

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der *f*-Elemente, 81.

Berechnung der Normalschwingungen von $\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2$ auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie sowie vibronische Kopplungen und Auffindung weiterer rein elektronischer Absorptions- und Lumineszenzübergänge bei $[\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$

Electronic Structures of Organometallic Complexes of *f*Elements, 81.

Calculation of the Normal Modes of $\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2$ on the Basis of Density Functional Theory as well as Vibronic Couplings and Identification of Further Purely Electronic Absorption and Luminescence Transitions of $[\text{La}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$

Hanns-Dieter Amberger und Hauke Reddmann

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

Supporting Information

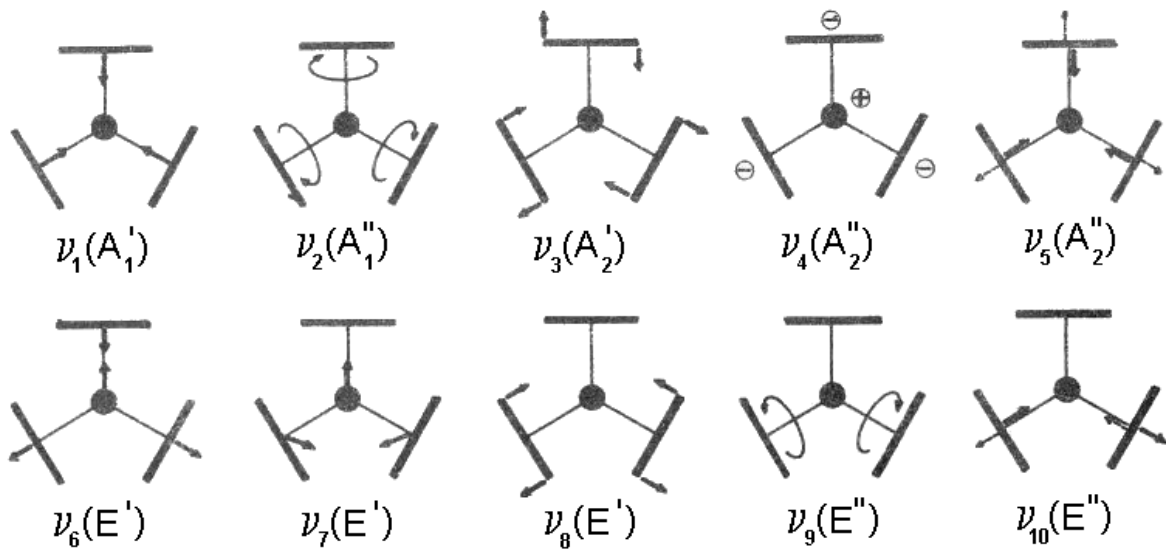


Abbildung SI-1. Schwingungsbilder von ψ -trigonal-planarem Cp_3Ln (wiedergegeben mit Erlaubnis des Autors von Zit. [1]; copyright Wiley-VCH, 2012).

