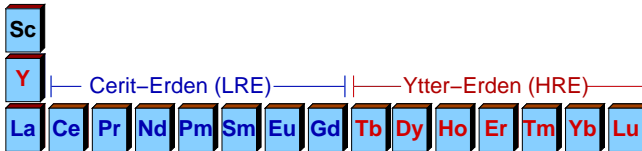


Lanthanoide – Seltene Erden

2. Atomare Eigenschaften



Vorlesung WS 2021/2022



1. **Einleitung** ✓
2. **Atomare physikalische Eigenschaften** ▶▶
 - 2.1. *f*-Orbitale, Elektronenkonfiguration und Termsymbole
 - 2.2. Magnetische Eigenschaften
 - 2.3. Optische Eigenschaften
3. **Chemische Eigenschaften**
4. **Halogenide**
5. **Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide**
6. **Salze mit Oxido-Anionen**
7. **Lumineszenz-Materialien**
8. **Metalle und Legierungen**
9. **Komplexe**
10. **Weitere anwendungsrelevante Verbindungen**

① *f*-Orbitale, Elektronenkonfiguration und Termsymbole

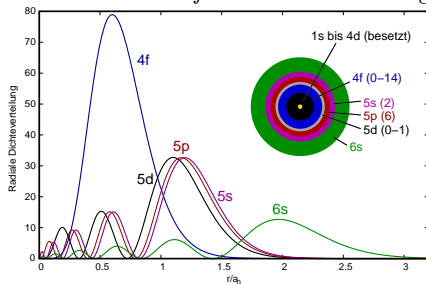
② Magnetische Eigenschaften

③ Optische Eigenschaften

f -Zustände: Radiale Dichten

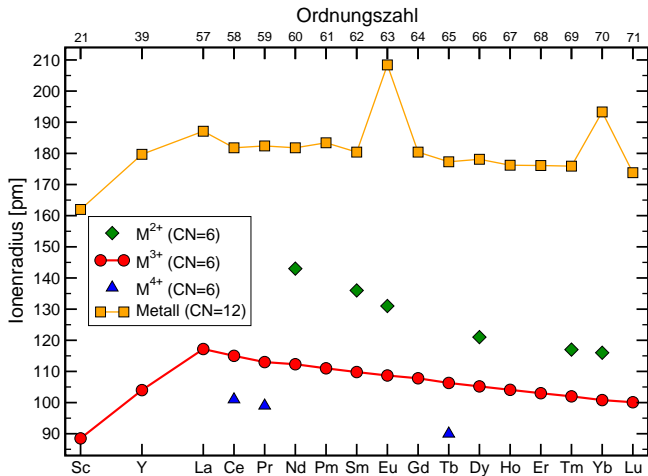
- ▶ Ln : Auffüllung der sieben $4f$ -Niveaus ($n=4, l=3, m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$)
- ▶ von Ce^0 : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^1$ bis Lu^0 : $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^{14}$
- ▶ radiale Wahrscheinlichkeitsdichten: f -Zustände nicht ausgedehnt (● **qmatom**)

- ▶ $4f$: keine Knoten



- ▶ f -Zustände durch besetzte $5s/5p$ gut abgeschirmt $\mapsto f-e^-$ für chemische Eigenschaften kaum relevant $\mapsto Ln^{3+}$ (wie La)
- ▶ f^7 und f^{14} stabil \mapsto Eu und Yb auch 2-wertig; Ce und Tb auch 4-wertig
- ▶ schlechtere Abschirmung der steigenden Kernladung Z bei steigender f -Elektronenzahl
 - ▶ Ionen- und Metall-Radien Ln^{3+} fallen (Lanthanoiden-Kontraktion)

► Lanthanoiden-Kontraktion



- ▶ Winkelabhängigkeit ('Formen' der f -Orbitale)
- ▶ \mapsto Kugelflächenfunktionen $Y_{3,N}$ (spherical harmonics):

$$\textcircled{1} Y_{3,-3} = f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(3x^2-y^2)y}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{2} Y_{3,-2} = f_{xyz} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{xyz}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{3} Y_{3,-1} = f_{yz^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{y(4z^2-x^2-y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{4} Y_{3,0} = f_{z^3} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \frac{z(2z^2-3x^2-3y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{5} Y_{3,1} = f_{xz^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2\pi}} \frac{x(4z^2-x^2-y^2)}{r^3}$$

$$\textcircled{6} Y_{3,2} = f_{z(x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{z(x^2-y^2)}{r^3} \text{ VRML}$$

$$\textcircled{7} Y_{3,3} = f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \frac{(x^2-3y^2)x}{r^3} \text{ VRML}$$

