

Electronic structure, magnetic and optical properties of transition metal compounds

Philipp Gütlich



Institut für anorganische Chemie und Analytische Chemie
Universität Mainz

1. Free atoms and ions

1.1 One electron systems (H-Atom)

1.1.1 Schrödinger equation

Consider: Relative movement between Electron and nucleus (without translational movement of atoms)

Attractive force:
$$K = -\frac{e^2}{r^2}$$

Potential:
$$V = -\int Kdr = -\frac{e^2}{r}$$

For H-like systems:
(Ze = Nuclear charge)
$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Time independent Schrödinger-Equation for H-Atom:

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(x, y, z) - \frac{e^2}{r}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N} = \text{Reduced mass}$$

The Schrödinger equation for H-atom writes:

$$\nabla^2\psi(x, y, z) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi(x, y, z) = 0$$

The movement of the electron in the central nuclear field of the nucleus, $V(\mathbf{r})$, is also known as „atomic Kepler problem“.

Adjusted to the spherically shaped H-atom, the Schrödinger-equation becomes with spherical coordinates r, ϑ, φ :

$$\nabla^2 \psi(r, \vartheta, \varphi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \vartheta, \varphi) = 0$$

With the Laplace-Operator:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

(see textbooks. e.g. Pauling-Wilson, Atkins (Physical Chemistry))

Spherical coordinates: r, ϑ, φ

Transformation to cartesian coordinates:

$$x = r \cdot \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \cdot \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cdot \cos \vartheta$$

Radial part $R_{n,l}$: „Laguerre Polynoms“

Contains the quantum numbers

$n = 1, 2, 3, \dots$ Main quantum number

$l = 0, 1, 2, \dots$ Orbital momentum quantum number

n is dominating!

$R_{n,l}$ determines the radial extension of the atomic orbitals

Angular part, spherical harmonics

$$Y_{l,m_l} = \theta_{l,m_l}(\mathcal{G}) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

The „spherical harmonics“ determine the chemischal properties (Position in Periodical System) and the physical properties (magnetism,, optical properties).

$\theta_{l,m_l}(\mathcal{G})$: „Legendre Polynoms“

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$

$$\begin{aligned} m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ &= -l, -(l-1), \dots, (l-1), l \end{aligned}$$

Magnetic orbital momentum quantum number

1.1.2 One electron wave functions

Solving the Schrödinger equation (differential equation) for the H-atom: (see Pauling-Wilson, Eyring-Walter-Kimball.) involves the so-called

“Separationsansatz“

$$\begin{aligned}\psi(r, \vartheta, \varphi) &= R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \\ &= \text{general solution}\end{aligned}$$

Separation into three different linearly independent differential equations, each of which is a function of only one variable. The solutions of the Schrödinger equation for the H-atom are then of the type:

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

Spherical coordinates: r, ϑ, φ

Transformation to cartesian coordinates:

$$x = r \cdot \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \cdot \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cdot \cos \vartheta$$

Radial part $R_{n,l}$: „Laguerre Polynoms“

Contains the quantum numbers

$n = 1, 2, 3, \dots$ Main quantum number

$l = 0, 1, 2, \dots$ Orbital momentum quantum number

n is dominating!

$R_{n,l}$ determines the radial extension of the atomic orbitals

Angular part, spherical harmonics

$$Y_{l,m_l} = \theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

The „spherical harmonics“ determine the chemischal properties (Position in Periodical System) and the physical properties (magnetism,, optical properties).

$\theta_{l,m_l}(\vartheta)$: „Legendre Polynoms“

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}$$

$$\begin{aligned} m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ &= -l, -(l-1), \dots, (l-1), l \end{aligned}$$

Magnetic orbital momentum quantum number

Nomenclature for Electrons and Orbitals:

$l = 0$: s-electrons, s-orbitals („sharp“)

$l = 1$: p-electrons, p-orbitals („principal“)

$l = 2$: d-electrons, d-orbitals („diffuse“)

$l = 3$: f-electrons, f-orbitals („fundamental“)

The Y_{l,m_l} -functions with $m_l = 0$ are real, since $\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

e.g. s-, p_z -, d_{z^2} -orbitals

For $m_l \neq 0$, the Y_{l,m_l} functions are complex. By linear combination of the type

$$Y_{l,m_l} \pm Y_{l,-m_l}$$

one obtains spherical harmonics which are real.

Spherical Harmonics for $l = 0, 1, 2, 3, 4$

Tabelle B.1.
Kugelflächenfunktionen für $l = 0, 1, 2, 3, 4$.

l	m_l	$Y_{l, m_l}(\theta, \phi)$	$Y_{l, m_l}(x, y, z)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$
2	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} (2\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2}$
	± 2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

l	m_l	$Y_{l, m_l}(\theta, \phi)$	$Y_{l, m_l}(x, y, z)$
3	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{7}{8}} (2\cos^3\theta - 3\cos\theta\sin^2\theta)$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3}$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{21}{32}} (4\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta) e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} (x \pm iy) \frac{(5z^2 - r^2)}{r^3}$
	± 2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{105}{16}} \cos\theta\sin^2\theta e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \frac{z(x \pm iy)^2}{r^3}$
	± 3	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3\theta e^{\pm i3\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \frac{(x \pm iy)^3}{r^3}$
4	0	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{9}{128}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} \frac{(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)}{r^4}$
	± 1	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{32}} \sin\theta (7\cos^3\theta - 3\cos\theta) e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} (x \pm iy) \frac{(7z^3 - 3zr^2)}{r^4}$
	± 2	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{45}{64}} \sin^2\theta (7\cos^2\theta - 1) e^{\pm i2\phi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} (x \pm iy)^2 \frac{(7z^2 - r^2)}{r^4}$
	± 3	$\mp \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{32}} \sin^3\theta \cos\theta e^{\pm i3\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \frac{z(x \pm iy)^3}{r^4}$
	± 4	$\sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{315}{256}} \sin^4\theta e^{\pm i4\phi}$	$\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \frac{(x \pm iy)^4}{r^4}$

Real normalized linear combinations of spherical harmonics for $l = 0, 1, 2$

Tabelle B.2.
Reelle orthonormierte Linearkombinationen der Kugelflächen-
funktionen $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ für $l = 0, 1, 2$.

l	Linearkombination	Bezeichnung
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}}$	s
1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{r} \cdot z$	p_z
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{r} \cdot x$	p_x
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta \sin \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{r} \cdot y$	p_y
2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$	d_{z^2}
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \frac{1}{r^2} \cdot xz$	d_{xz}
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot yz$	d_{yz}
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta \cos 2\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2)$	$d_{x^2-y^2}$
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta \sin 2\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \frac{1}{r^2} \cdot xy$	d_{xy}

Graphical representation of angular parts of real linear combinations of one-electron wave Functions.

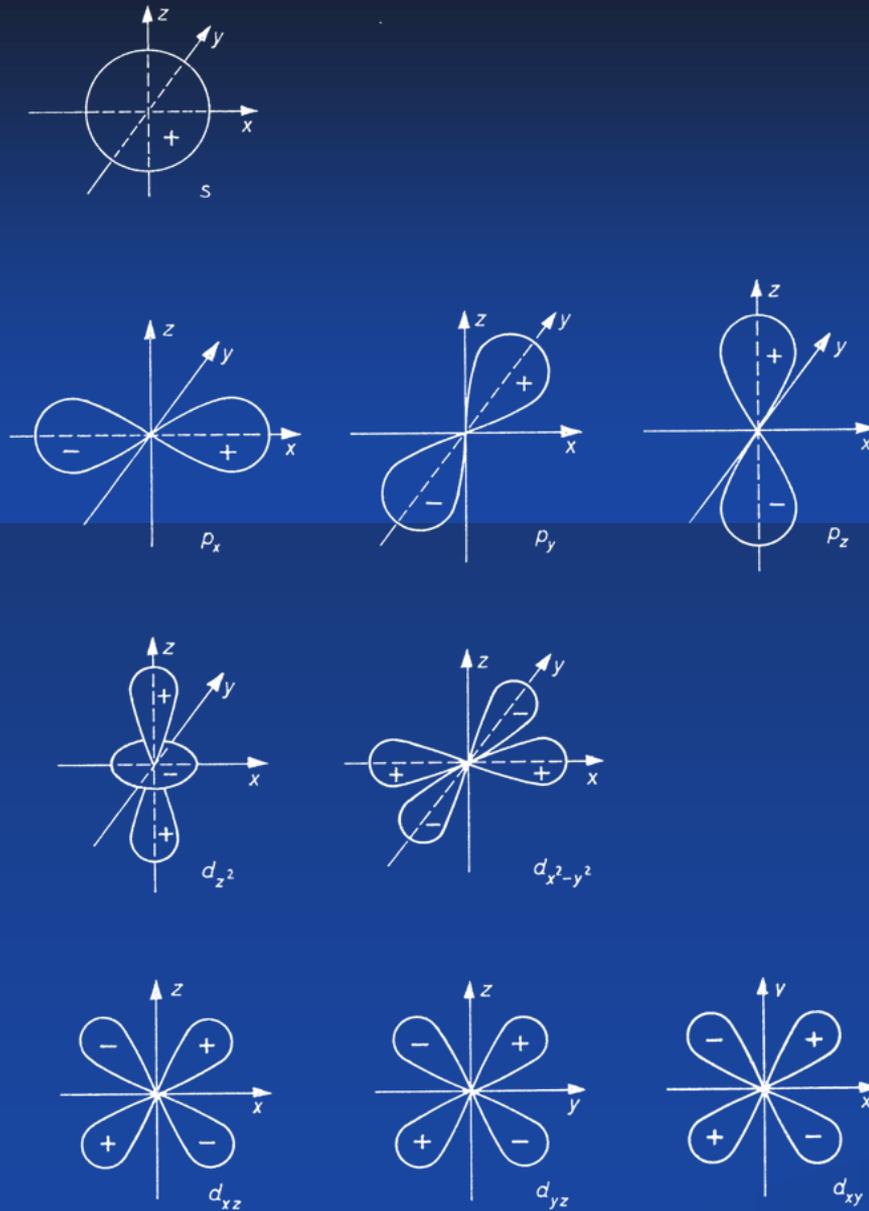


Abb. B.3. Amplitudenfunktionen der Winkelanteile der reellen Linearkombinationen Gl. (I-16).

Example: p-Orbitals

$$l = 1, m_l = 1: \quad Y_{1,1} = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta \cdot e^{i\varphi}$$

$$l = 1, m_l = -1: \quad Y_{1,-1} = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta \cdot e^{-i\varphi}$$

With $e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$ (Euler)

$$\text{One obtains for } -Y_{1,1} + Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi + \cos \varphi - i \sin \varphi)$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta \cdot 2 \cos \varphi$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$\text{With } x = r \sin \vartheta \cdot \cos \varphi: \quad -Y_{1,1} + Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r} \cdot x \quad (\text{Not yet normalized})$$

Normalization: Multiplication with $\sqrt{\frac{1}{2}}$! \longrightarrow p_x -Orbital

1.1.3 Orbital angular momentum of one-electron system

Electron fulfils two kinds of movements:

a) Translational movement

⇒ Orbital angular momentum \vec{l}

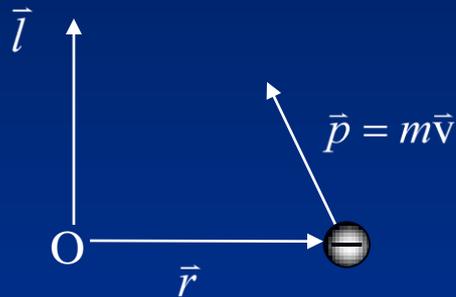
b) Rotation about own axis

⇒ Spin angular momentum \vec{s}

a) Orbital moment

Classical view with respect to center O:

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$



Direction of \vec{l} :
“Three finger rule“
of right hand

Notice: A train moving in a straight line possesses non-zero orbital momentum with respect to a reference point (e.g. spectator).

Komponenten des Drehimpulses \vec{l} :

$$\begin{aligned}\vec{l} &= \vec{l}_x + \vec{l}_y + \vec{l}_z \\ &= l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k}\end{aligned}$$

Bedeutung:

z.B. Anisotropie bei
optischen Übergängen

Quadrat von \vec{l} :

$$\vec{l}^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$$

da $\vec{i} \cdot \vec{i} = \vec{j} \cdot \vec{j} = \vec{k} \cdot \vec{k} = 1$

$$\vec{i} \cdot \vec{j} = \vec{i} \cdot \vec{k} = \vec{j} \cdot \vec{k} = 0$$

Betrag von $|\vec{l}|$:

klassisch: $|\vec{l}| = |\vec{r}| \cdot |\vec{p}| \sin \alpha$

Determinantenschreibweise für $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$:

$$\begin{aligned}\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \\ &= \vec{i}(yp_z - zp_y) - \underbrace{\vec{j}(xp_z - zp_x)} + \vec{k}(xp_y - yp_x) \\ &\quad + \vec{j}(zp_x - xp_z)\end{aligned}$$

Damit lauten die Komponenten:

$$l_x = yp_z - zp_y$$

$$l_y = zp_x - xp_z$$

$$l_z = xp_y - yp_x$$

zyklisches
System!

Drehimpulsoperatoren

Dem klassischen Drehimpuls \vec{l} und seinen Komponenten $\vec{l}_x, \vec{l}_y, \vec{l}_z$ sind in der Quantenmechanik Operatoren zugeordnet.

Allgemein: Impulsoperator in q-Richtung $\vec{p} \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$

Damit:
$$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{l}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Ebenso ist:
$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

Wichtige Vertauschungsrelationen:

$$\underbrace{[\hat{l}_x, \hat{l}_y]}_{\text{Kommutator}} = \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x = i\hbar \hat{l}_z$$

Analog für das zyklische System:

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = \hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y = i\hbar \hat{l}_x$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = \hat{l}_z \hat{l}_x - \hat{l}_x \hat{l}_z = i\hbar \hat{l}_y$$

⇒ D.h. die Operatoren der Komponenten von \vec{l} kommutieren nicht

Aber: $[\hat{l}^2, \hat{l}_k] = \hat{l}^2 \hat{l}_k - \hat{l}_k \hat{l}^2 = 0 \quad k = x, y, z$

1. Folgerung aus den Vertauschungsrelationen:

Da $[\hat{l}^2, \hat{l}_k] = 0$, sind die Werte (Observablen) von \hat{l}^2 und \hat{l}_k ($k = x, y, z$) gleichzeitig scharf messbar, d.h. es gelten die Eigenwertgleichungen

$$\hat{l}^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

und für die Quantisierungsachse z:

$$\hat{l}_z Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = m_l \hbar Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Herleitung: P.W. Atkins

„Molecular Quantum Mechanics“,
Second Ed., Oxford University Press
Oxford, New York, 1983

Die Operatoren \hat{l}^2, \hat{l}_k wirken nicht auf die Radialanteile $R_{n,l}$ der Gesamtwellenfunktion $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$

Deshalb gilt auch:

$$\hat{l}^2 \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$$

$$\hat{l}_z \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = m_l \hbar \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$$

Eigenwerte:

zum Operator \hat{l}^2 : $l(l+1)\hbar^2$

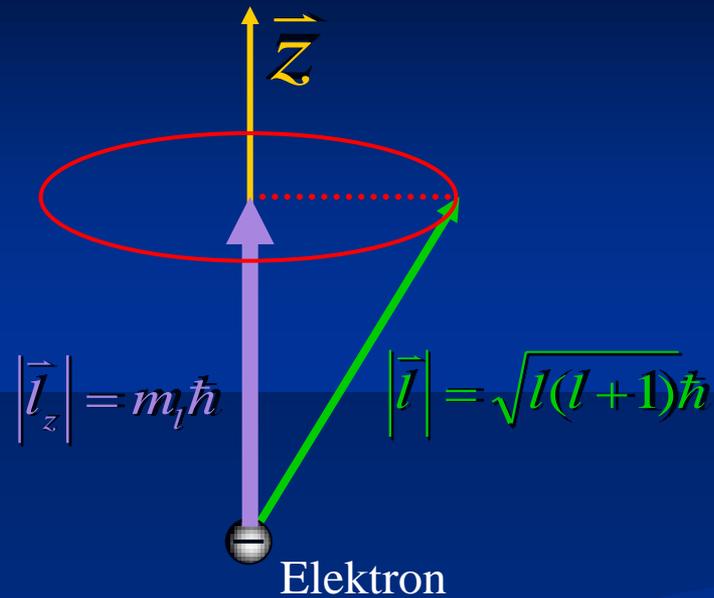
d.h.

Betrag $ \vec{l} = \sqrt{l(l+1)} \hbar$
--

zum Operator \hat{l}_z : $m_l \hbar$

d.h.

Betrag $ \vec{l}_z = m_l \hbar$

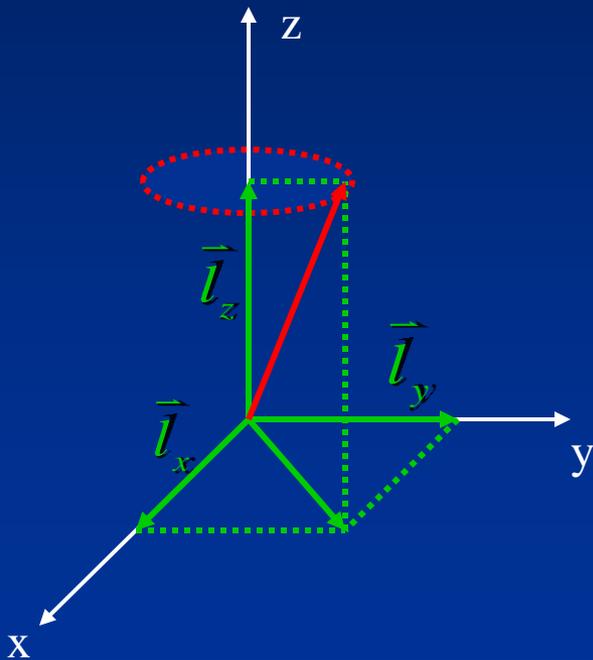


Merke:

Vom Vektor \vec{l} in der klassischen Mechanik (mit Betrag u. Richtung!) können in der Quantenmechanik nur noch Länge (Betrag) und die Projektion auf die Quantisierungsachse angegeben werden (nicht mehr die Richtung!)

2. Folgerung aus den Vertauschungsrelationen

Wenn $[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$, dann können zwar \vec{l}^2 und \vec{l}_z gleichzeitig scharf gemessen werden, aber nicht \vec{l}_x und \vec{l}_y , da ihre Operatoren \hat{l}_x und \hat{l}_y nicht mit \hat{l}_z kommutieren.



Der um die z-Achse präzedierende \vec{l} -Vektor hat zu jeder Zeit die scharfe Projektion $|\vec{l}_z| = m_l \hbar$,

aber ständig sich ändernde Komponenten \vec{l}_x und \vec{l}_y .

Im Mittel sind die Erwartungswerte

$$\langle l_x \rangle = \langle l_y \rangle = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \langle l_x \rangle &= \langle l, m_l | \hat{l}_x | l, m_l \rangle = 0 \\ \langle l_y \rangle &= \langle l, m_l | \hat{l}_y | l, m_l \rangle = 0 \end{aligned} \right\} \text{Für } m_l = m_l'$$

D.h.: Die Y_{l, m_l} sind gleichzeitig Eigenfunktionen zu \hat{l}^2 und \hat{l}_z , aber nicht zu \hat{l}_x und \hat{l}_y .

$$\hat{l}_x Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi) \neq m_l \hbar Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$$

$$\hat{l}_y Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi) \neq m_l \hbar Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$$

Erwartungswert in Dirac-Schreibweise:

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$$

Für hermitische Operatoren \hat{F} gilt:

$$\begin{aligned} \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n \, d\tau &= \int (\hat{F} \psi_m)^* \psi_n \, d\tau = \\ &= \int (\psi_n^* \hat{F} \psi_m)^* \, d\tau \\ &(\psi_n^{**} = \psi_n!) \end{aligned}$$

In Dirac-Schreibweise:

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \langle n | \hat{F} | m \rangle^*$$

$$\text{denn } \langle m | = | m \rangle^*$$

$$\text{und } | n \rangle = \langle n |^*$$

Für $m_l \neq m_l'$ können Werte für $\langle l_x \rangle$ und $\langle l_y \rangle$ mit Hilfe der Schiebeoperatoren berechnet werden:

$$\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y \quad \begin{array}{l} \text{„Leiteroperatoren“} \\ \text{„Raising/lowering Operators“} \end{array}$$

Durch Umformung:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \frac{1}{2}(\hat{l}_+ + \hat{l}_-) \\ \hat{l}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{l}_+ - \hat{l}_-) \end{aligned}$$

Wirkung der Schiebeoperatoren auf Y_{l,m_l} :

$$\hat{l}_{\pm} Y_{l,m_l} = \hbar \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)} Y_{l,m_l \pm 1}$$

Dirac-Schreibweise: $Y_{l,m_l} = |l, m_l\rangle$!

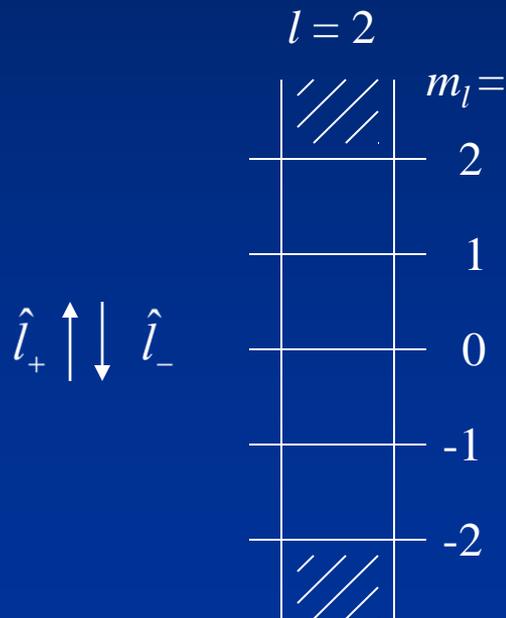
Beispiel:

$$\hat{l}_+ Y_{2,1} = \hat{l}_+ |2,1\rangle = \hbar\sqrt{2(2+1)-1(1+1)} = 2\hbar |2,2\rangle$$

$$\hat{l}_+ |2,2\rangle = \hbar\sqrt{6-6} |2,3\rangle = 0$$

$$\hat{l}_- |2,-1\rangle = \hbar\sqrt{6-2} |2,-2\rangle$$

$$\hat{l}_- |2,-2\rangle = \hbar\sqrt{6-6} |2,-3\rangle = 0$$



„Leiteroperatoren“

b) Eigendrehimpuls: Spin

Erweiterung der Gesamtwellenfunktion um die Spinfunktion

$$\psi_{ges.} = \underbrace{\psi(r, \vartheta, \varphi)}_{\text{Ortsfunktion}} \cdot \underbrace{\chi(\sigma)}_{\text{Spinfunktion}} = \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma)$$

Formal existieren 4 Spinfunktionen:

$$\begin{array}{llll} \chi(\sigma) = \alpha(\sigma) = 1 & \text{für} & \sigma = +\frac{1}{2} & (\alpha\text{-Spin}) \\ \alpha(\sigma) = 0 & \text{für} & \sigma = -\frac{1}{2} & \\ \beta(\sigma) = 1 & \text{für} & \sigma = -\frac{1}{2} & (\beta\text{-Spin}) \\ \beta(\sigma) = 0 & \text{für} & \sigma = +\frac{1}{2} & \end{array}$$

Analog zum Bahndrehimpuls \vec{l} gilt:

$$\vec{s} = \vec{s}_x + \vec{s}_y + \vec{s}_z \quad \text{etc.}$$

Analoge Vertauschungsrelationen führen zu den **Eigenwertgleichungen**:

$$\hat{s}^2 |\chi(\sigma)\rangle = s(s+1)\hbar^2 |\chi(\sigma)\rangle$$

Spin-QZ $s = \frac{1}{2}$

mit dem Eigenwert $s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$

zum Operator \hat{s}^2

Betrag: $|\vec{s}| = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$

$$\hat{s}_z |\chi(\sigma)\rangle = m_s \hbar |\chi(\sigma)\rangle$$

Magnetische Spin-QZ $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Mit dem Eigenwert $m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$

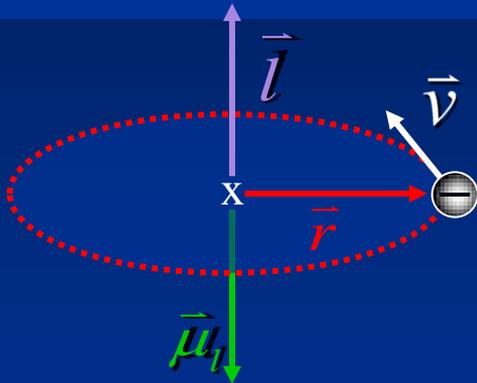
zum Operator \hat{s}_z .

Die Spin-Funktionen $\chi(\sigma)$ sind **Eigenfunktionen** zu \hat{s}^2 und \hat{s}_z , aber nicht zu \hat{s} , \hat{s}_x , \hat{s}_y .

1.1.3 Magnetisches Moment

Bewegte Ladung \longrightarrow Magnetfeld, magnetisches Dipolmoment (μ)

Bahndrehimpuls $\vec{l} \rightarrow \vec{\mu}_l \uparrow \downarrow \vec{l}$



magnetisches Bahnmoment

$$|\vec{\mu}_l| = -\frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{l(l+1)}$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc} = \text{Bohrsches Magneton} \\ &= 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg/G (SI)} \end{aligned}$$

Gyromagnetisches Verhältnis: $\frac{\text{Magnetisches Moment } |\vec{\mu}_l|}{\text{Bahndrehimpuls } |\vec{l}|} = \gamma$

$$\gamma = -\frac{e}{2m} \quad \text{für Bahndrehimpuls}$$

$$\gamma = -g \frac{e}{2m} \quad \text{für alle Drehimpulse}$$

z.B. Elektronenspin \vec{S} : $\gamma = -\frac{e}{m} \quad (g_s = 2)$

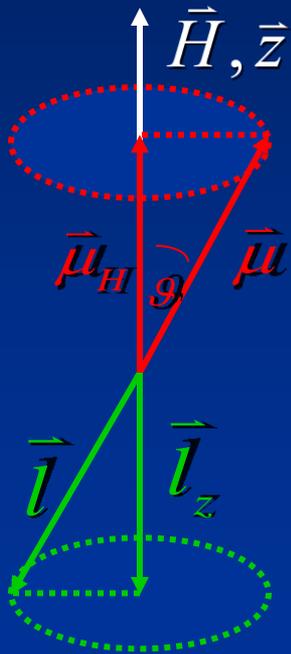
Damit ist:

$$|\mu_s| = -g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad \text{Magnetisches Spinmoment}$$

1.1.4 Zeeman-Effekt

ist die Aufspaltung eines entarteten Energieniveaus im Magnetfeld.

Wechselwirkungsenergie allgemein ist: $E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -|\mu| |\vec{H}| \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{H})$



$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu \cdot H \cdot \cos \vartheta$$

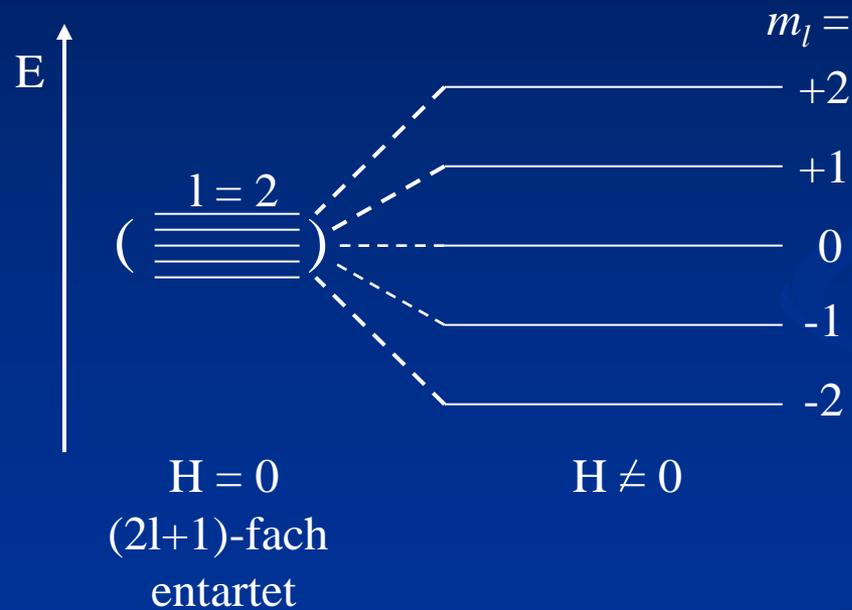
Mit magnet. Bahnmoment μ_l :

$$E = -\mu_l H \frac{|\vec{l}_z|}{|\vec{l}|} = \frac{\mu_B |\vec{l}| \cdot H}{\hbar} \frac{m_l \hbar}{|\vec{l}|}$$

$$E(m_l) = \mu_B H m_l$$

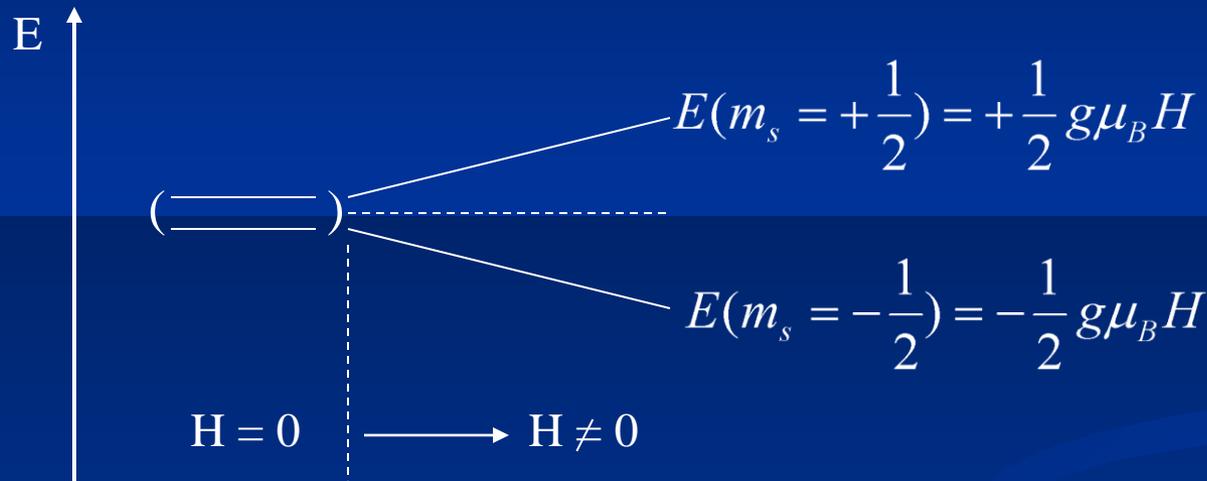
Im Magnetfeld erfolgt Aufspaltung eines $(2l+1)$ -fach entarteten Energieniveaus in $2l+1$ nicht mehr bahnentartete Niveaus.

