

**Ligandenfeldanalyse im Rahmen des Angular Overlap Model
an einer Reihe von Samarium(III)-oxoverbindungen
mit ergänzenden Betrachtungen zu Europium(III)-oxoverbindungen**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Nils Kannengießer (M. Sc.)

aus Eitorf

Bonn

2022

Die Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2016 bis April 2022 mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Prof. Dr. R. Glaum angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum
 2. Referent: Prof. Dr. Johannes Beck
 3. Referent: Prof. Dr. Thomas Bredow
 4. Referent: Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille
- Tag der Promotionsverteidigung: 16.09.2022
- Erscheinungsjahr: 2022

Meiner Familie

*„Ist man in kleinen Dingen nicht geduldig,
bringt man die großen Vorhaben zum Scheitern.“*

Konfuzius

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Analytische Methoden	11
2.1	Pulverremissionsspektroskopie	11
2.2	Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie	15
2.3	Magnetische Messungen	20
2.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	28
3	Probensynthese und Kristallisation	30
3.1	Festkörperreaktionen zur Synthese von SmPO_4 , SmVO_4 , SmTaO_4 , SmNbO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sm_2TeO_6 , Sm_2WO_6 , Eu_2TeO_6 und Eu_2WO_6	30
3.2	Solution Combustion Synthese - SmAsO_4	31
3.3	Darstellung von Sm_2O_3 (B- und C-Typ)	32
3.4	Chemischer Gasphasentransport zur Kristallisation von SmPO_4 , SmVO_4 , SmTaO_4 , SmNbO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und SmAsO_4	33
3.5	Kristallisation von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ aus Metaphosphorsäureschmelzen	34
4	Ligandenfeldanalyse (AOM) für $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_n]$ Chromophoren in Samarium(III)- oxoverbindungen	36
4.1	Fit-Prozedur am Beispiel von Samarium(III)-orthophosphat	39
4.2	Anpassung weiterer Samarium(III)-oxoverbindungen	47
4.3	Diskussion	64
4.4	Ligandenfeldanalyse bei weiteren Samarium(III)-oxoverbindungen	68
4.5	Intensitätsberechnungen der $4f$ - $4f$ Übergänge	83
4.6	Anpassung optischer Spektren im UV-Bereich	84
5	Ergänzung der Reihe der Europium-oxoverbindungen – Eu_2TeO_6 , Eu_2WO_6 , EuBO_3 , EuB_3O_6 , $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$	87
6	Ligandenfeldanalyse an SmF_3 und EuF_3	101

7	Zusammenfassung	107
8	Literaturverzeichnis.....	113
9	Anhang	119
9.1	Indizierungstabellen.....	119
9.2	Guinieraufnahmen	123

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1. Dieke-Diagramm der dreiwertigen Lanthanoide^[20,21] (übernommen aus der Literatur^[22]).....3
- Abbildung 2. a) Aufspaltung der 6H_J -Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung und das Ligandenfeld für eine homoleptische quadratisch-antiprismatische Koordination von Sm^{3+} . Die energetisch höher liegenden Zustände ${}^6H_{9/2}$ bis ${}^6H_{15/2}$ wurden vernachlässigt. Die Entstehung von *hot bands* durch Anregung aus thermisch populierte Zuständen ist skizziert. Energien berechnet mit: $F_2 = 372 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 53,9 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,07 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 1175 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma = 360 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi : e_\sigma = 1 : 3$. b) Aufspaltung der 7F -Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung und ein Ligandenfeld. Die Zustände 7F_2 bis 7F_6 wurden vernachlässigt. Modifiziert nach^[28]5
- Abbildung 3. Molekülorbitaldarstellungen für die Wechselwirkung zweier Basisorbitale. (a) Ein p-Orbital von A wechselwirkt mit einem σ -Orbital von B, wodurch sich ein bindendes sowie ein antibindendes Molekülorbital bildet. Die Atomorbitale sind so ausgerichtet, dass sich die maximale Überlappung ergibt. (b) Wie in (a) mit dem Unterschied, dass das σ -Orbital gewinkelt zu der Achse des p-Orbitals steht. Der geringere Überlapp führt zu verringerten Stabilisierung und Destabilisierungsenergien. (c) Eine π -Wechselwirkung zwischen einem d_{xz} -Orbital von M und einem p-Ligandenorbital in der Orientierung, die eine maximale Überlappung generiert. (d) Wie in (c) mit dem Unterschied, dass die Orientierung zu einer Nettoüberlappung von null führt, sodass sich zwei nichtbindende Molekülorbitale bilden. (Übernommen aus^[42])8
- Abbildung 4. Schematischer Aufbau eines Einstrahlpulverremissionsspektrometers..... 12
- Abbildung 5. Schematische Darstellung der verwendeten Messparameter in den verschiedenen Messbereichen der Pulverremissionsspektrometer. 13
- Abbildung 6. Skizzierter Querschnitt eines Proben Tellers (a), leerer Proben Teller (b), Proben Teller gefüllt mit Bariumsulfat (c), bzw. Samarium(III)-vanadat (d)..... 14

Abbildung 7. SmPO ₄ . a) Vergleich zweier Pulverremissionsmessungen unterschiedlicher Chargen von SmPO ₄ im NIR-Bereich. Messung 1: schwarz, Messung 2: grau, (b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2).....	14
Abbildung 8. Schematischer Aufbau eines Einstrahl-Einkristallspektrometers.	16
Abbildung 9. SmAsO ₄ . Vergleich eines hochaufgelösten Pulverremissionsspektrums (Energien um 19 cm ⁻¹ \pm 3 nm zu niedrigeren Werten korrigiert) (a: 1 nm Schrittweite, 1,2 nm Bandweite), mit Einkristallabsorptionsspektren mit unterschiedlichen Auflösungen (b: 0,2 nm Schrittweite, 0,04 mm Spaltweite; c: 2 nm Schrittweite, 0,08 mm Spaltweite) und zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen des eingestrahlten Lichts (schwarz: parallel zur c-Achse, grau: parallel zur a-Achse). Hot bands sind markiert (*).	17
Abbildung 10. Schematische Darstellung der Präparation eines Einkristalls zur Messung eines UV/vis/NIR-Absorptionsspektrums. Links ist ein fertig präparierter Probenträger skizziert, rechts die Vorgehensweise zur Fixierung eines Kristalls auf einem Probenträger.	18
Abbildung 11. SmPO ₄ . a) Vergleich zweier (normierter) Einkristall-Absorptionsspektren unterschiedlicher Kristalle von SmPO ₄ im NIR-Bereich. Messung 1: schwarz, Messung 2: grau (um 0,33 zu höheren Werten verschoben), b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2).	20
Abbildung 12. Schematische Darstellung eines VSM (nach ^[53]).	21
Abbildung 13. SmPO ₄ . (a) Vergleich zweier magnetischer Messungen unterschiedlicher Chargen von SmPO ₄ . Messung 1: graue Quadrate, Messung 2: schwarze Dreiecke, (b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2): schwarze Kreise.	23
Abbildung 14. Vergleich der magnetischen Messdaten von Sm ₂ O ₃ C-Typ ^[54] (a) und SmAsO ₄ ^[55] (b) aus der Literatur (rote Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate).	25

Abbildung 15. Vergleich der magnetischen Messdaten von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ aus der Literatur ^[56] (schwarze Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate). a) μ_{eff} vs. T , b) χ_{mol} vs. T	26
Abbildung 16. Vergleich der magnetischen Messdaten von SmVO_4 ^[57] und $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ ^[59] aus der Literatur (schwarze Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate).....	27
Abbildung 17. Schematische Darstellung des Strahlengangs einer Röntgenkamera mit Guiniergeometrie.....	29
Abbildung 18. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_n]$ in den analysierten Verbindungen. Interatomare Abstände in Å.	38
Abbildung 19. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_n]$ in den analysierten Verbindungen. Interatomare Abstände in Å.	39
Abbildung 20. SmPO_4 . Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit Variation (50% bis 150%) des <i>best fit</i> -Werts $\zeta = 1180 \text{ cm}^{-1}$ (schwarze Kurven). Die Berechnung von μ/μ_B mit den <i>best fit</i> Parametern ist als grüne Linie dargestellt.	41
Abbildung 21. SmPO_4 . Pulverremissoinsspektrum (bei Raumtemperatur) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen (zero-phonon lines, keine Intensitäten) mit unterschiedlichen Werten für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante [(90% (a), 95% (b), <i>best fit</i> Wert (grün), 105% (c), 110% (d)], sowie die SCS-Parameter [80% (e), 90% (f), <i>best fit</i> Wert (grün), 110% (g), 120% (h)]. <i>Hot bands</i> sind markiert (*).	42
Abbildung 22. Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration der 6H - und 6F -Zustände in Sm^{3+} . J : Bahndrehimpuls, L : Gesamtbahndrehimpuls, S : Gesamtspin.	43
Abbildung 23. SmPO_4 . Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit variierten Werten (60% bis 140%) des <i>best fit</i> -Werts von F_2 (schwarze Kurven). Die Berechnung von μ_{eff}/μ_B aus den <i>best fit</i> Parametern ist als grüne Linie dargestellt.	44

Abbildung 24. SmPO ₄ . Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit variierten Werten für den AOM-Parameter $e_{\sigma}(\text{Sm-O})$ (50%, 75%, 125% und 150% des <i>best fit</i> -Werts (schwarze Kurven) - von oben nach unten). Die Berechnung von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ aus den <i>best fit</i> Parametern ist als grüne Linie dargestellt.	44
Abbildung 25. SmPO ₄ . Hochaufgelöstes Einkristallabsorptionsspektrum des ⁶ F _{7/2} Zustandes (zwei zueinander senkrechte Polarisationsrichtungen des eingestrahnten Lichts) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit unterschiedlichen $e_{\sigma}(\text{Sm-O})$ (schwarze Kurven 75% (b), 125% (c) des <i>best fit</i> Wertes (grün) $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{norm, 2.38 \AA}} = 444 \text{ cm}^{-1}$ (a), <i>hot bands</i> sind markiert (*).	46
Abbildung 26. Pulverremissionsspektren von SmVO ₄ (a) und SmAsO ₄ (b) im NIR-Bereich im Vergleich mit den Ergebnissen der jeweiligen <i>best fit</i> AOM Rechnungen.	49
Abbildung 27. Relative Intensität der hot bands der Zustände ⁶ F _{7/2} (schwarz) und ⁶ F _{9/2} (rot) verschiedener Samarium(III)-oxoverbindungen gegen die Energiedifferenz der hot bands zu den jeweiligen Grundzustandsübergängen.	51
Abbildung 28. SmAsO ₄ . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahnten Lichts (grau, bzw. schwarz).	51
Abbildung 29. SmPO ₄ . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahnten Lichts (grau, bzw. schwarz).	52
Abbildung 30. SmP ₅ O ₁₄ . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahnten Lichts (grau, bzw. schwarz).	52
Abbildung 31. Sm ₂ Ti ₂ O ₇ . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahnten Lichts (grau, bzw. schwarz).	53

Abbildung 32. SmNbO₄. Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahlichten Lichts (grau, bzw. schwarz). Die gestrichelten Linien deuten die Zuordnung der berechneten zu den beobachteten Absorptionsbanden an.54

Abbildung 33. Pulverremissionsspektren von SmP₅O₁₄ (a) und SmVO₄ (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).56

Abbildung 34. Pulverremissionsspektren von SmAsO₄ (a) und SmNbO₄ (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).57

Abbildung 35. Pulverremissionsspektren von SmTaO₄ (a) und Sm₂Ti₂O₇ (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).58

Abbildung 36. Pulverremissionsspektren zweier Polymorphe von Sm₂O₃ [B-Typ (a) und C-Typ (b)] (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).59

Abbildung 37. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von SmP₅O₁₄ (a) bzw. SmVO₄ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).60

Abbildung 38. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von SmAsO₄ (a) bzw. SmNbO₄ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).61

Abbildung 39. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von SmTaO_4 (a) bzw. $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).....	62
Abbildung 40. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von Sm_2O_3 B-Typ (a) bzw. Sm_2O_3 C-Typ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven – gewichtetes Mittel). Die AOM-Ergebnisse für die unterschiedlichen Chromophore der beiden Polymorphe sind als gestrichelte schwarze Kurven dargestellt.....	63
Abbildung 41. Auftragung des AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}$ (Sm-O) (a), interelektronischer Abstoßungsparameter F_2 (b) und Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ (c) gegen die optische Basizität Δ , sowie die jeweiligen Regressionsgeraden. Zu Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.	67
Abbildung 42. KSmO_2 . Experimentelles temperaturabhängiges magnetisches Moment (schwarze Quadrate) im Vergleich mit dem über AOM berechneten (rote Kurve – <i>best fit</i>).....	69
Abbildung 43. SmB_3O_6 . a) Pulverremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), bzw. b) hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem AOM (<i>zero phonon lines</i> , rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche), <i>hot bands</i> sind markiert (*).	71
Abbildung 44. SmB_3O_6 . Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).....	72
Abbildung 45. SmBO_3 . a) Pulverremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), bzw. b) hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (<i>zero phonon lines</i> , rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).	73

Abbildung 46. SmBO_3 . Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(\text{T})/\mu_{\text{B}}$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Berechnungen der unterschiedlichen Chromophore sind als gestrichelte Linien dargestellt. 74

Abbildung 47. Sm_2WO_6 . Pulverremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), sowie hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Hot bands sind markiert (*). 76

Abbildung 48. Sm_2WO_6 . Experimentelles effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(\text{T})/\mu_{\text{B}}$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve). 77

Abbildung 49. Sm_2TeO_6 . Pulverremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), sowie hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Hot bands sind markiert (*). 78

Abbildung 50. Sm_2TeO_6 . Experimentelles effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(\text{T})/\mu_{\text{B}}$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve). 78

Abbildung 51. Sm_2TeO_6 . Hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote bzw. blaue Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten bzw. blauen Striche). Rot: Auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter. Blau: Auf Grundlage der Struktur von Eu_2TeO_6 80

Abbildung 52. Sm_2WO_6 . Hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ Übergangs bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote bzw. blaue Striche unterhalb der

schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten bzw. blauen Striche). Rot: Auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter. Blau: Auf Grundlage der Struktur von Gd_2WO_6 . *Hot bands* sind markiert (*).81

Abbildung 53. Auftragung des AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ (a), sowie des interelektronischen Abstoßungsparameters F_2 (b) gegen die optische Basizität \mathcal{A} , sowie die jeweiligen Regressionsgeraden. Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.82

Abbildung 54. SmPO_4 . Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2, e_{σ}, ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).85

Abbildung 55. SmVO_4 . Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2, e_{σ}, ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).86

Abbildung 56. $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$. Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2, e_{σ}, ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).86

Abbildung 57. ORTEP Darstellungen der Chromophore $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_n]$ in den analysierten Europium(III)-verbindungen. Interatomare Abstände sind in Å gegeben.88

Abbildung 58. EuB_3O_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve).90

Abbildung 59. Eu_2TeO_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Ergebnisse für die

verschiedenen Chromophore sind in der magnetischen Messung als gestrichelte Kurven dargestellt.91

Abbildung 60. Eu_2WO_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Ergebnisse für die verschiedenen Chromophore sind in der magnetischen Messung als gestrichelte Kurven dargestellt.93

Abbildung 61. Eu_2WO_6 . Hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ Übergangs im Vergleich mit den *best fit* AOM Rechnungen für die verschiedenen Chromophore (*zero phonon lines*, rote, blaue und grüne Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten, Höhe der Striche). Die Aufspaltungsmuster der einzelnen Chromophore wurden gegeneinander verschoben..94

Abbildung 62. SmBO_3 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel).95

Abbildung 63. Auftragung der *best fit* AOM Parameter e_σ einer Reihe Europium(III)-oxoverbindungen gegen deren jeweilige optische Basizität (Daten teilweise aus [28]). Für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet. Leere Kreise stammen aus Ligandenfeldanalysen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.....96

Abbildung 64. $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ und EuB_4O_7 . Pulerremissionsspektren von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ (a) und EuB_4O_7 (b). Die Probe von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ wurde im Verhältnis 40 : 60 mit BaSO_4 verdünnt...98

Abbildung 65. Effektive magnetische Momente (Dreiecke) und reziproke molare Suszeptibilitäten (Quadrate) aufgetragen gegen die Temperatur für EuB_4O_7 (a), EuBO_3 (b) und $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ (c).....99

Abbildung 66. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{F}_9]$ und $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{F}_9]$ in SmF_3 bzw. EuF_3 . Bindungslängen sind in Å gegeben.....	101
Abbildung 67. EuF_3 . Magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen der AOM-Rechnungen unter Variation von $e_\sigma(\text{Eu-F})$ (75% und 125% des <i>best fit</i> -Werts (schwarze Kurven) - von unten nach oben). Die Berechnung von μ_{eff}/μ_B aus den <i>best fit</i> Parametern ist als rote Linie dargestellt.....	104
Abbildung 68. SmF_3 . Experimentelle magnetische Momente μ_{eff}/μ_B (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen unter Variation von $e_\sigma(\text{Sm-F})$ (schwarze Kurven). Die mit den <i>best fit</i> Parametern berechneten magnetischen Momente sind als rote Linie dargestellt.....	105
Abbildung 69. SmF_3 . Experimentelle magnetische Momente μ_{eff}/μ_B (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen unter Variation von ζ (90% (oben) und 110% (unten); schwarze Kurven). Die Berechnung von μ/μ_B mit den <i>best fit</i> Parametern ist als rote Linie dargestellt.....	106
Abbildung 70. SmNbO_4 . Übersichtsspektrum (Pulverremission) (a) und Einkristallabsorptions-spektren (c) bei verschiedenen Temperaturen (RT und 110 K) und mit zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (schwarze und graue Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (<i>zero phonon lines</i> , rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).....	109
Abbildung 71. Auftragung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ (a) sowie des interelektronischen Abstoßungsparameters F_2 (b) der Sm(III)-oxoverbindungen und der Spin-Bahn-Kopplungs-konstante ζ gegen die optische Basizität λ . Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.	110
Abbildung 72. Auftragung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ (Daten teilweise aus ^[28]) gegen die optische Basizität λ . Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.....	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Einwaagen und Synthesebedingungen verschiedener Samarium(III)- und Europium(III)-oxoverbindungen.	31
Tabelle 2. Bedingungen der chemischen Transportexperimente zur Kristallisation verschiedener Samarium(III)-oxoverbindungen. TZ: Transportzusatz, TR: Transportrate.	34
Tabelle 3 Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Samarium(III) Oxoverbingen, sowie der für die AOM Rechnungen verwendeten Chromophoren.	37
Tabelle 4 Vergleich der experimentell beobachteten Aufspaltung des ${}^6H_{5/2}$ Grundzustandes (über <i>hot bands</i> in optischen Spektren und des angeregten Zustandes ${}^6F_{7/2}$ mit den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen für Samarium(III)-oxoverbindungen. ...	55
Tabelle 5. <i>Best fit</i> AOM Parameter F_2 , ζ und $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{norm}, 2.38 \text{ \AA}}$, sowie $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{max}}$ (für $d(\text{Sm-O})_{\text{min}}$) von neun Samarium Oxoverbindungen.	64
Tabelle 6. Kürzeste Bindungsabstände $d_{\text{min}}(\text{Sm-O})$ und daraus resultierende $e_{\sigma, \text{max}}(\text{Sm-O})$ basierend auf den Strukturen von Eu_2TeO_6 bzw. Gd_2WO_6 , sowie denen von Sm_2TeO_6 und Sm_2WO_6 mit verfeinerten Gitterparametern.	79
Tabelle 7. Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Europium(III)-oxoverbindungen, sowie die in den AOM Rechnungen verwendeten Chromophoren. ...	87
Tabelle 8. Optische Basizitäten sowie Startparameter und <i>best fit</i> -Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}$ verschiedener Europium(III)-oxoverbindungen.	89
Tabelle 9. EuF_3 . Vergleich experimentell bestimmter der Energien der elektronischen Zustände mit den berechneten Werten im Rahmen der Wybourne Parametrisierung unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie für den Chormophoren ^[121] , bzw. im Rahmen des AOM mit unterschiedlichen Werten für $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F})$	101

1 Einleitung

Bedeutung der Lanthanoiden. Die Lanthanoide (Cer $Z = 58$ bis Lutetium $Z = 71$) gehören zusammen mit Scandium und Yttrium zu den Seltenen Erdmetallen. Diese Bezeichnung stammt aus der Zeit der Entdeckung dieser Elemente im 18. Jahrhundert. Sie stimmt jedoch nicht mit der tatsächlichen Häufigkeit ihres Vorkommens in der Erdkruste überein^[1]. Beispielsweise ist die Häufigkeit (bezogen auf Massenanteile) von Samarium ($6,0 \cdot 10^0$ ppm) ähnlich der von Tantal ($8,0 \cdot 10^0$ ppm) bzw. Hafnium ($4,2 \cdot 10^0$ ppm) und die von Europium ($9,9 \cdot 10^{-2}$ ppm) ähnlich der von Silber ($1,2 \cdot 10^{-1}$ ppm), während Gold ($5,0 \cdot 10^{-3}$ ppm) im Vergleich deutlich seltener vorkommt. Im Unterschied zu den Edelmetallen kommen die unedlen Seltenen Erdmetalle nicht gediegen, sondern lediglich als meist geringer Bestandteil von Mineralen vor. Die Gewinnung der Seltenen Erdmetalle ist aufwändig. Der Prozess erstreckt sich von der Erkundung möglicher Abbaugelände, über die Förderung, bis hin zur Auftrennung und Aufreinigung der einzelnen Metalle^[2]. Dennoch lohnt sich der Aufwand in finanzieller Hinsicht wegen der enormen technischen und industriellen Bedeutung dieser Elemente. Deren Einsatzgebiete reichen von Kontrastmitteln in der Medizin^[3] (Gd^{3+} , wegen seines mit $S = 7/2$ besonders großen Gesamtspins), über Permanentmagnete in Windkraftanlagen ($Nd_2Fe_{14}B$ und $SmCo_5$ gehören zu den Permanentmagneten mit den höchsten magnetischen Energiedichten^[4]) bis hin zu Leuchtmitteln in LEDs^[5].

Für ein Hoch in der industriellen Anwendung der Seltenen Erden sorgte in den 1960er Jahren die Entdeckung der technischen Nutzung des Lumineszenzverhaltens der Lanthanoide, das sich durch besonders schmale Banden auszeichnet. So diente mit Europium dotiertes Y_2O_3 als Rotkomponente in Röhrenfarbfernsehgeräten^[6]. Ein Lasermaterial mit der stärksten Emissionsbande bei 1065 nm wird durch Dotierung des Yttrium-Aluminium-Granats ($Y_3Al_5O_{12}$) mit Neodym erhalten^[7]. Mit einem solchen Laser kann beispielsweise Stahl geschnitten oder geschweißt werden^[8]. In den letzten Jahren wurde viel Entwicklungsarbeit in Leuchtdioden (LEDs) investiert^[9]. Hierbei geht es vor allem um die Steigerung der Energieeffizienz bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Licht sowie die Weiterentwicklung von *white light LEDs*^[10]. Hierbei werden die

Emissionsspektren verschiedener LEDs überlagert, um warmweißes Licht zu erhalten. Diese LEDs zeichnen sich durch breite Emissionsbanden und damit durch ein kontinuierliches Spektrum ähnlich jenem von Sonnenlicht aus. Des Weiteren wird die Fluoreszenz der Lanthanoiden zur Codierung von Euro-Banknoten genutzt^[11]. Dazu wird eine Markierung, ähnlich einem Barcode, auf den Geldschein aufgedruckt. Durch Belichtung mit einer UV-Lampe ist der Code maschinell auslesbar. Hierüber kann jede Banknote eindeutig identifiziert werden.

Neben den optischen Eigenschaften der Lanthanoiden, werden auch deren magnetischen Eigenschaften genutzt, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Molekularmagnete (engl.: *single molecule magnet*, Abk. SMM), mit Lanthanoiden als integralem Bestandteil, sollen in der digitalen Speichertechnik die Speicherdichte und die Verarbeitungsgeschwindigkeit digitaler Informationen revolutionieren^[12,13]. Damit sind nur einige wenige Beispiele von zahlreichen Anwendungen genannt. Die industrielle Bedeutung in Kombination mit dem regional deutlich unterschiedlichen Vorkommen sorgt dafür, dass Seltene Erden auch politische und strategische Relevanz besitzen. Die Volksrepublik China ist weltweit mit Abstand der größte Produzent von Seltenen Erden. Dieser Umstand wurde beispielsweise 2010 genutzt, um über Exportbeschränkungen politischen Druck auf die USA auszuüben^[14]. Ethisch gesehen muss beispielsweise zwischen der Bedeutung der Seltenen Erden für Technologien der erneuerbaren Energien zur Bekämpfung des Klimawandels und der Ökobilanz bei deren Abbau abgewogen werden^[15,16]. So werden zur Gewinnung einer Tonne Seltener Erden je nach Abbau- und Aufreinigungsmethode 0,2 GJ bis 1,0 GJ Energie sowie 300 m³ bis 1800 m³ Wasser benötigt^[16].

Elektronische Struktur der Lanthanoiden. Bei den Lanthanoiden handelt es sich um die 4f-Elemente. Diese liegen in Verbindungen in der Mehrheit der Fälle als dreiwertige Ionen vor^[17]. Deren allgemeine Elektronenkonfiguration lautet $[\text{Xe}]4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$)^[18]. Die Wechselwirkungen der 4f-Valenzelektronen mit den umgebenden Ligandenorbitalen sind klein. Hierdurch ist die Aufspaltung der elektronischen Zustände im Ligandenfeld klein im Vergleich zur Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung^[19]. DIEKE hat diese Beobachtungen bereits 1968 in dem nach ihm benannten Dieke-Diagramm (s. Abbildung 1) dargestellt. Dieses ist eine Zusammenfassung der elektronischen Zustände der

dreiwertigen Lanthanoidionen^[20,21]. Mit dem Diagramm wird impliziert, dass die Energieniveaus der freien, gasförmigen Ln^{3+} -Ionen jenen in einer chemischen Umgebung

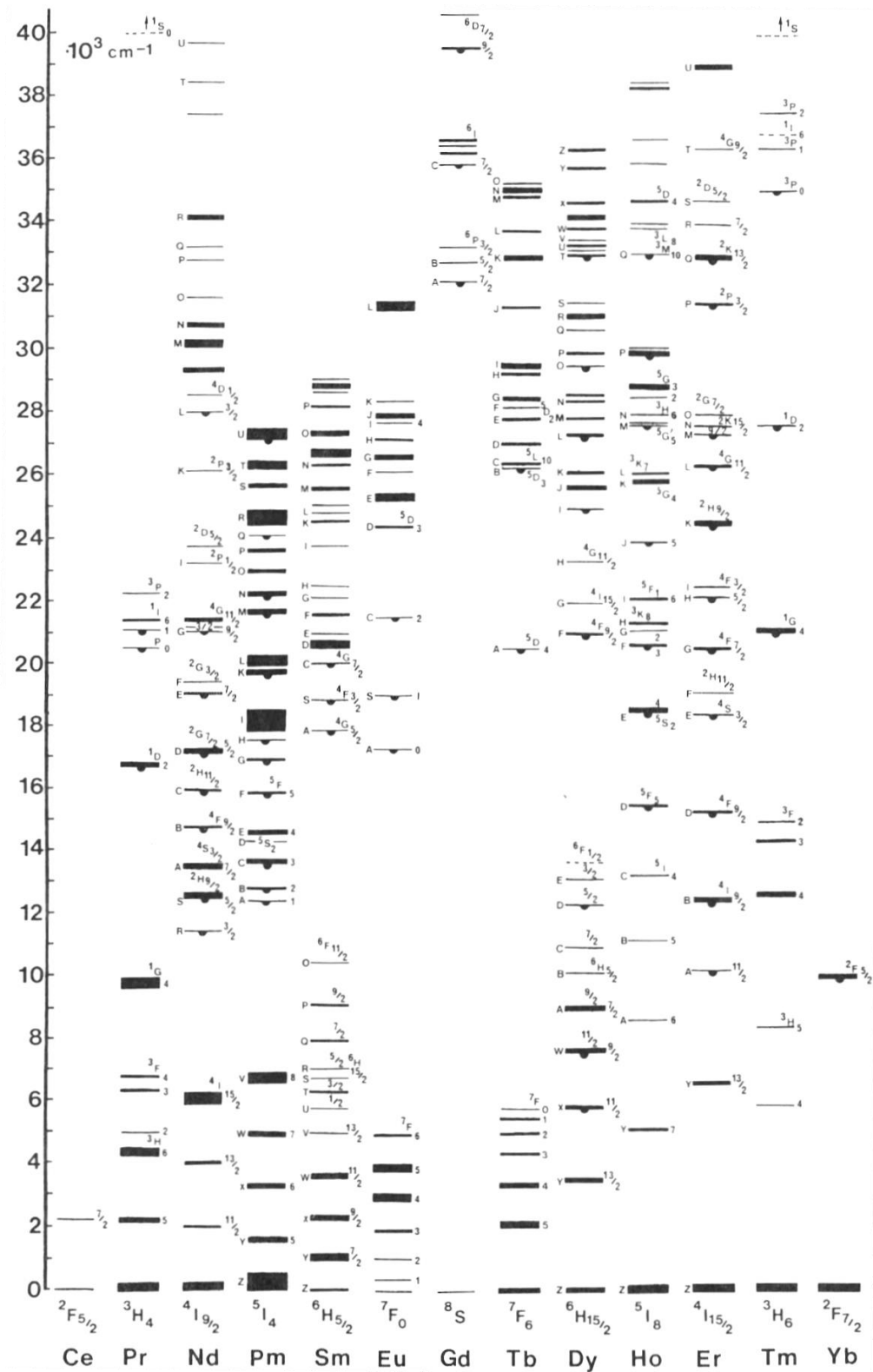


Abbildung 1. Dieke-Diagramm der dreiwertigen Lanthanoide^[20,21] (übernommen aus der Literatur^[22]).

sehr ähnlich sind. Diese korrekte Näherung wurde in der Folge häufig falsch ausgelegt, wonach Ln^{3+} -Ionen in Verbindungen keine Ligandenfeldeffekte zeigten. Die Dicke der Striche im Dieke-Diagramm veranschaulicht, in welchem energetischen Bereich ein bestimmter elektronischer Zustand zu erwarten ist. Jedem dieser Zustände kann ein Termsymbol $^{2S+1}L_J$ (S : Gesamtspin, L : Gesamtbahndrehimpuls, J : Gesamtdrehimpuls) zugeordnet werden. Die Aufspaltung der elektronischen Zustände in ihre $2J+1$ Sublevel^[22] durch den Einfluss eines Ligandenfeldes sind im Dieke-Diagramm nicht berücksichtigt.

Unter den Lanthanoiden weisen die dreiwertigen Ionen des Samariums und Europiums ($4f^5$ bzw. $4f^6$) aufgrund ihrer elektronischen Struktur ein bemerkenswertes magnetisches Verhalten auf. Grund dafür ist der geringe Energieunterschied zwischen dem elektronischen Grundzustand $^6H_{5/2}$ (f^5), bzw. 7F_0 (f^6) und dem ersten angeregten Zustand $^6H_{7/2}$ (f^5), bzw. 7F_1 (f^6)^[20]. Im Falle von Sm^{3+} kommt hinzu, dass der elektronische Grundzustand unter Einfluss eines Ligandenfeldes aufspaltet. Dabei entstehen drei entartete Paare von Subleveln^[23]. Der elektronische Grundzustand von Eu^{3+} weist die Besonderheit auf, dass dieser trotz sechs ungepaarter Elektronen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung nach der Landé-Formel^[24] kein magnetisches Moment besitzt. Für den ersten angeregten Zustand heben sich Gesamtspin und Bahndrehimpuls nicht gegenseitig auf, wodurch dieser ein magnetisches Moment von $\mu/\mu_B = 4,24$ aufweist. Auch im Falle von Sm^{3+} besitzt der erste angeregte Zustand ein vom Grundzustand unterschiedliches magnetisches Moment (s. Abbildung 2). Hieraus entspringt für Sm^{3+} und Eu^{3+} die starke Temperaturabhängigkeit von deren magnetischen Momenten, da die jeweils ersten elektronisch angeregten Zustände thermisch besetzt werden. Diese Beobachtung wurde bereits 1932 von VAN VLECK berichtet^[25]. Die thermische Besetzung von angeregten Zuständen führt zusätzlich zum Auftreten von sogenannten *hot bands*^[26,27] in optischen Spektren (elektronische Anregung aus einem thermisch besetzten Zustand). Die quantitative Beschreibung beider Effekte setzt voraus, dass die Ligandenfeldeffekte, denen die Sm^{3+} , bzw. Eu^{3+} -Ionen ausgesetzt sind, korrekt berücksichtigt werden. Abbildung 2a zeigt exemplarisch die beiden Zustände $^6H_{5/2}$ und $^6H_{7/2}$ im freien Sm^{3+} -Ion sowie in einem homoleptischen, quadratisch-antiprismatischen Ligandenfeld und verdeutlicht die komplizierte

elektronische Struktur des dreiwertigen Samariums. Eine analoge Darstellung für Eu^{3+} wurde bereits publiziert^[28] und ist in überarbeiteter Form in Abbildung 2b dargestellt.

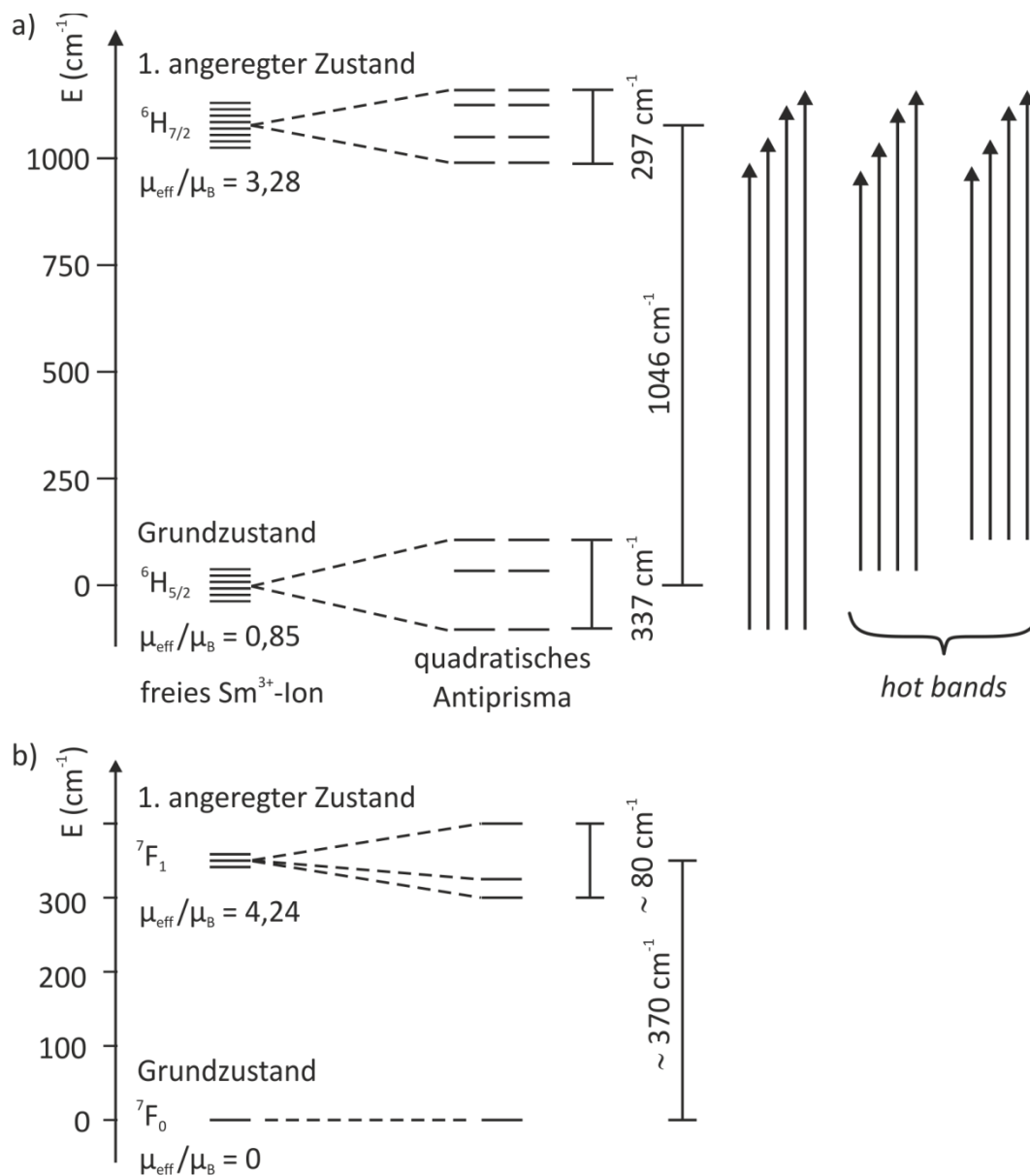


Abbildung 2. a) Aufspaltung der 6H -Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung und das Ligandenfeld für eine homoleptische quadratisch-antiprismatische Koordination von Sm^{3+} . Die energetisch höher liegenden Zustände ${}^6H_{9/2}$ bis ${}^6H_{15/2}$ wurden vernachlässigt. Die Entstehung von *hot bands* durch Anregung aus thermisch populierten Zuständen ist skizziert. Energien berechnet mit: $F_2 = 372 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 53,9 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,07 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 1175 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma = 360 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi : e_\sigma = 1 : 3$. b) Aufspaltung der 7F -Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung und ein Ligandenfeld. Die Zustände 7F_2 bis 7F_6 wurden vernachlässigt. Nach Vorlage von ^[28].

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis des Bindungsverhaltens der Lanthanoiden und eröffnet Einblicke in Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Verbindungen dieser Elemente. Obwohl die Ligandenfeldeffekte in Verbindungen der

Lanthanoiden klein sind, haben diese einen signifikanten Einfluss auf deren physikalische Eigenschaften. Zudem sind die Ligandenfeldeffekte, wie oben bereits angedeutet, sowohl über magnetische Messungen, als auch mittels optischer Spektren beobachtbar. Eine detaillierte Analyse experimenteller Daten ist daher nur unter Berücksichtigung der Ligandenfeldeffekte möglich. Das Angular Overlap Model (s. u.) bietet hierzu einen geeigneten Rahmen. Die erste Ligandenfeldanalyse an Lanthanoiden wurde 1963 von JØRGENSEN, PAPPALARDO und SCHMIDTKE vorgestellt^[29]. Systematisch verfolgt wurde die Ligandenfeldanalyse bei Verbindungen der Lanthanoiden im Rahmen des AOM vor allem von URLAND^[30,31,32]. Vor kurzem wurden Ligandenfeldanalysen an einer Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen von BRONOVA im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt^[28,33]. Hierbei wurden die Größe der Ligandenfeldeffekte in Abhängigkeit von der optischen Basizität^[34–36] Λ der umgebenden Oxidionen diskutiert. Dabei wurde eine Korrelation des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}^{\text{III}}\text{-O})$ (Bezugsabstand $d(\text{Eu-O}) = 2,38 \text{ \AA}$) mit der optischen Basizität gefunden. Eine Abhängigkeit des nephelauxetischen Effekts von Λ wurde wider Erwarten nicht beobachtet - die Slater-Condon-Shortley (SCS) Parameter F_2, F_4, F_6 , sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ variieren nicht über die Reihe der untersuchten Verbindungen. Dies ist aufgrund der Bandbreite der optischen Basizitäten der untersuchten Verbindungen ($\Lambda(\text{EuP}_5\text{O}_{14}) = 0,41$; $\Lambda(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 1,10$) besonders überraschend. In diesem Zusammenhang ist die Analyse der Ligandenfeldeffekte für alle $4f^n$ -Systeme ($1 \leq n \leq 13$) besonders interessant.

Für Europium(III) ist der Stand der Literatur bzgl. der Analyse und Interpretation optischer Spektren von BINNEMANS zusammengefasst worden^[37]. Im Falle von Samarium(III) steht ein solcher Review-Artikel nicht zu Verfügung. Bereits durchgeführte Ligandenfeldanalysen an Samarium(III) beschränken sich auf einzelne Verbindungen, die meist im Rahmen der Wybourne-Parametrisierung behandelt wurden^[38]. Das Angular Overlap Model bietet, im Unterschied zur physikalisch korrekten Wybourne-Parametrisierung, den Vorteil, dass die verwendeten Parameter chemisch interpretierbar und übertragbar sind. Neben der fehlenden Computersoftware, um das komplizierte f^5 -System routinemäßig und vollständig im Rahmen des AOM zu behandeln, stand bisher auch keine geeignete Reihe experimenteller Daten mit guter Qualität für eine entsprechende Auswertung zur Verfügung. Mit der Entwicklung des

Computerprogramms BonnMag, sowie den am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn vorhandenen synthetischen und analytischen Möglichkeiten, ist eine detaillierte Analyse der Ligandenfeldeffekte über eine große Reihe an Samarium(III)-oxoverbindungen möglich geworden.

Das Angular Overlap Model. Die Ligandenfeldanalyse wird im Rahmen dieser Arbeit auf Grundlage der Schwachfeldtheorie^[39] durchgeführt. Das Ligandenfeld wird dabei im Sinne der Molekülorbitaltheorie^[40] (MO-Theorie) betrachtet. Dies ermöglicht die Zerlegung des Ligandenfelds in die Beiträge der individuellen Liganden, wodurch speziell die Behandlung niedersymmetrischer Ligandenfelder (Chromophore) einfach möglich ist^[30,41]. Die Beiträge der einzelnen Liganden werden dabei in ihre σ - und π -Wechselwirkungen zerlegt. Diese wiederum bestehen aus einem Angular- und einem Radialteil^[42]. Die Größe des Beitrags des Radialteils ist von der Bindungslänge $d(M-L)$ in Form von Gl. 1 abhängig^[32].

$$e_m(d) = e_m \left(d(\text{Sm-O})_{\min} \right) \cdot \frac{d(\text{Sm-O})_{\min}^{-7,0}}{d(\text{Sm-O})^{-7,0}}, m: \sigma, \pi \quad (1)$$

Zusätzlich ist die Metall-Ligand-Wechselwirkung vom Angularanteil, also der Orientierung und Symmetrie (σ , π , δ) der beteiligten Orbitale, abhängig (s. Abbildung 3). Die verschiedenen Beiträge der Metall-Ligand-Wechselwirkungen verhalten sich additiv und bilden so den gesamten Einfluss des Ligandenfelds. Quantifiziert werden die einzelnen Ligandenbeiträge über die AOM Parameter e_σ und e_π .

BonnMag. Die Entwicklung von BonnMag^[43] hat es ermöglicht, vollständige Modellierungen der elektronischen Zustände von f^n -Systemen (Lanthanoiden und Actinoiden) im Rahmen des AOM durchzuführen, wie es bereits seit dem Erscheinen von CAMMAG^[44] für d -Systeme möglich ist. BonnMag basiert auf dem Computerprogramm SURGEV^[45], das in den 1970er Jahren von URLAND entwickelt wurde. Mit diesem konnten bereits die Systeme $f^1 - f^3$ und $f^{11} - f^{13}$ im Rahmen des AOM mit guten Übereinstimmungen zu den experimentellen Daten berechnet werden^[45]. Für die Rechnungen mit BonnMag ist lediglich ein handelsüblicher PC notwendig. Eine einzelne Rechnung nimmt je nach Komplexität der elektronischen Struktur nur einige

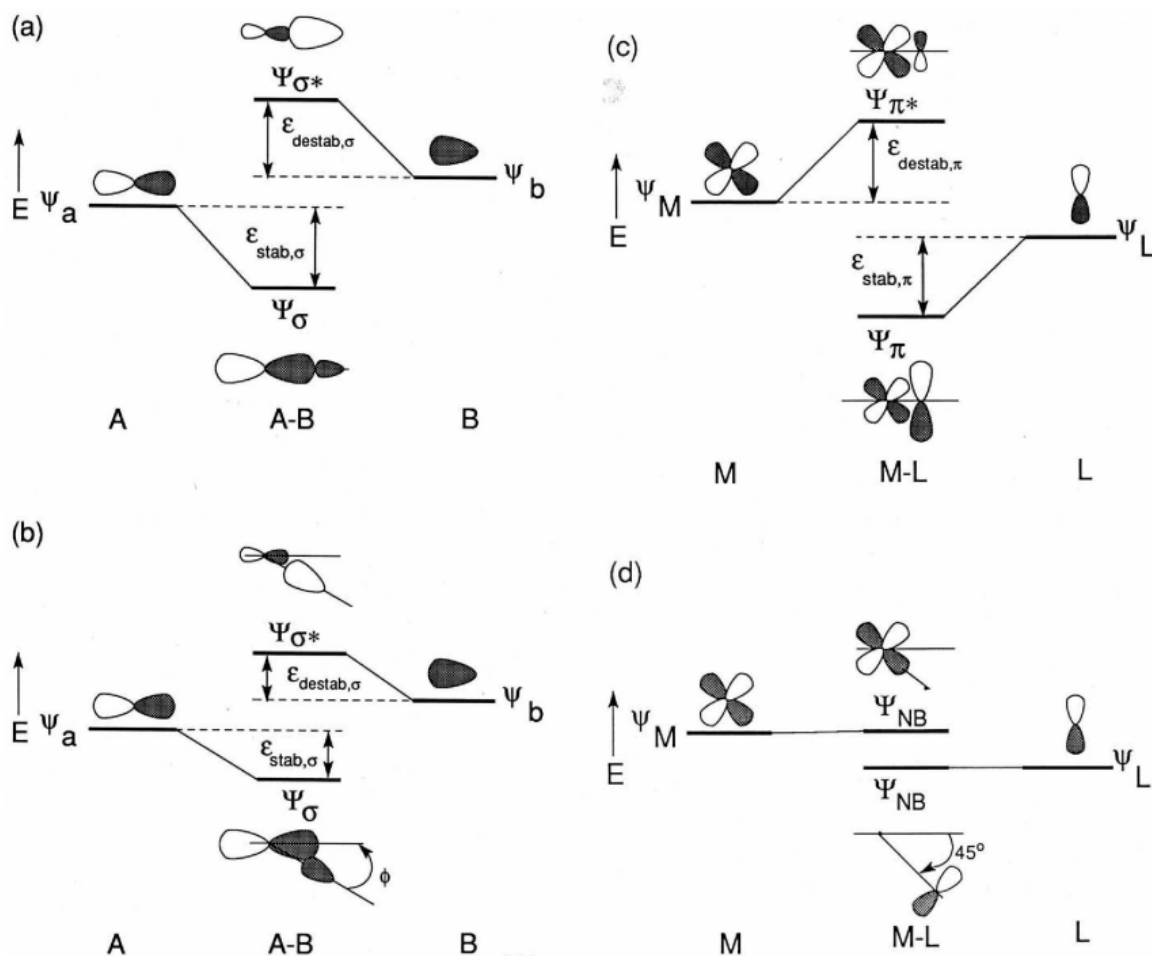


Abbildung 3. Molekülorbitaldarstellungen für die Wechselwirkung zweier Basisorbitale. (a) Ein p-Orbital von A wechselwirkt mit einem σ -Orbital von B, wodurch sich ein bindendes sowie ein antibindendes Molekülorbital bildet. Die Atomorbitale sind so ausgerichtet, dass sich die maximale Überlappung ergibt. (b) Wie in (a) mit dem Unterschied, dass das σ -Orbital gewinkelt zu der Achse des p-Orbitals steht. Der geringere Überlapp führt zu verringerter Stabilisierung und Destabilisierungsenergien. (c) Eine π -Wechselwirkung zwischen einem d_{xz} -Orbital von M und einem p-Ligandenorbital in der Orientierung, die eine maximale Überlappung generiert. (d) Wie in (c) mit dem Unterschied, dass die Orientierung zu einer Nettoüberlappung von null führt, sodass sich zwei nichtbindende Molekülorbitale bilden. (Übernommen aus ^[42])

Sekunden bis Minuten in Anspruch. Die Rechnung liefert neben den temperaturabhängigen magnetischen Momenten und allen Energien der f - f -Übergänge sowie deren Übergangswahrscheinlichkeit auch die Symmetrielabels aller Kristallfeldlevel. Für ungeradzahlige Systeme (Kramers Ionen)^[26] können außerdem g -Tensoren berechnet werden. Für die theoretischen Hintergründe des Programms und der im Hintergrund ablaufenden Rechnungen, sei an dieser Stelle auf die Originalliteratur verwiesen^[33,43,46].

Angular Overlap Modeling mit BonnMag. Die Energien des freien Ions werden im Rahmen des AOM über die Slater-Condon-Shortley (SCS) Parameter F_2 , F_4 und F_6 (interelektronische Abstoßung), sowie die Spin-Bahn Kopplungskonstante ζ modelliert. Der Einfluss des globalen Ligandenfeldes wird in die individuellen Beiträge der einzelnen Metall-Ligand-Wechselwirkungen ($M-L$) zerlegt. Diese werden mit den AOM-Parametern e_σ , sowie $e_{\pi,x}$ und $e_{\pi,y}$ beschrieben. In dieser Arbeit wurden stets isotrope π -Wechselwirkungen angenommen - im Folgenden werden diese daher auf den Parameter e_π reduziert. In Übereinstimmung mit der Literatur^[32] wurde das Verhältnis $e_\pi : e_\sigma = 1 : 3$ für die *best-fit*-Parametersätze aller analysierten Verbindungen konstant gehalten. Diese Einschränkungen führen dazu, dass der Einfluss des Ligandenfeldes lediglich über den Parameter $e_{\sigma, \max}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})$, der sich auf die kürzeste Bindung $d_{\min}(\text{Sm-O})$ im jeweiligen Chromophor bezieht, beschrieben wird. Für alle vorgenommenen Modellierungen wurde der Stevens Orbital Reduktionsfaktor^[47] $k = 1,0$ angenommen. Damit bleiben in diesem Model lediglich die drei variablen Parameter F_2 , ζ und e_σ zur Modellierung der experimentellen Daten übrig. Diese Parameter wurden für alle analysierten Verbindungen variiert, um einen *best fit* zu erzielen. Hierzu erfolgte der Abgleich der Ergebnisse der Modellierungen mit den experimentellen Ergebnissen visuell. Zusätzlich wurden mit Hilfe der Computersoftware Origin^[48] einzelne Werte, wie beispielsweise die Aufspaltung von angeregten Zuständen, aus hochaufgelösten Spektren ausgelesen, um die jeweiligen AOM-Parameter $e_\alpha(Ln-O)$ festzulegen.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass sich über diese einfache Art der Parametrisierung neben einer Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen auch andere $4f^n$ und $5f^n$ -Systeme sehr gut modellieren lassen^[28,33,43,49]. Aus diesem Grund wird davon abgesehen, weitere Parameter einzuführen.

Für die Modellierung im Rahmen des AOM ist die Kenntnis der geometrischen Struktur der Chromophore essenziell, da der angulare Teil der Überlappungsintegrale der f -Orbitale mit den Ligandenorbitalen von der räumlichen Anordnung letzterer um das zentrale Lanthanoid bzw. Actinoidion abhängt. Die Kombination von geometrischen Informationen mit den AOM Parametern führen in Rechnungen mit BonnMag zu den Energien der $4f-4f$ Übergänge. Diese ermöglichen die Berechnung temperaturabhängiger

magnetischer Momente sowie die Simulation der Absorptionsspektren in Form von Strichdiagrammen.

Zielsetzung. In dieser Arbeit soll im Rahmen des Angular Overlap Model eine Analyse der Ligandenfeldeffekte bei einer Reihe von Samarium(III)-oxoverbindungen vorgenommen werden. Hierfür müssen zunächst verschiedene Verbindungen synthetisiert und über chemischen Gasphasentransport kristallisiert werden. Anhand der Pulver und Kristalle werden die für die Ligandenfeldanalyse benötigten experimentellen Daten in Form von optischen Spektren sowie temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten gemessen. Durch die Modellierung dieser Daten mit dem Computerprogramm BonnMag wird für jede Verbindung ein spezifischer Satz an AOM-Parametern ermittelt. Kann neben der Reihe der Europium(III)-oxoverbindungen und weiteren einzelnen Vertretern der Lanthanoide bzw. Actinoide auch eine eindeutige und chemisch sinnvolle Parametrisierung für die angestrebte Reihe der Samarium(III)-oxoverbindungen erreicht werden, so wird die korrekte Funktionsweise des noch jungen Programms BonnMag nochmals bestätigt. Die AOM-Parameter sollen auf die Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Samarium(III)-oxoverbindungen sowie Oxoverbindungen der anderen Lanthanoiden (speziell Eu^{3+}) hin überprüft werden. Außerdem soll die Abhängigkeit der AOM-Parameter von strukturellen und chemischen Eigenschaften der Oxoverbindungen analysiert werden.

Die bereits untersuchte Reihe der Europium(III)-oxoverbindungen soll um weitere Vertreter ergänzt werden, um die bereits früher berichtete Korrelation des AOM-Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-})$ mit der optischen Basizität der Verbindungen zu überprüfen. Außerdem soll bestätigt werden, dass die experimentellen Daten der weiteren Verbindungen ebenfalls mit den SCS-Parametern und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien Eu^{3+} -Ions modelliert werden können. Der Vergleich der Reihen der Ligandenfeldanalysen bei Samarium(III)- und Europium(III)-oxoverbindungen wird genutzt, um ein detailliertes Verständnis für das Bindungsverhalten der Lanthanoide zu erreichen. Das langfristige Ziel ist nicht nur die Modellierung optischer und magnetischer Eigenschaften, sondern deren Vorhersage.

2 Analytische Methoden

Eine aussagekräftige Parametrisierung zur theoretischen Beschreibung von experimentellen Daten setzt stets eine hohe Qualität der zugrundeliegenden experimentellen Daten voraus. Daher soll an dieser Stelle zunächst auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der verwendeten experimentellen Daten eingegangen werden. Dazu werden zunächst jeweils zwei voneinander unabhängige Messungen mit identischen Geräteparametern verglichen. Hierfür wurden jeweils zwei Chargen von SmPO_4 in Form von Pulver, bzw. Einkristallen hergestellt. Durch diesen Vergleich kann ein Eindruck der statistischen Fehler der Messung und der Reproduzierbarkeit der Synthesen erhalten werden. Außerdem werden die erhobenen Daten mit bereits publizierten (magnetischen) Messungen der gleichen Verbindungen verglichen. Hierüber wird eine Aussage über die systematischen Fehler der Messungen möglich.

2.1 Pulverremissionsspektroskopie

Spektrometer. Die hier analysierten Pulverremissionsspektren wurden mit zwei modifizierten Einstrahlspektrometern CARY 14 und CARY 17 (OLIS Inc., USA) aufgenommen. Die Spektren werden aus drei unterschiedlichen Aufnahmen zusammengesetzt. Für jeden Bereich des Spektrums wird eine optimierte Messkonfiguration verwendet (Abbildung 5). Der allgemeine Aufbau eines Remissionsspektrometers ist in Abbildung 4 skizziert. Allen Gerätekonfigurationen sind der Strahlengang und die Ulbrichtkugel gemein. Das kontinuierliche Spektrum der jeweiligen Lampe wird über ein Prisma aufgefächert. Mit Hilfe eines Spalts kann im Anschluss ein beliebiger, kleiner Wellenlängenbereich (nahezu monochromatisches Licht) ausgewählt werden.

Der Lichtstrahl wird dann auf die Probe geschickt und von dieser diffus gestreut und teilweise absorbiert. Das gestreute Licht wird durch die Ulbrichtkugel gesammelt und trifft auf den Detektor. Die Ulbrichtkugel ist innen mit Bariumsulfat (BaSO_4) beschichtet, weshalb das Spektrum der Probe stets mit dem von Bariumsulfat überlagert ist. Dieses

Problem wird behoben, indem Bariumsulfat als Referenzprobe (I_{Ref}) gemessen und über die Kubelka-Munk-Funktion^[50] (Gl. 2) mit der Probenmessung (I) verrechnet wird.

$$\frac{K}{S} = \frac{\left(1 - \frac{I}{I_{Ref}}\right)^2}{2 \cdot \frac{I}{I_{Ref}}} \quad (2)$$

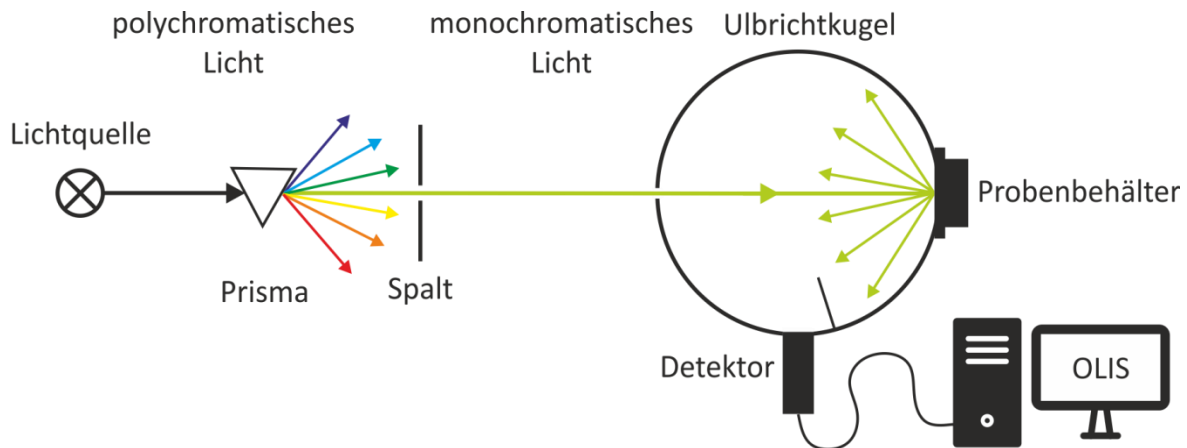


Abbildung 4. Schematischer Aufbau eines Einstrahlpulveremissionsspektrometers.

Gerätekonfiguration und Messparameter. Im Messbereich von 200 nm (50000 cm^{-1}) bis 600 nm (16667 cm^{-1}) wird eine Xenon UV Lampe (Typ L2274, Hamamatsu Photonics K. K.) in Kombination mit einem Photomultiplier als Detektor verwendet. In den Messbereichen von 300 nm ($\sim 33300 \text{ cm}^{-1}$) bis 900 nm ($\sim 11100 \text{ cm}^{-1}$) und 600 nm ($\sim 16700 \text{ cm}^{-1}$) bis 2600 nm ($\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$) hingegen, wird eine handelsübliche 24 V/300 W Halogenglühbirne (G-6.35, Omnilux) als Lichtquelle genutzt. Für den Bereich des sichtbaren Lichts wird als Detektor ebenfalls ein Photomultiplier eingesetzt, für den Bereich des nahen Infrarots ein PbS-Halbleiterdetektor (PbS-060-H, Electro-Optical Systems Inc.).

Die für Standardmessungen verwendeten Messparameter (Schrittweite und Bandweite) sind Abbildung 5 zu entnehmen. Die Bandweite wird stets so gewählt, dass sie geringfügig größer ist als die Schrittweite. So wird gewährleistet, dass der gesamte Messbereich lückenlos abgetastet wird. Dieses Vorgehen ist für Verbindungen der Lanthanoide aufgrund der geringen Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden besonders wichtig.