- ▶ [qmatom-Applet](#)
- ▶ [Orbitron](#) (statische Bilder)

Linear-Kombinationen im kubischen = oktaedrischen Ligandenfeld:

t_{1u} 3 × 'Zwillingschnuller'

- ▶ $f_{x^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}Y_{3,1} - \sqrt{10}Y_{3,3}]$ VRML
- ▶ $f_{y^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}Y_{3,-1} - \sqrt{10}Y_{3,-3}]$ VRML
- ▶ $f_{z^3} = f_{z^3}$ VRML

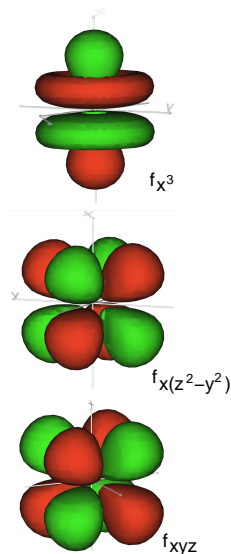
t_{2u} 3 × Würfel, z.T. auf den Achsdiagonalen

- ▶ $f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)}$ VRML
- ▶ $f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}Y_{3,1} - \sqrt{6}Y_{3,3}]$ VRML
- ▶ $f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}Y_{3,-1} - \sqrt{6}Y_{3,-3}]$ VRML

a_{2u} 1 × Würfel, alle Orbitallappen zwischen den Achsen

- ▶ $f_{xyz} = f_{xyz}$ VRML

▶ **Orbitron** (statische Bilder)



- ▶ Mehrelektronensysteme (!) \mapsto Kopplung von Spin/Bahn-Drehimpuls
- ▶ Termsymbole $^{2S+1}L_J$, bei Lanthaniden noch gut beschrieben mit RUSSEL-SAUNDERS- (LS) -Kopplung

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} = \sum_i \vec{s}_i + \sum_i \vec{l}_i$$

- ▶ Quantenzahl: $J = |L - S|, \dots, |L + S|$
- ▶ im Vergleich zu d -Orbitalen (Übergangsmetalle):
 - ▶ große Spin-Bahn-Kopplung ($10^4 \text{ cm}^{-1} = \text{IR}$)
 - ▶ dagegen: kleine Kristall/Ligandenfeld-Effekte (10^2 cm^{-1})
- ▶ Ableitung der Grundterme $^{2S+1}L_J$ der drei-wertigen Ionen \Downarrow

f -Zustände: Regeln zur Bestimmung der Grundterme

- **HUND'sche Regeln** zur energetischen Reihenfolge der Mikrozustände:
 - ① maximale Spinnmultiplizität $S =$ maximale Zahl ungepaarter e^-
 - ② maximaler Gesamt-Bahndrehimpuls L
 - ③ bei weniger(mehr) als halbgefüllten Unterschalen liegt der Term mit dem kleineren(größeren) J energetisch tiefer

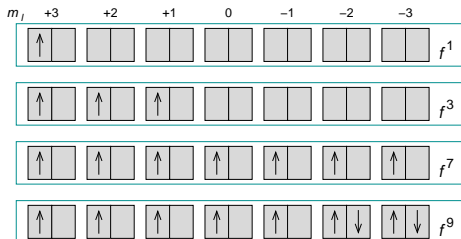
- **Beispiele**

$$f^1 \quad S = \frac{1}{2} \mapsto 2S + 1 = 2; \quad L = 3 \mapsto F; \\ J = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \Rightarrow {}^2F_{\frac{5}{2}} \quad (\text{Ce}^{3+})$$

$$f^3 \quad S = \frac{3}{2} \mapsto 2S + 1 = 4; \quad L = 6 \mapsto I; \\ J = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2} \Rightarrow {}^4I_{\frac{9}{2}} \quad (\text{Nd}^{3+})$$

$$f^7 \quad S = \frac{7}{2} \mapsto 2S + 1 = 8; \quad L = 0 \mapsto S; \\ J = 0 + \frac{7}{2} = \frac{7}{2} \Rightarrow {}^8S_{\frac{7}{2}} \quad (\text{Gd}^{3+})$$