Beispiel: d-Elektron ($l = 2$)



Zeeman-Effekt für Elektronenspin:

Aufspaltung des $(2s+1)$ -fach entarteten Energieniveaus im Magnetfeld:



$$E_{mag}(m_s) = g_s \mu_B H m_s \quad (+E_0) \quad g_s = 2,00232$$

„Anomalie des Elektronenspins“

- ➡ Grundlage für: Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie
Elektronenparamagnetische Resonanz-(EPR)-Spektroskopie

Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie

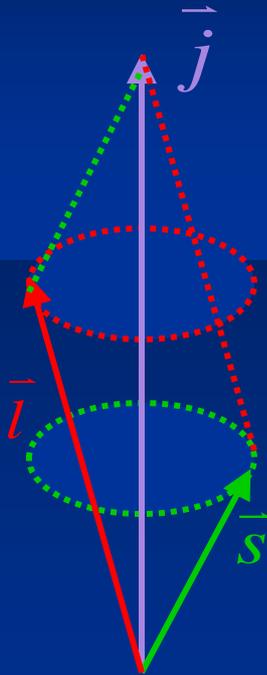
Elektronenparamagnetische Resonanz-(EPR)-Spektroskopie

$$\Delta E = g_s \mu_B H = h\nu$$

Prinzip: Konstantes Magnetfeld zur Erzeugung der Aufspaltung,
 ν konstant (z.B. 30 GHz),
mit H variabel Resonanz bei H_r aufsuchen. Mit obiger Beziehung lässt sich der
g-Faktor bestimmen:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H_r} \quad \Rightarrow \quad \text{Information: Valenzzustand, lokale Symmetrie, Anisotropie}$$

1.1.5 Spin-Bahn-Kopplung ($\vec{l} \cdot \vec{s}$)



Vektormodell:

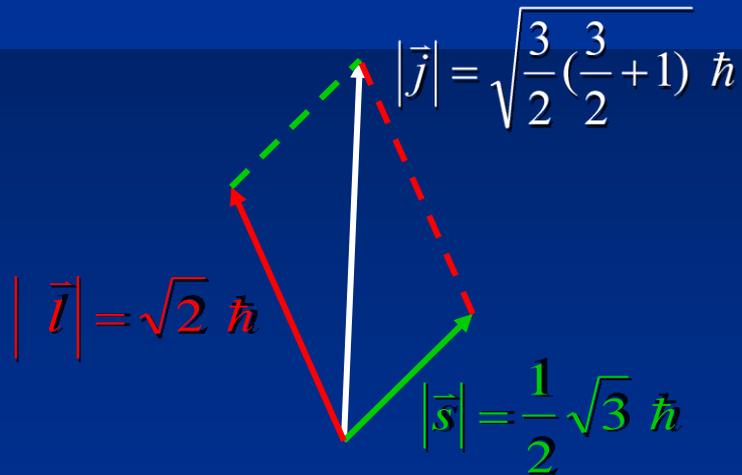
Die Vektoren \vec{l} und \vec{s} präzedieren um den resultierenden Vektor \vec{j} vom Betrag $|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ mit $j = l + s$, $|l - s|$
 = „Gesamtdrehimpuls-QZ“

\vec{l} und \vec{s} „koppeln“ zum Gesamtdrehimpuls \vec{j} . Ebenso koppeln die magnetischen Momente $\vec{\mu}_l$ und $\vec{\mu}_s$ zum Gesamtmoment $\vec{\mu}_j$ mit Betrag $|\vec{\mu}_j| = -g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}$,

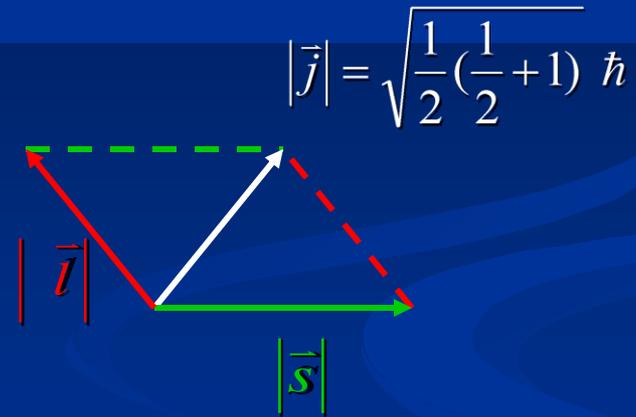
wobei $g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$

Beispiel: p-Elektron

$$l = 1, s = 1/2 \longrightarrow j = 3/2, 1/2$$



für $j = 3/2$



für $j = 1/2$

Für Einelektronensysteme allgemein:

l	j	L	Termsymbol $^{2S+1}L_J$
0	$1/2$	0	$^2S_{1/2}$
1	$1/2, 3/2$	1	$^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$
2	$3/2, 5/2$	2	$^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$
3	$5/2, 7/2$	3	$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$

L = 0 : S-Term

L = 1 : P-Term

L = 2 : D-Term

L = 3 : F-Term

L = 4 : G-Term

L = 5 : H-Term

..... usw



Feinstruktur in der Atomspektroskopie
(Atomabsorptions-, Röntgenfluoreszenzspektroskopie)

Quantenmechanische Behandlung: Hamiltonian für S.B-Kopplung

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SB} &= \zeta_{nl} \hat{l}\hat{s} \\ &= \zeta_{nl} (\hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z)\end{aligned}$$

Für ein Elektron im Zustand $|nlsj\rangle$

$$E(nlsj) = \langle nlsj | \zeta_{nl} \hat{l}\hat{s} | nlsj \rangle$$

Problem: Der Operator $\hat{l}\hat{s}$ kommutiert nicht mit dem Gesamt-Hamiltonian \hat{H} im Gegensatz zu \hat{l}^2, \hat{l}_z und \hat{s}^2, \hat{s}_z . Es gibt also keine Funktion, die gleichzeitig Eigenfunktion zu \hat{H} und $\hat{l}\hat{s}$ ist. Wohl aber kommutieren \hat{j}^2 und \hat{j}_z mit \hat{H} , und $|nlsj\rangle$ ist gleichzeitig Eigenfunktion zu $\hat{l}^2, \hat{l}_z, \hat{s}^2, \hat{s}_z, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ und \hat{H} .

Es muss ein Operator für S.B.-Kopplung gefunden werden, zu dem $|nlsj\rangle$ Eigenfunktion ist.

Durch Umformung: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

$$\begin{aligned}\vec{j}^2 &= (\vec{l} + \vec{s})^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l}\vec{s} \\ &= l^2 + s^2 + 2\vec{l}\vec{s}\end{aligned}$$

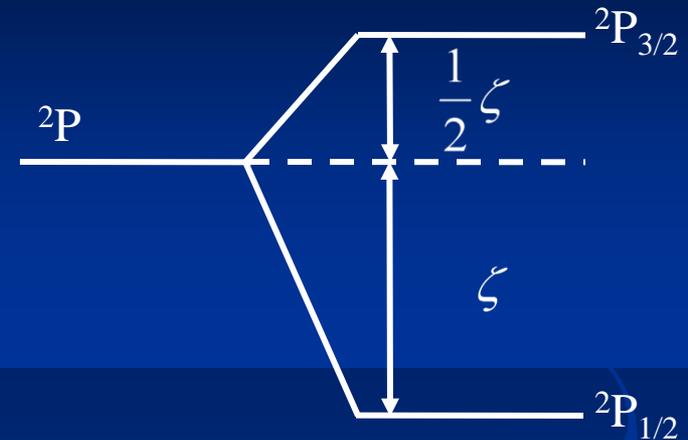
Daraus: $\hat{l}\hat{s} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)$

Damit lauten die Energieeigenwerte:
$$\begin{aligned}E(nlsj) &= \langle nlsj | \frac{1}{2} \zeta_{nl} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2) | nlsj \rangle \\ &= \frac{1}{2} \zeta_{nl} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\end{aligned}$$

Beispiel: 2p-Elektron: Zustände ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$

$$E({}^2P_{1/2}) = E(2, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = -\zeta_{2,1}\hbar^2$$

$$E({}^2P_{3/2}) = E(2, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}) = +\frac{1}{2}\zeta_{2,1}\hbar^2$$



Spin-Bahn-Kopplungskonstante:

$$\zeta_{n,l} = \frac{\left(\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)hc}$$

Also: $\zeta_{nl} \sim Z^4$

1.2 Mehrelektronensysteme

1.2.1 Schrödinger-Gleichung und Zustandsfunktionen

Bei Vernachlässigung jeglicher Elektronenkopplungen und Kernbewegung lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein freies Atom mit Ordnungszahl Z und N Elektronen (Masse m , Ladung e):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \sum_{j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

<i>kinetische</i>	<i>Anziehung</i>	<i>Abstoßung</i>
<i>Energie der</i>	<i>Kern-</i>	<i>Elektron-</i>
<i>Elektronen</i>	<i>Elektronen</i>	<i>Elektron</i>

Gesamtwellenfunktion

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$$

$$\text{mit } \vec{r}_i = (\vec{r}_i, \vartheta_i, \varphi_i)$$

Ψ_0 ist das Produkt von Eielektronenfunktionen, z.B.

$$\Psi_0 = \psi_{a_1}(1) \cdot \psi_{a_2}(2) \dots \psi_{a_N}(N)$$

$$\text{wobei } a_i \equiv n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$$

$$(i) \equiv (\vec{r}_i, \sigma_i)$$

Ψ_0 ist **Eigenfunktion** zum **Eigenwert**

$$E_0 = \varepsilon_{n_1, l_1} + \varepsilon_{n_2, l_2} + \dots + \varepsilon_{n_N, l_N}$$

Dem entspricht der Gesamt-Hamiltonian \hat{H}_0 als Summe von

Eielektronenoperatoren $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^o$ für ein **ungestörtes System**

Die Nichtunterscheidbarkeit von Elektronen verlangt, dass alle $N!$ möglichen Produktfunktionen, die durch Permutation (Paarvertauschungen) aus Ψ_0 hervorgehen, Eigenfunktionen zu \hat{H}_0 sind.

$$\text{z.B. } \Psi_0' = \underbrace{\psi_{a_1}(2) \psi_{a_2}(1)}_{\text{Paarvertauschung}} \dots \psi_{a_N}(N)$$

Ebenso ist jede beliebige Linearkombination der $N!$ Produktfunktionen Eigenfunktion zum Operator \hat{H}_0 mit Energie-Eigenwert E_0 .

Aber: physikalisch sinnvoll sind nur Linearkombinationen von der Form:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \Psi_0$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Normierungsfaktor
 \hat{P} : Permutationsoperator
 $(-1)^p$: Phasenfaktor(\rightarrow Vorzeichen)
 p : Permutationsindex

Beispiel: Zweielektronensystem

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{a_1}(1) \cdot \psi_{a_2}(2) - \psi_{a_1}(2) \cdot \psi_{a_2}(1))$$

Φ = Heisenberg-Slater-Funktion

= antimetrische Funktion

(wechseln das Vorzeichen bei Koordinatenvertauschung
zweier Elektronen)

HS-Funktion als Determinante:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(1) & \psi_{a_2}(1) & \dots & \psi_{a_N}(1) \\ \psi_{a_1}(2) & \psi_{a_2}(2) & \dots & \psi_{a_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{a_1}(N) & \psi_{a_2}(N) & \dots & \psi_{a_N}(N) \end{vmatrix}$$

abgekürzt: $\Phi = \Phi(a_1; a_2; \dots ; a_N)$

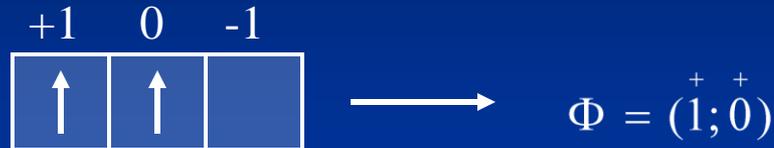
$$a_i = n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$$

Innerhalb einer Unterschale l genügt:

$$\Phi = \Phi(m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots ; m_{l_N}, m_{s_N})$$

Beispiel: p-Konfiguration (15 Funktionen)

„Mikrozustand“



ausgeschrieben:

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(1) & \psi_{a_2}(1) \\ \psi_{a_1}(2) & \psi_{a_2}(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{a_1}(1)\psi_{a_2}(2) - \psi_{a_1}(2)\psi_{a_2}(1))\end{aligned}$$

Falls beide Elektronen im selben Einelektronenzustand $a_1 = a_2$: $\Phi = 0$

„Pauli-Verbot“

1.2.2 Gesamtbahndrehimpuls

Atom mit N Elektronen:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_N$$

$$\vec{L}^2 = (\vec{L}_x + \vec{L}_y + \vec{L}_z)(\vec{L}_x + \vec{L}_y + \vec{L}_z) = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

Zugeordnete Operatoren:

$$\hat{L} = \hat{L}_x + \hat{L}_y + \hat{L}_z$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Es gelten analoge Vertauschungsrelationen wie im Einelektronensystem.

Gesamtspin

⇒ vektorielle Addition der Einzelspins

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_N$$

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

Betrag $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$

mit $S = \sum_i s_i = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$

bzw. wegen Pauli-Prinzip $\sum_i m_{s_i} = M_s \hat{=} S$

„Gesamtspin-QZ“

Komponente von \vec{S} auf \vec{H} -Achse:

$|\vec{S}_z| = M_s \hbar$ mit $M_s = \sum_i m_{s_i} = +S, S-1, \dots, -S$ „Magnetische Gesamtspin-QZ“

Merke:

$\Psi(L, M_L, S, M_S)$ sind Eigenfunktionen zu $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$

$\Phi(m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2}; \dots)$ sind Eigenfunktionen zu \hat{L}_z und \hat{S}_z , im allgemeinen aber nicht zu \hat{L}^2 und \hat{S}^2 .

$$\hat{L}^2 \Psi(L, M_L, S, M_S) = L(L+1)\hbar^2 \Psi(L, M_L, S, M_S); \quad L = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z \Psi(L, M_L, S, M_S) = M_L \hbar \Psi(L, M_L, S, M_S); \quad M_L = +L, \dots, -L$$

$$\hat{S}^2 \Psi(L, M_L, S, M_S) = S(S+1)\hbar^2 \Psi(L, M_L, S, M_S); \quad S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$$

$$\hat{S}_z \Psi(L, M_L, S, M_S) = M_S \hbar \Psi(L, M_L, S, M_S); \quad M_S = +S, \dots, -S$$

Tabelle B.3.
 Φ -Funktionen der d^2 -Konfiguration.

M_S M_L	1	0	-1
4		$\Phi(2^+; 2^-)$	
3	$\Phi(2^+; 1^+)$	$\Phi(2^+; 1^-), \Phi(2^-; 1^+)$	$\Phi(2^-; 1^-)$
2	$\Phi(2^+; 0^+)$	$\Phi(2^+; 0^-), \Phi(2^-; 0^+),$ $\Phi(1^+; 1^-)$	$\Phi(2^-; 0^-)$
1	$\Phi(2^+; -1^+),$ $\Phi(1^+; 0^+)$	$\Phi(2^+; -1^-), \Phi(2^-; -1^+)$ $\Phi(1^+; 0^-), \Phi(1^-; 0^+)$	$\Phi(2^-; -1^-),$ $\Phi(1^-; 0^-)$
0	$\Phi(2^+; -2^+),$ $\Phi(1^+; -1^+)$	$\Phi(2^+; -2^-), \Phi(2^-; -2^+),$ $\Phi(1^+; -1^-), \Phi(1^-; -1^+),$ $\Phi(0^+; 0^-)$	$\Phi(2^-; -2^-),$ $\Phi(1^-; -1^-)$
-1	$\Phi(1^+; -2^+),$ $\Phi(0^+; -1^+)$	$\Phi(1^+; -2^-), \Phi(1^-; -2^+),$ $\Phi(0^+; -1^-), \Phi(0^-; -1^+)$	$\Phi(1^-; -2^-),$ $\Phi(0^-; -1^-)$
-2	$\Phi(0^+; -2^+)$	$\Phi(0^+; -2^-), \Phi(0^-; -2^+),$ $\Phi(-1^+; -1^-)$	$\Phi(0^-; -2^-)$
-3	$\Phi(-1^+; -2^+)$	$\Phi(-1^+; -2^-),$ $\Phi(-1^-; -2^+)$	$\Phi(-1^-; -2^-)$
-4		$\Phi(-2^+; -2^-)$	

1.2.3 Drehimpulskopplungen in Mehrelektronensystemen

Zwei Arten:

- a) Russell-Saunders-Kopplung (bei leichten Elementen)
- b) $\overline{j j}$ -Kopplung (bei schweren Elementen)

a) Russell-Saunders-Kopplung

Die RS-Kopplung ist die Form der Elektronen-Kopplung, die bei leichten Atomen mit kleinen Ladungszahlen Z (z.B. bei Kohlenstoff) vorherrscht. Mit steigender Ladungszahl Z geht sie in $\overline{j j}$ -Kopplung über (z.B. bei Blei). Dazwischen liegen häufig Mischformen vor.

Bei der Russell-Saunders-Kopplung ist die elektrostatische Wechselwirkung aller Elektronen groß im Vergleich zur Spin-Bahn-Wechselwirkung einzelner Elektronen. Die Spin-Bahn-Kopplung jedes Elektrons wird aufgebrochen. Stattdessen koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse

a) Russell-Saunders-Kopplung

Schema:
$$\left. \begin{array}{l} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_k \rightarrow \vec{L} \\ \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k \rightarrow \vec{S} \end{array} \right\} \vec{L} + \vec{S} \rightarrow \vec{J}$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \cdot \hbar$$

$$L = 0, 1, 2, \dots$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar$$

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

Gesamtdrehimpuls

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$$

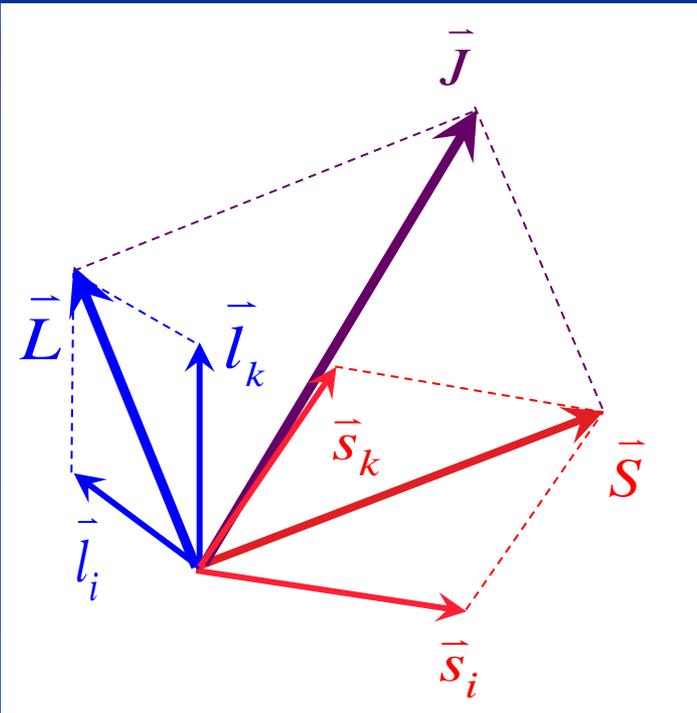
$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

J : Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

Relative Kopplungsstärken:

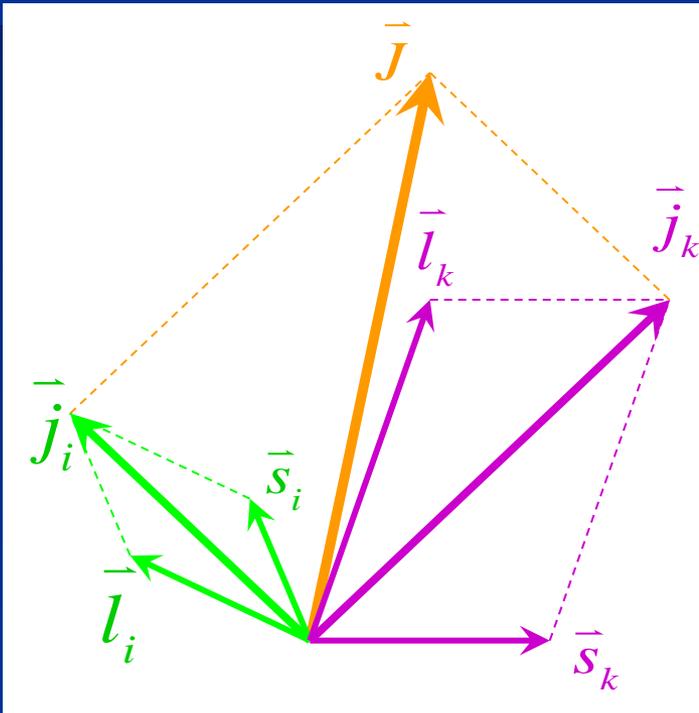
$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_k \approx \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k \geq \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

- Bei leichten Elementen der Fall,
~Ende 3d-Reihe



b) $\vec{j} \vec{j}$ -Kopplung

Schema: $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \rightarrow \vec{j}_i$
 $\vec{l}_k \cdot \vec{s}_k \rightarrow \vec{j}_k$



Gesamtdrehimpuls der Einzelelektronen:

$$|\vec{j}_i| = \sqrt{j_i(j_i + 1)} \cdot \hbar$$

$$j_i = l_i + s_i, l_i + s_i - 1, \dots, |l_i - s_i|$$

$$|\vec{j}_k| = \sqrt{j_k(j_k + 1)} \cdot \hbar$$

$$j_k = l_k + s_k, l_k + s_k - 1, \dots, |l_k - s_k|$$

Gesamtdrehimpuls \vec{J}

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J + 1)} \cdot \hbar$$

$$J = j_i + j_k, j_i + j_k - 1, \dots, |j_i - j_k|$$

Termsymbole ^{2S+1}L

L	Term	Bahnentartung $2L+1$	S	Spinentartung $2S+1$	Bezeichnung
0	S	1	0	1	Spin-Singulett
1	P	3	$\frac{1}{2}$	2	Spin-Dublett
2	D	5	1	3	Spin-Triplett
3	F	7	$\frac{3}{2}$	4	Spin-Quartett
4	G	9	2	5	Spin-Quintett
5	H	11	$\frac{5}{2}$	6	Spin-Sextett
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

1.2.4 Russell-Saunders-Term ^{2S+1}L von Grundzuständen

Hundsche Regeln:

- I. Unter mehreren $^{2S+1}L_J$ -Termen eines Atoms (Ions) ist der mit maximalem Spin (S) am stabilsten.

- II. Unter mehreren $^{2S+1}L_J$ -Termen mit gleichem Spin ist der mit maximalem Bahndrehimpuls am stabilsten.

- III. Im J -Multipllett ist
 - a) der Term mit minimalem J am stabilsten, wenn die Unterschale weniger als halb besetzt ist.

 - b) der Term mit maximalem J am stabilsten, wenn die Unterschale mehr als halb besetzt ist.

Bedingungen für den Grundzustand:

$$\sum_i m_{s_i} = M_S \equiv S \text{ maximal}$$
$$\sum_i m_{l_i} = M_L \equiv L \text{ maximal}$$



$$2S+1 L$$

Beispiele:

C-Atom mit:



Abgeschlossene Schale

$$M_L \hat{=} L = 0$$

$$M_S \hat{=} S = 0$$

Bestimmt ^{2S+1}L -Terme von Grundzustand und angeregten Zuständen



$$\begin{array}{l} \sum_i m_{l_i} = M_L \hat{=} L = 1 \\ \sum_i m_{s_i} = M_S \hat{=} S = 1 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ J = L - S = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} {}^3P_0 \\ \text{Grundterm für C-Atom} \end{array}$$

**Allgemein ist die Anzahl der Mikrozustände (Gesamtentartung)
für eine Unterschale l besetzt mit N Elektronen**

$$\frac{(4l + 2)!}{N!(4l + 2 - N)!}$$

O – Atom mit $1s^2 2s^2 2p^4$

$$\text{Gesamtentartung: } \frac{6!}{4!2!} = \binom{6}{2} = 15$$

$$m_l = +1 \quad 0 \quad -1$$


$$\left. \begin{aligned} L \hat{=} M_L &= \sum_i m_{l_i} = 1 \\ S \hat{=} M_S &= \sum_i m_{s_i} = 1 \end{aligned} \right\} {}^3P$$

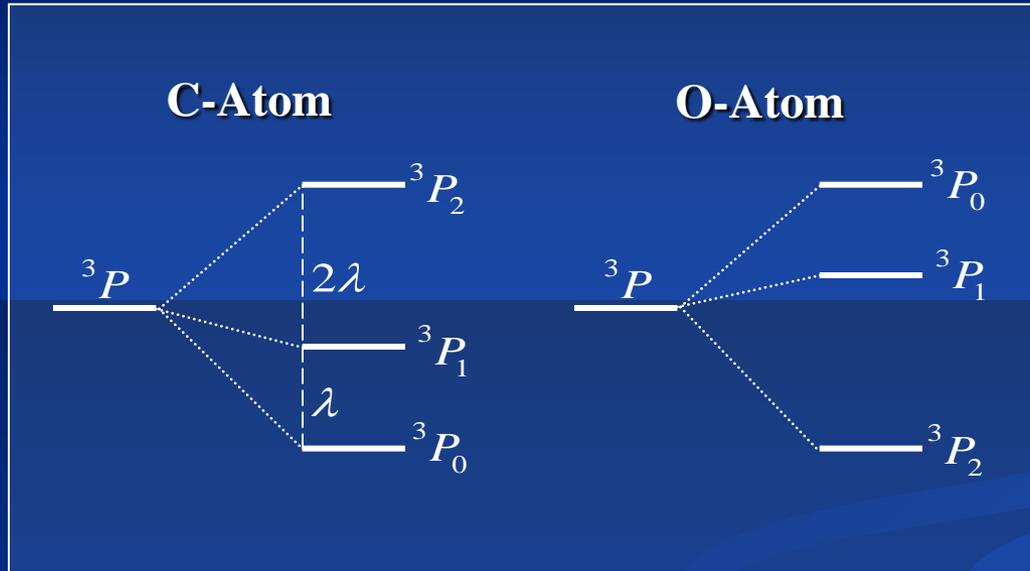
$$J = L + S = 2 \longrightarrow {}^3P_2$$

Vergleich C-Atom mit O-Atom:
Beide haben 3P - Grundterm wegen:

„Elektron-Elektronenloch-Äquivalenz“

Aber:

Gemäß der III.Hund'schen Regel



Landésche Intervall-Regel

Im J -Multipllett ist der Energieabstand zum nächst höheren J -Niveau proportional zu dessen J -Quantenzahl.

Fe-Atom mit $[Ar]4s^2 3d^6$

Gesamtentartung:

$$\frac{10!}{6!4!} = \binom{10}{4} = \frac{7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = 210$$

$$m_l = \begin{array}{ccccc} +2 & +1 & 0 & -1 & +2 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} L \hat{=} M_L = \sum_i m_{l_i} = 2 \\ S \hat{=} M_S = \sum_i m_{s_i} = 2 \\ J = L + S = 4 \end{array} \right\} {}^5D_4$$

Russell-Saunders-Term des Grundzustands für die Valenzelektronenkonfigurationen d^0 bis d^{10} (Übergangsmetalle)

Konfiguration	e-Anordnung, mikrozustand	$M_{L(\text{Max})}$	$M_{S(\text{max})}$	Grundzustand
d^0	— — — — —	0	0	1S_0
d^1	↑ — — — —	2	$\frac{1}{2}$	$^2D_{3/2}$
d^2	↑ ↑ — — —	3	1	3F_2
d^3	↑ ↑ ↑ — —	3	$\frac{3}{2}$	$^4F_{3/2}$
d^4	↑ ↑ ↑ ↑ —	2	2	5D_0
d^5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	0	$\frac{5}{2}$	$^6S_{5/2}$
d^6	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	2	2	5D_4
d^7	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3	$\frac{3}{2}$	$^4F_{9/2}$
d^8	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	3	1	3F_4
d^9	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	2	$\frac{1}{2}$	$^2D_{5/2}$
d^{10}	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	1S_0

1.2.5 Russell-Saunders-Terme ^{2S+1}L von angeregten Zuständen

Aufsuchen aller Russell-Saunders-Terme (Grundzustand und angeregte Zustände) eines Atoms (Ions) mit

$M_L M_S$ -Tafel: „Liste der Mikrozustände“

Beispiel C-Atom: Valenzelektronenkonfiguration p^2

$$\text{Gemäß } \frac{(4l + 2)!}{N!(4l + 2 - N)!} = \frac{6!}{2!4!} = 15 \text{ Mikrozustände}$$

+1	0	-1
$\uparrow\downarrow$	—	—
\uparrow	—	\uparrow
\uparrow	—	\downarrow
$\uparrow\downarrow$	—	—
\vdots	\vdots	\vdots

Mögliche M_L -Werte: +2,+1,0,-1,-2

Mögliche M_S -Werte: +1,0,-1



$M_L M_S$ -Tafel

$M_L M_S$ -Tafel

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
+2	$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ 1, 1 \end{pmatrix}$
+1	$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ 1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ 1, 0 \end{pmatrix}$
0	$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ 1, -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} + & - \\ 0, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ 1, -1 \end{pmatrix}$
-1	$\begin{pmatrix} + & + \\ -1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ -1, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} - & + \\ -1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ -1, 0 \end{pmatrix}$
-2	$\begin{pmatrix} + & + \\ -1, -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ -1, -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ -1, -1 \end{pmatrix}$

Pauli-Verbot!

$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, 0 \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} + & + \\ 1, 0 \end{pmatrix}$ ist eine Heisenberg-Slater-Determinante

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ m_{l_1}, m_{s_1}; m_{l_2}, m_{s_2} \}$$

$$\text{mit } m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0 \rightarrow M_L \hat{=} L = 1$$

$$m_{s_1} = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \frac{1}{2} \rightarrow M_S \hat{=} S = 1$$

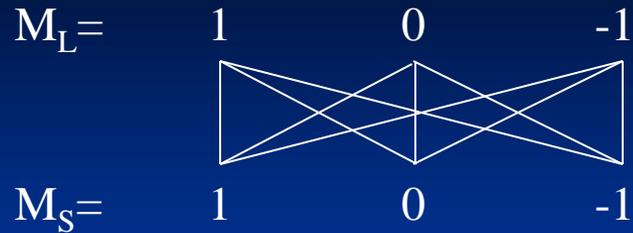
und gehört zum ^3P -Zustand

Der ^3P -Zustand ist 9-fach entartet:

$$(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 3 \cdot 3 = 9$$

Es muss also 9 Mikrozustände zu ^3P geben.

Zu 3P gehören die $M_L M_S$ -Kombinationen:



Nach Herausstreichen dieser 9 Mikrozustände verbleiben in der $M_L M_S$ -Tafel:

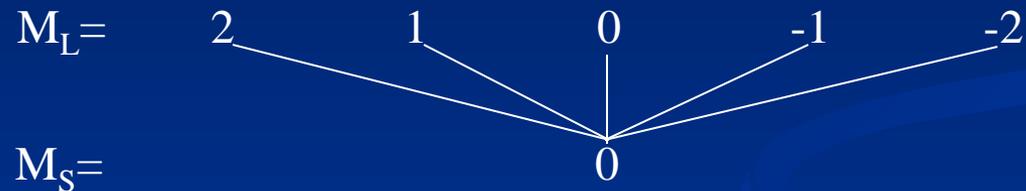
$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
+2		$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, 1 \end{pmatrix}$	
+1	$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, 0 \end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix} - & + \\ 1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ 1, 0 \end{pmatrix}$
0	$\begin{pmatrix} + & + \\ 1, -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ 1, -1 \end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix} - & + \\ 1, -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} + & - \\ 0, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ 1, -1 \end{pmatrix}$
-1	$\begin{pmatrix} + & + \\ -1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + & - \\ -1, 0 \end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix} - & + \\ -1, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - & - \\ -1, 0 \end{pmatrix}$
-2		$\begin{pmatrix} + & - \\ -1, -1 \end{pmatrix}$	

Der höchststehende Mikrozustand ist $\begin{pmatrix} + & - \\ 1, & 1 \end{pmatrix}$

mit $\left. \begin{array}{l} M_L = 2 \\ M_S = 0 \end{array} \right\} \rightarrow {}^1\mathbf{D}$

Der ${}^1\mathbf{D}$ -Term ist $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 5$ fach entartet.

Die zugehörigen Mikrozustände haben die Kombinationen



Nach Herausstreichen dieser 5 Mikrozustände bleibt übrig:

$\begin{pmatrix} + & - \\ 0, & 0 \end{pmatrix}$ mit $\left. \begin{array}{l} M_L \hat{=} L = 0 \\ M_S \hat{=} S = 0 \end{array} \right\} \rightarrow {}^1\mathbf{S}$

Ergebnis für C-Atom

Die p^2 -Elektronenkonfiguration ist 15-fach entartet und spaltet durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auf in die Terme:



Der Grundzustand ist: 3P bzw. 3P_0

Beispiel:

Tabelle B.3.
 Φ -Funktionen der d^2 -Konfiguration.

