

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 $E = m_l h\nu$ (ν : 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>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	
1	$\uparrow \quad \uparrow \quad \text{---}$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\uparrow \quad \downarrow \quad \text{---}$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\downarrow \quad \uparrow \quad \text{---}$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>
0	$\uparrow \quad \text{---} \quad \uparrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\uparrow \quad \text{---} \quad \downarrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\downarrow \quad \text{---} \quad \downarrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>
-1	$\text{---} \quad \uparrow \quad \uparrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\text{---} \quad \downarrow \quad \uparrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>	$\text{---} \quad \downarrow \quad \downarrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</small>
-2		$\text{---} \quad \text{---} \quad \uparrow\downarrow$ <small>$l=1 \quad l=0 \quad l=-1$</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).