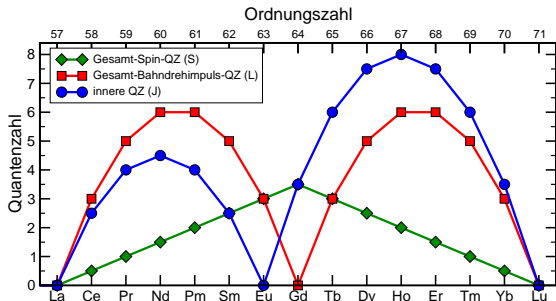
$$f^9 \quad S = \frac{5}{2} \mapsto 2S + 1 = 6; \quad L = 5 \mapsto H; \\ J = 5 + \frac{5}{2} = \frac{15}{2} \Rightarrow {}^6H_{\frac{15}{2}} \quad (\text{Dy}^{3+})$$



f -Zustände: Grundterme für die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen

Ion	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
Grundterm	$4f^0$ 1S_0	$4f^1$ $^2F_{\frac{5}{2}}$	$4f^2$ 3H_4	$4f^3$ $^4I_{\frac{9}{2}}$	$4f^4$ 5I_4	$4f^5$ $^6H_{\frac{5}{2}}$	$4f^6$ 7F_0	$4f^7$ $^8S_{\frac{7}{2}}$
Ion	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺	
Grundterm	$4f^8$ 7F_6	$4f^9$ $^6H_{\frac{15}{2}}$	$4f^{10}$ 5I_8	$4f^{11}$ $^4I_{\frac{15}{2}}$	$4f^{12}$ 3H_6	$4f^{13}$ $^2F_{\frac{7}{2}}$	$4f^{14}$ 1S_0	

- ▶ ! Lochformalismus
- ▶ aber J abweichend



① f -Orbitale, Elektronenkonfiguration und Termsymbole

② Magnetische Eigenschaften

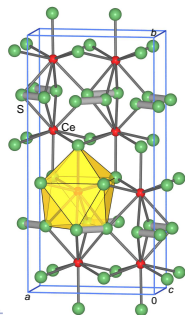
③ Optische Eigenschaften

- ▶ magnetische Eigenschaften \mapsto bestimmt durch Grundzustand (höhere Zustände thermisch nicht erreichbar)
- ▶ magnetische Momente aus den Grundzustand-Termen bestimmbar nach:
(Gesamtspin-QZ S , Bahndrehimpuls-QZ L und Gesamtdrehimpuls-QZ J)

$$\mu_{\text{mag}} = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{mit} \quad g = \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

- ▶ beobachtete Werte i.A. in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Grundzustandswerten
- ▶ z.B. für Ce^{3+} mit $^2F_{\frac{5}{2}}$ Grundterm
 - ▶ $S = \frac{1}{2}$, $L(F) = 3$, $J = \frac{5}{2}$
 - ▶ $\mapsto \mu_{\text{mag}} = 2.54 \mu_B$
 - ▶ gemessen: für Ce^{3+} in $\text{CeS}_2 = \text{Ce}_2(\text{S})_2(\text{S}_2)$: $2.6 \mu_B$
 - ▶ gemessen: in Ce-Metall: $2.3 \mu_B$

Kristallstruktur
von $\text{CeS}_2 \Rightarrow$



Magnetische Eigenschaften der reinen Metalle

- ▶ unabhängig von geringem PAULI-Anteil der Leitungselektronen
- ▶ i.A. in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der Ln^{3+} -Ionen

Ion	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
Grundterm	$4f^0$ 1S_0	$4f^1$ $^2F_{\frac{5}{2}}$	$4f^2$ 3H_4	$4f^3$ $^4I_{\frac{9}{2}}$	$4f^4$ 5I_4	$4f^5$ $^6H_{\frac{5}{2}}$	$4f^6$ 7F_0	$4f^7$ $^8S_{\frac{7}{2}}$
μ_{mag}	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94
μ_{exp} (Metall)	0	2.3	3.5	3.7	–	2.1	8.3	7.8

