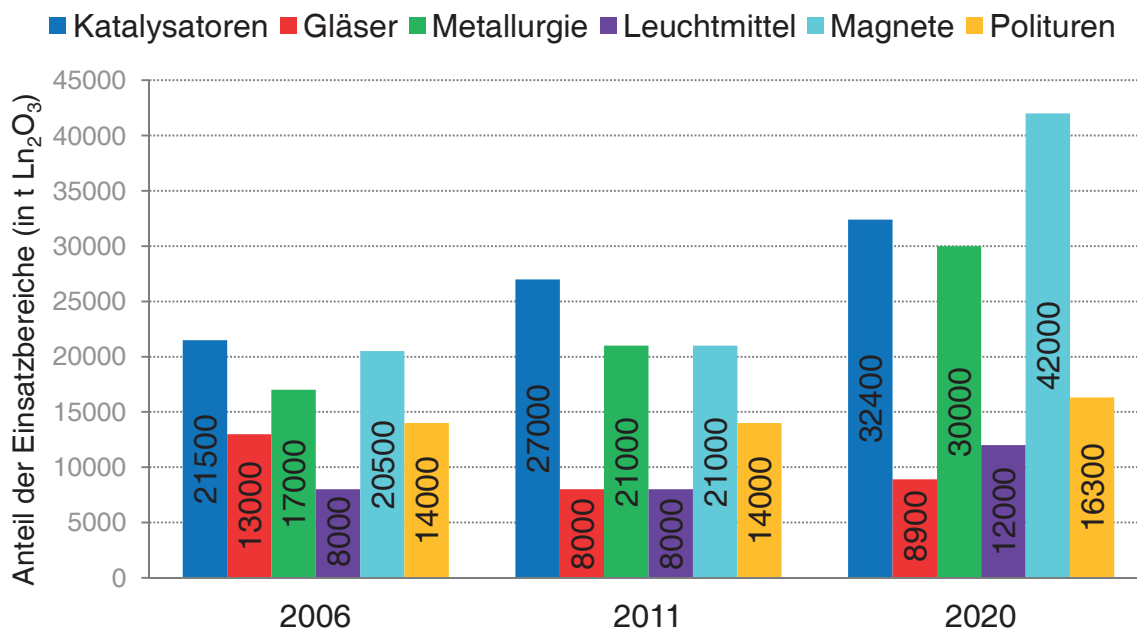


# 1 Einleitung

## 1.1 Seltenerdmetalle

Seltenerdmetalle gelangen durch Berichterstattungen in den Medien immer wieder in den Fokus des öffentlichen Interesses, da diese Elemente mittlerweile wichtige Rohstoffe für viele Hightechprodukte geworden sind.

Industriell werden Seltenerdmetalle mit steigender Nachfrage unter anderem in der Metallurgie als Zusatzstoff für Legierungen, in Batterien, in Permanentmagneten, als Katalysatoren beim Cracken von Petroleum bzw. Benzin und in Leuchtmitteln eingesetzt (Abbildung 1.1).<sup>[1-3]</sup>



**Abbildung 1.1:** Verwendung von Seltenerdmetallen nach Einsatzbereichen in den Jahren 2006 und 2011. Die Vorhersage für 2020 basiert auf den aktuellen Wachstumsraten.<sup>[1-2]</sup>

Die faszinierenden chemischen Eigenschaften der Seltenerdmetalle sind nicht nur für industrielle Anwendungen interessant, sondern spielen auch in der Forschung eine bedeutende Rolle:

Der Überbegriff Seltenerdmetalle (Ln) wird für insgesamt 17 Elemente des Periodensystems verwendet, die sich aus den Metallen der 3. Gruppe Scandium (Sc) und Yttrium (Y) sowie den 15 Elementen der Lanthanoide zusammensetzen. Als Lanthanoide bezeichnet man die 15 aufeinander folgenden Metalle von Lanthan (La) bis Lutetium (Lu).<sup>[4-5]</sup>