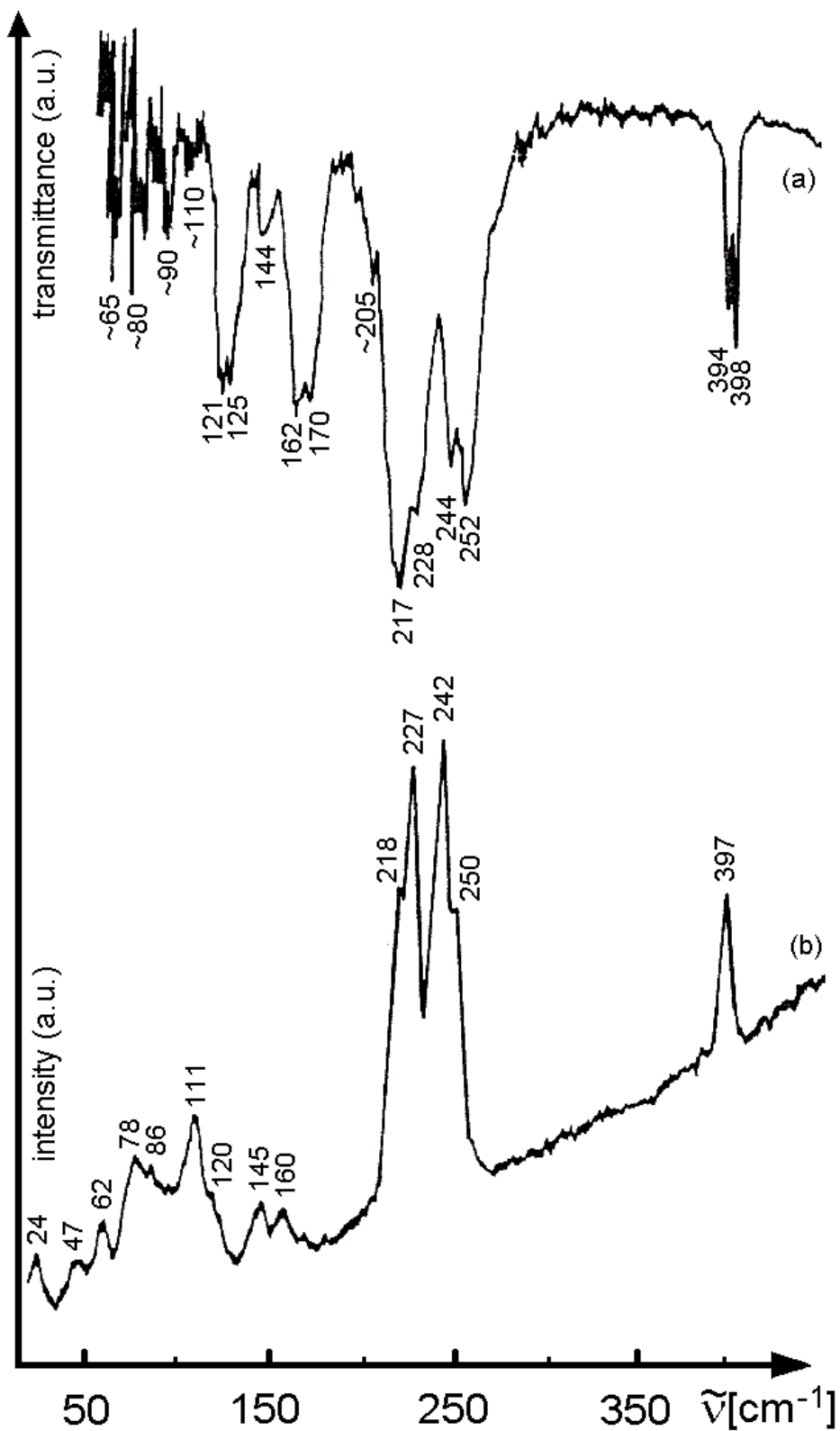


Abbildung SI-2. Vergleich der Tieftemperatur-Schwingungsspektren von $\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2$ im Bereich 50–450 cm^{-1} . (a) FIR-Spektrum (Polyethylen-Pressling); (b) Raman-Spektrum (Pulver) (wiedergegeben mit Erlaubnis des Autors von Zit. [1]; copyright Wiley-VCH, 2012).

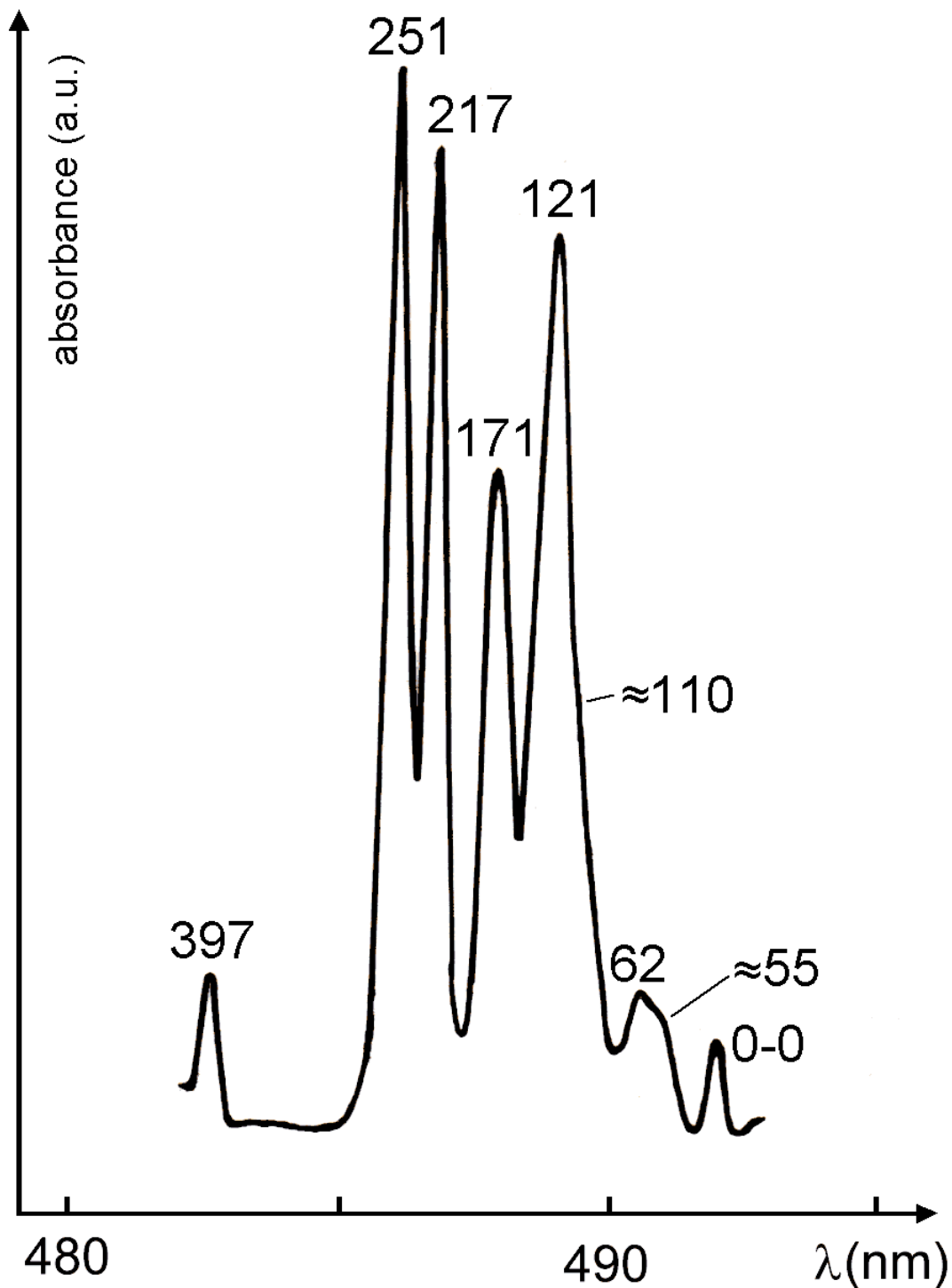


Abbildung SI-3. Vibronische Seitenbanden des rein elektronischen Überganges $1\Gamma_1(^3H_4) \rightarrow 8\Gamma_1(^3P_0)$ von $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Pr}^{3+}]$ (90 K, unorientierter Einkristall). Die Zahlenangaben beziehen sich auf die jeweiligen Wellenzahlendifferenzen zum zugrunde liegenden 0-0-Übergang (wiedergegeben mit Erlaubnis des Autors von Zit. [1]; copyright Wiley-VCH, 2012).