Ion	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
Grundterm	$4f^8$ 7F_6	$4f^9$ $^6H_{\frac{15}{2}}$	$4f^{10}$ 5I_8	$4f^{11}$ $^4I_{\frac{15}{2}}$	$4f^{12}$ 3H_6	$4f^{13}$ $^2F_{\frac{7}{2}}$	$4f^{14}$ 1S_0
μ_{mag}	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
μ_{exp} (Metall)	9.0	10.9	10.6	9.6	7.6	0	0

- ▶ Abweichungen nur bei Eu (= f^7 statt f^6) und Yb (= f^{14} statt f^{13})
- ▶ Nd, Tb, Dy, Ho: starker Paramagnetismus \mapsto kollektive magnetische Eigenschaften (\mapsto Dauermagnete)
- ▶ Gd³⁺ etc.: stark paramagnetische Verbindungen/Komplexe

① f -Orbitale, Elektronenkonfiguration und Termsymbole

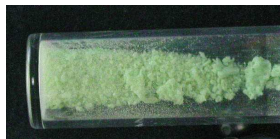
② Magnetische Eigenschaften

③ Optische Eigenschaften

Farben der Ln-Ionen in wässriger Lösung

- ▶ $f \Rightarrow f$ -Übergänge LAPORTE-verboten \mapsto blasse Absorptions-Farben
- ▶ Absorptionsfarben der Aquakomplexe (i.a. mit 9 H₂O-Liganden)
- ▶ farbige Ionen, wenn Spin-erlaubte Übergänge im sichtbaren Bereich liegen
 - ▶ für mittleren Elemente der beiden Gruppen (Pr, Nd bzw. Dy, Ho, Er, Tm)

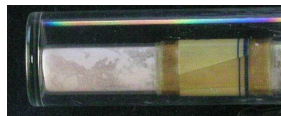
<i>Ln</i>	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
+II						blutrot	farblos	
+III	farblos	farblos	gelbgrün	violett	violettrosa	tiefgelb	farblos	farblos
+IV		orange gelb	gelb	blauviolett				
<i>Ln</i>	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
+II						violettrot	gelbgruen	
+III	farblos	gelbgrün	gelb	tiefrosa	blassgrün	farblos	farblos	
+IV	rotbraun	orange gelb						



Pr₂O₃



Nd³⁺-Chlorid-Lösung



Er₂O₃

Farben der L_n -Ionen in wässriger Lösung, Forts.

L_n	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
+II						blutrot	farblos	
+III	farblos	farblos	gelbgrün	violett	violettrosa	tiefgelb	farblos	farblos
+IV		orange gelb	gelb	blauviolett				
L_n	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
+II						violettrot	gelbgruen	
+III		farblos	gelbgrün	gelb	tiefrosa	blassgrün	farblos	farblos
+IV		rotbraun	orange gelb					

- ▶ bei $s^0 d^0 f^0$ von L_n^{+IV} (Ce, Tb) auch $L \rightarrow M-CT$



- ▶ J -Splitting bei L_n im IR \mapsto groß im Vergleich zu d -Elektronen-Systemen
- ▶ Absorptions-Farbigkeit (VIS=1.5-3 eV) \mapsto Spin-erlaubte Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichem L
- ▶ ? Wie viele und welche Terme gibt es ? Wo liegen sie energetisch ?

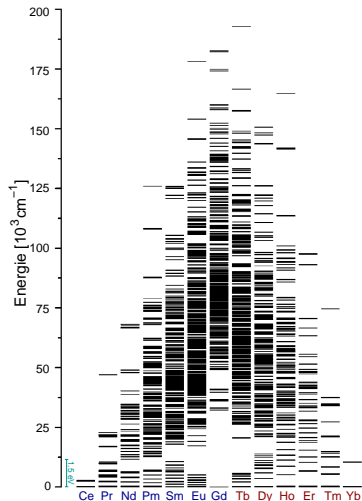
Ableitung aller Terme aus den Mikrozuständen

Zahl der Mikrozustände N (n =Zahl ungepaarte e^-)

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

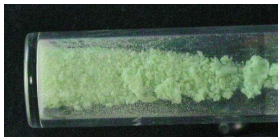
	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7
<i>Ln</i> : Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	
<i>Ln</i> : Yb ³⁺	Tm ³⁺	Er ³⁺	Ho ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺		
n	1	2	3	4	5	6	7
SL	1	7	17	47	73	119	119
SLJ	2	13	41	107	198	295	327
N	14	91	364	1001	2002	3003	3432