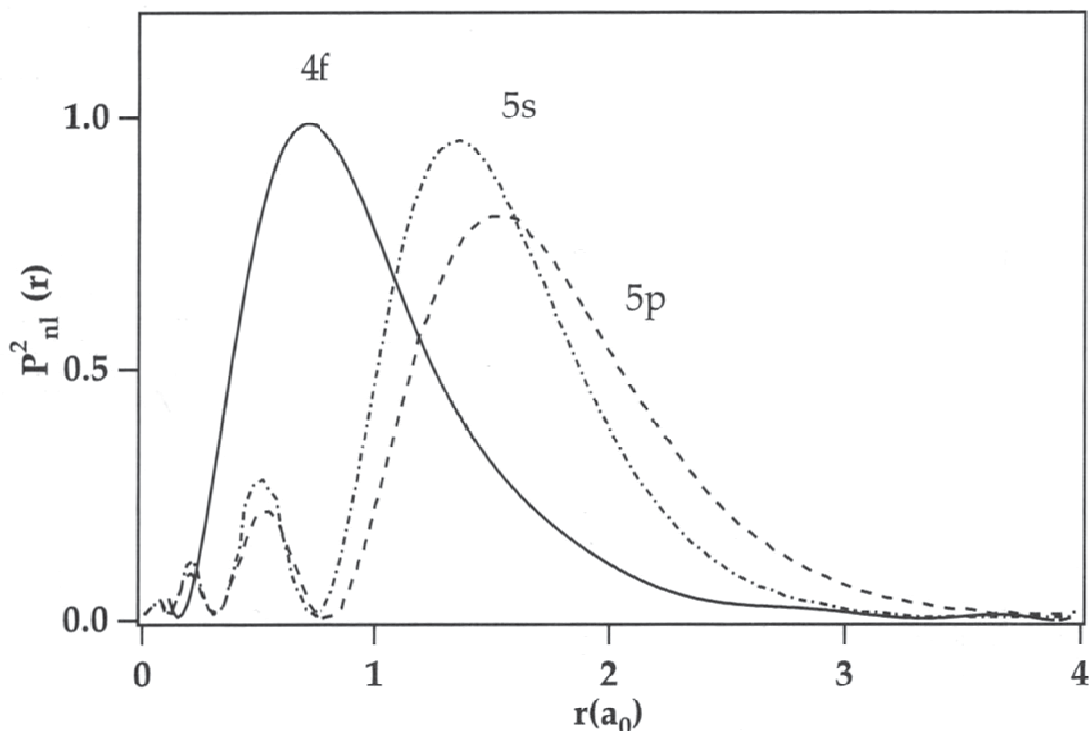
Die etwas irreführende Bezeichnung Seltenerdmetalle ist auf die Zeit ihrer Entdeckung gegen Ende des 18. Jahrhunderts in Ytterby, Schweden, zurückzuführen. Die ersten Elemente dieser Gruppe wurden in einem seltenen Mineral, dem Ytterbit, entdeckt und aus diesem in Form ihrer Oxide (früher als Erden bezeichnet) isoliert. Alle stabilen Elemente der Seltenerdmetalle sind in der Erdkruste jedoch häufiger vertreten als Gold oder Platin. Selbst das seltenste, stabile Lanthanoid Thulium ist noch häufiger in der Erdkruste zu finden als z. B. Silber oder die Platinmetalle.<sup>[6]</sup>

In der Natur kommen Seltenerdmetalle häufig miteinander vergesellschaftet vor, die wichtigsten Mineralien sind der Monazit (Th, Ln)PO<sub>4</sub>, der Bastnäsit Ln(FCO<sub>3</sub>) und der Xenotim LnPO<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Größere Vorkommen dieser Erze sind in China, Skandinavien, Südafrika, Brasilien, Australien, Malaysia und Russland zu finden.<sup>[4]</sup>

Nach der Entdeckung der ersten seltenerdmetallhaltigen Mineralien im Jahr 1794, dauerte es weitere 100 Jahre alle stabilen Elemente der Seltenerdmetalle aus Erzen zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[4-5]</sup>

Diese relativ lange Zeitspanne kann dadurch erklärt werden, dass die Seltenerdmetalle sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen und damit schwer voneinander zu trennen sind.

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften werden vor allem durch den Aufbau ihrer Elektronenhülle hervorgerufen. In der Reihe der Lanthanoide sind die 5s-, 5p- und 6s-Orbitale vollbesetzt, während das 4f-Orbital mit steigender Ordnungszahl mit Elektronen aufgefüllt wird. Die 4f-Orbitale haben, verglichen mit den anderen Orbitalen, eine geringe radiale Ausdehnung, d.h. sie befinden sich relativ nahe am Atomkern (Abbildung 1.2).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1.2:** Radiale Verteilungsfunktion der 4f-, 5s- und 5p-Orbitale des freien Pr<sup>3+</sup>-Kations berechnet nach der Hartree-Fock-Methode.<sup>[7]</sup>



Aufgrund der kernnahen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen sind die Elektronen weniger an Bindungen beteiligt. Zusätzlich wird das innen liegende 4f-Orbital von den anderen vollbesetzten Orbitalen mit größeren radialen Ausdehnungen von äußeren Einflüssen abgeschirmt (Abbildung 1.2). Dieser Aspekt erlaubt nur eine sehr eingeschränkte chemische Zugänglichkeit der 4f-Elektronen, da sie in stärkerer Wechselwirkung mit den jeweiligen Atomkernen stehen und damit höhere Ionisierungsenergien aufweisen.<sup>[6]</sup> Im Wesentlichen unterscheiden sich die Lanthanoide in der Besetzung des drittäußersten Orbitals, welches die chemischen Eigenschaften dieser Elemente nur wenig beeinflusst. Somit sind die Lanthanoide untereinander chemisch viel ähnlicher im Vergleich zu den Übergangsmetallen (Ausbau des zweitäußersten Orbitals) oder zu den Hauptgruppenelementen (Ausbau des äußersten Orbitals).<sup>[4]</sup>