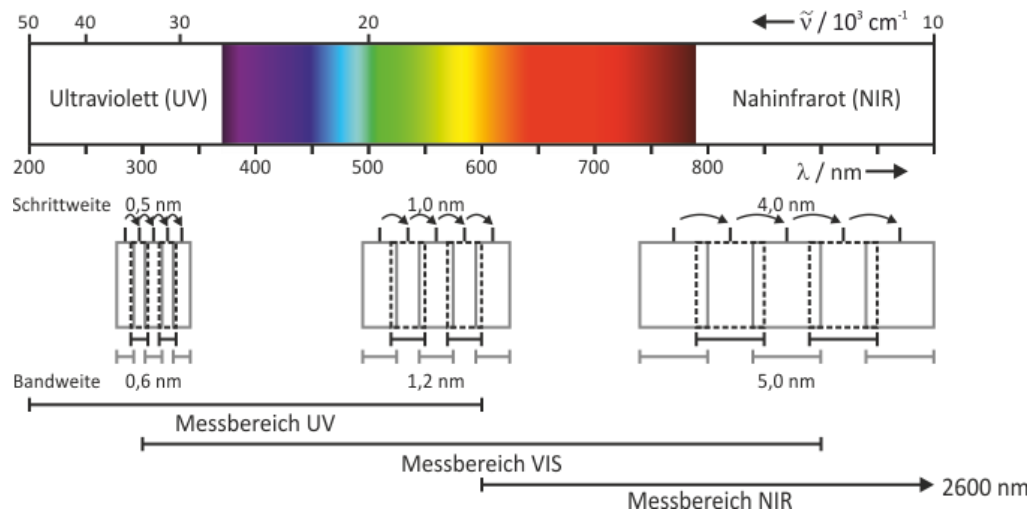


Abbildung 5. Schematische Darstellung der verwendeten Messparameter in den verschiedenen Messbereichen der Pulverremissionsspektrometrie.

Probenpräparation. Der Probenbehälter ist ein aus Teflon gefertigter Teller mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einem 2 mm hohen Rand (s. Abbildung 6). Nach Erkenntnissen von PAUL KUBELKA und FRANZ MUNK muss die Schichtdicke der Probe so groß sein, dass die maximale Lichtabsorption erreicht ist und eine Erhöhung der Schichtdicke keinen Einfluss mehr auf das resultierende Spektrum hat^[51]. In der Praxis ist dies gegeben, wenn der Probenteller flächendeckend mit Pulver bedeckt ist. Das Pulver wird manuell mit Hilfe eines Stempels auf dem Teller verdichtet. Dieser Prozess bietet mehrere Vorteile – zum einen entsteht dadurch eine glatte, lückenlose Oberfläche, zum anderen ist die Probe hierdurch einfacher handhabbar. Für die Probenpräparation werden etwa 500 mg Material benötigt. Dabei eignet sich nicht jedes Pulver gleich gut. Besonders feinkörnige Kristallite haften beim Pressen eher schlecht aneinander und bilden nur schlecht eine glatte Oberfläche. Bariumsulfat hingegen ist besonders gut zu präparieren. Damit gibt es drei Gründe eine Probe mit Bariumsulfat zu mischen. Die verbesserten Eigenschaften bzgl. der Präparation zum einen, sowie das Strecken von zu geringen Probenmengen zum anderen. Außerdem können zu dunkle Proben durch Mischen mit Bariumsulfat aufgehellt werden. Dies kann nötig sein, wenn starke Absorption zu sehr schwachen Signalen und damit zu einem schlechten Signal-Rausch Verhältnis (SNR, engl. *signal-to-noise ratio*) führt.

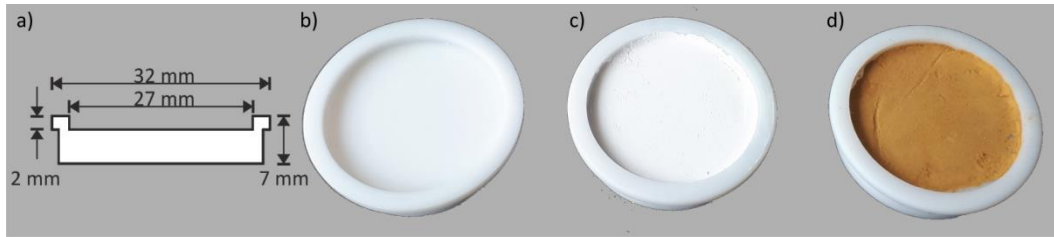


Abbildung 6. Skizzierter Querschnitt eines Proben Tellers (a), leerer Proben teller (b), Proben teller gefüllt mit Bariumsulfat (c), bzw. Samarium(III)-vanadat (d).

Reproduzierbarkeit. Der Vergleich von Pulverremissionsmessungen zweier unterschiedlicher Chargen von SmPO_4 (s.o.) ist in Abbildung 7a dargestellt.

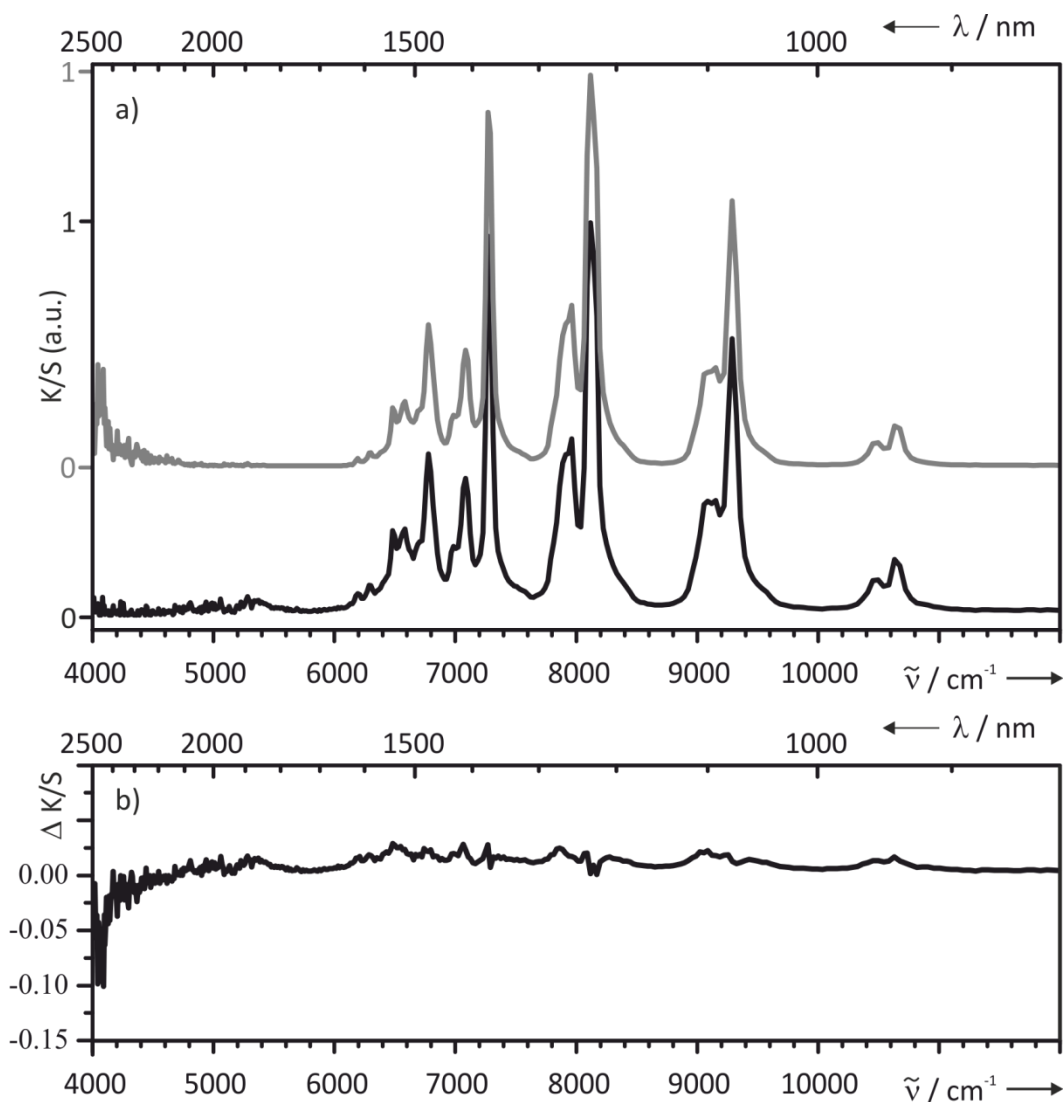


Abbildung 7. SmPO_4 . a) Vergleich zweier Pulverremissionsmessungen unterschiedlicher Chargen von SmPO_4 im NIR-Bereich. Messung 1: schwarz, Messung 2: grau, (b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2).

Die Messwerte wurden normiert, da die absolute Intensität der Absorptionsbanden bei Pulverremissionsmessungen beispielsweise von der Körnung und Kristallinität der Pulver abhängen. Unterhalb von 5500 cm^{-1} offenbaren sich deutliche Unterschiede im Rauschen der Messungen. Der Hauptgrund für diese Abweichungen liegt in der abnehmenden Empfindlichkeit des verwendeten Detektors bei niedrigeren Energien, wodurch das Dunkelrauschen zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Dieses kann auch durch die Körnung und Präparation der Probe beeinflusst werden. Bei Energien größer als 5500 cm^{-1} sind zwischen den Spektren weder signifikante Abweichungen in den Energien der Absorptionsbanden, noch in deren relativen Intensitäten festzustellen. Der Differenzplot der beiden Messungen (Abbildung 7b) veranschaulicht deren gute Übereinstimmung zusätzlich.

2.2 Einkristall-UV/vis/NIR-Spektroskopie

Spektrometer. Hochaufgelöste Absorptionsspektren am Einkristall wurden mit einem Einstrahlspektrometer der Bauart CARY 17 aufgenommen. Das verwendete Gerät wurde an der Research School of Chemistry (Canberra, Australien) modifiziert^[52]. Übersichtsspektren werden in zwei Messbereiche aufgeteilt. Für die hier analysierten hochaufgelösten Spektren wird nur der Messaufbau für den NIR Bereich benötigt. Der prinzipielle Aufbau ist dem des oben beschriebenen Pulverremissionsspektrometers (vgl. Abbildung 4 und Abbildung 8) sehr ähnlich, jedoch ist zusätzlich ein Polarisationsfilter in den Strahlengang eingebracht. Dieser ermöglicht die Messung zweier Spektren mit senkrecht zueinander polarisiertem Licht. Hierdurch wird die richtungsabhängige Analyse des Absorptionsverhaltens ermöglicht. Der markanteste Unterschied zum Pulverremissionsspektrometer ist die Interaktion des Lichtstrahls mit der Probe. In diesem Fall wird die Probe (in Form eines Einkristalls) durchstrahlt. Das nicht absorbierte Licht trifft anschließend auf den Detektor und erzeugt dort ein Signal mit der Intensität I_p . Als Referenz dient eine Messung mit einer Lochblende, über die die Referenzintensität I_0 erhalten wird. Das Lambert Beer'sche Gesetz (Gl. 3) liefert anschließend die Extinktion E .

$$E = -\lg\left(\frac{I_p}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 3})$$

e : Extinktionskoeffizient

c : Konzentration (des Chromophors)

d : Schichtdicke des Kristalls

Mit bekannter Dicke des Kristalls und Chromophorenkonzentration ließe sich demnach der Extinktionskoeffizient ermitteln. Über Pulverremissionsmessungen ist dieser nicht zugänglich. Die Konzentration des Chromophoren ergibt sich dabei direkt aus der Kristallstruktur (s. Gl. 4).

$$c = \frac{Z}{N_A \cdot V} \quad (\text{Gl.4})$$

Z : Anzahl Chromophore je Elementarzelle

N_A : Avogadrozahl

V : Volumen der Elementarzelle

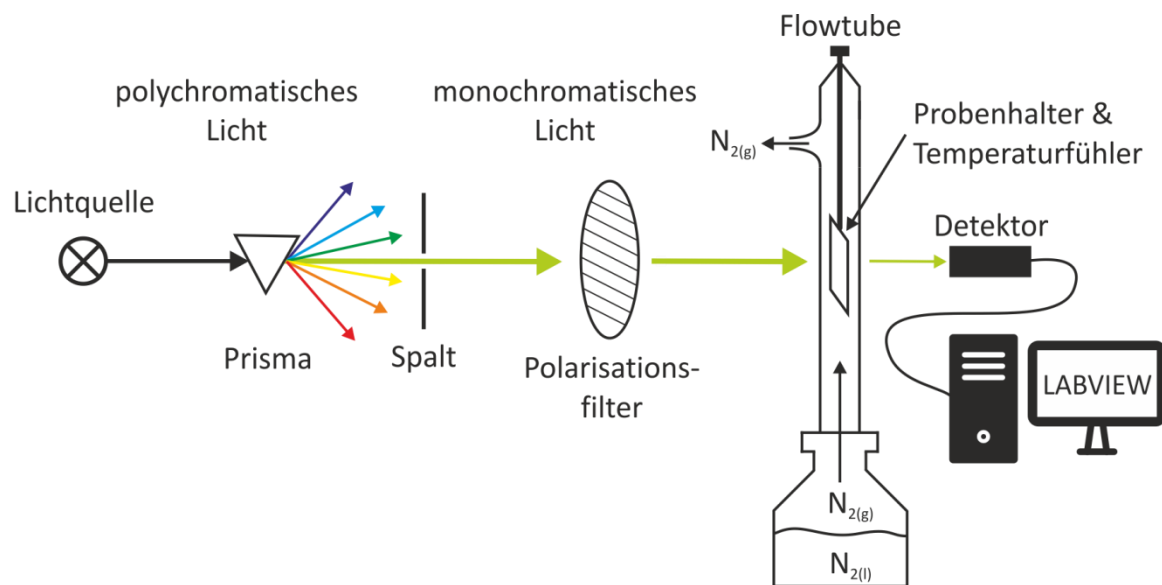


Abbildung 8. Schematischer Aufbau eines Einstrahl-Einkristallspektrometers.

Gerätekonfiguration und Messparameter. Im gesamten Messbereich (280 nm – 1700 nm) dient eine mit etwa 20 V und 6,2 A betriebene kommerzielle Halogenlampe (Osram HLX64640, 150 W, 24 V) als Lichtquelle. Im Bereich von 600 nm ($\sim 16700 \text{ cm}^{-1}$) bis 1700 nm ($\sim 5900 \text{ cm}^{-1}$) kommt ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germanium-Halbleiterdetektor zum Einsatz. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff dient der Reduktion des Dunkelstroms und damit der Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Im

Intervall von 280 nm ($\sim 35700 \text{ cm}^{-1}$) bis 900 nm ($\sim 11100 \text{ cm}^{-1}$) wird ein Photomultiplier eingesetzt. Die verwendeten Schrittweiten betragen für Standardübersichtsmessungen 2 nm, bzw. 1 nm, die Spaltbreite beträgt standardmäßig 0,08 mm. Das Gerät besitzt ein maximales Auflösungsvermögen von 0,1 nm. Für die hochaufgelösten Spektren in dieser Arbeit wurde eine Schrittweite von 0,5 nm und eine Spaltbreite von 0,04 mm gewählt. Daraus resultiert im Wellenlängenintervall von 1130 nm (8850 cm^{-1}) bis 1330 nm (7500 cm^{-1}) eine Auflösung von etwa $3,5 \text{ cm}^{-1}$.

Der Zusammenhang zwischen Spaltbreite und Bandweite des Lichtstrahls ist lediglich für eine Wellenlänge von 500 nm untersucht. Bei dieser beträgt die Bandweite 3,5 nm/mm (0,28 nm bei einer Schlitzweite von 0,08 mm). Der Vergleich der Messungen am Einkristallspektrometer (sowohl Übersichtsmessung, als auch hochaufgelöste Messung) mit dem hochaufgelösten Pulverremissionsspektrum (Schrittweite 1 nm, Bandweite 1,2 nm) von SmAsO_4 (s. Abbildung 9) zeigt, dass dennoch kein Missverhältnis zwischen Schrittweite und Spaltbreite besteht, da ansonsten unterschiedliche Formen der Absorptionsbanden zu erwarten wären.

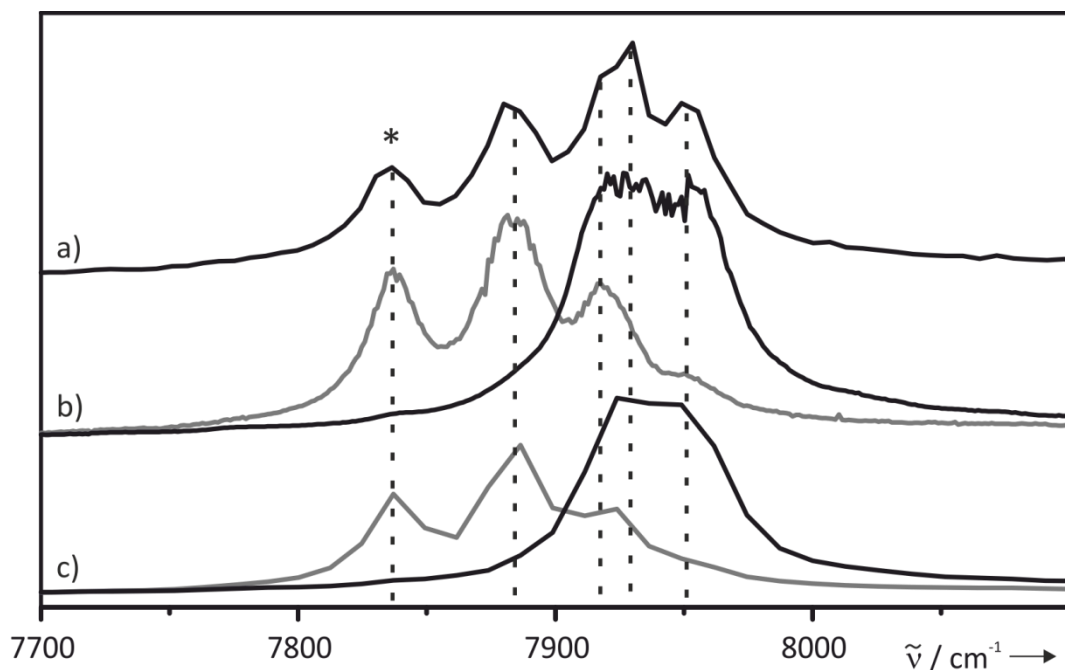


Abbildung 9. SmAsO_4 . Vergleich eines hochaufgelösten Pulverremissionsspektrums (Energien um $19 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ nm}$ zu niedrigeren Werten korrigiert) (a: 1 nm Schrittweite, 1,2 nm Bandweite), mit Einkristallabsorptionsspektren mit unterschiedlichen Auflösungen (b: 0,2 nm Schrittweite, 0,04 mm Spaltweite; c: 2 nm Schrittweite, 0,08 mm Spaltweite) und zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (schwarz: parallel zur c -Achse, grau: parallel zur a -Achse). Hot bands sind markiert (*).

Flowtube. Zusätzlich zu den Standardmessungen bei Raumtemperatur sind mit Hilfe einer Flowtube auch Messungen bei niedrigeren Temperaturen möglich. Dazu wird der Probenhalter in eine doppelwandige Röhre aus Quarzglas eingebracht. Diese wiederum sitzt auf einem Vorratsbehälter, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist (s. Abbildung 8). Über einen Heizwiderstand kann der flüssige Stickstoff gezielt verdampft werden. Hierdurch steigt dieser die Röhre hoch, umströmt die Probe und kühlt diese auf bis zu 100 K ab. Auf Höhe der Probe ist ein Temperaturfühler angebracht. Über eine Computersoftware kann der Heizwiderstand angesteuert und somit die Temperatur der Probe reguliert werden.

Probenpräparation. Als Probenträger dient ein gelochtes Messingblech, das mit Alufolie bezogen wird (s. Abbildung 10). In die Alufolie wird (beispielsweise mit einer Nadel) ein möglichst rundes Loch gekratzt. Achtung: Das Durchstechen der Alufolie resultiert in der Regel in zu großen und ungleichmäßig geformten Löchern. Das Loch sollte maximal so groß sein, dass es vollständig vom Probenkristall abgedeckt wird. Der ausgewählte Kristall sollte möglichst zwei zueinander parallele, klare Kristallflächen aufweisen, die so justiert werden, dass der Lichtstrahl senkrecht auf diese Flächen trifft, um Reflektionseffekte zu verhindern. Die Flächen sollten idealerweise eine Größe von $(0,1 \text{ mm})^2$ bis $(1,0 \text{ mm})^2$ aufweisen. Bei kleineren Kristallen wird es zunehmend schwierig den Kristall und die Alufolie zu manipulieren. Bei größeren Kristallen sollte auf die Vergrößerung des Lochs in der Alufolie verzichtet werden, um zu verhindern, dass am Detektor eine Sättigung auftritt. Der Kristall kann mit Hilfe einer kleinen Menge

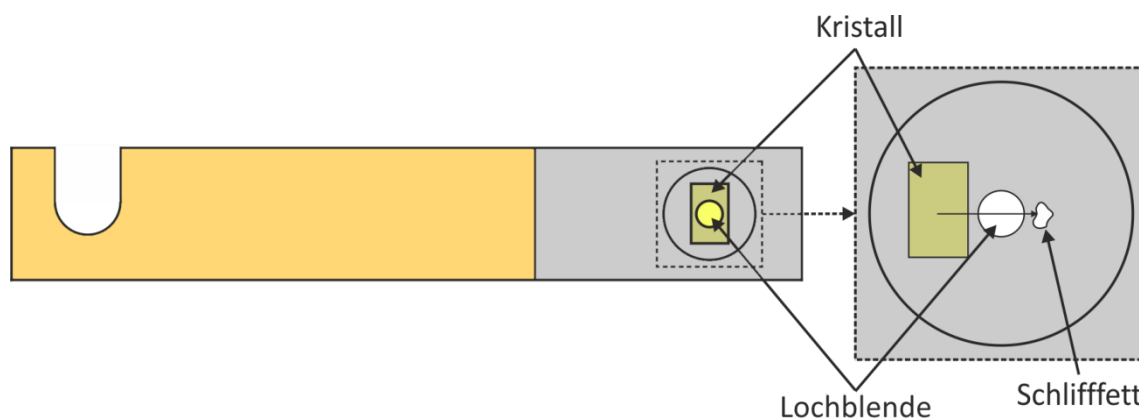


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Präparation eines Einkristalls zur Messung eines UV/vis/NIR-Absorptionsspektrums. Links ist ein fertig präparierter Probenträger skizziert, rechts die Vorgehensweise zur Fixierung eines Kristalls auf einem Probenträger.

Schliff fett auf dem Probenträger fixiert werden. Dazu kann beispielweise wie in Abbildung 10 (rechts) gezeigt, vorgegangen werden. Der Kristall wird neben das Loch auf den Probenträger gelegt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Lochs wird eine kleine Menge Schliff fett aufgebracht. Anschließend kann der Kristall in das Schliff fett geschoben und somit fixiert werden. Diese Vorgehensweise verhindert, dass Schliff fett in den Strahlengang gelangt und die Messung verfälscht.

Polarisationseffekte. Die maximale Information enthalten die Absorptionsspektren, wenn die Kristallachsen parallel (bzw. senkrecht) zu den Kanten des Probenträgers und damit parallel (bzw. senkrecht) zur Polarisation des einfallenden Lichtstrahls ausgerichtet sind, da auf diese Weise die maximal möglichen Polarisationseffekte auftreten. Wie in Abbildung 9 zu beobachten, können Absorptionsbanden in einzelnen Polarisationsrichtungen ausgelöscht sein. Erst die Überlagerung der bis zu drei möglichen Polarisationsrichtungen im Einkristall enthält zwangsläufig alle im Pulverremissionsspektrum (zufällige Ausrichtung der Kristallite) zu beobachtenden Absorptionsbanden.

Reproduzierbarkeit. Der Vergleich der zwei Absorptionmessungen an Einkristallen von SmPO_4 im NIR-Bereich zeigt sehr deutlich, dass die optische Qualität der verwendeten Kristalle maßgebend für die Qualität des erhaltenen Spektrums ist. Die verwendeten Kristalle stammen aus zwei unterschiedlichen Transportexperimenten, für die die gleichen Rahmenbedingungen (s. 3.4) gewählt wurden. Die optische Qualität der Kristalle ist unter einem Mikroskop anhand verschiedener Merkmale zu beurteilen (s. 2.2). Der Kristall, der das in Abbildung 11 unten dargestellte Spektrum lieferte, war sowohl kleiner ($\sim 0,1$ mm vs. $\sim 0,2$ mm Kantenlänge), als auch weniger klar als der Vergleichskristall. Hierdurch sind die deutlich unterschiedlichen Signal-Rausch-Verhältnisse der beiden Spektren zu erklären. Die Orientierung der Kristalle wurde für beide Kristalle wie in 2.2 beschrieben gewählt. Dadurch ist nicht gewährleistet, dass die kristallografischen Achsen beider Kristalle bzgl. der Polarisationsrichtungen des eingestrahlten Lichts gleich ausgerichtet sind, wodurch Abweichungen in den Formen der Absorptionsbanden auftreten können (s. Abbildung 11 b). Bei beiden Messungen konnten allerdings keine Polarisationseffekte beobachtet werden, weshalb hier nur jeweils eine Polarisationsrichtung gezeigt ist. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit der

relativen Intensitäten normiert. Die absoluten Intensitäten werden auch bei den hier vorgestellten Ligandenfeldanalysen nicht einbezogen.

Bei dem Vergleich der beiden Einkristallspektren ist positiv hervorzuheben, dass die Energien, bei denen die Absorptionsbanden auftreten, praktisch identisch sind (s. gestrichelte Linien in Abbildung 11). Die Aufspaltung der elektronischen Zustände im Ligandenfeld kann demnach über hochaufgelöste Einkristallabsorptionsspektren zuverlässig ermittelt und anschließend im Rahmen des AOM analysiert werden.

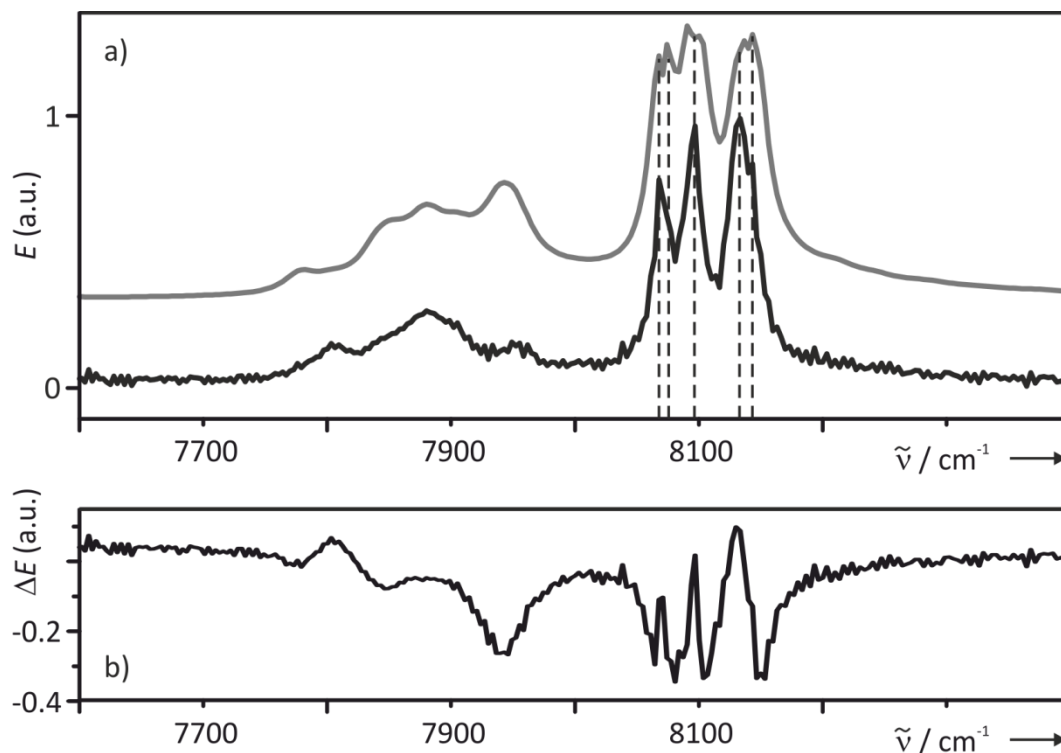


Abbildung 11. SmPO_4 . a) Vergleich zweier (normierter) Einkristall-Absorptionsspektren unterschiedlicher Kristalle von SmPO_4 im NIR-Bereich. Messung 1: schwarz, Messung 2: grau (um 0,33 zu höheren Werten verschoben), b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2).

2.3 Magnetische Messungen

Vibrating Sample Magnetometer. Die magnetischen Eigenschaften einer Substanz können über magnetische Messungen bestimmt werden. Die Messungen wurden mit einem *Vibrating Sample Magnetometer*^[53] (PPMS VSM, Quantum Design) (s. Abbildung 12) durchgeführt. Zur Messung wird eine pulverförmige Probe oder ein Einkristall in ein homogenes Magnetfeld eingebracht und mit einer Frequenz von 40 Hz sinusförmig

senkrecht zum äußeren Magnetfeld bewegt. Das von der Probe erzeugte Magnetfeld induziert durch seine Bewegung in einer Spule („Pick-up-Spule“) einen Wechselstrom, der proportional zur äußeren Feldstärke ist. Das Signal wird durch die Messsoftware als Magnetisierung M_{exp} ausgegeben. Diese muss um den Beitrag der Messkapsel M_K korrigiert werden. Um einen vom äußeren Feld mit der Feldstärke H unabhängigen Messwert zu erhalten, wird der Quotient des korrigierten Messwerts und der angelegten Feldstärke gebildet, wodurch die Volumenssuszeptibilität χ_V (Gl. 5) erhalten wird. Die Grammsuszeptibilität χ_g (Gl. 6) ist um die tatsächliche Probenmenge bereinigt.

$$\chi_V = \frac{M_{\text{exp}} - M_K}{H}, \text{ mit } [\chi_V] = \text{cm}^3 \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\chi_g = \frac{\chi_V}{m}, \text{ mit } [\chi_g] = \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (\text{Gl. 6})$$

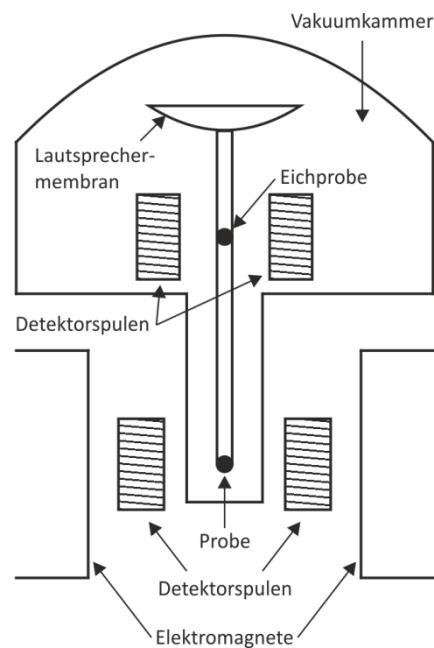


Abbildung 12. Schematische Darstellung eines VSM (nach ^[53]).

Die Molsuszeptibilität χ_{mol} (Gl. 7) ergibt sich anschließend durch Multiplikation, mit der auf ein Äquivalent der magnetischen Spezies bezogenen Molmasse M_p .

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_g \cdot M_p, \text{ mit } [\chi_{\text{mol}}] = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Da nur ungepaarte Elektronen einen Beitrag zur paramagnetischen Suszeptibilität $\chi_{\text{para, mol}}$ leisten, jedoch alle Elektronen zur Gesamtsuszeptibilität $\chi_{\text{exp, mol}}$ beitragen, ist eine Korrektur um den diamagnetischen Anteil $\chi_{\text{dia, mol}}$ notwendig (Gl. 8).

$$\chi_{\text{para, mol}} = \chi_{\text{exp, mol}} - \chi_{\text{dia, mol}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Werte der diamagnetischen Korrektur wurden empirisch ermittelt und in der Literatur^[54] festgehalten. Diese Werte sind unabhängig von der Feldstärke des äußeren Magnetfeldes und weitgehend temperaturunabhängig. Daher können diese als konstant angenommen werden^[19].

Unter der Annahme des Curie-, bzw. Curie-Weiss-Gesetzes lässt sich aus der paramagnetischen Molsuszeptibilität (Gl. 9) das effektive magnetische Moment μ_{eff} (Gl. 10) berechnen.

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B T} \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 k_B}{N_A \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} T} = 2,828 \frac{\text{mol}^{1/2}}{\text{K}^{1/2} \text{cm}^{3/2}} \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} T} \quad (\text{Gl. 10})$$

N_A	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
μ_B	Bohr'sches Magneton	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ ($9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg G}^{-1} \equiv \text{cm}^{5/2} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1}$)
k_B	Boltzmannkonstante	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ($1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \equiv \text{cm}^2 \text{ g s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
T	absolute Temperatur	

$$1 \text{ erg} \equiv 1 \frac{\text{cm}^2 \text{ g}}{\text{s}^2} \quad (\text{Gl. 11})$$

$$1 \text{ Gs} \equiv 1 \sqrt{\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}} \equiv 1 \sqrt{\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2}} \quad (\text{Gl. 12})$$

In der Magnetochemie ist es bis heute üblich das Gauß'sche Einheitensystem zu verwenden, weil die resultierenden Zahlenwerte meist „handlicher“ sind.

Reproduzierbarkeit. Abbildung 13a zeigt den Vergleich zweier magnetischer Messungen an Pulvern von SmPO_4 , die unter den gleichen Synthesebedingungen in zwei unterschiedlichen Chargen hergestellt wurden. Der besseren Vergleichbarkeit halber sind von einer der Messungen nicht alle Messpunkte aufgetragen. Im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K sind in der Auftragung des effektiven

magnetischen Moments gegen die Temperatur keine Abweichungen der beiden Messungen erkennbar. Der Differenzplot beider Messungen (Abbildung 13b) zeigt Abweichungen von $-0,0008 \leq \Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_B \leq 0,0051$. Diese liegen damit im Promillebereich der experimentellen Werte. Im folgenden Kapitel wird unter anderem auf die Genauigkeit der Fitprozedur eingegangen, die im Prozentbereich liegt. Die Abweichungen in den magnetischen Messungen besitzen dementsprechend keinen signifikanten Einfluss auf die Genauigkeit der Anpassungen im Rahmen des AOM.

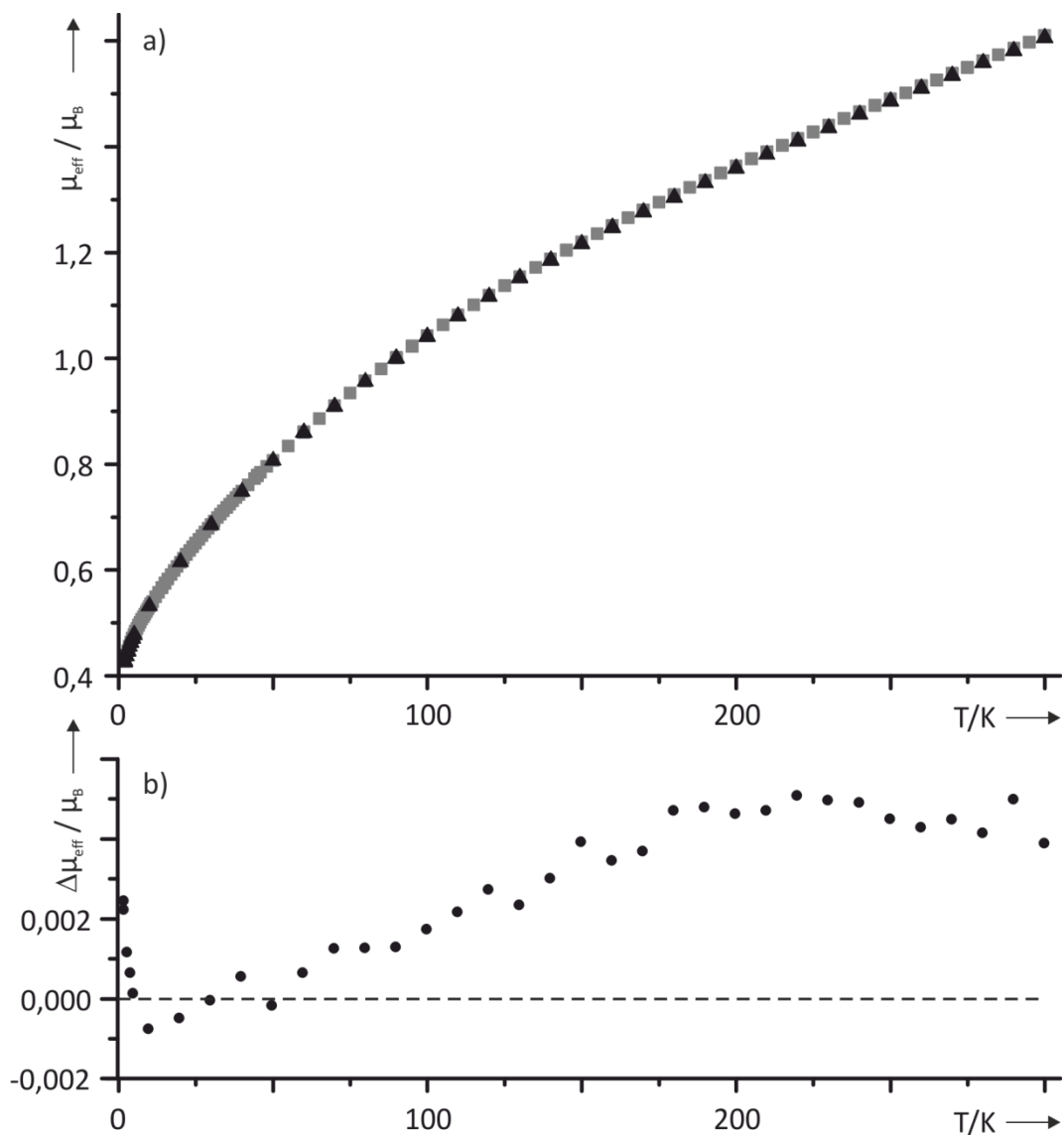


Abbildung 13. SmPO₄. (a) Vergleich zweier magnetischer Messungen unterschiedlicher Chargen von SmPO₄. Messung 1: graue Quadrate, Messung 2: schwarze Dreiecke, (b) Differenzplot (Messung 1 - Messung 2): schwarze Kreise.

Die in der Literatur vorhandenen magnetischen Messdaten liegen in verschiedenen Darstellungsformen vor (χ vs. T , χ^{-1} vs. T , μ vs. T), daher wurden diese manuell ausgelesen und in eine einheitliche Form (μ vs. T) gebracht (s. Abbildung 14 bis Abbildung 16). Die temperaturabhängigen magnetischen Messungen von Sm_2O_3 C-Typ^[54] und SmAsO_4 ^[55] werden durch die in dieser Arbeit erhaltenen Messdaten bestätigt. Der Vergleich der Messungen (s. Abbildung 14) zeigt lediglich minimale Abweichungen, die im Rahmen der Messgenauigkeit liegen und keinen Einfluss auf die Modellierung im Rahmen des AOM haben.

Für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ wird eine ähnlich gute Übereinstimmung der Messdaten gefunden (s. Abbildung 15a). Oberhalb von einer Temperatur von $T = 150$ K ist ein nahezu identischer Kurvenverlauf zu beobachten. Bei niedrigeren Temperaturen ist eine gewisse Diskrepanz erkennbar. In der Auftragung von χ_{mol} gegen T (s. Abbildung 15 b) wird eine Anomalie im Kurvenverlauf der Messung aus der Literatur^[56] bei $T < 150$ K sichtbar. Der erwartete Kurvenverlauf im Falle einer paramagnetischen Substanz ist monoton fallend. Die Daten aus der Literatur zeigen jedoch bei $T \sim 75$ K einen Wendepunkt. Für Samariumtitanat liegen keine Hinweise auf eine magnetische Kopplung vor, die diesen Kurvenverlauf erklären würden. Die Abweichungen zwischen den im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Daten und denen aus der Literatur lassen demnach ebenfalls keine Zweifel an der Korrektheit der hier erhobenen Daten aufkommen.

Im Falle von SmVO_4 liegt die Messkurve aus der Literatur^[57] bei signifikant höheren Werten für das effektive magnetische Moment, als es bei der hier durchgeführten Messung der Fall ist, wobei die Krümmung der Kurven ähnlich sind (s. Abbildung 16 a). Bei 300 K weist die Messung aus der Literatur einen Wert von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,73$ auf. Der Erwartungswert für Samarium(III)-Verbindungen^[58] liegt bei etwa $1,60 \mu_{\text{B}}$, welcher durch die hier analysierte Reihe an Samarium(III)-oxoverbindungen mit Werten von $1,57 \leq \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} \leq 1,64$ bestätigt wird. Der in der Literatur gefundene Wert für SmVO_4 von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,73$ liegt damit deutlich außerhalb des Bereichs der zu erwartenden Werte. Diese Messung wird damit für die Analyse der Ligandenfeldeffekte im Rahmen des AOM nicht weiter berücksichtigt.

Die Abweichungen des Literaturwertes^[59] von μ_{eff} für $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ bei 300 K vom Erwartungswert ist mit $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 6,47$ extrem groß (s. Abbildung 16 b). Es liegt nahe, dass bei der Verarbeitung der Messdaten in der Originalliteratur ein Fehler aufgetreten ist,

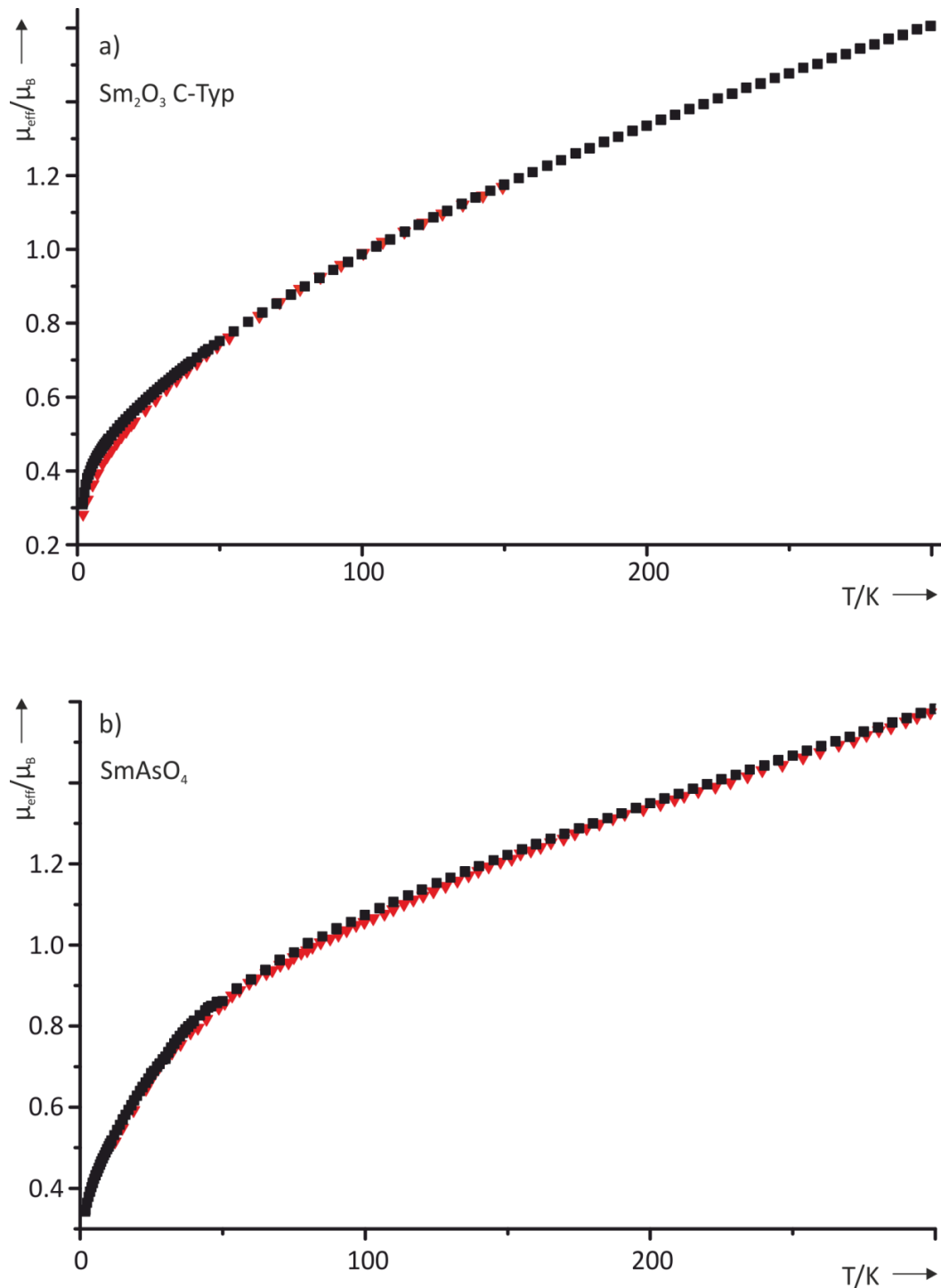


Abbildung 14. Vergleich der magnetischen Messdaten von Sm_2O_3 C-Typ^[54] (a) und SmAsO_4 ^[55] (b) aus der Literatur (rote Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate).

der hier nachträglich nicht zu identifizieren und zu beheben war. Dementsprechend werden auch diese Daten im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

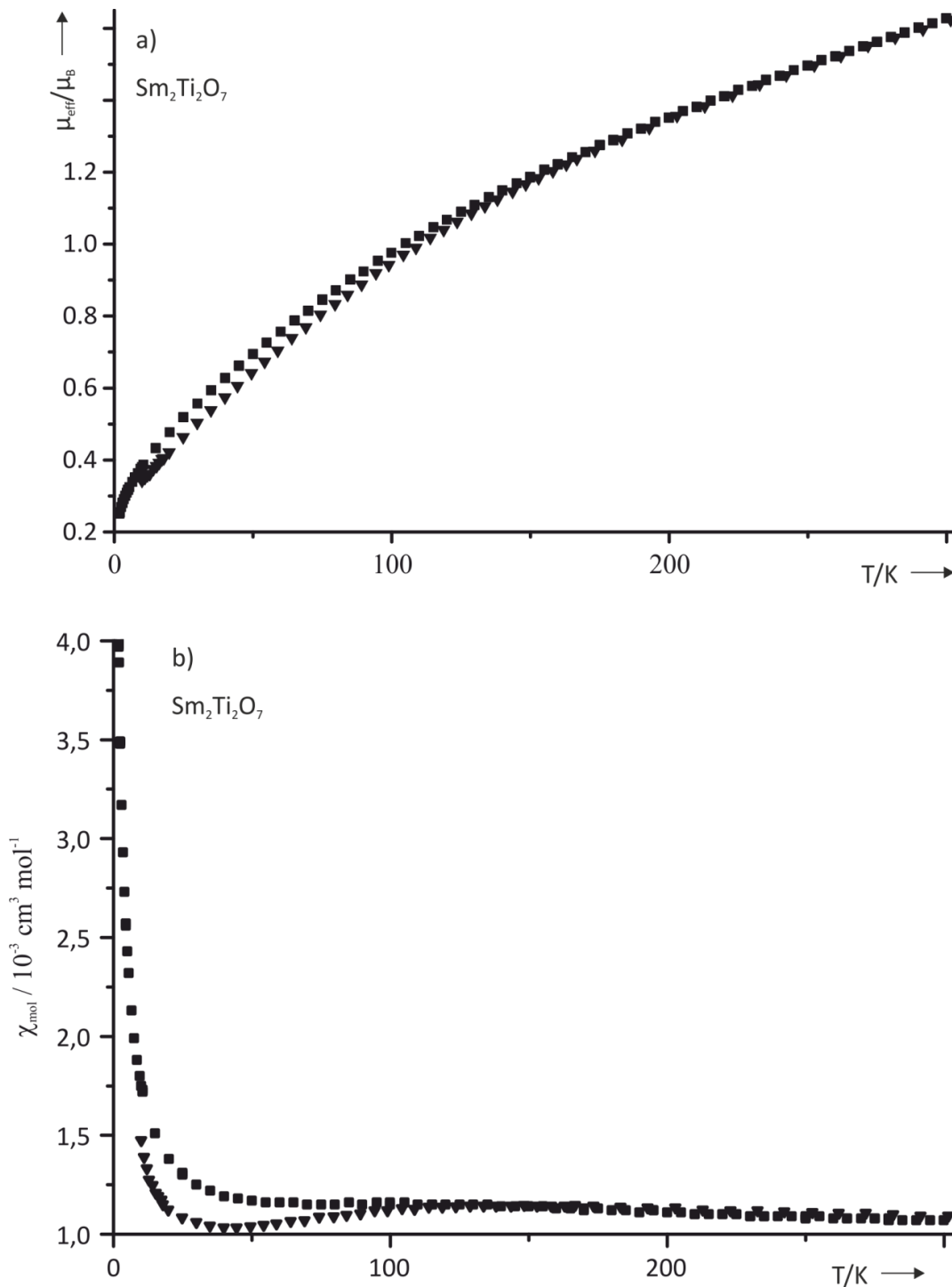


Abbildung 15. Vergleich der magnetischen Messdaten von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ aus der Literatur^[56] (schwarze Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate). a) μ_{eff} vs. T , b) χ_{mol} vs. T .

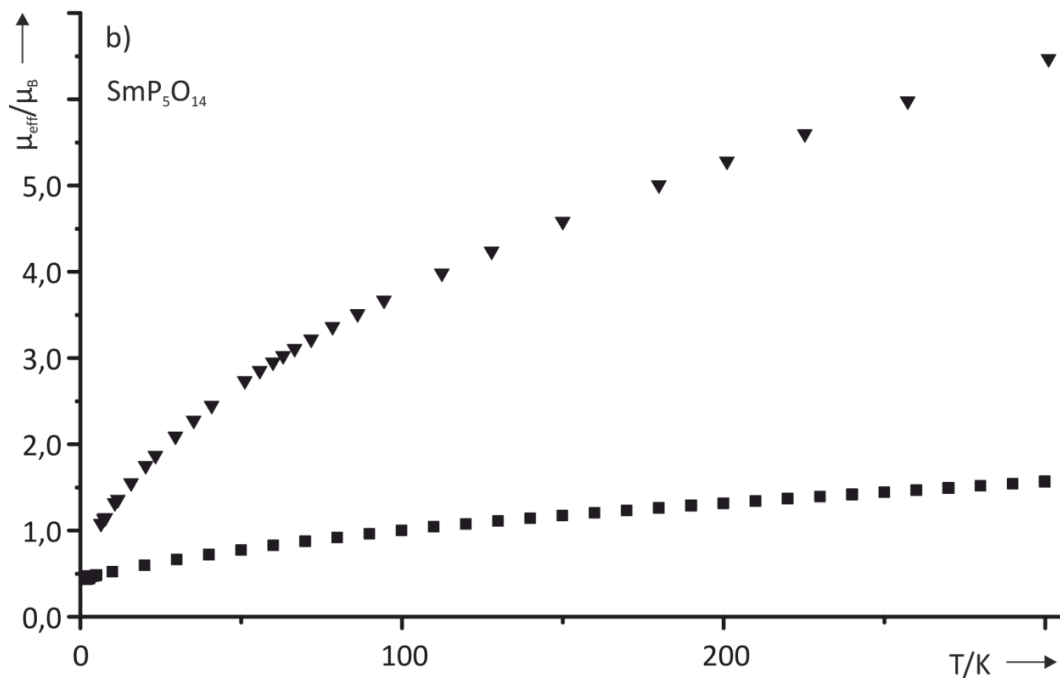
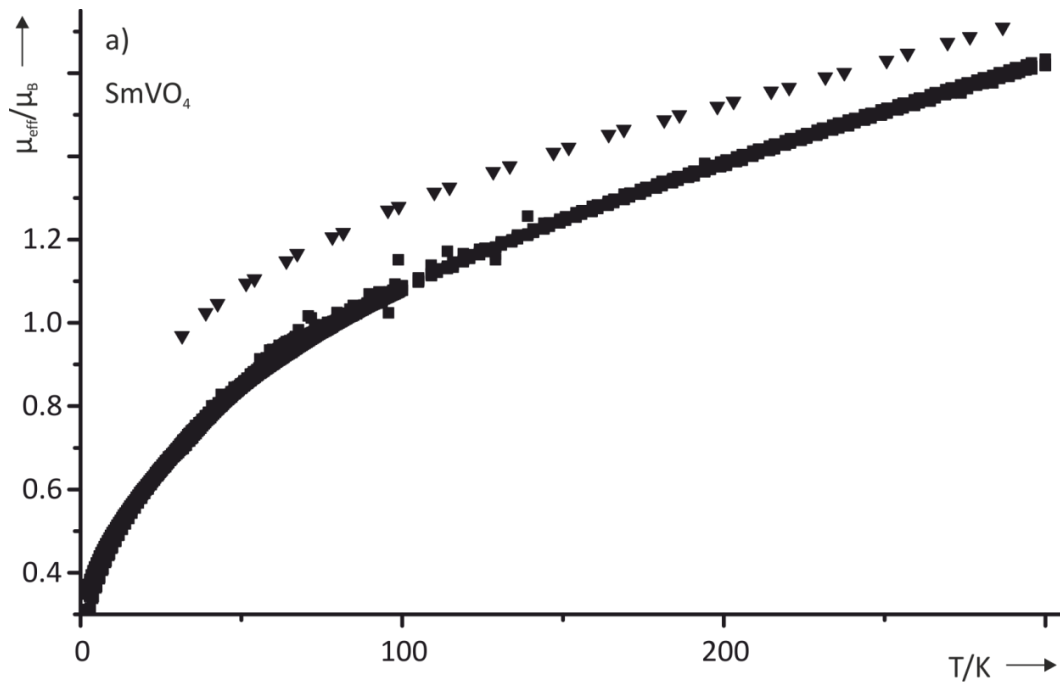


Abbildung 16. Vergleich der magnetischen Messdaten von SmVO_4 ^[57] und $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ ^[59] aus der Literatur (schwarze Dreiecke) mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen (schwarze Quadrate).

2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie bietet eine nichtinvasive Methode der Phasenbestimmung kristalliner Substanzen. Die Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Feststoffen wurde erstmals 1912 von VON LAUE gezeigt und bereits kurze Zeit später von BRAGG genutzt, um die erste Kristallstruktur zu lösen^[60]. Hierzu erarbeitete er den geometrischen Zusammenhang der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen in der Kristallstruktur, der zu dem Phänomen der Interferenz führt. Mathematisch wird dieser Zusammenhang über die Bragg'sche Gleichung (Gl. 13) beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta) \quad (\text{Gl. 13})$$

n : Beugungsordnung des Röntgenstrahls; natürliche Zahl

λ : Wellenlänge (Cu-K α_1 , $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

d : Netzebenenabstand

ϑ : Beugungswinkel

Hieraus ergibt sich, dass die Position der auftretenden Reflexe vom zugrundeliegenden Kristallsystem und den Gitterparametern abhängen. Die Atomsorte, sowie die Lage der Atome in einer Kristallstruktur bestimmen die Reflexintensität.

Für die Aufnahmen in der vorliegenden Arbeit wurde Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) und ein Diffraktometer mit Guinier-Geometrie (Typ G670 HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Rimsting, Deutschland) (s. Abbildung 17) verwendet. Diese Methode bietet eine besonders hohe Auflösung, sodass beispielsweise die beiden Reflexe von Tiefquarz bei den Beugungswinkeln $136,4^\circ$ und $136,8^\circ$ in 4ϑ gut aufgelöst werden können.

Zur Darstellung der simulierten Beugungsdiagramme wurden die Programme LAZY-PULVERIX^[61] und GINA^[62] verwendet. Die dazu benötigten Daten wurden der *Inorganic Crystal Structure Database*^[63] (ICSD) entnommen. Durch den Abgleich mit experimentellen Pulverdiffraktogrammen ist hierdurch eine Phasenidentifikation möglich.

Außerdem ist eine Bestimmung der Zellparameter einer Verbindung aus einem Pulverdiffraktogramm möglich. Hierzu werden zunächst die Reflexpositionen der untersuchten Proben über einen internen α -SiO₂-Standard korrigiert. Die Computersoftware SOS1 führt diese Korrektur anhand des Abgleichs mit den bekannten Reflexpositionen des Standards aus. Im Anschluss berechnet das Programm SOS2 die Gitterkonstanten der Probensubstanz über die eingegebene Indizierung der beobachteten Reflexe (s. Tabelle S 1 und Tabelle S 2).

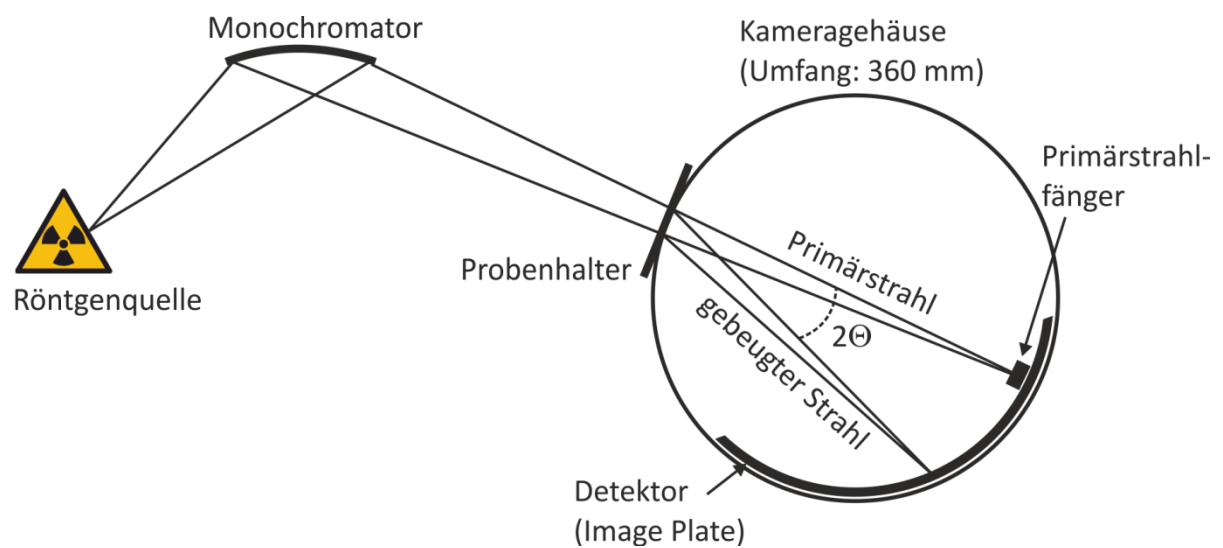


Abbildung 17. Schematische Darstellung des Strahlengangs einer Röntgenkamera mit Guiniergeometrie.

3 Probensynthese und Kristallisation

Pulversynthesen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Pulver wurden über verschiedene Synthesewege erhalten. Die Mehrzahl der Substanzen ist über klassische Festkörperreaktionen zweier Pulver darstellbar (s. unten). Für die Synthese der beiden Polymorphe von Samarium(III)-oxid sowie des Samarium(III)-orthoarsenats wurden andere Syntheserouten gewählt. Ein Pulver von Samarium(III)-ultraphosphaat ($\text{SmP}_5\text{O}_{14}$) wird durch sorgfältiges verreiben von Einkristallen erhalten. Die Kristallzucht ist Abschnitt 3.5 zu entnehmen.