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
4		$\Phi(2^+; 2^-)$	
3	$\Phi(2^+; 1^+)$	$\Phi(2^+; 1^-), \Phi(2^-; 1^+)$	$\Phi(2^-; 1^-)$
2	$\Phi(2^+; 0^+)$	$\Phi(2^+; 0^-), \Phi(2^-; 0^+),$ $\Phi(1^+; 1^-)$	$\Phi(2^-; 0^-)$
1	$\Phi(2^+; -1^+),$ $\Phi(1^+; 0^+)$	$\Phi(2^+; -1^-), \Phi(2^-; -1^+)$ $\Phi(1^+; 0^-), \Phi(1^-; 0^+)$	$\Phi(2^-; -1^-),$ $\Phi(1^-; 0^-)$
0	$\Phi(2^+; -2^+),$ $\Phi(1^+; -1^+)$	$\Phi(2^+; -2^-), \Phi(2^-; -2^+),$ $\Phi(1^+; -1^-), \Phi(1^-; -1^+),$ $\Phi(0^+; 0^-)$	$\Phi(2^-; -2^-),$ $\Phi(1^-; -1^-)$
-1	$\Phi(1^+; -2^+),$ $\Phi(0^+; -1^+)$	$\Phi(1^+; -2^-), \Phi(1^-; -2^+),$ $\Phi(0^+; -1^-), \Phi(0^-; -1^+)$	$\Phi(1^-; -2^-),$ $\Phi(0^-; -1^-)$
-2	$\Phi(0^+; -2^+)$	$\Phi(0^+; -2^-), \Phi(0^-; -2^+),$ $\Phi(-1^+; -1^-)$	$\Phi(0^-; -2^-)$
-3	$\Phi(-1^+; -2^+)$	$\Phi(-1^+; -2^-),$ $\Phi(-1^-; -2^+)$	$\Phi(-1^-; -2^-)$
-4		$\Phi(-2^+; -2^-)$	

Ergebnis:

Die d^2 -Konfiguration ist 45-fach entartet, besitzt also 45 Mikrozustände und entsprechende Heisenberg-Slater-Funktionen und spaltet durch interelektronische Wechselwirkungen auf in die Terme:

$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

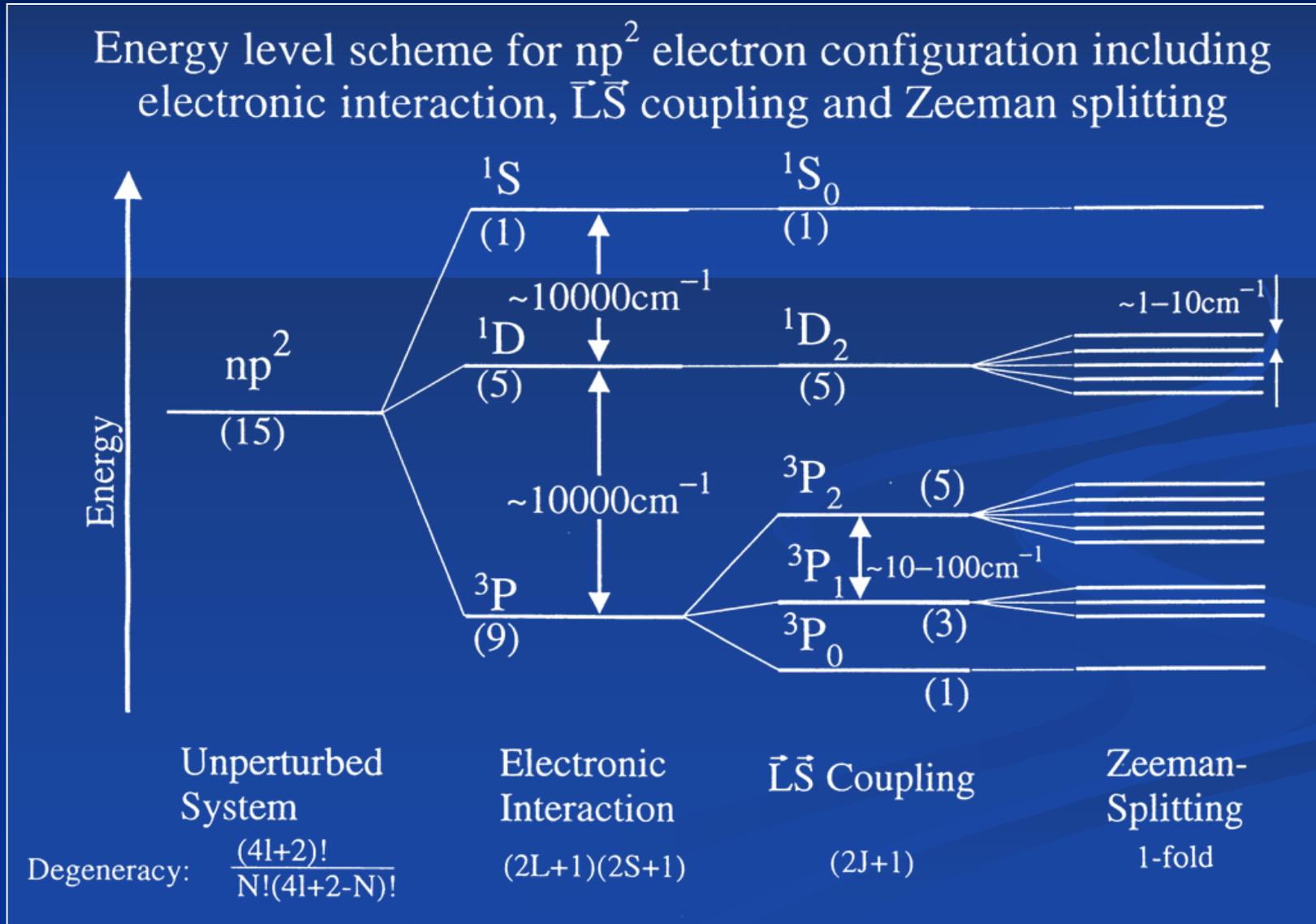
Grundzustand ist gemäß der Hundschen Regeln: **3F**

Tabelle B.5
Die zu den Konfigurationen d^N
gehörenden Terme*

Konfiguration	Terme
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F \ ^3P$ $^1G \ ^1D \ ^1S$
d^3, d^7	$^4F \ ^4P$ $^2H \ ^2G \ ^2F \ a \ ^2D \ b \ ^2D \ ^2P$
d^4, d^6	5D $^3H \ ^3G \ a \ ^3F \ b \ ^3F \ ^3D \ a \ ^3P \ b \ ^3P$ $^1I \ a \ ^1G \ b \ ^1G \ ^1F \ a \ ^1D \ b \ ^1D \ a \ ^1S \ b \ ^1S$
d^5	6S $^4G \ ^4F \ ^4D \ ^4P$ $^2I \ ^2H \ a \ ^2G \ b \ ^2G \ a \ ^2F \ b \ ^2F \ a \ ^2D \ b \ ^2D \ c \ ^2D \ ^2P \ ^2S$

1.2.6. Energieniveauschemata freier Atome (Ionen)

Beispiel C-Atom: p^2



2. Komplexe - Konzepte der Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie (LFT) ist eine Elektronentheorie speziell für Übergangsmetallkomplexe (ÜM-Komplexe). Sie wurde von *Hartmann* und *Ilse* (Frankfurt, 1946) auf der Grundlage der Kristallfeldrechnungen von *Bethe* und *van Vleck* (~1930) entwickelt.

Vorstellung:

Elektrostatische Wechselwirkung zwischen Zentralion (ZI) und Liganden (L) mit besonderer Berücksichtigung des ZI-Elektronensystems unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der als Punktladungen bzw. Punktdipole gedachten Liganden (1.Näherung).

Erweiterung:

Zusätzliche Berücksichtigung der Elektronenstruktur der Liganden (Theorie der Molekülzustände).

Als Ligandenfeld bezeichnet man das von den nächsten Nachbarn am Ort des ÜM-Ions erzeugte elektrische Feld.

2.1 Schrödinger-Gleichung

Koordinierung von Liganden ans Übergangsmetall-Ion bewirkt:

- Ligandenfeld = elektrisches Feld am Ort des Zentralions
- Störung der d-Valenzelektronen
- Aufspaltung bzw. Verschiebung von Energieniveaus des freien Ions

„Innerkomplexer Stark-Effekt“

Hamilton-Operator für N Elektronen im Ligandenfeld:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z^*}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \hat{H}_{SB}^{(i)}$$

kinetische Energie

1

El.-El.-Wechsel-
wirkung

3

Kernanziehung

2

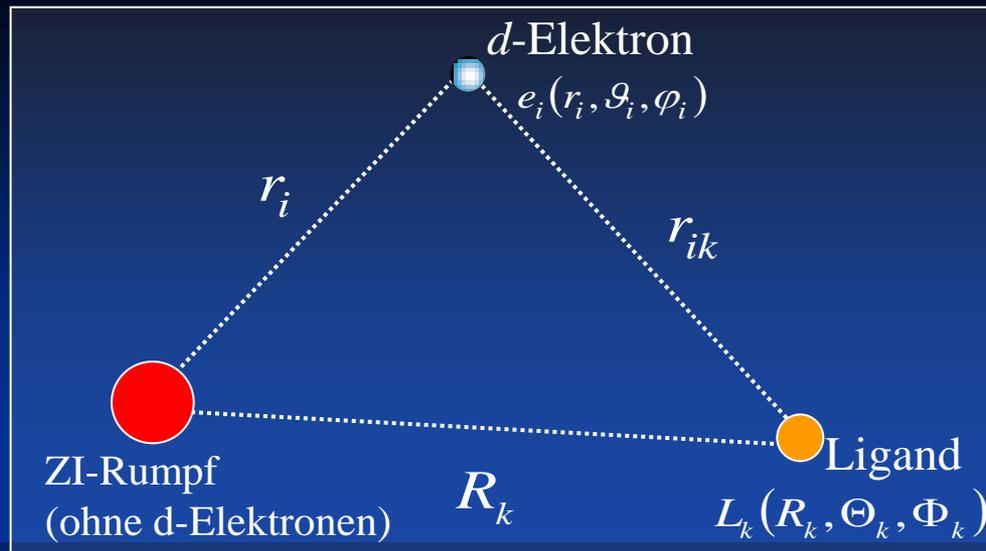
Spin-Bahn-Kopplung

$$\zeta(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

5

Ligandenfeld-
Potential:
WW zwischen
Elektron i und
sämtlichen Liganden

4



Die d-Elektronen (i) eines ÜM-Ions mit der Elektronenkonfiguration d^N (N =Gesamtanzahl) und den Koordinaten $i = r_i, \vartheta_i, \varphi_i$ „spüren“ im Abstand R_k von den n Liganden L_k mit Koordinaten R_k, Θ_k, Φ_k das Potential:

$$\sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n V_{L_k}^{(i)} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n \frac{z_{L_k}}{r_{ik}}$$

N : Zahl der Elektronen

n : Zahl der Liganden mit Ladungszahl z_{L_k}

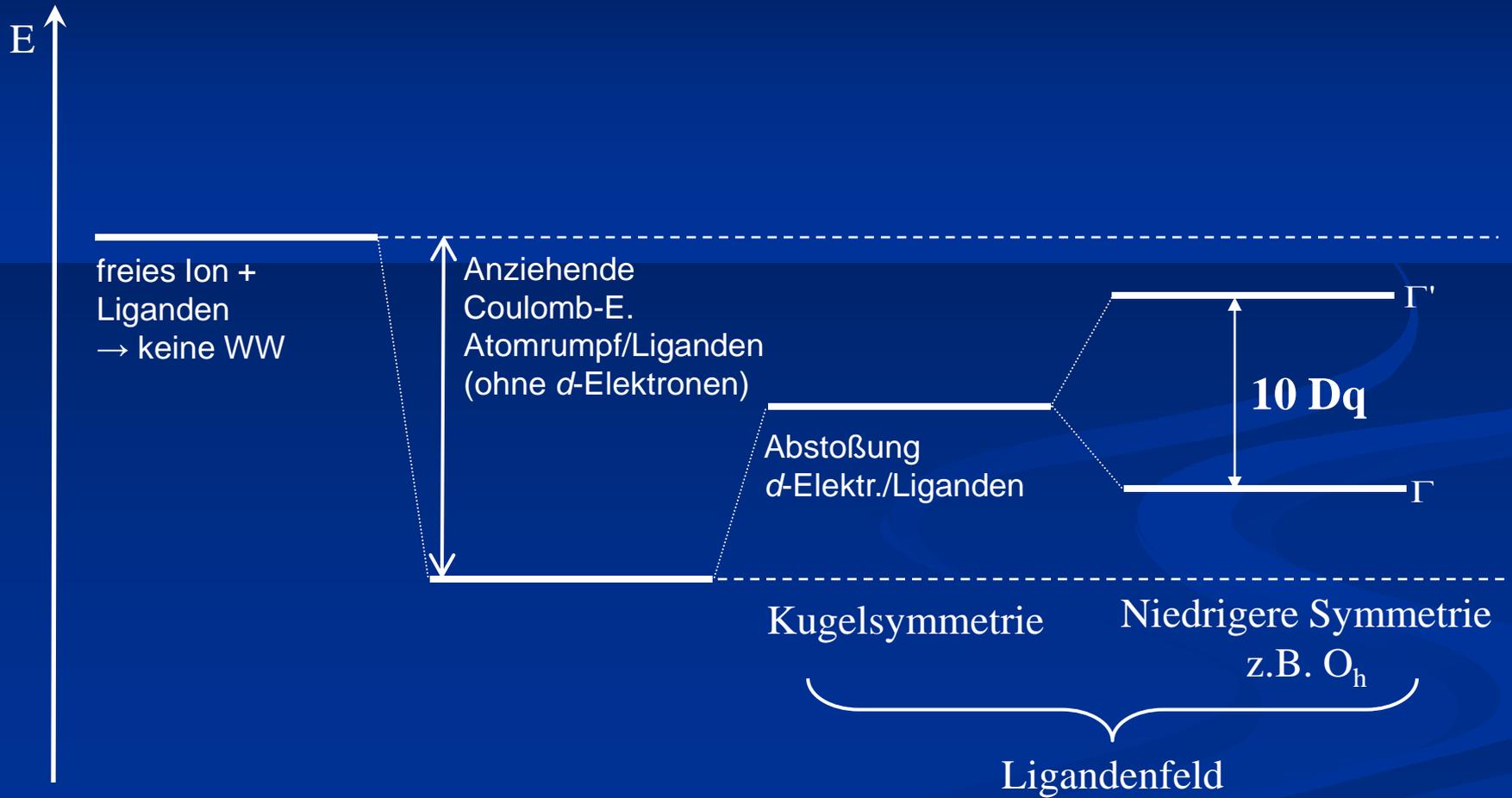
Folge: Aufhebung der 5-fachen Bahntartung der d-Zustände

➔ **Aufspaltung in Terme von niedrigerem Entartungsgrad**

Die Ligandenfeldtheorie erklärt bei Übergangsmetallkomplexen:

- Lichtabsorptionseigenschaften
- Feinheiten im magnetischen Verhalten
(Bahnmomentbeitrag, Spin-Bahn-Kopplung,
Temperaturabhängiger Paramagnetismus, TIP)
- Rückbindungseffekte
- Thermodynamische Stabilität (LFSE)
- Reaktionskinetisches Verhalten

Energieeffekte bei der Bildung eines ÜM-Komplexions



Anziehende Wechselwirkungen zwischen Atomrumpf u. Liganden

- ⇒ Entscheidender Beitrag zur Stabilität des Komplexions.
Infolge abstoßender Wechselwirkungen zwischen d-Elektronen und Liganden wird das System energetisch angehoben.

Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Liganden und d-Elektronen

- ⇒ Aufspaltung der entarteten d-Orbitalniveaus (Einelektronenzustände im Einelektronenschema) bzw. der Russell-Saunders-Terme in Folgeterm = Spaltermine (im Mehrelektronenschema)

Die Rasse (Symmetrie) der aufgespalteten Einelektronenzustände (z.B. a_{1g} , e_g , t_{2u} etc.) bzw. Folgeterme (A_{1g} , E_g , T_{2u} etc.) erhält man mit Hilfe der **Gruppentheorie**.

Die relativen Energielagen der aufgespaltenen Einelektronenzustände bzw. Folgeterme werden mit Hilfe **quantenmechanischer Methoden** (Störungstheorie) berechnet.

Störungsrechnung entarteter Systeme

Zu berechnen ist die Determinante vom Typ

$$\left\| \langle \Phi_r | \hat{H}_1 | \Phi_s \rangle - \Delta E \cdot \delta_{rs} \right\| = 0$$

$r, s = 1, 2, \dots, \eta$ Entartungsgrad

$\Delta E_k (k = 1, 2, \dots, \eta) =$ Wurzeln
= Störenergien

$\delta_{rs} =$ Kronecker - Symbol

= 1 für $r = s$

= 0 für $r \neq s$

Ausgang: $\hat{H}_0 \Phi = E_0 \Phi$ „ungestörtes System“

Störoperator gesamt: $\hat{H}_1 = \textcircled{3} + \textcircled{4} + \textcircled{5}$

Je nach der Stärke der Teilstörung unterscheidet man:

a) Fall des schwachen Ligandenfelds

$$\text{EW } \textcircled{3} > \text{LF } \textcircled{4} > \text{SB } \textcircled{5}$$

vorwiegend bei Komplexen der $3d$ -Reihe

b) Fall des starken Ligandenfelds

$$\text{LF } \textcircled{4} > \text{EW } \textcircled{3} > \text{SB } \textcircled{5}$$

vorwiegend bei $4d$ -, $5d$ -Komplexen

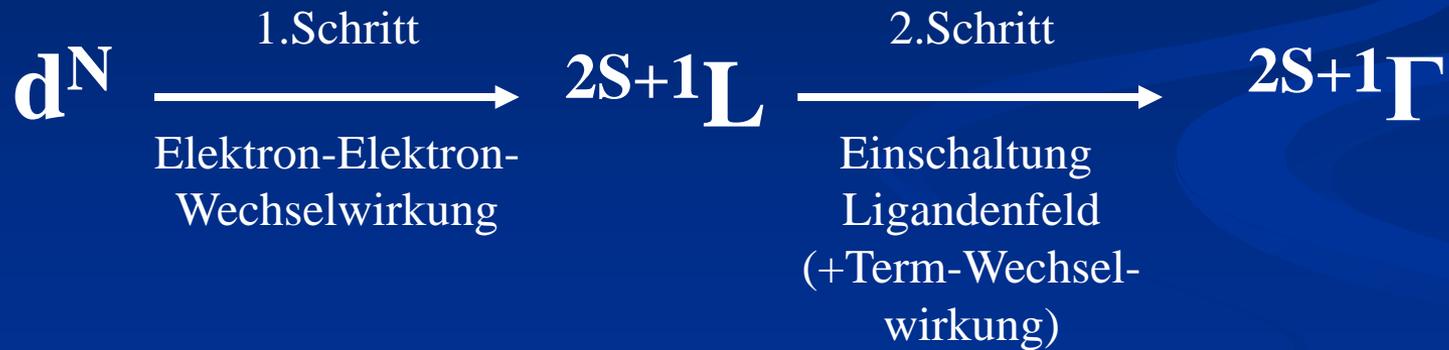
c) Fall starker Spin-Bahn-Kopplung

$$\text{SB } \textcircled{5} > \text{LF } \textcircled{4}, \text{EW } \textcircled{3}$$

vorwiegend bei $4f$ -, $5f$ -Verbindungen

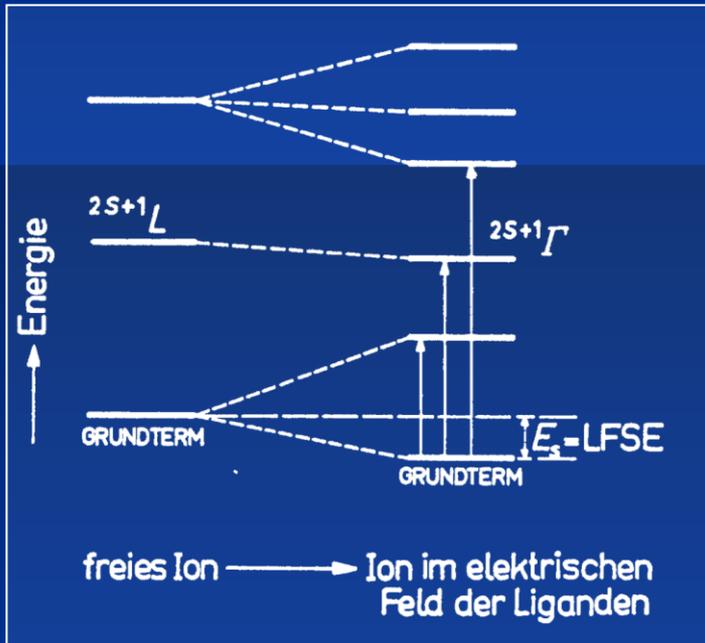
2.2 Komplexe im schwachen Ligandenfeld

Störungsschema:



Wirkung des Ligandenfelds auf ^{2S+1}L -Terme:

1. Spinmultiplizität $2S+1$ bleibt erhalten



2. Anzahl der Folgeterme (Spaltterme) Γ abhängig von
 - Bahndrehimpuls L
 - SymmetrieBeides wird mit Hilfe der Gruppentheorie ermittelt.
3. Aufspaltungsenergie mit Hilfe von quantenmechanischer Störungsrechnung.

Abhängig von: a) Abstand Zentralion-Ligand
b) Ladung am Zentralion
c) Ladung/Dipolmoment des Liganden

2.2.1 Termaufspaltung im kubischen Ligandenfeld

kubisch: Oktaeder, Würfel (O_h), Tetraeder (T_d)

Vorgehen:

- Transformationseigenschaften für Basen $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ feststellen
- Charaktere der Transformations-Matrizen bestimmen
- Reduzible Darstellung aufstellen
- Mit Reduktionsformel Zerfall in irreduzible Darstellungen ermitteln.

Tabelle A.1. Aufspaltung im kubischen Feld (Symmetrie O_h bzw. T_d)

Zustand des freien Ions	Bahn- ent- artungs- grad	Spaltterme im kubischen Ligandenfeld			Bahn- entartungs- grad
		Anzahl	Bezeichnung		
			MULLIKEN [30]	BETHE [25]	
$S(L=0)$	1	1	A_1	Γ_1	1
$P(L=1)$	3	1	T_1	Γ_4	3
$D(L=2)$	5	2	E, T_2	Γ_3, Γ_5	2, 3
$F(L=3)$	7	3	A_2, T_1, T_2	$\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$	1, 3, 3
$G(L=4)$	9	4	A_1, E, T_1, T_2	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$	1, 2, 3, 3

Termbezeichnungen für kubische Symmetrie:

A_1	A_2	E	T_1	T_2	MULLIKEN [30]
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	BETHE [25]
1	1	2	3	3	Bahnentartung = Dimension der entsprechenden irreduziblen Darstellung

(Für Eielektronenzustände werden kleine Buchstaben verwendet, z.B. γ_3 oder e , γ_5 oder t_2).

d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺			
		V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
² D	³ F	⁴ F	⁵ D	⁶ S	⁵ D	⁴ F	³ F	² D

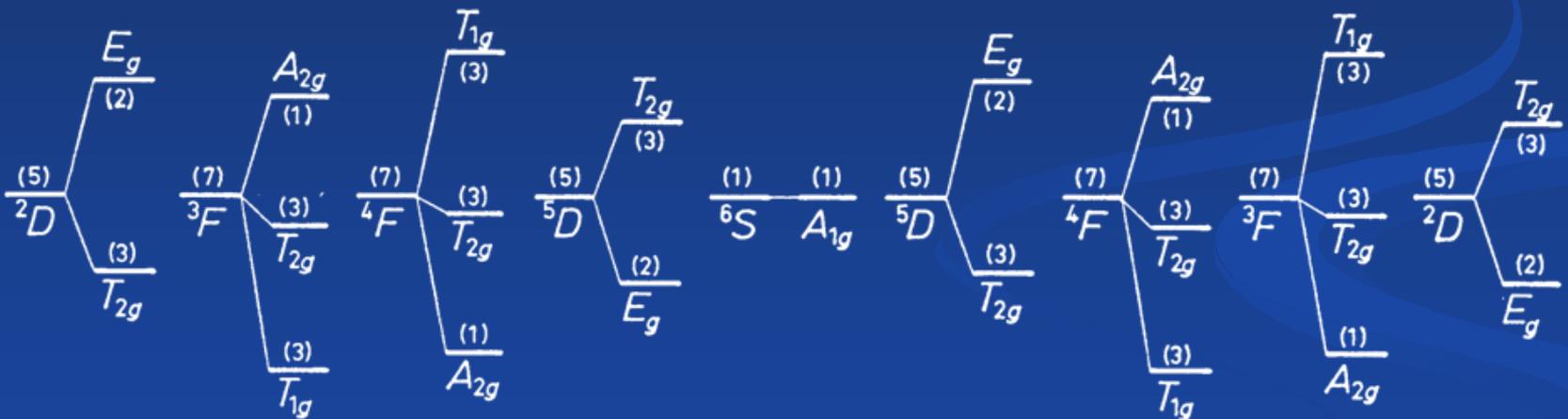
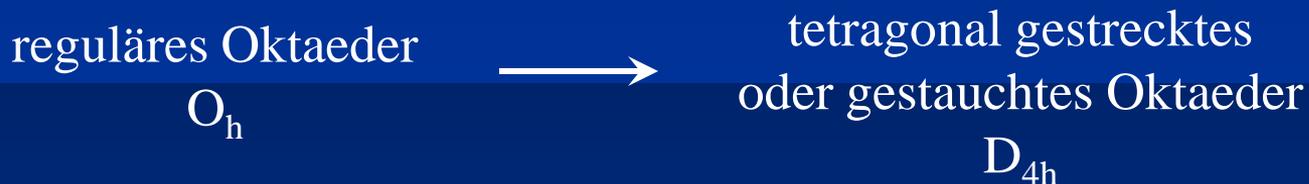


Abb. A.18. Termaufspaltung der Grundzustände der Ionen Ti³⁺ bis Cu²⁺ im oktaedrischen Ligandenfeld (schematisch).

2.2.2 Termaufspaltung im nichtkubischen Ligandenfeld

Symmetrierniedrigung, z.B.



Die Darstellung für O_h -Symmetrie wird bei Symmetrierniedrigung reduzibel. Durch Anwendung der Reduktionsformel zerfällt die Darstellung für O_h in irreduzible Darstellungen für D_{4h} :



Tabelle B.13.
Korrelationsschemata.

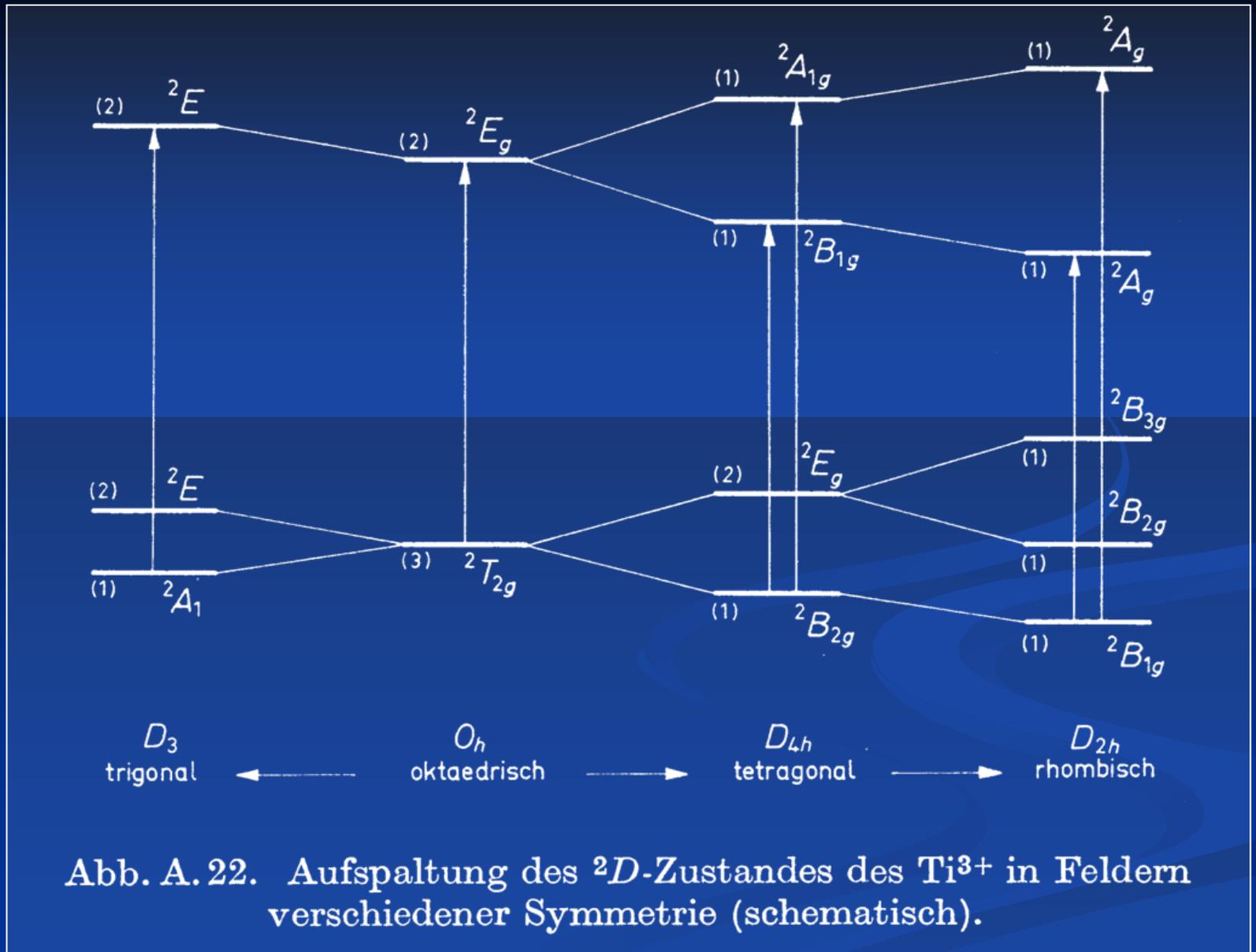
a) für Untergruppen von O_h

O_h	T_d	D_{4h}	D_3
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1
A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_2
E_g	E	$A_{1g} \dot{+} B_{1g}$	E
E_u	E	$A_{1u} \dot{+} B_{1u}$	E
T_{1g}	T_1	$A_{2g} \dot{+} E_g$	$A_2 \dot{+} E$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} \dot{+} E_u$	$A_2 \dot{+} E$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} \dot{+} E_g$	$A_1 \dot{+} E$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} \dot{+} E_u$	$A_1 \dot{+} E$

b) für Untergruppen von D_{4h}

D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_1
A_{1u}	A_2	A_2
A_{2g}	A_2	B_1
A_{2u}	A_1	B_2
B_{1g}	B_1	A_1
B_{1u}	B_2	A_2
B_{2g}	B_2	B_1
B_{2u}	B_1	B_2
E_g	E	$A_2 \dot{+} B_2$
E_u	E	$A_1 \dot{+} B_1$

Beispiel:

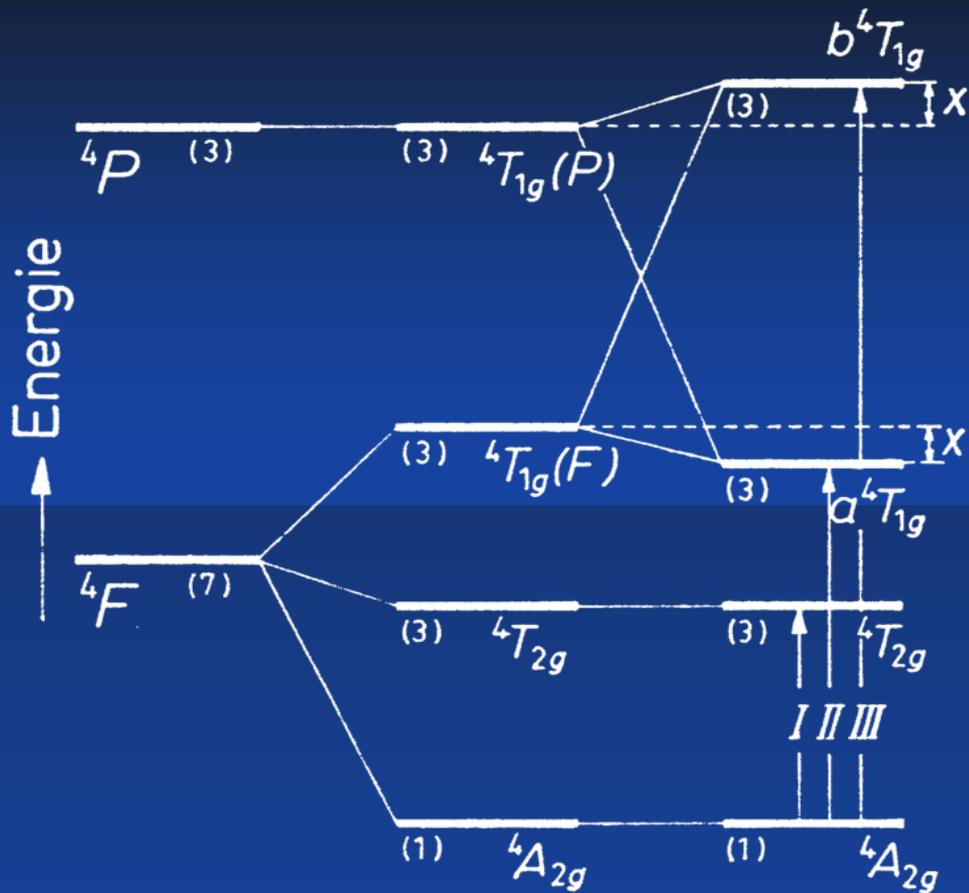


Die gezeigten Übergänge (Pfeile) liegen energetisch im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums (400-800nm). Alle sind spinerlaubt, aber paritätsverboten.