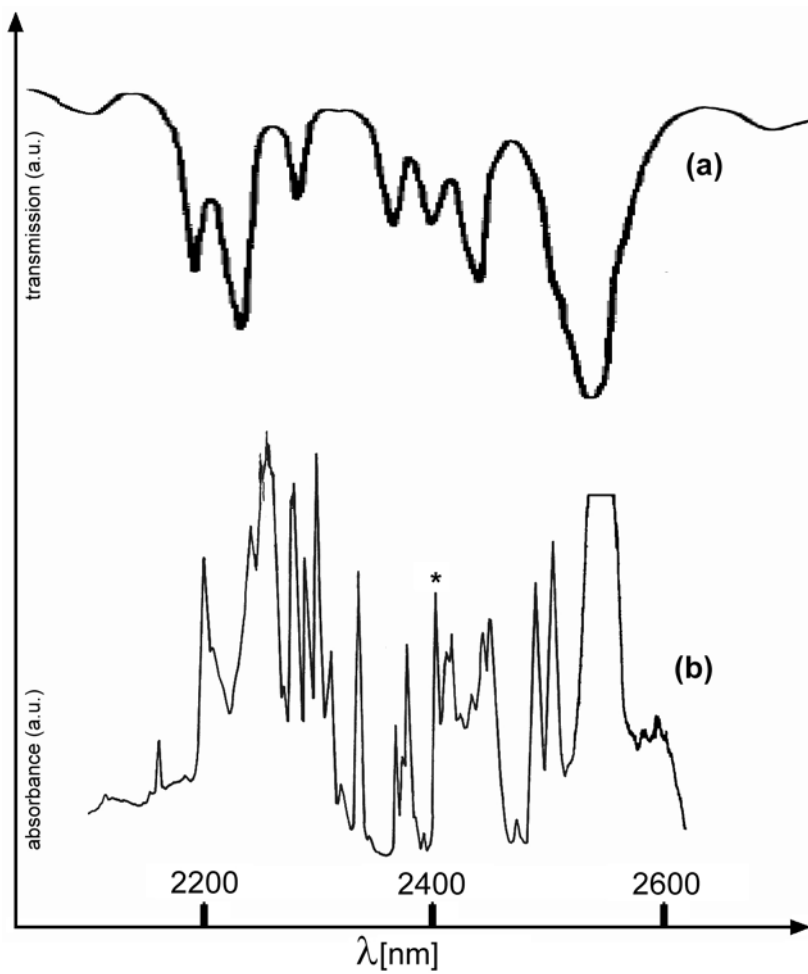


Abbildung SI-4. Vergleich der binären Kombinationsschwingungen im Bereich 2100–2600 nm. (a) 0.3M FeCp_2 in CCl_4 , Raumtemperatur, 10 mm Schichtdicke (entnommen aus Zit. [2]); (b) unorientierter $[\text{LaCp}_3(\text{NCCH}_3)_2:\text{Nd}^{3+}]$ -Einkristall, ca. 50 K. * bezeichnet den KF-Zustand $5\Gamma_8(4I_{13/2})$ bei 4161 cm^{-1} .

Tabelle SI-1. Schwingungsformen und -rassen von ψ -trigonal-bipyramidalem $LnCp_3L_2$ gemäß dem Scheibchenmodell (entnommen aus Zit. [3]).

Korrelation	Schwingungs- -rasse	Beschreibung gemäß Zit. [4]	Beschreibung gemäß Zit. [5]	Abkürzung im Text
ν_1^a	A_1' Ra ^b	Symm. Ring-Valenz	stretching MCp A_1'	ν_s
ν_2	A_1'' ia	Symm. Torsion	twisting A_1''	Tors _s
ν_3	A_2' ia	Symm. Ring- Kipp-Gleichtakt	tilting MCp in plane A_2'	Kipp _{ip}
ν_4	A_2'' IR	Symm. Deformation	rocking out of plane A_2''	$\pi LnCp_3$
ν_5	A_2'' IR	Symm. Ring- Kipp-Gleichtakt \perp	tilting MCp out of plane A_2''	Kipp _{oop}
ν_6	E' IR+Ra	Asymm. Ring- M-Valenz	stretching MCp E'	$\nu_{as} LnCp_3$
ν_7	E' IR+Ra	Asymm. Deformation	rocking in plane E'	$\delta LnCp_3$
ν_8	E' IR+Ra	Asymm. Ring- Kipp-Gegentakt	tilting MCp in plane E'	Kipp _{ip}
ν_9	E'' Ra	Asymm. Torsion	twisting E''	Tors _{as}
ν_{10}	E'' Ra	Asymm. Ring- Kipp-Gegentakt \perp	tilting MCp out of plane E''	Kipp _{oop}
ν_{11}	A_1' Ra			$\nu_s LnL_2$
ν_{12}	A_2'' IR			$\nu_{as} LnL_2$
ν_{13}	E' IR+Ra			δLnL_2
ν_{14}	E'' Ra			$\rho LnCp_3$

^a Zählung der ν_s gemäß Zit. [1]; ^b Ra = Raman-aktiv, IR = IR-aktiv, ia = inaktiv.

Tabelle SI-2. Vergleich der berechneten Normalschwingungsfrequenzen von $\text{LaCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (Symmetrie C_3) mit experimentellen Werten (nur nach Größe geordnet, keine Zuordnung) von $\text{LaCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (IR) und $\text{TbCp}_3 \cdot \text{NCCH}_3$ (Raman). Alle Frequenzen in cm^{-1} .