Die Oxide der Lanthanoiden neigen dazu, Wasser bzw. Kohlenstoffdioxid aus der Luft aufzunehmen und Hydroxide bzw. Carbonate zu bilden^[64]. Diese fallen amorph an und können daher über Röntgenpulverdiffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Synthesen mit den verunreinigten Oxiden führen aufgrund der abweichenden molaren Masse stets zu unreinen Produkten. Durch Kalzinieren bei hohen Temperaturen (700 °C und höher) werden sowohl Wasser als auch Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. So wird eine stöchiometrische Einwaage gewährleistet.

3.1 Festkörperreaktionen zur Synthese von SmPO_4 , SmVO_4 , SmTaO_4 , SmNbO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sm_2TeO_6 , Sm_2WO_6 , Eu_2TeO_6 und Eu_2WO_6

Samarium(III)-tantalat, Samarium(III)-niobat, Samarium(III)-titanat, Samarium(III)-tellurat, Samarium(III)-wolframat, sowie Europium(III)-tellurat und Europium(III)-wolframat können aus stöchiometrischen Mengen der jeweiligen Oxide dargestellt werden. Zur Synthese von Samarium(III)-orthophosphat und -vanadat werden Ammoniumsalze eingesetzt, die sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zersetzen. Als Reaktionskontainer wurden je nach Synthesetemperatur Halbbampullen aus Quarzglas bzw. Platinschiffchen verwendet. Bei Temperaturen über 1100 °C ist Quarzglas zum einen nicht mehr genügend inert, um ein Verunreinigen des Reaktionsgemenges durch Siliciumdioxid auszuschließen und zum anderen beginnt es

bei diesen Temperaturen zu erweichen. Einwaagen, sowie Synthesetemperatur und -dauer sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Phasenreinheit der Produkte wurde jeweils durch ein Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt (s. Abbildung S 1 bis Abbildung S 5, Abbildung S 12 und Abbildung S 13).

Tabelle 1. Einwaagen und Synthesebedingungen verschiedener Samarium(III)- und Europium(III)-oxoverbindungen.

Zielverbindung	Edukte	m / mg	n / mmol	ϑ / °C	t / d	Guinieraufn.	
SmPO ₄	Sm ₂ O ₃	533,7	1,53	200	1	Abbildung S 1	
	NH ₄ H ₂ PO ₄	351,9	3,06	300	1		
					600		4
					950		1
SmTaO ₄	Sm ₂ O ₃	523,1	1,50	1450	3	Abbildung S 3	
	Ta ₂ O ₅	663,0	1,50				
SmNbO ₄	Sm ₂ O ₃	697,6	2,00	1350	3	Abbildung S 4	
	Nb ₂ O ₅	531,7	2,00				
SmVO ₄	Sm ₂ O ₃	657,4	1,88	400	1	Abbildung S 2	
	NH ₄ VO ₃	440,8	3,77	1050	2		
Sm ₂ Ti ₂ O ₇	Sm ₂ O ₃	685,7	1,97	1250	6	Abbildung S 5	
	TiO ₂	314,2	1,97				
Sm ₂ TeO ₆	Sm ₂ O ₃	697,6	2,00	700	1	Abbildung S 13	
	TeO ₂	319,4	2,00	900	3		
Sm ₂ WO ₆	Sm ₂ O ₃	697,5	2,00	1000	7	Abbildung S 12	
	WO ₃	463,5	2,00				
Eu ₂ TeO ₆	Eu ₂ O ₃	333,7	0,95	700	1	Abbildung S 18	
	TeO ₂	151,2	0,95	900	3		
Eu ₂ WO ₆	Eu ₂ O ₃	704,0	2,00	1000	7	Abbildung S 19	
	WO ₃	463,6	2,00				

3.2 Solution Combustion Synthese - SmAsO₄

Zur Synthese von Samarium(III)-arsenat stand als Arsenquelle lediglich das hygroskopische Arsen(V)-oxid zur Verfügung. Dieses stellt keine adäquate Wägeform dar. Eine Festkörperreaktion der beiden binären Oxide, wie sie in der Literatur^[65]

beschrieben ist, konnte daher nicht durchgeführt werden, um ein phasenreines Produkt zu erhalten. Stattdessen wurde eine Syntheseroute aus wässriger Lösung gewählt, angelehnt an die Synthese von SCHWARZ^[66]. Dazu wurde zunächst Arsen(V)-oxid in Wasser gelöst, um eine Arsensäurelösung ($\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, $\text{pK}_{\text{S}1} = 2,3$) zu erhalten. Diese wurde mit 0,05 M Natronlauge zum ersten Äquivalenzpunkt titriert. Als Indikator wurde Methylrot ($\text{pK}_{\text{S}} = 5,1$) verwendet. 50 mL (4,77 mmol) dieser Arsensäurelösung der Konzentration $c = 95,4 \text{ mmol L}^{-1}$ wurden mit einer Vollpipette in ein Becherglas überführt, in dem zuvor 832,1 mg (2,39 mmol) Sm_2O_3 in 5 mL halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst wurden. Zusätzlich wurde als Komplexbildner die vierfache Stoffmenge Harnstoff bezogen auf die in der Lösung enthaltenen Kationen zugegeben [$n(\text{Harnstoff}) = 4 n(\text{Sm}_2\text{O}_3)$]. Durch Eindampfen der Lösung unterhalb des Siedepunkts wurde ein Gel erhalten. Dieses Gel konnte anschließend auf einem Sandbad bei 300 °C gezündet werden. Dabei wirkt der Komplexbildner Harnstoff als Treibstoff und das Nitrat, aus der Salpetersäure stammend, als Oxidationsmittel. Diese Art der Synthese wird als *Solution Combustion Synthesis*^[67] bezeichnet. Bei lokal sehr hohen Temperaturen entsteht innerhalb weniger Sekunden ein sehr fein verteiltes, meist amorphes Produkt. Die rasche Reaktionskinetik verhindert, dass signifikante Mengen Arsen über die Gasphase verloren gehen. Durch anschließendes Tempern bei 950°C für 3 d wurde phasenreines kristallines Samariumorthoarsenat (SmAsO_4) erhalten (s. Abbildung S 6).

3.3 Darstellung von Sm_2O_3 (B- und C-Typ)

Die beiden hier beschriebenen Polymorphe von Samarium(III)-oxid können nicht direkt aus wässriger Lösung gefällt werden, jedoch deren Vorläuferverbindung. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Polymorphe nicht reversibel ineinander überführt werden können. Bei hohen Temperaturen findet eine irreversible (monotrope) Umwandlung des C-Typs in den B-Typ statt. Damit geht einher, dass die Umwandlungstemperatur von der thermischen und chemischen Vorbehandlung abhängt und damit nicht den Charakter einer Gleichgewichtstemperatur besitzt.^[68,69]

Für die Synthese beider Polymorphe wird zunächst Samarium(III)-oxid in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst. Sm_2O_3 B-Typ konnte phasenrein erhalten werden (s. Abbildung S 7), indem zunächst das Hydroxid ($\text{Sm}(\text{OH})_3$) durch Zugabe von Ammoniakwasser (25%ig) ausgefällt wurde. Die Suspension wurde im Anschluss bis zur Trockene eingedampft. Im nächsten Schritt wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile bei 400 °C abgeraucht. Das erhaltene Pulver wurde im letzten Syntheseschritt bei 1100 °C geglüht. Die Synthese von phasenreinem Sm_2O_3 C-Typ (s. Abbildung S 8) erfolgte auf ähnlichem Weg, jedoch wurde nicht das Hydroxid gefällt, sondern direkt die salpetersaure Lösung bis zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Nitrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, über Röntgenbeugung am Pulver belegt) wurde zunächst bei 400 °C zersetzt und im Anschluss bei 750 °C geglüht.

3.4 Chemischer Gasphasentransport zur Kristallisation von SmPO_4 , SmVO_4 , SmTaO_4 , SmNbO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und SmAsO_4

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle von sechs Verbindungen in guter optischer Qualität über chemischen Gasphasentransport erhalten. Die verwendeten Temperaturgradienten, sowie Transportzusätze und deren Mengen, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Transportbedingungen wurden entweder aus der Literatur übernommen oder an literaturbekannte Systeme angelehnt.

Die Transportraten dieser Systeme sind sehr klein. In der Literatur (s. oben) werden beispielsweise für Samarium(III)-arsenat und Samarium(III)-vanadat Transportraten von weniger als 1 mg h^{-1} , bzw. etwa 1 mg h^{-1} angegeben. Hinzu kommt, dass die Kristalle mit der Glaswand der Ampulle verwachsen und daher zunächst von dieser abgelöst werden müssen. Sind die Kristalle gegenüber 5%iger Flusssäure bei Raumtemperatur hinreichend inert, so kann das Glas der Senkenseite der Ampulle angeätzt und die Kristalle auf diese Weise von der Wand gelöst werden. Die im Rahmen dieser Arbeit transportierten Samarium(III)-oxoverbindungen weisen leider keine ausreichende Inertheit gegenüber Flusssäure auf. In EDX-Analysen wurden signifikante Mengen Fluorid auf den Proben nachgewiesen.

Tabelle 2. Bedingungen der chemischen Transportexperimente zur Kristallisation verschiedener Samarium(III)-oxoverbindungen. TZ: Transportzusatz, TR: Transportrate.

Zielverb.	TZ	m(TZ) / mg	92 → 92 /°C	t / d	TR / mg / h	Lit.
SmPO ₄	P + PtBr ₂	5,1 + 150,4	1090 → 1000	14	~ 0,1	[70]
SmNbO ₄	PtCl ₂	80,3	1090 → 1000	21	<< 0,1	[71]
SmTaO ₄	Te + PtCl ₂	42,8 + 91,0	1090 → 1000	21	< 0,1	[72]
SmVO ₄	PtCl ₂	130,2	1050 → 950	21	~ 0,1	[73]
Sm ₂ Ti ₂ O ₇	PtCl ₂	79,9	1050 → 950	21	<< 0,1	[74]
SmAsO ₄	Te + PtCl ₂	40,6 + 86,2	1050 → 950	14	~ 0,1	[65]

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen ist höchstmögliche Reinheit der Proben essenziell, daher mussten die Kristalle mechanisch von der Ampullenwand gelöst werden. Dabei wurde nur eine begrenzte Zahl an Kristallen gelöst, um Verunreinigungen durch Rückstände der Ampullenwand zu minimieren. Flächendeckendes, mechanisches Ablösen der Kristalle führt zwangsläufig dazu, dass Material von der Ampullenwand abgetragen wird. Die Bestimmung der Transportraten wurde daher nicht weiter verfolgt.

Charakterisiert wurden die Kristalle wenn möglich über Röntgenpulverdiffraktometrie an einigen verriebenen Kristallen (s. Abbildung S 14 bis Abbildung S 17). Durch die sehr kleine Probenmenge im Falle von SmNbO₄ ist die Qualität dieses Diffraktogramms gering. Sowohl bei SmTaO₄ und Sm₂Ti₂O₇ war nicht genügend Material vorhanden, um ein Pulverdiffraktogramm aufnehmen zu können. Hier wurde die korrekte Elementzusammensetzung anhand einzelner Kristalle mittels EDX bestätigt.

3.5 Kristallisation von SmP₅O₁₄ aus Metaphosphorsäureschmelzen

Die Kristallisation von Samarium(III)-ultraphosphat gelingt aus einer Metaphosphorsäureschmelze. Die Synthese qualitativ hochwertiger Neodym(III)-ultraphosphatkristalle wurde bereits von DANIELMEYER et al. berichtet^[75]. Die Synthese großer (5 mm × 5 mm) plättchenförmiger Kristalle von Samarium(III)-ultraphosphat

gelingt auf gleiche Weise. Dazu wurden zunächst rund 500 mg Samarium(III)-oxid in einem Goldtiegel in einem 25-fachen Überschuss (12,5 g) konzentrierter Phosphorsäure (85%) gelöst. Durch anschließendes Tempern bei 250 °C für 1 d auf einem Sandbad und 500 °C für weitere 3 d in einem Kammerofen wird zunächst Wasser aus der Lösung ausgetrieben. Darauf folgt die Kondensation der Phosphorsäure bis schließlich $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ ausfällt. Die erhaltenen Kristalle werden mit siedendem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Eine Hydrolyse der Kristalle wurde weder beim Waschen, noch während der Lagerung an Luft beobachtet. Einige Kristalle wurden zu einem feinen Pulver verrieben, dessen Reinheit über Röntgenbeugung belegt wurde (s. Abbildung S 9).

4 Ligandenfeldanalyse (AOM) für $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_n]$ Chromophoren in Samarium(III)-oxoverbindungen

Die Ligandenfeldanalyse für eine Reihe von Samarium(III)-oxoverbindungen erfolgte analog zu einer bereits untersuchten Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen^[28]. Im Rahmen der Analyse soll der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Parameter untersucht werden. Als Grundlage für die Ligandenfeldanalyse im Rahmen des Angular Overlap Model dienen temperaturabhängige magnetische Messungen sowie verschiedene optische Spektren. Neben Pulverremissionsspektren in einem großen Wellenlängenbereich ($286 \text{ nm} \equiv 35000 \text{ cm}^{-1}$ bis $2000 \text{ nm} \equiv 5000 \text{ cm}^{-1}$) wurden hochaufgelöste Spektren (Pulverremissionsspektren und Einkristallabsorptionsspektren) einzelner elektronischer Übergänge aufgenommen. Die Messungen der Einkristallabsorptionsspektren wurden zusätzlich bei tiefen Temperaturen (110 K) durchgeführt. Mit den Parametern F_2 , $e_{\sigma, \text{max}}$ und ζ werden Modellrechnungen durchgeführt und mit den experimentellen Daten abgeglichen. Auf diese Weise ergibt sich für jede Verbindung ein Satz von *best fit* Parametern.

Samarium(III)-oxoverbindungen zeigen eine große Variabilität der meist niedersymmetrischen Chromophoren $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{O}_n]$ ($6 < n < 9$). Abbildung 18 zeigt ORTEP-Darstellungen (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) der Chromophoren, inkl. der Bindungsabstände $d(\text{Sm-O})$. Tabelle 3 listet die Punktgruppen der Chromophoren, sowie deren Polyedergestalt auf. In der Literatur sind für die Mehrzahl der Verbindungen Kristallstrukturverfeinerungen vorhanden. Für Sm_2TeO_6 und Sm_2WO_6 sind in der Literatur keine kristallografischen Charakterisierungen verfügbar. Daher wurden Gitterparameterverfeinerungen auf Basis isotyper Verbindungen (Eu_2TeO_6 bzw. Gd_2WO_6) durchgeführt. Für Modellierungen im Rahmen des AOM ist die Kenntnis der geometrischen Struktur essenziell, da der angulare Teil der Überlappungsintegrale der f -Orbitale mit den Ligandenorbitalen von der räumlichen Anordnung abhängt.

Tabelle 3 Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Samarium(III) Oxoverbindungen, sowie der für die AOM Rechnungen verwendeten Chromophoren.

Verbindung	Raumgruppe	Chromophor	Punktgruppe	Polyeder ^{b)}	Literatur
SmP ₅ O ₁₄	<i>P2₁/c</i>	[SmO ₈]	C ₁	8ap	[76]
SmPO ₄	<i>P2₁/c</i>	[SmO ₉]	C ₁	6p3c	[77]
SmAsO ₄	<i>I4₁/amd</i>	[SmO ₈]	<i>D_{2d}</i>	8do	[78]
SmVO ₄	<i>I4₁/amd</i>	[SmO ₈]	<i>D_{2d}</i>	8do	[79]
SmNbO ₄	<i>I2/a</i>	[SmO ₈]	C ₂	8do	[80]
SmTaO ₄	<i>I2/a</i>	[SmO ₈]	C ₂	8do	[81]
Sm ₂ Ti ₂ O ₇	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	[SmO ₈]	<i>D_{3d}</i>	8do	[82]
Sm ₂ O ₃ (B-type)	<i>C2/m</i>	[Sm1O ₇] [Sm2O ₇] [Sm3O ₇]	C _s C _s C _s	6p1c 6p1c 6p1c	[83]
Sm ₂ O ₃ (C-type)	<i>Ia$\bar{3}$</i>	[Sm1O ₆] [Sm2O ₆]	<i>O_h</i> C ₂	6o 6p	[84]
SmB ₃ O ₆	<i>C2/c</i>	[SmO ₁₀]	C ₂		[85]
SmBO ₃	<i>P$\bar{1}$</i>	[Sm1O ₈] [Sm2O ₈]	C ₁ C ₁	8do 8do	[86]
Sm ₂ WO ₆	<i>C2/c</i>	[Sm1O ₈] [Sm1O ₈] [Sm1O ₈]	C ₂ C ₂ C ₁	8do 8do 8do	[87]
Sm ₂ TeO ₆	<i>P2₁2₁2₁</i>	[Sm1O ₇] [Sm2O ₈]	C ₁ C ₁	6p1c 8do	[88]
KSmO ₂	<i>R$\bar{3}m$</i>	[SmO ₆]	S ₃	6ap	[89]

a) Alle Liganden mit kürzerem Abstand zu Sm³⁺, bzw. Eu³⁺ als das nächste Kation wurden berücksichtigt.

b) Zur Benennung der Koordinationspolyeder siehe Literatur^[90].

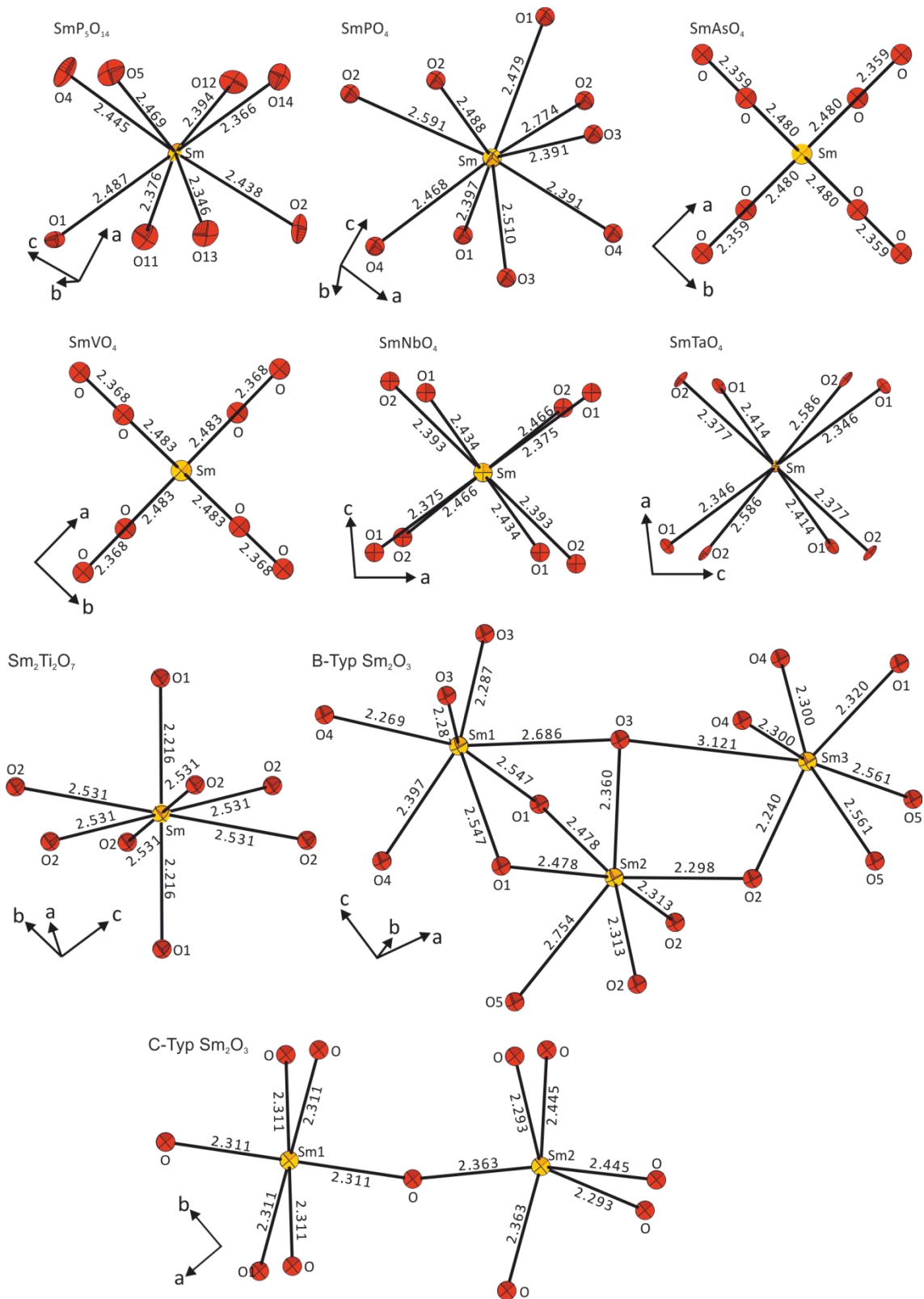


Abbildung 18. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[Sm^{III}O_n]$ in den analysierten Verbindungen. Interatomare Abstände in Å.

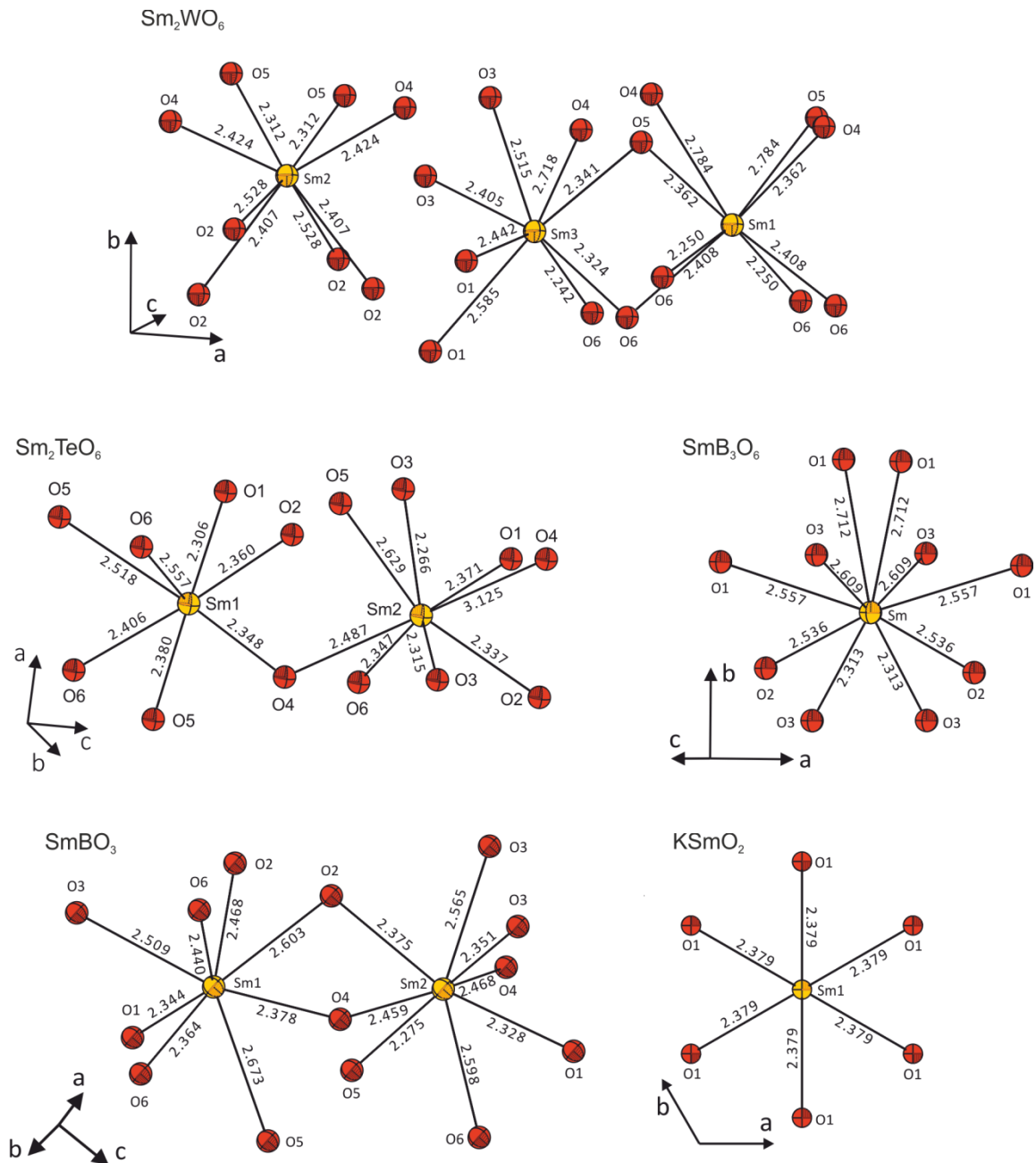


Abbildung 19. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[Sm^{III}O_n]$ in den analysierten Verbindungen. Interatomare Abstände in Å.

4.1 Fit-Prozedur am Beispiel von Samarium(III)-orthophosphat

Bei der Fit-Prozedur handelt es sich um einen Iterationsprozess. In den nachfolgenden Abschnitten werden spezifische Observable präsentiert, auf deren Anpassung in den Rechnungen bestimmte Parameter einen besonders großen Einfluss haben. Diese Observablen werden daher genutzt, um die jeweiligen Parameter anzupassen. Dabei

kommt es allerdings zu Beeinflussung der Parameter untereinander, sodass es in der Regel notwendig ist, mehrere Iterationsschleifen zu durchlaufen.

Die Modellierung im Rahmen des AOM mit dem Computerprogramm BonnMag benötigt die Slater-Condon-Shortley Parameter F_2 , F_4 , F_6 sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ für Sm^{3+} . Außerdem werden Werte für alle Metall-Ligand-Wechselwirkungen ($M-L_i$) in Form der AOM Parameter $e_{\sigma,i}$ und $e_{\pi,i}$ benötigt. Für Samarium wurden bislang in der Literatur experimentell ermittelte Werte weder für die SCS-Parameter, noch für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien dreiwertigen Ions berichtet. Daher wurden hier die folgenden Angaben aus *ab initio* Rechnungen^[43,91] als Startwerte verwendet: $F_2 = 371,8 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 53,9 \text{ cm}^{-1}$ und $F_6 = 6,07 \text{ cm}^{-1}$, sowie $\zeta = 1231,3 \text{ cm}^{-1}$. Im Laufe der Modellierung wurden ζ und F_2 unabhängig voneinander an die experimentellen Daten angepasst. Die Verhältnisse $F_4 : F_2 = 0,145$ und $F_6 : F_2 = 0,016$ wurden in dieser Arbeit konstant gehalten (mit Ausnahme von Kapitel 4.6 Anpassung optischer Spektren im UV-Bereich).

Der Startwert für den AOM Parameter $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{max}}$, bezogen auf den minimalen Abstand $d(\text{Sm-O})_{\text{min}}$ in den verschiedenen Chromophoren, wurde ebenfalls aus der Literatur^[43] entnommen und anschließend angepasst. Für SmPO_4 wird der Wert $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{2,38 \text{ \AA}} = 394 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzliche und darüber hinaus genauere experimentelle Daten erhalten, womit eine weitere Eingrenzung dieses Parameters möglich wurde.

Das temperaturabhängige effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_{\text{B}}$ von Samarium(III)-Verbindungen ist im Wesentlichen von der Besetzung der Zustände ${}^6H_{5/2}$ ($\mu/\mu_{\text{B}} = 0,85$) und ${}^6H_{7/2}$ ($\mu/\mu_{\text{B}} = 3,28$) abhängig. Das Besetzungsverhältnis ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen diesen (s. Abbildung 2, Seite 5). Hierdurch variiert das effektive magnetische Moment für Sm^{3+} mit der Temperatur zwischen $\mu_{\text{eff}}(2 \text{ K})/\mu_{\text{B}} \approx 0,25$ und $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K})/\mu_{\text{B}} \approx 1,65$. Die Energiedifferenz der ersten beiden elektronischen Zustände ist hauptsächlich von der Spin-Bahn-Kopplung und zu einem kleinen Teil von der Ligandenfeldaufspaltung der Zustände abhängig. Außerdem kommt es zu Beimischung energetisch höher liegender Zustände. Diese ist sowohl von der Symmetrie der Zustände, als auch von deren Energiedifferenz abhängig. Abbildung 20 zeigt für

SmPO₄ verschiedene Modellierungen mit variierenden Werten für ζ im Vergleich mit der magnetischen Messung im Bereich von 2 K bis 300 K. Die anderen Parameter wurden hierfür bei ihren optimierten Werten konstant gehalten. Die Abbildung verdeutlicht den starken Einfluss der **Spin-Bahn-Kopplungskonstante** auf das magnetische Moment. Während kleinere Werte für ζ zu einem steileren Kurvenverlauf führen, sorgen größere Werte für einen flacheren.

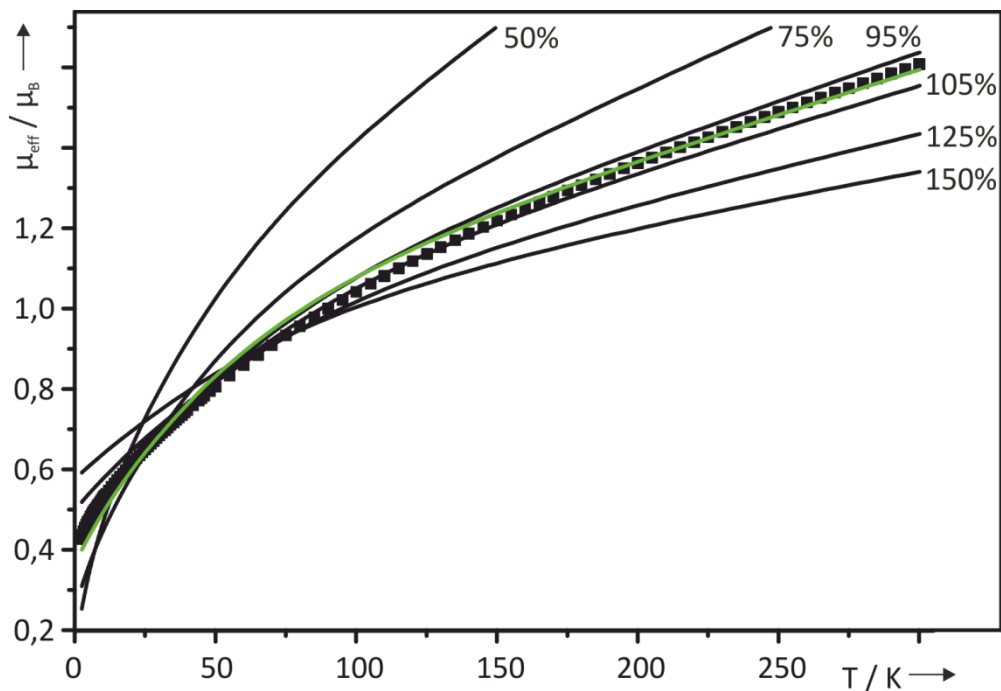


Abbildung 20. SmPO₄. Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit Variation (50% bis 150%) des *best fit*-Werts $\zeta = 1180 \text{ cm}^{-1}$ (schwarze Kurven). Die Berechnung von μ/μ_B mit den *best fit* Parametern ist als grüne Linie dargestellt.

Die interelektronischen Abstoßungsparameter (SCS Parameter) F_2 , F_4 und F_6 , haben lediglich über Wechselwirkungen der $4f^5$ -Zustände untereinander einen geringen Einfluss auf die Energieunterschiede von Zuständen, die aus derselben Elektronenkonfiguration resultieren, wie beispielsweise die Zustände 6H_J bzw. 6F_J . Daraus folgt, dass die Aufspaltung der 6H_J -, bzw. 6F_J -Zustände untereinander proportional zum Wert der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist (Gl. 14)^[22]. Es ist deshalb möglich ζ aus optischen Spektren zu bestimmen (s. Abbildung 21). Diese Vorgehensweise erlaubt zwei voneinander unabhängige Wege der Bestimmung von ζ . Konservativ abgeschätzt, liegt die Genauigkeit der Bestimmung der Spin-Bahn-Kopplungskonstante bei $\pm 2\%$ des *best fit*-Wertes. Diese Abschätzung fußt auf der systematischen Variation des Parameters,

wie in Abbildung 20 und Abbildung 21 a-d gezeigt. Die Abschätzung der Genauigkeit wurde für die anderen Parameter (s. u.) in vergleichbarer Weise durchgeführt.

$$E_J - E_{J-1} \sim \zeta \cdot J \quad (14)$$

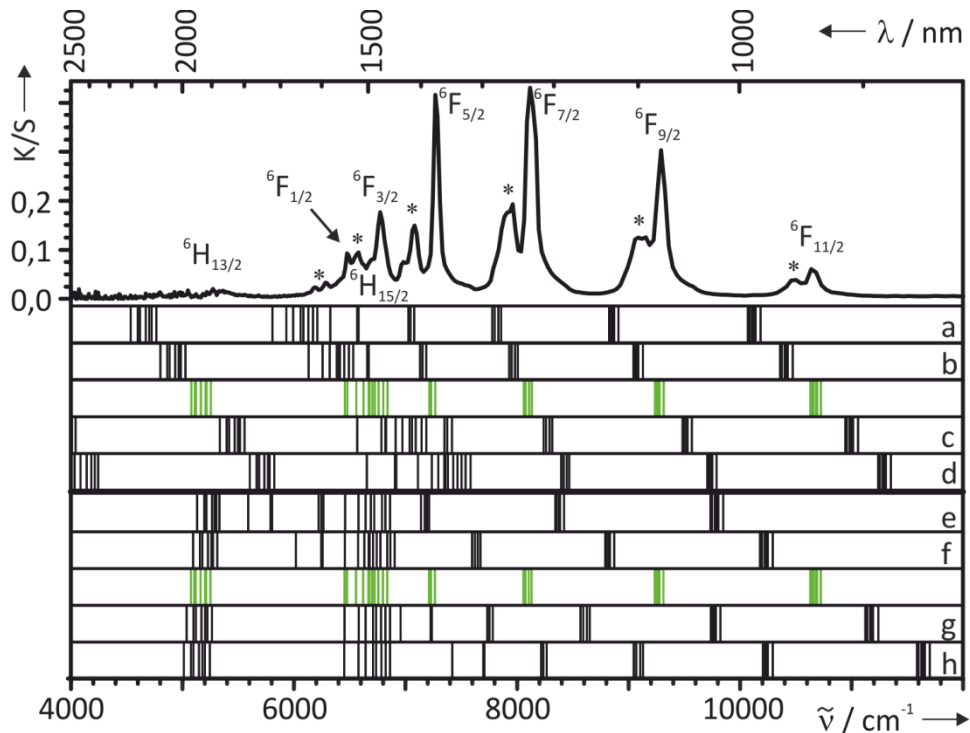


Abbildung 21. SmPO_4 . Pulveremissionspektrum (bei Raumtemperatur) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen (zero-phonon lines, keine Intensitäten) mit unterschiedlichen Werten für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante [90% (a), 95% (b), *best fit* Wert (grün), 105% (c), 110% (d)], sowie die SCS-Parameter [80% (e), 90% (f), *best fit* Wert (grün), 110% (g), 120% (h)]. *Hot bands* sind markiert (*).

Der **Interelektronische Abstoßungsparameter** F_2 hat auf die Energie aller Zustände, denen die selbe Elektronenkonfiguration zugrunde liegt, den selben Einfluss. Damit ist die Verwendung der Zustände 6H_J zur Bestimmung dieses Parameters ausgeschlossen. Die Zustände 6F_J hingegen, weisen eine vom Grundzustand ${}^6H_{5/2}$ unterschiedliche Elektronenkonfiguration und damit unterschiedliche interelektronische Abstoßung auf (Abbildung 22). Der Einfluss von F_2 auf die Zustände 6F_J kann damit im optischen Spektrum beobachtet und zur Bestimmung des Parameters genutzt werden. Die Energien der Zustände 6F_J reagieren stark auf Änderungen der SCS-Parameter, daher ist hierüber schätzungsweise eine Genauigkeit der Bestimmung von $\pm 1,5\%$ für F_2 zu erreichen. Für SmPO_4 wurde auf diese Weise der *best fit* Parameter $F_2 = 376 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt (s. o.: Verhältnisse $F_4 : F_2 = 0,145$ und $F_6 : F_2 = 0,016$)

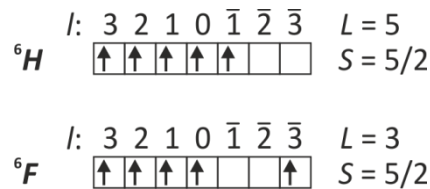


Abbildung 22. Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration der 6H - und 6F -Zustände in Sm^{3+} . l : Bahndrehimpuls, L : Gesamtbahndrehimpuls, S : Gesamtspin.

Das temperaturabhängige magnetische Moment ist fast ausschließlich von den energetisch tief liegenden Zuständen ${}^6H_{5/2}$ und ${}^6H_{7/2}$ abhängig. Alle anderen Zustände sind entsprechend der Boltzmannverteilung praktisch unbesetzt und tragen damit nicht direkt zum magnetischen Moment bei. Ein indirekter Beitrag ist jedoch über Wechselwirkungen der $4f^5$ -Zustände untereinander möglich. Der Einfluss dieser Wechselwirkungen ist jedoch generell klein und zudem abhängig von der Symmetrie und der Energiedifferenz zwischen den wechselwirkenden Zuständen. Der erste Zustand mit einer vom Grundzustand unterschiedlichen Elektronenkonfiguration (${}^6F_{1/2}$) und damit direkter Abhängigkeit von den SCS-Parametern liegt etwa 6500 cm^{-1} oberhalb des Grundzustandes. Der vernachlässigbare Einfluss der SCS-Parameter auf das temperaturabhängige magnetische Moment ist in Abbildung 23 gezeigt. Selbst Werte, die weit jenseits chemischer Plausibilität liegen, führen nur zu geringfügigen Änderungen im Kurvenverlauf.

In einem anschließenden Schritt wird der AOM Parameter $e_{\sigma, \max}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})$ optimiert. Dieser ist anhand von drei unterschiedlichen Observablen einzugrenzen. Zum einen beeinflusst dieser die Krümmung der Kurve des temperaturabhängigen magnetischen Moments, zum anderen die Aufspaltung der elektronischen Zustände im Ligandenfeld. Diese ist einerseits direkt am Übergang ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ zu beobachten und andererseits indirekt durch die Energiedifferenz der *hot bands* zu den Grundzustandsübergängen. Diese korreliert mit der Grundzustandsaufspaltung. Die Auswirkung der Aufspaltung der energetisch tief liegenden Zustände ${}^6H_{5/2}$ und ${}^6H_{7/2}$ auf den Kurvenverlauf des temperaturabhängigen magnetischen Moments ist in Abbildung 24 dargestellt. Dabei bewirken kleinere Werte des AOM Parameters $e_{\sigma, \max}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})$ eine stärkere Krümmung der Kurve (speziell im Bereich $0 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$), größere Werte haben den gegenläufigen Effekt. Entsprechend kann der AOM Parameter $e_{\sigma, \max}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})$ an die Messung von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ gegen T angepasst werden.

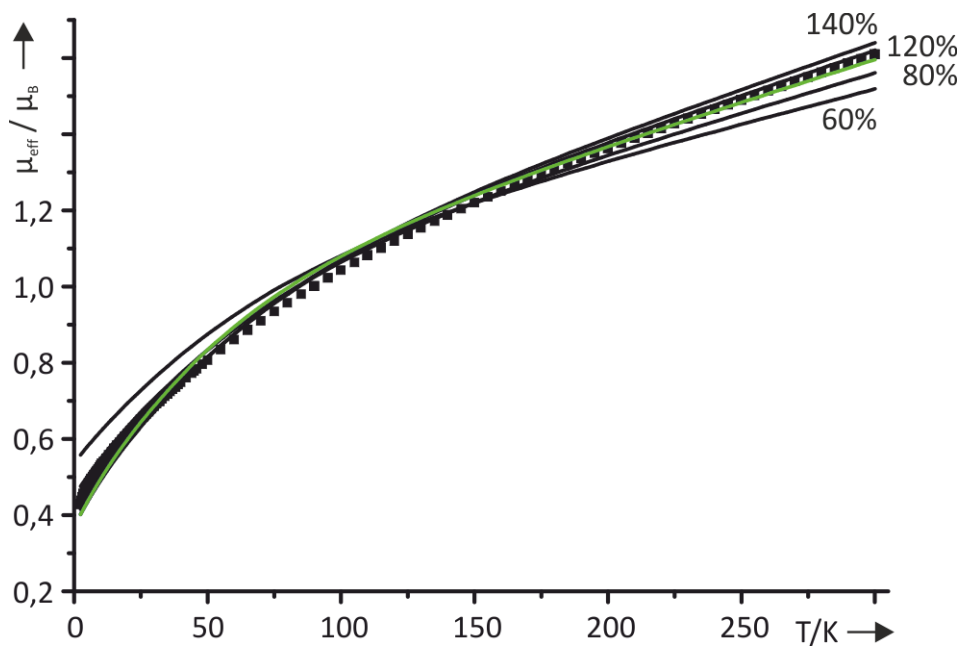


Abbildung 23. SmPO_4 . Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit variierten Werten (60% bis 140%) des *best fit*-Werts von F_2 (schwarze Kurven). Die Berechnung von μ_{eff}/μ_B aus den *best fit* Parametern ist als grüne Linie dargestellt.

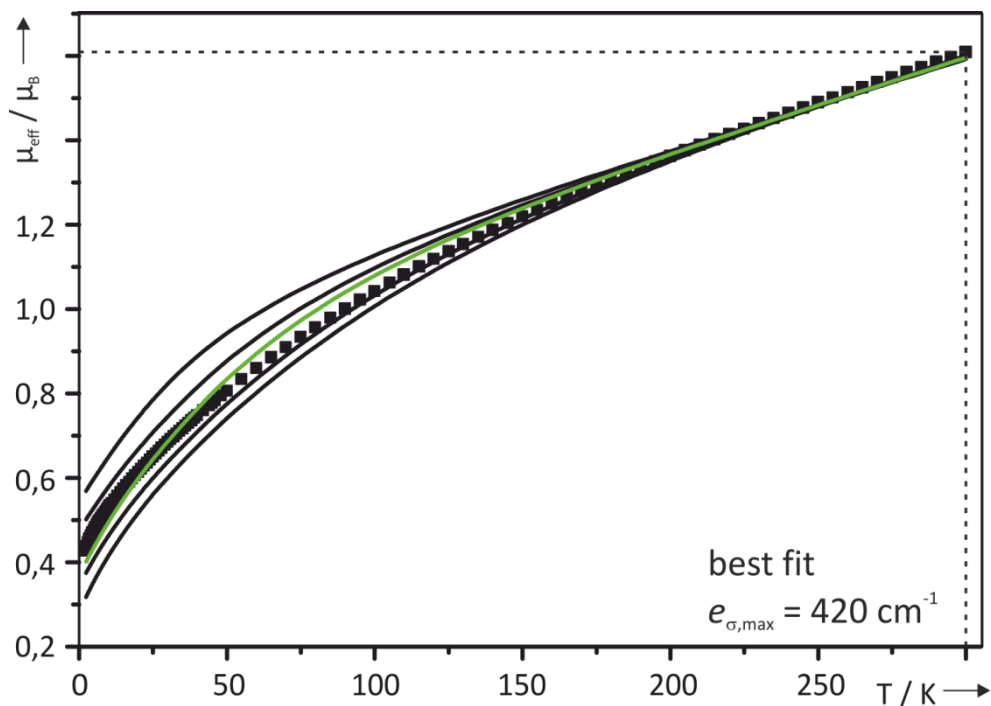


Abbildung 24. SmPO_4 . Experimentelle magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit variierten Werten für den AOM-Parameter e_{σ} (Sm-O)(50%, 75%, 125% und 150% des *best fit*-Werts (schwarze Kurven) - von oben nach unten). Die Berechnung von μ_{eff}/μ_B aus den *best fit* Parametern ist als grüne Linie dargestellt.

Zwar ist die Abhängigkeit des temperaturabhängigen magnetischen Moments vom AOM Parameter e_{σ} für Verbindungen des dreiwertigen Samariums weniger stark ausgeprägt als es bei den entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Europiums der Fall ist, dennoch ist diese Abhängigkeit als Grundlage für die Anpassung des Parameters geeignet. Die Aufspaltung der elektronischen Zustände, die (mit dem gegebenen Messaufbau) im beobachteten Bereich liegen, kann direkt über hochaufgelöste Messungen detektiert werden. Dabei eignen sich Übergänge in solche Zustände besonders gut, die nicht von anderen überlagert werden und entsprechend der Auswahlregeln^{[22][92]} elektrischer und magnetischer Dipol-, sowie magnetischer Quadrupolübergänge von Kramers Ionen ($\Delta J = 0, \pm 1$ bzw. $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$) eine hohe Intensität aufweisen. Die erste Bedingung schließt die durch den ${}^6H_{15/2}$ -Zustand überlagerten Zustände 6F_J mit $J: 1/2, 3/2, 5/2$ aus. Gleiches gilt für nahezu alle Übergänge in Zustände, die oberhalb des ${}^6F_{11/2}$ -Zustandes, also bei Energien größer 12000 cm^{-1} liegen, da die Mehrheit dieser Zustände überlagert ist. Die Übergänge nach ${}^4G_{5/2}$ (bei rund 18000 cm^{-1}) und ${}^4F_{3/2}$ (bei rund 19000 cm^{-1}) werden zwar nicht von anderen überlagert, sind jedoch spinverboten und damit sehr schwach. Die zweite Bedingung führt dazu, dass auch die Zustände ${}^6H_{13/2}$ und ${}^6F_{11/2}$ ungeeignet sind. Von den beiden übrig gebliebenen Zuständen ${}^6F_{7/2}$ und ${}^6F_{9/2}$ wurde ersterer aufgrund der in der Regel höheren Intensität der Absorptionsbanden für eine detaillierte Betrachtung gewählt (Abbildung 25). Hierbei wird im Experiment für SmPO_4 eine Energiedifferenz zwischen dem höchsten und niedrigsten beobachteten Kristallfeldzustand von 75 cm^{-1} gemessen. Die AOM Rechnung liefert mit den *best fit* Parametern eine Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes in seine Sublevel von 74 cm^{-1} .

Die Grundzustandsaufspaltung ist in Form von *hot bands* in optischen Spektren zu beobachten (Abbildung 21 und Abbildung 25). Hierbei treten bei Energien unterhalb des jeweiligen Satzes an Absorptionsbanden, der den Übergängen aus dem absoluten Grundzustand zuzuordnen ist, bis zu zwei weitere Sätze an Absorptionsbanden auf. Letztere stammen aus den, entsprechend der Boltzmannverteilung thermisch besetzten, Subleveln des elektronischen Grundzustandes.

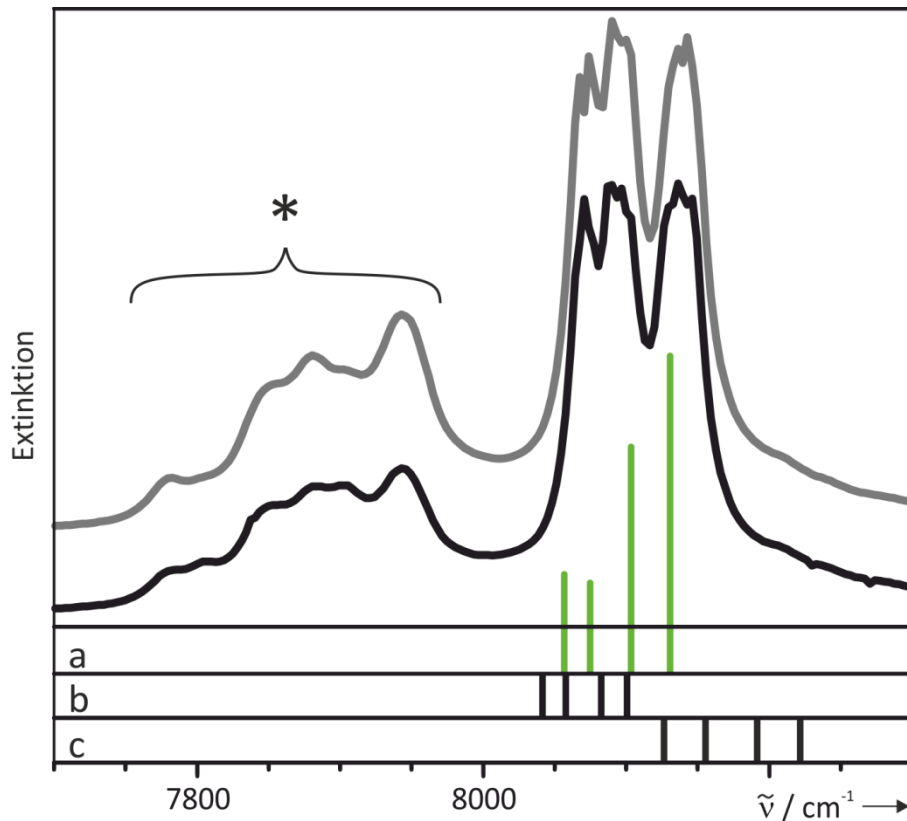


Abbildung 25. SmPO_4 . Hochaufgelöstes Einkristallabsorptionsspektrum des ${}^6F_{7/2}$ Zustandes (zwei zueinander senkrechte Polarisationsrichtungen des eingestrahelten Lichts) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen mit unterschiedlichen $e_{\sigma}(\text{Sm-O})$ (schwarze Kurven 75% (b), 125% (c) des *best fit* Wertes (grün) $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{norm}, 2.38 \text{ \AA}} = 444 \text{ cm}^{-1}$ (a), *hot bands* sind markiert (*).

Die exakte Bestimmung aus dem optischen Spektrum ist nicht trivial und ebenfalls nicht exakt, da die Intensitätsverteilung bei den *hot bands* von jener abweichen kann, die für die Übergänge der Anregungen aus dem absoluten Grundzustand beobachtet wird. Außerdem wird nicht zwangsläufig die maximale Anzahl an Kristallfeldleveln beobachtet. Beides ist abhängig von der Symmetrie der Zustände, durch welche die Übergangswahrscheinlichkeit maßgeblich bestimmt wird^[93]. Die Ablesegenauigkeit aus dem Übersichtsspektrum anhand der Schwerpunkte der Banden beträgt bestenfalls $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, eher $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$, wodurch diese Observable nicht zu einer erhöhten Genauigkeit der Bestimmung des AOM Parameters $e_{\sigma}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})_{\text{max}}$ beitragen kann. Dennoch halten die Werte aus Theorie und Experiment einem groben Vergleich stand. Aus den *best fit* AOM Rechnungen für SmPO_4 geht eine Grundzustandsaufspaltung von 79 cm^{-1} bzw. 147 cm^{-1} hervor. Der zweite Wert stimmt näherungsweise mit der experimentell beobachteten Energiedifferenz $\Delta E = 185 \text{ cm}^{-1}$ zwischen dem Schwerpunkt der

Grundzustandsübergänge und dem der *hot bands* des elektronischen Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ überein.

Des Weiteren passt das berechnete Aufspaltungsmuster der Kristallfeldlevel des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes zu dem experimentell beobachteten (s. Abbildung 25). Zu beachten ist, dass für *f*-Systeme mit ungeradzahligem Valenzelektronenkonfiguration (also auch bei Sm^{3+} - f^5), nur im Magnetfeld alle Kristallfeldlevel aufgelöst werden können. Außerhalb eines Magnetfeldes weisen diese sogenannten Kramers Ionen^[26] stets zweifach entartete Zustände auf. Für diese gilt also, dass in den hier gezeigten optischen Spektren maximal $(2J + 1)/2$ Absorptionsbanden zu beobachten sind. Im Falle hochsymmetrischer Chromophoren ist es ebenfalls möglich, dass weitere Kristallfeldlevel entartet vorliegen. Für SmPO_4 können alle vier Übergänge in die Sublevel des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes beobachtet werden.

Der Fehler der Bestimmung von $e_{\sigma}(\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-})_{\text{max}}$ beträgt konservativ geschätzt $\pm 10\%$ des *best fit*-Wertes. Die abgeleiteten AOM Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

4.2 Anpassung weiterer Samarium(III)-oxoverbindungen

Zunächst werden im Folgenden die Ligandenfeldanalysen von sechs weiteren Samarium(III)-oxoverbindungen, sowie zwei Polymorphen von Sm_2O_3 ($\text{SmP}_5\text{O}_{14}$, SmVO_4 , SmAsO_4 , SmNbO_4 , SmTaO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sm_2O_3 B-Typ, Sm_2O_3 C-Typ) diskutiert, die bereits als Paper^[94] publiziert wurden. Dazu werden einige Besonderheiten bezüglich der einzelnen analysierten Verbindungen aufgegriffen. Die generelle Fit-Prozedur ist jedoch für alle Samarium(III)-Verbindungen dieselbe (s.o.).

Die Sm^{3+} -Ionen in den beiden Polymorphen von Sm_2O_3 (B- und C-Typ) besetzen drei bzw. zwei kristallographisch unabhängige Lagen. Hierdurch setzen sich die makroskopisch messbaren Eigenschaften (hier optische Spektren in Abbildung 33 bis Abbildung 36 und magnetisches Verhalten in Abbildung 37 bis Abbildung 40) aus der Überlagerung der gewichteten mikroskopischen Eigenschaften der unterschiedlichen Lagen (Chromophoren) zusammen. Für die AOM-Rechnungen werden für alle Lagen einer Verbindung dieselben Parameter F_2 (F_4 , F_6) und ζ verwendet. Der AOM Parameter

$e_{\sigma}(\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-})_{\text{max}}$ wurde lediglich über den Zusammenhang $e_{\sigma}(\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}) \sim d(\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-})^{-7.0}$ für die einzelnen Chromophore angepasst. Hierdurch bleibt für die Beschreibung des Ligandenfeldes einer Verbindung lediglich ein Parameter $e_{\sigma}(\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-})_{\text{norm}}$ der sich auf den Abstand $d(\text{Sm}-\text{O}) = 2,38 \text{ \AA}$ bezieht. Dies ist der kürzeste Abstand $d(\text{Eu}-\text{O})_{\text{min}}$ in EuPO_4 . Dieser Abstand wurde als Referenz für die Ligandenfeldanalyse einer Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen gewählt^[28,33]. Der Vergleichbarkeit wegen wurde dieser Referenzwert für die analoge Betrachtung der Samarium(III)-oxoverbindungen übernommen.

Die Überlagerung der Eigenschaften mehrerer unterschiedlicher Chromophore beeinträchtigt den Fit im Rahmen des AOM erheblich. Besonders die Überlagerung der Absorptionsbanden (und *hot bands*) in den optischen Spektren verhindert eine eindeutige Zuordnung zu den verschiedenen Chromophoren (s. Abbildung 36). Auch die hochaufgelösten Spektren können nicht im Detail ausgewertet werden, wie es bei den entsprechenden Verbindung mit nur einer Wykhoff-Position für Sm^{3+} der Fall ist (s. Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 31).

Im Falle von SmAsO_4 und SmVO_4 ist die Grundzustandsaufspaltung (${}^6H_{5/2}$) mit etwa 100 cm^{-1} besonders klein. Hierdurch ist es unmöglich, die Aufspaltung der *hot bands* und der Grundzustandsübergänge im Übersichtsspektrum zu erkennen. Um dennoch einen experimentellen Wert bestimmen zu können, wurden für diese Verbindungen hochaufgelöste Pulverremissionsmessungen über einen Wellenlängenbereich von 860 nm ($\sim 11630 \text{ cm}^{-1}$) - 2860 nm ($\sim 3470 \text{ cm}^{-1}$) in zwei sich überlagernden Intervallen gemessen. Zwischen 860 nm und 1900 nm wurde eine Schrittweite von 1 nm gewählt, im Wellenlängenintervall von 1820 nm bis 2860 nm eine Schrittweite von 2 nm , mit Bandweiten von $1,2 \text{ nm}$, bzw. $2,4 \text{ nm}$. Die im Vergleich zur Übersichtsmessung reduzierte Bandweite führt zu deutlich geringeren Intensitäten und damit zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Zur Kompensation der Einbußen in der Messqualität wurde die Messzeit pro Punkt von 1 s auf $2,5 \text{ s}$ erhöht, wodurch eine einzelne Messung bis zu 90 min Zeit in Anspruch nimmt. Ausschnitte der Messungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Diesen hochaufgelösten Messungen ist die Energiedifferenz zwischen Hauptbanden und *hot bands* zu entnehmen (s. Tabelle 5). Teilweise besitzen die *hot bands* relativ zu den Hauptbanden sehr hohe Intensitäten.

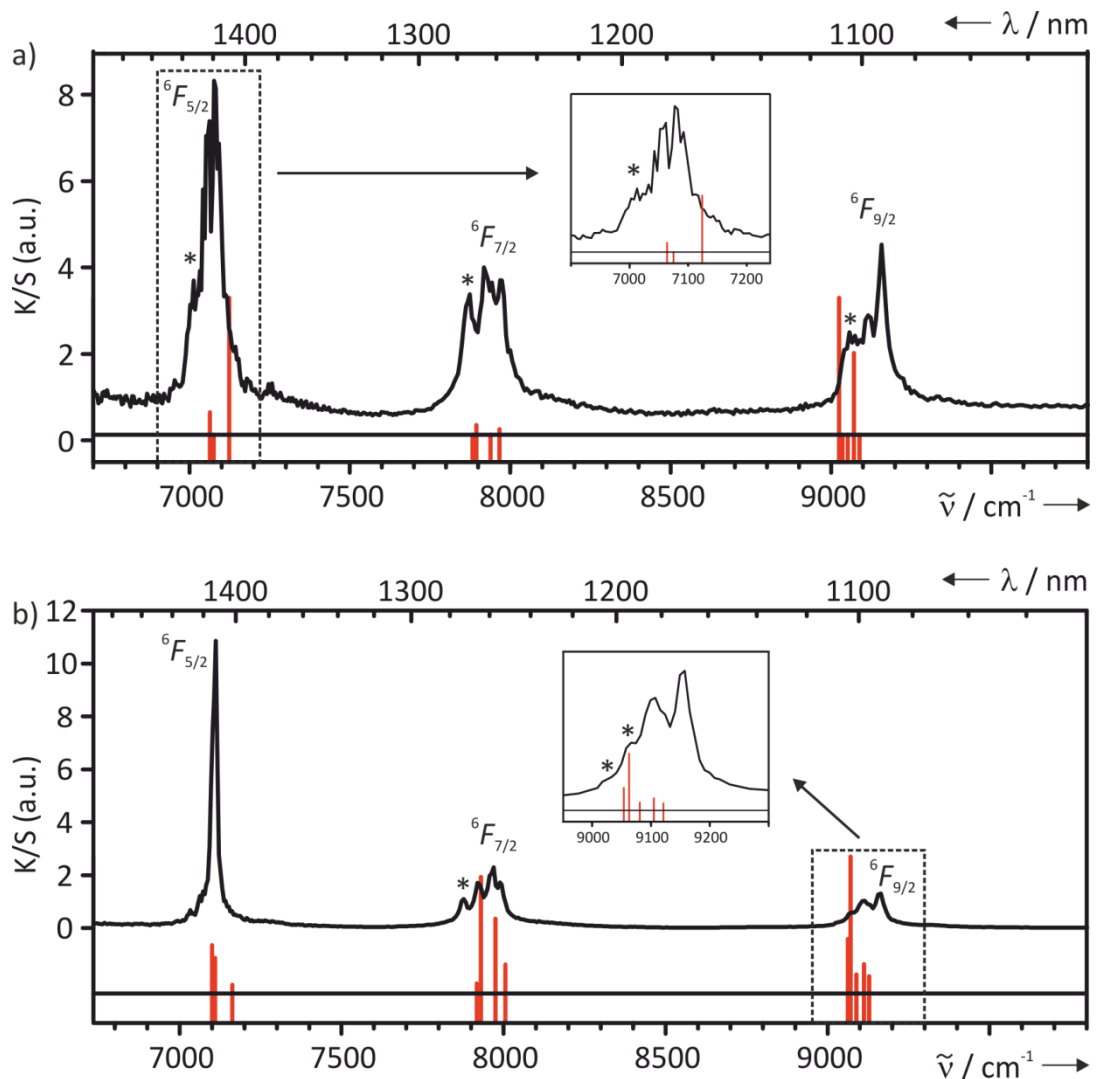


Abbildung 26. Pulverremissionsspektren von SmVO_4 (a) und SmAsO_4 (b) im NIR-Bereich im Vergleich mit den Ergebnissen der jeweiligen *best fit* AOM Rechnungen.