2.2.3 Termwechselwirkung und Termüberschneidung

Folgeterme (Spaltterme) mit gleicher Spinmultiplizität und gleicher Rasse (irreduzible Darstellung) stoßen sich ab:

„Termwechselwirkung“



freies Ion → ohne Termwechselwirkung Ion im Ligandenfeld der Symmetrie O_h mit

Beispiel für Term-Wechselwirkung: Cr^{3+} -Komplexe mit O_h -Symmetrie

Abb. A.29. Termsystem des Cr^{3+} bei oktaedrischer Symmetrie des Ligandenfeldes unter Berücksichtigung der Quartett-Terme (schematisch).

Folgeterme verschiedener Rasse (u. Spinmultiplizität) können bei hinreichend großen Ligandenfeldstärken überschneiden:

Spin-Crossover (Spin-Übergang)

Bedingung: kritische Ligandenfeldstärke \approx Spinpaarungsenergie

Mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} \approx k_{\text{B}} T$$

G = Gibbs-Funktion (freie Enthalpie)

k_{B} = Boltzmann-Konstante

HS = High Spin

LS = Low Spin

Beispiel für Termüberschneidung (Spin-Crossover):

d^6 -Komplexe

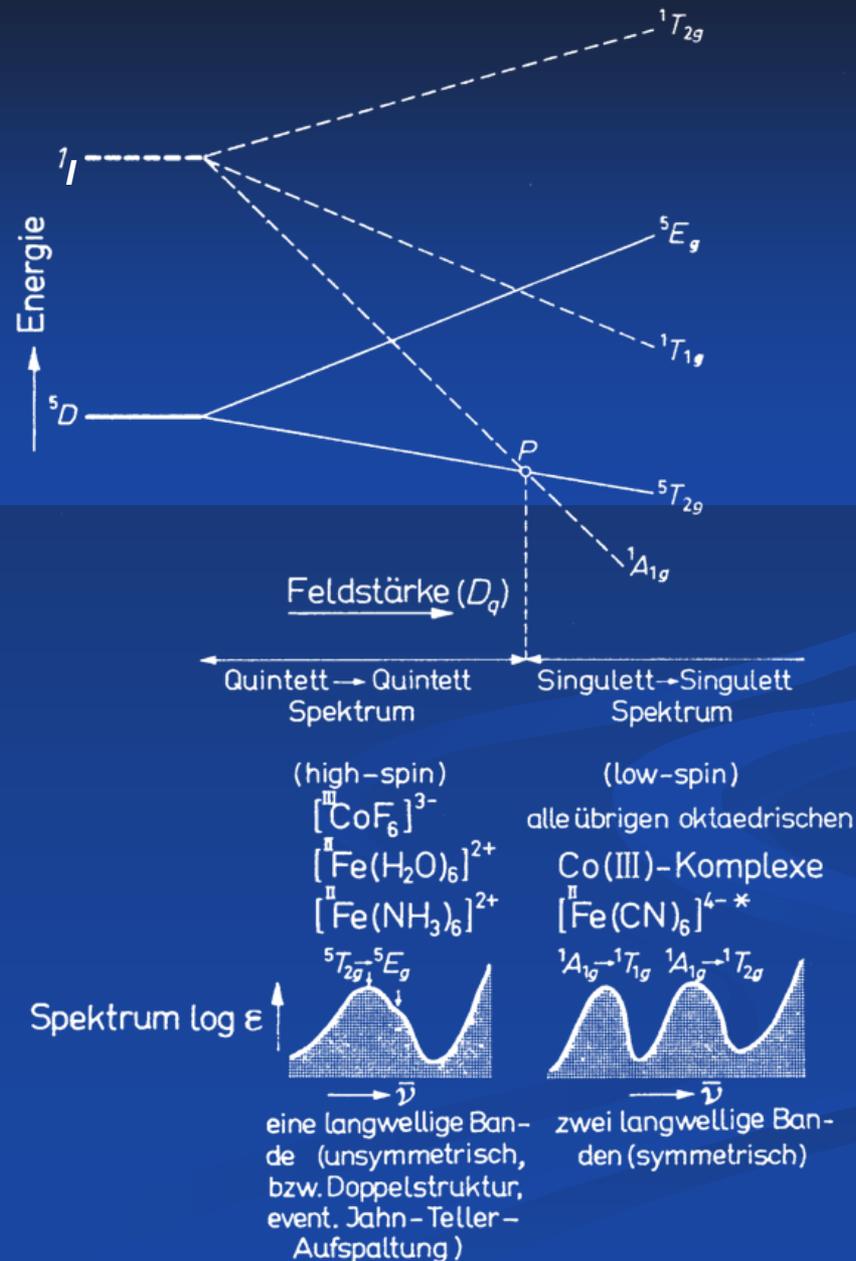


Abb. A. 37.
 Termsystem oktaedrischer
 Cobalt (III)- bzw. Eisen (II)-
 Komplexe
 (vereinfacht, schematisch).

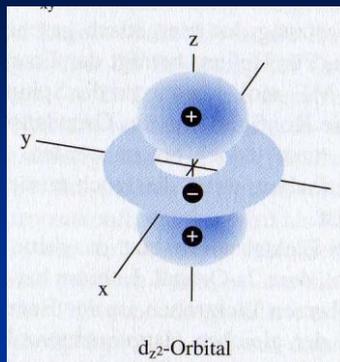
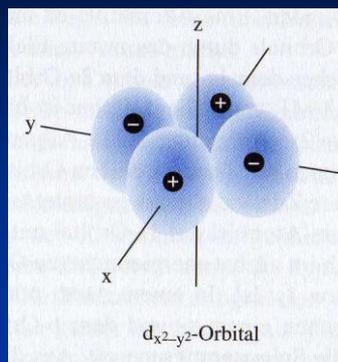
2.3 Komplexe im starken Ligandenfeld

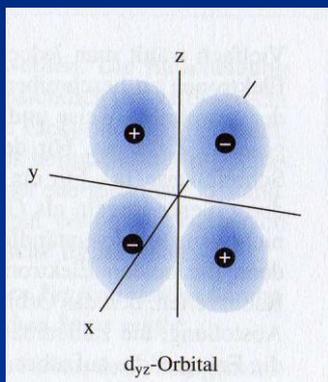
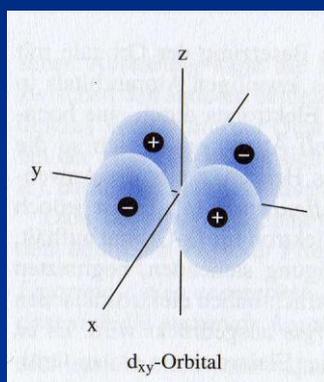
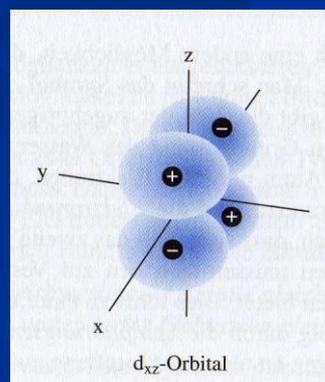
Die Behandlungsweise lässt sich wie folgt zusammenfassen:



2.3.1 *d*-Einelektronenzustand im kubischen Ligandenfeld (Aufspaltung der *d*-Orbitale im Ligandenfeld)

Der *d*-Einelektronenzustand ($l=2$) ist im freien Ion ein 5-fach bahnentarteter Zustand (ein Elektron in der *d*-Schale kann 5 verschiedene m_l -Werte annehmen), d.h. die 5 linear voneinander unabhängigen *d*-Funktionen (*d*-Orbitale) sind energetisch gleichwertig. Im kubischen Ligandenfeld (Oktaeder, Würfel, Tetraeder; O_h , T_d) jedoch zeigt die gruppentheoretische Analyse, dass die Gruppen der 5*d*-Orbitale in zwei Untergruppen mit jeweils energetisch gleichwertigen Orbitalen aufspaltet. (Die eine Gruppe ist noch 2-fach, die andere noch 3-fach bahnentartet!)

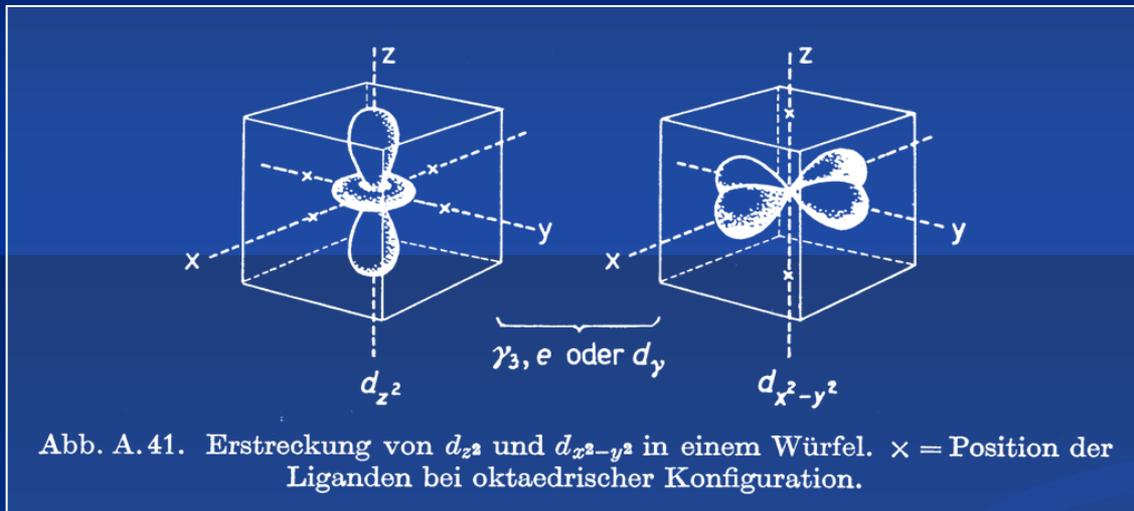
d_{z^2}  $d_{x^2-y^2}$ 

$$e(\gamma_3, d_\gamma)$$
 d_{yz}  d_{xy}  d_{xz} 

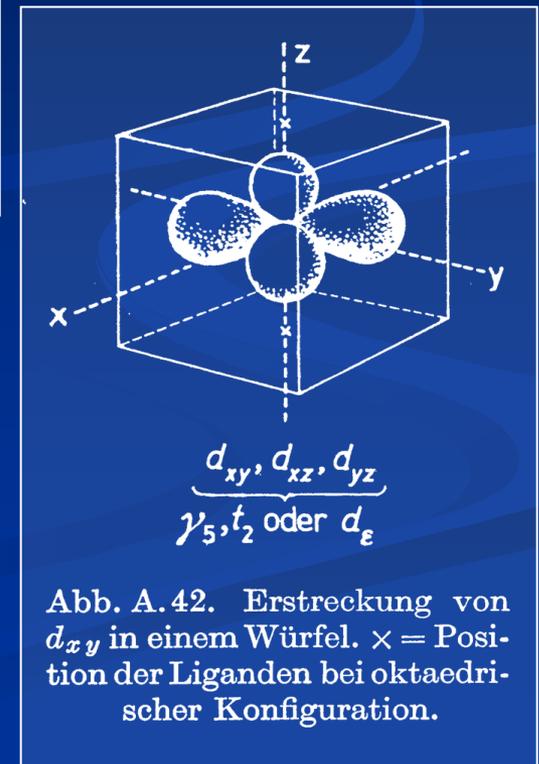
$$t_2(\gamma_s, d_\epsilon)$$

Für ein oktaedrisches Ligandenfeld, erzeugt durch Liganden in den Flächenmitten eines Würfels, erkennt man qualitativ:

Die entlang der Koordinatenachsen sich erstreckenden Orbitale wechselwirken gleichmäßig stark mit den auf den Achsen liegenden Liganden.



Die Wechselwirkung der Liganden mit den Orbitalen zwischen den Koordinatenachsen (t_{2g} -Gruppe) ist ebenfalls gleich, aber schwächer als bei den e_g -Orbitalen.



Das von der oktaedrischen Ladungsverteilung erzeugte elektrostatische Potential V setzt sich additiv aus zwei Teilen zusammen: $V = V_K + V_0$

V_K bewirkt eine Verschiebung um ε_0 (20 – 40 eV),

V_0 bewirkt die Aufspaltung des d-Einelektronenzustandes,

$$\Delta = 10 Dq \approx 10000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$$

Es gilt der Schwerpunktsatz:

Der Energiegewinn bei der Stabilisierung der t_{2g} -Orbitale (im O_h -Feld) ist gleich dem Energieaufwand bei der Destabilisierung der e_g -Orbitale.

$$\text{Energiebilanz: } \sum_i g_i \cdot \Delta E_i = 0$$

mit g_i = Entartungsgrad der i -ten Orbitale

ΔE = Energieänderung gegenüber dem nicht aufgespaltenen Zustand
(nach Anhebung um ε_0)

Also für d-Einelektronenzustand:

$$(g \cdot \Delta E)_{t_{2g}} + (g \cdot \Delta E)_{e_g} = 0$$

$$3 \cdot (-4D_q) + 2 \cdot 6D_q = 0$$

Die Lagen von t_{2g} und e_g gegenüber ε_0 sind durch die Integrale gegeben:

$$-4Dq = \int \phi_n^* V_0 \phi_n d\tau = \langle \phi_n | V_0 | \phi_n \rangle; \quad n = 3,4,5$$

$$6Dq = \int \phi_k^* V_0 \phi_k d\tau = \langle \phi_k | V_0 | \phi_k \rangle; \quad k = 1,2$$

$\phi_1 \dots \phi_5$ sind die fünf reellen d -Funktionen (s. Tab. B.2)

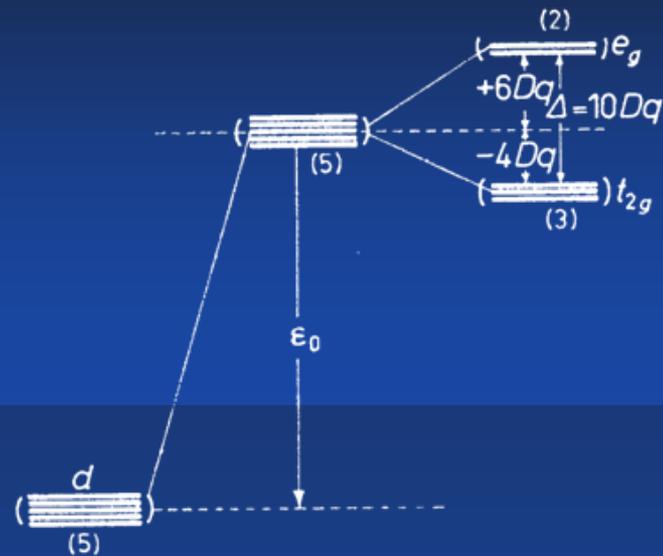
Für den Fall von Punktladungen q (auf den Liganden) im Abstand R vom Zentralion ist:

$$\Delta = 10Dq = \frac{5}{3} \cdot \frac{qr^{-4}}{R^5}$$

\bar{r} = mittlerer Abstand des d -Elektrons vom Kern des Zentralions

Aufspaltungsenergie Δ für verschiedene Ligandenanordnungen (gleiche Liganden, gleiche Abstände, gleiches Zentralion):

$$\Delta_{\text{Tetraeder}} = -\frac{4}{9} \Delta_{\text{Oktaeder}}$$
$$\Delta_{\text{Würfel}} = 2 \cdot \Delta_{\text{Tetraeder}} = -\frac{8}{9} \Delta_{\text{Oktaeder}}$$

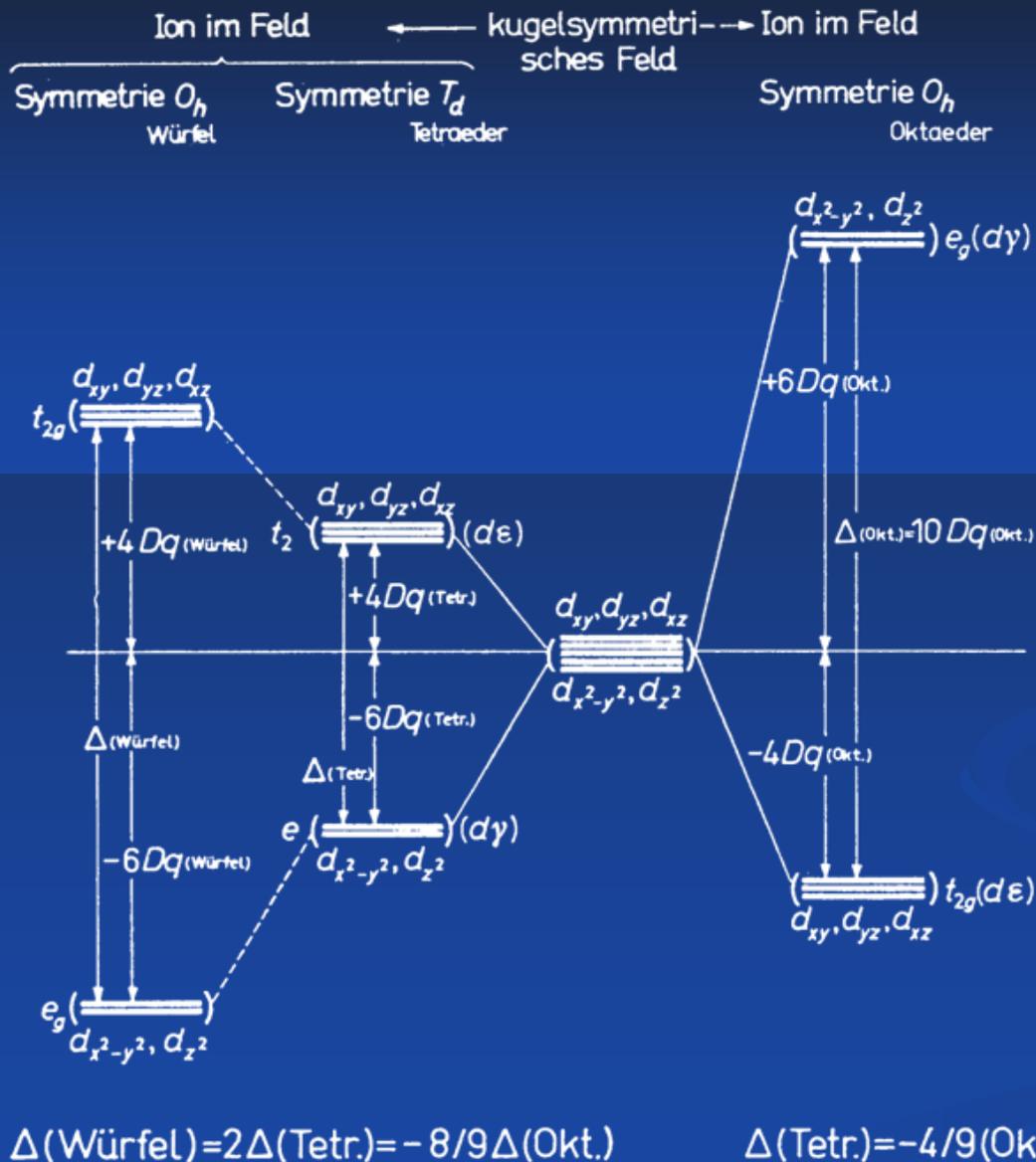


d Elektron im elektrischen Feld
 der Symmetrie O_h

d Elektron im
 freien Ion $\longrightarrow V_K(r) \longrightarrow V_0(x,y,z)$
 kugelsymmetr. Potentialanteil \longrightarrow oktaedr. symmetr. Potentialanteil

Abb. A.43. Aufspaltung eines d -Einelektronenzustandes im oktaedrischen Ligandenfeld.

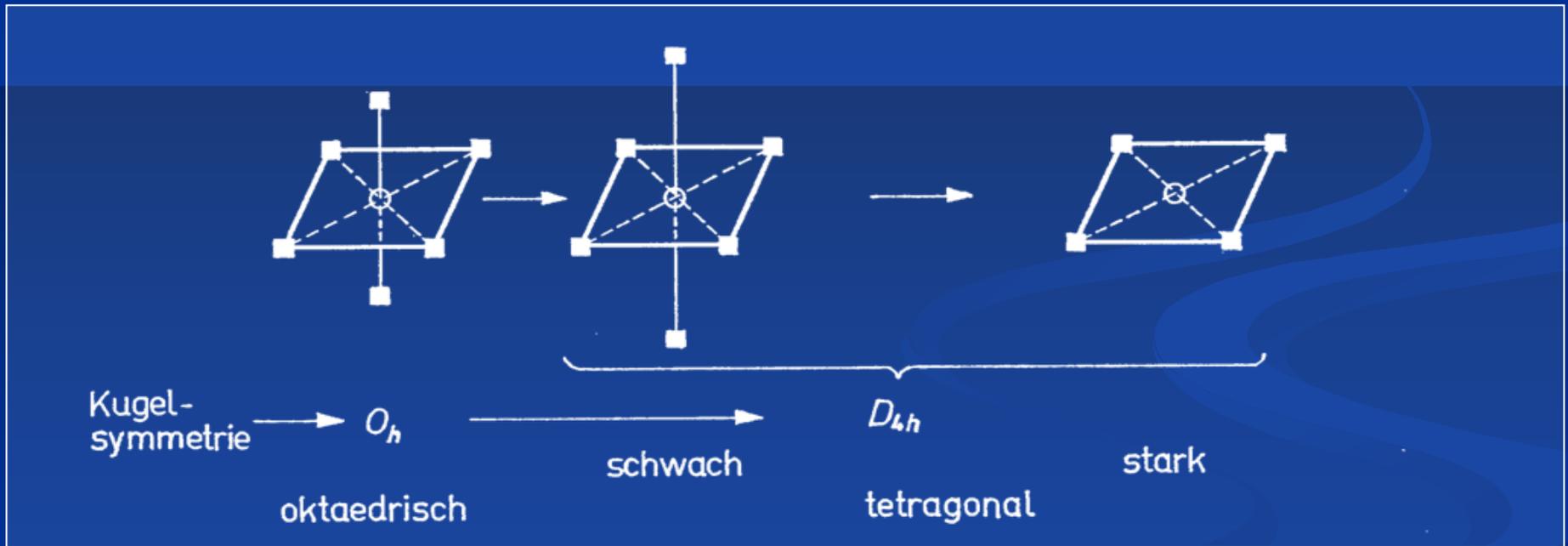
ϵ_0 liegt in der Größenordnung von 20 bis 40 eV, $\Delta \equiv 10 Dq$ hingegen nur von 1 bis 3 eV.



Bei allen gemeinsam (Oktaeder, Tetraeder, Würfel): Die Liganden liegen auf einer Kugeloberfläche mit gleichen Abständen R zum Zentralion.

Abb. A. 45.
Aufspaltung eines d -Ein-elektronenzustandes in Feldern kubischer Symmetrie.

2.3.2 Aufspaltung der d -Orbitale bei Symmetrierniedrigung



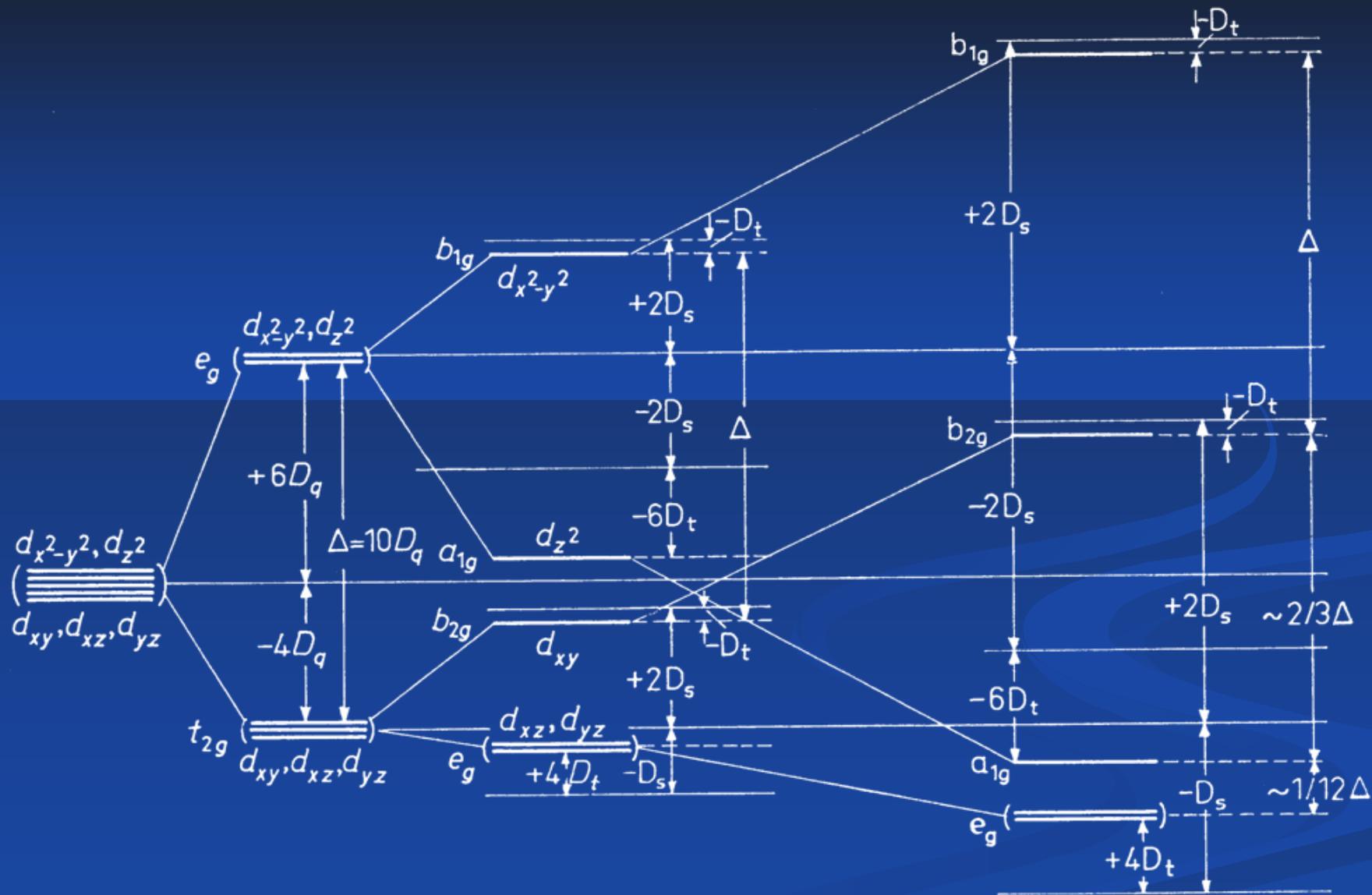


Abb. A.47. Aufspaltungsbild für einen d -Zustand beim Übergang von oktaedrischer zu tetragonaler Symmetrie.

Die durch die tetragonale Störung bewirkten zusätzlichen Aufspaltungen werden durch zwei neue Parameter D_s und D_t beschrieben.

Es ist (bezogen auf ε_0):

$$t_{2g} \rightarrow \begin{cases} E(e_g) = -4D_q - D_s + 4D_t \\ E(b_{2g}) = -4D_q + 2D_s - D_t \end{cases}$$

$$e_g \rightarrow \begin{cases} E(a_{1g}) = +6D_q - 2D_s - 6D_t \\ E(b_{1g}) = +6D_q + 2D_s - D_t \end{cases}$$

Für gestreckte Oktaeder: $D_s > 0, D_t > 0$

Für gestauchte Oktaeder: $D_s < 0, D_t < 0$

Für D_s gilt der Schwerpunktsatz einzeln für t_{2g} - und e_g -Zustände.
Für D_t hingegen gilt er nur für die gesamte Konfiguration.

Relative Energien der d -Orbitale in Ligandenfeldern unterschiedlicher Symmetrie^a

KZ	Struktur	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	... ^b	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
2	Linear ^b	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	Trigonal ^c	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	Tetraeder	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	Quadratisch-planar ^c	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	Trigonale Bipyramide ^d	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	Quadratische Pyramide ^d	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	Oktaeder	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	Trigonales Prisma	0.96	-5.84	-5.84	5.36	5.36
7	Pentagonale Bipyramide	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8	Würfel	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56
8	Quadratisches Antiprisma	-5.34	-0.89	-0.89	3.56	3.56
9	ReH ₉ -Struktur (s. Abb. 10.56)	-2.25	-0.38	-0.38	1.51	1.51
12	Ikosaeder	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

^a Alle Energien in Dq_0 .

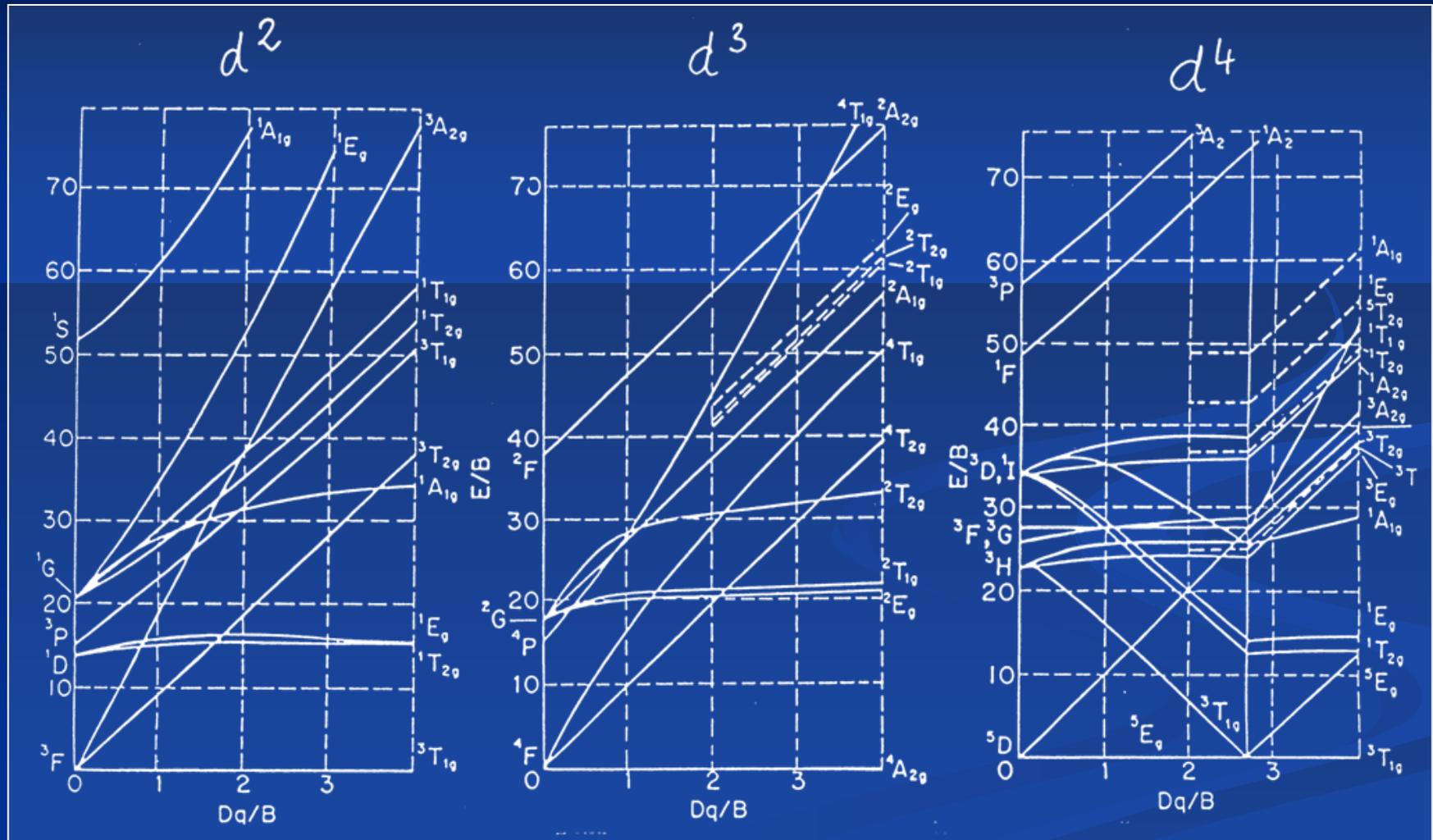
^b Liganden liegen auf der z -Achse.

^c Liganden liegen in der xy -Ebene.