Die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III, was die Zugehörigkeit zu den Elementen der Gruppe 3 (Sc, Y, La) untermauert. Diese Tatsache resultiert aus den energetisch günstig liegenden  $5d^1$ - und  $6s^2$ -Elektronen, die im Gegensatz zu den Elektronen in den 4f-Orbitalen eine geringere Ionisierungsenergie aufweisen. Bei der Bildung der Ionen werden daher zuerst die 3 Elektronen aus den 6s- und 5d-Orbitalen entfernt. Dadurch ergibt sich die stabilste Oxidationsstufe der Seltenerdmetalle von +III und eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 1-14$ ) (Tabelle 1.1).<sup>[4]</sup>

Seltenerdmetall	Elektronenkonfiguration Ln	Elektronenkonfiguration Ln <sup>3+</sup>	Ionenradius Ln <sup>3+</sup> in Å (KZ = 6)
Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	0.89
Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	1.04
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	1.17
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.15
Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.13
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	1.123
Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	1.11
Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	1.098
Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	1.087
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	1.078
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	1.063
Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	1.052
Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	1.041
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	1.030
Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	1.02
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	1.008
Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	1.001

**Tabelle 1.1:** Elektronenkonfigurationen der Seltenerdmetalle für das jeweilige freie Atom (Ln) und das dreifach positiv geladene Kation (Ln<sup>3+</sup>).<sup>[6]</sup> Die angegebenen Ionenradien beziehen sich auf die Oxidationsstufe +III und die Koordinationszahl 6.<sup>[4]</sup>

Beim Vergleich der Ionenradien der Seltenerdmetalle in der Oxidationsstufe +III, nehmen diese bei den Metallen Sc, Y und La mit steigender Atommasse zu, was allgemein innerhalb einer Gruppe des Periodensystems vorhersehbar ist.



Bei den Lanthanoiden jedoch tritt eine Abnahme der Atom- und Ionenradien mit steigender Atommasse auf, was als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird. Diese Abnahme resultiert aus der Erhöhung der Kernladung von La bis Lu, die aber nur unvollständig von den 4f-Elektronen abgeschirmt werden kann und wodurch die effektive Kernladung zunimmt. Diese Erhöhung führt zu einer stärkeren Anziehung der Elektronen durch den Kern und damit zu einer Abnahme der Atom- bzw. Ionenradien.<sup>[8]</sup>

Die dreiwertigen Lanthanoide reagieren als starke, harte Lewis-Säuren und bevorzugen daher hohe Koordinationszahlen und wiederum starke, harte Lewis-Basen als Reaktionspartner. Als solche kommen sehr häufig anionische Liganden zum Einsatz, deren sterischer Anspruch groß genug sein muss, um die großen Metallzentren abzuschirmen und zu stabilisieren. Im ionischen Zustand sind bei den Lanthanoiden nur die 4f-Orbitale besetzt und als Folge ihrer geringen räumlichen Ausdehnung ist die Überlappung mit den Ligandenorbitalen schwach. Daher basieren die chemischen Bindungen zwischen Lanthanoid und Ligand eher auf elektrostatischen Wechselwirkungen, kovalente Bindungsanteile spielen hingegen eine untergeordnete Rolle.<sup>[5-6]</sup>

## 1.1.1 Magnetische Eigenschaften

Beim Einbringen eines Körpers in ein äußeres Magnetfeld  $B_{\text{außen}}$  wird im Innern dieses Körpers ein neues Magnetfeld induziert, das ungleich dem äußeren Magnetfeld ist:

$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B'$$

Das magnetische Verhalten eines Körpers kann durch zwei Größen beschrieben werden: Einerseits durch die relative Permeabilität  $\mu_r$  und andererseits durch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$ . Beide Größen stellen Proportionalitätskonstanten dar und beschreiben das Verhältnis des äußeren Magnetfeldes zu dem im Innern des Körpers induzierten Magnetfeld näher. Im Hinblick auf die obere Gleichung gilt:

$$B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{außen}} \quad \text{und} \quad B' = \chi \cdot B_{\text{außen}}$$