Ber. Rasse	Gefolg. Rasse	Ber. Freq.	Ber. rel. IR-Intens.	Ber. rel. Raman-Intens.	Ber. Schwingungsform (abgekürzt) ^a	$\nu_{\text{exp.}}(\text{IR})$ RT/TT ^b	$\nu_{\text{exp.}}(\text{Ra})$ RT/TT ^c
C_3	D_{3h}						
1A	1A ₁ '	16	0.0	0.0	Me Rot.		
1E	1E'	30	2	2	La-N-C Beug.		39/33
2E	1E''	39	0.9	1.4	ν_9		54
2A	1A ₁ ''	49	0.6	0.0	ν_2		60/66
3A	1A ₂ ''	78	5	0.0	ν_4	83	85
3E	2E'	94	0.3	0.9	ν_7	100	99/103
4E	2E''	123	1.5	1.6			
4A	2A ₁ '	154	1.7	3	ν_{11}	142	139/144
5A	1A ₂ '	184	0.0	0.07	ν_3	179	~180/173/182
6A	3A ₁ '	204	0.3	23	ν_1	220-230	195/202
5E	3E'	204	7	10	ν_8	238	210/214
6E	3E''	209	10	6	ν_{10}	248	229/232
7A	2A ₂ ''	233	1.2	10	ν_5	256	243/247
7E	4E'	233	26	4	ν_6	267	251/261
8E	4E''	385	0.0	8	N-C-C Beug.	390/393	400/400
9E	5E'	603	0.3	0.1	Ring Def. oop		
8A	4A ₁ '	606	0.0	0.7	Ring Def. oop		619
10E	5E''	606	0.2	0.5	Ring Def. oop		
9A	2A ₁ ''	607	0.1	0.3	Ring Def. oop		
10A	2A ₂ '	719	0.0	0.1	CH(Cp) Beug. oop		
11E	6E'	731	34	7	CH(Cp) Beug. oop	743	750
12E	6E''	733	17	3	CH(Cp) Beug. oop		756
11A	3A ₁ ''	741	3	3	CH(Cp) Beug. oop		760
13E	7E'	742	278	3	CH(Cp) Beug. oop	760	770
12A	5A ₁ '	754	15	5	CH(Cp) Beug. oop	795	779
13A	3A ₂ ''	827	0.3	1.7	Ring Def. ip		
14E	8E'	827	0.3	0.6	Ring Def. ip		
14A	6A ₁ '	828	0.0	0.4	Ring Def. ip		
15E	7E''	828	0.1	0.3	Ring Def. ip		
15A	4A ₁ ''	839	2	0.4	CH(Cp) Beug. oop		
16E	8E''	839	0.3	0.4	CH(Cp) Beug. oop		841
17E	9E'	842	0.2	0.0	CH(Cp) Beug. oop		
16A	7A ₁ '	845	0.0	0.01	CH(Cp) Beug. oop		
17A	4A ₂ ''	932	0.1	39	$\nu(\text{C-CN})$	928	918/927
18A	5A ₂ ''	996	44	0.6	CH(Cp) Beug. ip		962
18E	9E''	998	1.5	0.5	CH(Cp) Beug. ip		
19A	3A ₂ '	1003	1.5	0.1	CH(Cp) Beug. ip		
19E	10E'	1004	18.8	0.4	CH(Cp) Beug. ip	1014	1012
20E	10E''	1017	1.3	3	C-CH ₃ Beug.		1031
20A	5A ₁ ''	1046	0.0	1.0	CH(Cp) Beug. ip		
21E	11E''	1046	0.2	1.6	CH(Cp) Beug. ip	1054	
22E	12E''	1048	0.1	4	CH(Cp) Beug. ip		1066
21A	8A ₁ '	1050	0.3	6	CH(Cp) Beug. ip	1062	1077
23E	11E'	1119	0.8	0.1	CC(Cp) Pulsation		
22A	9A ₁ '	1120	0.6	158	CC(Cp) Pulsation		1129
24E	13E''	1240	0.0	0.0	CH(Cp) Beug. ip		1234
23A	6A ₁ ''	1242	0.0	0.0	CH(Cp) Beug. ip		
25E	12E'	1350	1.3	10	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		
24A	6A ₂ ''	1352	0.9	59	$\nu(\text{CC}(\text{Cp})) + \delta\text{CH}_3$		
26E	14E''	1352	2	7	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$	1366	
25A	10A ₁ '	1353	0.5	0.5	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		
26A	7A ₂ ''	1357	1.5	49	δCH_3		1358
27E	15E''	1416	12	8	δCH_3	1442	
27A	7A ₁ ''	1418	0.0	1.3	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		
28E	16E''	1420	0.1	5	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		
28A	4A ₂ '	1427	0.0	0.1	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		
29E	13E'	1429	0.1	6	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		

29A	11A ₁ '	2289	13	1046	$\nu(\text{CN})$	2267	2268
30A	12A ₁ '	2979	0.4	420	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2923	2914
30E	14E'	3053	0.3	71	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2987	
31A	8A ₁ "	3129	3	15	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3066	
31E	17E"	3129	1.2	14	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		
32A	13A ₁ '	3130	0.1	173	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3060
32E	15E'	3130	0.5	93	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3060
33A	5A ₂ '	3145	32	2	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3075	3075
33E	16E'	3145	2	38	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3075
34A	8A ₂ "	3153	3	6	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3086	3084
34E	18E"	3154	13	23	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3086	3084
35E	17E'	3163	2	63	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3093	3093
35A	14A ₁ '	3164	0.0	438	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3107

^a Die angegebenen ν_s der Skelettschwingungen beziehen sich auf Tabelle SI-1;

^b Raumtemperaturdaten über 700 cm^{-1} wurden Zit. [1] entnommen. Tieftemperaturdaten (kursiv) wurden Zit. [6] entnommen; ^c Raum- und Tieftemperaturdaten (kursiv) wurden Zit. [1, 7] entnommen.