Dies ist die Folge der geringen Grundzustandsaufspaltung, die nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz (Gl. 15) eine hohe Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Sublevel des Grundzustandes mit sich bringt. Experimentell bestätigt der Vergleich von Absorptionsspektren bei Raumtemperatur und 110 K diese Erklärung eindeutig (s. Abbildung 28 bis Abbildung 32). Außerdem wird deutlich wie die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden mit sinkender Temperatur abnimmt. Die geringere Halbwertsbreite erzeugt den Eindruck, die Absorptionsbanden (zum Teil auch *hot bands*) würden mit sinkender Temperatur an Intensität gewinnen. Die verringerte Halbwertsbreite führt außerdem dazu, dass bei einigen elektronischen Übergängen die Ligandenfeldaufspaltung bereits bei den hier gezeigten Übersichtsmessungen deutlich zum Vorschein kommt (z.B. ${}^6F_{5/2}$ und ${}^6F_{7/2}$ von SmPO_4).

$$p(N_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)} \quad (\text{Gl. 15})$$

$p(N_i)$: normierte Bestetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes i

ΔE_i : Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand i und dem Grundzustand

k_B : Boltzmannkonstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T : absolute Temperatur

Der Vergleich der Übersichtsspektren der Verbindungen SmAsO_4 (s. Abbildung 28), SmPO_4 (s. Abbildung 29) und $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ (s. Abbildung 30) bei verschiedenen Temperaturen zeigt den Einfluss der unterschiedlichen Grundzustandsaufspaltung. Abbildung 27 zeigt die Auftragung der relativen Intensitäten der *hot bands* (im Vergleich zu den jeweiligen Banden der Übergänge aus dem jeweiligen absoluten Grundzustand) gegen die beobachtete Energiedifferenz ΔE der *hot bands* zu den Grundzustandsübergängen. Hierbei ist zu beachten, dass die Intensität der Absorptionsbanden nicht ausschließlich von der Besetzung des Ausgangslevels abhängt, sondern auch maßgeblich von der Symmetrie der Zustände beeinflusst wird. Dennoch zeigt besonders die Regressionsgerade aus den Daten der ${}^6\text{F}_{7/2}$ -Zustände deutlich den erwarteten Abnehmenden Verlauf der Intensitäten mit größer werdender Energiedifferenz. Die Daten der ${}^6\text{F}_{9/2}$ -Zustände legen die gleiche Abnahme nahe, wenn auch in deutlich geringerem Umfang.

Um die Ligandenfeldaufspaltung einzelner elektronischer Übergänge im Detail analysieren zu können, ist die Aufnahme von hochaufgelösten Spektren nötig. Auch hier bieten Aufnahmen bei tiefen Temperaturen zusätzliche Informationen, da hierdurch nicht nur anhand der durchgeführten AOM-Rechnungen abgeschätzt werden kann welche Absorptionsbanden tatsächlich *hot bands* sind. Außerdem führt die deutlich verringerte Halbwertsbreite (etwa 15 cm^{-1} bis 35 cm^{-1}) der Banden dazu, dass bestenfalls bereits Sublevel, die lediglich 20 cm^{-1} voneinander getrennt liegen, aufgelöst werden können.

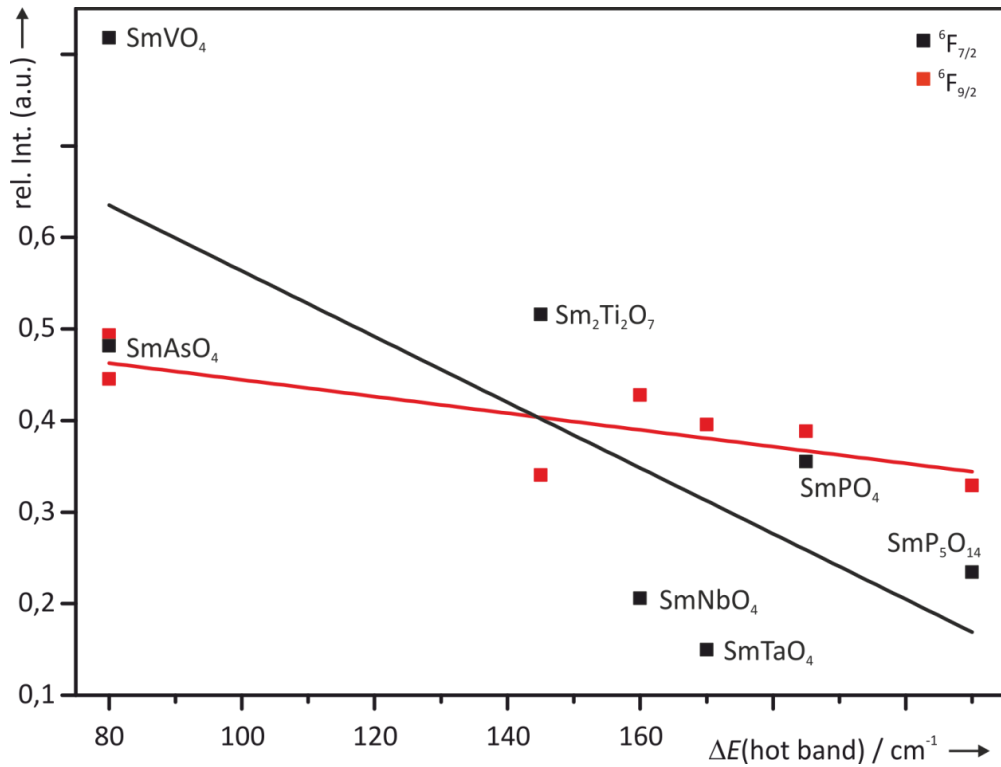


Abbildung 27. Relative Intensität der hot bands der Zustände ${}^6F_{7/2}$ (schwarz) und ${}^6F_{9/2}$ (rot) verschiedener Samarium(III)-oxoverbindungen gegen die Energiedifferenz der hot bands zu den jeweiligen Grundzustandsübergängen.

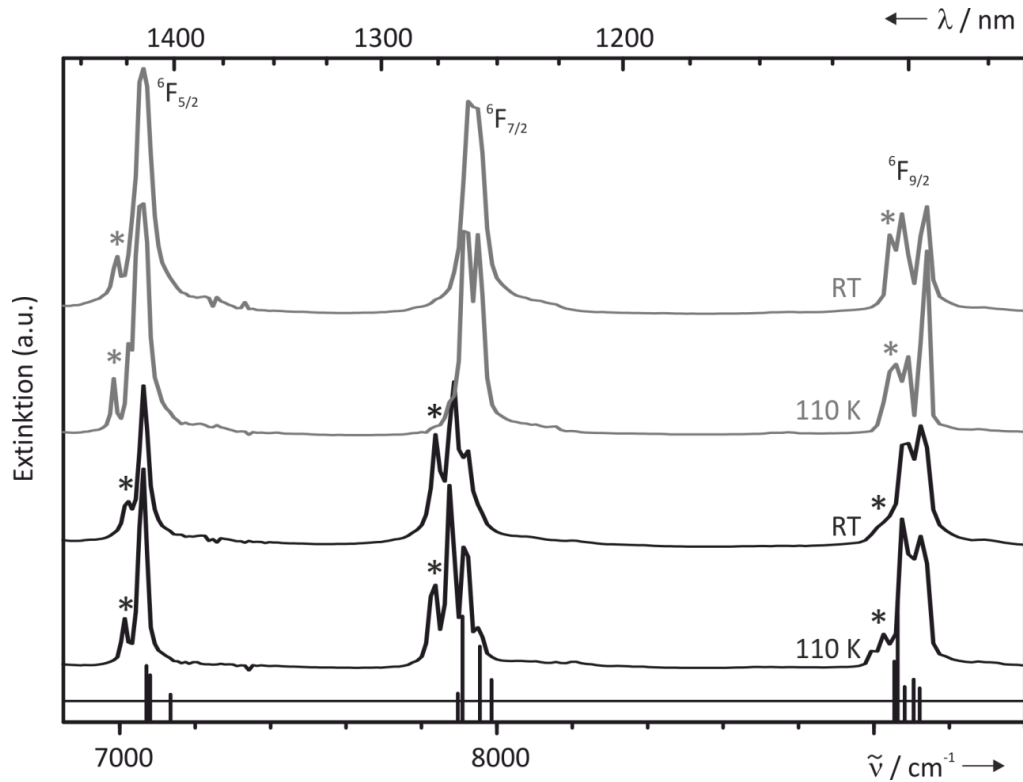


Abbildung 28. SmAsO₄. Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahelten Lichts (grau, bzw. schwarz).

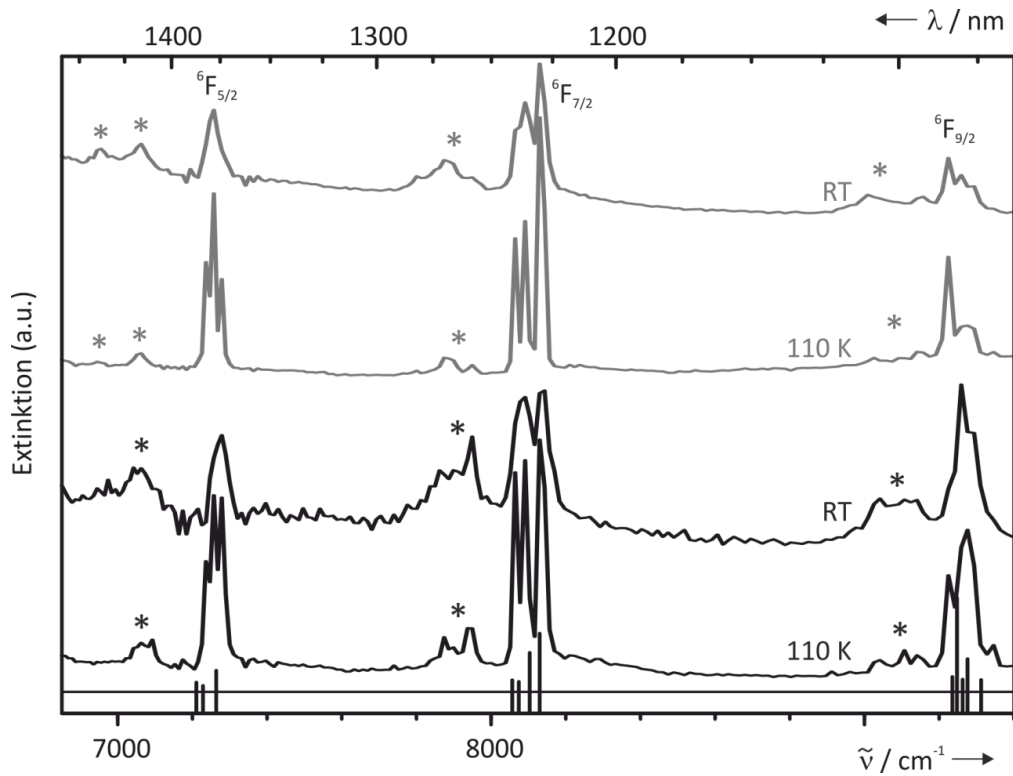


Abbildung 29. SmPO_4 . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (grau, bzw. schwarz).

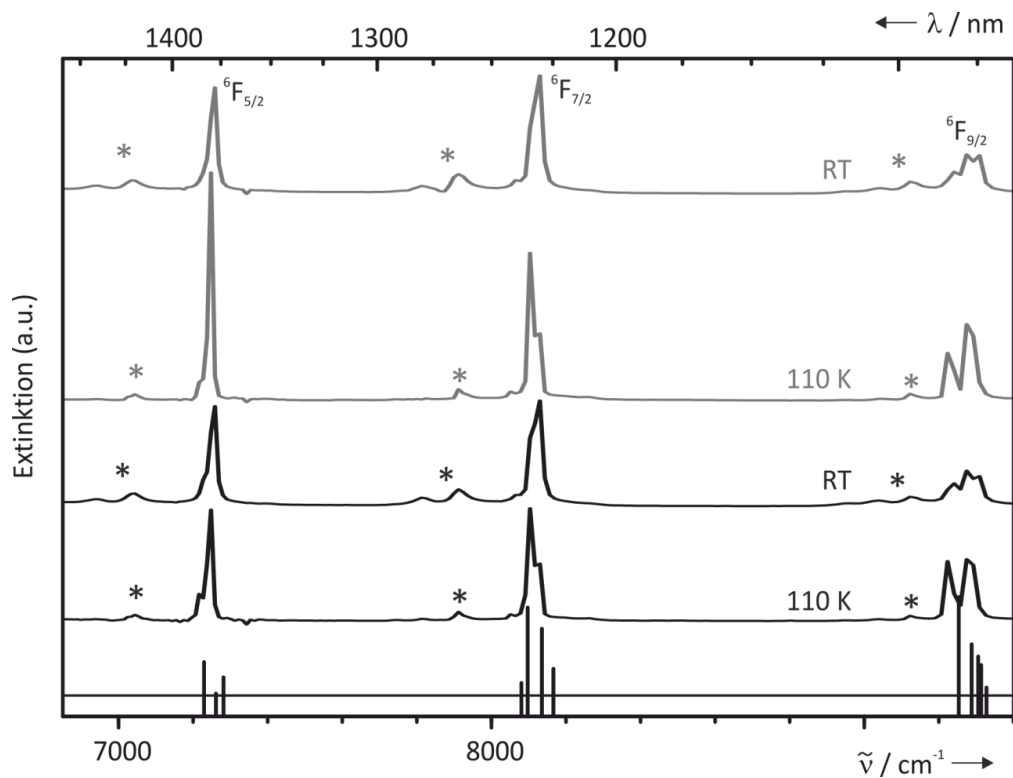


Abbildung 30. $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$. Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (grau, bzw. schwarz).

Im Falle von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ist die Qualität der Spektren (s. Abbildung 31) aufgrund der geringen Kristallgröße recht schlecht. Dennoch ist es auch hier möglich eine Zuordnung der berechneten Sublevel zu den beobachteten Absorptionsbanden durchzuführen und damit die berechnete und die experimentell beobachtete Ligandenfeldaufspaltung miteinander zu vergleichen (s. Tabelle 4).

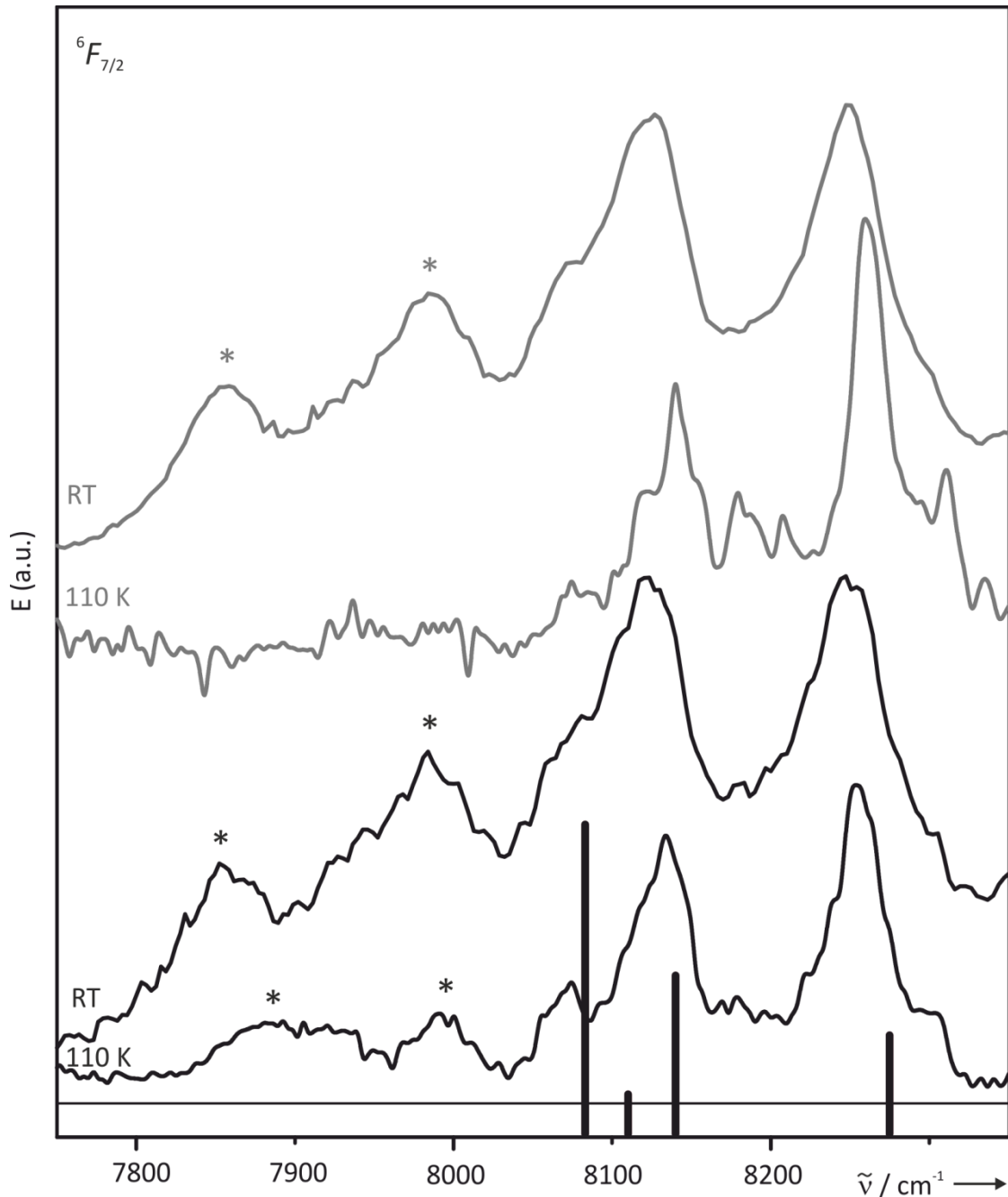


Abbildung 31. $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (grau, bzw. schwarz).

Im Falle von SmNbO_4 ist die Identifikation der *hot bands* selbst anhand der hochaufgelösten Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (s. Abbildung 32) nicht ohne weiteres möglich. So wird die Absorptionsbande bei 7960 cm^{-1} aufgrund der berechneten Ligandenfeldaufspaltung und dem modellierten Aufspaltungsmuster den Grundzustandsübergängen in die Sublevel des ${}^6F_{7/2}$ zugeordnet.

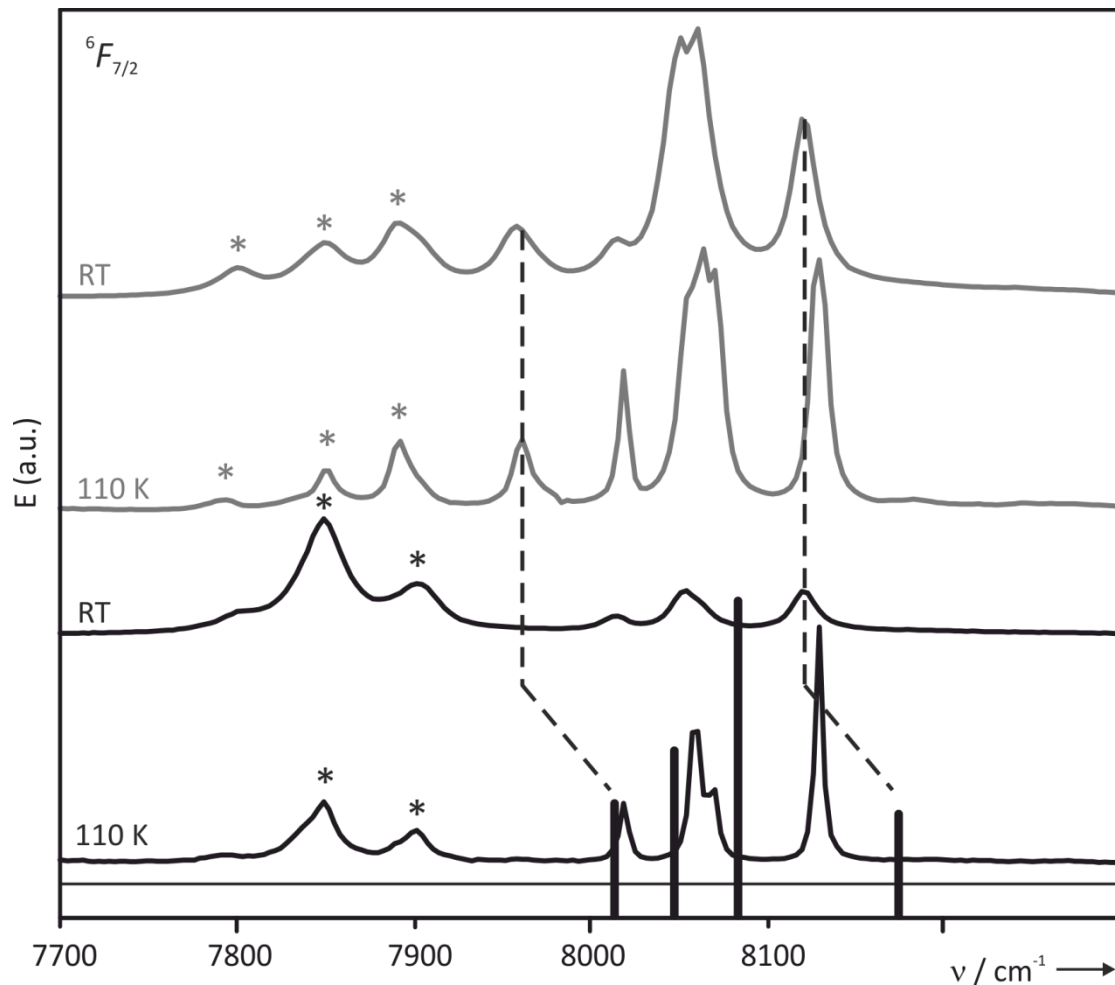


Abbildung 32. SmNbO_4 . Vergleich von Einkristallabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und 110 K) mit zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen des eingestrahlten Lichts (grau, bzw. schwarz). Die gestrichelten Linien deuten die Zuordnung der berechneten zu den beobachteten Absorptionsbanden an.

Tabelle 4 Vergleich der experimentell beobachteten Aufspaltung des ${}^6H_{5/2}$ Grundzustandes (über *hot bands* in optischen Spektren und des angeregten Zustandes ${}^6F_{7/2}$ mit den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen für Samarium(III)-oxoverbindungen.

	${}^6H_{5/2}$ (hot bands)		${}^6F_{7/2}$	
	ΔE_{exp}	ΔE_{AOM}	ΔE_{exp}	ΔE_{AOM}
SmP ₅ O ₁₄	210	80	64	86
	310	158		
SmPO ₄	185	90	75	74
		168		
SmVO ₄	80	89	90	83
		133		
SmNbO ₄	160	101	170	161
		207		
SmTaO ₄	170	109	190	177
	220	217		
SmAsO ₄	80	94	70	64
		143		
Sm ₂ Ti ₂ O ₇	145	165	175	192
	405	370		
Sm ₂ O ₃	a		520	438
B-type				
Sm ₂ O ₃	a		a	
C-type				
KSmO ₂	b		b	
SmBO ₃	a		a	
SmB ₃ O ₆	95	85	91	79
	300	127		

a) Über UV/vis/NIR Spektroskopie nicht zu ermitteln, da sich Absorptionsbanden stark überlagern. b) Kein optisches Spektrum verfügbar.

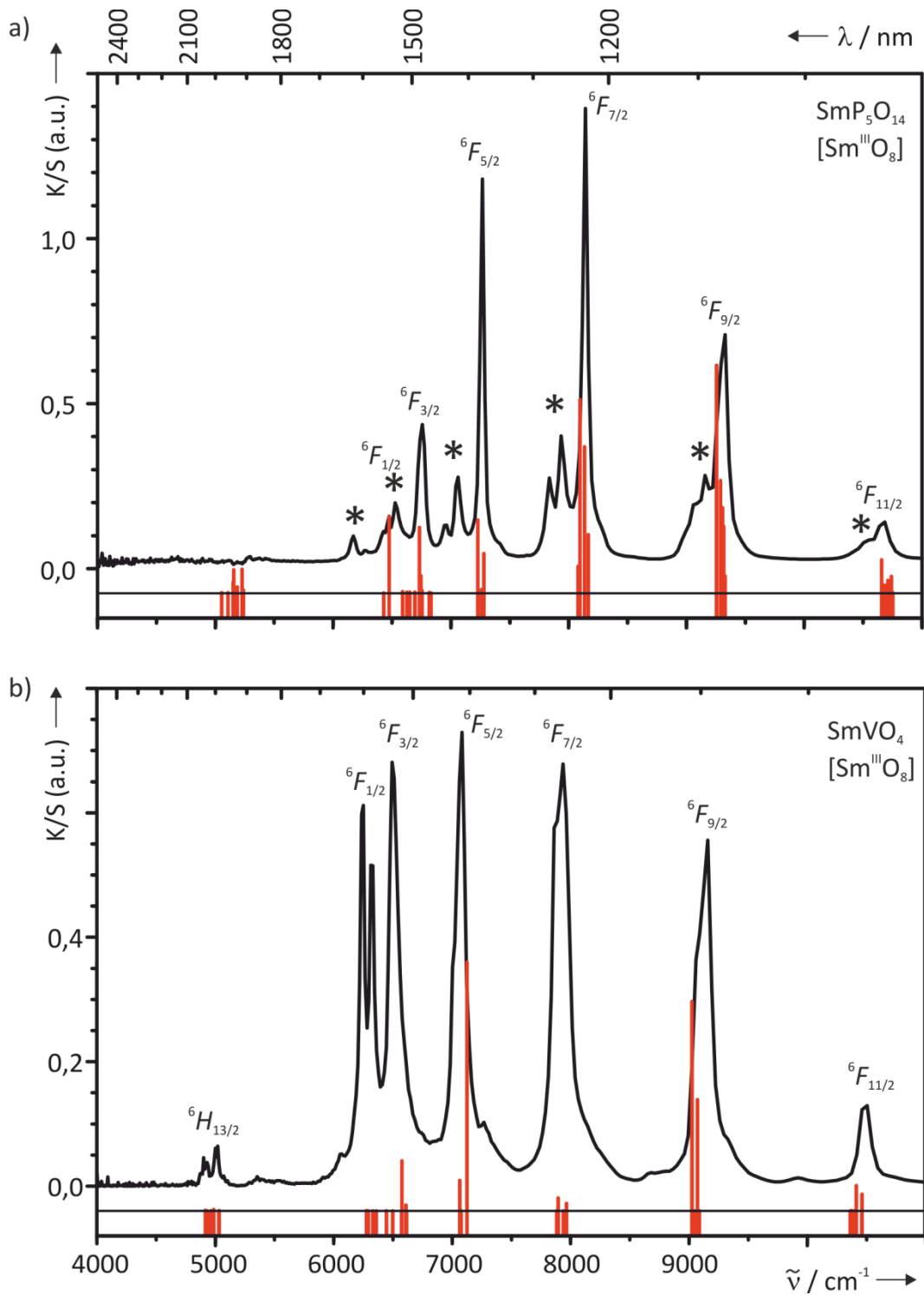


Abbildung 33. Pulveremissionsspektren von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ (a) und SmVO_4 (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (zero phonon lines, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).

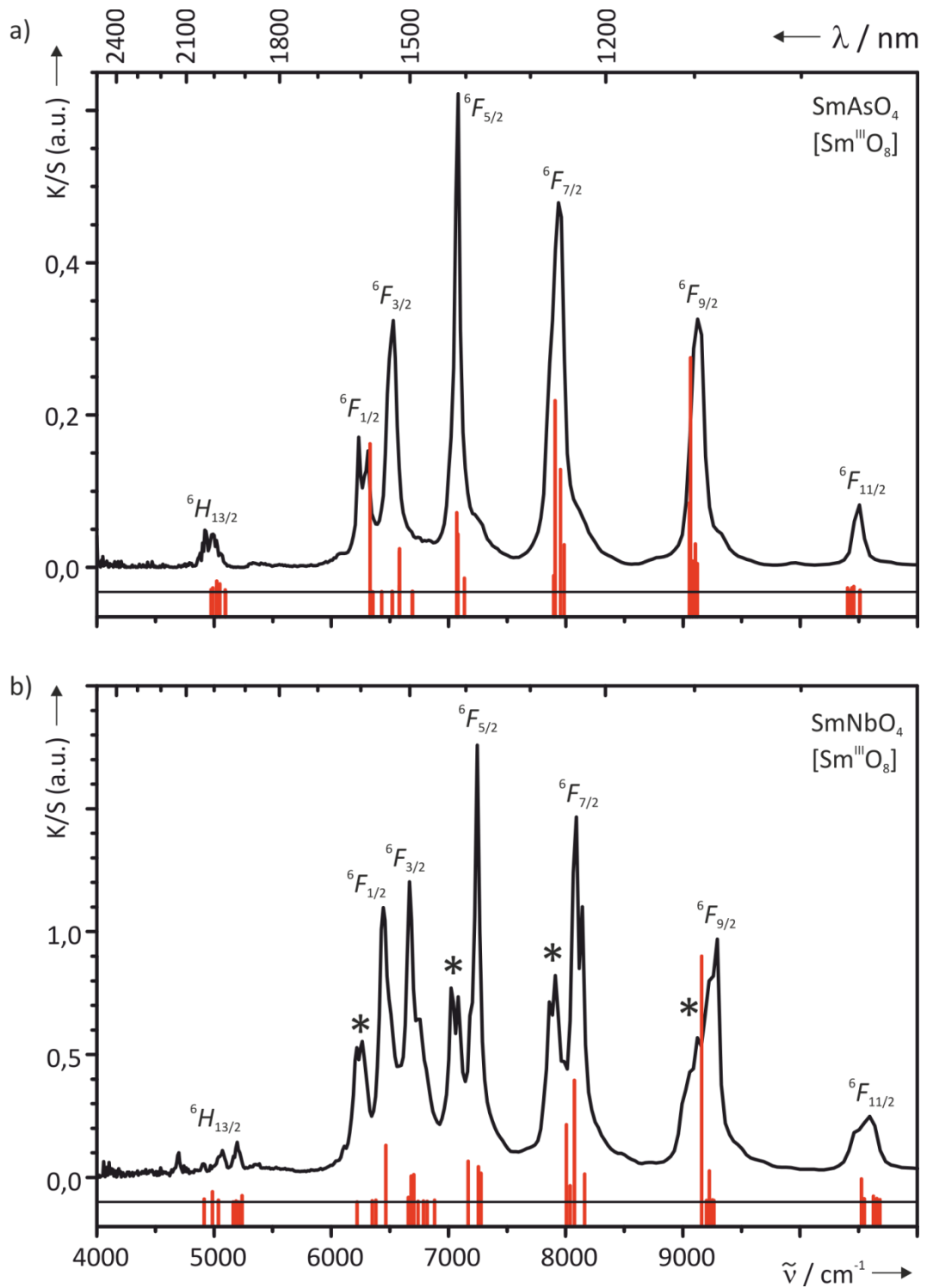


Abbildung 34. Pulveremissionsspektren von SmAsO_4 (a) und SmNbO_4 (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (zero phonon lines, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).

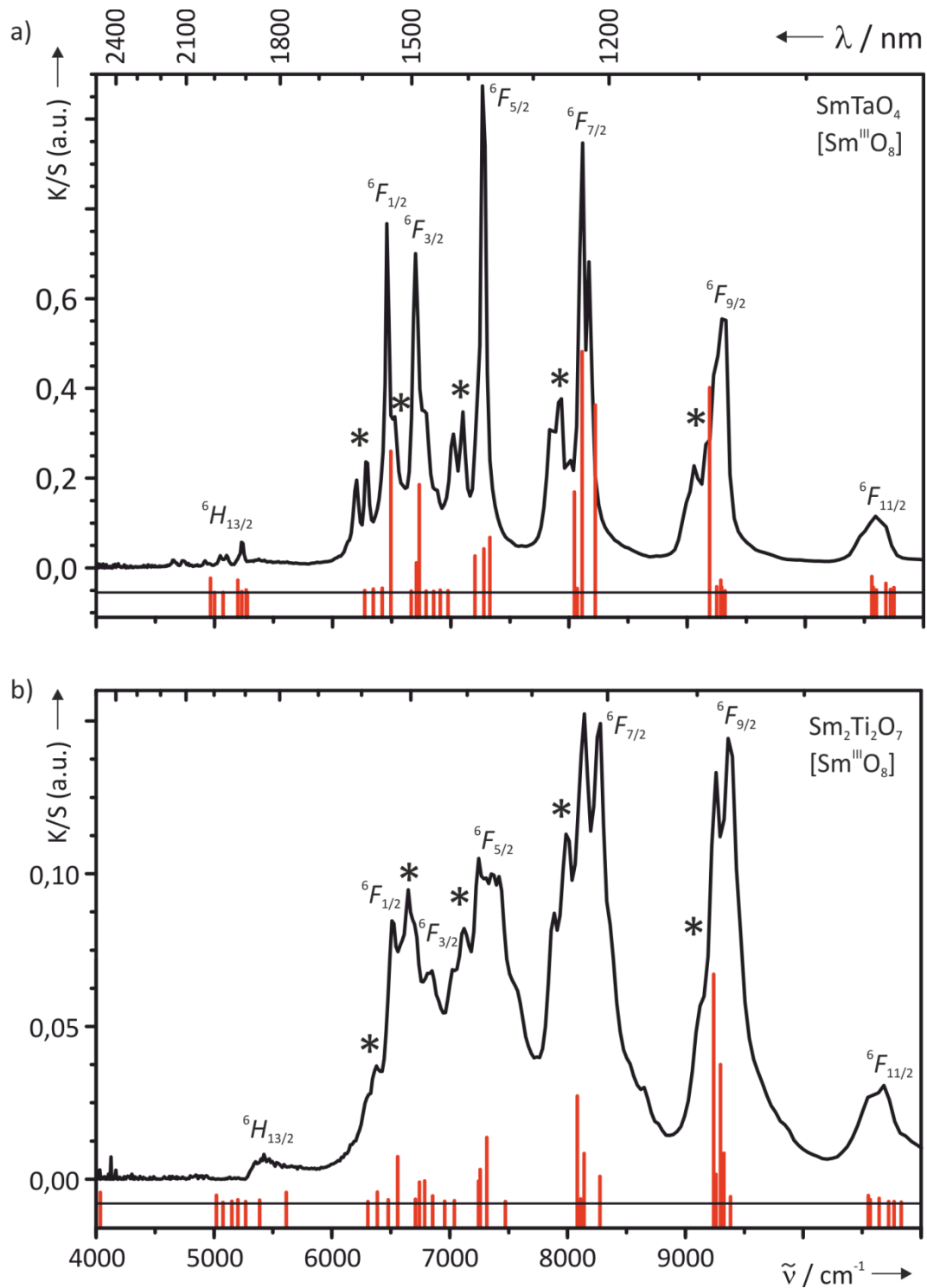


Abbildung 35. Pulveremissionsspektren von SmTaO_4 (a) und $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b) (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).

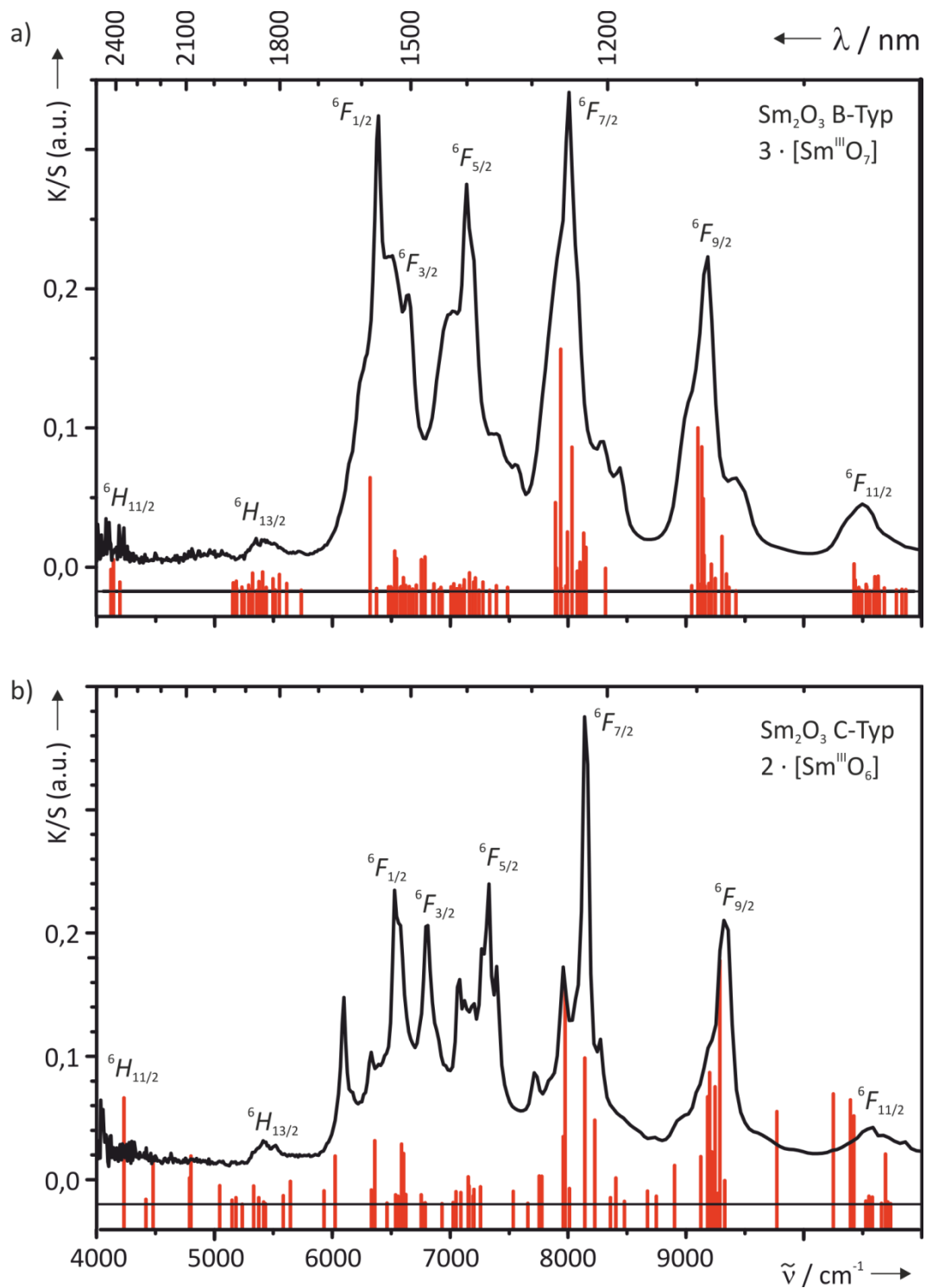


Abbildung 36. Pulveremissionsspektren zweier Polymorphe von Sm_2O_3 [B-Typ (a) und C-Typ (b)] (bei Raumtemperatur) im NIR-Bereich (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).

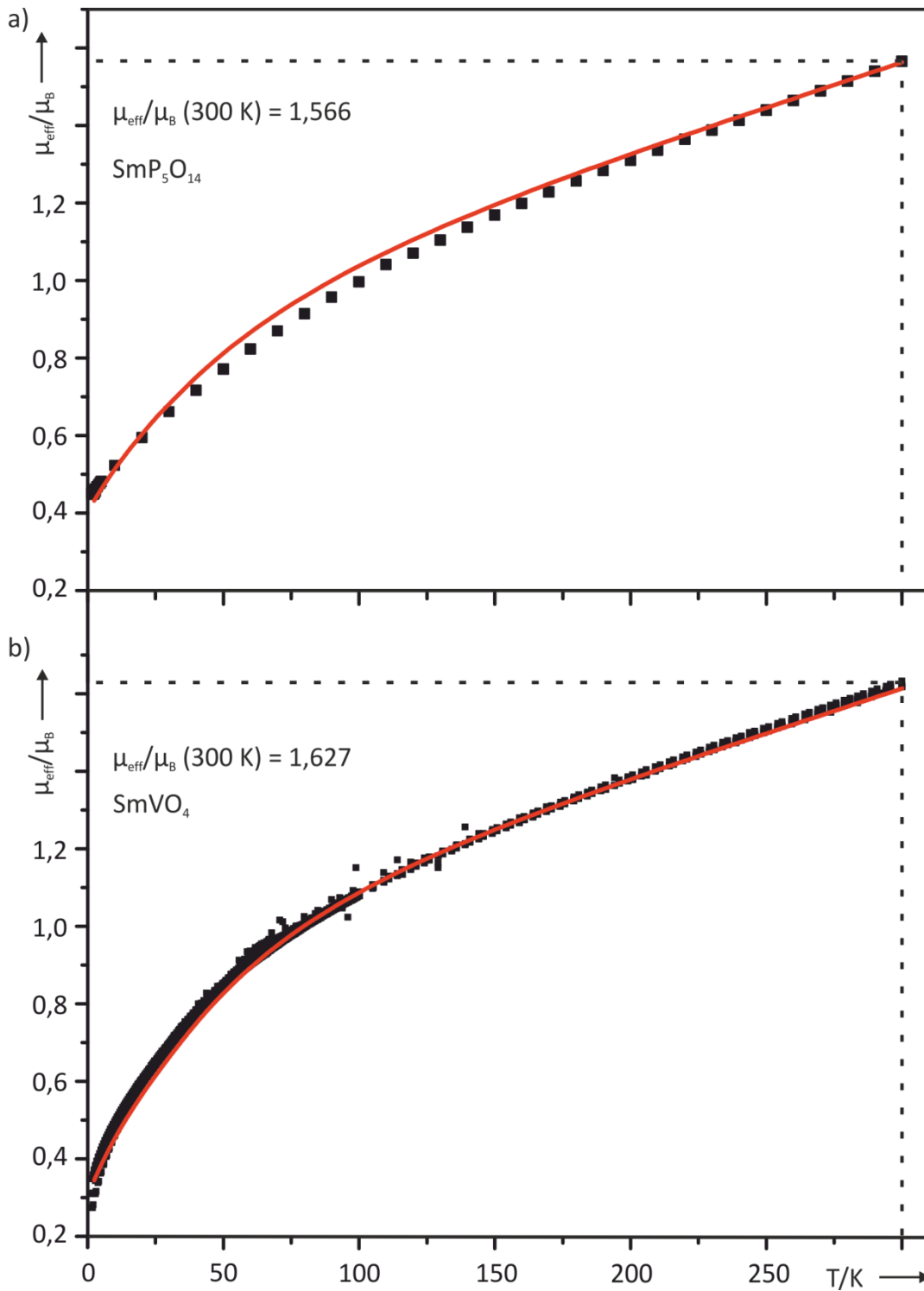


Abbildung 37. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ (a) bzw. SmVO_4 (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).

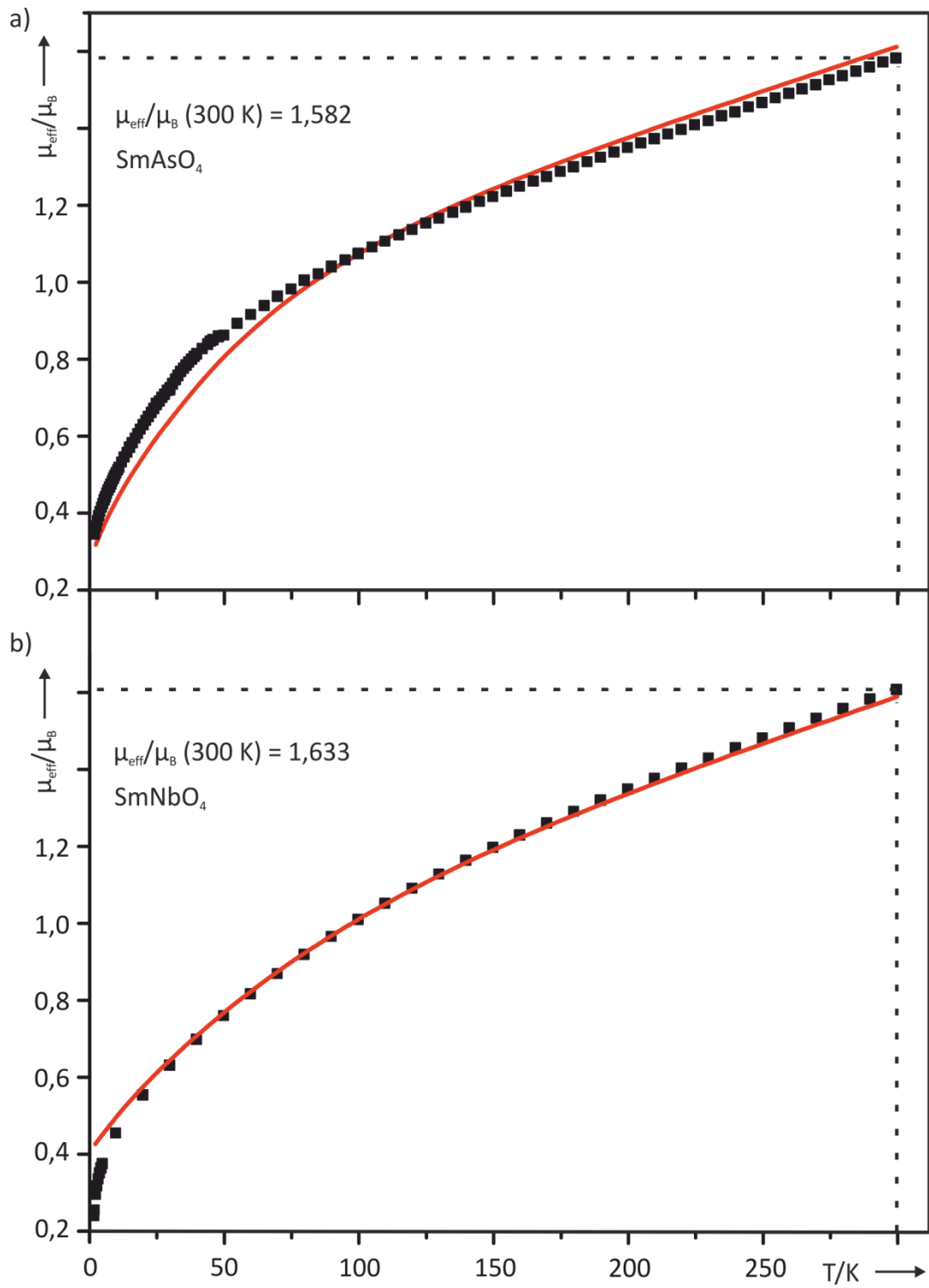


Abbildung 38. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ von SmAsO_4 (a) bzw. SmNbO_4 (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).

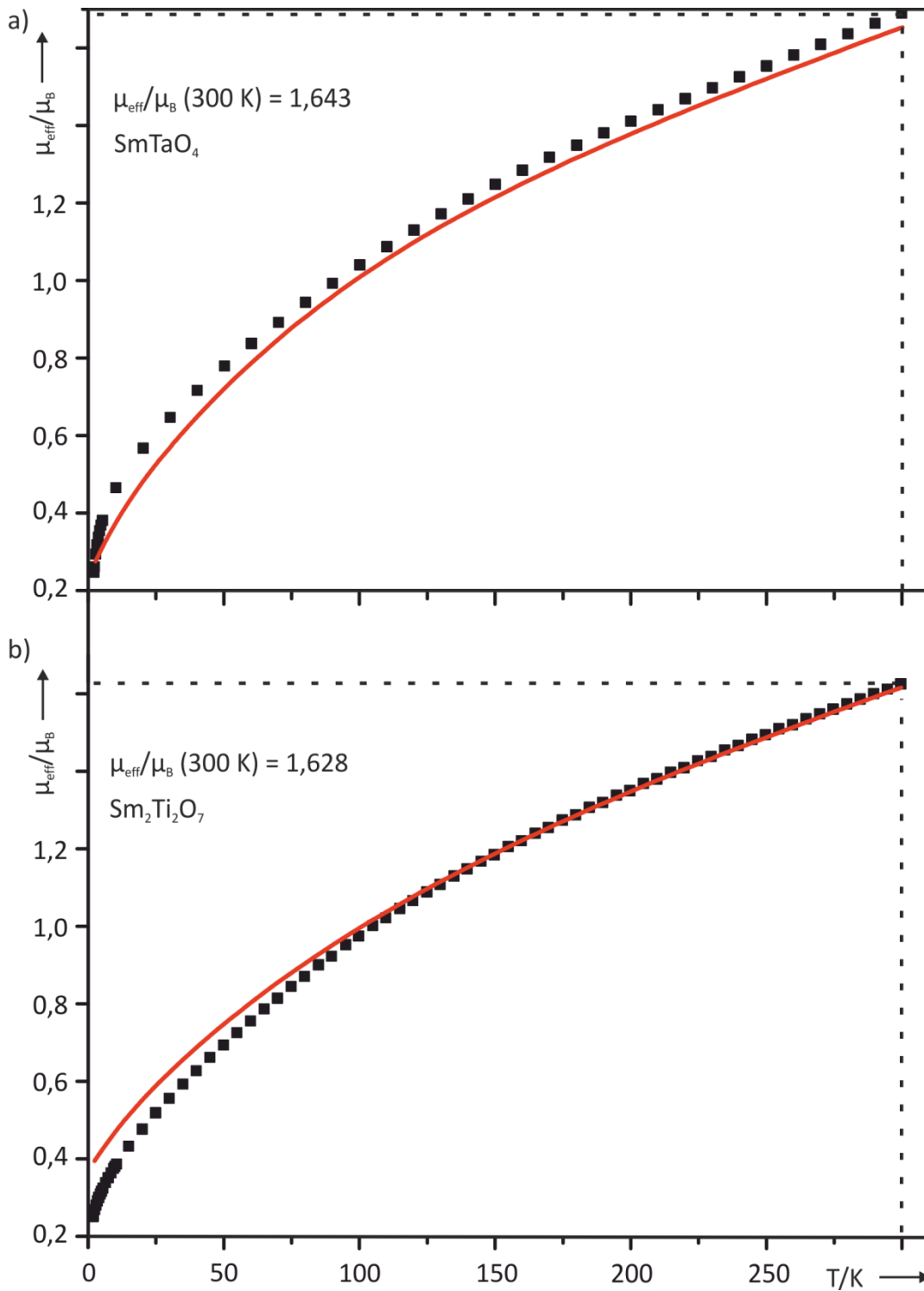


Abbildung 39. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_{\text{B}}$ von SmTaO₄ (a) bzw. Sm₂Ti₂O₇ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven).

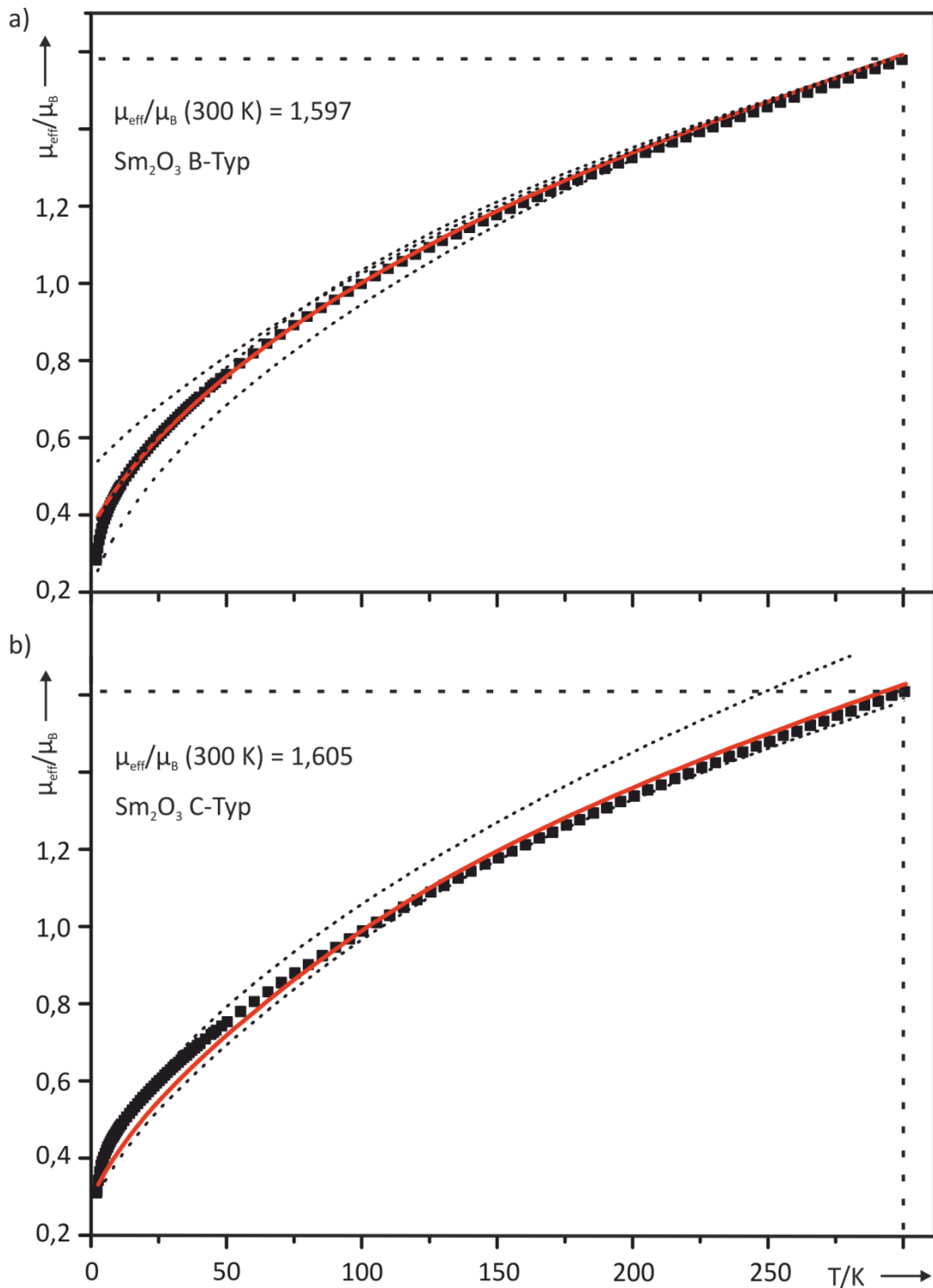


Abbildung 40. Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_{\text{B}}$ von Sm_2O_3 B-Typ (a) bzw. Sm_2O_3 C-Typ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurven – gewichtetes Mittel). Die AOM-Ergebnisse für die unterschiedlichen Chromophore der beiden Polymorphe sind als gestrichelte schwarze Kurven dargestellt.

4.3 Diskussion

Die *best fit* AOM Parameter für die zunächst untersuchte Reihe an Samarium(III)-oxoverbindungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Hierbei ist nochmals hervorzuheben, dass für die Anpassung der Rechnungen an die experimentellen Daten lediglich die drei Parameter F_2 , ζ und $e_\sigma(\text{Sm-O})_{\text{max}}$ verwendet wurden. Die kleine Anzahl variabler Parameter resultiert daraus, dass die Verhältnisse F_4/F_2 und F_6/F_2 konstant bei den Werten des freien Ions (aus ab initio Berechnung^[43,91]) gehalten wurden, sowie den in Einklang mit der Literatur^[32] stehenden Annahmen $e_\pi(\text{Sm-O}) = 1/3 e_\sigma(\text{Sm-O})$ und $e_\sigma(\text{Sm-O}) \sim d(\text{Sm-O})^{-7,0}$.

Tabelle 5. *Best fit* AOM Parameter F_2 , ζ und $e_\sigma(\text{Sm-O})_{\text{norm}, 2.38 \text{ \AA}}$, sowie $e_\sigma(\text{Sm-O})_{\text{max}}$ (für $d(\text{Sm-O})_{\text{min}}$) von neun Samarium Oxoverbindungen.

Verbindung	F_2 / cm^{-1}	ζ / cm^{-1}	$e_\sigma(\text{Sm-O})_{2.38 \text{ \AA}}$ / cm^{-1}	$e_\sigma(\text{Sm-O})_{\text{max}}$ / cm^{-1}
SmP ₅ O ₁₄	379	1182	337	396
SmPO ₄	376	1180	444	430
SmVO ₄	372	1140	353	366
SmNbO ₄	372	1158	562	600
SmTaO ₄	372	1163	590	652
SmAsO ₄	370	1152	334	394
Sm ₂ Ti ₂ O ₇	363	1160	486	798
Sm ₂ O ₃	357	1190	548	806
Sm ₂ O ₃	357	1190	548	711
KSmO ₂	356	1210	573	583

Nachdem der analoge Fit im Rahmen des AOM für eine Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen eine lineare Korrelation zwischen dem AOM Parameter $e_\sigma(\text{Eu-O})$ einer Verbindung und deren optischer Basizität \mathcal{A} aufgezeigt hat (s. Abbildung 63, Seite 96), war von Interesse, ob für eine ähnliche Reihe von Oxoverbindungen des benachbarten dreiwertigen Samariums ebenfalls eine derartige Korrelation zu finden ist. Eine

Korrelation der SCS Parameter (interelektronische Abstoßungsparameter) mit der optischen Basizität, also ein nephelauxetischer Effekt, wurde in der Literatur bereits wiederholt diskutiert^[95-97], wurde jedoch für die Reihe der Europium(III)-oxoverbindungen nicht beobachtet. Entsprechend wurden alle Eu^{3+} -Verbindungen mit den SCS-Werten des freien Ions beschrieben^[28].