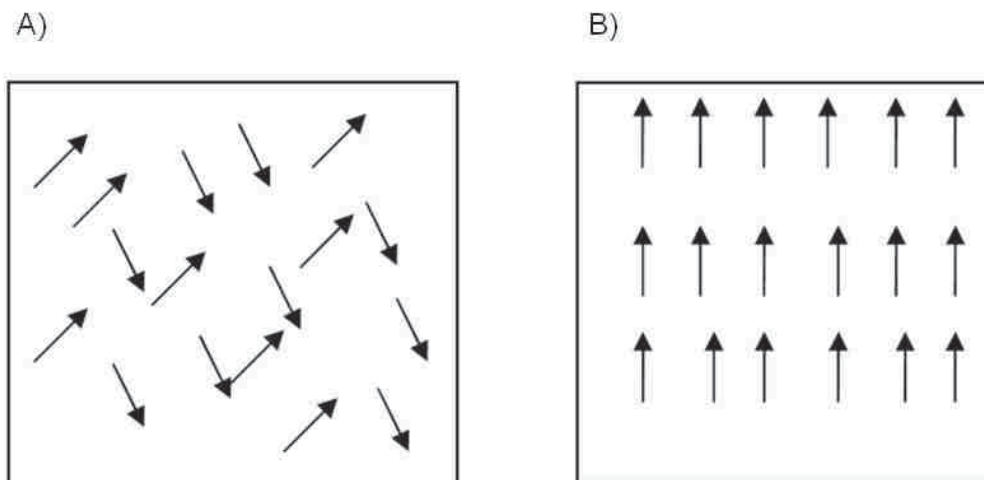
Die Betrachtung der magnetischen Eigenschaften von Atomen (auch: Ionen, Molekülen) zeigt, dass die Elektronenhülle eines Atoms (auch: Ions, Moleküls) den größten Teil zu dessen magnetischen Moment beiträgt. Dabei wird dieser Beitrag weiterhin von dem Bahndrehimpuls und von dem jeweiligen Spinnmoment der einzelnen Elektronen bestimmt, die im Atom miteinander koppeln.<sup>[4]</sup>

Mithilfe der oben definierten Größen kann Materie anhand ihrer magnetischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Diamagnetische Stoffe:  $\mu_r < 1$   $\chi < 1$
- Paramagnetische Stoffe:  $\mu_r > 1$   $\chi > 1$
- Ferromagnetische Stoffe:  $\mu_r \gg 1$   $\chi \gg 1$

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Gruppen näher erläutert:

- **Diamagnetismus:** Alle Atome (auch: Ionen, Moleküle), die abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, sind diamagnetisch. Da sich alle Spinmomente und Bahnmomente der Elektronen gegenseitig kompensieren, tritt kein resultierendes magnetisches Moment auf. Bringt man eine diamagnetische Probe in ein äußeres Magnetfeld, wird in der Probe ein Magnetfeld induziert. Dieses resultierende Magnetfeld ist dem äußeren entgegengesetzt, wodurch die Probe vom äußeren Magnetfeld abgestoßen wird.<sup>[4]</sup>
- **Paramagnetismus:** Kompensieren sich die Spin- und Bahnmomente der einzelnen Elektronen eines Atoms (auch: Ions, Moleküls) nicht gegenseitig, resultiert ein permanentes magnetisches Gesamtmoment und man spricht von einem paramagnetischen Stoff. Dies ist immer dann der Fall, wenn eine ungerade Elektronenzahl in der Substanz vorliegt. Ohne äußeres Feld sind die einzelnen magnetischen Momente statistisch verteilt und heben sich gegenseitig auf. Legt man ein äußeres Feld an, so richten sie sich in Feldrichtung aus und es entsteht ein induziertes Magnetfeld, das dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet ist (Abbildung 1.3). Eine paramagnetische Probe wird von einem äußeren inhomogenen Magnetfeld angezogen.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 1.3:** Orientierung der einzelnen magnetischen Momente in einem Paramagneten:<sup>[9]</sup>

- A) Ohne äußeres Magnetfeld: Die einzelnen magnetischen Momente kompensieren sich.
  - B) Mit äußerem Magnetfeld: Die einzelnen magnetischen Momente richten sich in Feldrichtung aus.
- **Ferromagnetismus:** Bisher wurden nur die magnetischen Eigenschaften eines isolierten Atoms (auch: Ions oder Moleküls) betrachtet. Bezieht man auch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins individueller paramagnetischer Teilchen mit ein, können sogenannte kooperative bzw. kollektive magnetische Phänomene auftreten. Der Ferromagnetismus ist eine von mehreren Varianten dieses Phänomens. Hierbei tritt unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , eine spontane parallele Ausrichtung der magnetischen Spinmomente auf. Die parallele Kopplung der magnetischen Momente erstreckt sich aber nicht über die gesamte Probe,



sondern beschränkt sich auf kleine Bezirke, die als Weissche Bereiche bezeichnet werden. Die Verteilung der Weisschen Bereiche ist statistisch, sodass die gesamte Probe keine Magnetisierung nach außen hin aufweist. Ein äußeres Magnetfeld führt jedoch zu einer spontanen Ausrichtung dieser Weisschen Bereiche, wobei diese Ausrichtung nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes erhalten bleibt und eine permanente Magnetisierung beobachtet werden kann. Diese spontane Ausrichtung der Weisschen Bereiche bricht oberhalb von  $T_C$  zusammen und es liegt wieder Paramagnetismus vor.<sup>[4, 9]</sup>