- ▶ jeder LS -Term entspricht $(2S + 1) \times (2L + 1)$ Mikrozuständen
- ▶ **Erinnerung:** Bestimmung der entarteten Mikrozustände (ohne J -Splitting!) bei d -Orbitalen
- ▶ nicht energetisch entartet: LS -Terme mit variablem J zwischen $|L - S|, \dots, |L + S|$



vollständiges DIEKE-Diagramm

► f^2 (Pr^{3+})



- Zahl N der Mikrozustände: $N = \frac{14!}{2!12!} = \frac{14 \times 13}{2} = 91$
- 7 LS -Terme (jeweils mit $(2S + 1) \times (2L + 1)$ -facher Aufspaltung):
 1S (1) + 1D (5) + 1G (9) + 1I (13) + 3P (6) + 3F (21) + 3H (33)
 $\Sigma = 91$ Mikrozustände
- in E verschiedene Terme J jeweils von $|L - S|, \dots, |L + S|$
 - ① $^1S: J = 0$
 - ② $^1D: J = 2$
 - ③ $^1G: J = 4$
 - ④ $^1I: J = 6$
 - ⑤ $^3P: J = 0, 1, 2$
 - ⑥ $^3F: J = 2, 3, 4$
 - ⑦ $^3H: J = 4, 5, 6$ $\Sigma = 13$ E -Niveaus
- energetische Lage/ E -Differenzen ?

Regeln für die energetische Abfolge der Niveaus

- ▶ energetische Lage/ E -Differenzen
(s.A. HUND'sche-Regeln vorne)

- ▶ LANDE'sche Intervallregel:

$$E_J - E_{J-1} = A(LS)J$$

- ▶ A = Multiplett-Aufspaltungskonstante [= $f(LS)$]

- ▶ Vorzeichen von A :

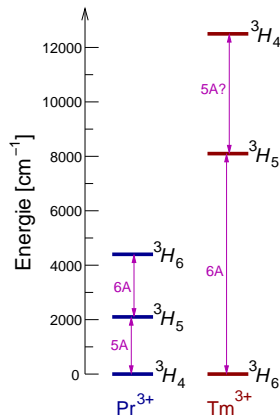
$A > 0$: für vordere 6 Elemente (Bsp.: 3H von Pr^{3+})
(nur ungepaarte e^-) \mapsto 'normale Multipletts'

$A < 0$: für hintere 6 Elemente (Bsp. 3H von Tm^{3+})
(gepaarte e^-) \mapsto 'invertierte Multipletts'

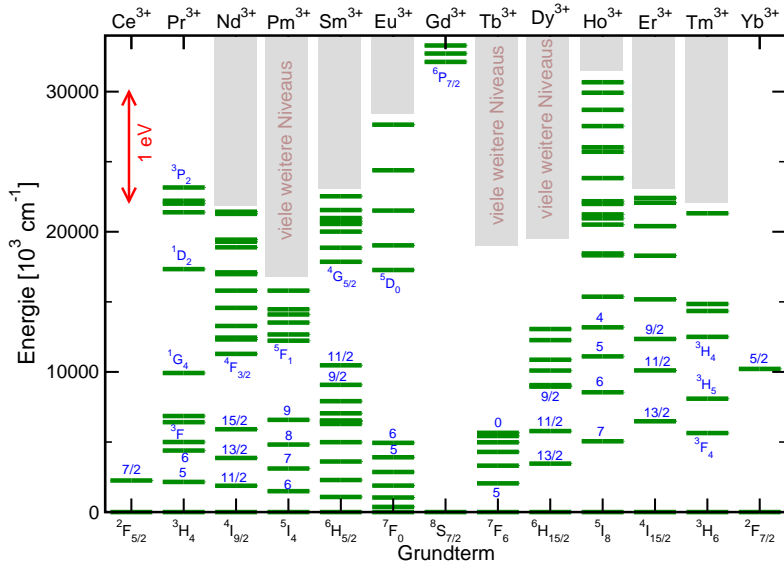
- ▶ ! Umkehr des J -Splittings

- ▶ $|A|$ steigt (größere Coulomb-WW mit dem Kern) in
 Ln -Reihe von links nach rechts

- ▶ SLJ -Terme im sichtbaren E -Bereich \Downarrow

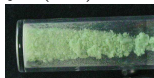


SLJ-Terme im sichtbaren E-Bereich



Beispiel: f^2 (Pr^{3+}), Forts.

