

### 2.3. UV/VIS-Spektren von Übergangsmetallkomplexen (Forts.)

#### Ableitung der Energiezustände (Terme) aus der Elektronenkonfiguration

Jedes Elektron im Atom ist durch die Quantenzahlen  $n, l, m_l$  und  $s$  charakterisiert. Die Quantenmechanik liefert für Einelektronensysteme als Werte für Bahn-, Eigen- und Gesamtdrehimpuls des Elektrons (Betragquantelung):

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, |\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

und  $|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar$  wobei gilt  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

In äußeren Feldern hat  $\vec{l}$  gemäß  $l_z = m_l\hbar$  insgesamt  $2l + 1$  Orientierungsmöglichkeiten (Richtungsquantelung) mit Energiedifferenzen von  $E = m_l h\nu$  ( $\nu$ : Larmorfrequenz).

Die Beschreibung der Energien von Mehrelektronenzuständen setzt die Kenntnis voraus, wie Bahn- ( $l$ ), Eigen- ( $s$ ) und Gesamtdrehimpuls ( $j$ ) jedes einzelnen Elektrons kombinieren.

Man unterscheidet zwei Kopplungsmechanismen:  
 ① Bei der Russel-Saunders bzw. LS-Kopplung (gilt für leichtere Elemente bis etwa zu  $\overline{\text{Ln}}$ ) ist die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  und der Eigendrehimpulse  $\vec{s}_i$  der Elektronen  $i$  eines Metalatoms untereinander größer als die Wechselwirkung zwischen Bahn- und Eigendrehimpuls jedes einzelnen Elektrons  $i$ .

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

② Bei der JJ-Kopplung (gültig für schwerere Elemente) ist die Wechselwirkung zwischen Bahn- und Eigendrehimpuls jedes Elektrons größer als die Kopplung der verschiedenen  $\vec{l}_i$  bzw.  $\vec{s}_i$ , d.h.  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i (\vec{s}_i + \vec{l}_i)$ .

Bei der Russel-Saunders-Kopplung sind für Mehrelektronensysteme in teilweise besetzten Schalen analog zum Einelektronenfall:

- Gesamtbahnimpuls:  $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ ,
- Gesamteigendrehimpuls:  $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$
- Gesamtdrehimpuls:  $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$

Die erlaubten  $2X+1$  Werte (Richtungsquantelung, Projektionen in  $z$ ) sind für

- $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm L$
- $M_S$   $n$  gerade:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm S$   
 $n$  ungerade:  $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \pm S$

Termsymbol:

$$^{2S+1}L_J$$

- $L$  (0,1,2,3, ...) als S,P,D,F, ...
- $2S+1$ : Spinnmultiplizität
- $J$ : Gesamtdrehimpuls, bestimmt mit  $2J + 1$  Möglichkeiten die Multiplettaufspaltung des Zustandes im äußeren Magnetfeld und ist gequantelt:
  - $n$  gerade:  $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$
  - $n$  ungerade:  $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \pm J$

#### Regeln zur Ableitung der möglichen Zustände einer Elektronenkonfiguration

1. Es werden gebildet:

$$M_L = \sum_{i=1}^n m_l(i) \quad \text{und} \quad M_S = \sum_{i=1}^n m_s(i)$$

2. Man erstellt in einer Tabelle für alle Kombinationen von  $M_L$  und  $M_S$  alle möglichen Kombinationen von  $m_l$  und  $m_s$  der Einzelelektronenzustände (Mikrozustände) zusammen, wobei als Einschränkung
  - das Pauliprinzip nicht verletzt werden darf
  - physikalisch identische Mikrozustände nur einmal auftreten dürfen.

3. Man entnimmt der Tabelle die größten Werte für  $M_L$  und den zugehörigen größten  $M_S$ -Wert und bildet aus den daraus abgeleiteten  $L$ - und  $S$ -Werten das Termsymbol. Die Zahl der zu diesem Zustand gehörenden Mikrozustände ergibt sich als Produkt von Spin- und Bahnmultiplizität zu

$$(2S + 1)(2L + 1)$$

4. Die Streichung der Mikrozustände in der Tabelle erfolgt so, daß zu jeder für den abgeleiteten Zustand möglichen Kombination von  $M_L$  und  $M_S$  ein Mikrozustand verschwindet.
5. Mit den verbleibenden Mikrozuständen verfährt man erneut nach 3., bis alle möglichen Terme abgeleitet sind.

#### Beispiel 1: Mikrozustände einer $p^2$ -Konfiguration

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		$\uparrow\downarrow \quad \text{---} \quad \text{---}$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	
1	$\uparrow \quad \uparrow \quad \text{---}$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\uparrow \quad \downarrow \quad \text{---}$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\downarrow \quad \uparrow \quad \text{---}$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>
0	$\uparrow \quad \text{---} \quad \uparrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\uparrow \quad \text{---} \quad \downarrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\downarrow \quad \text{---} \quad \downarrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>
-1	$\text{---} \quad \uparrow \quad \uparrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\text{---} \quad \downarrow \quad \uparrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	$\text{---} \quad \downarrow \quad \downarrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>
-2		$\text{---} \quad \text{---} \quad \uparrow\downarrow$ <small><math>l=1 \quad l=0 \quad l=-1</math></small>	

#### Hund'sche Regeln zur Auswahl des Grundzustandes

- Der Grundzustand ist der Zustand höchster Spinnmultiplizität.
- Bei mehreren Zuständen höchster Spinnmultiplizität ist der stabilste derjenige mit dem größten  $L$ -Wert.
- Die Energien der Unterzustände (charakterisiert durch  $J$ ) steigen in der ersten Hälfte einer Schale mit steigendem  $J$ , in der zweiten nehmen sie ab, d.h. 1. Schalenhälfte:  $J=L-S$  und 2. Schalenhälfte:  $J=L+S$  (für den Grundzustand).