- **Antiferromagnetismus:** Beim Antiferromagnetismus handelt es sich um das Gegenstück zum Ferromagnetismus und um eine weitere Variante der kooperativen, magnetischen Phänomene. Hierbei sind bei tiefen Temperaturen die Elektronenspins im Kristallgitter paarweise antiparallel ausgerichtet und es ist keine oder eine extrem geringe Magnetisierung vorhanden. Durch Erhöhung der Temperatur brechen diese Kopplungen auf und gehen oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur  $T_N$ , ganz verloren und das System zeigt wieder paramagnetisches Verhalten.<sup>[10]</sup>

Seltenerdmetalle, insbesondere Lanthanoide, werden häufig als Materialien für Permanentmagnete wie z.B.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  eingesetzt. Bis auf  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  zeigen alle dreiwertigen Seltenerdmetallionen aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen paramagnetisches Verhalten.

In Folge der kernnahen Anordnung der 4f-Orbitale (Abbildung 1.2), ist das magnetische Moment fast unabhängig von der chemischen Umgebung in der sich das  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion befindet. Eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Koordinationsgeometrien, wie es häufig bei Nebengruppenmetallen möglich ist, ist daher anhand des magnetischen Moments bei den Lanthanoiden nicht realisierbar.<sup>[6]</sup>

Die magnetischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch den Grundzustand der Ionen geprägt, da der Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung groß ist. Demzufolge ist der angeregte Zustand bei den meisten Lanthanoiden thermisch unzugänglich.<sup>[6]</sup>

Für die Berechnung des magnetischen Moments  $\mu_{mag}$  kann für Seltenerdmetalle, unter Berücksichtigung der hohen Spin-Bahn-Kopplung, die folgende Formel verwendet werden:

$$\mu_{mag} = g\sqrt{J(J+1)}$$

$$\text{wobei für den Landé-Faktor gilt: } g = \left[ 1.5 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

Dabei ist  $J$  die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl, die sich aus der Gesamtspin-Quantenzahl  $S$  und der Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl  $L$  ergibt.<sup>[4, 11]</sup>

Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften sind die Seltenerdmetalle prädestiniert für den Einsatz im Bereich der Einzelmolekülmagnete (single molecule magnets – SMMs).<sup>[12-14]</sup> Bei SMMs handelt es sich um Moleküle, die sich unterhalb einer

gewissen Temperatur, der so genannten Blocking-Temperatur  $T_B$ , wie kleine Magnete verhalten und eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung zeigen. Diese Relaxation kann  $10^8$  mal langsamer sein als in üblichen paramagnetischen Materialien.<sup>[13]</sup> Damit kann eine Magnetisierung, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wurde, auch Tage nach Entfernen des äußeren Feldes noch vorhanden sein. Dieses Relaxationsverhalten resultiert ausschließlich aus den Eigenschaften der Moleküle an sich und beruht, im Unterschied zu normalen Magneten, nicht auf intermolekularen Ordnungseffekten.<sup>[15]</sup>

Grundlegende Voraussetzungen für SMM-Verhalten sind ein von null verschiedener Spingrundzustand, magnetische Anisotropie und ein hohes magnetisches Moment im Grundzustand.<sup>[13, 16]</sup> Diese Anforderungen werden von vielen Lanthanoiden erfüllt: Mit Ausnahme von  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  zeigen alle 4f-Orbitale der übrigen Lanthanoide eine anisotrope Geometrie.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus besitzt  $\text{Dy}^{3+}$  beispielsweise ein hohes magnetisches Moment von  $10.65 \mu_B$ .<sup>[4]</sup>

Die Gruppe von *Ishikawa et al.* berichtete erstmals im Jahre 2003 von mononuklearen Lanthanoid-Komplexen  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ln}(\text{Pc})_2]$  (mit  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$  und  $\text{H}_2\text{Pc} = \text{Phthalocyanin}$ ), die eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes zeigen und damit SMM-Charakter aufweisen.<sup>[17-18]</sup> Seit dieser Entdeckung sind Seltenerdmetalle, insbesondere  $\text{Dy}^{3+}$ , etablierte Ausgangsmaterialien für SMMs und zahlreiche Publikationen über mononukleare,<sup>[12, 14, 17-21]</sup> dinukleare<sup>[14, 21-22]</sup> aber auch multinukleare<sup>[14, 21, 23-25]</sup> Lanthanoid-Verbindungen mit SMM-Verhalten wurden bereits veröffentlicht.