Tabelle SI-3. Vergleich der berechneten Normalschwingungsfrequenzen von LaCp₃ mit experimentellen Werten (nur nach Größe geordnet, keine Zuordnung). Alle Frequenzen in cm⁻¹.

Ber. Rasse	Gefolg. Rasse	Ber. Freq.	Ber. rel. IR-Intens.	Ber. rel. Raman-Intens.	Ber. Schwingungsform (abgekürzt) ^a	$\nu_{\text{exp.}}(\text{IR})$ RT ^b	$E_{\text{exp.}}(\text{Ra})$ RT ^b	$E_{\text{exp.}}(\text{Ra})$ RT ^c
C_{3h}	D_{3h}							
1E''	1E''	34		0.1	ν_9			
1A''	1A ₁ ''	38	3		ν_2			
2A''	1A ₂ ''	57	3		ν_4			
1E'	1E'	92	0.7	0.6	ν_7			125w
1A'	1A ₂ '	190		0.1	ν_3			198w
2A'	1A ₁ '	212		28	ν_1		243s	243ms
2E''	2E''	213		9	ν_{10}			230m
2E'	2E'	215	15	9	ν_8			258ms
3A''	2A ₂ ''	228	0.1		ν_5			
3E'	3E'	241	30	1.4	ν_6			273w
3E''	3E''	603		0.2	Ring Def. oop			
4E'	4E'	604	0.0	0.3	Ring Def. oop			620vw
3A'	2A ₁ '	605		0.5	Ring Def. oop			625vw
4A''	2A ₁ ''	607	0.3		Ring Def. oop			
4A'	2A ₂ '	728		0.1	CH(Cp) Beug. oop			
5E'	5E'	742	99	7	CH(Cp) Beug. oop			760m
4E''	4E''	743		2	CH(Cp) Beug. oop			
5A''	3A ₁ ''	754	0.2		CH(Cp) Beug. oop			
6E'	6E'	754	221	0.6	CH(Cp) Beug. oop	770vs		
5A'	3A ₁ '	765		7	CH(Cp) Beug. oop		777mw	778m
7E'	7E'	827	0.0	0.0	Ring Def. ip			
6A'	4A ₁ '	828		2	Ring Def. ip		798w	800w
6A''	4A ₁ ''	828	0.1		Ring Def. ip			
5E''	5E''	828		0.3	Ring Def. ip			815w
7A''	3A ₂ ''	845	2		CH(Cp) Beug. oop			
6E''	6E''	849		0.1	CH(Cp) Beug. oop		840w	842m
8E'	8E'	852	1.0	0.2	CH(Cp) Beug. oop			842m
7A'	5A ₁ '	857		0.1	CH(Cp) Beug. oop			
8A''	4A ₂ ''	998	46		CH(Cp) Beug. ip	1011ms		
7E''	7E''	1000		0.6	CH(Cp) Beug. ip			1010w,br
8A'	3A ₂ '	1002		0.4	CH(Cp) Beug. ip			1020
9E'	9E'	1005	20	0.3	CH(Cp) Beug. ip			
9A''	5A ₁ ''	1047	0.1		CH(Cp) Beug. ip			
10E'	10E'	1048	0.0	0.3	CH(Cp) Beug. ip			
8E''	8E''	1049		5	CH(Cp) Beug. ip		1065m	1065m
9A'	6A ₁ '	1051		8	CH(Cp) Beug. ip			1075w,sh
11E'	11E'	1119	1.2	0.2	CC(Cp) Pulsation			1117s
10A'	7A ₁ '	1120		148	CC(Cp) Pulsation		1126vs	1125vs
9E''	9E''	1241		0.0	CH(Cp) Beug. ip			1233vw
10A''	6A ₁ ''	1243	0.0		CH(Cp) Beug. ip			1252vw
11A'	8A ₁ '	1353		18	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			1350s
12E'	12E'	1353	2	4	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		1356m	
10E''	10E''	1353		8	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			1357s
11A''	5A ₂ ''	1356	1.0		$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
12A''	7A ₁ ''	1419	0.1		$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$	1437w		
11E''	11E''	1421		6	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$		1440w	1436m
12A'	4A ₂ '	1426		0.1	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			
13E'	13E'	1429	0.2	6	$\nu(\text{CC}(\text{Cp}))$			1442m
13A''	8A ₁ ''	3127	4		$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
14E'	14E'	3127	1.4	12	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
13A'	9A ₁ '	3128		224	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			3068m
12E''	12E''	3128		97	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
14A''	6A ₂ ''	3143	17		$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3080m		
13E''	13E''	3143		48	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3079m	3076w
14A'	5A ₂ '	3153		57	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3094s	3092m
15E'	15E'	3154	9	18	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$	3102w		
16E'	16E'	3163	1.4	64	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$			
15A'	10A ₁ '	3164		442	$\nu(\text{CH}(\text{Cp}))$		3104s	3103m

^a Die angegebenen ν_s der Skelettschwingungen beziehen sich auf Tabelle SI-1; ^b entnommen aus Zit. [8]; ^c entnommen aus Zit. [9].

Tabelle SI-4. Berechneten Normalschwingungsfrequenzen des fiktiven Modellkomplexes $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^{3+}$ unter Annahme molekularer D_3 -Symmetrie. Alle Frequenzen in cm^{-1} .

