm. Met. 112 (1985) 175.
- [21] G. Schaack, Raman Scattering by Crystal-Field Excitations, Top. Appl. Phys. 75 (2000) 24.
- [22] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, Spectroscopic Properties of the f-Elements in Compounds and Solutions, in: S.P. Sinha (Ed.), Systematics and Properties of the Lanthanides, D. Reidel, Dordrecht, 1983, p. 393 NATO ASI Series No. 109.
- [23] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley, New York, 1965, p. 164.
- [24] H.-D. Amberger, C. Hagen, V. Shalimoff, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta 48A (1992) 1107.
- [25] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, et al., Spectrochim. Acta 52A (1996) 429.

- [26] G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [27] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem. 426 (1992) 307.
- [28] S. Jank, H. Reddmann, H.-D. Amberger, J. Alloys Comp. 250 (1997) 387.
- [29] H.-D. Amberger, K. Yünlü, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta, A 42 (1986) 27.
- [30] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>, 1977, unveröffentlicht, Anhang 1, Tabelle 1.
- [31] J.H. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, London, 1932.
- [32] C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, et al., J. Organomet.Chem. 462 (1993) 69.
- [33] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann, H.-D. Amberger, Chem. Ber. 125 (1992) 2171.
- [34] C. Hagen, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.
- [35] W. Scherer, G. Gerstberger, R. Anwander, XVIII Int. Conf. on Organometallic Chemistry, ICOMC'98, München, 14–21. August 1998, Poster A126.
- [36] R.A. Andersen, D.H. Templeton, A. Zalkin, Inorg. Chem. 17 (1978) 2317.
- [37] S. Jank, H.-D. Amberger, Acta Phys. Polon. A 90 (1996) 21.
- [38] F. Auzel, O.L. Malta, J. Phys. (Paris) 44 (1983) 201.
- [39] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N.M. Edelstein, J Organomet Chem (im Druck).
- [40] G. Gerstberger. Dissertation. Technische Universität München, 1999 (und dort angegebene Literaturzitate).
- [41] G.W. Rabe, J. Riede, A. Schier, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 577.
- [42] G.W. Rabe, J.W. Ziller, Inorg. Chem. 34 (1995) 5378.