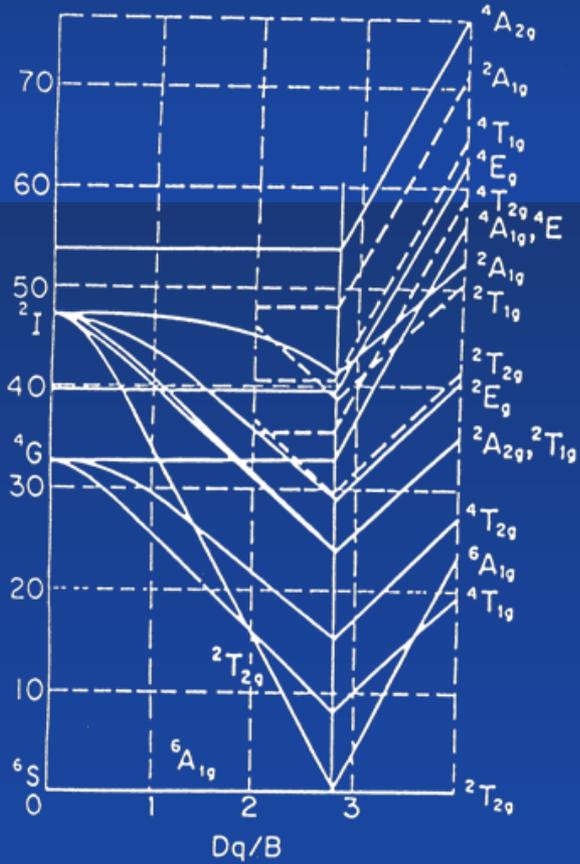
^d Grundfläche der Pyramide liegt in der xy -Ebene.

Quelle: J.J. Zuckerman, *J. Chem. Educ.* **42**, 315 (1965) sowie R. Krishnamurthy und W.B. Schaap, *ibid.* **46**, 799 (1969).

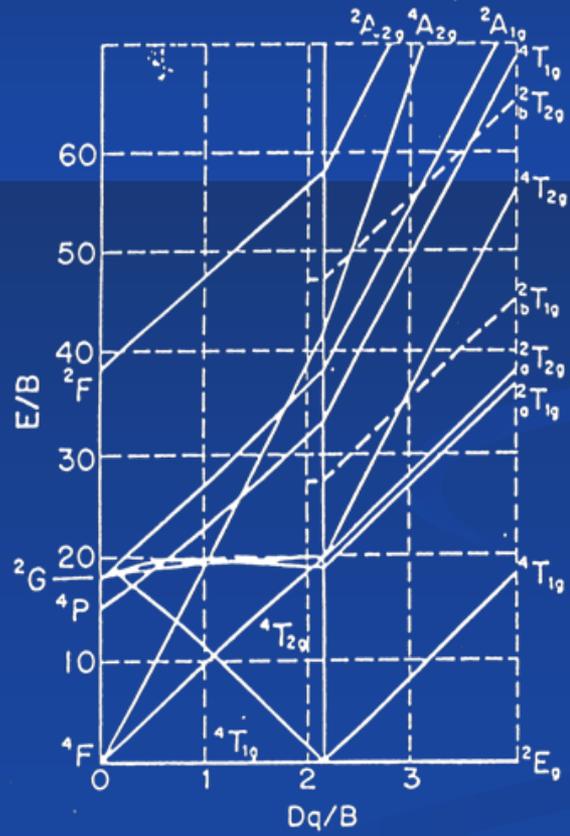
2.4.2 Tanabe-Sugano-Diagramm für andere d^N -Komplexionen



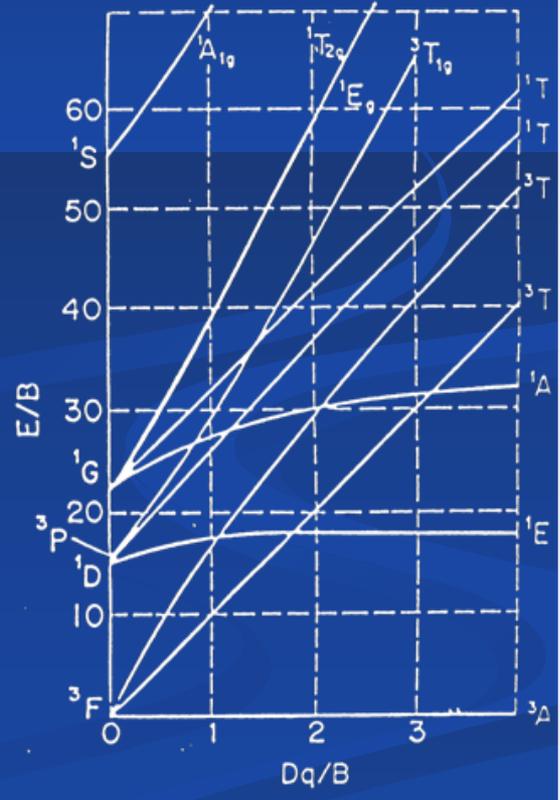
d^5



d^7



d^8



2.4.3 Regeln für die Termdiagramme nach Tanabe-Sugano

- 1) Terme gleicher Bezeichnungen, d.h. Zustände gleicher Symmetrie (Rasse) und gleicher Spinnmultiplizität können sich im allgemeinen nicht überschneiden („non-crossing-rule“).
- 2) Folgeterme im Ligandenfeld $^{2S+1}\Gamma$ haben die gleiche Spinnmultiplizität wie ihre Ursprungsterme, d.h. wie die Russell-Saunders-Terme des freien Ions, aus denen sie hervorgehen.
- 3) Die Energien von Zuständen, die nur einmal vorkommen, hängen linear von der Stärke des Ligandenfelds ab. Kommen Zustände $^{2S+1}\Gamma$ mehrfach vor, so sind ihre Kurven im Termdiagramm wegen Term- bzw. Konfigurationswechselwirkung gekrümmt (d.h. die Energien solcher Zustände hängen nicht mehr linear von der Stärke des Ligandenfelds ab).
- 4) Für Zustände $^{2S+1}\Gamma$, die vom selben Ursprungsterm ^{2S+1}L des freien Ions herrühren, gilt der Schwerpunktsatz für den Fall, dass keine Termwechselwirkung mit Zuständen gleicher Symmetrie und Multiplizität auftritt, die aus anderen Ursprungstermen hervorgehen.

2.4.4 Dq-Werte und Spektrochemische Serie

Es ist nicht möglich, Dq-Werte für eine bestimmte Komplexverbindung absolut zu berechnen. Man kann Dq-Werte aus Absorptionsspektren auf graphischem Weg erhalten, indem man unter Verwendung eines entsprechenden Termdiagramms von Tanabe-Sugano die experimentell gefundenen Bandenlagen den Termlagen im Diagramm möglichst gut anpaßt und die Werte für Dq bzw. Dq/B abliest. Genauere Werte erhält man auf rechnerischem Wege.

(Y.Tanabe, S.Sugano, J.Phys.Soc. (Japan) 9, 753, 766 (1954); A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1984)

In einigen Fällen (d^3 , d^6 , d^8) liefert das Maximum der ersten spinerlaubten Bande direkt den Wert für $\Delta = 10Dq$. In anderen Fällen (d^2 , d^6 diamagnetisch, d^7) kann man Δ nicht direkt aus dem Absorptionsspektrum erhalten, sondern muss Korrekturen für Konfigurations- bzw. Termwechselwirkung (20% des Energiewertes des ersten Bandenmaximums) berücksichtigen.

Aus spektroskopischen Befunden ergeben sich folgende allgemeine Regeln für die Größe des Feldstärkeparameters Dq.

1. Komplexverbindungen mit gleichen Liganden, die zu derselben Übergangsmetallreihe gehören und Zentralionen der gleichen Ladungszahl besitzen, zeigen sehr ähnliche Dq-Werte. Für die erste Übergangsmetallreihe findet man für dreiwertige Zentralionen, z.B. bei $[M(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplexen, Dq-Werte zwischen 2040 cm^{-1} ($M=Ti^{3+}$) und 1370 cm^{-1} ($M=Fe^{3+}$)

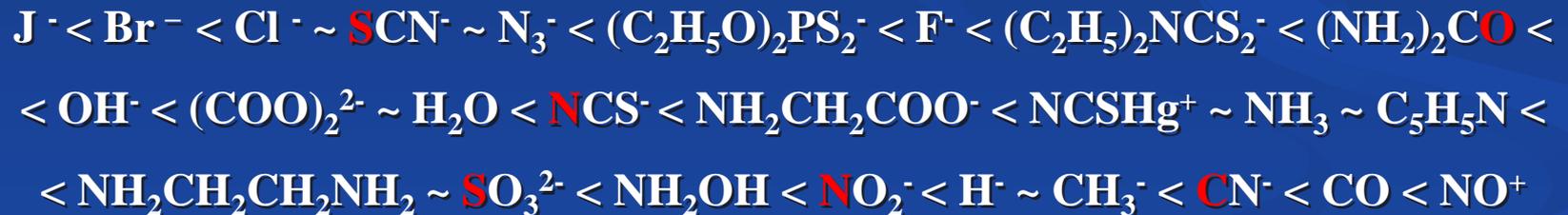
Tab. A.6. Dq-Werte für Aquokomplexe (in cm^{-1})

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
zweiwertig	-	1220	(1260)	780	1050	970	850	(1250)
dreiwertig	2040	1900	1770	(2100)	1400	2000	-	-

() tetragonal verzerrte Komplexe, daher Dq-Wert unsicher

2. Komplexe mit identischen Liganden zeigen größere Dq-Werte, wenn die Ladungszahl des Zentralions höher ist. So findet man bei $[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ -Ionen Dq-Werte in der Größenordnung von ca. 2000 cm^{-1} , bei $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen bei ca. 1000 cm^{-1} . Im allgemeinen ist Dq bei einem Komplex mit dreiwertigem Zentralion zwischen 40 und 80% größer als bei einer entsprechenden Komplexverbindung mit zweiwertigem Zentralion. Für Komplexe mit sehr niedrigen Wertigkeitsstufen des Zentralions (anomale Wertigkeiten), wie z.B. $[V^I\text{dip}_3]^+$, ist dies nicht mehr der Fall.

- Betrachtet man Komplexverbindungen mit gleichen Liganden, jedoch mit Zentralionen, die zu verschiedenen Übergangsmetallreihen gehören, so findet man, wenn man von der ersten zur zweiten Reihe der Übergangsmetallionen oder von der zweiten zur dritten fortschreitet, jeweils eine Zunahme von Dq um etwa 30 bis 40%.
- Man kann die üblichen Liganden in einer Reihe nach steigenden Dq -Werten, d.h. zunehmender Stärke des Ligandenfeldes, ordnen, wobei die Reihenfolge der Liganden innerhalb einer solchen Anordnung im allgemeinen unabhängig davon ist, welche Zentralionen die Komplexe besitzen:



Ersetzt man einen Liganden in einem Komplexion durch einen in der Serie rechts von ihm stehenden, so beobachtet man eine Verschiebung des Spektrums nach kürzeren Wellenlängen (hypsochromer Einfluss), d.h. zu größeren Wellenzahlen.

Das Cu^{2+} -Aquoion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, z.B. in wäßrigen Lösungen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist schwach blau gefärbt. Die Absorptionsbande liegt hier bei $\sim 12600 \text{ cm}^{-1}$. Setzt man Ammoniak zu, so entstehen Kupferamminkomplexe, bei denen H_2O durch Ammoniak ersetzt wird. Sie haben die bekannte intensiv blauviolette Farbe. Der Schwerpunkt der Absorption liegt nun bei $\sim 15100 \text{ cm}^{-1}$, da der Ersatz von H_2O durch NH_3 mit einer Vergrößerung der Ligandenfeldstärke verbunden ist. Wasserfreies CuSO_4 schließlich ist bekanntlich farblos. Das Ligandenfeld der SO_4^{2-} Ionen ist hier so gering, dass die Absorptionsbande ins NIR wandert.

Ordnet man nach den Atomen, mit denen die betreffenden Liganden am Metallion koordinieren, so findet man:



eine Serie, die in Richtung abnehmender Radien der Atome verläuft.

5. D_q kann – worauf C.K. Jørgensen hingewiesen hat – näherungsweise als Produkt einer Funktion f , die nur von den Liganden abhängt, und einer Funktion g , die nur vom Zentralion abhängt, geschrieben werden:

$$D_q \approx f(\text{Liganden}) \cdot g(\text{Zentralion})$$

Wenn man $[\text{MA}_6]$ -Komplexe mit gleichen Liganden A betrachtet, so ist es möglich, eine Reihe der Zentralionen anzugeben, die nach steigenden D_q -Werten geordnet sind:



6. Man kann empirisch eine Regel der mittleren Umgebung feststellen, die besagt, dass die D_q -Werte von gemischten Komplexen $[\text{MA}_n\text{B}_{6-n}]$ sich näherungsweise durch lineare Interpolation zwischen den D_q -Werten für $[\text{MA}_6]$ und $[\text{MB}_6]$ ergeben:

$$D_q([\text{MA}_n\text{B}_{6-n}]) \approx \frac{n}{6} D_q([\text{MA}_6]) + \frac{6-n}{6} D_q([\text{MB}_6]).$$

2.5 Ligandenfeldstabilisierung

2.5.1 LFSE bei kubischen Komplexionen in der Näherung des schwachen Feldes

Nach der Methode des schwachen Feldes ist die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) gleich dem Energiebetrag, um den der Folgeterm des Grundzustands gegenüber dem Russell-Saunders-Term, aus dem dieser Folgeterm hervorgeht, bei Einschaltung des Ligandenfeldes absinkt.

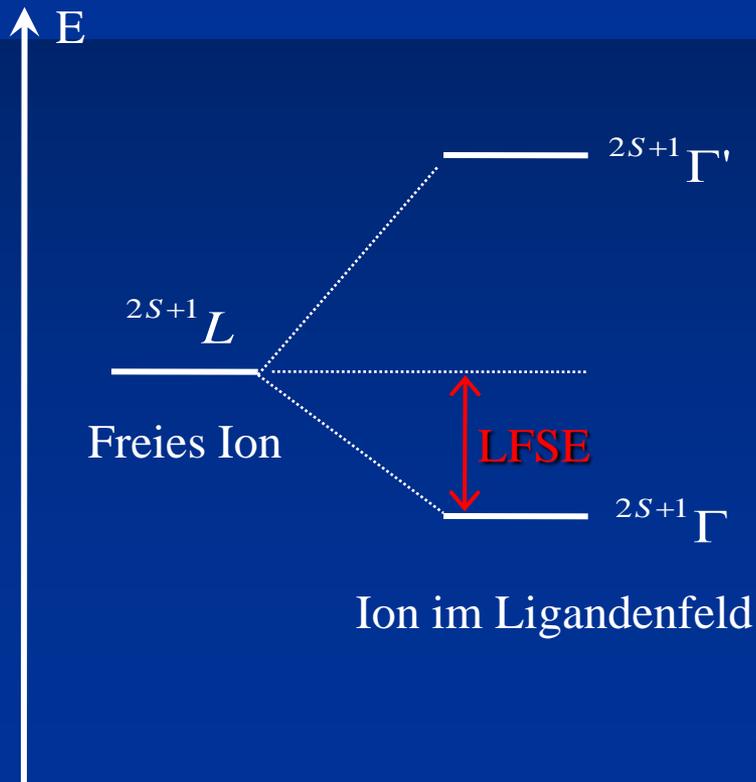


Tabelle A.19. Ligandenfeldstabilisierungsenergien in der Näherung des schwachen Feldes für O_h -Symmetrie (normal magnetische Komplexe). (Vgl. auch Tab. A.20).

Konfiguration des Zentralions	LFSE in Dq	Grundterm des Komplexions
d^1	— 4	${}^2T_{2g}$
d^2	— 6 *	${}^3T_{1g}$
d^3	— 12	${}^4A_{2g}$
d^4	— 6	5E_g
d^5	0	${}^6A_{1g}$
d^6	— 4	${}^5T_{2g}$
d^7	— 6 *	${}^4T_{1g}$
d^8	— 12	${}^3A_{2g}$
d^9	— 6	2E_g

* Bei Berücksichtigung der Termwechselwirkung vergrößern sich die Werte.

Zu entsprechenden Resultaten kommt man mit Hilfe der Methode des starken Feldes.
Hier ist die LFSE

a) für die Konfiguration $d\varepsilon^n d\gamma^{N-n}$ eines Grundterms im oktaedrischem Feld:

$$\text{LFSE(okt.)} = -[4n - 6(N - n)]D_q$$

b) für die Konfiguration $d\varepsilon^n d\gamma^{N-n}$ eines Grundterms im tetraedrischem Feld:

$$\text{LFSE(tetr.)} = -[6n - 4(N - n)]D_q$$

(n bzw. N-n ist die Zahl der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen).

Zu berücksichtigen ist dabei:

$$-D_q(\text{tetr.}) = \frac{4}{9}D_q(\text{okt.})$$

2.5.2 Ligandenfeldstabilisierung in der Näherung des starken Feldes

Tabelle A. 20. LFSE bei oktaedrischen Komplexen
in der Näherung des starken Feldes.

N	high-spin-Komplexe			low-spin-Komplexe			zusätzliche Stabilisierung in Dq
	Kon- figuration	Grund- term	LFSE in Dq	Kon- figuration	Grund- term	LFSE in Dq	
1	$d\varepsilon^1$	${}^2T_{2g}$	— 4				
2	$d\varepsilon^2 *$	${}^3T_{1g}$	— 8				
3	$d\varepsilon^3$	${}^4A_{2g}$	— 12				
4	$d\varepsilon^3 d\gamma$	5E_g	— 6	$d\varepsilon^4$	${}^3T_{1g}$	— 16	— 10 (1)
5	$d\varepsilon^3 d\gamma^2$	${}^6A_{1g}$	0	$d\varepsilon^5$	${}^2T_{2g}$	— 20	— 20 (2)
6	$d\varepsilon^4 d\gamma^2$	${}^5T_{2g}$	— 4	$d\varepsilon^6$	${}^1A_{1g}$	— 24	— 20 (2)
7	$d\varepsilon^5 d\gamma^2 *$	${}^4T_{1g}$	— 8	$d\varepsilon^6 d\gamma$	2E_g	— 18	— 10 (1)
8	$d\varepsilon^6 d\gamma^2$	${}^3A_{2g}$	— 12				
9	$d\varepsilon^6 d\gamma^3$	2E_g	— 6				

* Die Elektronen- sowie Konfigurationswechselwirkung, die in diesen Fällen zu einer Änderung der LFSE führen, bewirken, daß die LFSE zwischen — 6 Dq und — 8 Dq variieren kann. McCLURE [6] verwendet — 7 Dq als Mittelwert. ${}^3T_{1g}$ und ${}^4T_{1g}$ sind keine reinen $d\varepsilon^2$ - bzw. $d\varepsilon^5 d\gamma^2$ -Zustände, sondern enthalten Anteile von $d\varepsilon d\gamma$ bzw. $d\varepsilon^4 d\gamma^3$.

Tabelle A. 21. LFSE bei tetraedrischen Komplexen
in der Näherung des starken Feldes.

N	high-spin-Komplexe			low-spin-Komplexe			zusätzliche Stabilisierung
	Kon- figuration	Grund- term	LFSE	Kon- figuration	Grund- term	LFSE	
			in Dq			in Dq	in Dq
1	$d\gamma^1$	2E	- 6				
2	$d\gamma^2$	3A_2	- 12				
3	$d\gamma^2 d\varepsilon^*$	4T_1	- 8	$d\gamma^3$	2E	- 18	- 10 (1)
4	$d\gamma^2 d\varepsilon^2$	5T_2	- 4	$d\gamma^4$	1A_1	- 24	- 20 (2)
5	$d\gamma^2 d\varepsilon^3$	6A_1	0	$d\gamma^4 d\varepsilon^1$	2T_2	- 20	- 20 (2)
6	$d\gamma^3 d\varepsilon^3$	5E	- 6	$d\gamma^4 d\varepsilon^2$	3T_1	- 16	- 10 (1)
7	$d\gamma^4 d\varepsilon^3$	4A_2	- 12				
8	$d\gamma^4 d\varepsilon^4^*$	3T_1	- 8				
9	$d\gamma^4 d\varepsilon^5$	2T_2	- 4				

Für den Fall der Low-spin-Verbindungen ist als zusätzliches Glied noch die Spinpaarungsenergie P zu berücksichtigen, so dass die Beziehungen für die Ligandenfeldstabilisierungsenergien dann lauten:

$$LFSE(Okt.) = -[4n - 6(N - n)]D_q + P$$

$$LFSE(Tetr.) = -[6n - 4(N - n)]D_q + P$$

Tabelle A. 22. Gesamte Spinpaarungsenergie P sowie mittlere Spinpaarungsenergie Π als Funktion der Elektronenwechselwirkungsparameter B und C *.

Zahl der d -Elektronen		Gesamte Spinpaarungsenergie P	Mittlere Paarungsenergie Π pro $10 D_q$ Ligandenfeldstabilisierung
Okt. (O_h)	Tetr. (T_d)		
4	6	$6B + 5C$	$6B + 5C$
5	5	$15B + 10C$	$7.5B + 5C$
6	4	$5B + 8C$	$2.5B + 4C$
7	3	$4B + 4C$	$4B + 4C$

* Ermittelt aus den Matrixelementen nach der Methode des starken Feldes (ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung).

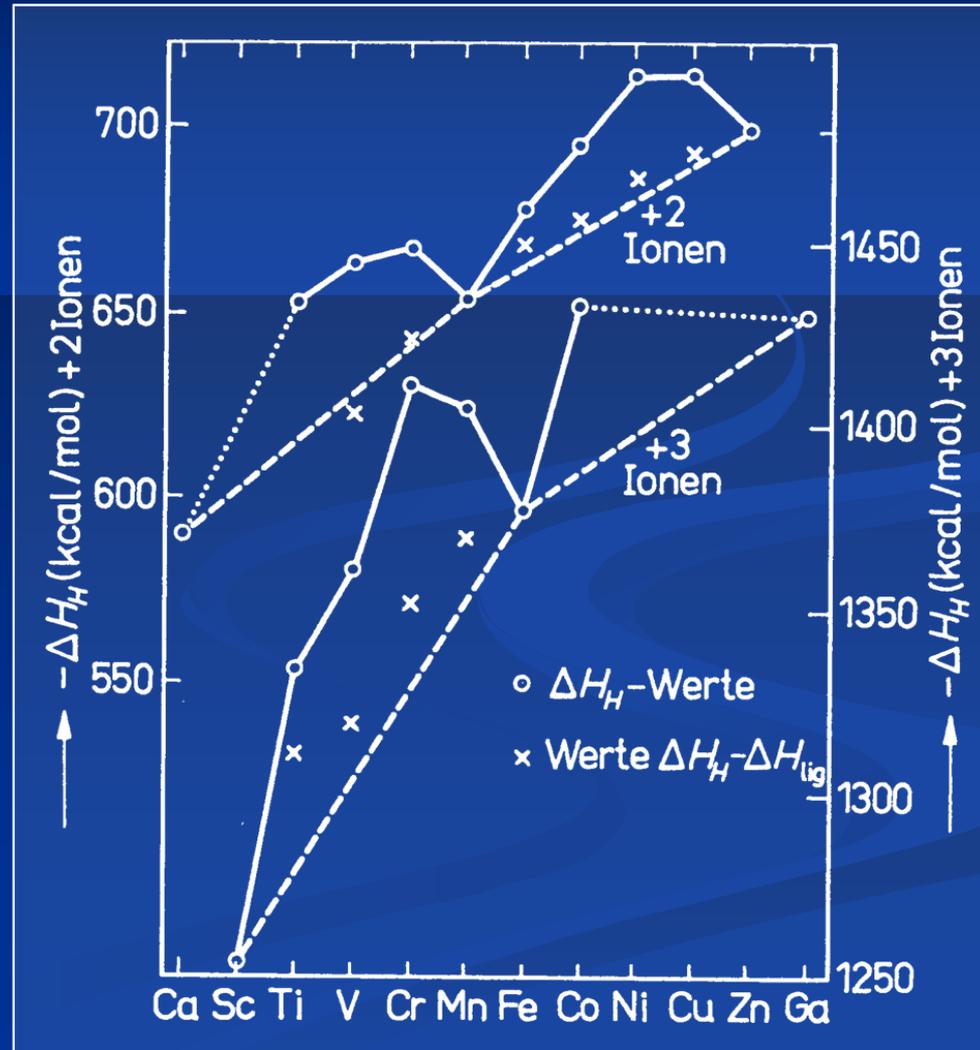
Für die meisten Übergangsmetallionen gelten als Schätzwerte:

$$B \approx 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ und } C \approx 4 B.$$

2.5.3 Auswirkung der Ligandenfeldstabilisierung auf die thermodynamischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen

Hydratationswärmen ΔH_H

Hydratationswärme ist die Wärme, die frei wird, wenn das gasförmige Metallion in Wasser gelöst wird:



Nach der klassischen elektrostatischen Theorie sollte ΔH_H mit zunehmender Ordnungszahl des Metallions (z.B. von Ca^{2+} zu Zn^{2+}) monoton zunehmen. Wegen der Ligandenfeldstabilisierung ist dies jedoch nicht der Fall. Nur für d^0 -, d^5 - und d^{10} -Ionen liegen die Punkte auf der gestrichelten Geraden (da hier keine Ligandenfeldstabilisierung eintritt!).

ΔH_H kann somit näherungsweise aus zwei Anteilen additiv zusammengesetzt werden:

$$\Delta H_H = \Delta H_{\text{korr.}} + \Delta H_{\text{lig.}},$$

wobei $\Delta H_{\text{lig.}}$ die in Einheiten Dq angegebene LFSE und $\Delta H_{\text{korr.}}$ den bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung zu erwartenden Anteil der Hydratationswärme bedeuten.

Die nach LFSE korrigierten Werte (Kreuze) liegen nahezu auf der gestrichelten Geraden.

Zur Korrektur der ΔH_H -Werte werden spektroskopisch ermittelte Dq -Werte eingesetzt. Umgekehrt lassen sich Dq -Werte auf thermodynamischem Weg ermitteln, nämlich aus dem Abstand zwischen der Geraden und dem Meßpunkt - ΔH_H

2.6 Jahn-Teller-Theorem

Für ein nichtlineares Molekül mit bahnentartetem Grundzustand ist kubische Symmetrie nicht stabil. Es erfolgt Molekülverzerrung mit einhergehender Symmetrierniedrigung.

Jahn-Teller-Stabilisierung bei Übergangsmetallkomplexen



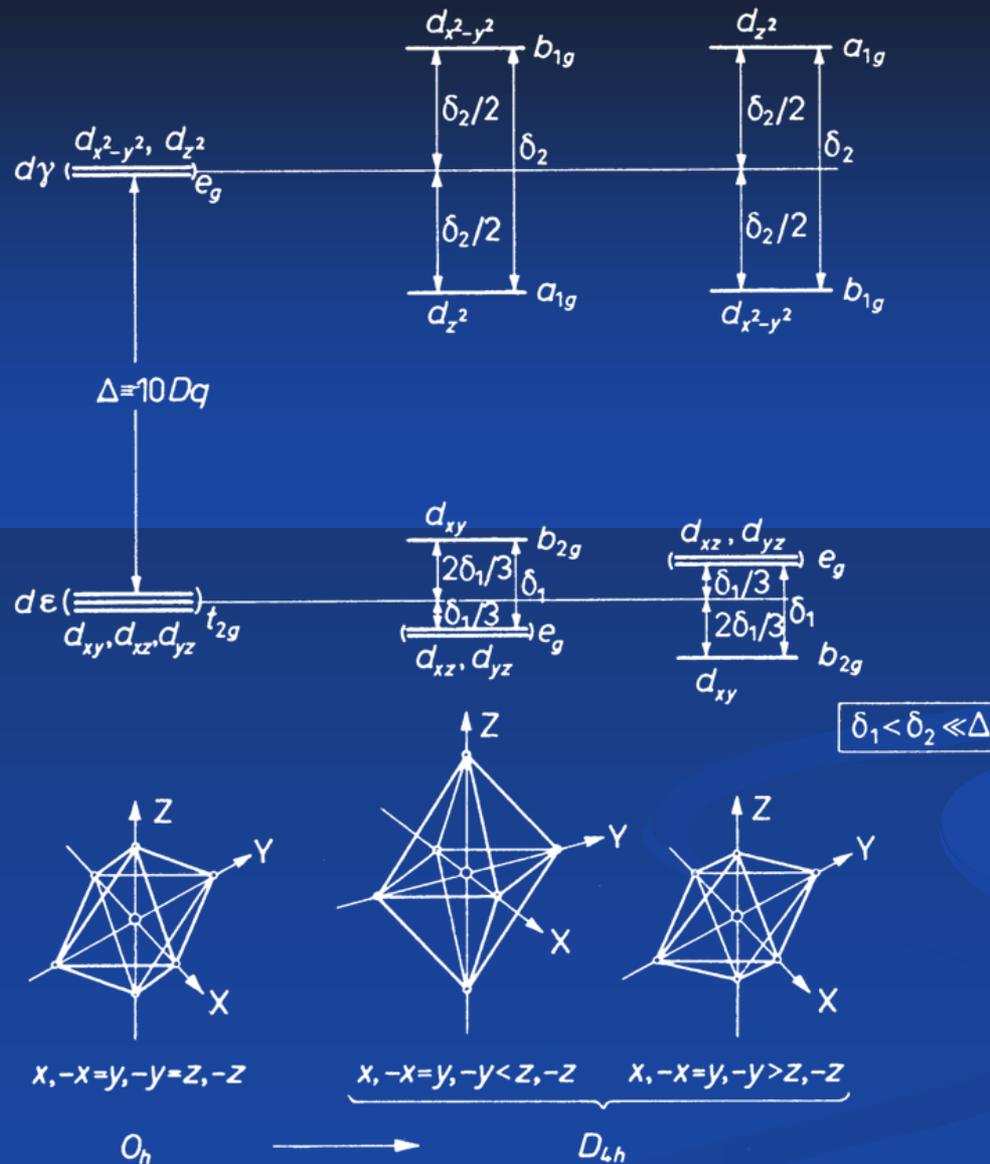


Abb. A.87. Zum qualitativen Verständnis des *Jahn-Teller*-Theorems bei $[MA_6]$ -Komplexen.

Tabelle A. 26. Mit Hilfe von Abb. A. 87 abgeschätzte *Jahn-Teller*-Stabilisierung für tetragonal verzerrte oktaedrische Ligandenanordnung (ausgedrückt durch die Parameter δ_1 und δ_2 , $\delta_1 < \delta_2 \ll \Delta$).

	Zahl der $d\gamma$ -Elektronen	gestrecktes Oktaeder		gestauchtes Oktaeder	
		Konfiguration	Stabilisierung	Konfiguration	Stabilisierung
$d\varepsilon^3$ bzw. $d\varepsilon^6$	1	a_{1g}^1	$-\frac{\delta_2}{2}$	b_{1g}^1	$-\frac{\delta_2}{2}$
	3	$a_{1g}^2 b_{1g}$	$-\frac{\delta_2}{2}$	$b_{1g}^2 a_{1g}$	$-\frac{\delta_2}{2}$
	Zahl der $d\varepsilon$ -Elektronen	gestrecktes Oktaeder		gestauchtes Oktaeder	
		Konfiguration	Stabilisierung	Konfiguration	Stabilisierung
$d\gamma^0$ bzw. $d\gamma^2$	1	e_g^1	$-\frac{\delta_1}{3}$	b_{2g}^1	$-\frac{2\delta_1}{3}$
	2	e_g^2	$-\frac{2\delta_1}{3}$	$b_{2g}^1 e_g^1$	$-\frac{\delta_1}{3}$
	4	$e_g^3 b_{2g}^1$	$-\frac{\delta_1}{3}$	$b_{2g}^2 e_g^2$	$-\frac{2\delta_1}{3}$
	5	$e_g^4 b_{2g}^1$	$-\frac{2\delta_1}{3}$	$b_{2g}^2 e_g^3$	$-\frac{\delta_1}{3}$

δ_1 ist wesentlich kleiner als die Spinpaarungsenergie, so daß keine Paarung auftritt.