Abbildung 41 zeigt die Auftragungen der *best fit* Parameter F_2 , ζ und $e_{\sigma}(\text{Sm-O})_{\text{norm}; 2,38 \text{ \AA}}$ gegen die optische Basizität Δ . Die Auftragung von F_2 gegen Δ (s. Abbildung 41 b) erstreckt sich über das Intervall von $357 \text{ cm}^{-1} \leq F_2 \leq 379 \text{ cm}^{-1}$ und legt den Zusammenhang zwischen abnehmenden elektronischen Abstoßungsparametern (SCS Parameter) bei zunehmender optischer Basizität nahe. Obwohl in einer ähnlichen Reihe von Verbindungen des benachbarten f^6 -Ions Eu^{3+} keine Reduktion von F_2 im Vergleich zum Wert des freien Ions beobachtet wurde, ist dieser nephelauxetische Effekt chemisch plausibel und wurde bei Übergangsmetallverbindungen vielfach beschrieben (z.B. ^[40,98]). Ein experimenteller Wert für F_2 des freien Sm^{3+} -Ions aus Funkenspektren ist bisher in der Literatur unbekannt. Aus Rechnungen im Rahmen der Störungstheorie (NEV-PT2) ergibt sich für das freie Sm^{3+} -Ion ein Wert von $F_2 = 371,8 \text{ cm}^{-1}$ ^[43], der als Startwert für die hier durchgeführten Modellierungen genutzt wurde. Über eine Regressionsgerade kann aus den experimentellen Daten für die Reihe von Samarium(III)-oxoverbindungen bei $\Delta = 0$ der Wert $F_2 = 396 \text{ cm}^{-1}$ für das freie Sm^{3+} -Ion abgeschätzt werden. Dieser liegt etwa 6% oberhalb des Wertes aus den NEV-PT2 Rechnungen. Der Vergleich der ermittelten F_2 -Werte für das Ultraphosphat (niedrigste optische Basizität in der untersuchten Reihe) und dem der beiden Polymorphen des binären Oxids (höchste optische Basizität in der untersuchten Reihe), die 379 cm^{-1} , bzw. 357 cm^{-1} betragen, ergibt eine Reduktion von etwa 6%. Die Kombination dieser Ergebnisse aus AOM mit dem Konzept der optischen Basizität führt zu einer linearen Korrelation der SCS Parameter mit der optischen Basizität der Samarium(III)-oxoverbindungen (s. Abbildung 41 b). Obwohl einige Werte von der Regressionsgeraden abweichen, handelt es sich um einen eindeutigen Trend. Mit steigender optischer Basizität (Polarisierbarkeit der Oxidliganden) sollte die Kovalenz der Metall-Ligand Bindung steigen und damit eine Zunahme des nephelauxetischen Effekts einhergehen. Mit zunehmender Kovalenz ergeben sich auch größere Überlappungsintegrale für die Metall-Ligand Bindung und damit stärkere Metall-Ligand

Wechselwirkungen. Letztere spiegeln sich im AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ wieder. Die graphische Darstellung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ gegen die optische Basizität (s. Abbildung 41a) zeigt die erwartete Zunahme. Zu beachten sind hierbei allerdings die Abweichungen für SmNbO_4 , SmTaO_4 , SmVO_4 und SmAsO_4 von der Regressionsgeraden, die außerhalb der abgeschätzten Ungenauigkeit bei der Bestimmung mittels AOM liegen. Für die vorliegenden Abweichungen sind zwei unterschiedliche Erklärungen denkbar. Zum einen sind die optischen Basizitäten der Übergangsmetalle mit einer Ungenauigkeit belegt^[35,99]. Im Rahmen der Lux-Flood Säure-Base-Theorie lässt sich argumentieren, dass As_2O_5 und V_2O_5 stärkere Oxidionenakzeptoren als Nb_2O_5 und Ta_2O_5 und damit azider sein sollten. Zum anderen bringt die Modellierung mit dem visuellen Abgleich der berechneten Ergebnisse mit den experimentellen Daten eine gewisse Unsicherheit mit sich. Die so erreichte Genauigkeit der Anpassung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ liegt schätzungsweise bei $\pm 10\%$. Die Bestimmung des äquivalenten Parameters für die Reihe der Europium(III)-Verbindungen unterliegt einer höheren Genauigkeit, da die Temperaturabhängigkeit von deren magnetischen Moment deutlich empfindlicher auf Änderungen des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ reagiert, bzw. der AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ stärker von der optischen Basizität abhängt (die Fehlerbalken in Abbildung 63 spiegeln eine Genauigkeit der Bestimmung von $\pm 7,5\%$ wieder). Im Falle der Europium(III)-oxoverbindungen reicht der Wert für $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ von $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{EuP}_5\text{O}_{14}) = 270 \text{ cm}^{-1}$ bis $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ C-Typ}) = 687 \text{ cm}^{-1}$, wohingegen $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ bei den entsprechenden Samarium(III)-oxoverbindungen lediglich zwischen 337 cm^{-1} und 548 cm^{-1} variiert.

Für die Spin-Bahn Kopplungskonstante ζ wurde weder für Samarium(III)-, noch für die bereits früher untersuchten Europium(III)-oxoverbindungen^[28] eine eindeutige Korrelation mit der optischen Basizität gefunden. Während die Spin-Bahn Kopplungskonstante für die Modellierung der Europium(III)-oxoverbindungen konstant bei dem Wert des freien Ions $\zeta = 1320 \text{ cm}^{-1}$ gehalten wurde, muss sie zur Erreichung guter Anpassung bei den Samarium(III)-oxoverbindungen im Intervall $1140 \text{ cm}^{-1} \leq \zeta \leq 1190 \text{ cm}^{-1}$ variiert werden (s. Abbildung 41 c). Aus NEV-PT2 Rechnungen werden die Werte $\zeta(\text{Eu}^{3+}) = 1395,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\zeta(\text{Sm}^{3+}) = 1231,3 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Da NEV-PT2 Rechnungen dazu neigen, Spin-Bahn Kopplungskonstanten systematisch zu

überschätzen^[100], ist anzunehmen, dass der hier im Rahmen der Modellierungen gefundene Durchschnittswert $\zeta(\text{Sm}^{3+}) = 1170 \text{ cm}^{-1}$ einen guten Referenzwert für das freie Sm^{3+} -Ion darstellt und als Startwert für zukünftige Modellierungen dienen kann.

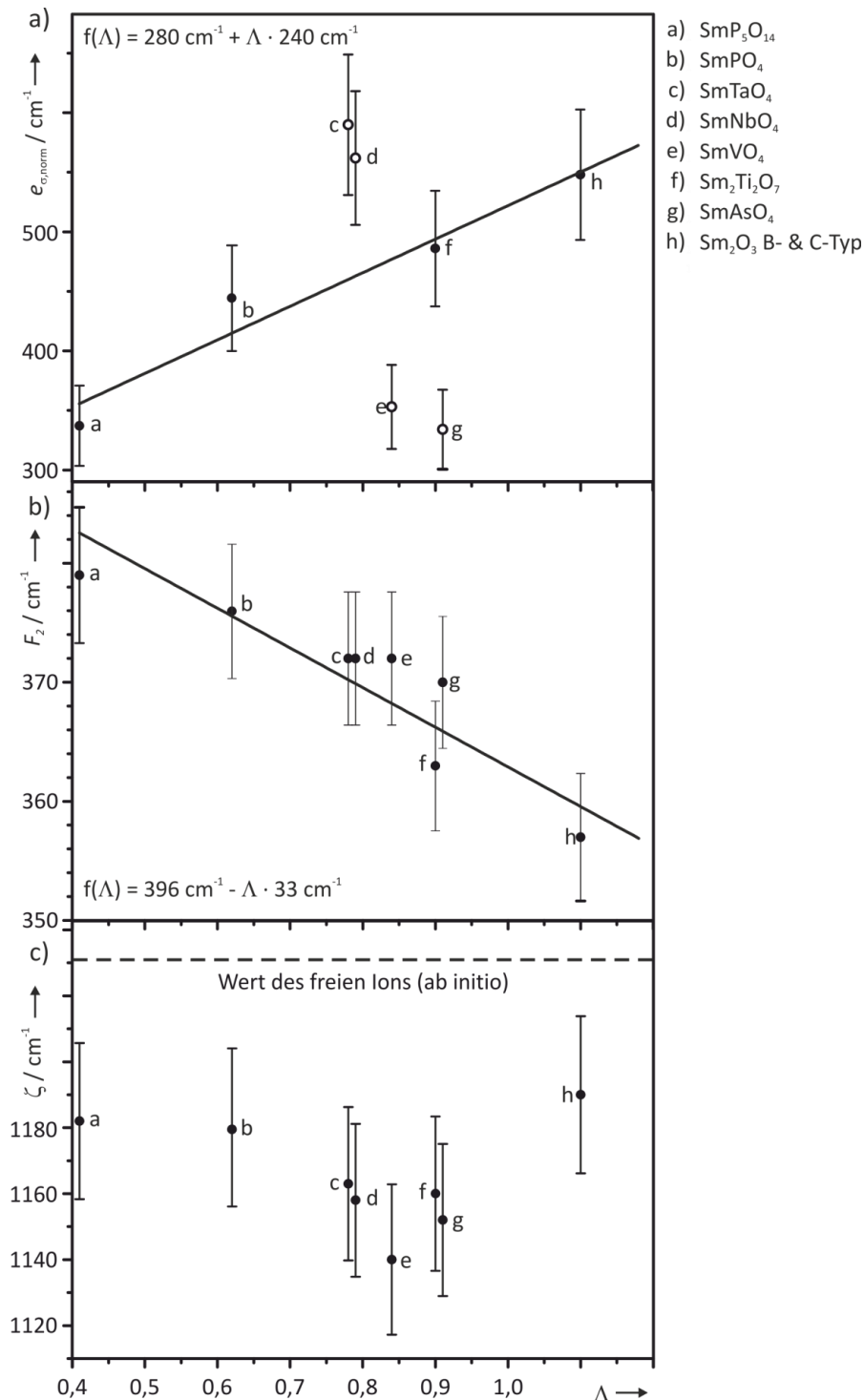


Abbildung 41. Auftragung des AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}$ (Sm-O) (a), interelektronischer Abstoßungsparameter F_2 (b) und Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ (c) gegen die optische Basizität Λ , sowie die jeweiligen Regressionsgeraden. Zu Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.

4.4 Ligandenfeldanalyse bei weiteren Samarium(III)-oxoverbindungen

Die Ligandenfeldanalyse bei den weiteren Samarium(III)-oxoverbindungen (SmBO_3 , SmB_3O_6 , Sm_2TeO_6 , Sm_2WO_6 , KSmO_2) soll zeigen, in wie weit die beobachteten Korrelationen zwischen den verwendeten Parametern und der optischen Basizität Bestand haben. Aus diesem Grund werden für die weiteren Ligandenfeldanalysen in diesem Kapitel die Startparameter F_2 und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ aus den oben beschriebenen Regressionsgeraden abgelesen (s. Abbildung 41). Führen diese Parameter ohne signifikante Variation zu guten Übereinstimmungen der AOM Rechnungen mit den experimentellen Spektren und magnetischen Messungen, bestätigt dies die gefundenen Korrelationen von F_2 und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ mit der optischen Basizität Δ .

KSmO₂. Der Vergleich des temperaturabhängigen magnetischen Moments^[89] von KSmO_2 mit den Ergebnissen der hier angestellten AOM-Rechnungen ist in Abbildung 42 dargestellt. Optische Spektren für KSmO_2 sind in der Literatur nicht bekannt. Für die AOM-Rechnungen wurden die Startparameter ($F_2 = 357 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O}) = 573 \text{ cm}^{-1}$) aus den Regressionsgeraden (s. Abbildung 41) entnommen. Als Startparameter für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante dient der oben vorgeschlagene Wert von $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$. Um eine sehr gute Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Daten zu erreichen, wurde lediglich die Spin-Bahn-Kopplungskonstante auf $\zeta = 1210 \text{ cm}^{-1}$ vergrößert. Damit dient KSmO_2 als erstes Beispiel, um die postulierte Korrelation von F_2 , bzw. e_{σ} mit der optischen Basizität zu bestätigen.

SmBO₃ und SmB₃O₆. Die Pulver der Samarium(III)-borate wurden im Arbeitskreis von ALBERT (Technische Universität Darmstadt) synthetisiert. Von dort wurden kleine Mengen zur Analyse zur Verfügung gestellt. Deren Phasenreinheit wurde anhand von Pulverdiffraktogrammen (s. Abbildung S 10 und Abbildung S 11) bestätigt. Zur Aufnahme der Pulverremissionsspektren mussten die Proben von SmBO_3 im Verhältnis 1:5 und von SmB_3O_6 im Verhältnis 1:12 mit Bariumsulfat gemischt werden, um genügend Material zur gleichmäßigen Bedeckung des Probenträgers zu erhalten. Im Falle von SmB_3O_6 führt die besonders starke Verdünnung aufgrund der schwachen Absorptionen zu einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (s. Abbildung 43).

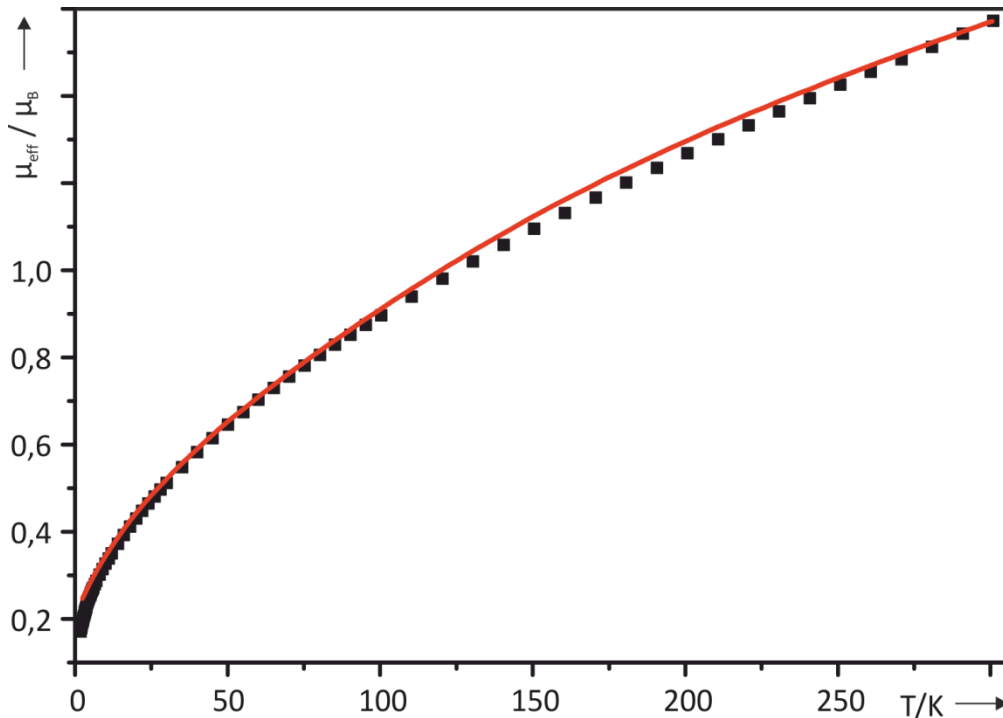


Abbildung 42. KSmO_2 . Experimentelles temperaturabhängiges magnetisches Moment (schwarze Quadrate) im Vergleich mit dem über AOM berechneten (rote Kurve – *best fit*).

Hierdurch wird speziell in der hochauflösenden Aufnahme des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ (s. Abbildung 43b) die Zuordnung der Sublevel erschwert. Dennoch ist eine Abschätzung der experimentellen Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes im Ligandenfeld ($\sim 90 \text{ cm}^{-1}$) möglich. Die starke Verdünnung führt außerdem dazu, dass der ${}^6H_{13/2}$ -Zustand nicht eindeutig vom Untergrundrauschen unterschieden werden kann. Hierdurch ist es nicht möglich, diesen zur Bestimmung der Spin-Bahn Kopplungskonstante zu nutzen. Im Gegensatz dazu kann der ${}^6H_{13/2}$ -Zustand im Falle von SmBO_3 zwischen 5000 cm^{-1} und 5500 cm^{-1} identifiziert werden (s. Abbildung 45). SmB_3O_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit nur einer Wykoff-Position für die Sm^{3+} -Ionen. Die Sm^{3+} -Ionen in SmBO_3 hingegen belegen zwei unterschiedliche Wykhoff-Positionen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Hieraus ergeben sich, wie für die beiden Polymorphe von Sm_2O_3 , Überlagerungen der beiden Chromophore (s. Abbildung 45).

Als Startparameter für SmB_3O_6 ($\lambda = 0,59$) wurden aus Abbildung 41 $F_2 = 373 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O}) = 406 \text{ cm}^{-1}$ ausgelesen. Diese Werte wurden im Verlauf der Modellierung geringfügig auf $F_2 = 377 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O}) = 387 \text{ cm}^{-1}$ angepasst. Beide Korrekturen liegen innerhalb der abgeschätzten Fehler für die Bestimmung der Parameter und

stellen damit keine signifikante Abweichung dar. Der Startparameter der Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde in geringem Maße von $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$ auf $\zeta = 1180 \text{ cm}^{-1}$ erhöht.

Die modellierte Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes im Ligandenfeld von SmB_3O_6 beträgt 79 cm^{-1} und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 90 cm^{-1} . Um einen besser belastbaren Vergleich anzustellen, werden Spektren mit einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis und dafür eine größere Pulvermenge benötigt. Die Modellierung des Übersichtsspektrums (s. Abbildung 43a) liefert ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Überraschend ist hingegen, dass im Falle der magnetischen Messung im Temperaturbereich unterhalb 100 K starke Abweichungen der Modellierung von der experimentellen Kurve zu beobachten sind (s. Abbildung 44). Hierzu ist anzumerken, dass der Kurvenverlauf der magnetischen Messung von SmB_3O_6 im Vergleich zu jenen der anderen hier untersuchten Verbindungen besonders flach ist. Hierdurch ergibt sich ein Wert von $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}(\text{SmB}_3\text{O}_6, 2 \text{ K}) = 0,535$, der deutlich oberhalb der Werte der anderen Verbindungen liegt ($0,265 \leq \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}(\text{Sm}^{3+}, 2 \text{ K}) \leq 0,450$). Eine erneute Synthese und Analyse der Verbindung muss in der Zukunft zeigen, ob die hier dargestellte magnetische Messung reproduzierbar ist. Durch Variationen der verschiedenen Parameter in chemisch sinnvollen Intervallen konnte keine Anpassung an den vorliegenden Kurvenverlauf erzielt werden.

Ebenfalls auffällig sind die Energien der *hot bands*, die aus dem Übersichtsspektrum von SmB_3O_6 hervorgehen. Diese liegen zwischen 90 cm^{-1} und 260 cm^{-1} niedriger als die jeweiligen Grundzustandsübergänge (s. Abbildung 43) und weisen damit eine besonders große Streuung auf. Die *hot bands* wurden aufgrund der Erfahrungen mit den zuvor beschriebenen Verbindungen identifiziert, da keine Einkristalle von SmB_3O_6 für die Aufnahme eines Absorptionsspektrums bei tiefen Temperaturen verfügbar waren. Eine Korrelation mit der modellierten Grundzustandsaufspaltung von 85 cm^{-1} , bzw. 127 cm^{-1} ist nicht ohne weiteres auszumachen.

Im Falle von SmBO_3 konnte der Startparameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O}) = 454 \text{ cm}^{-1}$ für den *best fit* beibehalten werden. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde geringfügig auf $\zeta = 1180 \text{ cm}^{-1}$ und der SCS-Parameter F_2 im Laufe der Modellierung von $F_2 = 367 \text{ cm}^{-1}$ auf

$F_2 = 375 \text{ cm}^{-1}$ erhöht. Diese Variation liegt leicht außerhalb des abgeschätzten Fehlers der SCS-Parameter, weicht allerdings nicht so signifikant davon ab, dass hierdurch eine Korrelation von F_2 und der optischen Basizität λ ausgeschlossen werden müsste.

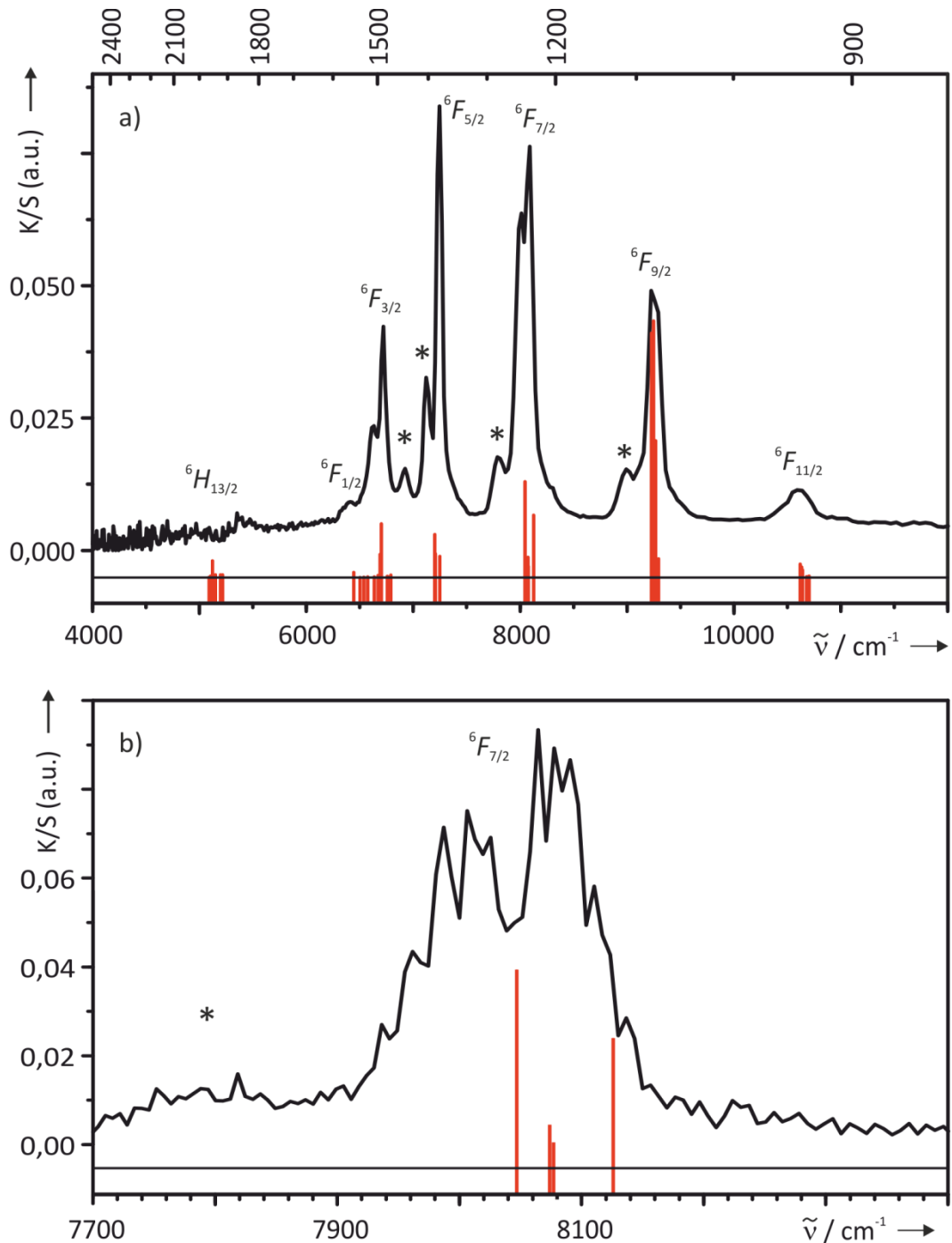


Abbildung 43. SmB_3O_6 . a) Pulverremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), bzw. b) hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche), *hot bands* sind markiert (*).

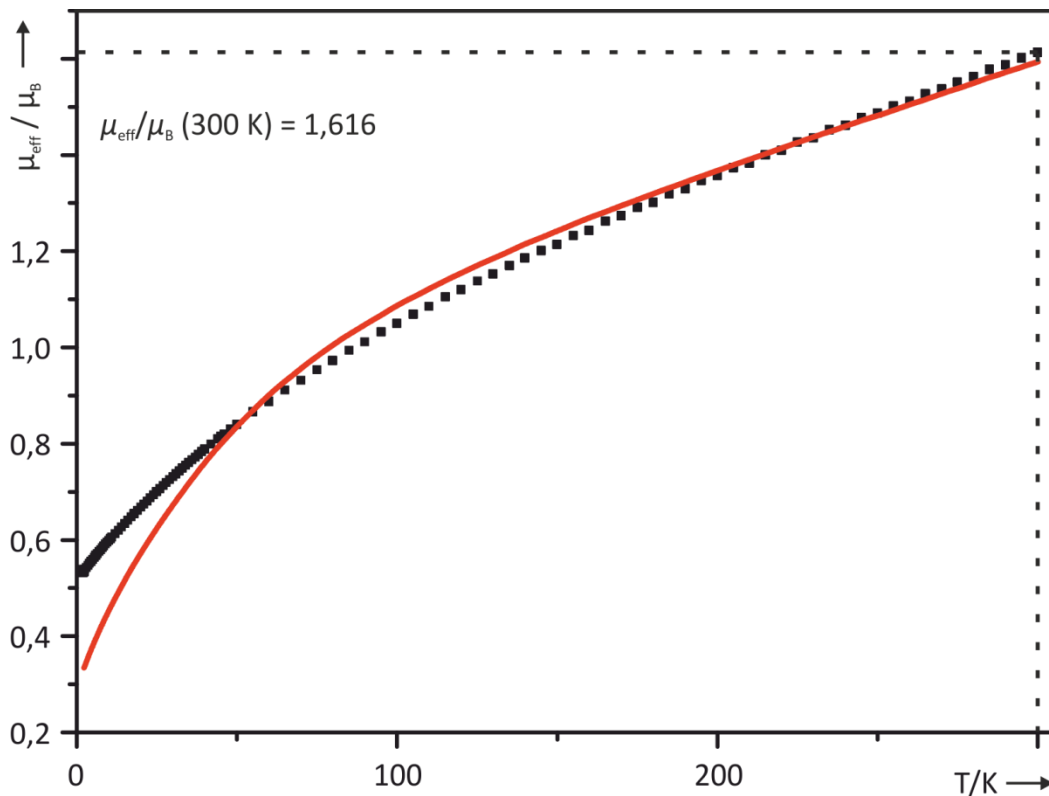


Abbildung 44. SmB_3O_6 . Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_{\text{B}}$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).

Für SmBO_3 ergaben sich aus den Regressionsgeraden als Startparameter die Werte $F_2 = 367 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O}) = 454 \text{ cm}^{-1}$. Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde für das freie Ion vorgeschlagene Wert von $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Um eine gute Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Spektren (s. Abbildung 45) und den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität (s. Abbildung 46) zu erreichen, wurde die interelektronische Abstoßung in Form von $F_2 = 375 \text{ cm}^{-1}$ variiert und wie bereits bei SmB_3O_6 , die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$ auf $\zeta = 1180 \text{ cm}^{-1}$ erhöht. Hier liegt der *best fit* Wert von F_2 knapp außerhalb der abgeschätzten Genauigkeit der Bestimmung, weicht jedoch nicht so stark ab, dass die Korrelation von F_2 mit der optischen Basizität in Zweifel gezogen werden muss.

Die experimentell ermittelte Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustands im Ligandenfeld beträgt rund 190 cm^{-1} . Dabei ist zu beachten, dass der Übergang in das Kristallfeldlevel mit der höchsten Energie (bei $\sim 8290 \text{ cm}^{-1}$) nur sehr schwach ist. Dieser experimentelle Wert stimmt sehr gut mit dem modellierten für die Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustands von 194 cm^{-1} überein (s. Abbildung 45b).

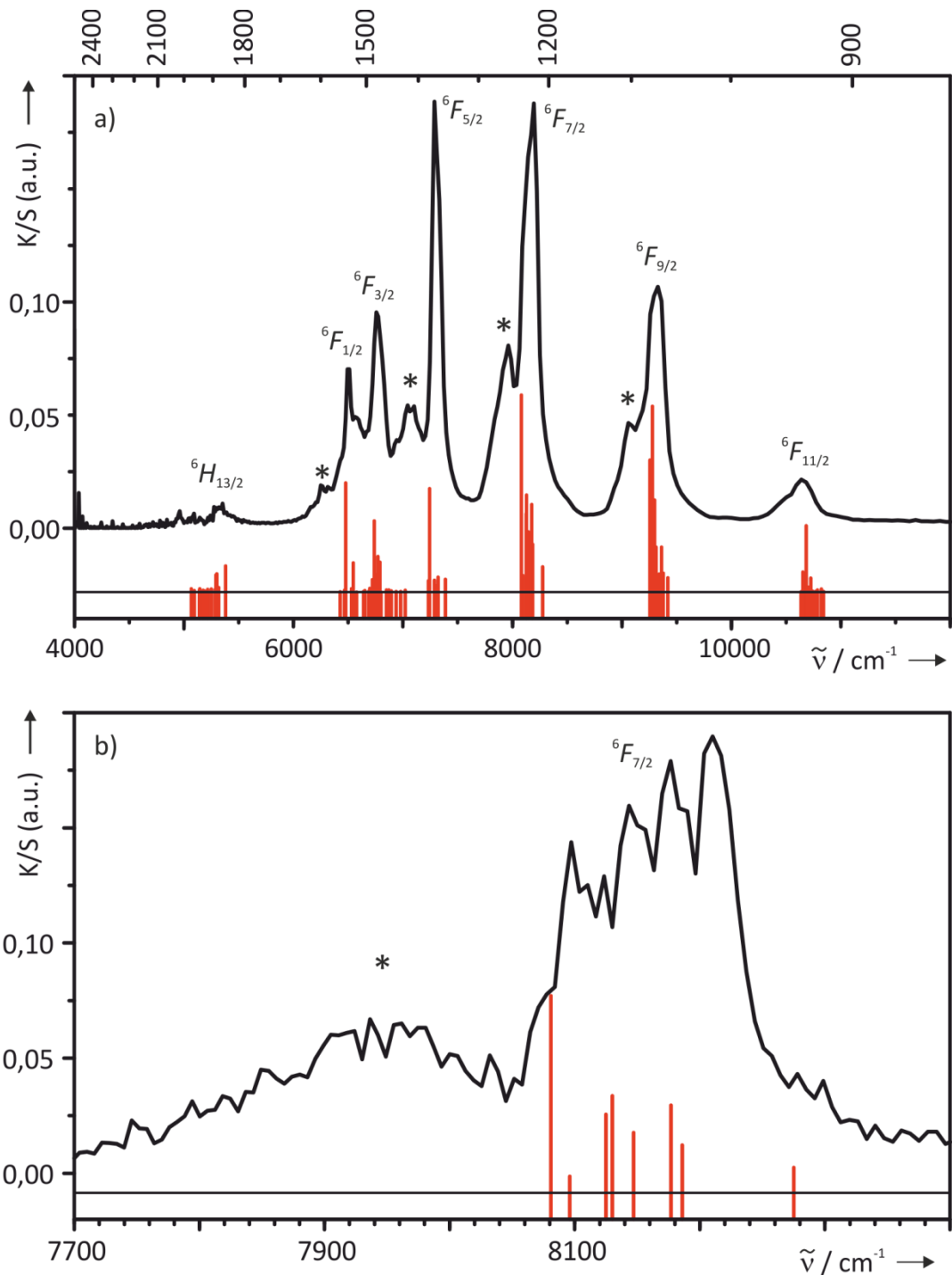


Abbildung 45. SmBO₃. a) Pulveremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), bzw. b) hochaufgelöstes Pulveremissionsspektrum des Übergangs ⁶H_{5/2} → ⁶F_{7/2} jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche).

Auch die modellierte Grundzustandsaufspaltung der beiden unterschiedlichen Chromophoren von 160 cm⁻¹ und 250 cm⁻¹, bzw. 156 cm⁻¹ und 213 cm⁻¹ stimmen gut mit dem experimentellen Wert (aus den *hot bands*) von rund 235 cm⁻¹ überein. Aus dem

hochaufgelösten Spektrum ist das Aufspaltungsmuster der *hot bands* lediglich zu erraten (s. Abbildung 45b). Anhand Spektren unverdünnter Pulverproben könnte möglicherweise eine Zuordnung der Sublevel und damit genauere Bestimmung der experimentell zu beobachtenden Grundzustandsaufspaltung vorgenommen werden (noch besser wären jedoch Lumineszenzmessungen^[101]). Die gute Übereinstimmung der experimentellen Grundzustandsaufspaltung im Ligandenfeld mit den Ergebnissen der Modellierung, wird durch die magnetische Messung weiter untermauert (s. Abbildung 46). Die aus AOM erhaltene Kurve liegt stets leicht oberhalb der experimentellen, weicht jedoch nicht signifikant ab. Die Krümmung beider Kurven ist nahezu identisch.

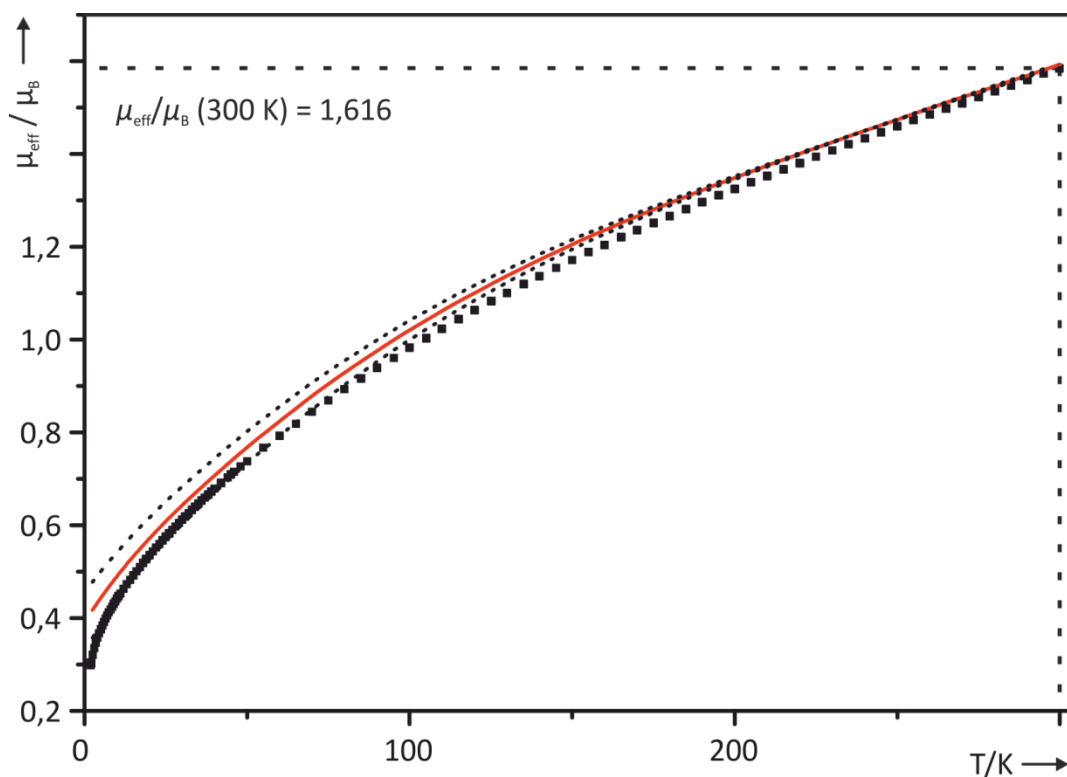


Abbildung 46. SmBO_3 . Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Berechnungen der unterschiedlichen Chromophore sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Sm_2TeO_6 und Sm_2WO_6 . Von den Verbindungen Sm_2MO_6 (M : Te, W) existieren bisher keine Strukturverfeinerungen aus Einkristalldaten. Experimente zur Züchtung von Einkristallen aus Hilfsschmelzen (NaCl:KCl-Mischung), sowie über chemischen Gasphasentransport mit PtCl_2 als Transportzusatz lieferten keine Kristalle. Alternativ wurde aus den Pulverdaten die jeweilige Zellmetrik verfeinert. Die Indizierung erfolgte auf Grundlage der isotypen Verbindungen Eu_2TeO_6 ^[102] ($P2_12_12_1$), bzw. Gd_2WO_6 ^[87] ($C2/c$).

Die Verfeinerung lieferte für Sm_2TeO_6 die Gitterparameter $a = 5,3601(7) \text{ \AA}$, $b = 9,209(1) \text{ \AA}$ und $c = 10,127(1) \text{ \AA}$ (56 Reflexe, $34,999 \leq 4\theta \leq 138,029$) und für Sm_2WO_6 $a = 16,491(4) \text{ \AA}$, $b = 11,266(2) \text{ \AA}$, $c = 5,463(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 107,68^\circ(39$ Reflexe, $36,075 \leq 4\theta \leq 144,402$).

Um aus den oben beschriebenen Regressionsgeraden Startparameter für die Modellierung im Rahmen des AOM ermitteln zu können, werden auch hier die optischen Basizitäten der sechsfach koordinierten Ionen W^{6+} und Te^{6+} benötigt. Im Falle von W^{6+} ist dieser Wert mit $\lambda = 0,52$ in der Literatur^[103] angegeben. Für Te^{6+} ist die optische Basizität bisher nicht bekannt und kann daher nur abgeschätzt werden. Hierzu werden die bekannten optischen Basizitäten $\lambda(\text{Sn}^{4+}) = 0,87$ und $\lambda(\text{Sb}^{5+}) = 0,98$, sowie die Beobachtung, dass die optische Basizität von Ionen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration in einer Periode mit steigender Ordnungszahl zunimmt^[36,103] herangezogen. Damit wird für sechsfach koordiniertes Te^{6+} die optische Basizität auf etwa $\lambda(\text{Te}^{6+}) = 1,09$ abgeschätzt. Es folgen für Sm_2WO_6 und Sm_2TeO_6 die Werte der optischen Basizität zu $\lambda(\text{Sm}_2\text{WO}_6) = 0,81$, bzw. $\lambda(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 1,10$. Hiermit lassen sich die Startparameter $F_2(\text{Sm}_2\text{WO}_6) = 369 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm}_2\text{WO}_6) = 454 \text{ cm}^{-1}$, bzw. $F_2(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 360 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 548 \text{ cm}^{-1}$ ablesen. Auch für Sm_2WO_6 und Sm_2TeO_6 wird zunächst die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$ gewählt.

Im Falle von Sm_2WO_6 führte eine Variation der Parameter zu keiner Verbesserung der Modellierung. Die gewählten Startparameter sind somit gleichzeitig die *best fit* Parameter. Diese führen zu einer guten Übereinstimmung der Modellierung mit dem Übersichtsspektrum im NIR-Bereich (s. Abbildung 47). Die Werte des berechneten effektiven magnetischen Moments liegen über den gesamten Temperaturbereich oberhalb der experimentellen Daten, beschreiben die Krümmung der Kurve jedoch sehr gut (s. Abbildung 48). Die Einführung eines Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor $k < 1$ würde zu einer besseren Übereinstimmung von Rechnung und Experiment führen. Hierfür gibt es bisher allerdings keine chemisch sinnvolle Begründung. Hinzu kommt, dass für alle zuvor beschriebenen Verbindungen gute Anpassungen mit $k = 1$ möglich waren. Eine bessere Beschreibung des magnetischen Verhaltens ist vermutlich möglich, wenn Strukturverfeinerungen aus Einkristalldaten vorliegen. Auch die Übereinstimmung der

experimentellen Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ -Zustands (s. Abbildung 47) im Ligandenfeld von 240 cm^{-1} mit der berechneten von 266 cm^{-1} könnte durch eine Modellierung auf Grundlage genauerer Strukturdaten besser werden. Es sei jedoch betont, dass hier die Abweichung zwischen der *best fit* Rechnung und dem Experiment nicht besonders groß ist. Auf Grundlage der vorliegenden Pulveremissionsspektren ist es nicht möglich, eine Aussage über die experimentelle Grundzustandsaufspaltung zu machen. Die Überlagerung der Absorptionsbanden im Spektrum verhindert eine zuverlässige Zuordnung der berechneten Übergänge. Absorptionsmessungen am Einkristall bei tiefen Temperaturen könnten hier möglicherweise eine bessere Datengrundlage hierzu liefern.

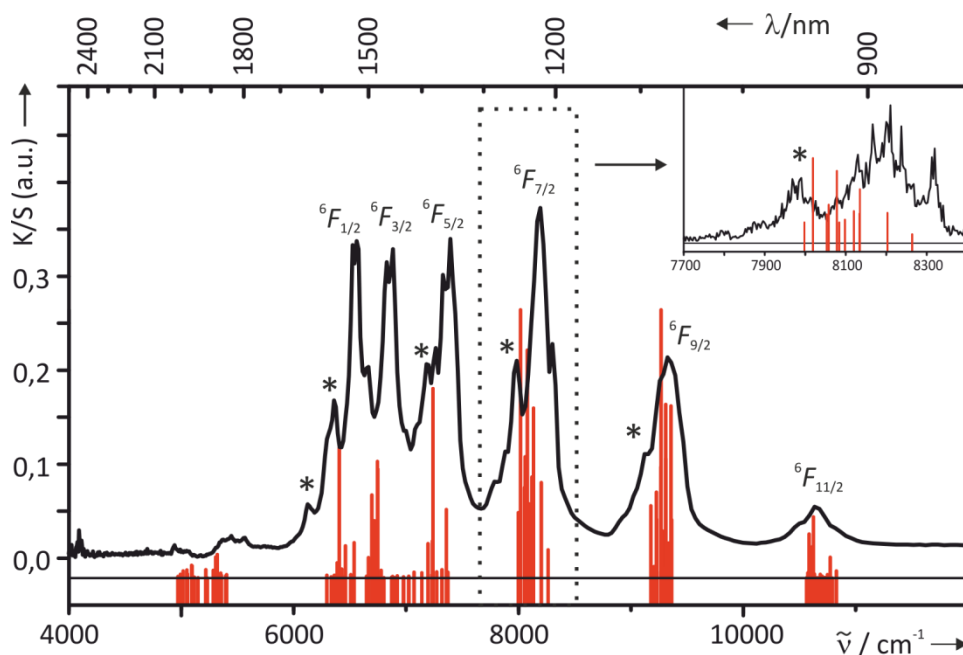


Abbildung 47. Sm_2WO_6 . Pulveremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), sowie hochauflöstes Pulveremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Hot bands sind markiert (*).

Im Laufe der Modellierung der experimentellen Daten von Sm_2TeO_6 wurden die Parameter für die AOM-Rechnungen zu $F_2(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 366\text{ cm}^{-1}$ erhöht und zu $e_{\sigma, \text{non}}(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 521\text{ cm}^{-1}$ reduziert. Hierdurch werden sowohl die optischen Spektren, als auch die magnetische Messung sehr gut wiedergegeben (s. Abbildung 49 und Abbildung 50). Wie auch bereits im Falle von Sm_2WO_6 kann für Sm_2TeO_6 keine verlässliche Aussage über die experimentelle Grundzustandsaufspaltung getroffen werden, da hierfür die benötigten Daten fehlen. Dennoch ist hier eine Abschätzung der

Aufspaltung des ${}^6H_{5/2}$ -Zustandes von rund 160 cm^{-1} über die im Übersichtsspektrum beobachteten *hot bands* möglich (s. Abbildung 49). Die berechneten Grundzustandsaufspaltungen für die zwei unterschiedlichen Sm^{3+} -Lagen betragen 177 cm^{-1} und 267 cm^{-1} , bzw. 139 cm^{-1} und 205 cm^{-1} . Damit stimmen jeweils die ersten berechneten Sublevel gut mit den beobachteten *hot bands* überein.

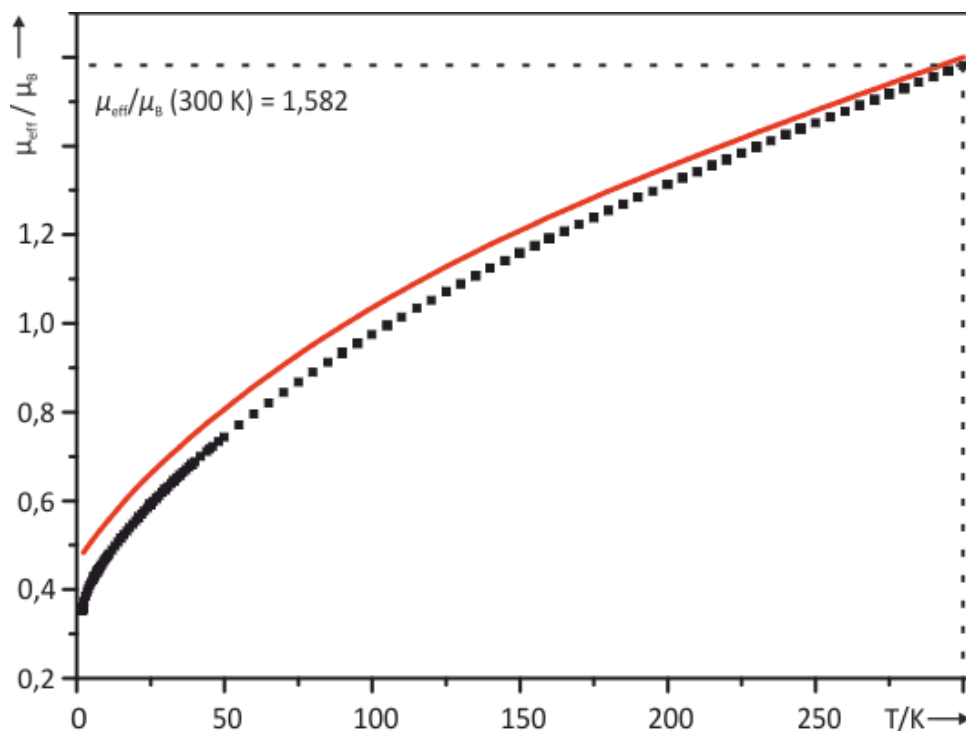


Abbildung 48. Sm_2WO_6 . Experimentelles effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).

Aus den Parametern, die durch die Modellierung erhalten wurden, kann in umgekehrter Weise zur Ermittlung der Startparameter auf die optische Basizität von Sm_2TeO_6 zurückgeschlossen werden. Aus den *best fit* Werten $F_2 = 360\text{ cm}^{-1}$ und $e_{\sigma, \text{norm}} = 512\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich die optische Basizität $\Lambda(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 0,91$, bzw. $\Lambda(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 1,00$. Grund für diese große Spanne ist, die Empfindlichkeit der optischen Basizität gegenüber Änderungen in den Fit-Parametern. Aus dem Mittelwert $\Lambda(\text{Sm}_2\text{TeO}_6) = 0,96$ ergibt sich eine optische Basizität für sechsfach koordiniertes Te^{6+} von $\Lambda(\text{Te}^{6+}) = 0,82$. Dieser weicht damit deutlich von dem zuvor abgeschätzten Wert ($\Lambda(\text{Te}^{6+}) = 1,09$) ab. Eine Bewertung dieses Ergebnisses ist erst möglich, wenn ein experimenteller Wert ermittelt wurde.

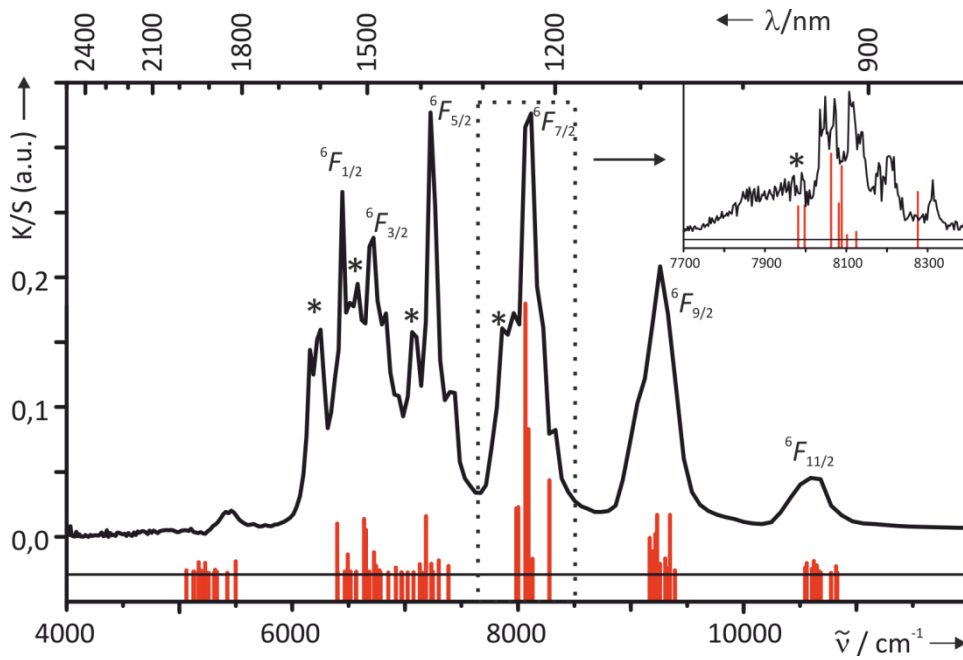


Abbildung 49. Sm_2TeO_6 . Pulveremissionsspektrum (Übersicht im NIR-Bereich), sowie hochauflöstes Pulveremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ jeweils bei Raumtemperatur (schwarze Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Hot bands sind markiert (*).

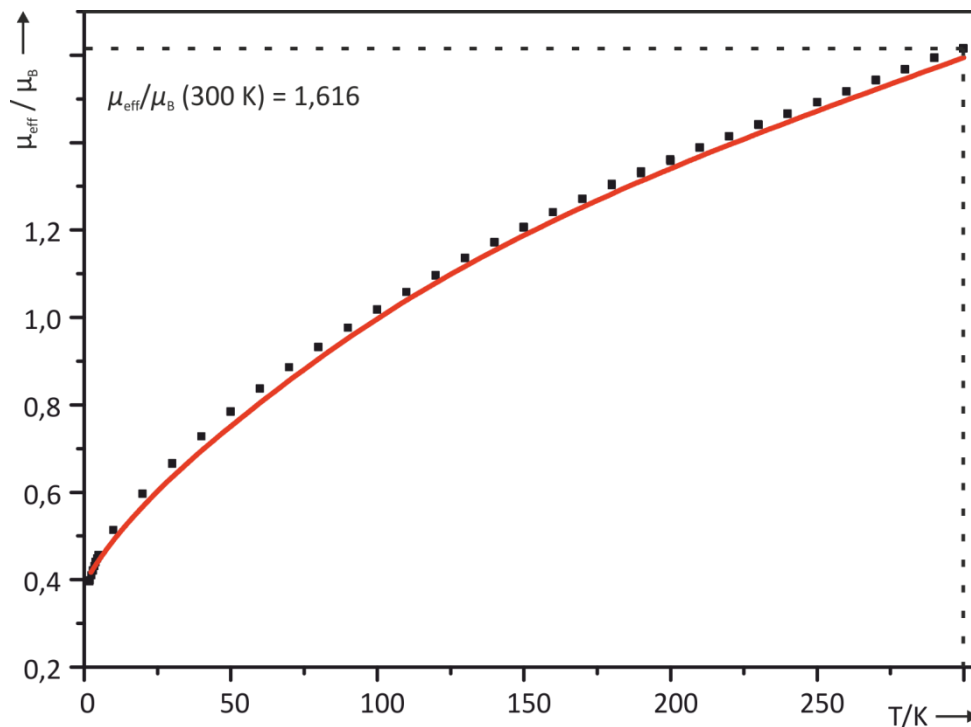


Abbildung 50. Sm_2TeO_6 . Experimentelles effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).

Im Folgenden wird ein Vergleich von Modellierungen (im Rahmen des AOM) auf Basis der oben zugrunde gelegten Einkristallstrukturen von Eu_2TeO_6 bzw. Gd_2WO_6 mit denen

mit verfeinerten Gitterparametern für Sm_2TeO_6 bzw. Sm_2WO_6 angestellt. Hierdurch soll ergründet werden, ob AOM Rechnungen auf Grundlage von groben Strukturmodellen mit verfeinerten Gitterparametern bessere Ergebnisse liefern, als jene auf Grundlage von Strukturen isotyper Verbindungen benachbarter Lanthanoiden.

Die unterschiedliche Zellmetrik resultiert in leichten Variationen der geometrischen Struktur der Chromophoren. Hierdurch wird sowohl der angulare, als auch der radiale Teil der Sm-O-Wechselwirkung beeinflusst. Die Änderung des radialen Anteils basiert auf der Korrelation $e_\sigma(\text{Sm-O}) \sim d^{-7,0}(\text{Sm-O})$ und ist damit einfach in Zahlenwerte zu fassen (s. Tabelle 6). Da sich die Gitterparameter und damit die Sm-O-Abstände nur geringfügig ändern, ist auch die Variation in den jeweiligen AOM Parametern $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ auf Grundlage der Ausgangsstrukturen (Eu_2TeO_6 bzw. Gd_2WO_6) und den Verfeinerungen nur sehr klein ($\sim 2\%$ bzw. $\sim 6\%$). Diese Variationen führen weder in den Übersichtsspektren (s. Abbildung 47 und Abbildung 49), noch in der magnetischen Messkurven (s. Abbildung 48 und Abbildung 50) zu sichtbaren Veränderungen der Modellierung. Die jeweiligen *best fit* Rechnungen beruhen nur groben Strukturmodellen mit verfeinerten Gitterparametern.

Tabelle 6. Kürzeste Bindungsabstände $d_{\min}(\text{Sm-O})$ und daraus resultierende $e_{\sigma, \max}(\text{Sm-O})$ basierend auf den Strukturen von Eu_2TeO_6 bzw. Gd_2WO_6 , sowie denen von Sm_2TeO_6 und Sm_2WO_6 mit verfeinerten Gitterparametern.

	zugrundeliegende Struktur			
	Eu_2TeO_6	Sm_2TeO_6	Gd_2WO_6	Sm_2WO_6
$d_{\min}(\text{Sm1-O}) / \text{Å}$	2,299	2,306	2,232	2,250
$e_{\sigma, \max}(\text{Sm1-O}) / \text{cm}^{-1}$	664	650	738	698
$d_{\min}(\text{Sm2-O}) / \text{Å}$	2,259	2,266	2,292	2,312
$e_{\sigma, \max}(\text{Sm2-O}) / \text{cm}^{-1}$	750	734	613	577
$d_{\min}(\text{Sm3-O}) / \text{Å}$			2,223	2,242
$e_{\sigma, \max}(\text{Sm3-O}) / \text{cm}^{-1}$			759	716

In den Modellierungen der hochaufgelösten Pulverremissionsspektren kommt es durch die veränderten $e_{\sigma, \max}(\text{Sm-O})$ zu einigen geringfügigen Änderungen (s. Abbildung 51 und Abbildung 52). Im Falle von Sm_2TeO_6 beschränken sich diese auf kleine Unterschiede in den berechneten Intensitäten. Der Unterschied der berechneten Aufspaltungen des ${}^6F_{7/2}$ -Zustandes mit 294 cm^{-1} auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter gegenüber 302 cm^{-1} auf Grundlage der Struktur von Eu_2TeO_6 ist vernachlässigbar klein. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Aufspaltung von 280 cm^{-1} . In diesem Fall liefert die Modellierung auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter dementsprechend nur einen geringfügig, aber keinen eindeutig, besseren Fit.

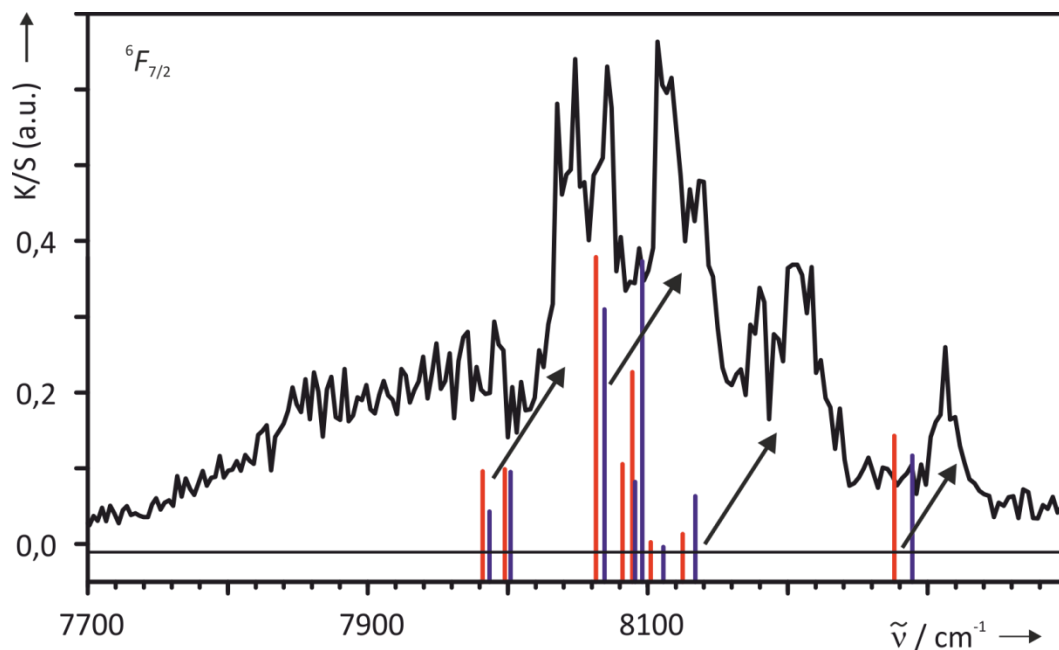


Abbildung 51. Sm_2TeO_6 . Hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des Übergangs ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem AOM (zero phonon lines, rote bzw. blaue Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten bzw. blauen Striche). Rot: Auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter. Blau: Auf Grundlage der Struktur von Eu_2TeO_6 .

Für das Beispiel Sm_2WO_6 fallen die Unterschiede in den Berechnungen größer aus. Hauptgrund hierfür ist, dass der Ausgangspunkt der Gitterparameterverfeinerung die isotypen Gadolinium(III)-Verbindung ist, anstatt der isotypen Europium(III)-Verbindung. Hierdurch sind die Unterschiede in den Gitterparametern und damit auch in den Bindungsabständen $d(\text{Sm-O})$ und folglich den AOM Parametern $e_{\sigma}(\text{Sm-O})$ deutlich größer als im zuvor beschriebenen Beispiel Sm_2TeO_6 . Der Unterschied der berechneten

Aufspaltung des ${}^6F_{7/2}$ Zustandes zwischen der zugrunde gelegten Struktur von Gd_2WO_6 mit 272 cm^{-1} und der mit verfeinerten Gitterparametern mit 266 cm^{-1} ist jedoch auch in diesem Beispiel vernachlässigbar klein. Tatsächliche Unterschiede zeigen sich in den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Zustände, die zu einer kleinen Verschiebung in der absoluten Energie führen, sowie in Intensitätsunterschieden. Die experimentell beobachteten Intensitäten werden etwas besser durch die Modellierung auf Basis der verfeinerten Gitterparameter beschrieben (s. Abbildung 52).

Es bleibt abzuwarten, in welchem Maße die AOM-Rechnungen mit den korrekten Strukturen in der Lage sind, die experimentellen Ergebnisse besser zu beschreiben. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass auch die Modellierungen auf Grundlage isotyper Strukturen, samt einer Verfeinerung der Gitterparameter, zu annehmbaren Übereinstimmungen der Rechnungen mit den Experimenten führen.

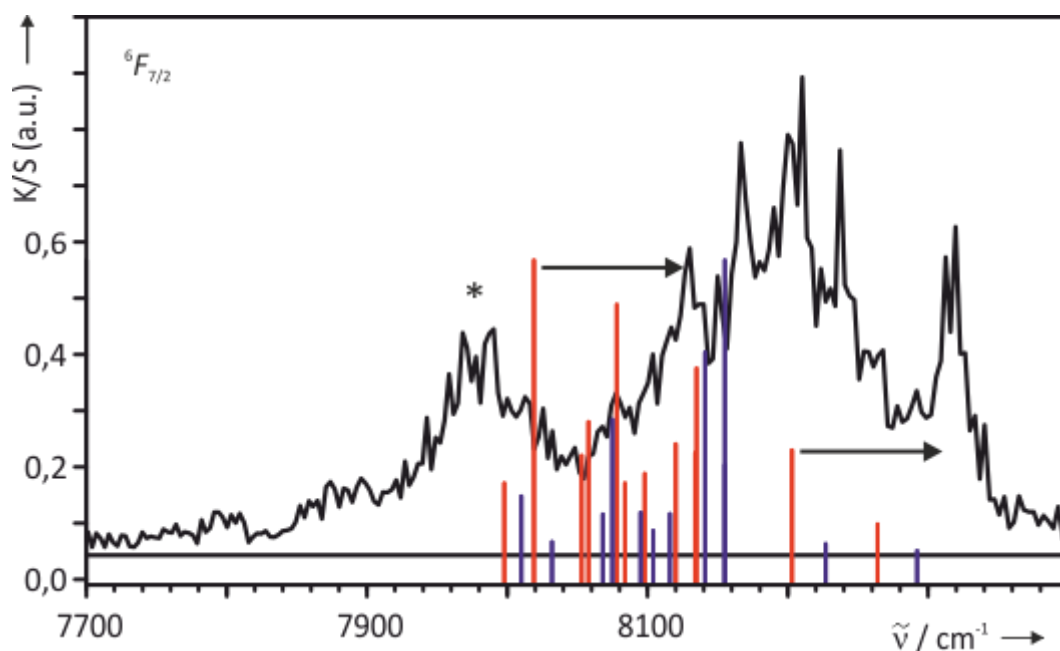


Abbildung 52. Sm_2WO_6 . Hochaufgelöstes Pulverremissionsspektrum des ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ Übergangs bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote bzw. blaue Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten bzw. blauen Striche). Rot: Auf Grundlage der verfeinerten Gitterparameter. Blau: Auf Grundlage der Struktur von Gd_2WO_6 . Hot bands sind markiert (*).