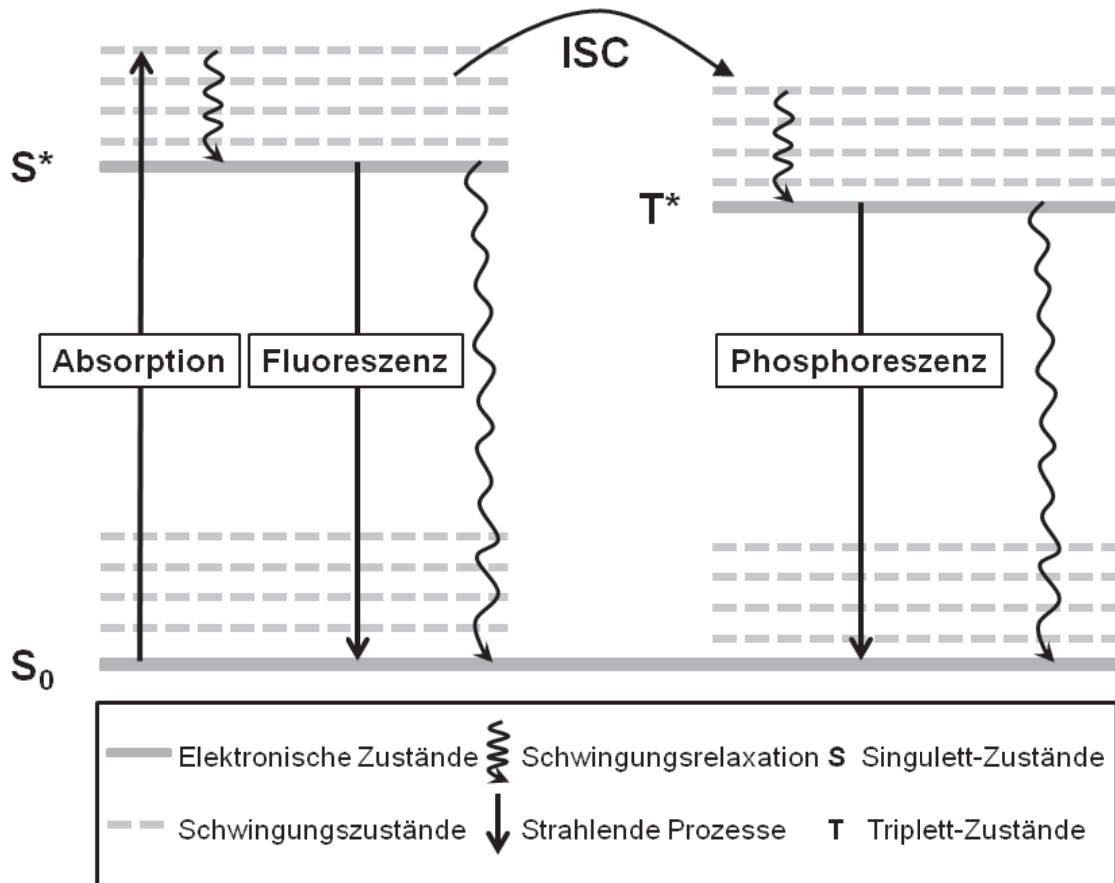
## 1.1.2 Photophysikalische Eigenschaften

Photophysikalische Prozesse basieren auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung in Form von Licht. Durch diese Interaktion werden Übergänge von Elektronen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus in der Materie angeregt. Man unterscheidet bei diesen elektronischen Übergängen zwischen Absorptions- und Emissionsprozessen.

Bei der Absorption eines Photons durch ein Molekül wechselt ein Elektron von einem Zustand niedriger Energie in einen angeregten Zustand mit höherer Energie. In der Regel erfolgt die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Singulett-Grundzustands ( $S_0$ ) heraus in verschiedene Schwingungszustände eines angeregten Zustands (Abbildung 1.4).