Beispiele für Jahn-Teller-aktive ÜM-Komplexe

Tetragonale Verzerrung mit Stabilisierung um $-\frac{1}{2}\delta_2$ (gegenüber O_h)
bei ÜM-Komplexen, zu erwarten mit ungerader Zahl von $d\gamma$ -Elektronen:



J.T.-Verzerrung des Oktaeders ist auch zu erwarten bei ÜM-Komplexen
mit 1,2,4 und 5 $d\varepsilon$ -Elektronen:



3. Optische Eigenschaften von Komplexverbindungen

3.1 Vorbemerkungen

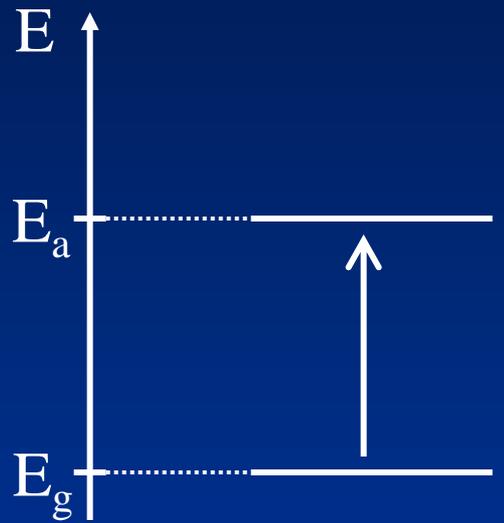
Optische Eigenschaften (Farbe) von Übergangsmetall-Komplexen treten im Wellenlängenbereich von 400-800 nm, im sog. „UV/Sichtbaren“-Bereich auf. Entsprechend nennt man die spektroskopische Methode: UV/VIS-Spektroskopie
Äquivalente Bezeichnungen sind:

„Elektronenanregungs-Spektroskopie“

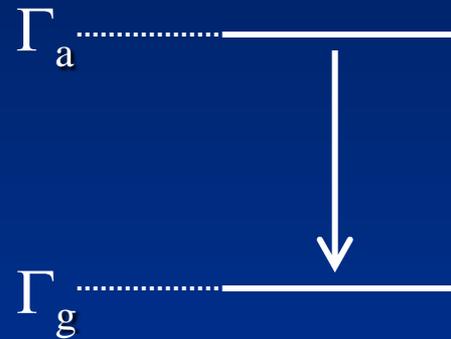
„Ligandenfeld-Spektroskopie“

(bei Übergangsmetall-Komplexen)

Spektroskopie erfolgt sowohl in Absorption als auch in Emission:

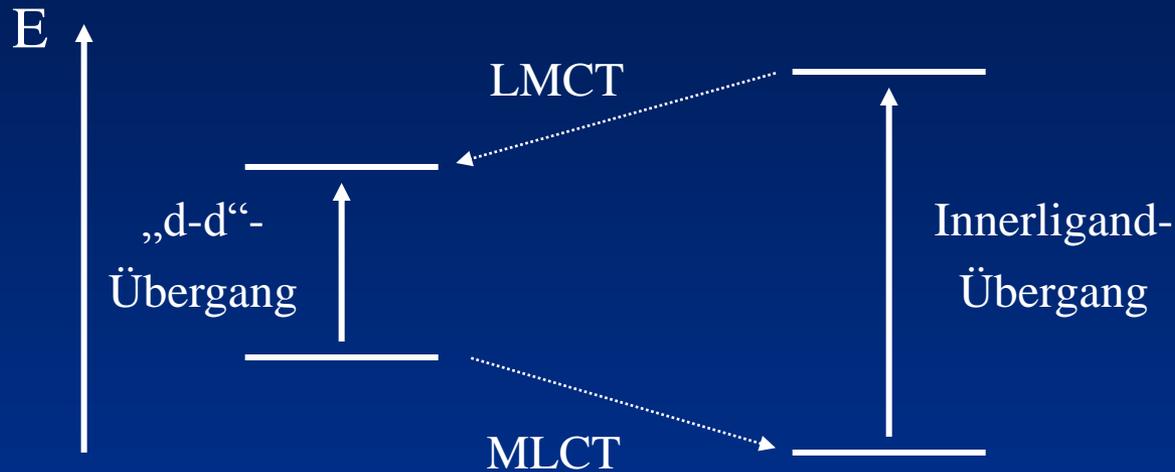


Absorptions-
Spektrum



Emissions-
Spektrum

Elektronenübergänge im Komplexmolekül schematisch:



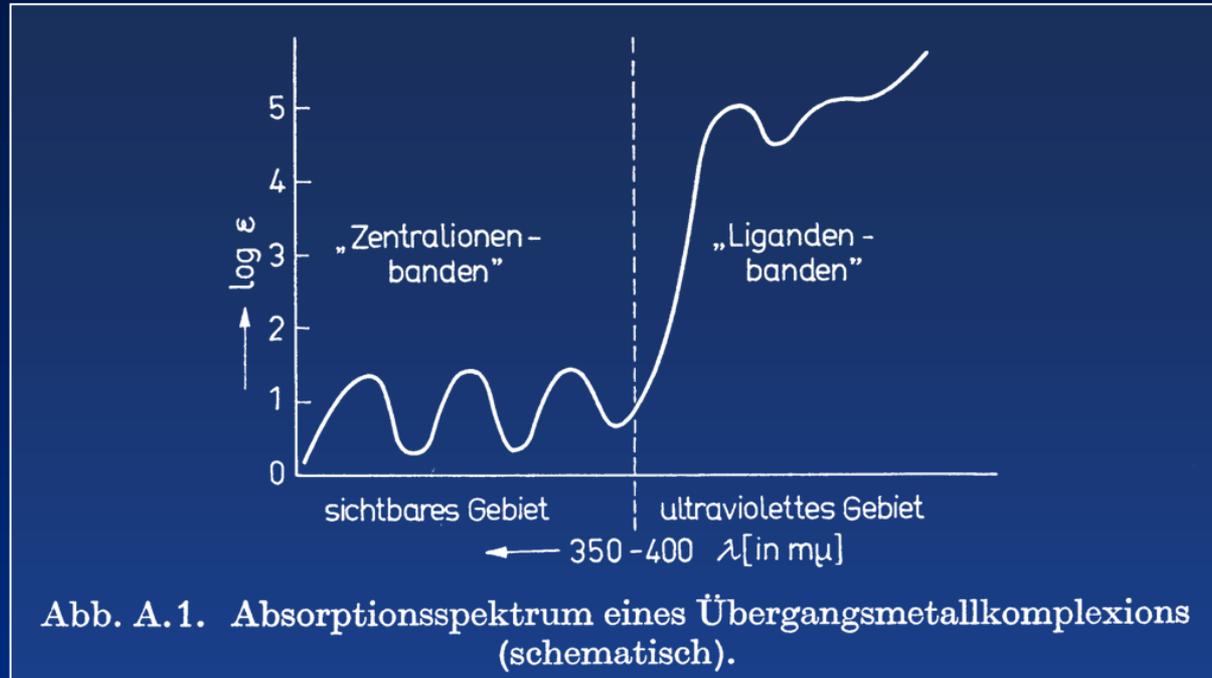
MLCT: Metall \Rightarrow Ligand Charge transfer (Metalloxydationsbande)

LMCT: Ligand \Rightarrow Metall Charge transfer (Metallreduktionsbande)

Interpretation von UV/VIS-Spektren von Übergangsmetall-Komplexen
mit Hilfe von:

- a) Ligandenfeldtheorie: d-d-Übergänge
- b) Molekülorbitaltheorie: Chargetransfer-Übergänge,
Innerligandübergänge

Typisches UV/VIS-Spektrum eines Übergangsmetall-Komplexions:



$\lambda < 350$ bis $400 \text{ m}\mu$ Ligandenbanden

- a) Elektronenübergangsbanden
(Charge-transfer-Banden)
- b) Übergänge zwischen Zuständen des
Liganden (inner ligand transitions)

Für Übergänge:

- I. Zentralion \rightarrow Ligand
- II. Ligand \rightarrow Zentralion

$\log \epsilon \sim 4-5$

$\lambda > 350$ bis $400 \text{ m}\mu$ Zentralionenbanden ($d \rightarrow d$ -Banden)

$\log \epsilon \sim 0-2$

Lambert-Beersches Gesetz-Gesetz

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d$$

c = Konzentration [Mol l^{-1}] = [M]

d = Probendicke [cm]

ε = Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
[$\text{l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] = [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

3.2 Auswahlregeln

Die Intensität (Wahrscheinlichkeit) von Elektronenübergängen wird von Auswahlregeln bestimmt.

Intensität: $I \sim P^2$ $P =$ Übergangsmoment

$$P = \langle \psi_a | \hat{\mu}_{el} | \psi_e \rangle$$

$$\hat{\mu}_{el} = \sum_i e_i \vec{r}_i = \text{elektrischer Dipolvektor}$$

$\hat{\mu}_{el}$ hat dasselbe Symmetrieverhalten wie der Ortsvektor \vec{r}
 $\hat{=}$ ungerade Funktion

Für erlaubte Übergänge gilt: $P = \langle \psi_a | \hat{\mu}_{el} | \psi_e \rangle \neq 0$

ψ_a, ψ_e : Funktionen des Ausgangs- bzw. Endzustands

$$\psi_k = \psi_k(\text{Ort}) \cdot \psi(\text{Spin}) \quad (\text{Schwingungen nicht betrachtet})$$

Da $\hat{\mu}_{el}$ nur auf $\psi(\text{Ort})$ wirkt, nicht aber auf den Spin, ist:

$$P = \langle \psi_a(\text{Spin}) | \psi_e(\text{Spin}) \rangle \langle \psi_a(\text{Ort}) | \hat{\mu}_{el} | \psi_e(\text{Ort}) \rangle$$

$P \neq 0$ nur, wenn beide Teilintegrale von Null verschieden sind:

$$\langle \psi_a(\text{Spin}) | \psi_e(\text{Spin}) \rangle \neq 0, \text{ wenn}$$

$$\psi_a(\text{Spin}) = \psi_e(\text{Spin})$$

d.h. $\Delta S = 0$: Der Spinzustand darf sich nicht ändern.

$$\langle \underbrace{\psi_a(\text{Ort})}_{g} \mid \underbrace{\hat{\mu}_{el}}_u \mid \underbrace{\psi_e(\text{Ort})}_u \rangle \neq 0, \text{ wenn}$$

$$g \times u \times u = \text{gerade}$$

Wenn ψ_a gerade (z.B. d-Funktion), muss ψ_e ungerade sein (z.B. p-, f-Funktion).



D.h. elektronische Übergänge sind nur erlaubt zwischen Zuständen ungleicher Parität (Laporte-Regel)

3.3 Beispiele

3.3.1 Titan (III)-Komplexe

Ti^{3+} ($3d^1$), man erwartet nur eine Absorptionsbande:
 ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, häufig mit Doppelstruktur.

Beispiel: $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

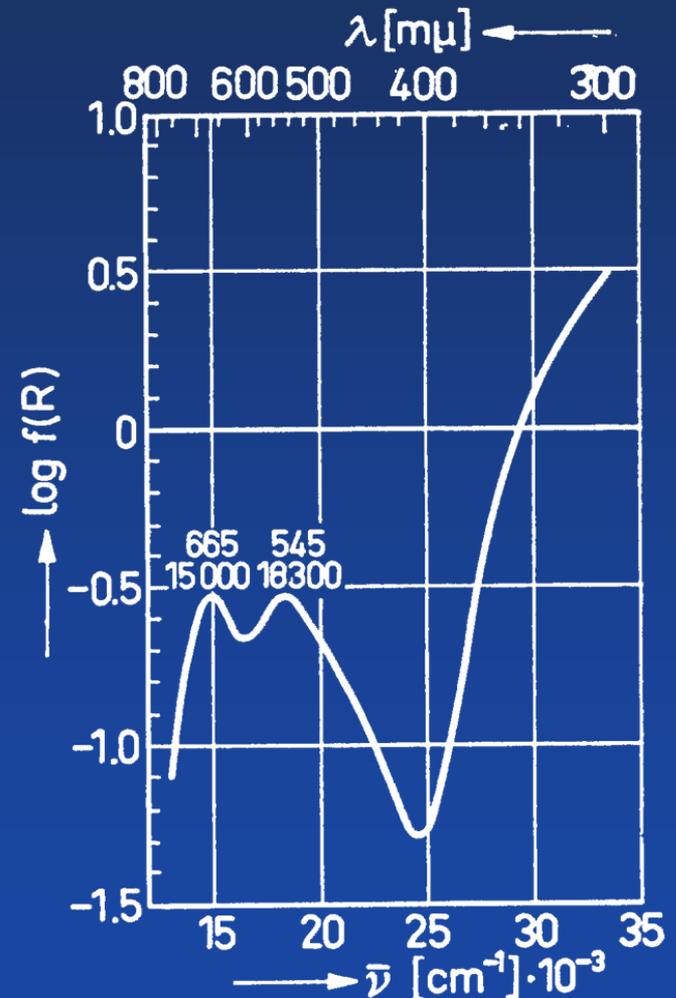
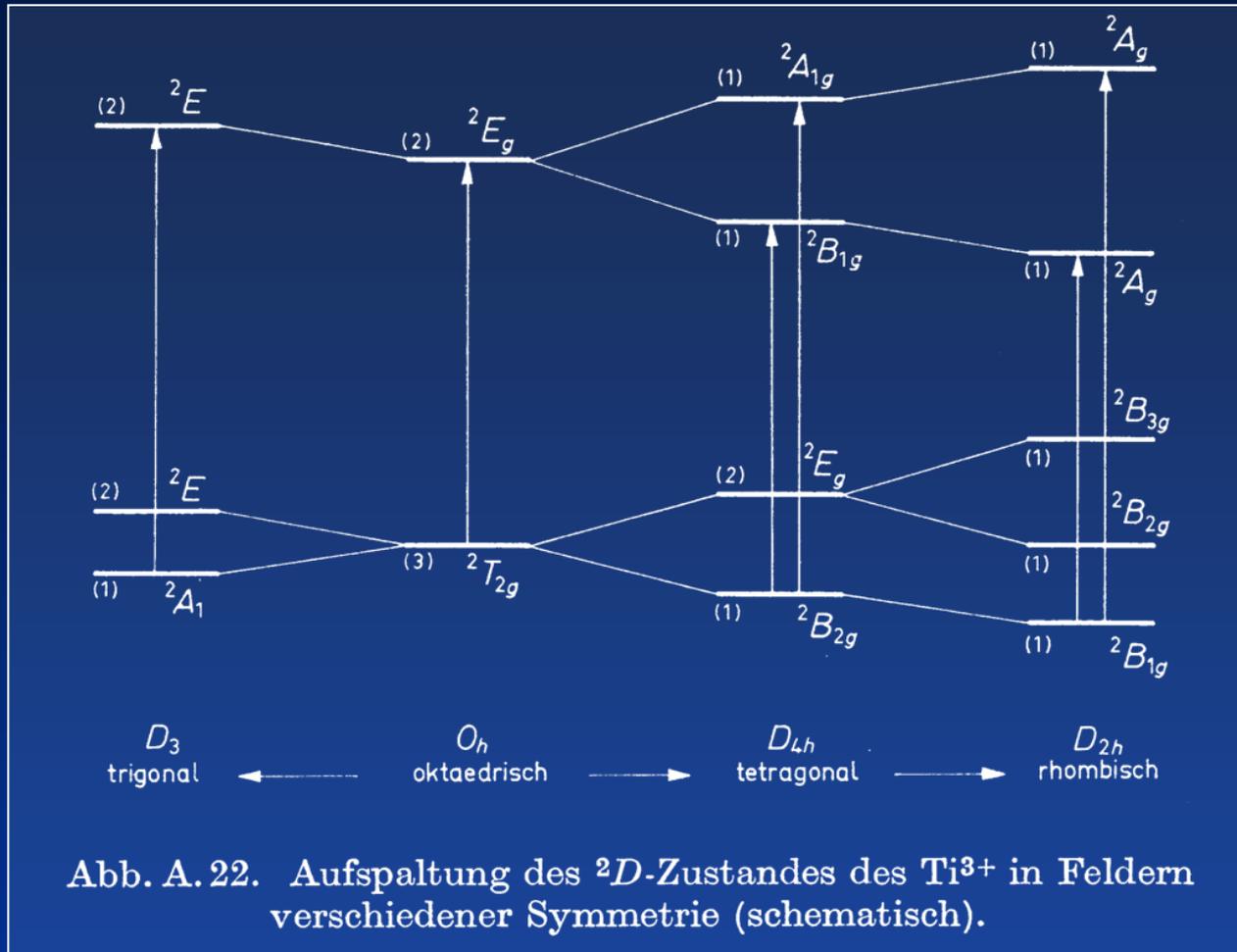


Abb. A. 21.

Remissionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (unverdünnt).



Die Doppelstruktur der Ti^{3+} Bande kommt durch Jahn-Teller-Verzerrung zustande:

- Der bahnentartete 2T_2 -Grundzustand ist nicht stabil und spaltet durch Symmetrierniedrigung auf.
- Bei der Symmetrierniedrigung von O_h nach D_{4h} (Stauchung oder Streckung entlang der z-Richtung) spalten die Terme ${}^2T_{2g}$ und 2E_g auf.

Die Termreihenfolge gilt ein in z-Richtung gestauchtes Oktaeder. Die neuen Termbezeichnungen nach Symmetrierniedrigung erhält man aus dem Korrelationsschemata.

Tabelle B.13.
Korrelationsschemata.

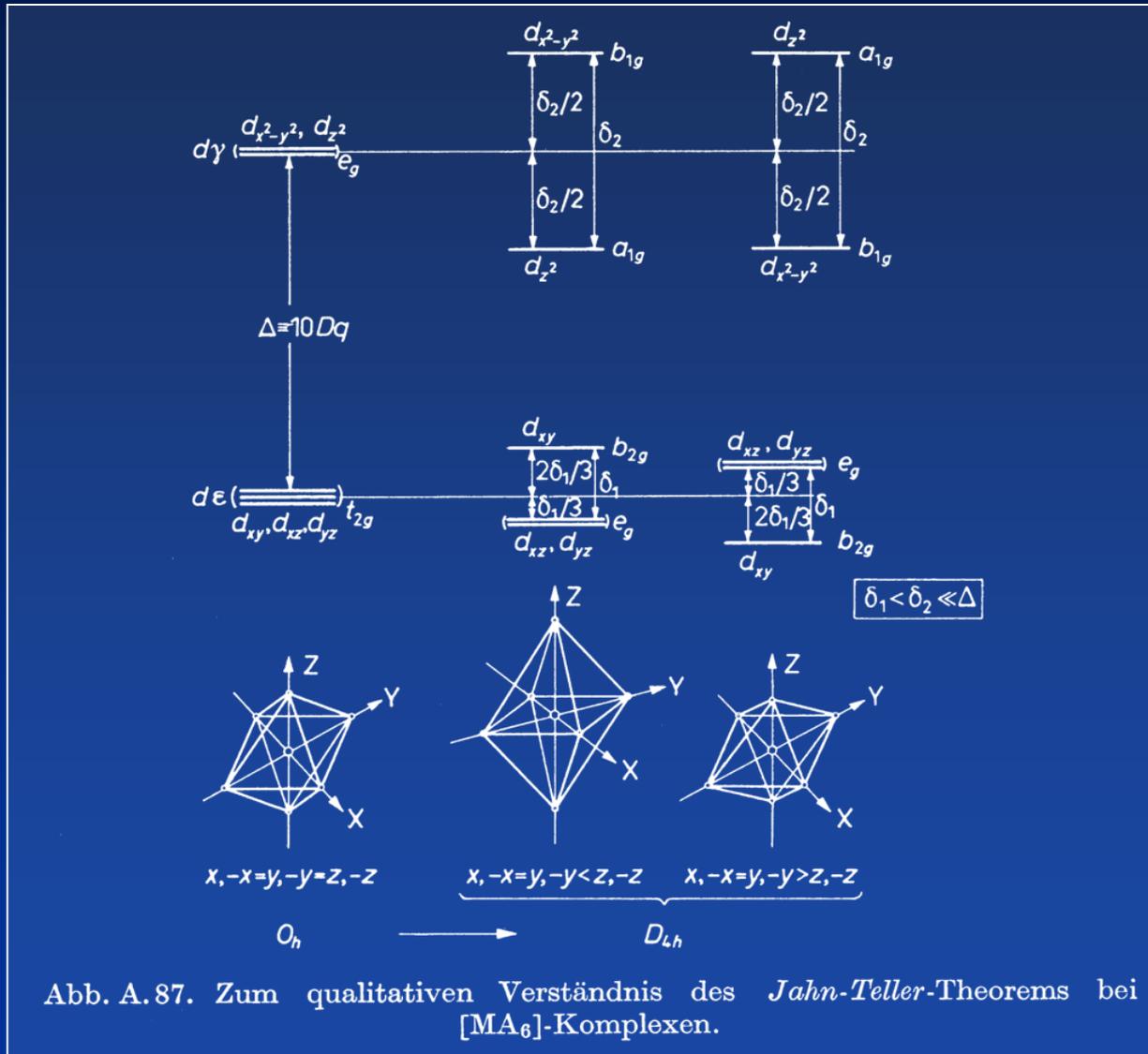
a) für Untergruppen von O_h

O_h	T_d	D_{4h}	D_3
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1
A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_2
E_g	E	$A_{1g} \dot{+} B_{1g}$	E
E_u	E	$A_{1u} \dot{+} B_{1u}$	E
T_{1g}	T_1	$A_{2g} \dot{+} E_g$	$A_2 \dot{+} E$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} \dot{+} E_u$	$A_2 \dot{+} E$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} \dot{+} E_g$	$A_1 \dot{+} E$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} \dot{+} E_u$	$A_1 \dot{+} E$

b) für Untergruppen von D_{4h}

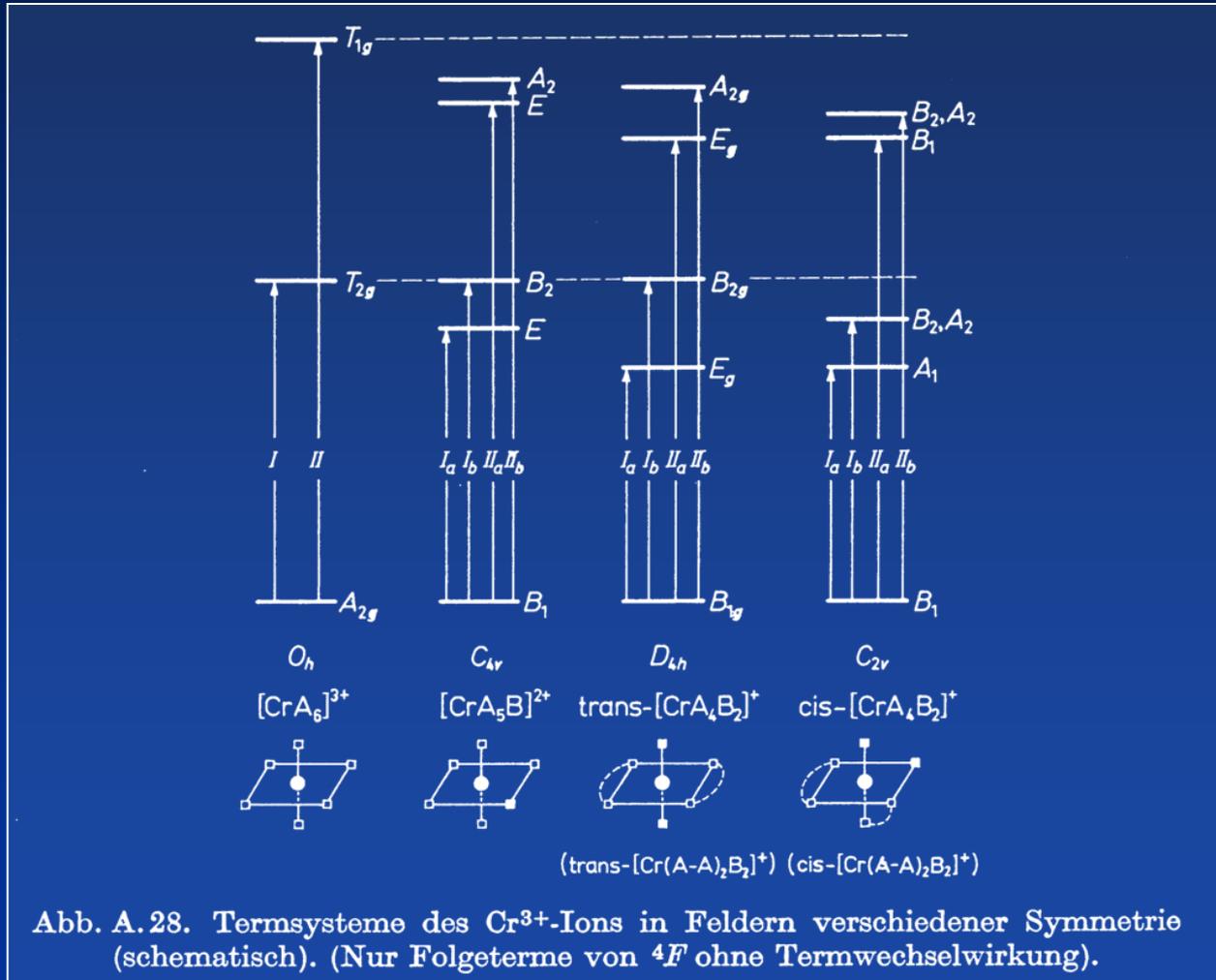
D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_1
A_{1u}	A_2	A_2
A_{2g}	A_2	B_1
A_{2u}	A_1	B_2
B_{1g}	B_1	A_1
B_{1u}	B_2	A_2
B_{2g}	B_2	B_1
B_{2u}	B_1	B_2
E_g	E	$A_2 \dot{+} B_2$
E_u	E	$A_1 \dot{+} B_1$

Infolge der Jahn-Teller-Verzerrung wird der Grundzustand von Ti^{3+} -Komplexen um $-2/3 \delta_1$ abgesenkt ($\delta_1 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Dabei wird das Oktaeder in z-Richtung gestaucht.



3.3.2 Chrom (III)-Komplexe

Freies Cr^{3+} -Ion ($3d^3$) besitzt einen 4F -Grundzustand, der in Ligandenfeldern verschiedener Symmetrien wie folgt aufspaltet:



Beispiel: Absorptionsspektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

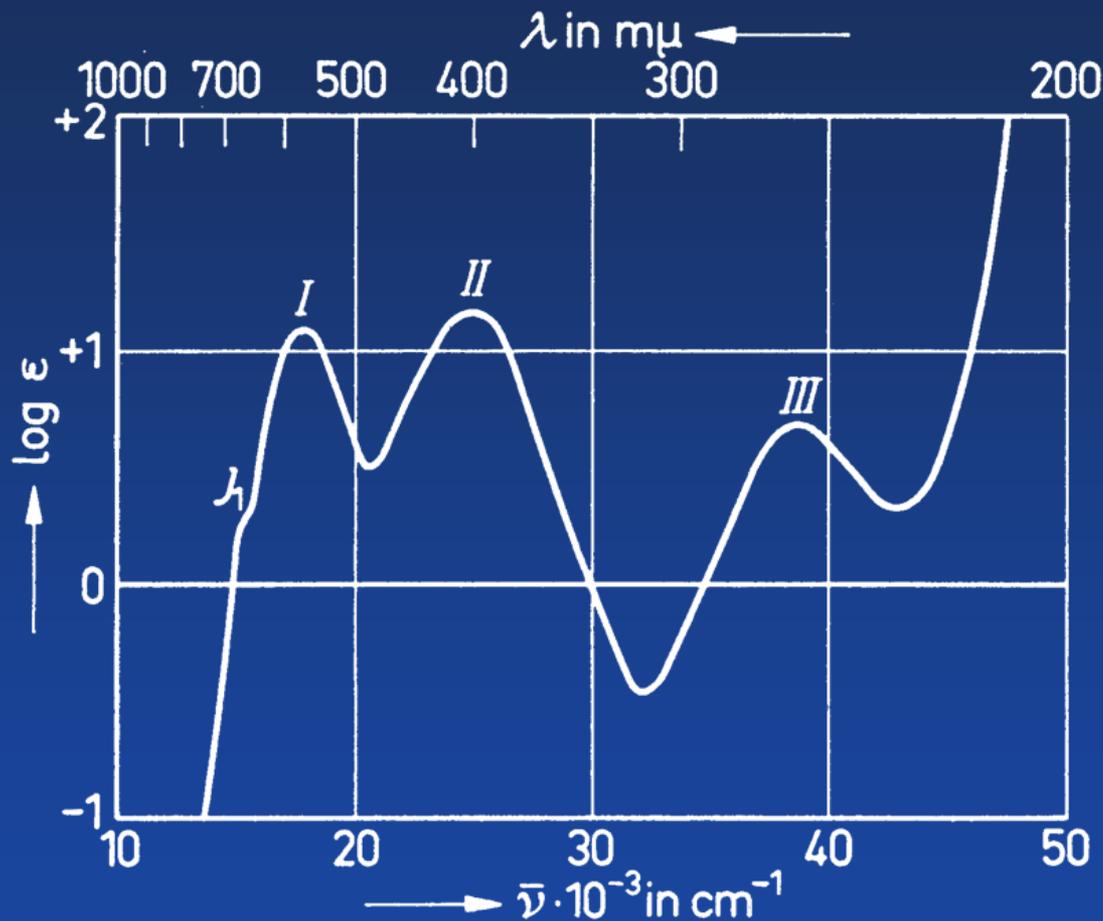
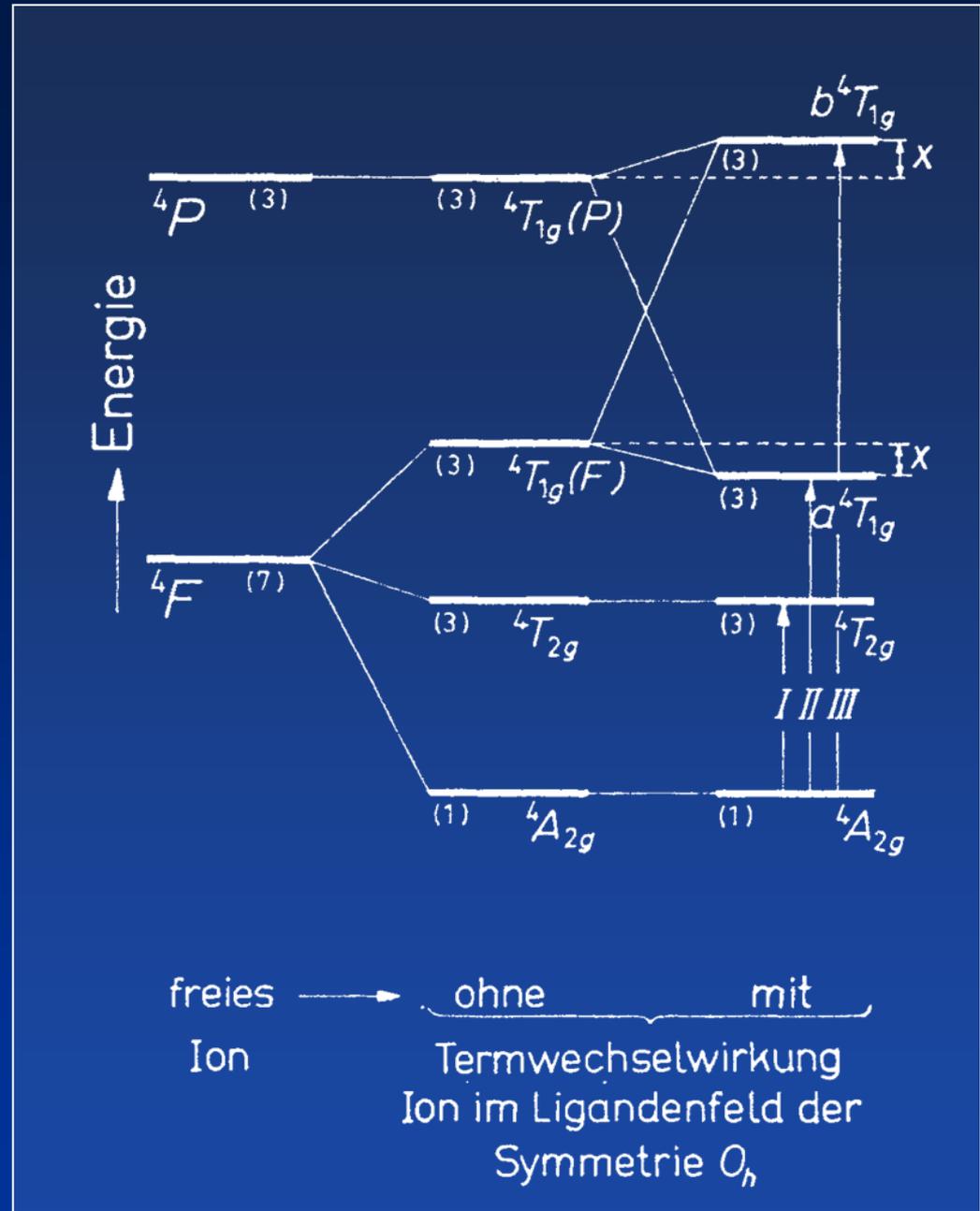


Abb. A.30. Absorptionsspektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{ClO}_4)_3$ in perchlorsaurer wässriger Lösung.