Die erneute Auftragung der Parameter $e_\sigma(\text{Sm-O})_{\text{norm}, 2,38 \text{ \AA}}$ und F_2 (b) gegen die optische Basizität λ (s. Abbildung 53) verdeutlicht sehr gut die Übertragbarkeit der Parameter auf neue Verbindungen auf Grundlage der gefundenen Korrelationen der Fitparameter mit

der optischen Basizität, sowie dem Zusammenhang des AOM Parameters $e_{\sigma}(\text{Sm-O})$ und der Bindungslänge $d(\text{Sm-O})$ (s. Gl. 1). Lediglich der SCS Parameter F_2 von Sm_2TeO_6 weicht signifikant von der berechneten Regressionsgeraden ab. Hierzu ist zu bemerken, dass die optische Basizität von sechsfach koordiniertem Te^{6+} hier lediglich abgeschätzt werden konnte und damit möglicherweise zu hoch angesetzt wurde.

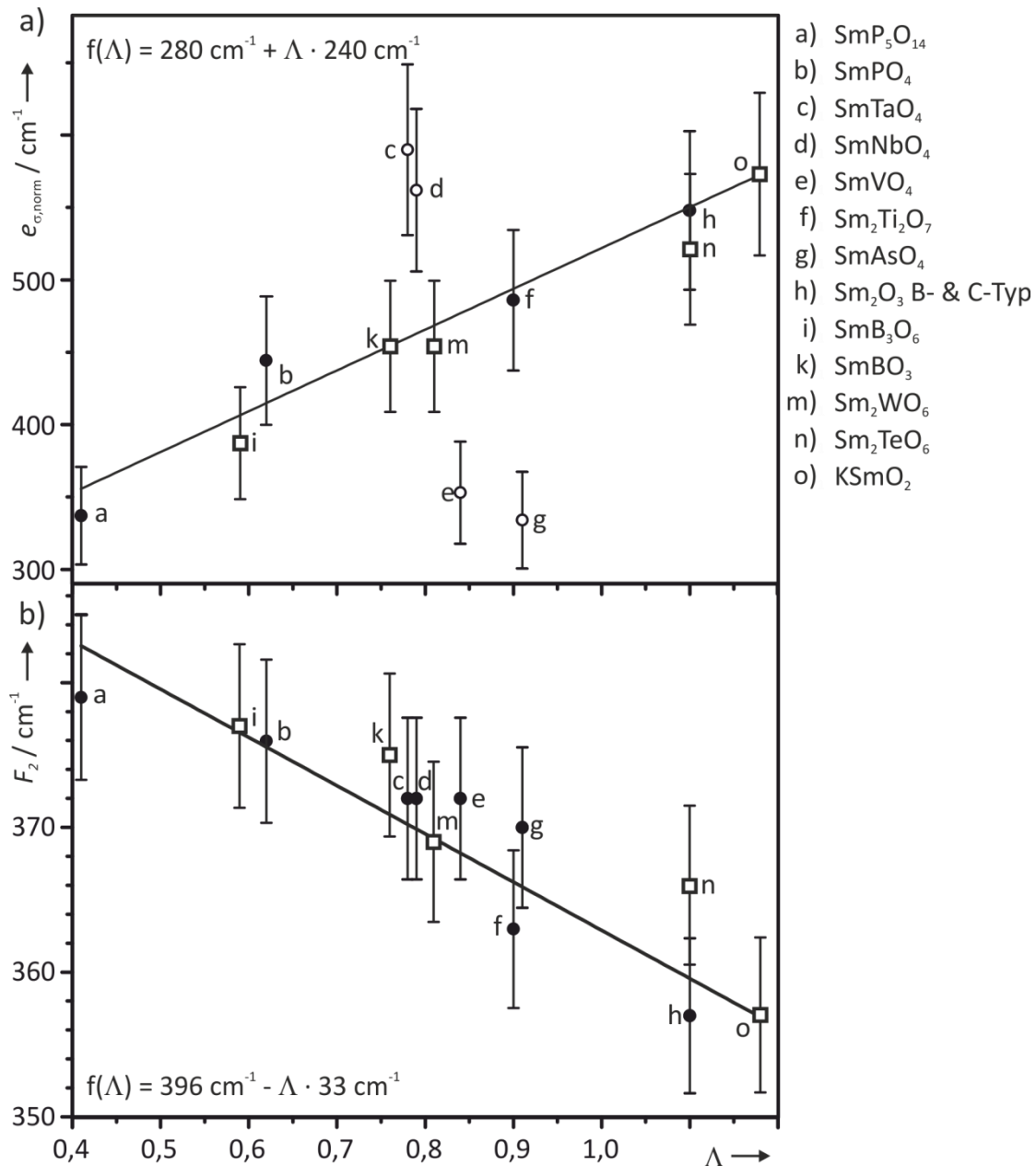


Abbildung 53. Auftragung des AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ (a), sowie des interelektronischen Abstoßungsparameters F_2 (b) gegen die optische Basizität Λ , sowie die jeweiligen Regressionsgeraden. Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.

4.5 Intensitätsberechnungen der 4f-4f Übergänge

Zur Abschätzung der Intensitäten der f - f -Übergänge mit dem Computerprogramm BonnMag, ist in dieses die Intensitätsberechnung nach der Judd-Ofelt-Theorie^[104] implementiert. Die so erhaltenen Intensitäten stimmen größtenteils mit den experimentell beobachteten überein (s. Abbildung 33 bis Abbildung 36, Abbildung 43, Abbildung 45, Abbildung 47 und Abbildung 49). Auf Grundlage der Auswahlregeln^{[22][92]} für Kramers Ionen (halbzahliges J) $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ für elektrische, bzw. magnetische Dipol- und Quadropolübergänge sollten Übergänge in Zustände mit $J = 3/2, 5/2, 7/2$ am intensivsten sein, gefolgt von Übergängen in Zustände mit $J = 1/2, 9/2$. Überraschend ist daher, dass es einige deutliche Abweichungen der Rechnungen von diesen Regeln gibt. Dabei sind besonders die Übergänge in den jeweiligen ${}^6F_{5/2}$ -Zustand der Verbindungen Sm_2O_3 (B -Typ und C -Typ), SmNbO_4 und SmTaO_4 sowie in den ${}^6F_{7/2}$ -Zustand von SmVO_4 und in den ${}^6F_{9/2}$ -Zustand von SmB_3O_6 (s. Abbildung 33 bis Abbildung 36 und Abbildung 43) zu nennen. Es kommt sowohl zu Fällen, in denen die nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensität die tatsächlich beobachtete stark unterschätzt (z.B. bei SmVO_4), als auch zu gegenteiligen Fällen (z.B. s. SmB_3O_6). Ein möglicher Grund für diese Diskrepanzen ist die in der Literatur^[105] diskutierte Abweichung von Absorptionsintensitäten, die von einem nephelauxetischen Effekt auf die $5d$ -Orbitale herrühren. Dieser nephelauxetische Effekt unterscheidet sich jedoch von dem hier diskutierten nephelauxetischen Effekt auf die $4f$ -Orbitale. Eine Änderung der Energien der $5d$ -Orbitale führt zu veränderten Konfigurationswechselwirkungen zwischen reinen $4f^5$ - und $4f^45d^1$ -Zuständen, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeiten beeinflusst werden. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wurden einige Modellrechnungen für SmPO_4 und SmVO_4 durchgeführt, in denen die Judd-Ofelt Parameter Ω_2 , Ω_4 und Ω_6 (sowohl abhängig, als auch unabhängig voneinander) variiert wurden. Diese Rechnungen gaben jedoch keinen Hinweis auf signifikante Änderungen der Intensitäten relativ zueinander. Eine verbesserte Modellierung der beobachteten Intensitäten wurde hierdurch nicht erreicht.

4.6 Anpassung optischer Spektren im UV-Bereich

Bisher wurden im Rahmen dieser Arbeit optische Spektren bis maximal 12000 cm^{-1} gezeigt, da Übergänge bei höheren Energien nicht genutzt werden können, um die Parameter F_2 sowie e_σ anzupassen und zur Anpassung von ζ mit dem NIR-Bereich und den magnetischen Messungen bereits genügend Observablen für eine gute Bestimmung vorliegen. Im Bereich zwischen 11500 cm^{-1} und 17500 cm^{-1} werden für Samarium(III)-Verbindungen keine Absorptionsbanden erwartet. Oberhalb von 17.500 cm^{-1} treten dagegen zahlreiche, sich überlagernden Banden auf, die nicht eindeutig bestimmten elektronischen Zuständen zugeordnet werden können. Dies macht eine detaillierte Analyse unmöglich. Lediglich der visuelle Abgleich des Bereichs von 17500 cm^{-1} bis 35000 cm^{-1} als Ganzes ist möglich.

Abbildung 54 a zeigt den Vergleich der oben beschriebenen best fit AOM-Rechnung von SmPO_4 mit dem optischen Spektrum im Intervall $4000\text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu} < 35000\text{ cm}^{-1}$. Klar zu erkennen ist, dass die berechneten Absorptionen im UV-Bereich bei zu hohen Energien liegen. Um eine bessere Anpassung zu erhalten, wurden die SCS-Parameter F_4 und F_6 sowohl abhängig, als auch unabhängig voneinander variiert, während die anderen Parameter (F_2 , e_σ , ζ) konstant gehalten wurden. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung konnte mit einer Verringerung der beiden Parameter F_4 und F_6 ($51,8\text{ cm}^{-1}$, bzw. $5,84\text{ cm}^{-1}$) auf jeweils 95% ihres oben beschriebenen best fit Wertes ($54,5\text{ cm}^{-1}$, bzw. $6,15\text{ cm}^{-1}$) erzielt werden (s. Abbildung 54 b). Die Absorptionsbanden im UV-Bereich können auf diese Weise besser beschrieben werden, während die berechneten Übergänge im NIR-Bereich, von vernachlässigbaren Änderungen in den Intensitäten abgesehen, von der Variation der Parameter praktisch unberührt bleiben.

So wie für SmPO_4 beschrieben, wurde zusätzlich für SmVO_4 und $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ vorgegangen. Auch in diesen Fällen ist eine verbesserte Anpassung der Übergänge im UV-Bereich durch Variation der SCS Parameter, unter Beibehaltung der *best fit* Parameter (F_2 , e_σ , ζ) möglich. Allerdings wurden in diesen beiden Fällen die jeweils beste Modellierung durch die alleinige Verringerung des Parameters F_4 auf 95% ($F_4(\text{SmVO}_4) = 51,2\text{ cm}^{-1}$), bzw. 93,5% ($F_4(\text{SmP}_5\text{O}_{14}) = 51,4\text{ cm}^{-1}$) des jeweils oben beschriebenen best fit Wertes erreicht (s. Abbildung 55 und Abbildung 56).

Bemerkenswert ist, dass die erhaltenen Werte für F_4 im Vergleich zu den jeweiligen oben ermittelten *best fit* Werten in der gleichen Größenordnung reduziert wurden, um die elektronischen Übergänge im UV-Bereich anzupassen. Anhand dieser drei Verbindungen ist kein Gang mit der optischen Basizität der Verbindungen zu erkennen, wie es für F_2 zuvor der Fall war. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass die Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 die Einflüsse von Konfigurationswechselwirkungen der reinen $4f^5$ -Zustände mit höher liegenden $4f^4 5d^1$ -Zuständen kompensiert. Die Stärke der Konfigurationswechselwirkungen ist neben der Symmetrie der Zustände maßgeblich von der Energiedifferenz der Zustände abhängig. Die $f-d$ -Übergänge mit den niedrigsten Anregungsenergien liegen für Samarium(III)-Verbindungen^[106] zwischen 55000 cm^{-1} und 60000 cm^{-1} . Hieraus folgt, dass die $4f^5$ -Zustände im UV-Bereich deutlich stärker durch Konfigurationswechselwirkungen beeinflusst werden als die im NIR-Bereich liegenden 6H_J - und 6F_J -Zustände.

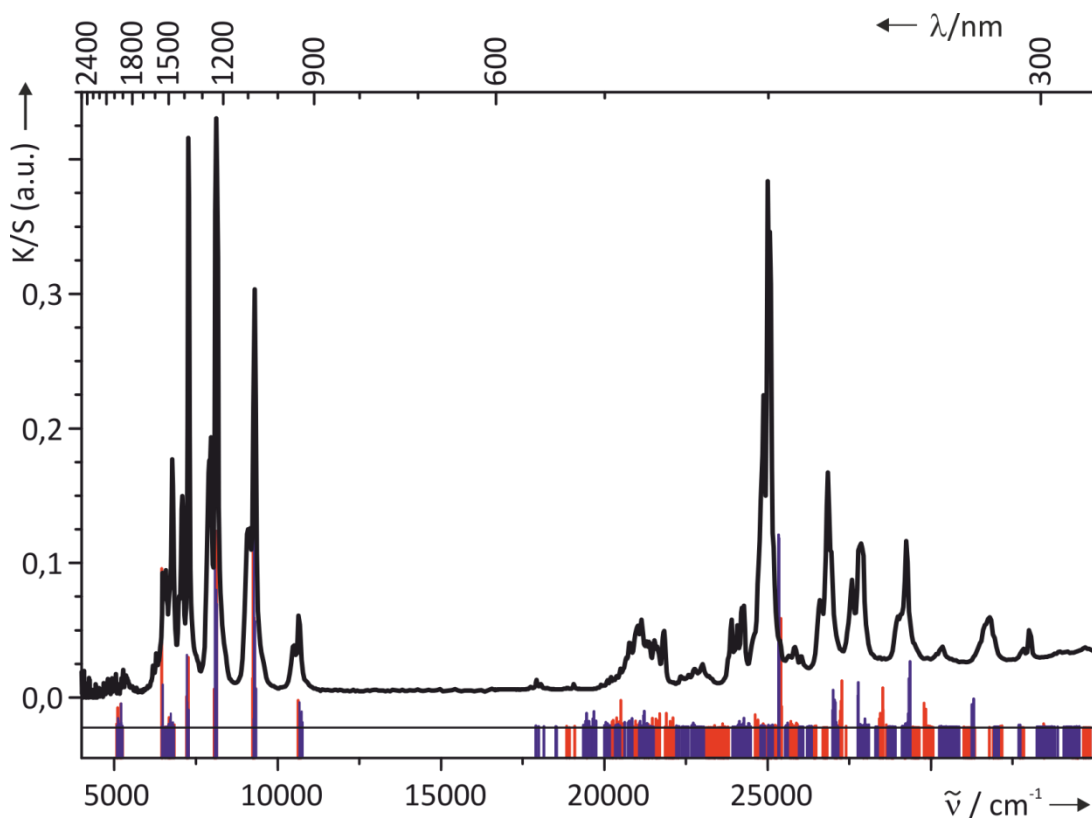


Abbildung 54. SmPO_4 . Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2 , e_σ , ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).

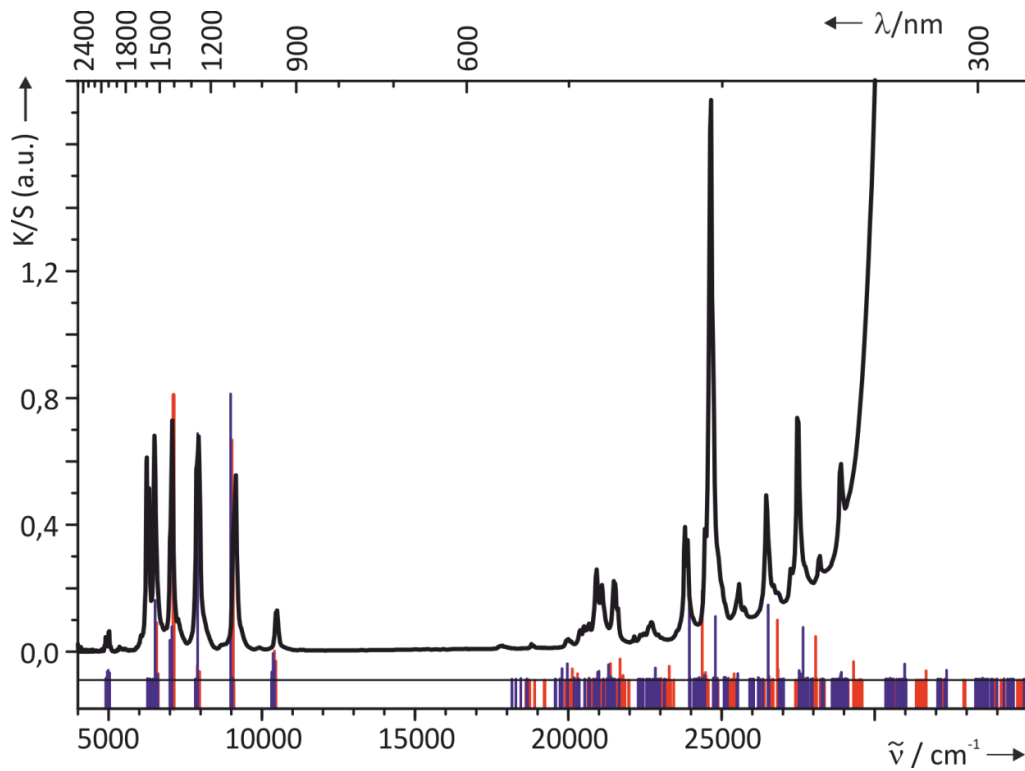


Abbildung 55. SmVO_4 . Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2 , e_σ , ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).

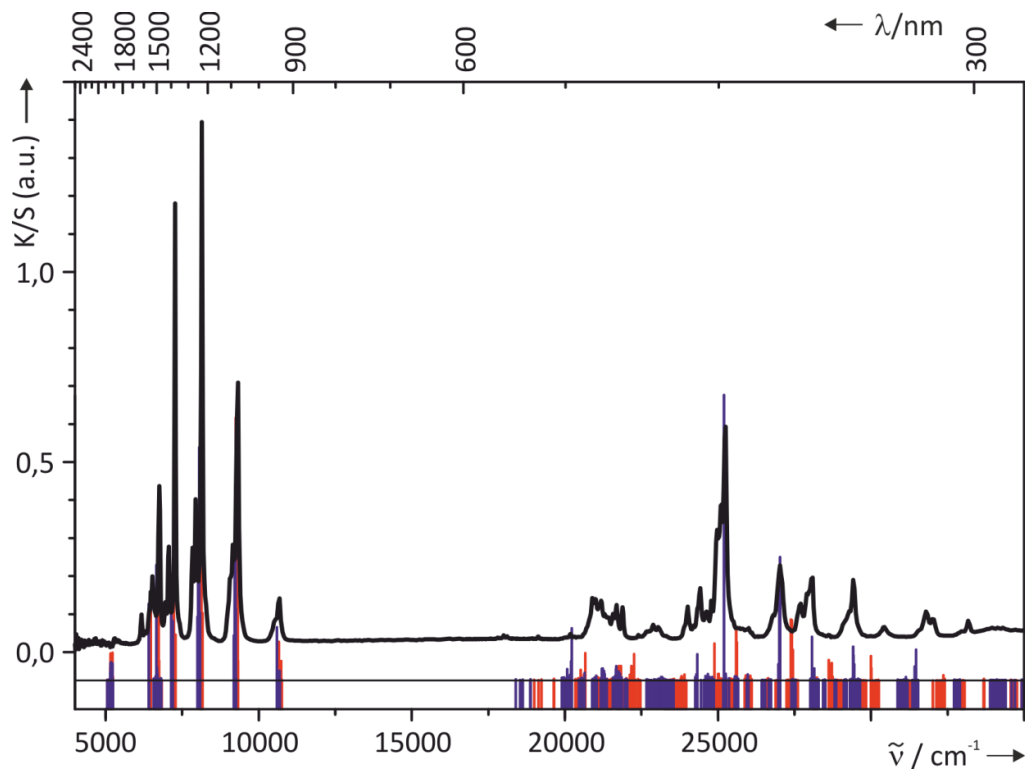


Abbildung 56. $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$. Pulverremissionsspektrum bei Raumtemperatur im Vergleich mit AOM Rechnung unter Verwendung der *best fit* Parameter (F_2 , e_σ , ζ) (rot), bzw. mit zusätzlicher Variation der SCS-Parameter F_4 und F_6 (blau).

5 Ergänzung der Reihe der Europium-oxoverbindungen – Eu_2TeO_6 , Eu_2WO_6 , EuBO_3 , EuB_3O_6 , $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$

Eine detaillierte Ligandenfeldanalyse für eine Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen wurde bereits publiziert^[28]. Hierbei wurde eine Abhängigkeit des AOM-Parameters e_σ von der optischen Basizität der Verbindungen gefunden (s. Abbildung 63). An dieser Stelle sollen weitere Verbindungen auf Grundlage dieses Zusammenhangs analysiert werden, um die Gültigkeit der Korrelation zu prüfen. Die Modellierungen im Rahmen des AOM basieren auf der Kristallstruktur der Verbindungen. Die Chromophoren der Verbindungen weisen, wie bereits für die isotypen Samarium(III)-oxoverbindungen beschrieben, eine große Variabilität und meist niedere Symmetrie auf (s. Abbildung 57). Tabelle 7 listet die Punktgruppen der Chromophoren, sowie deren Polyedergestalt auf. Für Eu_2WO_6 ist keine Kristallstruktur verfügbar. In diesem Falle wurde auf die Atomkoordinaten^[107] von Gd_2WO_6 und die verfeinerten Gitterparameter^[108] für Eu_2WO_6 bei der Modellierung zurückgegriffen. Im Falle von EuBO_3 wurde ebenfalls die Kristallstruktur der isotypen Gadolinium(III)-verbindung herangezogen.

Tabelle 7. Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Europium(III)-oxoverbindungen, sowie die in den AOM Rechnungen verwendeten Chromophoren.

Verbindung	Raumgruppe	Chromophor	Punktgruppe	Polyeder ^{b)}	Literatur
EuB_3O_6	$C2/c$	$[\text{EuO}_{10}]$	C_2		[109]
EuBO_3	$C2/c$	$[\text{Eu1O}_8]$	C_2	8do	[110]
		$[\text{Eu2O}_8]$	C_i	8do	
Eu_2WO_6	$C2/c$	$[\text{Eu1O}_8]$	C_2	8do	[107,108]
		$[\text{Eu1O}_8]$	C_2	8do	
		$[\text{Eu1O}_8]$	C_1	8do	
Eu_2TeO_6	$P2_12_12_1$	$[\text{Eu1O}_7]$	C_1	6p1c	[102]
		$[\text{Eu2O}_8]$	C_1	8do	

a) Alle Liganden mit kürzerem Abstand zu Eu^{3+} als das nächste Kation wurden berücksichtigt.

b) Zur Benennung der Koordinationspolyeder siehe Literatur^[90].

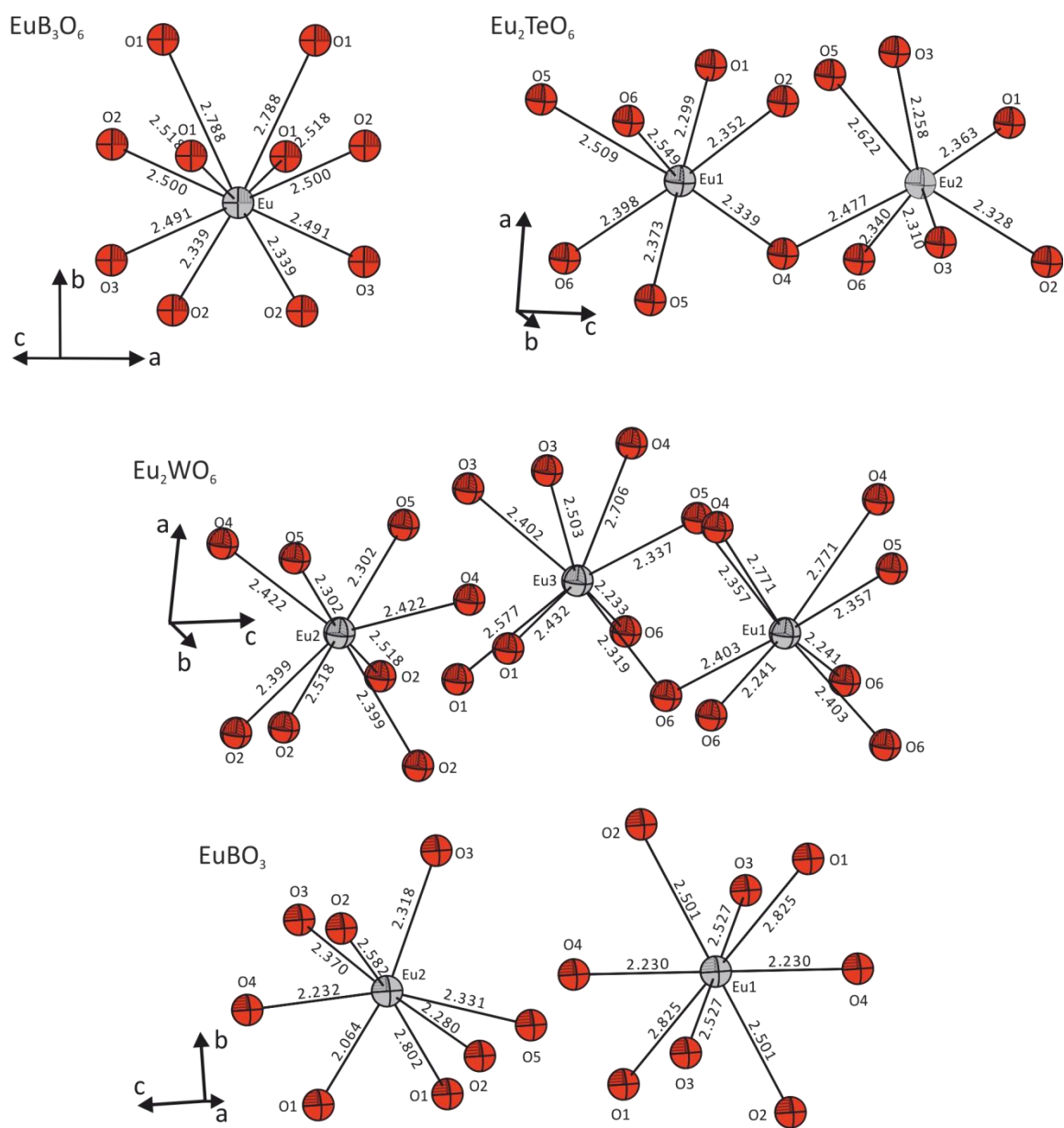


Abbildung 57. ORTEP Darstellungen der Chromophore $[Eu^{III}O_n]$ in den analysierten Europium(III)-verbindungen. Interatomare Abstände sind in Å gegeben.

Zunächst die jeweilige optische Basizität der Substanzen ermittelt, um die Startparameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ aus der Auftragung von $e_{\sigma, \text{norm}}$ gegen λ (s. Abbildung 63) zu ermittelt (s. Tabelle 8). Da bei den bereits publizierten Ligandenfeldanalysen keine Variation der Parameter F_2 (F_4 , F_6) und ζ nötig war, um über die gesamte Reihe hinweg gute Ergebnisse in den Modellierungen zu erhalten, wird auch an dieser Stelle davon abgesehen, diese Parameter zu variieren. Für alle Verbindungen wurden dementsprechend die folgenden Werte verwendet: $F_2 = 401,0 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 55,38 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,06 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta = 1320,0 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 8. Optische Basizitäten sowie Startparameter und *best fit*-Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}$ verschiedener Europium(III)-oxoverbindungen.

Verbindung	λ	Startparameter	<i>best fit</i> -Parameter
		$e_{\sigma, \text{norm}} / \text{cm}^{-1}$	$e_{\sigma, \text{norm}} / \text{cm}^{-1}$
EuB ₃ O ₆	0,59	374	374
EuBO ₃	0,76	471	334
Eu ₂ WO ₆	0,81	502	602
Eu ₂ TeO ₆	1,10	670	670

Die gewählten Startparameter führen für die Modellierung von EuB₃O₆ und Eu₂TeO₆ bereits zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den jeweiligen Experimenten (s. Abbildung 58 und Abbildung 59). Die Aufspaltungsmuster der Übergänge ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ werden ebenfalls gut wiedergegeben. Im Falle von EuB₃O₆ ist lediglich eine Verschiebung der berechneten Übergänge um etwa 100 cm^{-1} zu kleineren Energien zu beobachten. Die beobachtete Aufspaltung von 38 cm^{-1} stimmt jedoch sehr gut mit der berechneten von 40 cm^{-1} überein. Zu beachten ist, dass das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis der starken Verdünnung der Probe mit Bariumsulfat (Verhältnis 1:9) geschuldet ist.

Im Falle von Eu₂TeO₆ liegen lediglich die zwischen 21590 cm^{-1} und 21640 cm^{-1} berechneten Übergänge bei um etwa 25 cm^{-1} zu hohen Energien. Dennoch wird das beobachtete Aufspaltungsmuster gut modelliert. Auch die Größe der Aufspaltung im Experiment und der AOM-Rechnung stimmen mit jeweils 177 cm^{-1} überein.

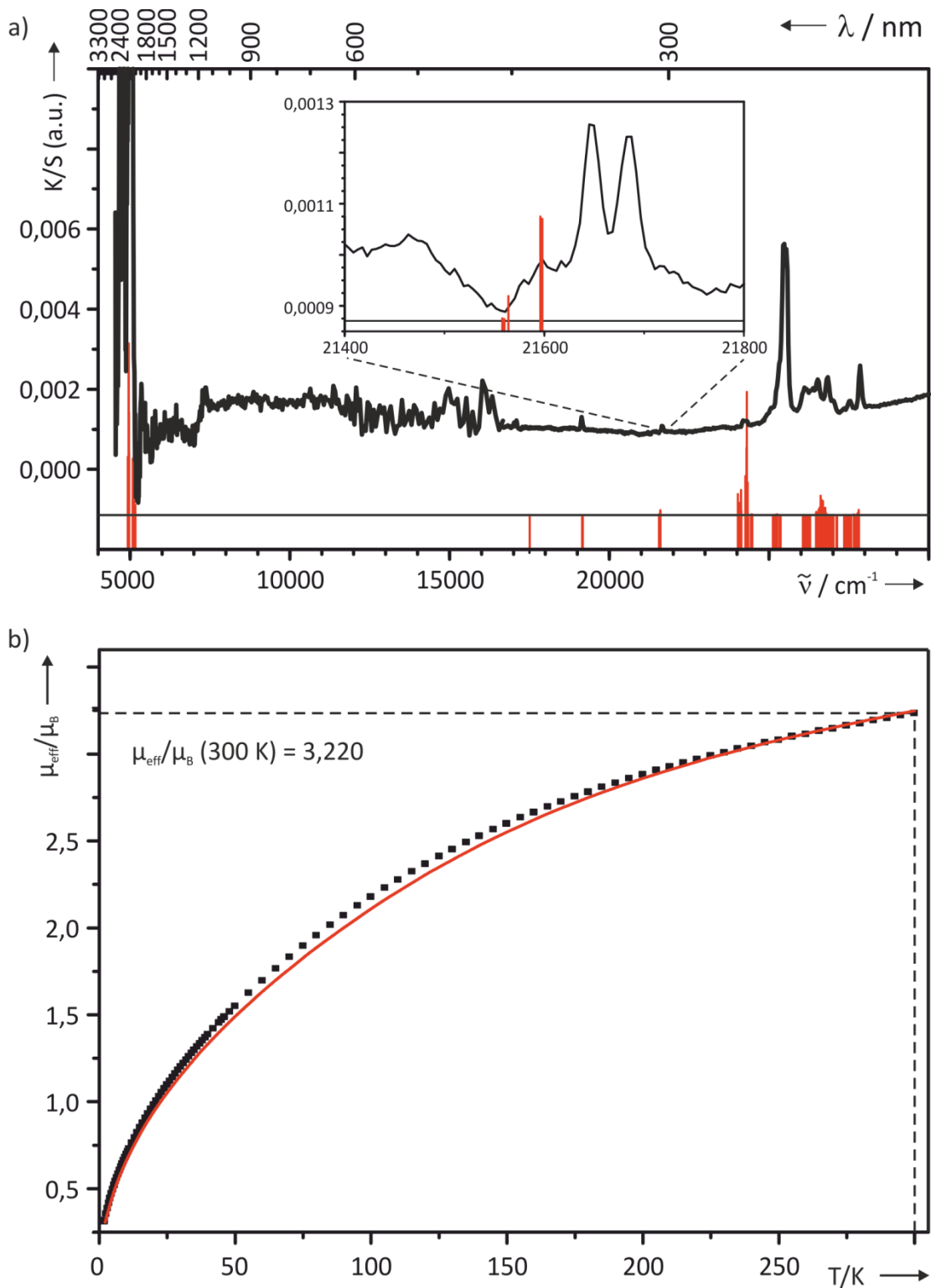


Abbildung 58. EuB_3O_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve).

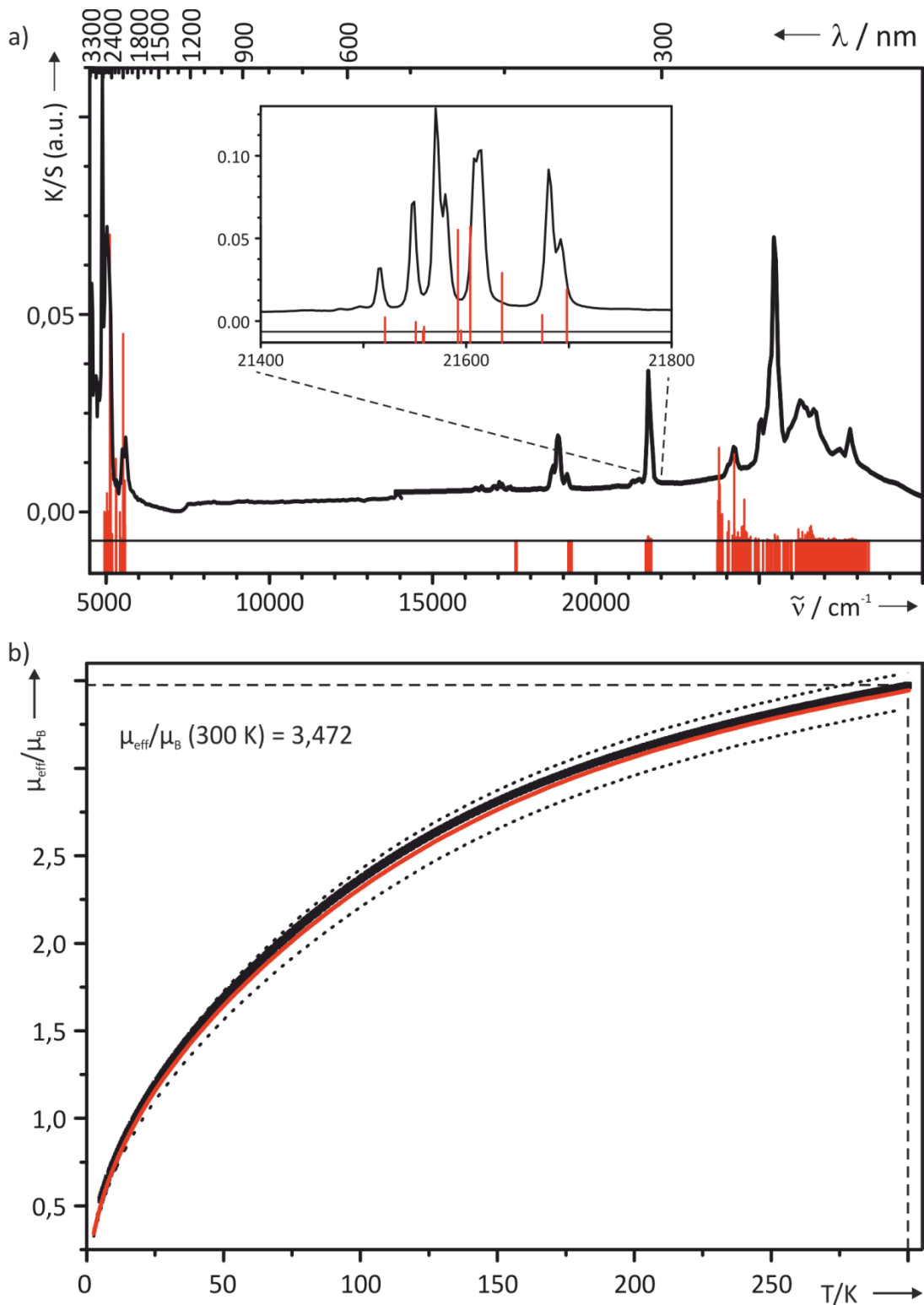


Abbildung 59. Eu_2TeO_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Ergebnisse für die verschiedenen Chromophore sind in der magnetischen Messung als gestrichelte Kurven dargestellt.

Für Eu_2WO_6 kann auch eine recht gute Modellierung der experimentellen Ergebnisse erzielt werden (s. Abbildung 60), hierfür musste jedoch der über die optische Basizität ermittelte Wert für $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O}) = 502 \text{ cm}^{-1}$ um 20% auf $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O}) = 602 \text{ cm}^{-1}$ erhöht werden. Hierzu ist zu bemerken, dass die AOM-Rechnung auf Grundlage der Struktur der isotypen Gd-Verbindung durchgeführt wurde. Die Struktur enthält drei voneinander unabhängige Wykhoff-Positionen für Gd^{3+} (Eu^{3+}). Dies ist möglicherweise auch der Grund für die auf den ersten Blick eher schlechte Beschreibung des Aufspaltungsmusters des 5D_2 -Zustandes (s. Abbildung 60). Werden allerdings die berechneten Aufspaltungsmuster der verschiedenen Chromophore festgehalten, aber gegeneinander verschoben, so kann das beobachtete Aufspaltungsmuster gut beschrieben werden (s. Abbildung 61).

Zur guten Anpassung der experimentellen Daten von EuBO_3 (s. Abbildung 62) muss der Startwert $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O}) = 471 \text{ cm}^{-1}$ um etwa 30% auf $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O}) = 334 \text{ cm}^{-1}$ reduziert werden. Wie schon für Eu_2WO_6 beschrieben ist ein Grund hierfür die Verwendung der Struktur des isotypen GdBO_3 . Außerdem sind im Pulverremissionsspektrum bei 17000 cm^{-1} und 18700 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden zu beobachten, die nicht dem untersuchten EuBO_3 zuzuordnen sind. Die geringe Halbwertsbreite dieser Absorptionsbanden lässt auf eine Verunreinigung durch ein anderes Lanthanoid schließen. Es ist jedoch weder über diese Absorptionsbanden, noch über die Guinieraufnahme eine Verunreinigung identifizieren.

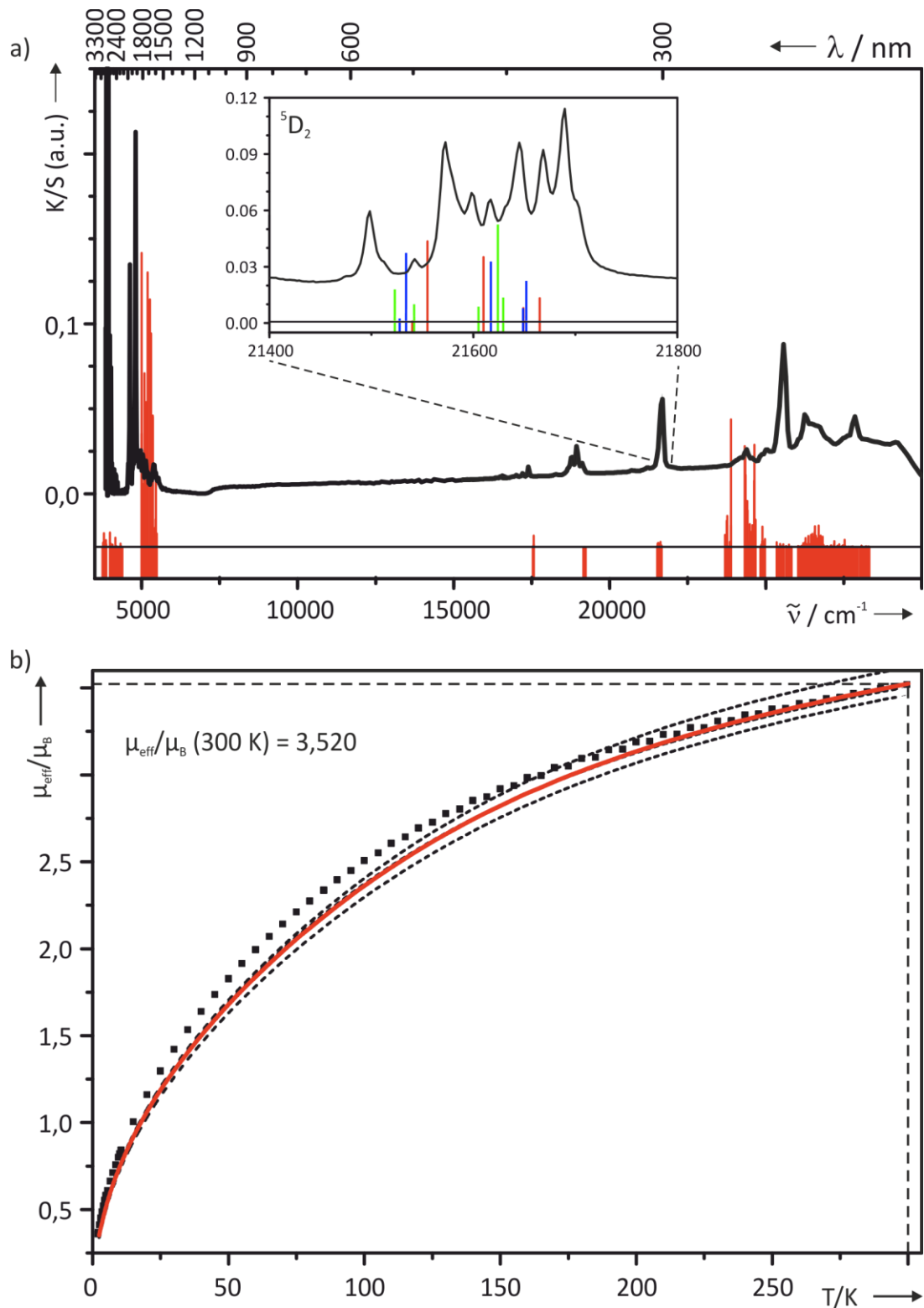


Abbildung 60. Eu_2WO_6 . Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel). Die Ergebnisse für die verschiedenen Chromophore sind in der magnetischen Messung als gestrichelte Kurven dargestellt.

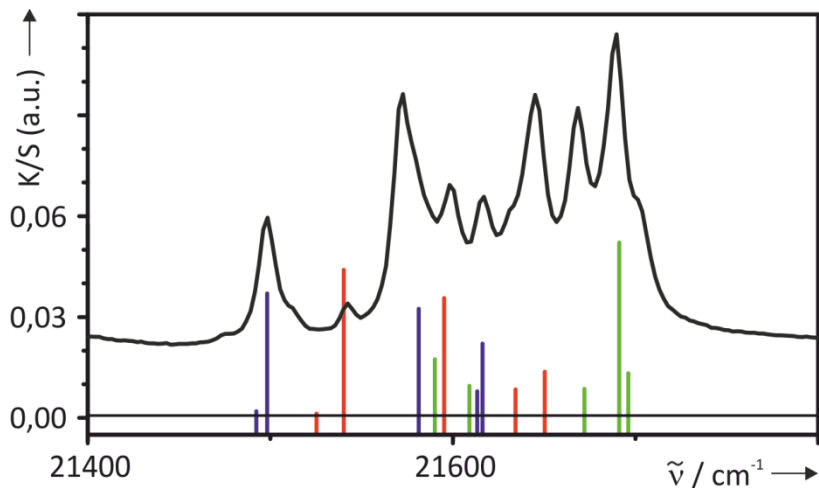


Abbildung 61. Eu_2WO_6 . Hochaufgelöstes Pulveremissionsspektrum des ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ Übergangs im Vergleich mit den best fit AOM Rechnungen für die verschiedenen Chromophore (*zero phonon lines*, rote, blaue und grüne Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten, Höhe der Striche). Die Aufspaltungsmuster der einzelnen Chromophore wurden gegeneinander verschoben.

Die Ligandenfeldanalyse der Verbindungen EuB_3O_6 und Eu_2TeO_6 bestätigen die bereits von BRONVA gefundene Korrelation des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ mit der optischen Basizität λ (s. Abbildung 63). Die Abweichung im Falle von Eu_2WO_6 bzw. EuBO_3 ist zwar größer als der angenommene Fehler in der Parametrisierung (7,5%), jedoch beruht die Rechnung im Rahmen des AOM auf der jeweiligen Struktur der isotypen Gadolinium(III)-verbindung. Auf Grundlage der korrekten Struktur könnten sich die Abweichungen von der ermittelten Regressionsgeraden verringern. Zusätzlich war die Probe von EuBO_3 möglicherweise verunreinigt. Zu bemerken ist jedoch auch, dass die Werte für die beiden Verbindungen EuVO_4 und EuAsO_4 ebenfalls signifikant von der Regressionsgeraden abweichen (vgl. SmVO_4 und SmAsO_4). Möglicherweise hat ein weiterer Effekt Einfluss auf den AOM-Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Ln-O})$, der bisher nicht berücksichtigt wurde.

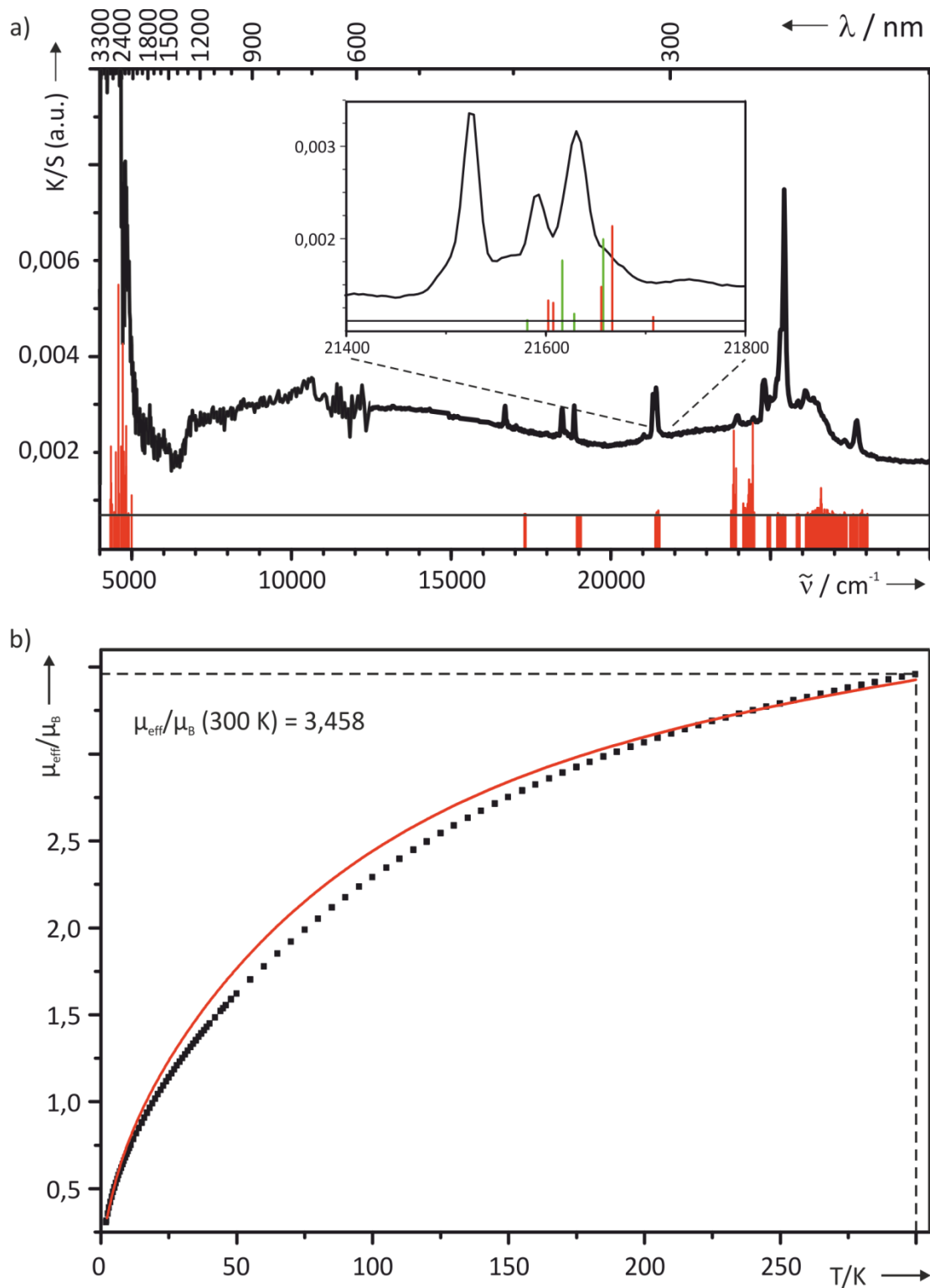


Abbildung 62. SmBO₃. Übersichtsspektrum, sowie hochaufgelöste Messung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (a) und magnetische Messung (b) jeweils im Vergleich mit den Ergebnissen aus den *best fit* AOM-Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie sowie nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten: Höhe der roten Striche, bzw. rote Kurve – gewichtetes Mittel).

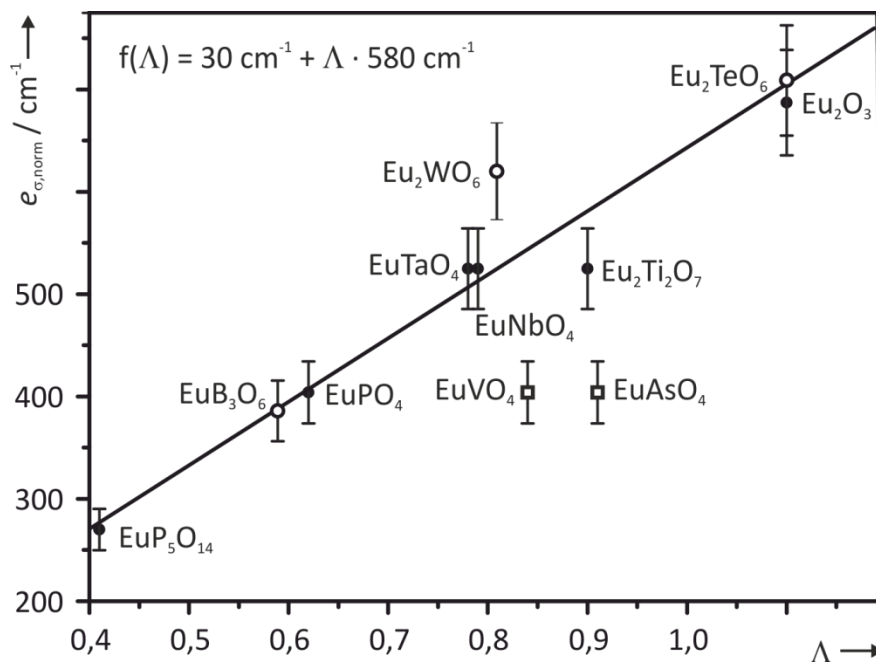


Abbildung 63. Auftragung der *best fit* AOM Parameter e_{σ} einer Reihe Europium(III)-oxoverbindungen gegen deren jeweilige optische Basizität (Daten teilweise aus [28]). Für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet. Leere Kreise stammen aus Ligandenfeldanalysen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Optische und magnetische Eigenschaften von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$

Das gemischtvalente Europiumborat $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ [$\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{BO}_3)_4$] wurde ebenfalls im Arbeitskreis von ALBERT (Technische Universität Darmstadt) synthetisiert und die Struktur über eine Rietveld-Analyse verfeinert^[111]. $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ kristallisiert isostrukturell zum bereits beschriebenen $\text{Eu}_5(\text{BO}_{2,51(7)}\text{N}_{0,49(7)})_4$ ^[112] in der Raumgruppe *Pnma* ($a = 22,2977(2)$ Å; $b = 15,9991(2)$ Å; $c = 8,7775(1)$ Å) mit neun unabhängigen Europiumlagen. An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der temperaturabhängigen magnetischen Messung sowie der Pulverremissionsspektren berichtet und mit den Referenzsubstanzen $\text{Eu}^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{BO}_3$ verglichen werden.

Das Pulverremissionsspektrum von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ zeigt den für Eu^{3+} typischen Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ bei rund 5000 cm^{-1} (s. Abbildung 64a). Die Übergänge in die Zustände 5D_j werden von einer starken Absorptionsbande überdeckt, die durch einen *intervalence charge transfer* (IVCT) von Eu^{2+} nach Eu^{3+} hervorgerufen wird. Der *onset* des IVCT liegt bei etwa 10000 cm^{-1} , das Maximum bei rund 19000 cm^{-1} . Bei einer geringfügig höheren Energie tritt der noch stärkere *ligand metal charge transfer* (LMCT) Übergang von O^{2-}

nach Eu^{3+} auf. Dieser könnte zusätzlich mit dem $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ Übergang von Eu^{2+} überlagert sein^[113], wie er für das Europium(II)-borat EuB_4O_7 mit einem *onset* bei rund 27000 cm^{-1} beobachtet wird (s. Abbildung 64b). Diese Beobachtungen belegen die Anwesenheit von Europium in den Oxidationsstufen +II und +III. Des Weiteren ist eine Einordnung in die Klassifizierung von gemischtvalenten Verbindungen nach ROBIN und DAY^[114] möglich. Hierbei werden die Verbindungen, je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen den Ionen unterschiedlicher Valenz, in drei Kategorien eingeteilt. Kategorie I liegt vor, wenn kein Elektronentransfer stattfindet und den Ionen auf unterschiedlichen kristallchemischen Lagen eine eindeutige Oxidationsstufe zugeordnet werden kann. Liegt eine vollständige Delokalisierung der Valenzen vor, sodass diese nicht über spektroskopische Methoden zu unterscheiden sind, so wird die Verbindung in Kategorie III eingeordnet. Liegt eine Lokalisierung der Oxidationsstufen vor, zwischen denen durch eine geringe Aktivierungsenergie ein Elektronentransfer möglich ist, so handelt es sich um eine Verbindung der Kategorie II. Die vorherrschende Farbe in der Literatur berichteter gemischtvalenter Europiumverbindungen der Kategorie II ist rot, wie beispielsweise bei $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{Br}$ ^[115], Eu_xWO_4 ^[116] und Eu_3O_4 ^[117]. Das gemischtvalente Europium(II, III)-phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (orange Kristalle) zeigt einen IVCT ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) bei rund 20000 cm^{-1} ^[118]. Die Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung zeigte klar unterscheidbare Lagen für Eu^{2+} und Eu^{3+} . Hierdurch wurde die Verbindung als Typ I bzw. Typ II an der Grenze zu Typ I eingeordnet. Gemischtvalente Europium(II, III)-verbindungen mit starker Wechselwirkung der verschiedenen Valenzen (Typ III) sind sehr selten. Ein bekanntes Beispiel ist Eu_3S_4 ^[119], dessen Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Lagen nicht unterscheidbar sind. Die schwarze Farbe der Verbindung unterstreicht diese Einordnung. Bei $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ wird der IVCT ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) in Kombination mit dem ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ Übergang von Eu^{3+} beobachtet. Der IVCT ist außerdem verantwortlich für die dunkelbraune Farbe des Pulvers, die im Einklang mit der Einordnung in Kategorie II steht. Um das in der Strukturverfeinerung von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ erhaltene Verhältnis $\text{Eu(II)} : \text{Eu(III)} = 3 : 2$ quantitativ zu bestätigen, werden hier magnetische Messungen herangezogen. Zum Vergleich wurden die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten der Referenzsubstanzen $\text{Eu}^{\text{II}}\text{B}_4\text{O}_7$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{BO}_3$ gemessen. Die reziproken molaren Suszeptibilitäten χ_{mol}^{-1} wurden für die drei Borate gegen die Temperatur aufgetragen (s. Abbildung 65). Im Falle von EuB_4O_7 führt dies zu einem linearen Kurvenverlauf (s.

Abbildung 65a). Die Auswertung nach dem Curie Gesetz führt zu einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{exp.}}/\mu_{\text{B}} = 7,75$. Dieser Wert ist in akzeptabler Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung und anderen experimentellen Werten von Eu(II)-verbindungen. Für das f^7 -System des zweiwertigen Europiums ergibt sich über die *spin-only* Näherung (Gl. 16) mit $S = 7/2$ der Wert $\mu_{\text{s.o.}}/\mu_{\text{B}} = 7,94$.

$$\mu_{\text{s.o.}}/\mu_{\text{B}} = 2\sqrt{S \cdot (S+1)} \quad (16)$$

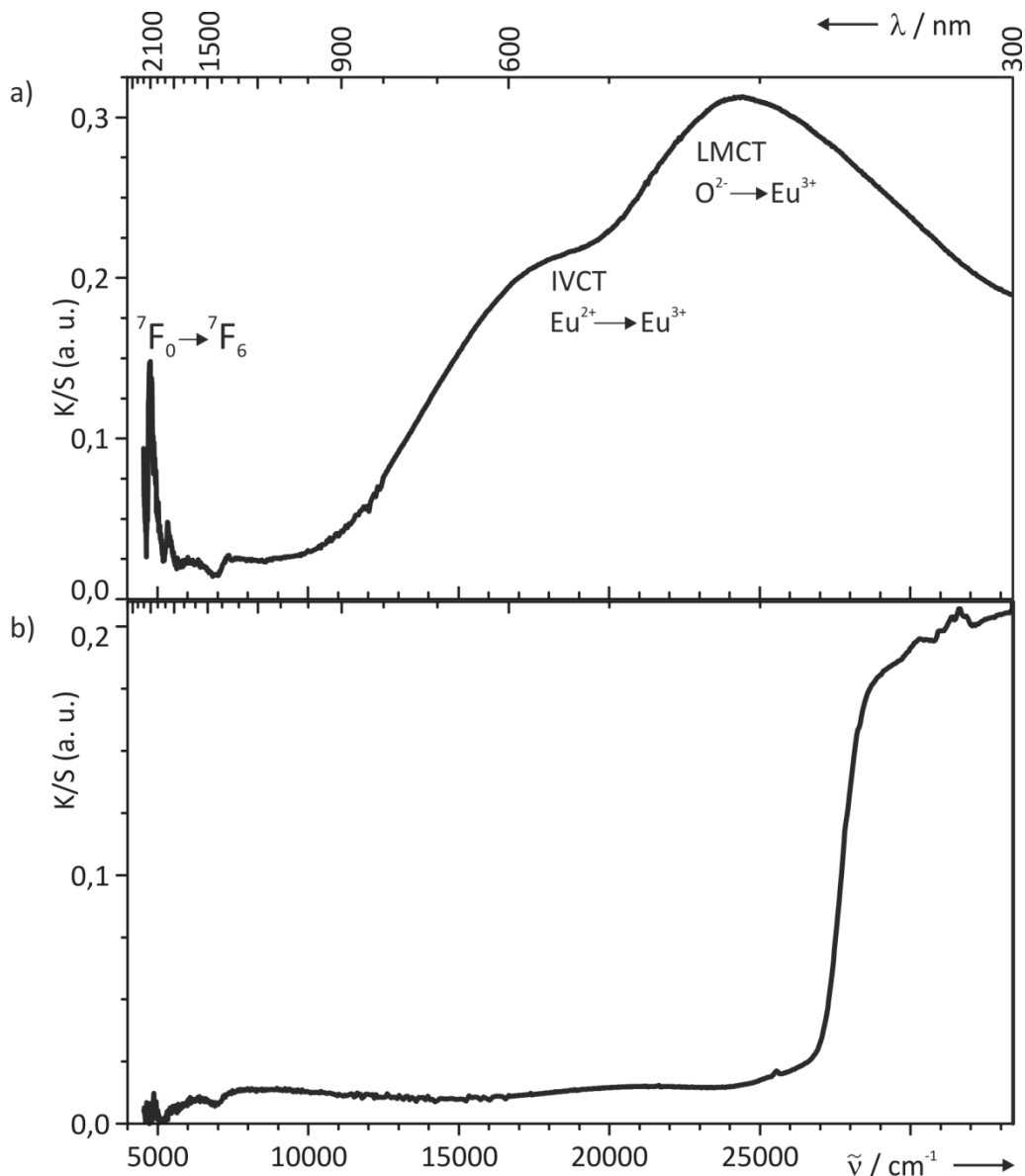


Abbildung 64. $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ und EuB_4O_7 . Pulverremissionsspektren von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ (a) und EuB_4O_7 (b). Die Probe von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ wurde im Verhältnis 40 : 60 mit BaSO_4 verdünnt.