Ber. Rasse D_3	Ber. Freq.	Ber. rel. IR-Intens.	Ber. rel. Raman-Intens.	Ber. Schwingungsform (abgekürzt) ^a
1E	13.	0.01	0.05	ν_9
1A ₁	34.	0.00	0.00	ν_2
1A ₂	47.	0.46	0.00	ν_4
2E	92.	0.00	1.42	ν_7
2A ₂	117.	0.03	0.00	ν_3
3E	136.	0.16	11.61	ν_{10}
3A ₂	147.	10.98	0.00	ν_5
4E	150.	9.32	13.10	ν_8
2A ₁	159.	0.00	22.97	ν_1
5E	175.	6.98	0.36	ν_6
6E	372.	0.01	0.25	Ring Def. oop
3A ₁	375.	0.00	0.17	Ring Def. oop
7E	395.	0.04	0.17	Ring Def. oop
4A ₁	399.	0.00	0.29	Ring Def. oop
8E	588.	0.09	1.16	Ring Def. ip
5A ₁	589.	0.00	1.34	Ring Def. ip
9E	591.	0.02	1.49	Ring Def. ip
6A ₁	592.	0.00	4.98	Ring Def. ip
4A ₂	669.	0.00	0.00	Ring Def. oop
10E	670.	0.00	0.29	Ring Def. oop
11E	746.	200.18	1.42	CH Beug. oop
7A ₁	757.	0.00	0.11	CH Beug. oop
5A ₂	898.	0.01	0.00	CH Beug. oop
12E	901.	0.07	0.18	CH Beug. oop
6A ₂	908.	0.56	0.00	CH Beug. oop
13E	912.	2.81	0.83	CH Beug. oop
14E	968.	22.60	0.24	CC Pulsation
8A ₁	973.	0.00	172.35	CC Pulsation
7A ₂	990.	0.01	0.00	Ring Def. ip
15E	990.	0.00	0.01	Ring Def. ip
9A ₁	1002.	0.00	0.14	CH Beug. oop
16E	1004.	0.12	0.02	CH Beug. oop
17E	1007.	0.79	0.03	CH Beug. oop
10A ₁	1012.	0.00	0.38	CH Beug. oop
8A ₂	1017.	0.31	0.00	CH Beug. oop+CH Beug. ip
18E	1018.	0.06	0.46	CH Beug. oop+CH Beug. ip
19E	1021.	0.74	0.57	CH Beug. ip
9A ₂	1021.	0.65	0.00	CH Beug. ip
10A ₂	1025.	2.09	0.00	CH Beug. ip+CH Beug. oop
20E	1028.	0.36	0.50	CH Beug. ip+CH Beug. oop
11A ₂	1160.	0.78	0.00	CH Beug. ip
21E	1160.	0.74	0.00	CH Beug. ip
22E	1169.	0.35	1.54	CH Beug. ip
11A ₁	1170.	0.00	1.73	CH Beug. ip
23E	1170.	0.41	3.92	CH Beug. ip
12A ₁	1172.	0.00	7.05	CH Beug. ip
12A ₂	1324.	0.13	0.00	$\nu(\text{CC})$
24E	1326.	0.54	0.50	$\nu(\text{CC})$
25E	1340.	0.00	0.00	CH Beug. ip
13A ₁	1342.	0.00	0.00	CH Beug. ip
13A ₂	1454.	11.21	0.00	$\nu(\text{CC})$
14A ₂	1455.	71.37	0.00	$\nu(\text{CC})$
26E	1457.	33.05	2.83	$\nu(\text{CC})$
27E	1458.	3.40	4.31	$\nu(\text{CC})$
28E	1550.	1.77	3.35	$\nu(\text{CC})$
14A ₁	1550.	0.00	0.13	$\nu(\text{CC})$
29E	1550.	0.11	6.17	$\nu(\text{CC})$
15A ₁	1553.	0.00	11.37	$\nu(\text{CC})$
15A ₂	3101.	0.42	0.00	$\nu(\text{CH})$

30E	3101.	0.52	1.16	$\nu(\text{CH})$
16A ₁	3106.	0.00	7.05	$\nu(\text{CH})$
31E	3107.	0.00	48.99	$\nu(\text{CH})$
32E	3107.	0.04	52.89	$\nu(\text{CH})$
17A ₁	3108.	0.00	145.53	$\nu(\text{CH})$
16A ₂	3115.	5.08	0.00	$\nu(\text{CH})$
33E	3115.	1.97	39.72	$\nu(\text{CH})$
17A ₂	3116.	93.38	0.00	$\nu(\text{CH})$
34E	3117.	15.62	16.53	$\nu(\text{CH})$
35E	3121.	19.70	37.77	$\nu(\text{CH})$
18A ₁	3122.	0.00	614.97	$\nu(\text{CH})$

^a Die angegebenen ν s der Skelettschwingungen beziehen sich auf Tabelle SI-1.

Tabelle SI-5. Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$. Neu gefundene KF-Zustände in fett. Alle Werte in cm^{-1} .

Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie	Multipllett	KF-Zustand	ber. Energie	exp. Energie
$^4\text{I}_{9/2}^{\text{a}}$	$1\Gamma_7^{\text{b}}$	$\pm 5/2^{\text{c}}$	0	$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_7$	$\pm 5/2$	17373 (17343) ^e
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_9$	$\pm 3/2$	45	$^2\text{G}_{17/2}$	$21\Gamma_9$	$\pm 3/2$	17401 17361
$^4\text{I}_{9/2}$	$1\Gamma_8$	$\pm 1/2$	359	$^2\text{G}_{17/2}$	$19\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17440 17450
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_9$	$\pm 9/2$	397	$^2\text{G}_{17/2}$	$20\Gamma_7$	$\pm 7/2$	17445 (17504) ^e
$^4\text{I}_{9/2}$	$2\Gamma_7$	$\pm 7/2$	910	$^4\text{G}_{7/2}$	$21\Gamma_7$	$\pm 5/2$	18746 (18717) ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$2\Gamma_8$	$\pm 1/2$	2123	$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_9$	$\pm 3/2$	18932 18879
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_7$	$\pm 5/2$	2130	$^4\text{G}_{7/2}$	$22\Gamma_7$	$\pm 7/2$	18985 18976 ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_9$	$\pm 3/2$	2138	$^4\text{G}_{7/2}$	$20\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19055 19139
$^4\text{I}_{11/2}$	$3\Gamma_8$	$\pm 11/2$	2209	$^2\text{K}_{13/2}$	$21\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19236 19275
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_7$	$\pm 7/2$	2505	$^4\text{G}_{9/2}$	$23\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19319 (19313) ^e
$^4\text{I}_{11/2}$	$4\Gamma_9$	$\pm 9/2$	2543	$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19349 19380
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_7$	$\pm 5/2$	4036	$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19415
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_9$	$\pm 3/2$	4062	$^4\text{G}_{9/2}$	$24\Gamma_9$	$\pm 3/2$	19437 19424
$^4\text{I}_{13/2}$	$4\Gamma_8$	$\pm 13/2$	4103	$^4\text{G}_{9/2}$	$22\Gamma_8$	$\pm 1/2$	19470 19475
$^4\text{I}_{13/2}$	$5\Gamma_8$	$\pm 1/2$	4124	$^4\text{G}_{9/2}$	$25\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19603 19604
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_7$	$\pm 7/2$	4400	$^2\text{K}_{13/2}$	$23\Gamma_8$	$\pm 13/2$	19643 19654
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_9$	$\pm 9/2$	4516	$^2\text{K}_{13/2}$	$25\Gamma_7$	$\pm 5/2$	19727 (19712) ^e
$^4\text{I}_{13/2}$	$6\Gamma_8$	$\pm 11/2$	4576	$^2\text{K}_{13/2}$	$24\Gamma_8$	$\pm 11/2$	19838 19838
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_7$	$\pm 5/2$	5789	$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_7$	$\pm 7/2$	19859
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_9$	$\pm 3/2$	5887	$^2\text{K}_{13/2}$	$26\Gamma_9$	$\pm 9/2$	19930 19943
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_9$	$\pm 15/2$	6104	$^2\text{G}_{19/2}$	$27\Gamma_7$	$\pm 5/2$	20774 20708 ^e
$^4\text{I}_{15/2}$	$7\Gamma_8$	$\pm 1/2$	6141	$^2\text{D}_{13/2}$	$27\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20867 20881
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_7$	$\pm 7/2$	6632	$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_9$	$\pm 3/2$	20937 20982
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_9$	$\pm 9/2$	6719	$^2\text{G}_{19/2}$	$28\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21008
$^4\text{I}_{15/2}$	$8\Gamma_8$	$\pm 11/2$	6764	$^2\text{D}_{13/2}$	$25\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21018 21022
$^4\text{I}_{15/2}$	$9\Gamma_8$	$\pm 13/2$	6912	$^2\text{G}_{19/2}$	$29\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21067 21071
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_9$	$\pm 3/2$	11411	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21122
$^4\text{F}_{3/2}$	$10\Gamma_8$	$\pm 1/2$	11577	$^2\text{G}_{19/2}$	$26\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21149 21146
$^4\text{F}_{5/2}$	$9\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12357	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21295 21286
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12503	$^4\text{G}_{11/2}$	$30\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21350 (21314) ^e
$^2\text{H}_{29/2}$	$10\Gamma_7$	$\pm 7/2$	12513	$^2\text{K}_{15/2}$	$27\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21408 21414
$^4\text{F}_{5/2}$	$11\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12593	$^4\text{G}_{11/2}$	$31\Gamma_9$	$\pm 3/2$	21491
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_9$	$\pm 9/2$	12657	$^4\text{G}_{11/2}$	$28\Gamma_8$	$\pm 11/2$	21599 21608
$^2\text{H}_{29/2}$	$12\Gamma_8$	$\pm 1/2$	12738	$^4\text{G}_{11/2}$	$32\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21627 21637
$^2\text{H}_{29/2}$	$13\Gamma_9$	$\pm 3/2$	12908	$^4\text{G}_{11/2}$	$29\Gamma_8$	$\pm 1/2$	21628 21674
$^2\text{H}_{29/2}$	$11\Gamma_7$	$\pm 5/2$	12968	$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_7$	$\pm 5/2$	21654
$^4\text{F}_{7/2}$	$12\Gamma_7$	$\pm 7/2$	13355	$^2\text{K}_{15/2}$	$33\Gamma_9$	$\pm 15/2$	21766 21759
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13452	$^2\text{K}_{15/2}$	$30\Gamma_8$	$\pm 13/2$	21828 21797
$^4\text{S}_{3/2}$	$15\Gamma_9$	$\pm 3/2$	13631	$^2\text{K}_{15/2}$	$32\Gamma_7$	$\pm 7/2$	21894
$^4\text{S}_{3/2}$	$13\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13632	$^2\text{K}_{15/2}$	$34\Gamma_9$	$\pm 9/2$	21938 21881
$^4\text{F}_{7/2}$	$13\Gamma_7$	$\pm 5/2$	13647	$^2\text{K}_{15/2}$	$31\Gamma_8$	$\pm 11/2$	21988 21965
$^4\text{F}_{7/2}$	$14\Gamma_8$	$\pm 1/2$	13683	$^2\text{P}_{1/2}$	$32\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23155 23145
$^4\text{F}_{9/2}$	$16\Gamma_9$	$\pm 9/2$	14663	$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_7$	$\pm 5/2$	23707
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_8$	$\pm 1/2$	14806	$^2\text{D}_{15/2}$	$35\Gamma_9$	$\pm 3/2$	23855
$^4\text{F}_{9/2}$	$14\Gamma_7$	$\pm 7/2$	14837	$^2\text{D}_{15/2}$	$33\Gamma_8$	$\pm 1/2$	23964
$^4\text{F}_{9/2}$	$17\Gamma_9$	$\pm 3/2$	14840	$^2\text{P}_{3/2}$	$36\Gamma_9$	$\pm 3/2$	26003 26003
$^4\text{F}_{9/2}$	$15\Gamma_7$	$\pm 5/2$	14871	$^2\text{P}_{3/2}$	$34\Gamma_8$	$\pm 1/2$	26059
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_8$	$\pm 11/2$	15946	$^4\text{D}_{3/2}$	$35\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27478
$^2\text{H}_{211/2}$	$16\Gamma_7$	$\pm 7/2$	15969	$^4\text{D}_{3/2}$	$37\Gamma_9$	$\pm 3/2$	27667
$^2\text{H}_{211/2}$	$18\Gamma_9$	$\pm 3/2$	15993	$^4\text{D}_{5/2}$	$34\Gamma_7$	$\pm 5/2$	27810
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16068	$^4\text{D}_{5/2}$	$36\Gamma_8$	$\pm 1/2$	27819
$^2\text{H}_{211/2}$	$17\Gamma_8$	$\pm 1/2$	16071	$^4\text{D}_{5/2}$	$38\Gamma_9$	$\pm 3/2$	28016
$^2\text{H}_{211/2}$	$19\Gamma_9$	$\pm 9/2$	16112	$^4\text{D}_{1/2}$	$37\Gamma_8$	$\pm 1/2$	28265
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_7$	$\pm 5/2$	16881	$^2\text{I}_{11/2}$	$35\Gamma_7$	$\pm 7/2$	28821
$^4\text{G}_{5/2}$	$20\Gamma_9$	$\pm 3/2$	16882	$^2\text{I}_{11/2}$	$39\Gamma_9$	$\pm 3/2$	28877
$^4\text{G}_{5/2}$	$18\Gamma_8$	$\pm 1/2$	17050	$^2\text{I}_{11/2}$	$36\Gamma_7$	$\pm 5/2$	28930