Termsystem des Cr^{3+} bei oktaedrischer Symmetrie des Ligandenfeldes unter Berücksichtigung der Quartett-Terme.

Zur Deutung des Absorptionsspektrums von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ betrachten wir die Ligandenfeld-Aufspaltung ohne und mit Termwechselwirkung:



Beispiel: Absorptionsspektrum von $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$

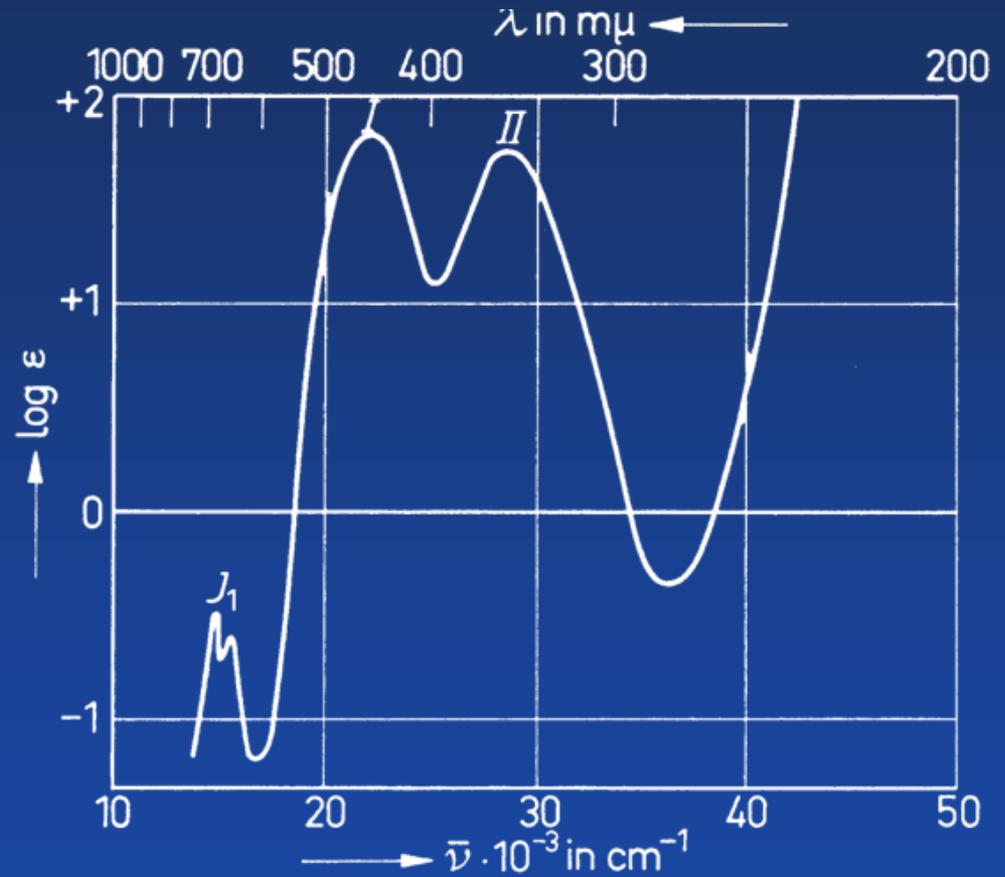
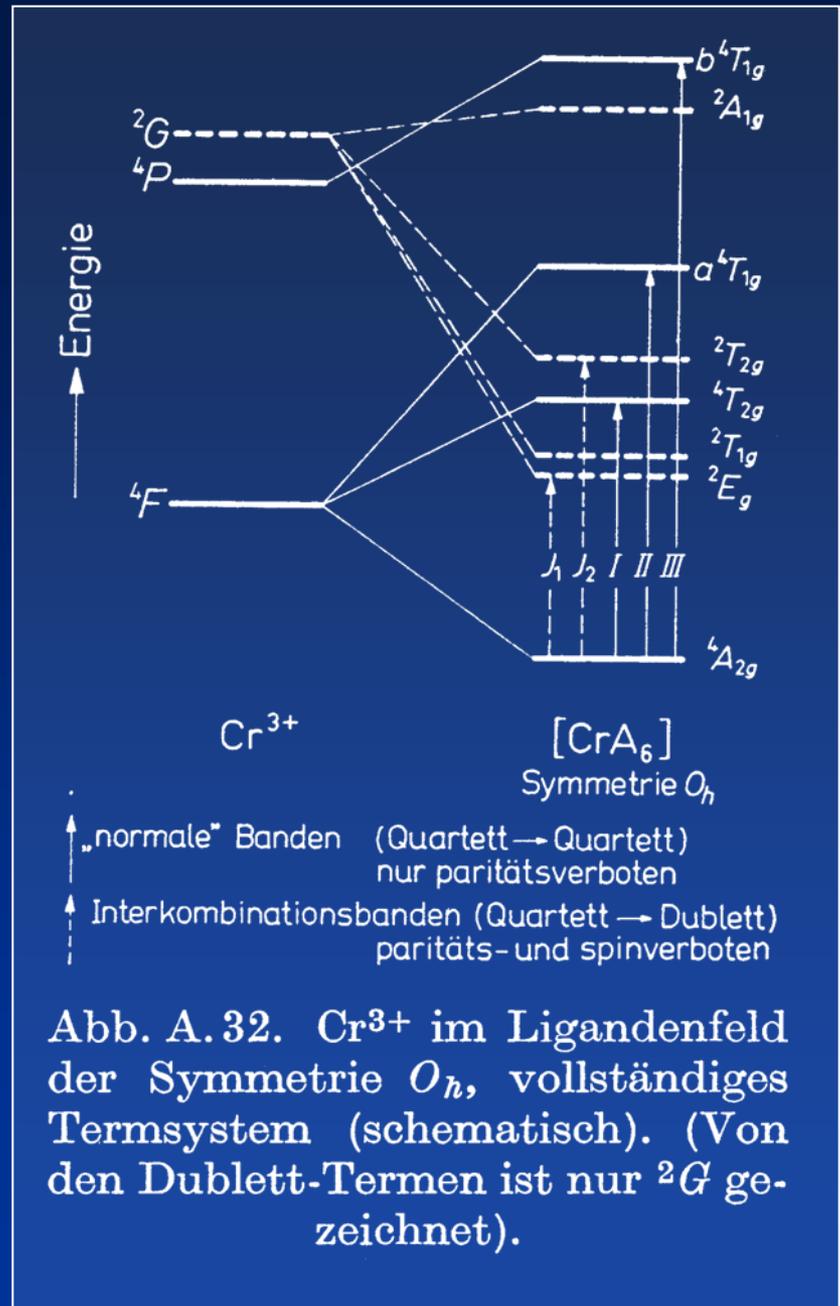


Abb. A. 31.
Absorptionsspektrum von
 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$.
 $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$ in H_2O .

Die Ligandenfeldbanden I und II sind den spinerlaubten Übergängen ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow a^4T_{1g} ({}^4F)$ zuzuordnen.

Der spinerlaubte Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow b^4T_{1g}$ (4P) tritt bei ca. $33\,000\text{ cm}^{-1}$ auf und wird von Bande II überdeckt (\rightarrow Schulter)

Die intensitätsschwachen Banden J1 sind paritäts- und spinverbotene Übergänge. Sie werden „**Interkombinationsbanden**“ genannt.



3.3.3 Interkombinationsspektren

Als reine Interkombinationsspektren bezeichnet man Spektren, bei denen im langwelligen Teil **nur** Interkombinationsbanden auftreten. Sie resultieren aus spin- und paritätsverbotenen Elektronenübergängen.

Im Falle von Cr^{3+} -Komplexen sind sie als schwache Banden neben stärkeren spinerlaubten Ligandenfeldbanden im sichtbaren Bereich zu beobachten.

Nur spin- und paritätsverbotene Übergänge (reine Interkombinationsspektren) beobachtet man bei d^5 -Komplexen (Fe^{3+} , Mn^{2+}).

Beispiel: Absorptionsspektrum von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

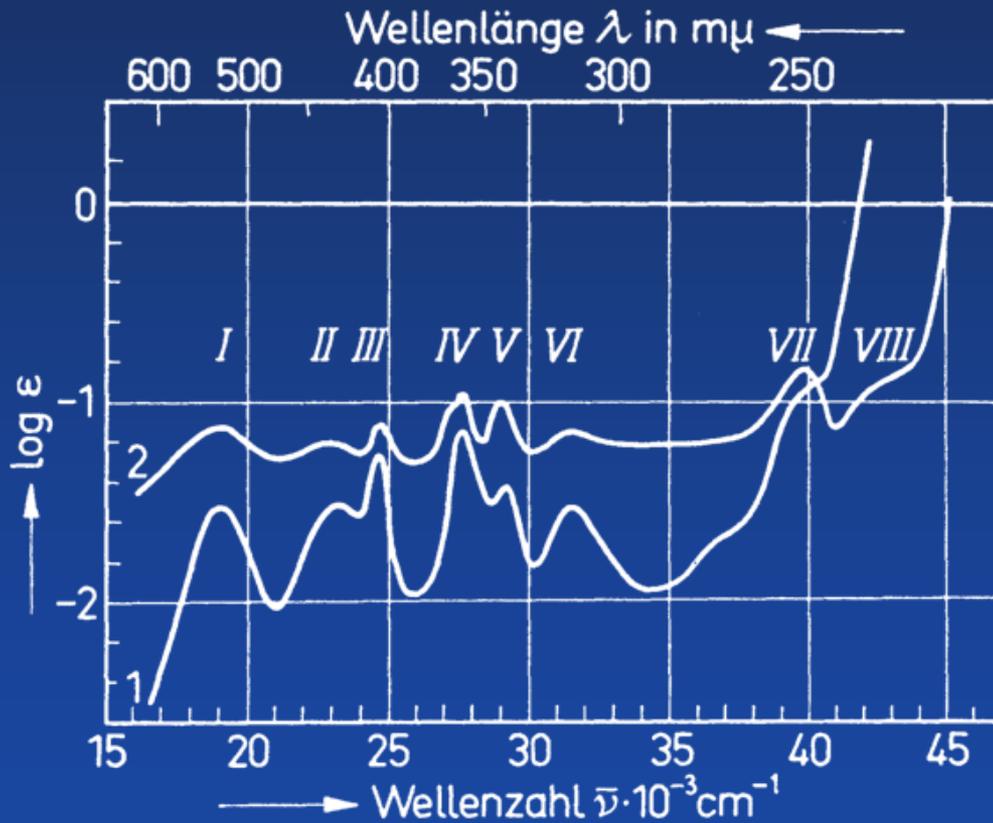


Abb. A. 34.

Absorptionsspektrum von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

1 = $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wäßrige Lösung
($c = 4,8 \text{ m}$)

2 = Kristallspektrum $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
(Kristallplatten $d = 1$ bis 7 mm).

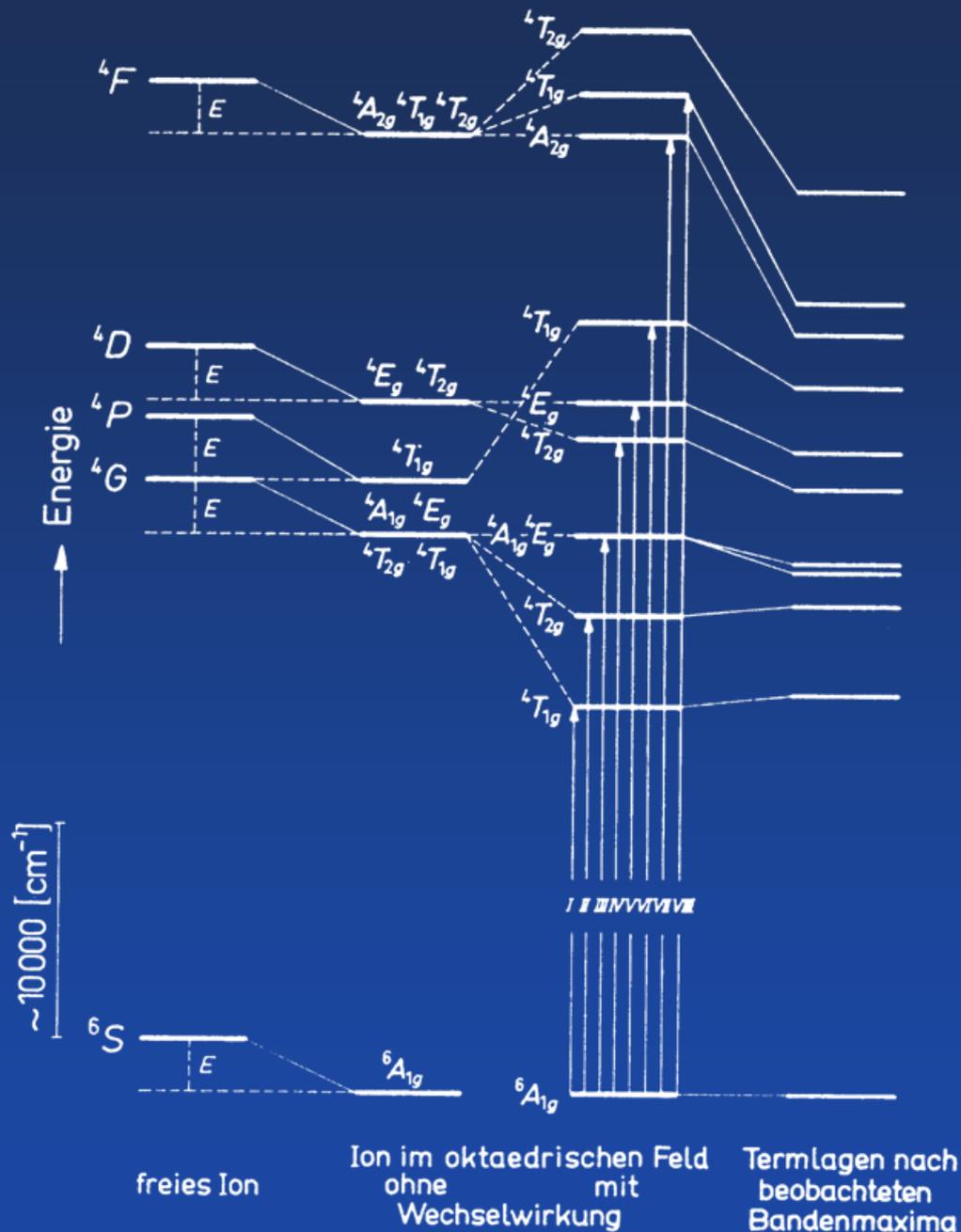


Abb. A. 35.
 Termsystem eines Ions
 der Konfiguration d^5 im
 oktaedrischen Feld
 ($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)
 (schematisch).

3.3.4 Spincrossover-Komplexe

Thermischer Spinübergang (spincrossover) kann bei Komplexverbindungen der 3d-Reihe mit Elektronenkonfigurationen $3d^4$ - $3d^7$ auftreten, wenn die kritische *Ligandenfeldstärke* und die *Spinpaarungsenergie* π annähernd gleich groß sind:

$$\Delta_{\text{krit.}} \approx \pi$$

Thermodynamisch lautet die Bedingung für das Auftreten von thermisch induziertem Spinübergang:

$$\Delta G_{\text{HL}} = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} \approx k_{\text{B}} T$$

$$\Delta G_{\text{HL}} = \Delta H_{\text{HL}} - T \Delta S_{\text{HL}} \approx k_{\text{B}} T$$

Wenn $\Delta G_{\text{HL}} = 0$

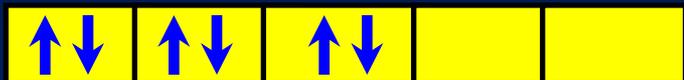
$$\Delta H_{\text{HL}} = T \Delta S_{\text{HL}}$$



$$T_{\text{SCO}} = \Delta H_{\text{HL}} / \Delta S_{\text{HL}} = \text{Spincrossover-Temperatur}$$

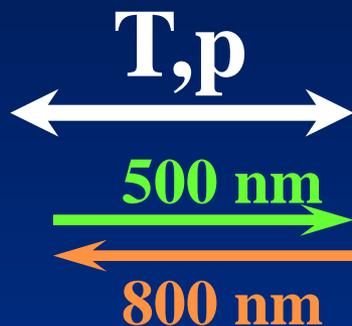
Eisen(II)-Komplexe – $3d^6$

3d-Orbitale



$S = 0$

“Low Spin”
diamagn.



3d-Orbitale



$S = 2$

“High Spin”
paramagn.



Spin Transition
(Spin Crossover)



LS \leftrightarrow HS

In Übergangsmetall-Komplexen
mit $3d^4 \dots 3d^7$

häufig in

$3d^5$: Eisen(III)

$3d^6$: Eisen(II)

$3d^7$: Kobalt(II)

seltener in

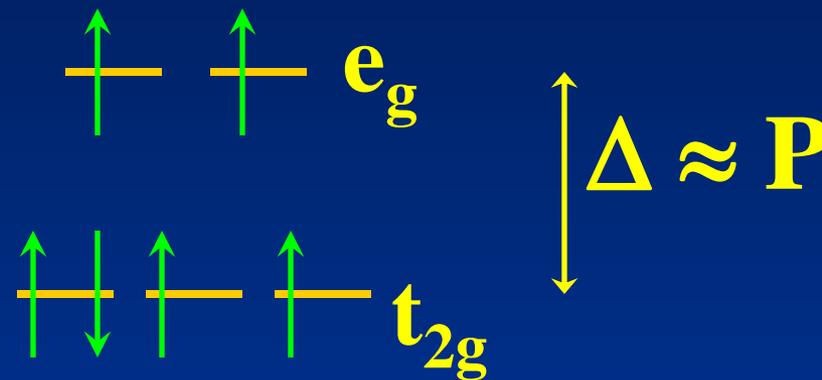
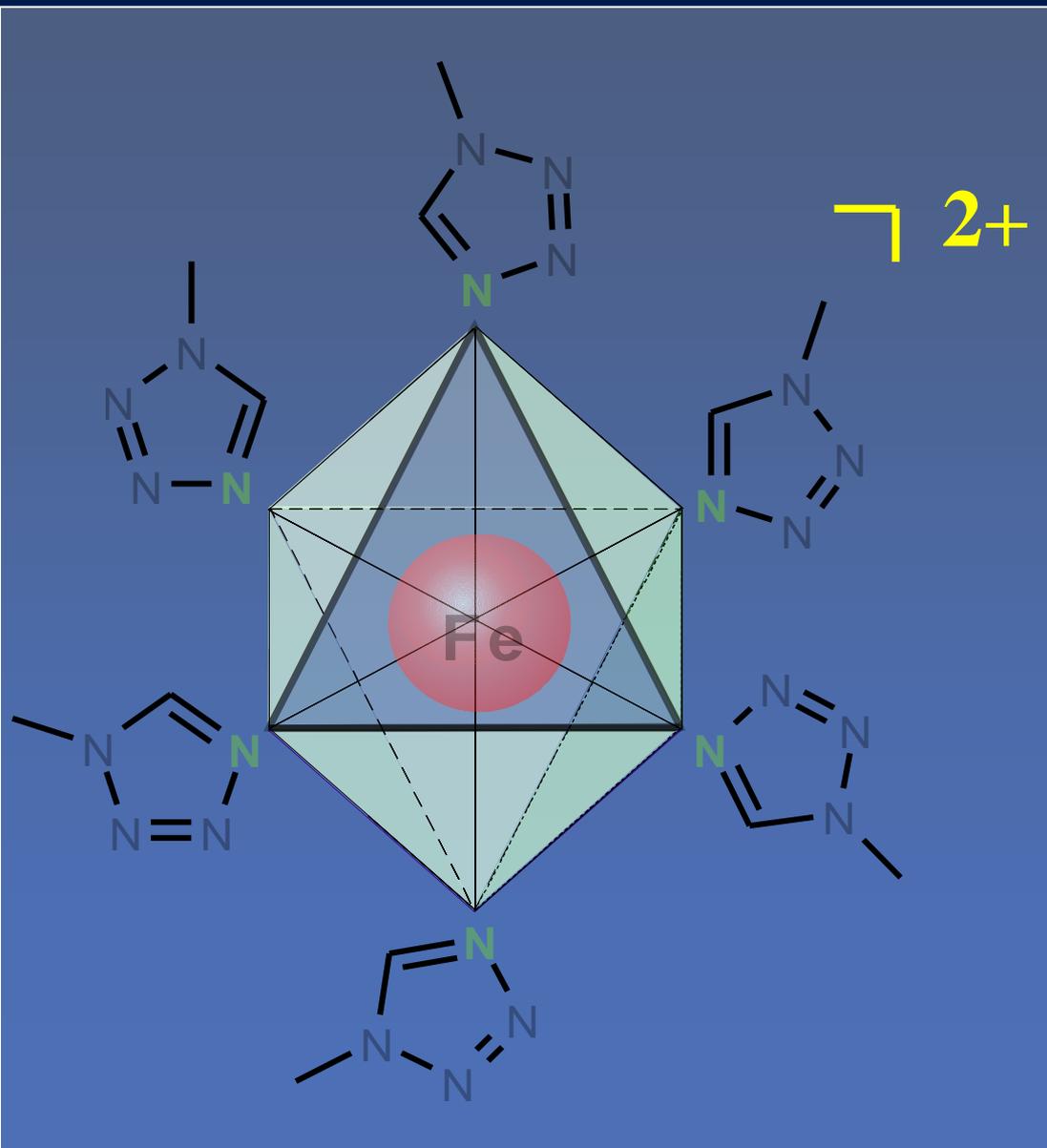
$3d^4$: Mangan(III)

$3d^6$: Kobalt(III)



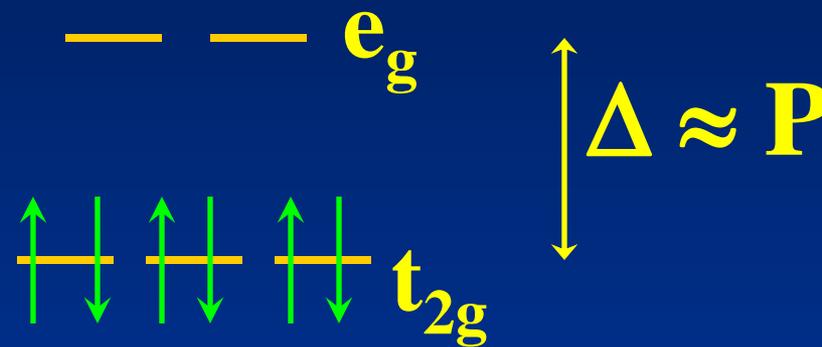
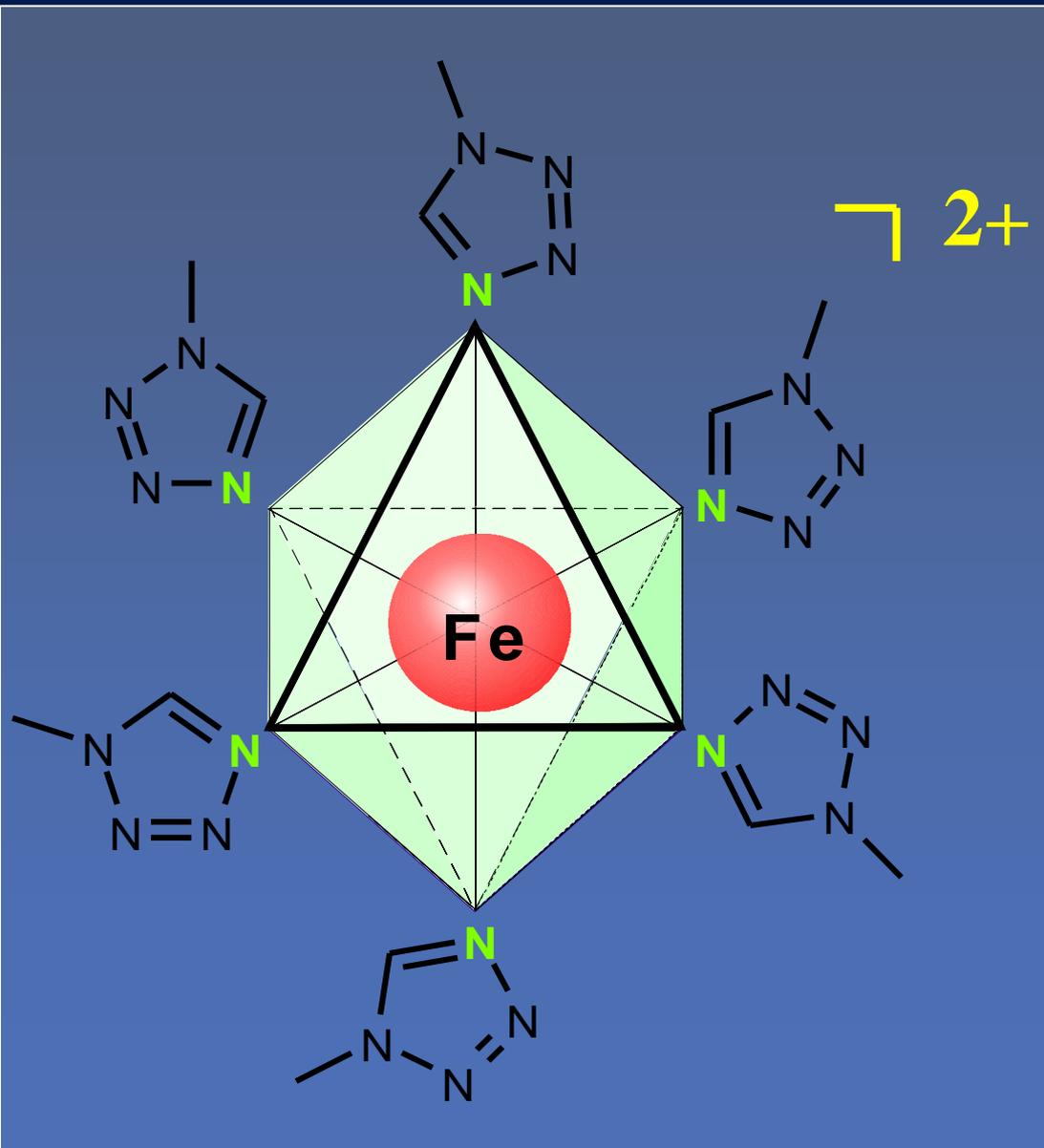
**Molekulares Chamäleon –
Komplexmoleküle schalten durch
Temperaturänderung, Licht und Druck**

Schaltprinzip



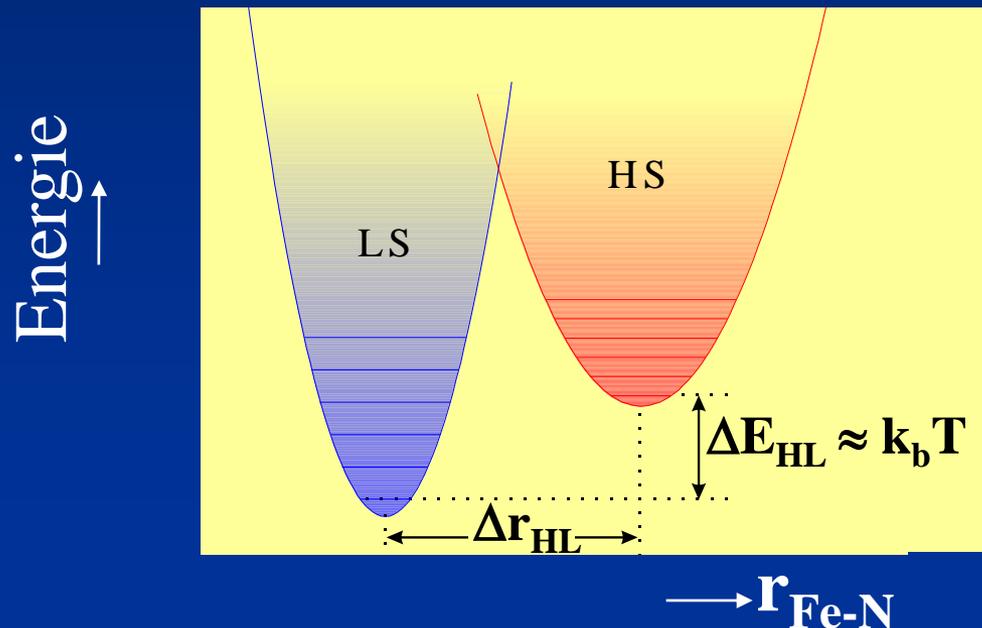
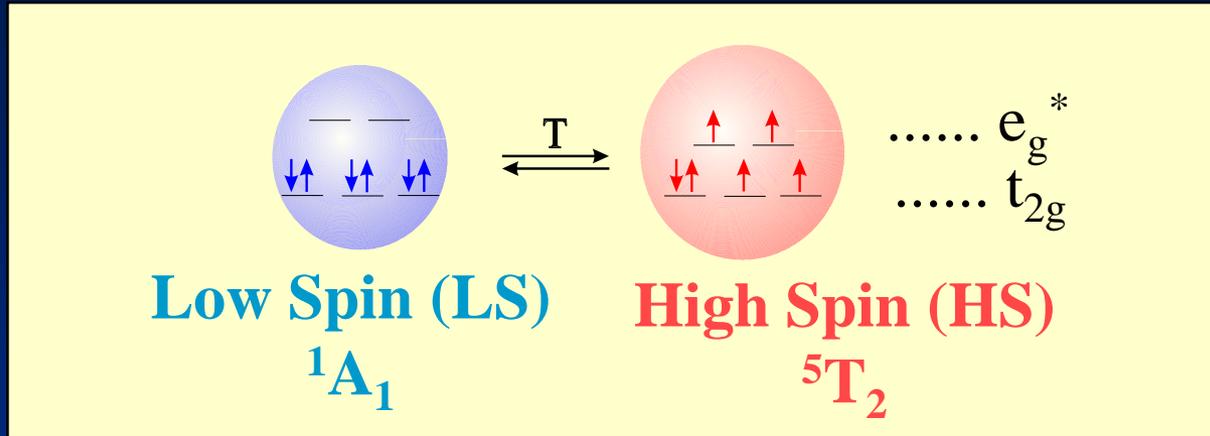
high-spin