In der Literatur werden für die Europium(II)-Verbindungen $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[118] und EuSi_2O_7 ^[120] die experimentellen Werte $\mu_{\text{exp.}}/\mu_{\text{B}} = 7,91$ bzw. $\mu_{\text{exp.}}/\mu_{\text{B}} = 7,89$ berichtet.

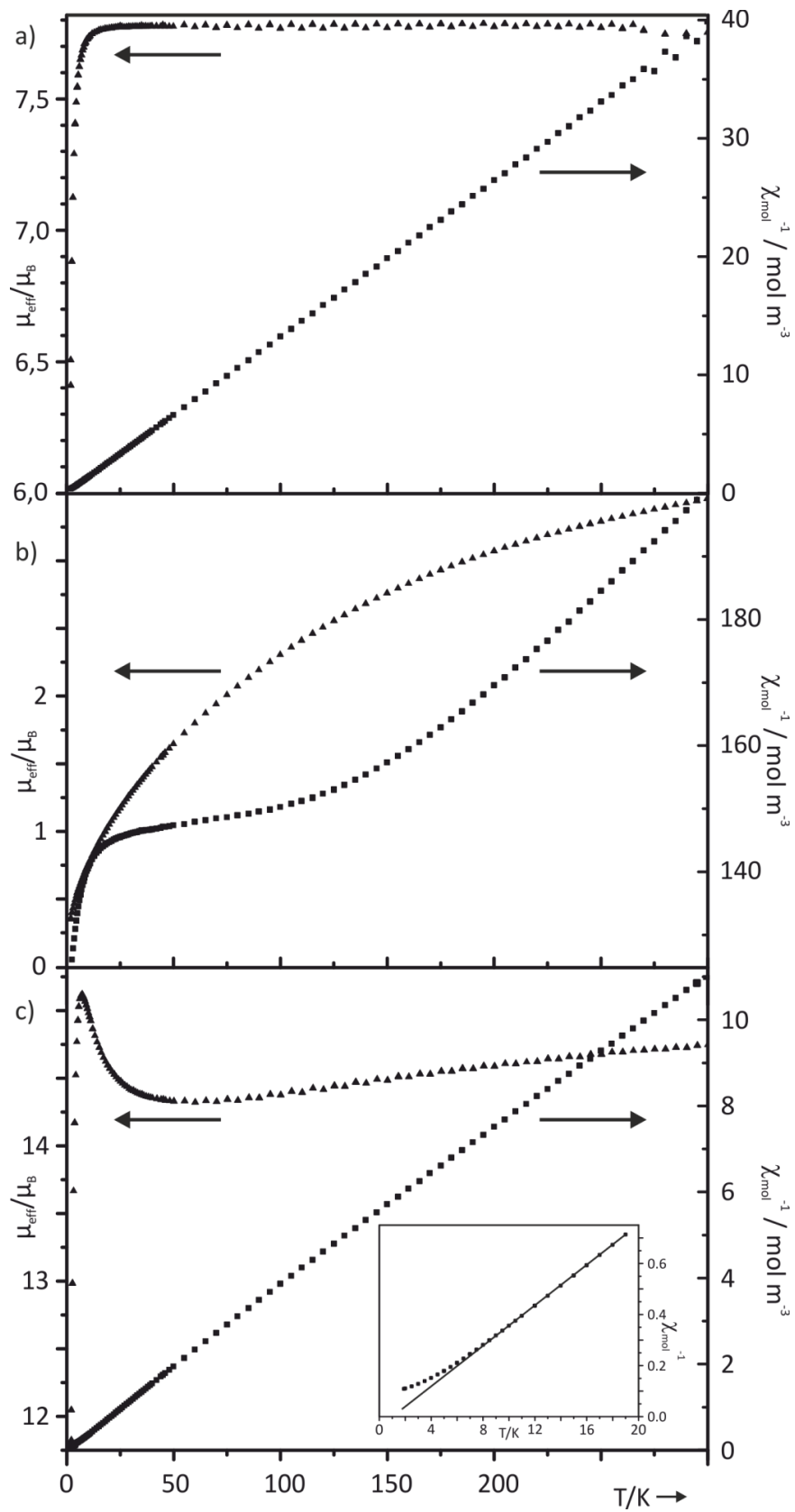


Abbildung 65. Effektive magnetische Momente (Dreiecke) und reziproke molare Suszeptibilitäten (Quadrate) aufgetragen gegen die Temperatur für EuB_4O_7 (a), EuBO_3 (b) und $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ (c).

Für $\text{Eu}^{\text{III}}\text{BO}_3$ (s. Abbildung 65b) wird die erwartete starke Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments, wie schon bei einer Reihe Europium(III)-oxoverbindungen^[28,49], beobachtet, mit einem Wert von $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}(300 \text{ K}) = 3,46$.

Aus dem *spin-only* Wert des magnetischen Moments für zweiwertiges Europium und dem experimentellen Wert für EuBO_3 bei 300 K lässt sich über Gleichung 17 der Erwartungswert für $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{BO}_3)_4$ bei 300 K berechnen.

$$\mu_{\text{theo}}(\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{BO}_3)_4)/\mu_{\text{B}} = \sqrt{3(\mu_{\text{s.o.}}(\text{Eu}^{2+})/\mu_{\text{B}})^2 + 2(\mu_{\text{obs}}(300 \text{ K}, \text{Eu}^{\text{III}}\text{BO}_3)/\mu_{\text{B}})^2} = 14,60 \quad (17)$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen $\mu/\mu_{\text{B}}(\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4, 300 \text{ K}) = 14,75$. Hierdurch wird das in der Strukturverfeinerung von $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ gefundene Verhältnis von $\text{Eu}^{2+} : \text{Eu}^{3+} = 3 : 2$ bestätigt.

6 Ligandenfeldanalyse an SmF_3 und EuF_3

Die Ligandenfeldanalyse an $\text{Sm}^{\text{III}}\text{F}_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{F}_3$ im Rahmen des AOM soll als Referenzpunkt für nicht oxidische Verbindungen der Lanthanoiden dienen und insbesondere Informationen zur optischen Basizität von Fluorid im Vergleich zu Oxid liefern. Als Grundlage für die Modellierungen wurden experimentelle Daten aus der Literatur herangezogen. Für SmF_3 und EuF_3 wurde bereits über die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäten berichtet^[121]. Für EuF_3 liegen zusätzlich die Energien der experimentell beobachteten Absorptionsbanden im Intervall von 0 cm^{-1} bis 22000 cm^{-1} vor^[122]. Die Strukturen beider Verbindungen wurden anhand von Einkristallröntgenbeugungsdaten verfeinert^[123]. SmF_3 und EuF_3 kristallisieren im Strukturtyp von YF_3 (RG: $Pnma$). Die Lanthanoidionen sind dreifach überkappt trigonalprismatisch koordiniert. Abbildung 66 zeigt die ORTEP-Darstellungen.

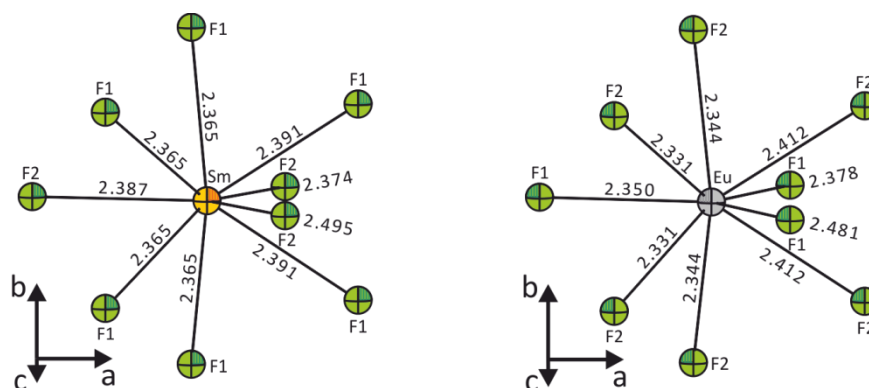


Abbildung 66. ORTEP-Darstellungen der Chromophore $[\text{Sm}^{\text{III}}\text{F}_9]$ und $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{F}_9]$ in SmF_3 bzw. EuF_3 . Bindungslängen sind in Å gegeben.

EuF_3 . Als Startparameter für die Modellierung der experimentellen Daten wurden, wie bereits für die Oxoverbindungen, die SCS Parameter sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien Ions gewählt ($F_2 = 401 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 55,4 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,06 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 1320 \text{ cm}^{-1}$). Der Startwert für $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}-\text{F})$ wurde ebenfalls von den Oxoverbindungen abgeleitet. Hierzu wurde aus der Regressionsgeraden der Auftragung von $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}-\text{O})$ gegen λ (s. Abbildung 63) bei einem Wert von $\lambda = 0,8$ $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}-\text{O}) = 500 \text{ cm}^{-1} = e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}-\text{F})$ ausgelesen. Nach der Reduzierung dieses Wertes auf $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu}-\text{F}) = 259 \text{ cm}^{-1}$ wurde eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten

Tabelle 9. EuF_3 . Vergleich experimentell bestimmter der Energien der elektronischen Zustände mit den berechneten Werten im Rahmen der Wybourne Parametrisierung unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie für den Chormophoren^[121], bzw. im Rahmen des AOM mit unterschiedlichen Werten für $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F})$.

Zustand	Exp. ^[122]	calc. C_{2v} ^[124]	258,6 (<i>best fit</i>)	AOM	
				$e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F}) / \text{cm}^{-1}$	
				194,0	323,3
7F_0	0	0	0	0	0
7F_1	258	247	290	309	272
	420	418	409	399	418
	454	464	430	417	444
7F_2	997	1002	959	975	946
	1013	1016	1018	1019	1019
	1045	1033	1019	1021	1020
	1098	1104	1081	1070	1092
	1144	1138	1106	1088	1124
7F_3	1865	1891	1850	1856	1845
	1881	1897	1863	1867	1858
	1898	1905	1873	1874	1872
	1917	1915	1897	1891	1905
	1959	1952	1912	1902	1926
	1990	1961	1931	1917	1945
	1995	1981	1934	1918	1954
7F_4	2775	2770	2785	2804	2768
	2810	2806	2795	2809	2784
	2819	2811	2822	2827	2818
	2851	2862	2841	2845	2838
	2862	2870	2847	2848	2849
	2904	2889	2899	2886	2915
	2923	2930	2936	2914	1959
	2964	2967	2950	2925	1976
	2996	2996	2993	2958	3029

Zustand	Exp. ^[122]	calc. C_{2v} ^[124]	AOM			
			$e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F}) / \text{cm}^{-1}$			
			258,6 (<i>best fit</i>)	194,0	323,3	
7F_5	3779	3778	3797	3823	3774	
	3807	3786	3810	3832	3790	
	3864	3869	3901	3902	3900	
	3916	3905	3913	3909	3920	
	3928	3937	3926	3920	3934	
		3963	3962	3946	3980	
	3983	3989	3967	3952	3983	
	4007	4004	3978	3960	3997	
	4018	4016	3989	3968	4011	
	4037	4043	4005	3978	4036	
	4065	4057	4028	3996	4062	
	7F_6	4827	4842	4895	4921	4872
			4843	4895	4921	4872
4897		4890	4924	4943	4909	
		4890	4925	4943	4910	
		5013	5018	5010	5030	
5029		5019	5018	5010	5031	
5084		5094	5067	5047	5092	
5122		5113	5070	5050	5092	
5136		5143	5083	5061	5109	
		5157	5124	5091	5160	
		5165	5127	5093	5164	
		5222	5197	5147	5250	
5229		5222	5198	5148	5250	
5D_0	17290		17515	17511	17521	
5D_1	19026		19135	19138	19134	
	19057		19171	19164	19179	
	19067		19180	19171	19190	
5D_2	21512		21560	21560	21560	
	21516		21570	21568	21573	
			21582	21577	21588	
	21536		21585	21579	21591	
	21546		21594	21586	21602	

erzielt. Die Verringerung von $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F})$ erfolgte anhand des Vergleichs der berechneten Aufspaltungen der Zustände 5D_1 und 5D_2 mit den experimentell beobachteten (s. Tabelle 9). Die experimentelle Aufspaltung in die Kristallfeldlevel der beiden Zustände beträgt 41 cm^{-1} (5D_1) bzw. 34 cm^{-1} (5D_2), mit den *best fit* Parametern werden in sehr guter Übereinstimmung damit 45 cm^{-1} (5D_1) bzw. 34 cm^{-1} (5D_2) berechnet. Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von EuF_3 zeigt eine überraschend schwache Abhängigkeit vom AOM-Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-F})$ (s. Abbildung 67). Die experimentelle Kurve wird sehr gut durch die *best-fit* Parametrisierung wiedergegeben. Das magnetische Moment liegt bei Raumtemperatur mit $\mu/\mu_B = 3,19$ nahe dem experimentellen Wert von $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ $\mu/\mu_B = 3,23$ ^[49] (und dem Wert für das freie Eu^{3+} -Ion $\mu/\mu_B = 3,20$ ^[28]). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der ähnlichen Polarisierbarkeit von Fluoriden und Oxoverbindungen mit niedriger optischer Basizität^[125].

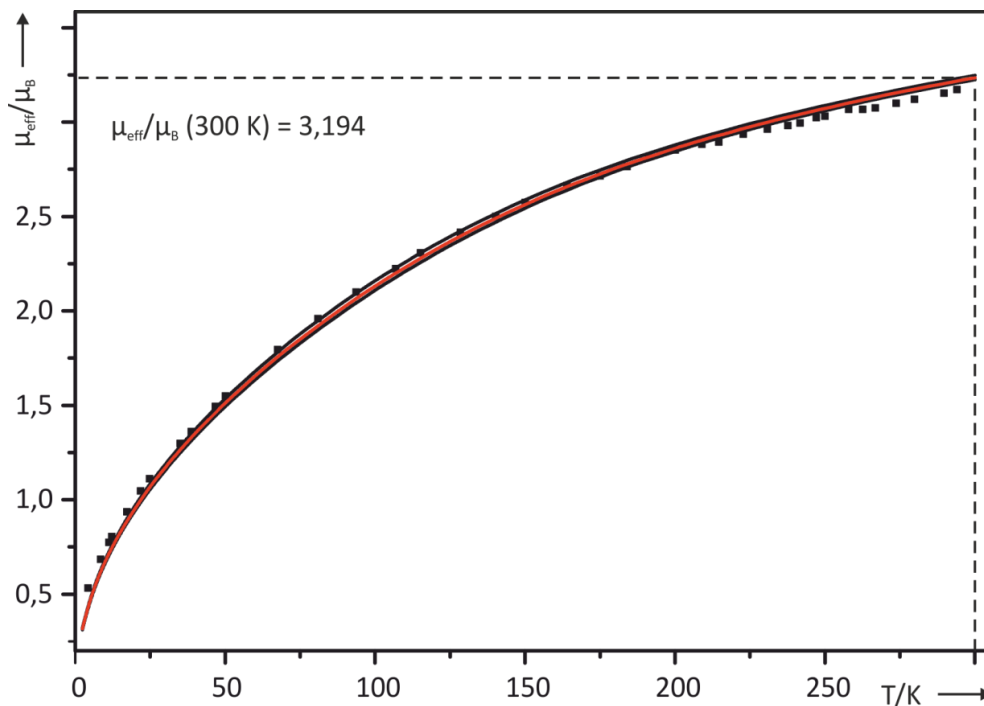


Abbildung 67. EuF_3 . Magnetische Messung (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen der AOM-Rechnungen unter Variation von $e_{\sigma}(\text{Eu-F})$ (75% und 125% des *best fit*-Werts (schwarze Kurven) - von unten nach oben). Die Berechnung von μ_{eff}/μ_B aus den *best fit* Parametern ist als rote Linie dargestellt.

SmF_3 . Die Wahl der Startparameter erfolgte auf gleiche Weise wie bereits für die Oxoverbindungen beschrieben. Die SCS wurden aus der NEV-PT2 Rechnung für das freie

Ion übernommen ($F_2 = 372 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 53,9 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,07 \text{ cm}^{-1}$). Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde der für die Oxoverbindungen gefundene Mittelwert angenommen ($\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$). Der AOM-Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F})$ wurde unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Modellierung von EuF_3 gleich dem von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ gewählt ($e_{\sigma, \text{norm}}(\text{SmP}_5\text{O}_{14}) = 337 \text{ cm}^{-1}$). Diese Parametrisierung liefert unterhalb von 100 K magnetische Momente, die signifikant kleiner sind als die experimentellen Werte (s. Abbildung 68). Durch die Reduzierung des AOM-Parameters auf $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F}) = 172 \text{ cm}^{-1}$ wird eine sehr gute Anpassung an das Experiment erreicht. Obwohl das temperaturabhängige magnetische Moment von SmF_3 empfindlicher auf Änderungen des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F})$ reagiert, als es bei EuF_3 der Fall ist, liegt die Genauigkeit der Bestimmung auf diese Weise bestenfalls bei $\pm 20\%$.

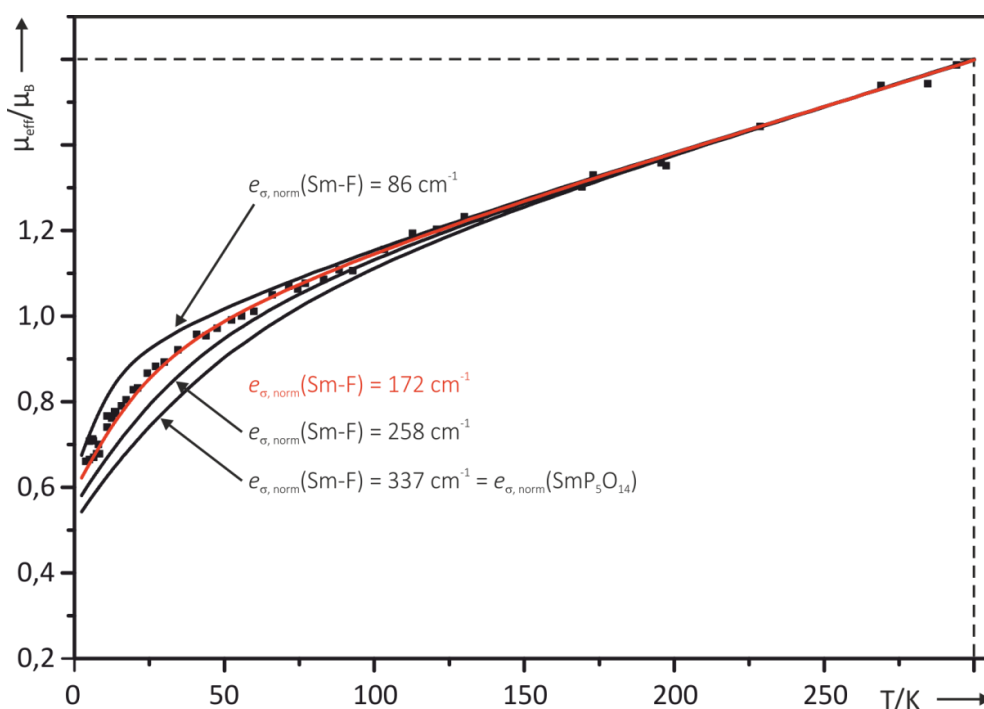


Abbildung 68. SmF_3 . Experimentelle magnetische Momente μ_{eff}/μ_B (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen unter Variation von $e_{\sigma}(\text{Sm-F})$ (schwarze Kurven). Die mit den *best fit* Parametern berechneten magnetischen Momente sind als rote Linie dargestellt.

Abbildung 69 zeigt den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ auf μ/μ_B . Zum einen ist klar erkennbar, dass der Startparameter $\zeta = 1170 \text{ cm}^{-1}$ bereits den *best-fit*-Wert darstellt, zum anderen ist die Genauigkeit der Bestimmung ähnlich der bei den Samarium(III)-oxoverbindungen ($\pm 2\%$). Für die Modellierung der SCS Parameter fehlt

aufgrund der nicht vorhandenen optischen Spektren die Datengrundlage. Wie bereits für die Oxoverbindungen gezeigt, ist der Einfluss der SCS Parameter auf das magnetische Moment vernachlässigbar. Neben der Bestimmung der SCS Parameter würden hochaufgelöste Absorptionsspektren zu einer genaueren Bestimmung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F})$ beitragen.

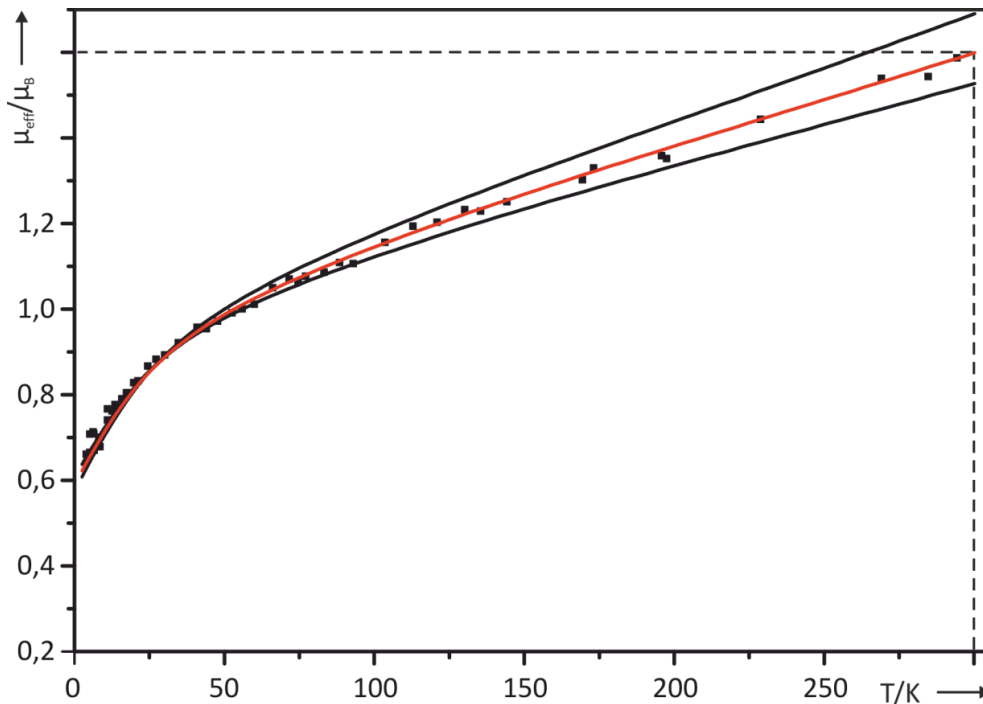


Abbildung 69. SmF_3 . Experimentelle magnetische Momente μ_{eff}/μ_B (schwarze Quadrate) im Vergleich zu den Ergebnissen aus AOM-Rechnungen unter Variation von ζ (90% (oben) und 110% (unten); schwarze Kurven). Die Berechnung von μ/μ_B mit den *best fit* Parametern ist als rote Linie dargestellt.

Eine Einordnung der hier vorgestellten Parametrisierung lässt sich zukünftig vornehmen, wenn eine Reihe von Samarium(III)- bzw. Europium(III)-fluoridverbindungen mit unterschiedlichen optischen Basizitäten untersucht wurden. Hierzu könnten beispielsweise Verbindungen wie die Elpasolithe $\text{Cs}_2\text{NaLnF}_6$ ^[126], Alkalimetall-Selten-Erd-Fluoride ALnF_4 ^[127], ALn_2F_7 ^[128] und LnMF_7 (M : Sn, Pb)^[129] herangezogen werden. An dieser Stelle lässt sich die Übertragbarkeit der AOM Parameter von $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ auf das Fluorid EuF_3 und damit die ähnliche Polarisierbarkeit von Fluoridionen und Oxidionen in Europiumverbindungen mit niedriger optischer Basizität festhalten. Für die SCS Parameter und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante gilt im Falle der Samariumverbindungen die gleiche Übertragbarkeit. Zu beachten ist jedoch, dass der best fit $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F})$ von SmF_3 signifikant kleiner ist als $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$.

7 Zusammenfassung

Diese Dissertation leistet einen Beitrag zum Verständnis der chemischen Bindung zwischen Lanthanoidionen und deren Umgebung in oxidischen Festkörpern. Die experimentelle Grundlage für die Bindungsbetrachtung bilden Remissionsmessungen an Pulvern, bzw. (hochaufgelöste) Absorptionsmessungen an Einkristallen, sowie temperaturabhängige magnetische Messungen. Über Absorptionsmessungen an Einkristallen bei 110 K konnten *hot bands* in den Spektren der Samarium(III)-oxoverbindungen identifiziert werden. Die Reproduzierbarkeit der Messdaten wurde am Beispiel von SmPO_4 belegt. Mit diesen Daten wurden Ligandenfeldanalysen im Rahmen des **Angular Overlap Model (AOM)** an einer Reihe von Samarium(III)-oxoverbindungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde die bereits von BRONVA analysierte Reihe der Europium(III)-oxoverbindungen^[28] um Eu_2WO_6 , Eu_2TeO_6 , EuBO_3 und EuB_3O_6 erweitert. Im Rahmen der Ligandenfeldanalysen wurden signifikante Unterschiede im Bindungsverhalten von Sm^{3+} und Eu^{3+} gefunden, die im Hinblick auf die Nachbarschaft der Elemente im Periodensystem besonders überrascht.

Als experimentelle Grundlage für die Ligandenfeldanalyse in dieser Arbeit wurden phasenreine Pulver der Samarium(III)-oxoverbindungen $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$, SmPO_4 , SmVO_4 , SmAsO_4 , SmNbO_4 , SmTaO_4 , $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Sm_2O_3 (B- und C-Typ), Sm_2WO_6 und Sm_2TeO_6 sowie der Europium(III)-oxoverbindungen Eu_2WO_6 und Eu_2TeO_6 synthetisiert. Diese Synthesen sind literaturbekannt oder an solche angelehnt. Die Synthesen waren notwendig, da nur wenige der für die Ligandenfeldanalyse benötigten Daten in der Literatur vorhanden waren. Außerdem konnte auf diese Weise die Reinheit der Proben kontrolliert werden. Die Probenreinheit ist essenziell, um die für die Ligandenfeldanalyse notwendigen präzisen Messergebnisse zu erhalten. Weitere Pulver (SmBO_3 , SmB_3O_6 , EuBO_3 , EuB_3O_6 und $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$) wurden vom Arbeitskreis ALBERT (TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt. Die magnetischen Messdaten von KSmO_2 wurden von BIN DONG (Hokkaidō University, Japan) bereitgestellt. Einige Pulver konnten über chemischen Gasphasentransport kristallisiert werden (SmPO_4 , SmVO_4 , SmAsO_4 , SmNbO_4 , SmTaO_4 und $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Typischerweise wurden dabei Kristalle mit Kantenlängen von 0,1 mm bis

0,5 mm erhalten. Außerdem wurden Kristalle von $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ aus einer Metaphosphorsäureschmelze gezüchtet (Kantenlänge bis zu 5 mm).

Die experimentellen Daten wurden im Rahmen des AOM mit Hilfe des Computerprogramms BonnMag modelliert. Die Parametrisierung erfolgte mit lediglich drei voneinander unabhängigen Parametern (F_2 , $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Ln-O})$ und ζ). Die Slater-Condon-Shortley-Parameter F_4 und F_6 wurden für die Samarium(III)-oxoverbindungen über konstante Verhältnisse $F_4 : F_2 = 0,145$ und $F_6 : F_2 = 0,016$ festgelegt. Die AOM-Parameter $e_{\sigma}(\text{Ln-O})$ der unterschiedlichen Bindungen Ln-O in einem Chromophor sind über die Korrelation $e_{\sigma}(\text{Ln-O}) \sim d(\text{Ln-O})^{-7,0}$ mit den jeweiligen interatomaren Abständen untereinander verknüpft. Der Einfluss des Verhältnisses $e_{\pi} : e_{\sigma}$ auf die Modellierung der experimentellen Daten wurde als vernachlässigbar identifiziert. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde $e_{\pi} : e_{\sigma} = 1/3$ für alle Verbindungen festgesetzt.

Abbildung 70 zeigt am Beispiel von SmNbO_4 die *best fit* Modellierung der experimentellen Daten im Rahmen des AOM. Neben dem Übersichtsspektrum (Pulverremission) ist das richtungsabhängige, hochaufgelöste Absorptionsspektrum des Übergangs ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ bei Raumtemperatur und 110 K sowie das temperaturabhängige effektive magnetische Moment gezeigt. Das Einkristallabsorptionsspektrum zeigt die in dieser Arbeit nicht analysierte Richtungsabhängigkeit des Absorptionsverhaltens der Kristalle. Anhand des Vergleichs der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen sind die *hot bands* zu identifizieren. Hierdurch wurde die Zuordnung der Kristallfeldlevel zu den beobachteten Absorptionsbanden möglich. Die Parametersätze der verschiedenen Samarium(III)- bzw. Europium(III)-verbindungen bilden jeweils eine in sich konsistente Reihe. Die Auftragung der Parameter F_2 bzw. $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ gegen die optische Basizität der Verbindungen (s. Abbildung 71) liefert in erster Näherung lineare Kurvenverläufe. Der mit der optischen Basizität sinkende SCS-Parameter F_2 steht im Einklang mit einem nephelauxetischen Effekt. In Übereinstimmung damit, werden sowohl für Europium(III), wie auch für Samarium(III) steigende AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Ln-O})$ mit steigender optischer Basizität gefunden (s. Abbildung 71 und Abbildung 72). Eine höhere optische Basizität bedeutet eine stärkere Polarisierbarkeit der

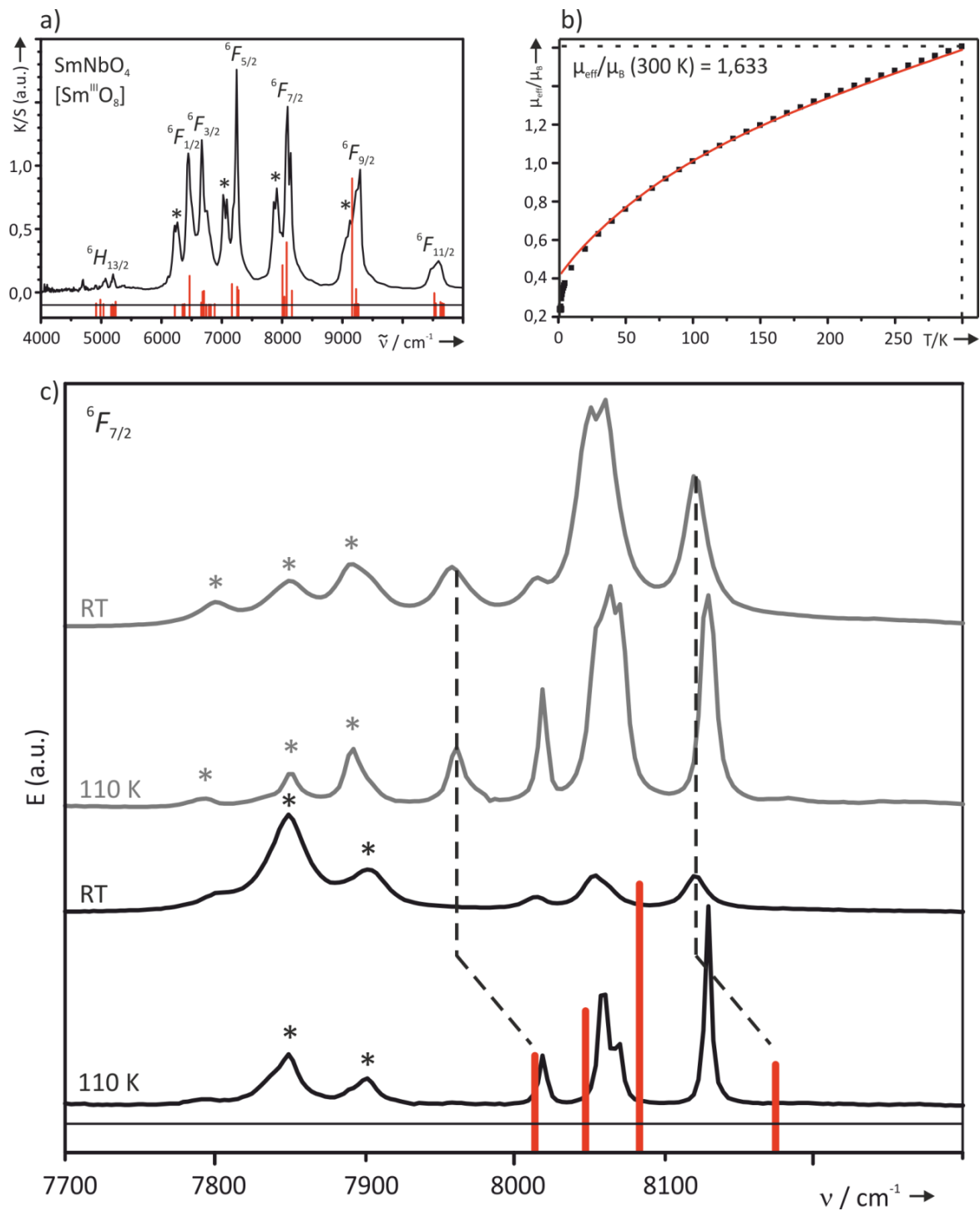


Abbildung 70. SmNbO₄. Übersichtsspektrum (Pulverremission) (a) und Einkristallabsorptionsspektren (c) bei verschiedenen Temperaturen (RT und 110 K) und mit zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen des eingestrahlt Lichts (schwarze und graue Kurven) im Vergleich mit den Ergebnissen aus den AOM Rechnungen (*zero phonon lines*, rote Striche unterhalb der schwarzen Trennlinie) und nach Judd-Ofelt abgeschätzte Intensitäten (Höhe der roten Striche). Experimentelle effektive magnetische Momente $\mu_{\text{eff}}(T)/\mu_B$ (b) (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den aus AOM berechneten Werten (rote Kurve).

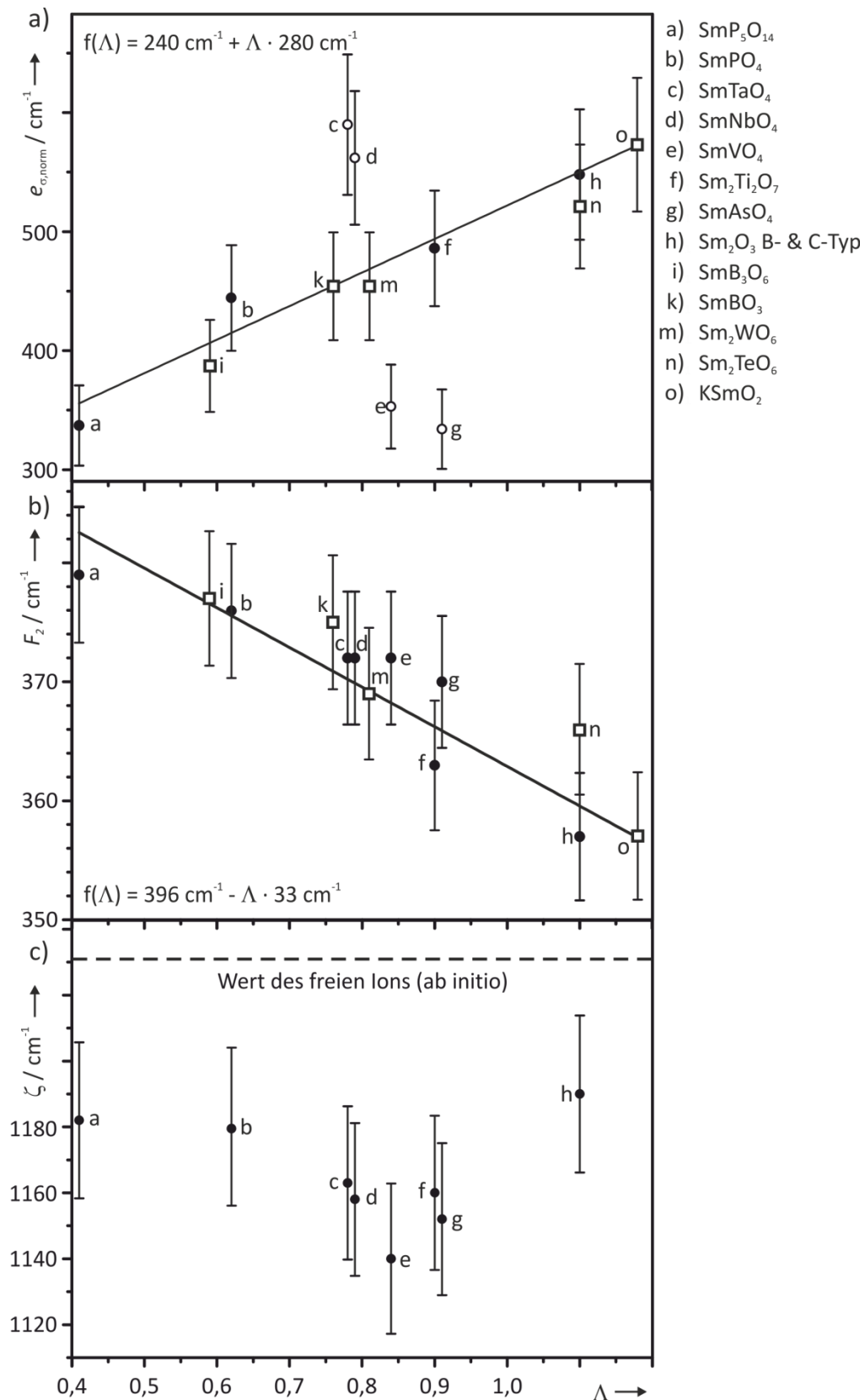


Abbildung 71. Auftragung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ (a) sowie des interelektronischen Abstoßungsparameters F_2 (b) der Sm(III)-oxoverbindungen und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ gegen die optische Basizität Λ . Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.

Oxidionen, womit eine höhere Kovalenz der Bindung einhergeht. Dies wird in der Parametrisierung durch einen größeren AOM Parameter $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Ln-O})$ beschrieben. Umso erstaunlicher ist der fehlende nephelauxetische Effekt bzgl. der SCS Parameter in der Reihe der Europium(III)-oxoverbindungen. Bei den Modellierungen der Europium(III)-oxoverbindungen liefern die SCS Parameter $F_2 = 401 \text{ cm}^{-1}$ ($F_4 = 55,4 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6,06 \text{ cm}^{-1}$) und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta = 1320 \text{ cm}^{-1}$ über die gesamte Reihe der Verbindungen gute Anpassungen der experimentellen Daten. Dies wird durch die Ergänzung der Reihe von Europium(III)-oxoverbindungen um die Verbindungen Eu_2WO_6 , Eu_2TeO_6 , EuBO_3 und EuB_3O_6 bestätigt. Auch die bereits publizierte Korrelation des AOM-Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ mit der optischen Basizität Λ wurde bestätigt.

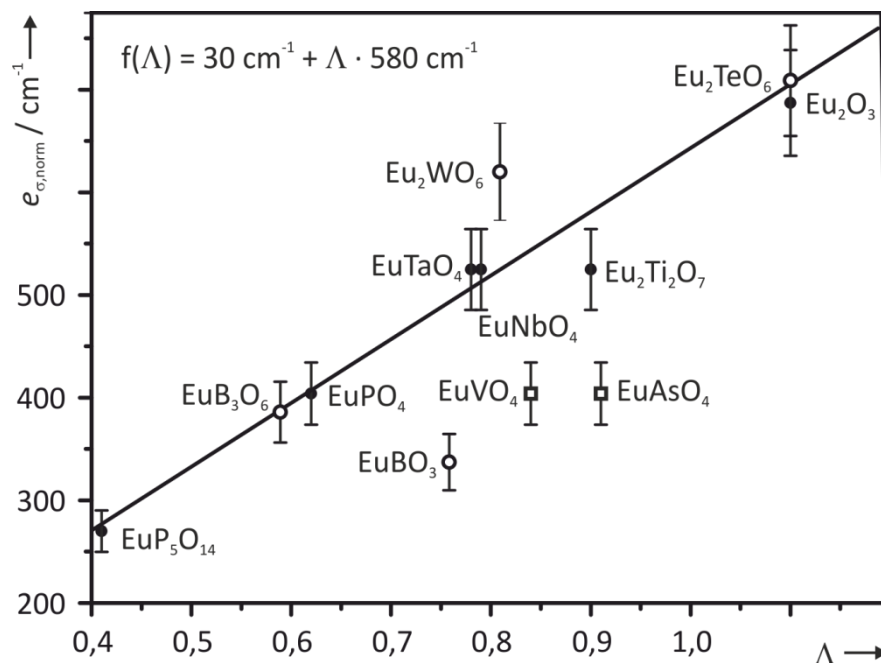


Abbildung 72. Auftragung des AOM Parameters $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Eu-O})$ (Daten teilweise aus ^[28]) gegen die optische Basizität Λ . Zur Berechnung der Regressionsgeraden wurden lediglich die ausgefüllten Punkte verwendet.

Für ausgewählte Beispiele (SmPO_4 , SmVO_4 und $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$) wurde eine von F_2 unabhängige Bestimmung der Parameter F_4 und F_6 vorgenommen. Dies führt im UV-Bereich zu einer besseren Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Spektren. Aufgrund von Überlagerungen der Absorptionsbanden im UV-Bereich von Samarium(III)-Spektren ist allerdings keine eindeutige Zuordnung der berechneten Zustände zu den beobachteten Absorptionsbanden möglich. Außerdem werden die reinen $4f^5$ -Zustände bei höheren Energien vergleichsweise stark durch Konfigurationswechselwirkungen mit

$4f^45d^1$ -Zuständen beeinflusst. Hieraus folgt, dass eine chemisch sinnvolle Interpretation der erhaltenen Parameter F_4 und F_6 nicht möglich ist. Viel mehr liegt die Vermutung nahe, dass die verringerten SCS-Parameter F_4 und F_6 die Konfigurationswechselwirkungen kompensieren.

Mit der Ligandenfeldanalyse an SmF_3 und EuF_3 im Rahmen des AOM konnte ein Referenzpunkt für nicht oxidische Verbindungen der Lanthanoiden etabliert werden. Die AOM-Parameter wurden ähnlich denen der Ultraphosphate $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln : Sm, Eu) gewählt. Zu beachten ist jedoch, dass $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-F})$ deutlich kleiner gewählt werden musste als $e_{\sigma, \text{norm}}(\text{Sm-O})$ in $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$. Auf diese Weise wurden sehr gute Anpassungen der experimentellen Daten von SmF_3 und EuF_3 aus der Literatur erreicht. Aufgrund der ähnlichen Polarisierbarkeit von F^- und O^{2-} in Verbindungen mit niedriger optischer Basizität führt diese Betrachtung zu einem chemisch plausiblen Bild. Während im Fall von EuF_3 sowohl das temperaturabhängige magnetische Moment, als auch die Energien der angeregten Zustände sehr gut beschrieben werden konnte, fehlen optische Absorptionsmessungen im Fall von SmF_3 . Diese werden zukünftig benötigt, um die vorgenommene Parametrisierung zu überprüfen.

Das gemischtvalente Europium(II, III)-borat $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_4$ zeigt den typischen Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ von Eu^{3+} im optischen Absorptionsspektrum. In Zusammenhang mit dem tief liegenden *intervalence charge transfer* (IVCT $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) mit einem *onset* bei rund 10000 cm^{-1} wurde die Verbindung in Kategorie II nach ROBIN und DAY eingeordnet. Außerdem wurde über das magnetische Moment quantitativ das Verhältnis $\text{Eu}^{2+} : \text{Eu}^{3+} = 3 : 2$ im Einklang mit der angenommenen Summenformel bestimmt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Hirzel, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [2] L. M. Suli, W. H. W. Ibrahim, B. A. Aziz, M. R. Deraman, N. A. Ismail, *Chem. Eng. Res. Bull.* **2017**, *19*, 20.
- [3] A. M. Morawski, G. A. Lanza, S. A. Wickline, *Current opinion in biotechnology* **2005**, *16*, 89.
- [4] J. Fidler, T. Schrefl, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 5029.
- [5] A. Tiwari, S. J. Dhoble, *Luminescence* **2020**, *35*, 4.
- [6] A. L. Robinson, *Two Hundred Years of Rare Earths*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, **1987**.
- [7] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 182.
- [8] R. Beck, *Umsch. Wiss. Tech.* **1977**, *77*, 415.
- [9] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165.
- [10] F. Zhao, N. Narendran, J. F. van Derlofske, *Proc. SPIE* **2002**, 4776.
- [11] A. Wielers, *Geldschein Sicherheitskennung*, Deutsches Patentamt, 102005021295, **2005**.
- [12] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [13] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Physical review letters* **2007**, *98*, 57201.
- [14] N. A. Mancheri, *Resources Policy* **2015**, *46*, 262.
- [15] A. Martin, A. Iles in *Ethics of Chemistry* (Eds.: J. Schummer, T. Børsen), WORLD SCIENTIFIC, **2021**, pp. 317–346.
- [16] N. Haque, A. Hughes, S. Lim, C. Vernon, *Resources* **2014**, *3*, 614.
- [17] D. A. Johnson, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 475.
- [18] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [19] M. F. Reid in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, **2016**.
- [20] G. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [21] G. Dieke, *Microwave Res. Inst. Symp. Ser.* **1963**, *13*, 327.
- [22] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.

- [23] M. Yamaga, M. Honda, J.-P. R. Wells, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 8727.
- [24] a) A. Landé, *Z. Physik* **1923**, *19*, 112; b) F. Hund, *Z. Physik* **1927**, *40*, 742.
- [25] J. H. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**.
- [26] S. Hufner, *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, **1978**.
- [27] a) N. N. Loshkareva, E. V. Mostovshchikova, A. S. Moskvin, S. V. Naumov, N. V. Kostromitina, A. M. Balbashov, *Solid State Phenom.* **2010**, *168-169*, 549; b) M. D. Faucher, P. A. Tanner, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 8503.
- [28] A. Bronova, N. Kannengießer, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9235.
- [29] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.-H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1422.
- [30] W. Urland, *Chem. Phys.* **1976**, *14*, 393.
- [31] a) W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 457; b) W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50*, 445; c) W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *77*, 58.
- [32] W. Urland, *Chem. Phys.* **1979**, *38*, 407.
- [33] A. Bronova, *Dissertation*, Universität Bonn, <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5n-49696>, **2017**.
- [34] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6448.
- [35] E. Bordes-Richard, P. Courtine in *Chemical Industries*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, United States, **2006**, 319.
- [36] A. Leboutteiller, P. Courtine, *J. Solid State Chem.* **1998**, *137*, 94.
- [37] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1.
- [38] a) P. Grünberg, S. Hufner, E. Orlich, J. Schmitt, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 1501; b) B. G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2301; c) P. S. May, M. F. Reid, F. S. Richardson, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 1471; d) H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G. V. Shalimoff, N. M. Edelstein, *J. Alloy. Compd.* **1992**, *180*, 337; e) T. Grundmeier, T. Heinze, W. Urland, *J. Alloy. Compd.* **1997**, *246*, 18.
- [39] H. L. Schäfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, **1967**.
- [40] E. Riedel, R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie*, Gruyter, Berlin, **2007**.
- [41] E. Larsen, G. N. La Mar, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 633.
- [42] D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 372.
- [43] A. Bronova, T. Bredow, R. Glaum, M. J. Riley, W. Urland, *J. Comp. Chem.* **2018**, *39*, 176.
- [44] a) M. Gerloch, *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**; b) M. Gerloch, R. F. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2443; c) M. J. Riley, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *268*, 55.

- [45] W. Urland, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1980**.
- [46] A. Bronova, *Masterarbeit*, Universität Bonn, **2013**.
- [47] a) K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **1952**, *65*, 209; b) M. Suta, F. Cimpoesu, W. Urland, *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *441*, 213981.
- [48] *OriginPro 8G*, Origin Lab Corporation, **1991-2009**.
- [49] R. Glaum, W. Grunwald, N. Kannengießer, A. Bronova, *Z. anorg. allg. Chem.* **2020**, *646*, 184.
- [50] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 193.
- [51] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1969**.
- [52] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041.
- [53] L. H. Gade, J. Lewis, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [54] M. Mitric, J. Blanusa, T. Barudzija, Z. Jaglicic, V. Kusigerski, V. Spasojevic, *J. Alloy. Compd.* **2009**, *485*, 473.
- [55] P. K. Chakrabarti, D. Neogy, K. N. Chattopadhyay, D. Bisui, B. M. Wanklyn, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *202*, 497.
- [56] S. Singh, S. Saha, S. K. Dhar, R. Suryanarayanan, A. K. Sood, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 54408.
- [57] M.-D. Guo, A. T. Aldred, S.-K. Chan, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 229.
- [58] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, A. Rompel, *Anorganische Chemie*, Pearson Studium, München, **2008**.
- [59] J. M. Cole, M. R. Lees, J.A.K. Howard, R. J. Newport, G. A. Saunders, E. Schönherr, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 377.
- [60] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio], **2003**.
- [61] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr. (Journal of Applied Crystallography)* **1977**, *10*, 73.
- [62] R. Hübenthal, *GINA*, Universität Gießen, **1991**.
- [63] Gmelin Institut FIZ Karlsruhe, *ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2.01*, Gmelin Institut FIZ Karlsruhe.
- [64] S. Bernal, F. J. Botana, R. García, J. M. Rodríguez-Izquierdo, *React. Solid.* **1987**, *4*, 23.
- [65] M. Schmidt, U. Müller, R. Cardoso Gil, E. Milke, M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1154.
- [66] H. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *323*, 44.
- [67] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Manukyan, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14493.

- [68] G. Brauer, R. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, 321, 234.
- [69] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [70] V. P. Orlovskij, G. Shefer, V. P. Repko, G. M. Safronov, I. V. Tananaev, *Iz. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1971**, 7, 971.
- [71] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706.
- [72] U. Schaffrath, R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, 588, 43.
- [73] M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle, H. Borrmann, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg Allg. Chem.* **2005**, 631, 284.
- [74] N. Hübner, *Dissertation*, University of Gießen, **1992**.
- [75] H. G. Danielmeyer, J. P. Jeser, E. Schönherr, W. Stetter, *J. Cryst. Growth* **1974**, 22, 298.
- [76] D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1751.
- [77] Y. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 21.
- [78] D.-H. Kang, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631, 1799.
- [79] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 85.
- [80] C. Nico, M. R. N. Soares, F. M. Costa, T. Monteiro, M. P. F. Graça, *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 51708.
- [81] I. Hartenbach, F. Lissner, T. Nikelski, S. F. Meier, H. Müller-Bunz, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2377.
- [82] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 971.
- [83] D. T. Cromer, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 753.
- [84] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Ceram. Soc. JPN* **1985**, 93, 649.
- [85] G. K. Abdullaev, K.S. Mamedov, G. G. Dzhabfarov, *Kristallografiya* **1975**, 20, 265.
- [86] K. K. Palkina, V. G. Kuznetsova, L. A. Butman, B. F. Dzhurinskii, *Koordinats. Khim.* **1976**, 2, 286.
- [87] A. V. Tyulin, V. A. Efremov, *Kristallografiya* **1987**, 32, 371.
- [88] M. E. Bohem, B. Blaschkowski, T. Schleid, *Z. Kristallogr. Supp.* **2017**, 120.
- [89] B. Dong, Y. Doi, Y. Hinatsu, *J. Alloy. Compd.* **2008**, 453, 282.
- [90] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 1.
- [91] D. Aravena, M. Atanasov, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4457.
- [92] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, **1979**.
- [93] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 14.

- [94] N. Kannengießer, M. Jähnig, R. K. Kremer, R. Glaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**.
- [95] P. A. Tanner in *Springer Series on Fluorescence* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 183–233.
- [96] P. A. Tanner, Y. Y. Yeung, L. Ning, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2771.
- [97] P. A. Tanner, Y. Y. Yeung, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10726.
- [98] a) B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand field theory and its applications*, Wiley-VCH, New York, **2000**; b) A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2606.
- [99] E. Bordes-Richard, *Top Catal* **2008**, *50*, 82.
- [100] J. Jung, M. Atanasov, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8802.
- [101] a) S. Makishima, H. Yamamoto, T. Tomotsu, S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1965**, *20*, 2147; b) S.-A. Yan, J.-W. Wang, Y.-S. Chang, W.-S. Hwang, Y.-H. Chang, *Optical Materials* **2011**, *34*, 147; c) G. R. Dillip, P. Mohan Kumar, B. Deva Prasad Raju, S. J. Dhoble, *Journal of Luminescence* **2013**, *134*, 333.
- [102] M. E. Bohem, B. Blaschkowski, T. Schleid, *Z. Kristallogr. Supp.* **2017**, 120.
- [103] E. Bordes-Richard, P. Courtine (Eds.) *Metal Oxids. Chemistry and applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, United States, **2019**.
- [104] a) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750; b) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
- [105] a) T. Som, B. Karmakar, *Spectrochim. Acta A* **2011**, *79*, 1766; b) A. García-Fuente, F. Cimpoesu, H. Ramanantoanina, B. Herden, C. Daul, M. Suta, C. Wickleder, W. Urland, *Chem. Phys. Lett* **2015**, *622*, 120.
- [106] a) E. Nakazawa, *J. Lumin.* **2002**, *100*, 89; b) E. Loh, *Phys. Rev.* **1966**, *147*, 332.
- [107] A. V. Tyulin, V. A. Efremov, *Kristallografiya* **1987**, *32*, 371.
- [108] J. Chen, L. Fang, H. Xiang, C. Li, *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *206*, 110.
- [109] A. Goriounova, P. Held, P. Becker, L. Bohatý, *Acta Crystallogr.* **2004**, *E 60*, i131-i133.
- [110] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R. J. Wiglusz, *Dalton T.* **2012**, *41*, 5824.
- [111] R. Glaum, B. Albert, N. Kannengießer, M. Gatterdam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**.
- [112] H. A. Höpfe, K. Kazmierczak, C. Grumbt, L. Schindler, I. Schellenberg, R. Pöttgen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5443.
- [113] a) F. C. Palilla, A. K. Levine, M. R. Tomkus, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 642; b) A. Meijerink, G. Blasse, *J. Lumin.* **1990**, *47*, 1.
- [114] a) B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chemical Society reviews* **2002**, *31*, 168; b) M. B. Robin, P. Day in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Elsevier, **1968**, 247.
- [115] S. Hammerich, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 1487.
- [116] J. E. Greedan, R. G. Johnston, G. J. McCarthy, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1238.
- [117] R. C. Rau, *Acta Cryst* **1966**, *20*, 716.
- [118] W. Grunwald, K. Wittich, R. Glaum, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1403.

- [119] L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, *Paris* **1959**, 249, 697.
- [120] Y. Q. Li, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 396.
- [121] S. Kern, P. M. Raccah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1965**, 26, 1625.
- [122] H. H. Caspers, H. E. Rast, J. L. Fry, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4505.
- [123] a) V.F. Zinchenko, N.P. Efyushina, O.G. Eryomin, V.Y. Markiv, N.M. Belyavina, O.V. Mozkova, M.I. Zakharenko, *J. Alloy. Compd.* **2002**, 347, L1; b) B. V. Bukvetskii, L. S. Garashina, *Russ. J. Coord. Chem.* **1977**, 3, 791.
- [124] C. K. Jayasankar, E. Antic-Fidancev, M. L. Blaise, P. Porcher, *Phys. Stat. Sol. B* **1986**, 133, 345.
- [125] R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 348.
- [126] S. Aléonard, C. Pouzet, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, 1, 113.
- [127] A. Grzechnik, N. Khaidukov, K. Friese, *Dalton T.* **2013**, 42, 441.
- [128] K. Friese, N. Khaidukov, A. Grzechnik, *Z. Kristallogr.* **2016**, 231, 631.
- [129] O. Graudejus, B. G. Mller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 1601.
- [130] D.-H. Kang, T. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, 631, 1799.