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett; ^b hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe D_{3h}' verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei

festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet; ^c die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen $\pm M_J$ grob charakterisiert; ^d dem „heißen“ Übergang $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ entnommen; ^e aus „heißen“ Übergängen des 50 K-Spektrums gefolgert; ^f eingeklammerte Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

Tabelle SI-6. Vergleich der Parametersätze von $\text{Cp}_3\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{NCCH}_3)_2$ (neuer und alter [10] Satz) sowie $\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$. Alle Werte in cm^{-1} .

Parameter	neu	alt	$\text{LaCl}_3:\text{Nd}^{3+}$ ^a
F^2	70077	70294	71866
F^4	52263	52083	52132
F^6	35094	35251	35473
ζ_{4f}	875.5	875	880
alpha	21.4	[21.35] ^b	22.08
beta	[-680.22]	[-680.22]	-650
gamma	[1586]	[1586]	1586
T^2	[377]	[377]	377
T^3	[40]	[40]	40
T^4	[63]	[63]	63
T^6	[-292]	[-292]	-292
T^7	[358]	[358]	358
T^8	[354]	[354]	354
M^0	[1.97]	[1.97]	1.97
M^2	[1.1]	[1.1]	1.1
M^4	[0.75]	[0.75]	0.75
P^2	[255]	[255]	255
P^4	[191]	[191]	191
P^6	[127]	[127]	127
B_0^2	-619	-594	163
B_0^4	1890	1868	-336
B_0^6	1545	1528	-713
B_6^6	-2036	-2032	462
$N_V/\sqrt{4\pi}$	1138	1128	326
$\sigma(n)$ ^c	30(61)	32(53)	8.1(101)

^a Entnommen aus Zit. [11]; ^b Werte in eckigen Klammern wurden während der Anpassungsprozeduren auf den Werten von $\text{Cp}_3\text{Nd} \cdot \text{MeTHF}$ [12] konstant gehalten; ^c reduzierte r. m. s.-Abweichung (Anzahl der angepassten KF-Zustände in runden Klammern).

Literatur

- [1] H.-D. Amberger, H. Reddmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *639*, 134–141.
- [2] A. F. Reid, D. E. Scaife, P. C. Wailes, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 1257–1268.
- [3] E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1307–1308.
- [4] H. P. Fritz, Habilitationsschrift, München **1962**, und dort angegebene Literaturzitate.
- [5] V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, I. A. Garbuzova, G. G. Devyatykh, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 251–255.
- [6] H.-D. Amberger, H. Reddmann, H. Schultze, S. Jank, B. Kanellakopoulos, C. Apostolidis, *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 2527–2539.
- [7] H.-D. Amberger, H. Schultze, *Spectrochim. Acta, Part A* **1987**, *43*, 1301–1306.
- [8] P. L. Stanghellini, E. Diana, E. Boccaleri, R. J. Rossetti, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593–594*, 36–43.
- [9] V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, G. G. Devyatykh, B. F. Gaechter, J. A. Koningstein, B. E. Schneider, *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2*, 345–349.
- [10] H. Reddmann, H.-D. Amberger, B. Kanellakopoulos, C. Apostolidis, J. Rebizant, N. M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 19–32.
- [11] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, F.W. Kaseta, R. Sarup, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1981–1985.
- [12] H.-D. Amberger, H. Schultze, N. M. Edelstein, *Spectrochim. Acta, Part A* **1986**, *42*, 657–667.