Befindet sich das Elektron in einem energetisch angeregten Zustand ( $S^*$ ), existieren mehrere Möglichkeiten wie die Energie abgegeben werden kann:

Bei strahlungslosen Prozessen wird die Energie durch Schwingungsrelaxation und/oder isoenergetische Übergänge zwischen unterschiedlichen angeregten Zuständen ( $S^* \rightarrow T^*$  bzw.  $T^* \rightarrow S^*$  - Intersystem Crossing: ISC) umgewandelt (Abbildung 1.4).<sup>[10, 26]</sup>



**Abbildung 1.4:** Jablonski-Diagramm: Schematische Darstellung der Absorptions- und Emissionsprozesse in einem Molekül. Die Abbildung stellt eine vereinfachte Form des Originals dar.<sup>[26]</sup>

Von Emission oder strahlenden Prozessen ist die Rede, wenn der Wechsel zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus unter Aussendung eines Photons erfolgt. Wird beim Übergang von einem elektronisch angeregten Zustand zu einem energetisch niedrigeren Niveau unter Erhalt der Spinrichtung ( $S^* \rightarrow S_0$  bzw.  $T^* \rightarrow T_0$ ) Licht emittiert, handelt es sich um Fluoreszenz (Abbildung 1.4). Da bei der Fluoreszenz ein Wechsel zwischen zwei Niveaus unter Erhalt der Multiplizität stattfindet, ist der Übergang erlaubt und somit schnell (Fluoreszenzlebensdauer =  $10^{-4}$  bis  $10^{-8}$  s).

Bei der Phosphoreszenz erfolgt der Übergang zwischen den Niveaus unter Spinumkehr des Elektrons ( $T^* \rightarrow S_0$ ), dieser Wechsel der Spinmultiplizität ist durch die Auswahlregeln für elektronische Übergänge verboten ( $\Delta S = 0$ ) und somit langsam (Phosphoreszenzlebensdauer =  $10^{-4}$  bis  $10^2$  s).<sup>[10, 26]</sup> In der Literatur wird häufig nicht genau zwischen Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz unterschieden und beide Prozesse werden mit dem allgemeinen Begriff Lumineszenz zusammengefasst. Auch im Folgenden wird zur Vereinfachung dieser Sammelbegriff verwendet.

Ein Anwendungsbeispiel für die Lumineszenz-Eigenschaften der Seltenerdmetalle trägt jeder von uns alltäglich bei sich: Eu(III)-Verbindungen dienen als Sicherheitsfarbe auf den Euro-Banknoten und lassen unter Ultraviolett (UV)-Licht bestimmte Motive auf den Geldscheinen rot lumineszieren.<sup>[6]</sup>



Bei den Absorptionsprozessen in Lanthanoidionen dominieren drei unterschiedliche Arten von elektronischen Übergängen, die ein Elektron in ein energetisch höheres Niveau anregen können. Dabei handelt es sich um die 4f-4f-, die 4f-5d- und die Charge-Transfer-Übergänge.<sup>[27]</sup>

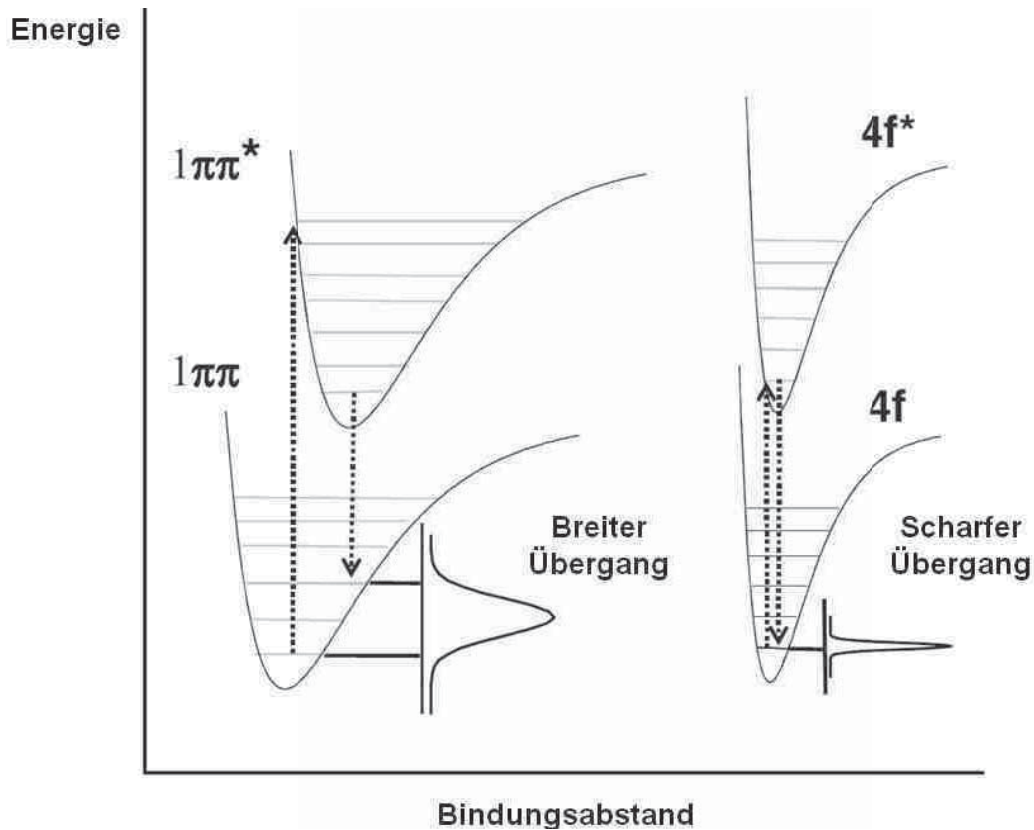
Von den aufgeführten elektronischen Übergängen zeigen die 4f-4f-Übergänge die geringste Intensität. Eine Erklärung hierfür liefert die Laporte-Auswahlregel, die besagt, dass sich bei einem elektronischen Übergang in einem zentrosymmetrischen Molekül die Parität der beteiligten Orbitale ändern muss. Bei einem f-f-Übergang bleibt die Parität der Orbitale gleich, der Übergang ist somit weniger wahrscheinlich und von geringerer Intensität. Die Laporte-Auswahlregel kann unter Einfluss eines externen Ligandenfeldes aufgehoben werden, dabei führen Schwingungen der Liganden relativ zum Zentralmetall dazu, dass die Zentrosymmetrie des Moleküls kurzzeitig aufgehoben wird. Der Übergang ist deswegen erlaubt und die Elektronenanregung für kurze Zeit möglich.<sup>[28]</sup>