9 Anhang

9.1 Indizierungstabellen

Tabelle S 1. . Sm₂TeO₆: Beobachtete Reflexe im Bereich $34,999 \leq 4\theta \leq 138,029$. 139 Reflexe im angegebenen 4θ -Bereich, stärkster nicht beobachteter Reflex bei $4\theta = 111,246^\circ$ ($I_{\text{calc}} = 84$). $a = 5,3601(7) \text{ \AA}$, $b = 9,209(1) \text{ \AA}$, $c = 10,127(1) \text{ \AA}$, $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc.}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc}	I_{obs}
0	0	2	34,999	34,930	0,09	86	92
1	0	1	37,429	37,400	0,04	54	58
0	2	0	38,520	38,511	0,01	33	42
0	1	2	39,988	39,951	0,06	78	74
1	1	1	42,142	42,151	0,02	25	37
1	0	2	48,316	48,292	0,04	84	94
1	2	0	50,962	50,952	0,02	426	445
1	1	2	52,096	52,072	0,05	799	804
1	2	1	53,961	53,951	0,02	1000	1000
0	1	3	56,261	56,231	0,06	285	287
0	3	1	60,803	60,800	0,01	284	292
1	2	2	62,159	62,179	0,04	145	162
1	1	3	65,598	65,598	0,00	547	588
2	0	0	66,811	66,827	0,04	338	364
0	3	2	68,255	68,266	0,03	256	274
1	3	1	69,590	69,606	0,04	49	64
0	0	4	70,849	70,835	0,04	43	47
2	1	1	71,958	71,994	0,09	18	29
0	1	4	73,570	73,623	0,14	77	106
1	2	3	74,007	73,993	0,04	229	248
1	0	4	78,647	78,540	0,30	11	22
2	2	1	79,784	79,829	0,13	70	84
0	4	1	80,266	80,338	0,20	22	30
1	1	4	81,144	81,197	0,15	16	25

h	k	l	$4\Theta_{\text{calc}}$	$4\Theta_{\text{obs}}$	Δ	l_{calc}	l_{obs}
0	4	2	86,254	86,303	0,15	90	113
2	1	3	88,439	88,450	0,03	226	240
2	3	1	91,579	91,607	0,09	294	321
1	4	2	92,970	92,955	0,05	66	81
2	2	3	95,139	95,193	0,17	62	79
2	3	2	97,005	97,030	0,08	249	256
0	2	5	98,194	98,179	0,05	113	130
1	3	4	99,271	99,207	0,21	110	129
2	1	4	101,059	101,065	0,02	114	116
1	4	3	101,798	101,784	0,05	35	42
1	2	5	104,317	104,350	0,11	177	168
1	5	1	106,644	106,657	0,05	316	300
0	4	4	107,544	107,545	0,01	159	149
3	0	2	108,816	108,793	0,08	70	79
3	1	2	110,776	110,740	0,13	112	148
3	2	1	111,784	111,738	0,17	86	98
1	4	4	113,307	113,336	0,10	74	64
2	1	5	115,779	115,811	0,12	50	53
3	2	2	116,523	116,590	0,25	39	48
3	1	3	118,650	118,686	0,14	121	111
1	5	3	119,369	119,465	0,36	39	60
2	2	5	121,374	121,381	0,02	63	73
0	6	1	122,014	122,060	0,18	36	41
3	2	3	124,166	124,205	0,15	52	53
1	4	5	127,080	127,159	0,31	69	68
2	4	4	129,598	129,594	0,01	141	117
1	3	6	130,804	130,762	0,17	116	107
2	1	6	132,307	132,358	0,20	63	53
1	0	7	133,871	133,845	0,10	40	59
1	1	7	135,608	135,601	0,03	75	74
3	4	2	138,029	137,975	0,22	34	44

Tabelle S 2. Sm_2WO_6 : Beobachtete Reflexe im Bereich $36,075 \leq 4\Theta \leq 144,402$. 229 Reflexe im angegebenen 4Θ -Bereich, stärkster nicht beobachteter Reflex bei $4\Theta = 94,719^\circ$ ($I_{\text{calc}} = 170$). $a = 16,491(4) \text{ \AA}$, $b = 11,266(2) \text{ \AA}$, $c = 5,463(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107,68(2)^\circ$ $\Delta = |\sin^2\Theta_{\text{calc}} - \sin^2\Theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\Theta_{\text{calc}}$	$4\Theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc}	I_{obs}
1	1	-1	36,075	36,070	0,01	32	42
1	1	1	42,112	42,031	0,13	28	33
3	1	-1	43,121	43,161	0,06	15	27
4	0	0	45,233	45,202	0,05	12	22
1	3	0	48,698	48,652	0,08	50	57
2	2	1	56,243	56,271	0,06	1000	1000
4	2	-1	57,399	57,391	0,02	865	843
5	1	-1	58,907	58,900	0,02	52	66
3	3	-1	62,428	62,419	0,02	30	46
0	4	0	63,486	63,449	0,09	227	254
2	0	-2	65,547	65,618	0,17	212	187
6	0	0	68,422	68,436	0,04	177	207
2	4	-1	72,777	72,774	0,01	14	19
4	4	-1	80,193	80,298	0,30	16	26
3	3	-2	82,773	82,896	0,35	40	40
1	5	1	89,717	89,779	0,19	15	26
7	1	-2	90,614	90,708	0,29	33	41
2	4	-2	92,545	92,626	0,25	270	249
6	4	0	94,720	94,743	0,07	267 ^a	393
8	0	-2	97,677	97,769	0,30	101	90
5	5	-1	99,462	99,427	0,12	47	64
2	6	1	108,707	108,703	0,01	129	141
4	6	-1	109,383	109,322	0,22	110	110
0	2	3	110,725	110,830	0,38	158	102
8	2	1	114,537	114,593	0,21	138	121
4	4	2	116,285	116,420	0,50	108	164
8	4	-2	118,859	118,866	0,03	63	69
3	7	-1	122,463	122,279	0,70	15	27

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\Theta_{\text{calc}}$	$4\Theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc}	I_{obs}
7	5	-2	122,769	122,639	0,50	15	25
11	1	-1	124,939	124,974	0,14	16	19
3	7	1	129,268	129,205	0,25	10	15
6	6	-2	130,212	130,153	0,23	12	17
0	8	0	132,636	132,618	0,07	29	28
3	7	-2	135,790	135,810	0,08	28	22
4	0	-4	137,399	137,486	0,36	36	19
2	8	1	142,480	142,524	0,18	7	24
12	0	0	144,135	144,200	0,27	41	44 ^b
7	7	0	144,317	144,200	0,49	22	44 ^b
11	1	-3	144,402	144,200	0,84	16	44 ^b

a) Signifikante Abweichung resultiert aus Reflexüberlagerungen.

b) Reflexe im experimentellen Diffraktogramm nicht voneinander unterscheidbar.

9.2 Guinieraufnahmen

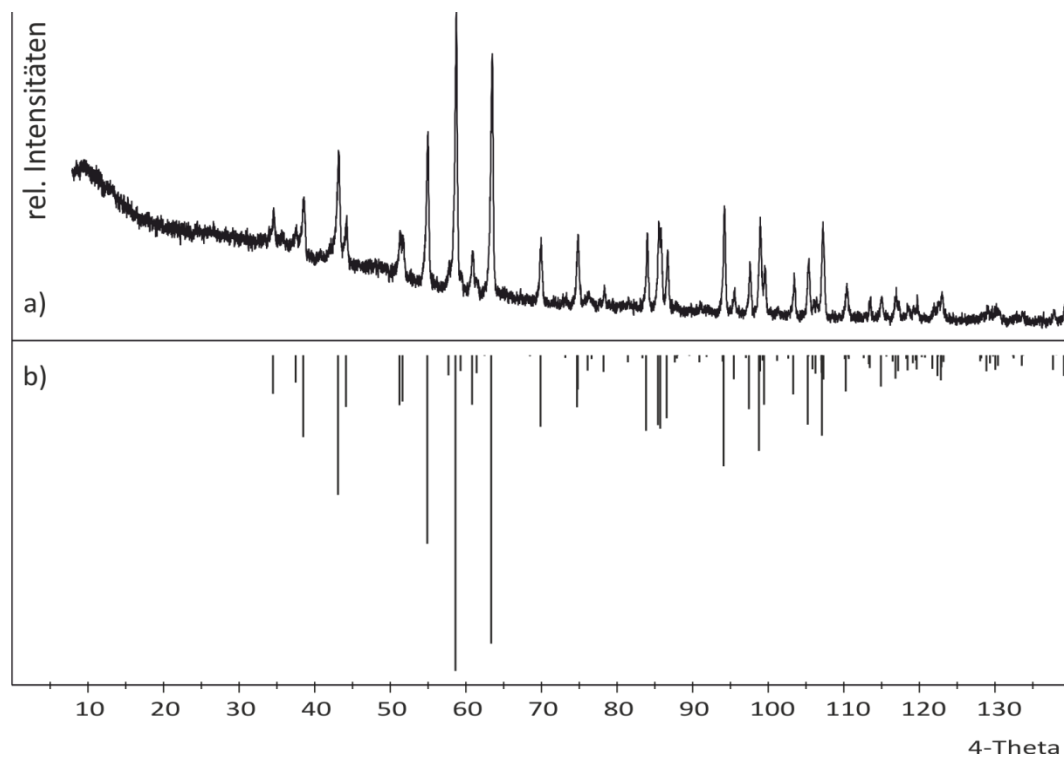


Abbildung S 1. SmPO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[77].

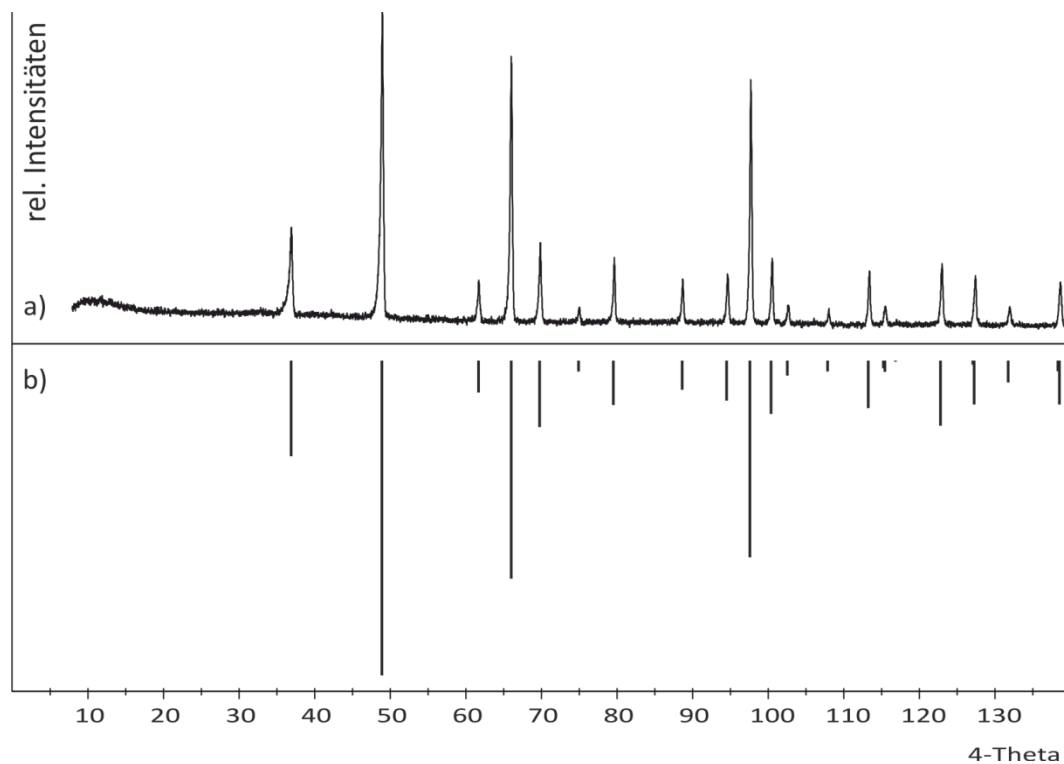


Abbildung S 2. SmVO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[79].

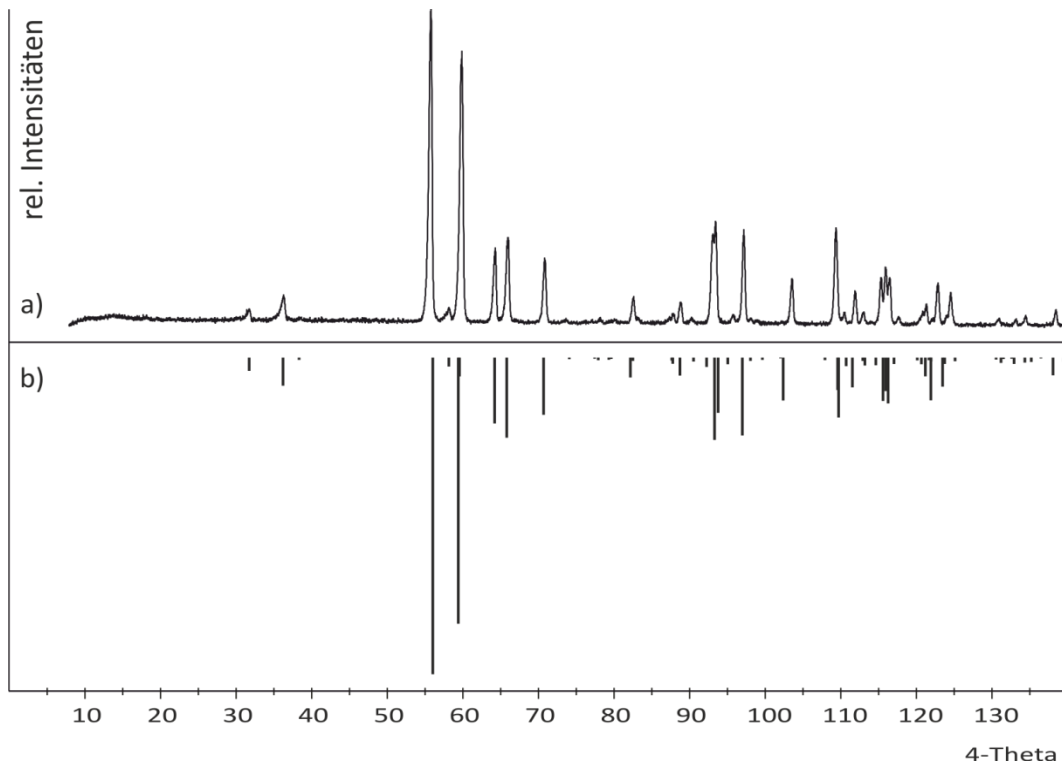


Abbildung S 3. SmTaO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[81].

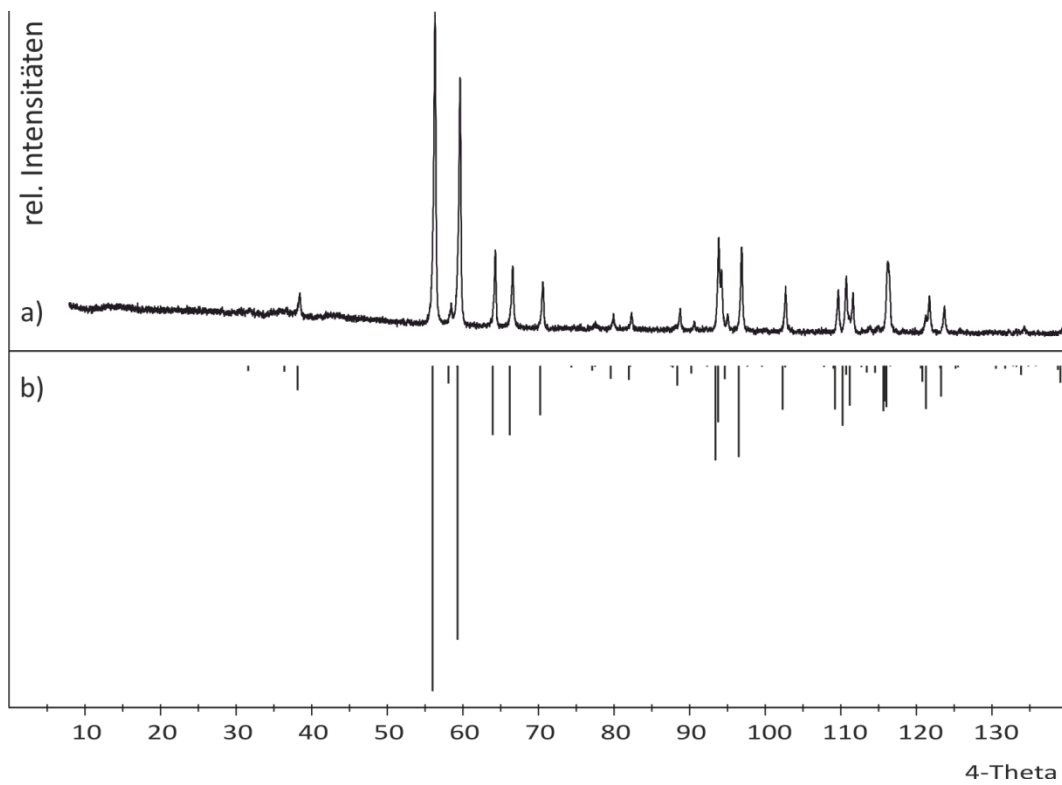


Abbildung S 4. SmNbO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[80].

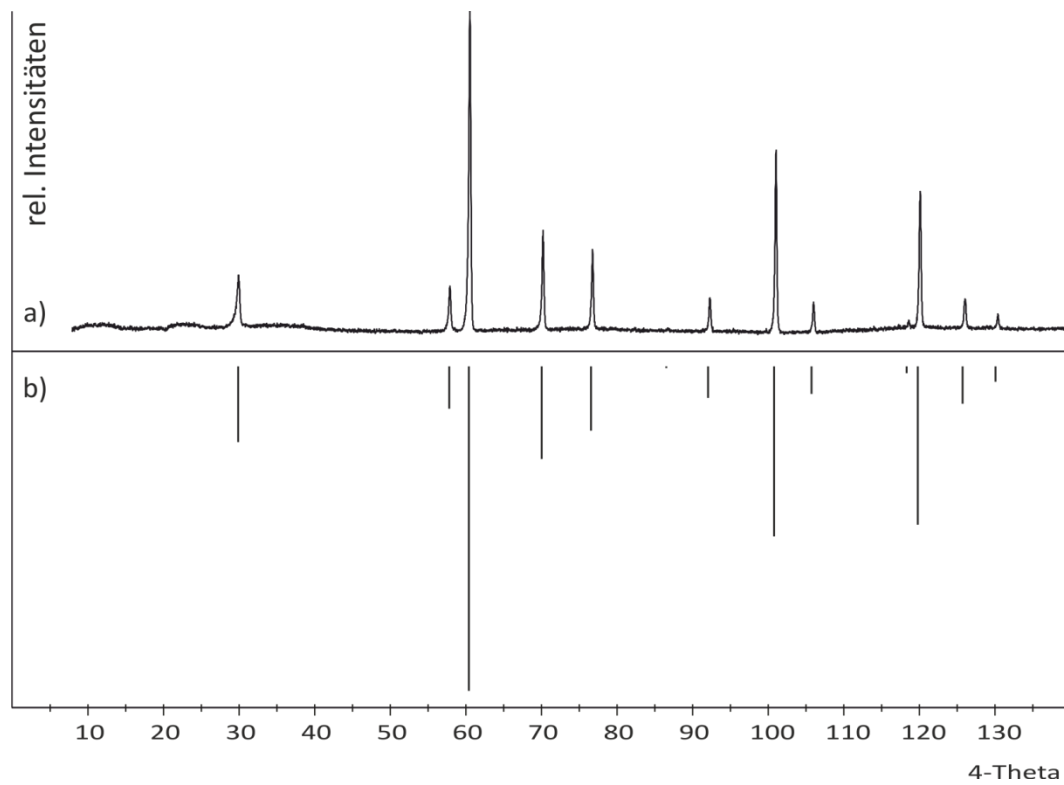


Abbildung S 5. $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[82].

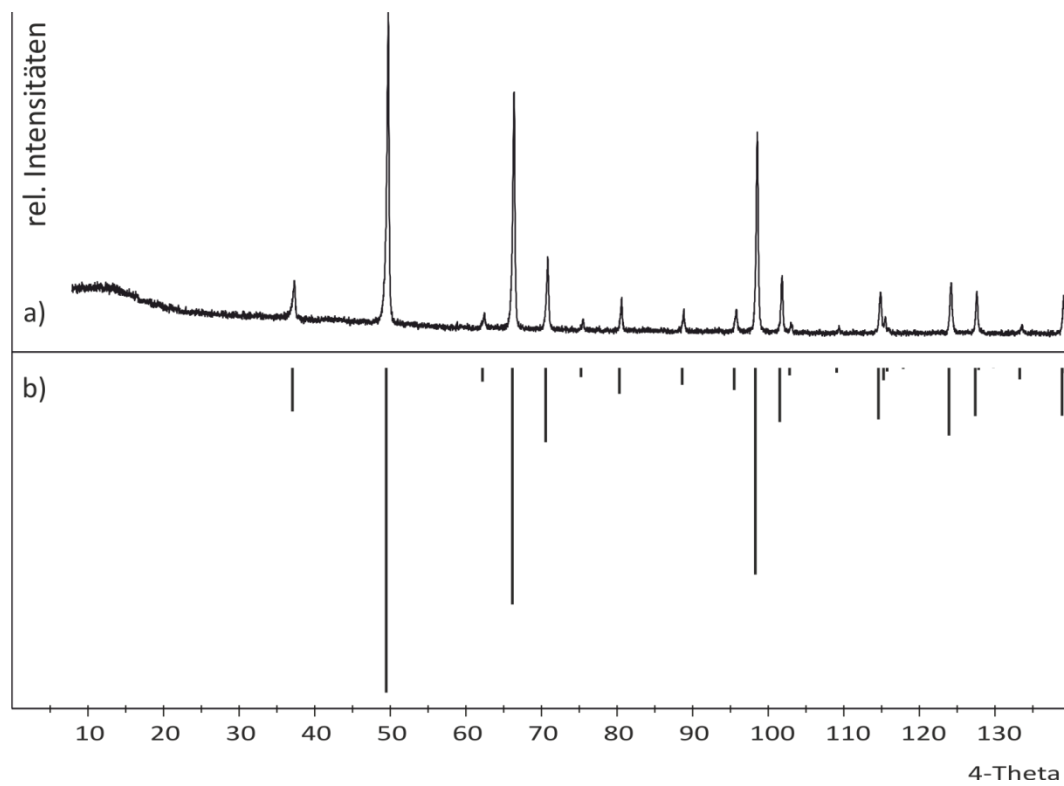


Abbildung S 6. SmAsO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[130].

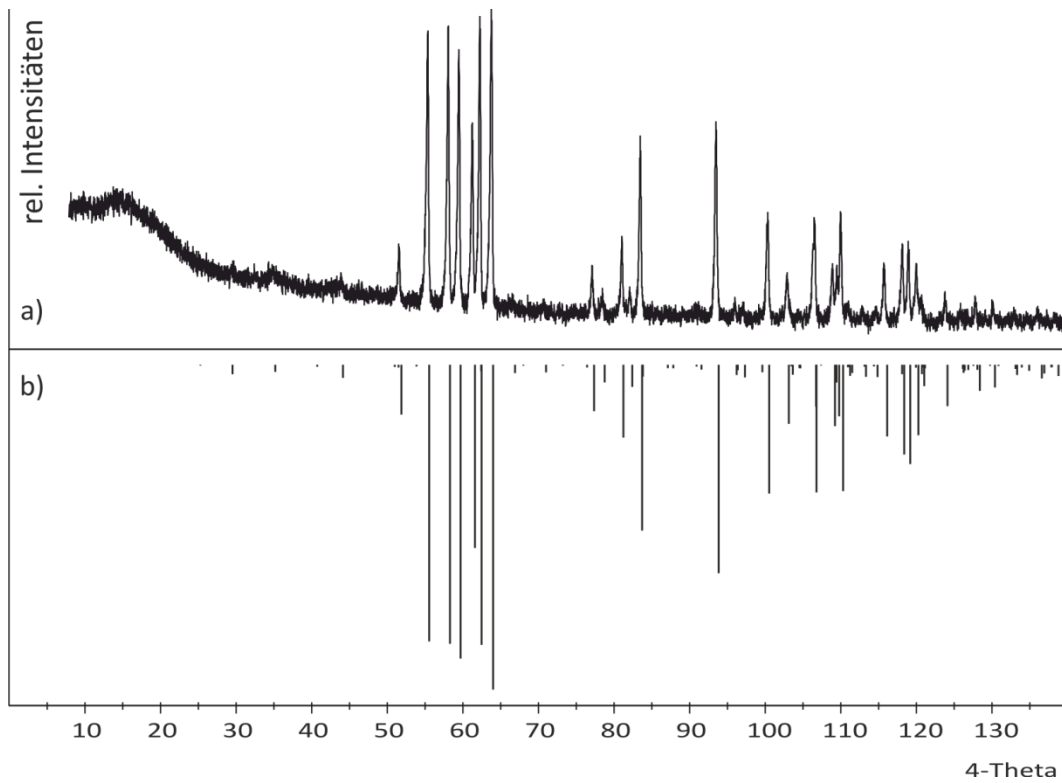


Abbildung S 7. Sm₂O₃ B-Typ. Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[83].

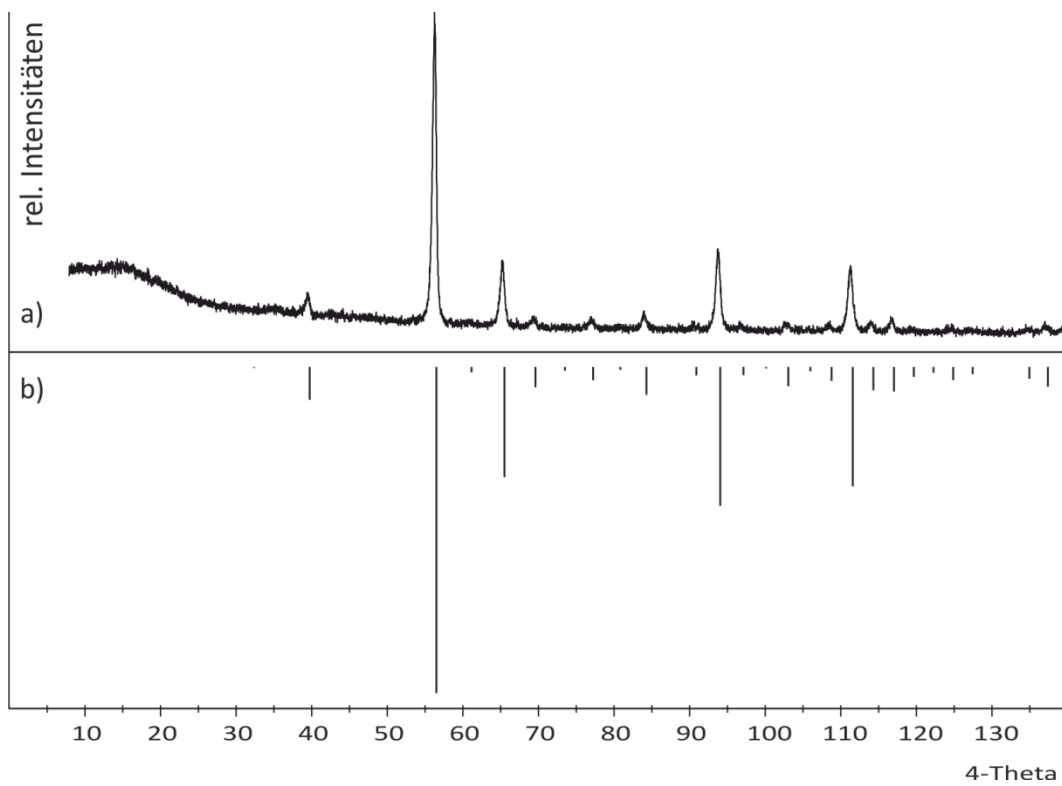


Abbildung S 8. Sm₂O₃ C-Typ. Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[84].

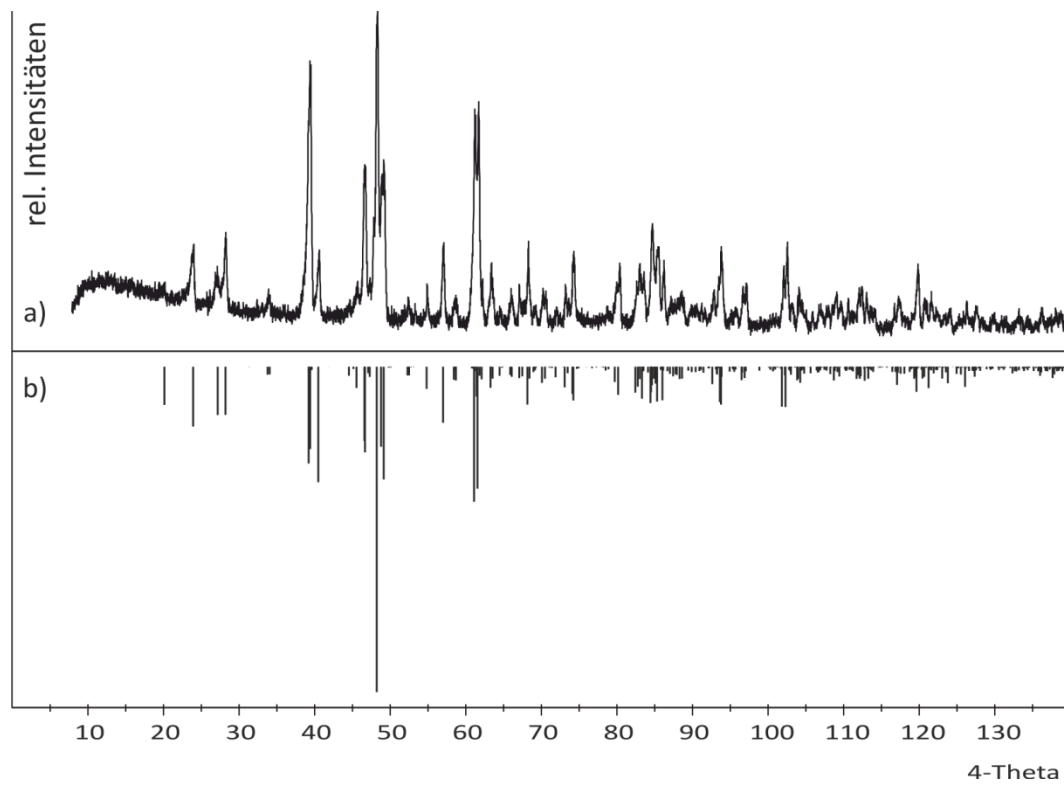


Abbildung S 9. $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$. Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[76].

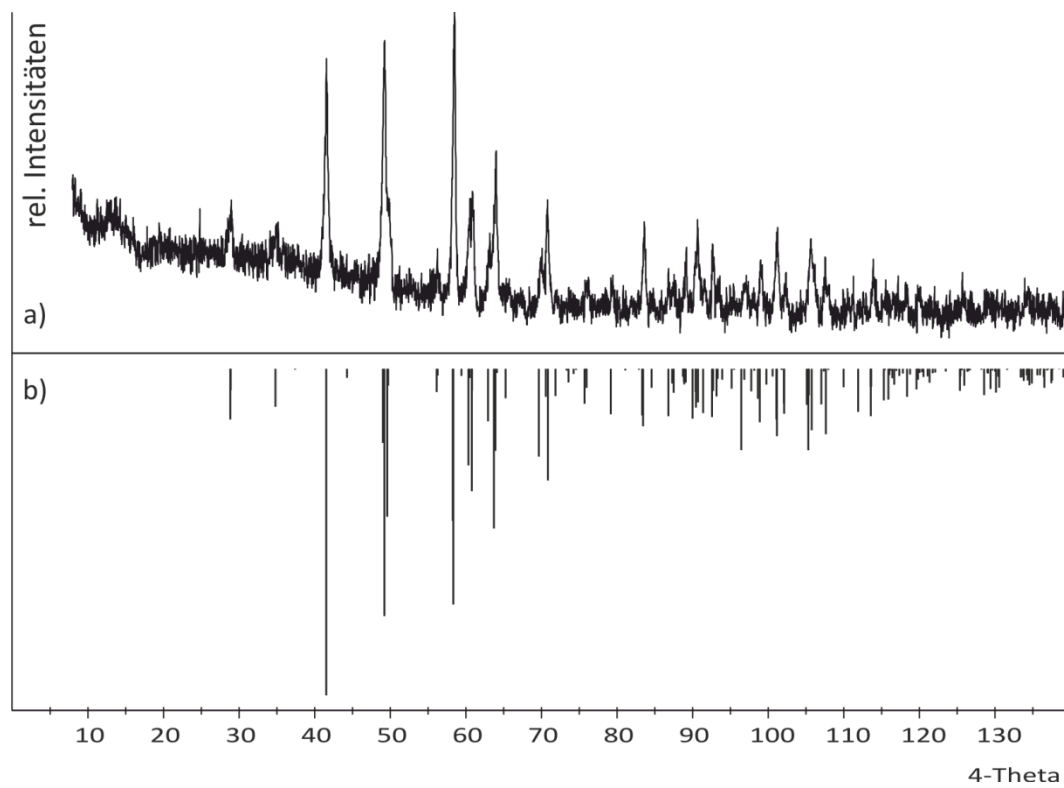


Abbildung S 10. SmBO_3 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[86].

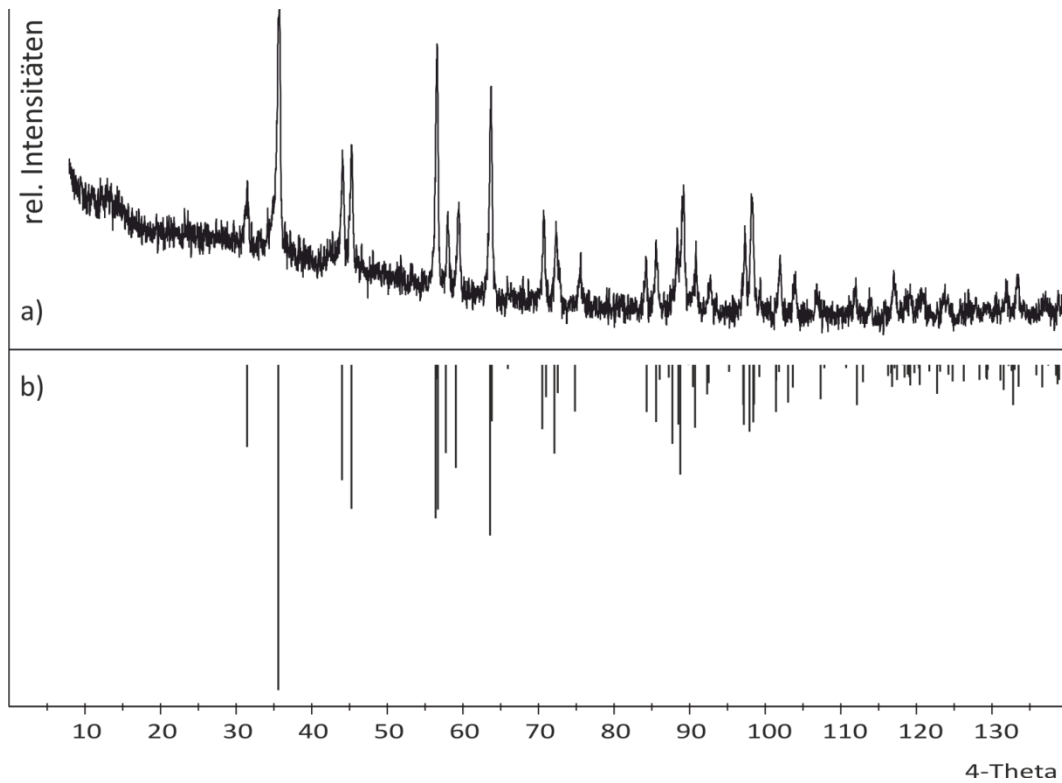


Abbildung S 11. SmB_3O_6 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[85].

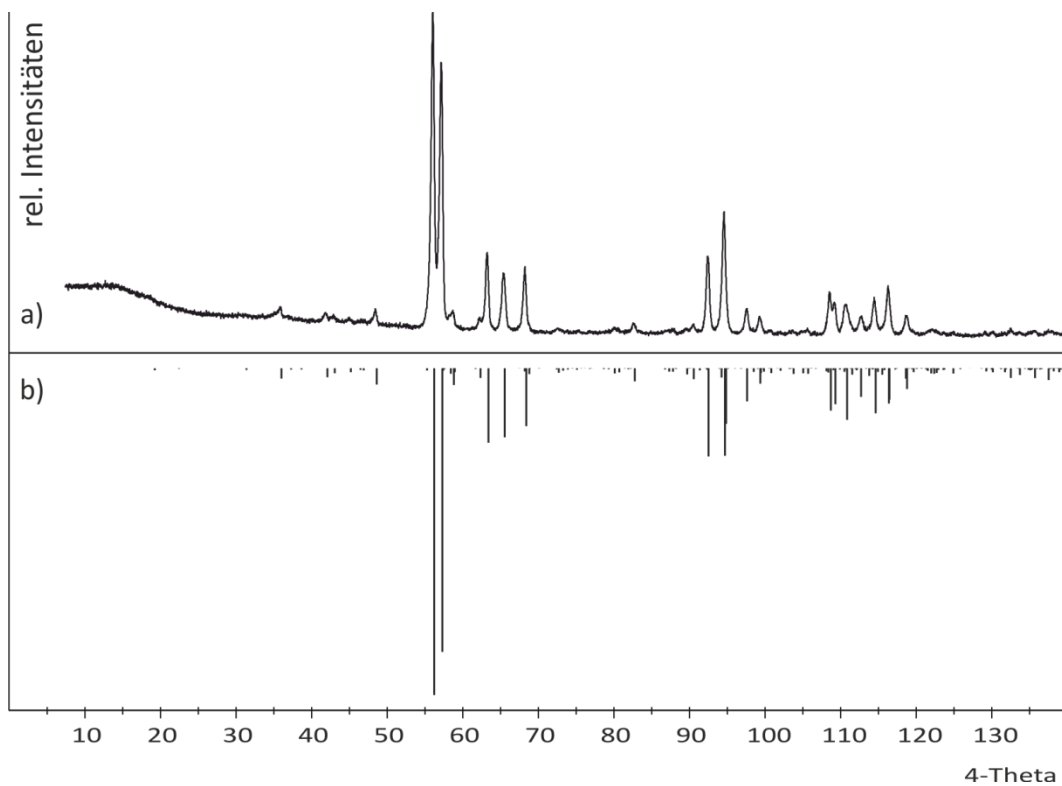


Abbildung S 12. Sm_2WO_6 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten von Gd_2WO_6 aus der Literatur^[107] (verfeinerte Gitterparameter).

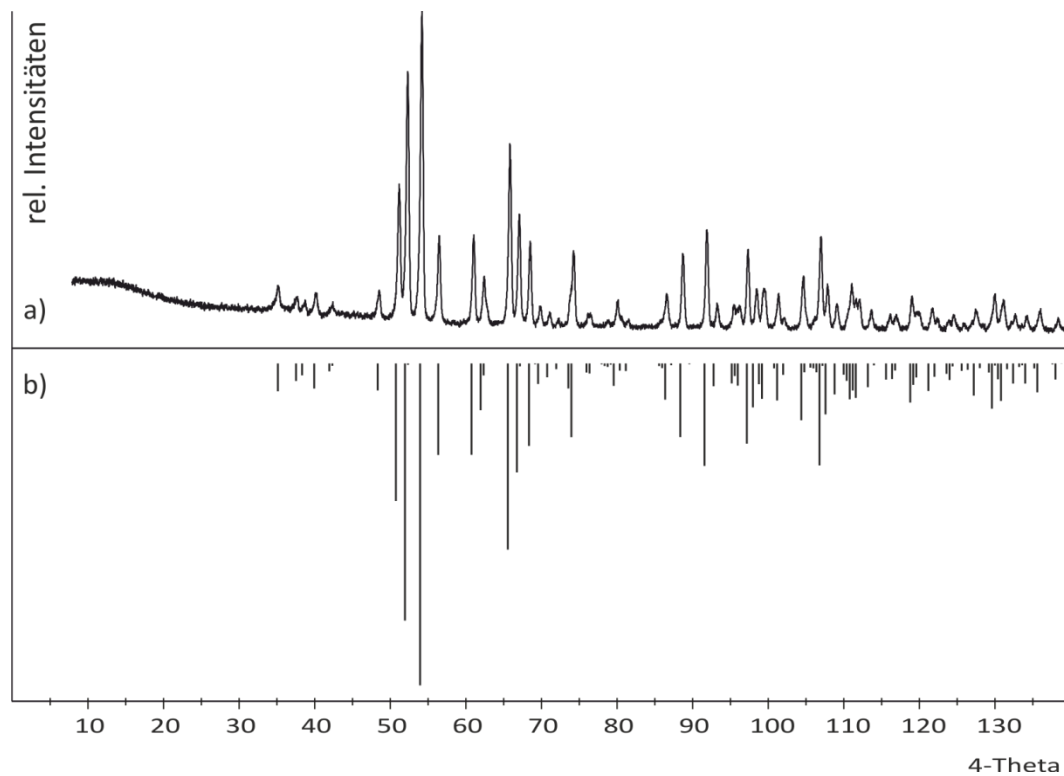


Abbildung S 13. Sm_2TeO_6 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten von Eu_2TeO_6 aus der Literatur^[88] (verfeinerte Gitterparameter).

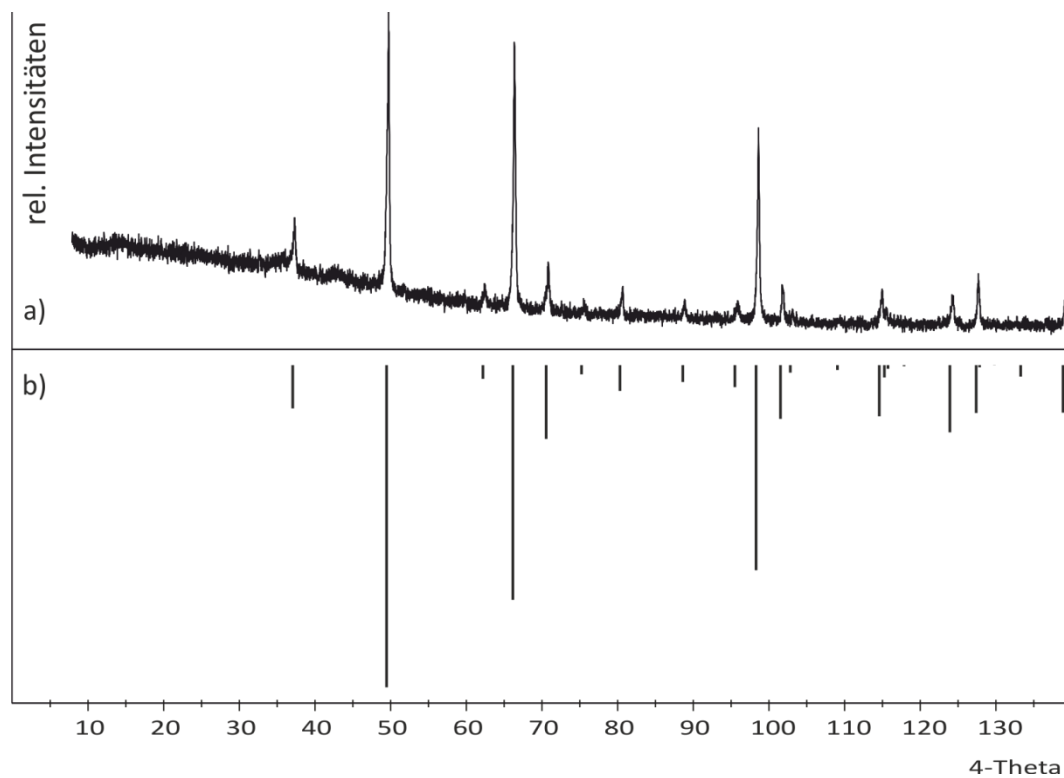


Abbildung S 14. SmAsO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms aus verriebenen Kristallen (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[130].

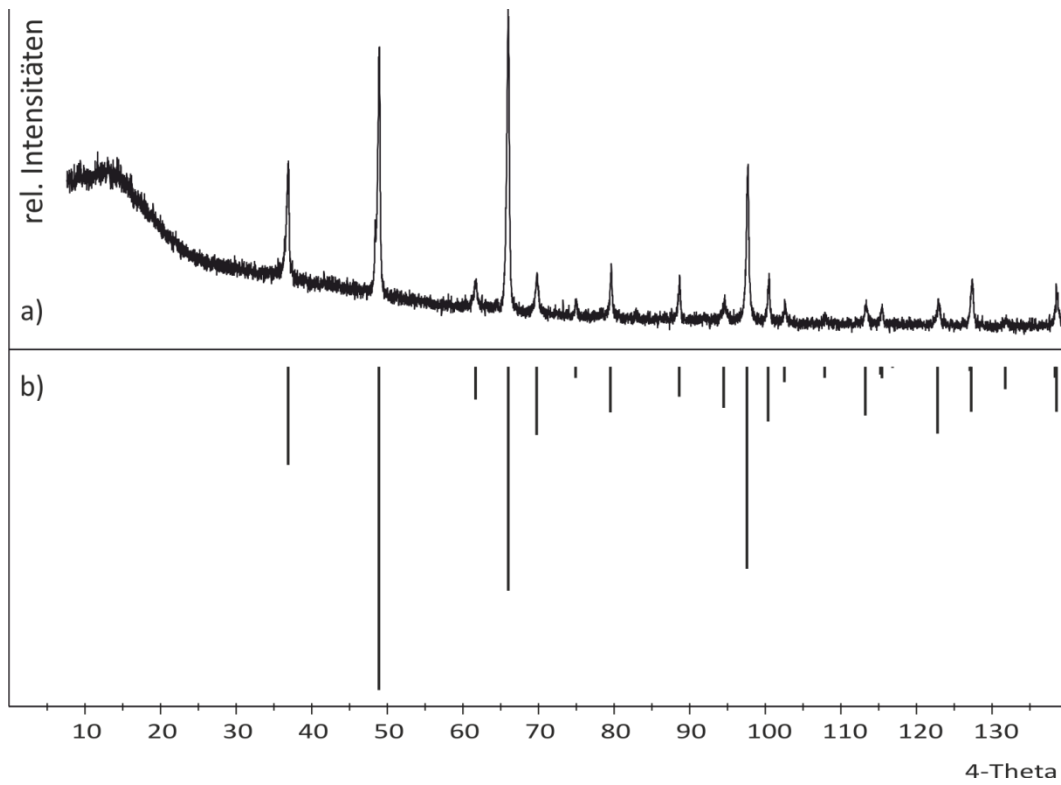


Abbildung S 15. SmVO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms aus verriebenen Kristallen (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[79].

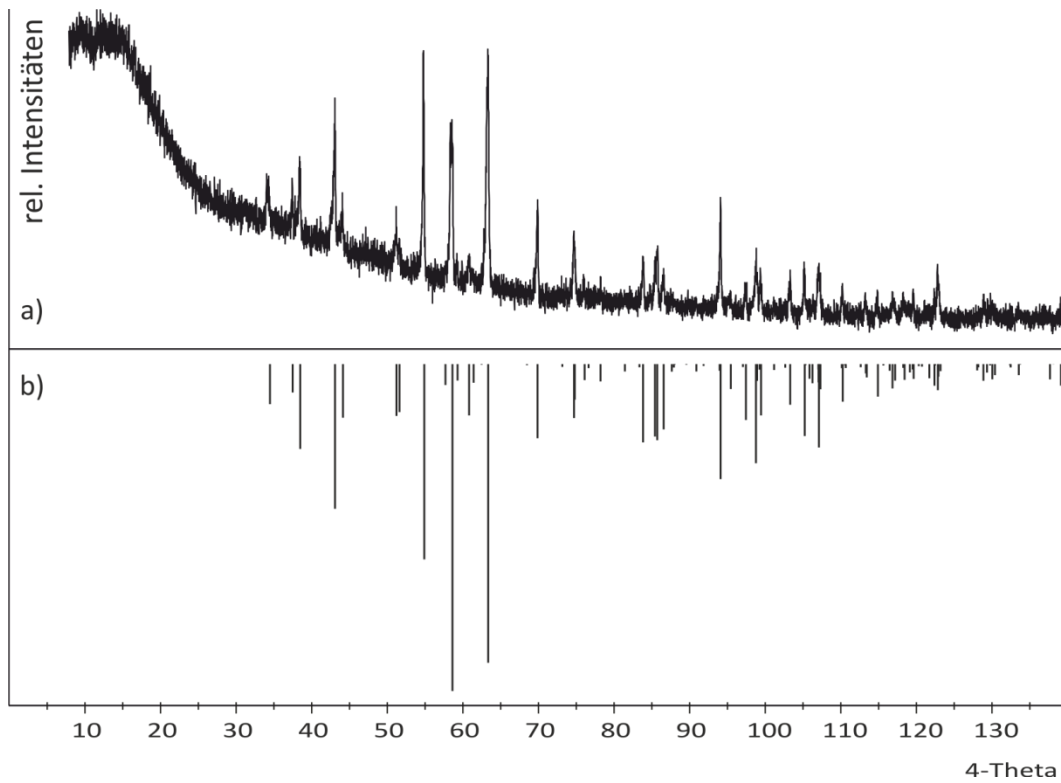


Abbildung S 16. SmPO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms aus verriebenen Kristallen (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[77].

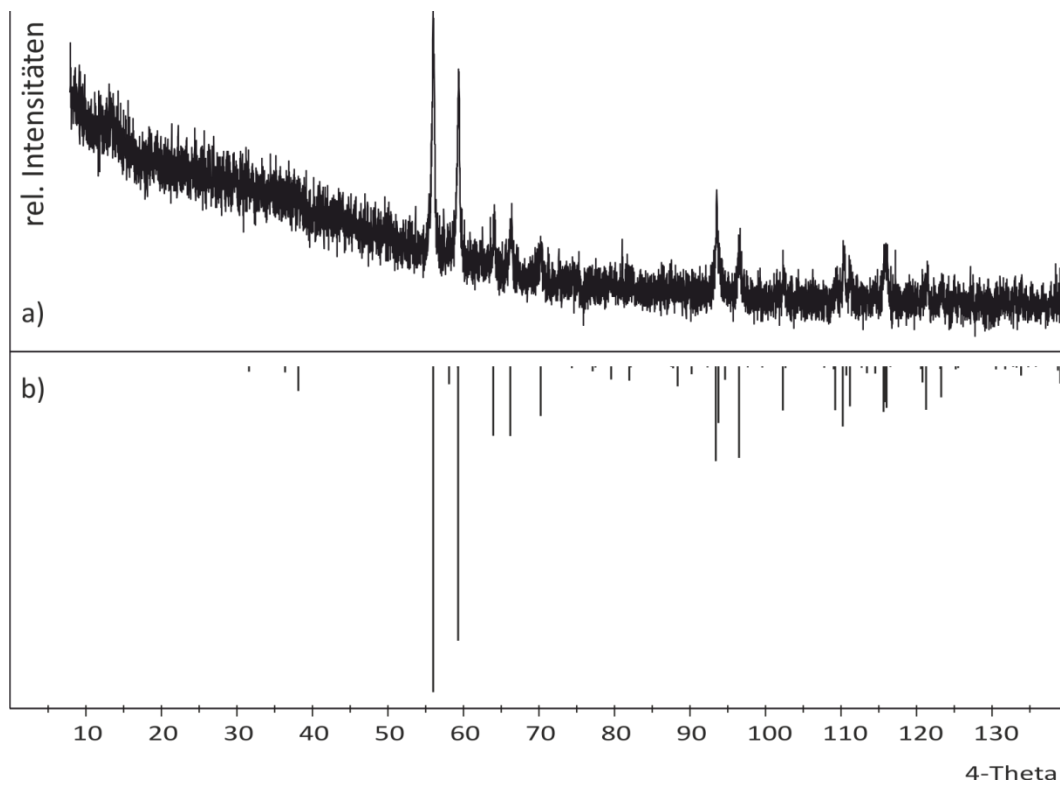


Abbildung S 17. SmNbO_4 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms aus verriebenen Kristallen (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[80].

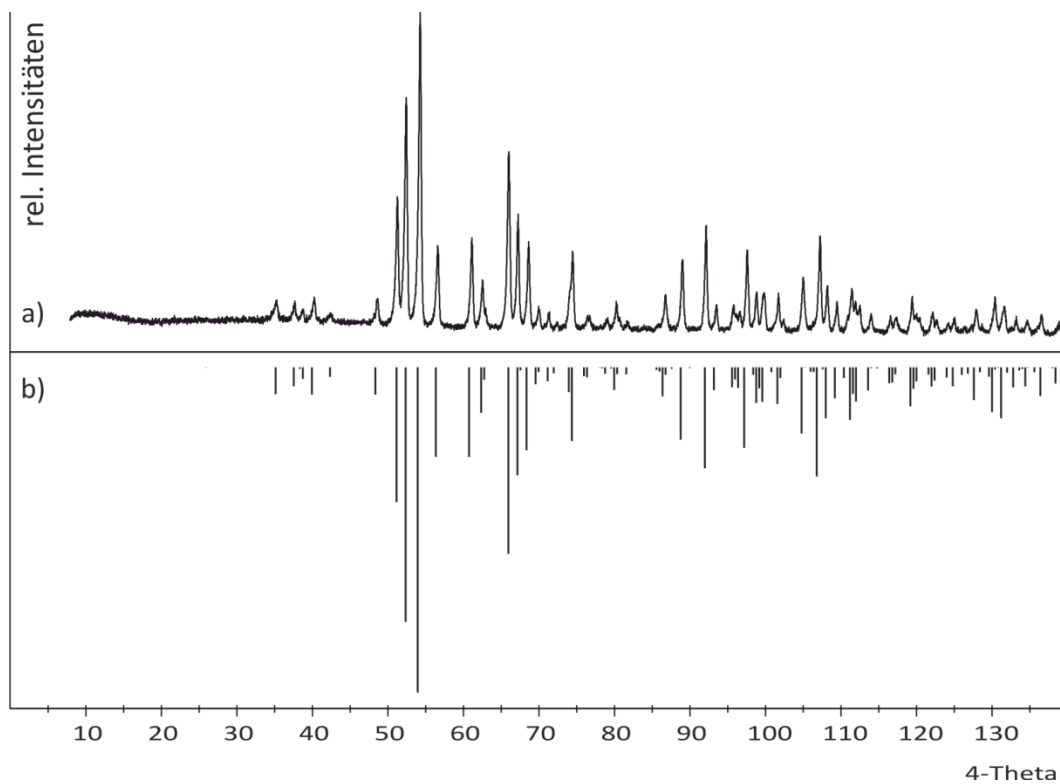


Abbildung S 18. Eu_2TeO_6 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten aus der Literatur^[88].

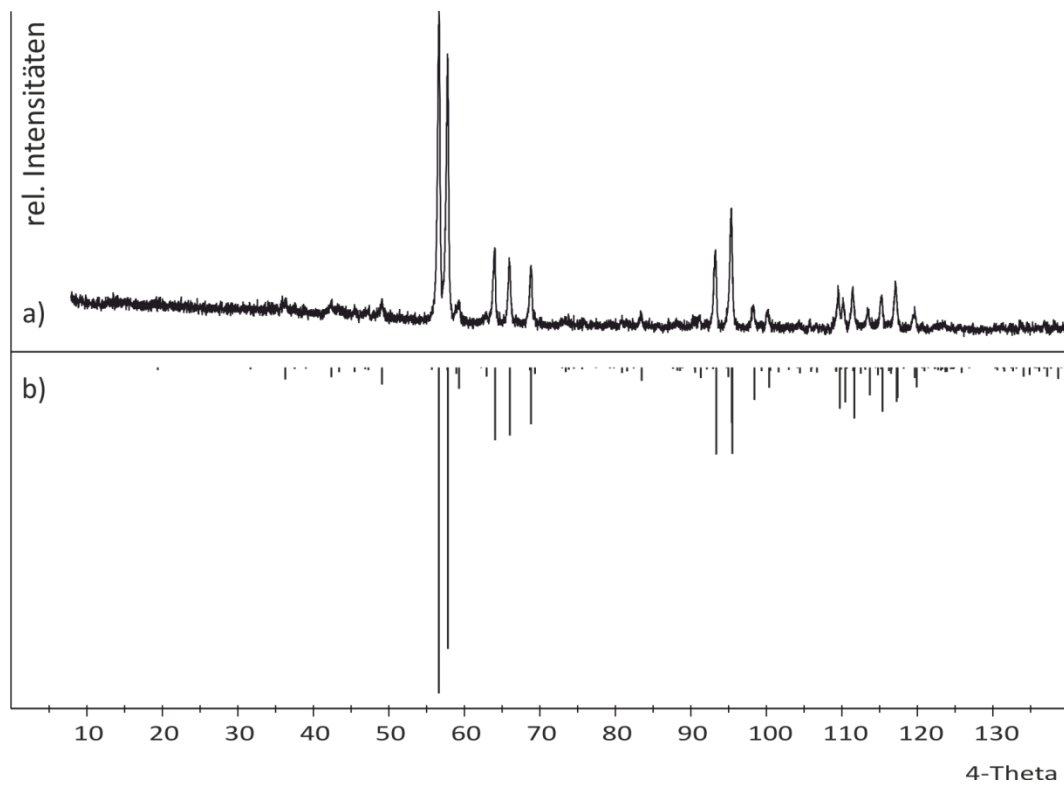


Abbildung S 19. Eu_2WO_6 . Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms (a) mit einer Simulation (b) basierend auf Einkristalldaten von Gd_2WO_6 aus der Literatur^[87].

Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit wurde durch vielseitige Unterstützung verschiedener Personen erleichtert bzw. ermöglicht. All diesen Personen sei an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen, auch wenn sie im Folgenden nicht namentlich genannt sind.

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. R. Glaum dafür, dass er mich stets gefordert und gefördert hat. Zusammen mit den Freiheiten, die ich neben der Arbeit an meiner Dissertation und der Lehre genossen habe, konnte ich mich nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weiterentwickeln.

Prof. Dr. J. Beck danke ich für die Übernahme des Korreferats. Seinen Mitarbeitern Nicholas Kaumanns und Frederik Hermann für die Hilfe bei der Bedienung der Glovebox. Zwar haben diese Arbeiten nicht zu Ergebnissen in dieser Dissertation geführt, aber den Startschuss für weitere Arbeiten gegeben. Norbert Wagner danke ich für die gewissenhafte Durchführung zahlreicher magnetischer Messungen.

Dafür, dass sie zur Schulzeit mein Interesse an der Chemie geweckt haben, danke ich meinen ehemaligen Lehrern Frau Steinhoff und Herrn Weier. Prof. Dr. W. Mader gilt mein Dank, da er in meinem fünften Fachsemester mit spannenden Vorlesungsinhalten maßgeblich dazu beigetragen hat, mein Interesse an der Festkörperchemie zu wecken.

Außerdem möchte ich meinen zahlreichen Kollegen für die gute Arbeitsatmosphäre und die allgemeine Hilfsbereitschaft danken. Viele fachliche und private Gespräche haben den Arbeitsalltag bereichert. Nicht zu vergessen sind natürlich die Rätselrunden und das Kartenspielen in den Mittagspausen. Ein ganz besonderer Dank geht an Alexander Karbstein, mit dem ich das Chemiestudium gemeinsam begonnen habe und der mich seit der Zeit der Bachelorarbeit stets begleitet hat. Zudem sei an dieser Stelle Volker Dittrich genannt, der mir bei vielen technischen Problemen geholfen und mich intensiv in die Bedienung der Spektrometer eingearbeitet hat. Den Studenten und Kollegen, Leonard Kramme, Kristin Weber, Sebastian Hein und besonders Maximilian Jähmig, deren Abschlussarbeiten ich begleiten durfte, danke ich für gute Zusammenarbeit, interessante Diskussionen und Anregungen.

„Last but not least“ geht ein riesengroßer Dank an meine treuen Wegbegleiter im privaten Umfeld, Familie und Freunde. An meine Frau, weil sie mir so oft den Rücken freigehalten und eine wundervolle Tochter geschenkt hat; an meine Tochter schlicht und einfach für ihre bereichernde Anwesenheit, dafür, dass sie mich in kürzester Zeit so positiv beeinflusst hat, wie niemand zuvor; an die stolzen Großeltern, nicht nur für finanzielle Unterstützung, sondern für alles was sie mir mit auf den Weg gegeben haben, für alle Kleinigkeiten, für Kreativität und handwerkliches Geschick; an meinen Bruder dafür, dass ich mich auf ihn verlassen kann, wenn es darauf ankommt; an Fabius, Kaxelli, Helex, Chax, Nina, Iris und Gina für die vielen schönen Momente abseits der Arbeit, die wichtigen Auszeiten vom Alltag und an meine Basketball-Teamkollegen für die neben der geistigen Anstrengung dringend nötige körperliche Ertüchtigung, die mir alleine viel zu schwer fallen würde.