- Farbe von Pr^{3+} f^2 (s.o.)



- aufgrund von J -Splitting 13 E -Niveaus:

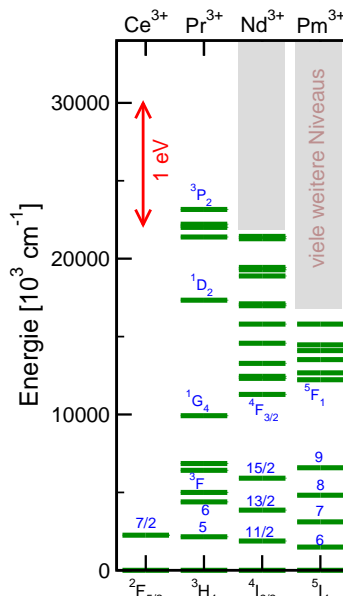
- ① $^1S: J = 0$
- ② $^1D: J = 2$
- ③ $^1G: J = 4$
- ④ $^1I: J = 6$
- ⑤ $^3P: J = 0, 1, 2$
- ⑥ $^3F: J = 2, 3, 4$
- ⑦ $^3H: J = 4, 5, 6$ ($J=4$: Grundzustand)

- E -Abfolge bei Pr^{3+} :

$$^3H < ^3F < ^1G < ^1D < ^3P \approx ^1I$$

- grüne Absorptions-Farbe: $^3H_4 \rightarrow ^3P_J$

- ▶ $J=0$: $21\,389.71\text{ cm}^{-1} = 2.651987\text{ eV} = 467.52\text{ nm}$
- ▶ $J=1$: $22\,007.46\text{ cm}^{-1} = 2.7286\text{ eV} = 454.40\text{ nm}$
- ▶ $J=2$: $23\,160.61\text{ cm}^{-1} = 2.8715\text{ eV} = 431.77\text{ nm}$



$f \rightarrow f$ - und $f \rightarrow d$ -Übergänge, Anwendungen

- ▶ $4f \rightarrow 4f$ -Übergänge
 - ▶ LAPORTE-verboten
 - ▶ reine Farben (z.B. für Displays und Laser)
- ▶ $4f \rightarrow 5d$ -Übergänge:
 - ▶ LAPORTE-erlaubt
 - ▶ d -Zustände durch Ligandenfelder aufgespalten, d.h. kristallchemisch variabel
 - ▶ i.A. nur durch UV anregbar \mapsto LEDs etc.
 - ▶ Energien [in cm^{-1}], für freie Ln^{3+} -Ionen in der Gasphase \Downarrow

Ion	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}
	$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$
ΔE ($4f \rightarrow 5d$)	0	49 340	61 580	72 040		75 840	85 240	95 140

Ion	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
ΔE ($4f \rightarrow 5d$)	62 540	74 440	81 140	79 340	78 640	87 340	98 510

Details zu Anwendungen optischer Übergänge s. Kap. 7: Lumineszenz-Materialien

- ▶ Lehrbücher der Physikalischen Chemie
- ▶ aus R. Pöttgen, Th. Jüstel, C. A. Strassert (Eds.): Rare Earth Chemistry, DeGruyter (2020):
 - ▶ Kap. 1.8.: Electronic properties (M. G. Brik, A. M. Srivastava)
 - ▶ Kap. 3.3.: Rare earth magnetism – condensed matter (R. K. Kremer)
 - ▶ Kap. 4.2.: Optical materials (Th. Jüstel, F. Baur)

1. **Einleitung** ✓
2. **Atomare physikalische Eigenschaften** ✓
 - 2.1. *f*-Orbitale, Elektronenkonfiguration und Termsymbole
 - 2.2. Magnetische Eigenschaften
 - 2.3. Optische Eigenschaften
3. **Chemische Eigenschaften** ▶▶
 - 3.1. Oxidationsstufen und Redoxpotentiale
 - 3.2. *Ln*-Ionen in wässriger Lösung
4. Halogenide
5. Oxide, Oxidhalogenide und Sulfide
6. Salze mit Oxido-Anionen
7. Lumineszenz-Materialien
8. Metalle und Legierungen
9. Komplexe
10. Weitere anwendungsrelevante Verbindungen