Die Anregung eines 4f-Elektrons in eine 5d-Unterschale ist im Hinblick auf die Parität der Orbitale erlaubt und zeigt daher eine höhere Intensität im Vergleich zu den 4f-4f-Übergängen. Die zugehörige Energie wird stärker vom chemischen Umfeld des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions geprägt, da die 5d-Orbitale eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit weiter entfernt vom Atomkern besitzen und somit in direkteren Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Liganden stehen.<sup>[28-29]</sup>

Die weitaus intensivsten Banden werden durch Ligand-to-Metal-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) hervorgerufen, wobei Elektronen aus einem Molekülorbital eines geeigneten Liganden in ein niedriger liegendes Molekülorbital des Metallatoms übertragen werden. Durch diesen Prozess steigt die Population des angeregten Zustandes im Metallion und die Relaxation durch Emission von Strahlung kann häufiger stattfinden. Im Gegensatz zu den f-f-Übergängen sind die Charge-Transfer-Übergänge erlaubt und führen daher zu wesentlich intensiveren Absorptionen.<sup>[29]</sup>

Betrachtet man die Emissionsprozesse in Lanthanoidionen, haben fast alle dreiwertigen Kationen lumineszierende Eigenschaften. Die Emissionslinien der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen reichen über das gesamte Spektrum von Infrarot (IR)-Strahlung ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ), über den sichtbaren Bereich ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ), bis hin zur UV-Strahlung ( $\text{Gd}^{3+}$ ). Dabei zeigen manche Fluoreszenz ( $\Delta S = 0$ ), manche Phosphoreszenz ( $\Delta S \neq 0$ ) und manche zeigen sogar beide Eigenschaften.<sup>[29]</sup>

Ein sehr charakteristisches Merkmal der Emissionsspektren von Lanthanoid-Komplexen sind die scharfen Banden der Emissionslinien, die von den 4f-4f-Übergängen hervorgerufen werden. Als Begründung kann die Tatsache herangezogen werden, dass Absorptions- bzw. Emissionsprozesse in den 4f-Orbitalen nur einen geringen Einfluss auf die Bindungssituation des Gesamtmoleküls haben. Damit bleiben die Bindungsabstände im angeregten Zustand des Moleküls fast unverändert, was zu scharfen Emissionslinien führt (Franck-Condon-Faktoren, Abbildung 1.5).<sup>[28]</sup>



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung von zwei elektronischen Zuständen am Beispiel eines organischen Farbstoffs (links) und eines Lanthanoidions (rechts). Die Pfeile stellen elektronische Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zuständen dar.<sup>[26]</sup>

Verursacht von der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die gefüllten 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Unterschalen, resultieren ungewöhnlich hohe Lebensdauern der angeregten Zustände in Ln<sup>3+</sup>-Ionen, was eine zeitaufgelöste Lumineszenz-Messung bei vielen biologischen Untersuchungen erst ermöglicht.<sup>[27]</sup>

Neben der Lebensdauer der angeregten Zustände wird als wichtiger Parameter zur Beschreibung der Emission von Licht die Quantenausbeute  $Q$  herangezogen. Dieser Quotient gibt das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl absorbierter Photonen an und ist bei der Charakterisierung von Leuchtstoffen von Bedeutung.<sup>[28]</sup>

$$Q = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$