Schaltprinzip

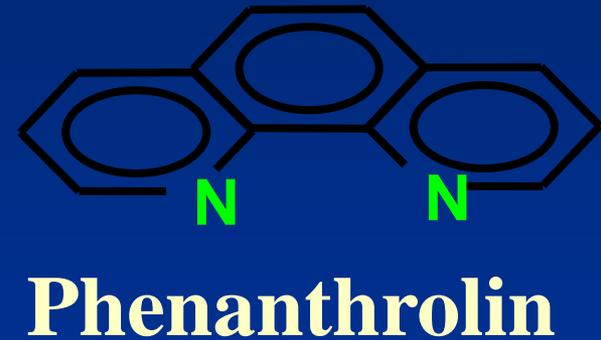


low-spin

Thermischer Spinübergang in Eisen(II)-Komplexen: Bedingung



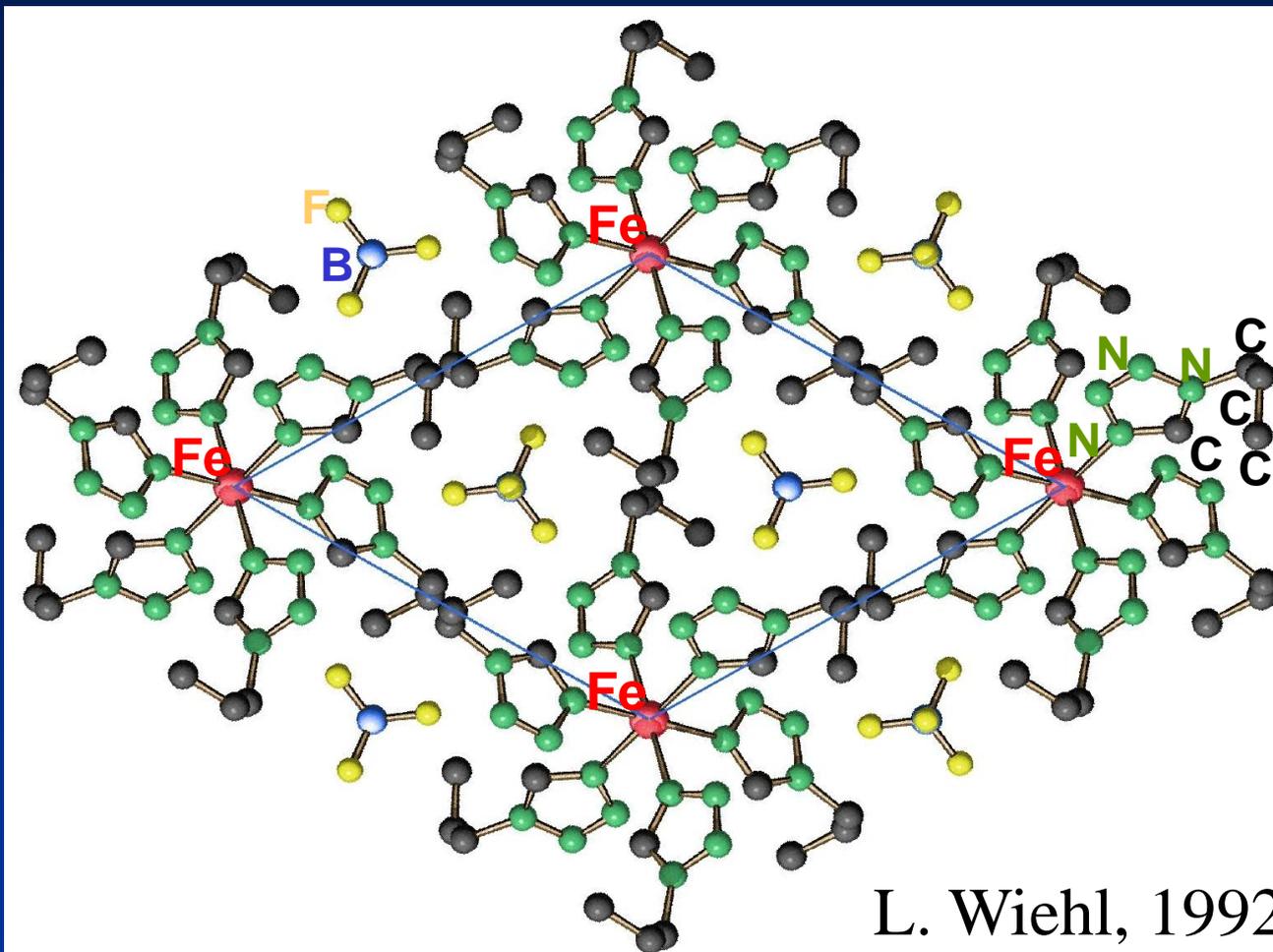
Geeignet für SCO: FeN_6 -Koordination



NCS- Thiocyanat

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

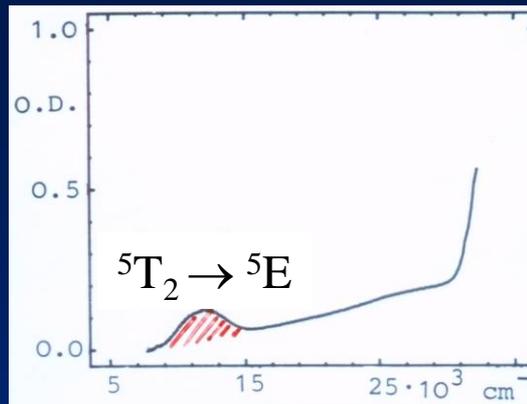
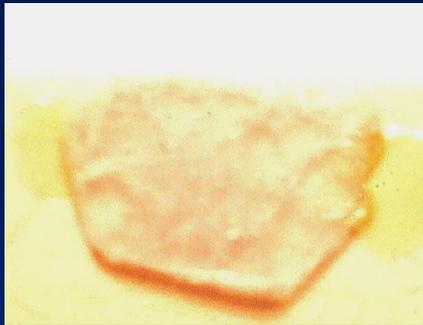
ptz = 1-Propyl-1H-tetrazol



ab-Plane

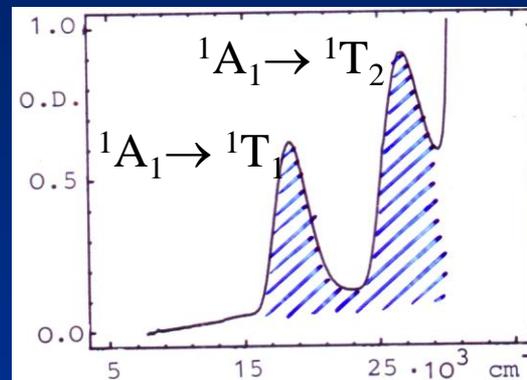


HS



300 K

LS

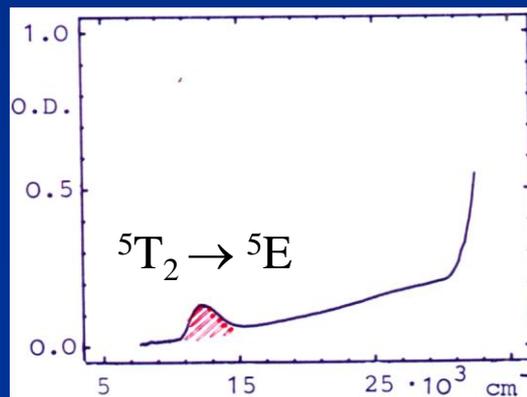


80 K

HS



LS

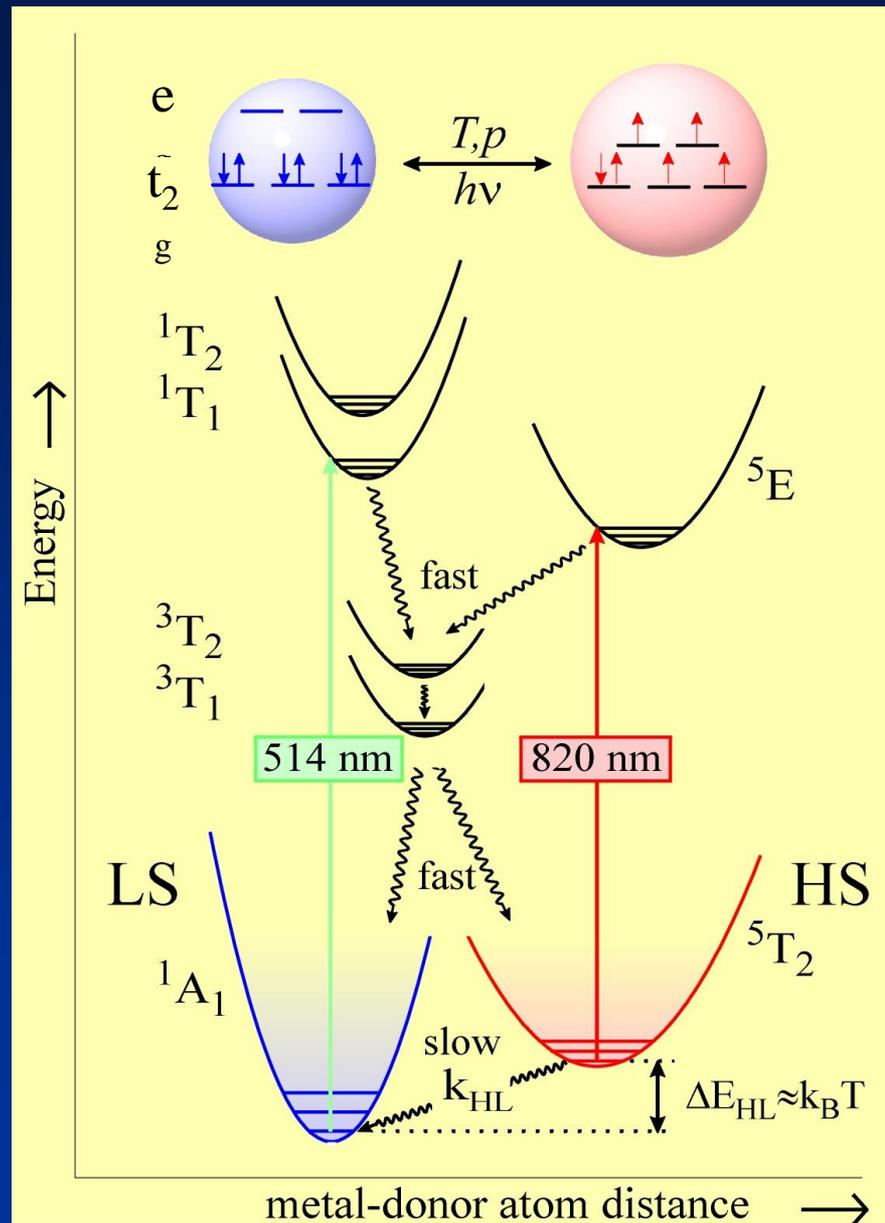


10 K
green light

Light-Induced Excited Spin State Trapping

“LIESST“

S. Decurtins,
P. Gülich,
C.P. Köhler,
H. Spiering,
A. Hauser
(1985)



3.3.5 Charge transfer (CT) - Spektren

Bei elektrischer Dipol (E1) –Wechselwirkung zwischen Licht und einem Komplexmolekül können zusätzlich zu den bislang betrachteten (paritätsverbotenen) d-d-Übergängen auch Elektronen zwischen Zentralion und Liganden übertragen werden:



Die in optischen Spektren beobachteten zugehörigen Banden nennt man Charge transfer (CT) – Banden.

Da solche Elektronenübergänge spin-und-paritätserlaubt sind, sind die Intensitäten der CT-Banden um einige Zehnerpotenzen größer als bei spinerlaubten aber paritätsverbotenen d-d-Übergängen.

Für $\text{ZI} \xrightarrow{e^-} \text{L}$: „Metalloxydationsbanden“
 $\text{ZI} \xleftarrow{e^-} \text{L}$: „Metallreduktionsbanden“

Metalloxidationsbanden

Elektronenübergang erfolgt aus einem Molekülorbital (MO) mit vorwiegend Metallcharakter in ein MO mit vorwiegend Ligandcharakter.

Sie treten umso langwelliger auf, je leichter das Metallion oxidierbar ist, d.h. je niedriger der Oxidationszustand des Zentralions ist.

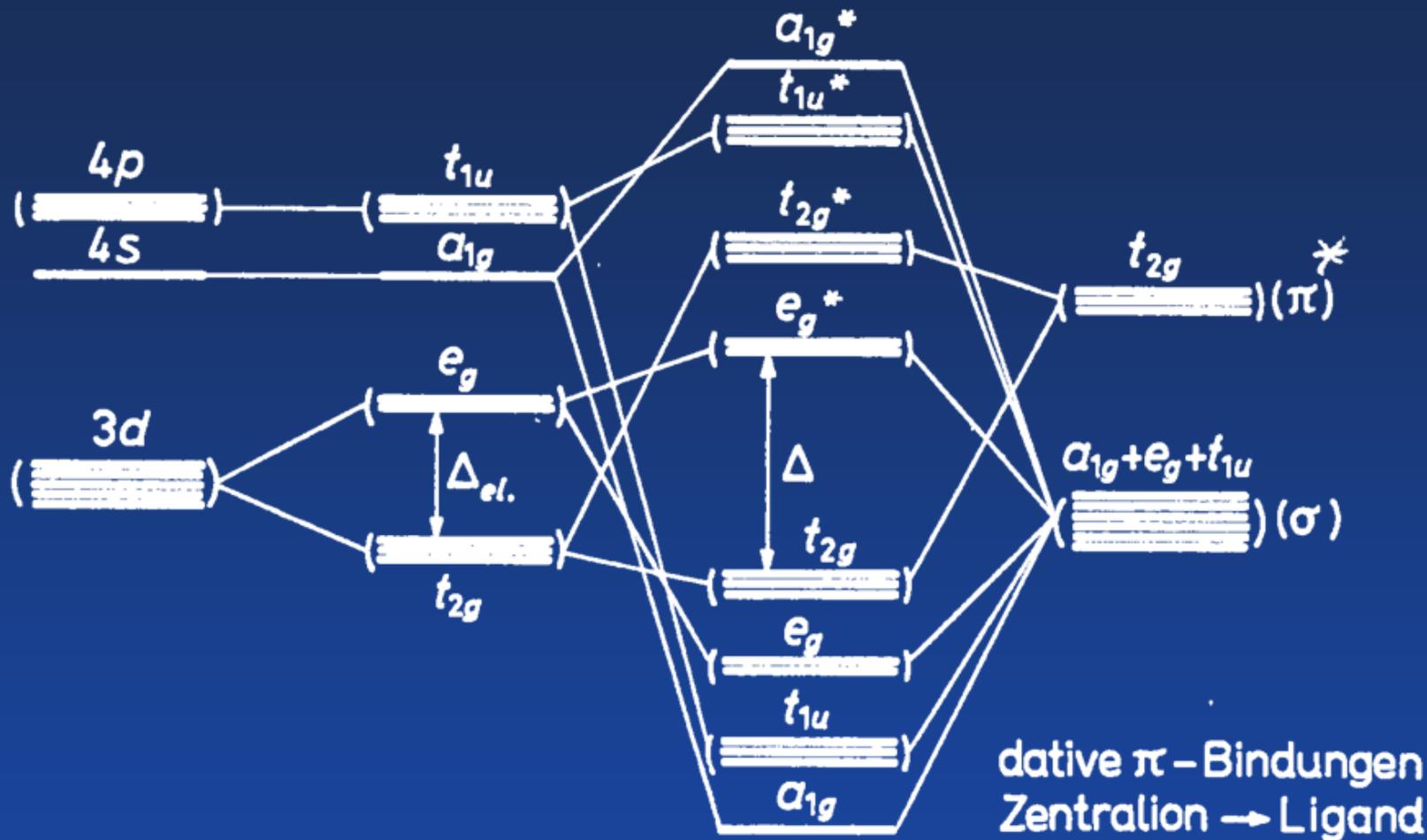
Metallreduktionsbanden

Elektronenübergang erfolgt aus einem MO mit vorwiegend Ligandcharakter in ein MO mit vorwiegend Metallcharakter .

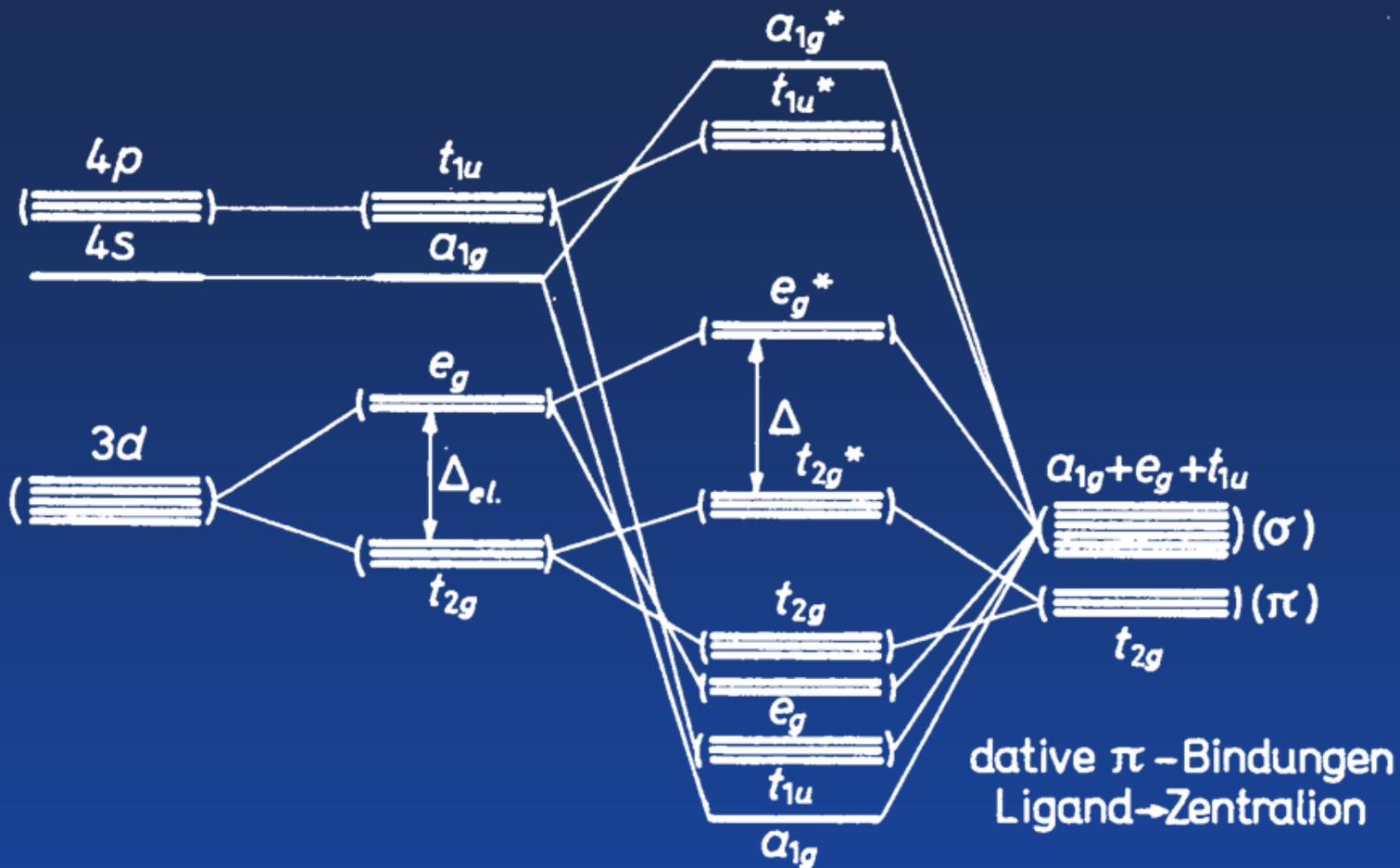
Sie treten umso langwelliger auf, je leichter das Metallion reduzierbar ist, d.h. je höher der Oxidationszustand des Zentralions ist.

Zur Interpretation von CT-Spektren bedient man sich der Molekülorbitaltheorie.

Im folgenden sind schematische MO-Diagramme für oktaedrische Komplexionen unter Berücksichtigung von σ - und π -Bindungen gezeigt:

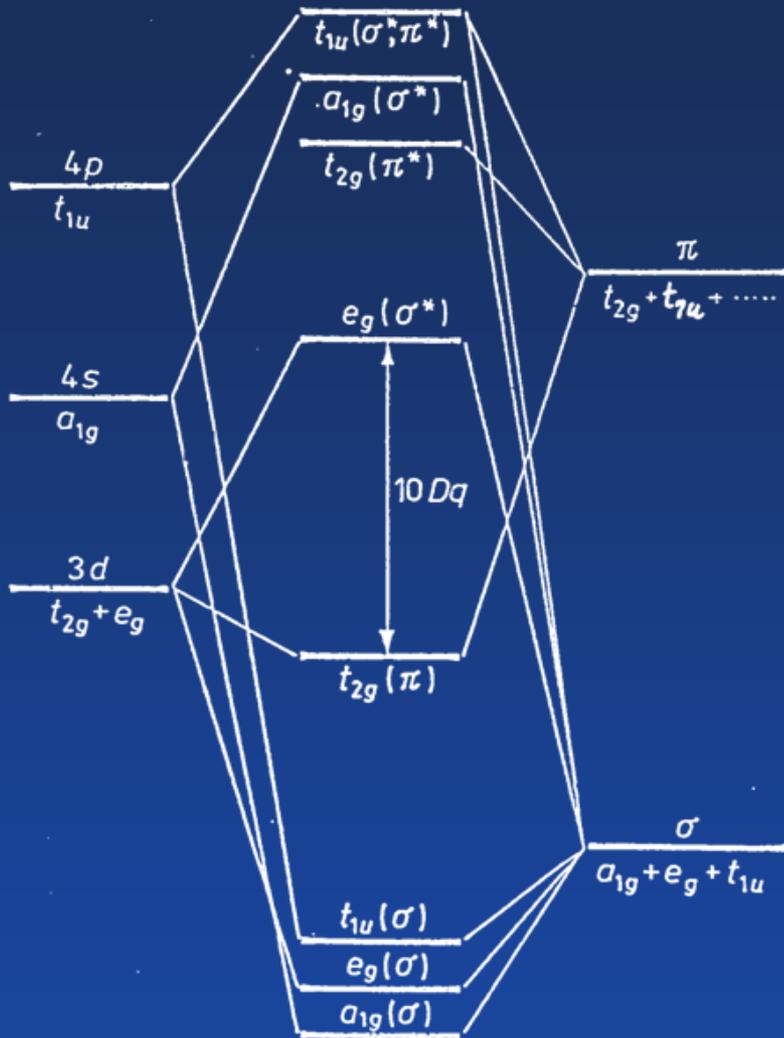


Z.B. CO, CN^- , R_3P , R_3As , Phenanthrolin, Pyridin, Dipyridyl als Liganden

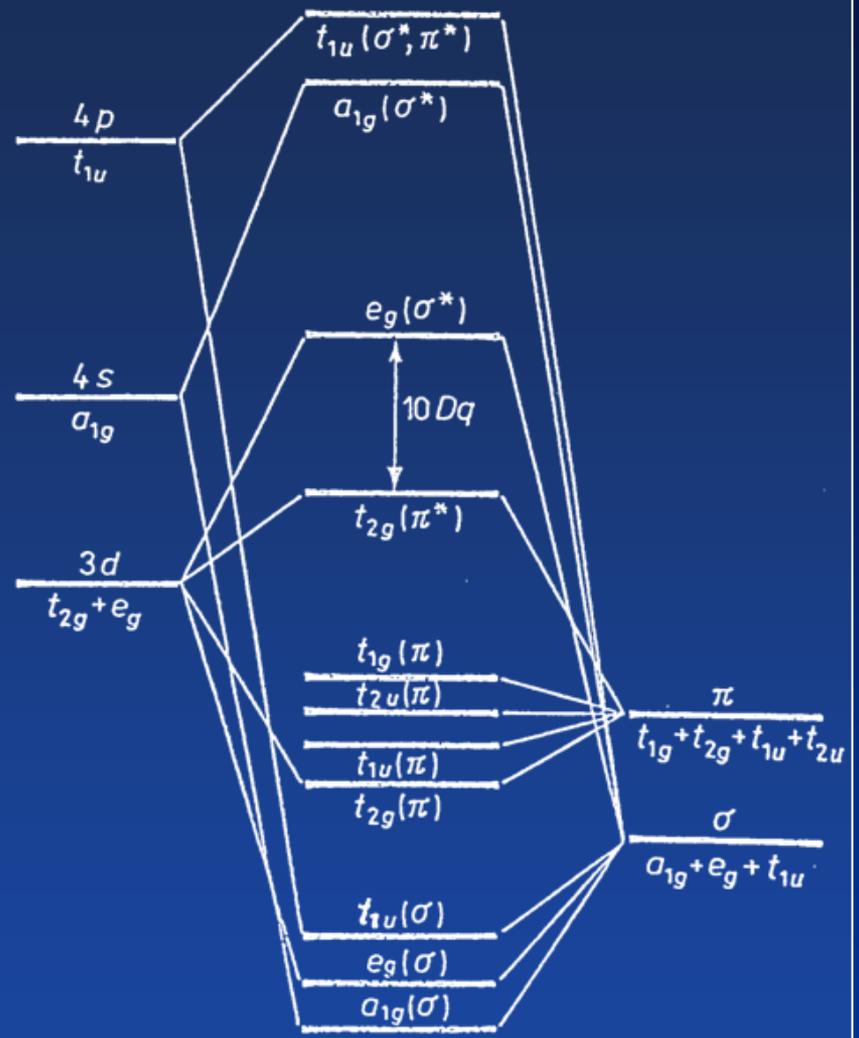


freies Metallion \rightarrow erweiterte elektrostatische Theorie \rightarrow M.O.s des Komplexes \leftarrow M.O.s der Liganden

Z.B. Cl^- , Br^- , OH^- als Liganden



O_h -Komplex, Liganden
als π -Akzeptoren



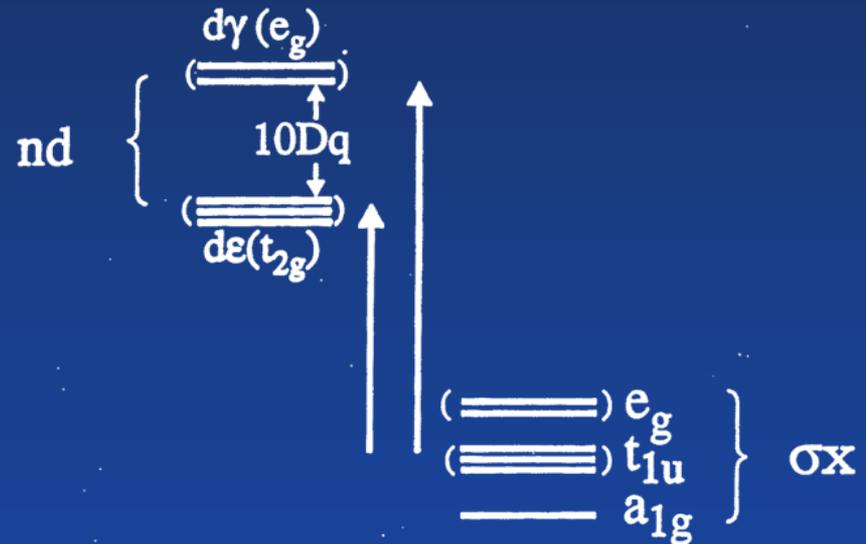
O_h -Komplex, Liganden
als π -Donoren

	π –Akzeptor-Liganden	π –Donor-Liganden
<i>Beispiele:</i>	CN ⁻ , NO ⁺ , Arsine, Aryl, Phosphine, phen, dipy, (Stark-Feld-Komplexe)	Halogenidionen, OH ⁻ , ox ²⁻ , en,... (Schwachfeld-Lig.)
<i>Energie der Liganden-π-Orbitale</i>	Höher als 3d, nicht oder nur teilweise besetzt	Niedriger als 3d, voll besetzt
<i>„Bindende“ $t_{2g}(\pi)$-MO hat vorwiegend</i>	Metall-Charakter	Ligandencharakter
<i>„Antibindende“ $t_{2g}(\pi^*)$-MO hat vorwiegend</i>	Ligandencharakter	Metall-Charakter
<i>Elektrondelokalisierung im „Bindenden“ $t_{2g}(\pi)$</i>	Metall \rightarrow Ligand „ $d_{\pi}p_{\pi}$ -Rückbindung“	Ligand \rightarrow Metall
<i>Kubischer Ligandenfeld-Parameter $10Dq$</i>	$E(e_g(\sigma^*)) - E(t_{2g}(\pi))$ groß	$E(e_g(\sigma^*)) - E(t_{2g}(\pi^*))$ klein
<i>Paritätsverbotener d-d-Übergang (im UV/vis)</i>	$t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ ($\rightarrow 10 Dq$)	$t_{2g}(\pi^*) \rightarrow e_g(\sigma^*)$ ($\rightarrow 10 Dq$)
<i>Erlaubte CT-Übergänge (im UV/vis)</i>	MLCT: $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{2u}(\pi^n)$ $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{1u}(\sigma^*, \pi^*)$	LMCT: $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}(\pi^*)$ $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$

Mögliche Elektronenübergänge
in oktaedr. Übergangsmetallkomplexen
mit σ -Bindung

$(n+1)p$ (≡≡≡) t_{1u}

$(n+1)s$ ——— a_{1g}

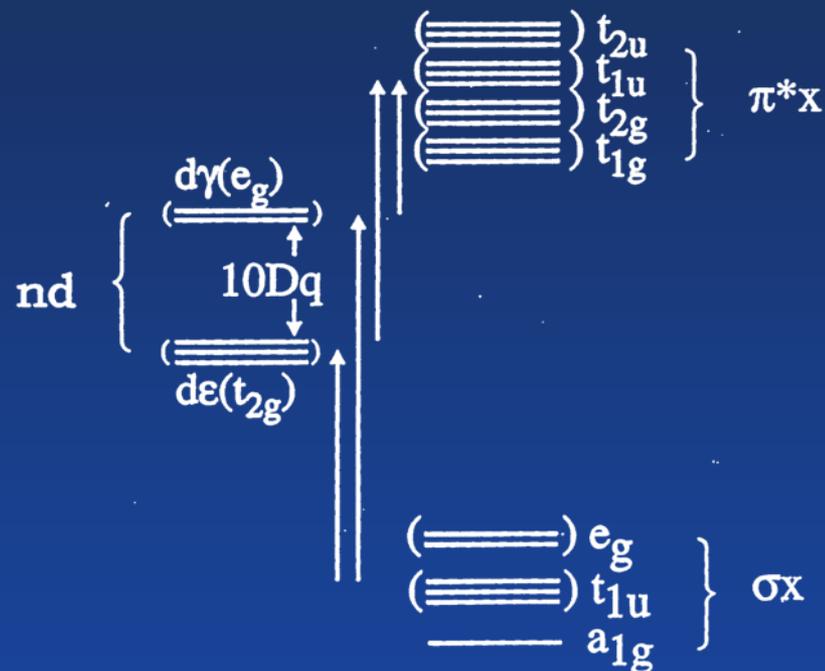


MX_6 , X is σ -bonding

(X e.g. NH_3 , SO_3^{2-} , CH_3^-)

CTF transitions: $\sigma \rightarrow d\varepsilon$
 $\sigma \rightarrow d\gamma$

Mögliche Elektronenübergänge
in oktaedr. Übergangsmetallkomplexen
mit π -Rückbindung

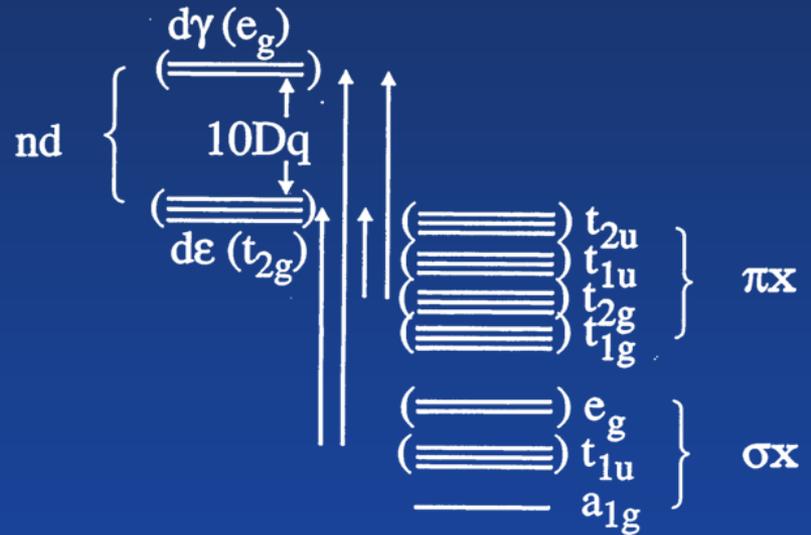


MX_6 , π -backbonding

CTF transitions: $\sigma \rightarrow d\epsilon$
 $\sigma \rightarrow d\gamma$
 $d\epsilon \rightarrow \pi^*$
 $d\gamma \rightarrow \pi^*$

(X e.g. CO, R_3P , R_3As ,
 $acac^-$, α, α' -Dipyridyl,
o-Phenanthroline,
Pyridin)

Mögliche Elektronenübergänge
in oktaedr. Übergangsmetallkomplexen
mit σ - und π -Bindung.



MX_6 , X is $\sigma+\pi$ -bonding (X e.g. F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-})

CTF transitions: $\sigma \rightarrow d\varepsilon$

$\sigma \rightarrow d\gamma$

$\pi \rightarrow d\varepsilon$

$\pi \rightarrow d\gamma$

4. Magnetochemie

4.1 Erscheinungsformen von Magnetismus

Zwei Gruppen:

- a) Die magnetischen Eigenschaften von Stoffen resultieren aus der Wechselwirkung der einzelnen Atome/Ionen mit dem Magnetfeld.

Die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Atome/Ionen ergeben additiv die magnetischen Eigenschaften der makroskopischen Materie.

Wechselwirkungen der Teilchen untereinander existieren praktisch nicht bzw. sind vernachlässigbar. Dazu gehören:

- Diamagnetismus
- Paramagnetismus
- Temperaturunabhängiger Van-Vleck-Paramagnetismus

- b) Magnetische Erscheinungen resultieren aus der Wechselwirkung des Magnetfeldes mit den einzelnen Teilchen und aus Wechselwirkungen der Teilchen untereinander (kooperative Erscheinung). Dazu gehören:

- Ferromagnetismus
- Antiferromagnetismus
- Ferrimagnetismus
- Magnetismus des Metall-Elektronengases

4.2 Diamagnetismus

Diamagnetismus entsteht durch Wechselwirkungen des äußeren Magnetfelds \vec{H} mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Diamagnetismus ist ein im Magnetfeld induzierter Effekt.

Atomistische Deutung:

Ein mit der Winkelgeschwindigkeit ω im Abstand \vec{r} um einen Atomkern kreisendes Elektron erzeugt den Strom

$$i = e \cdot \nu = \frac{\omega e}{2\pi}$$

und das magnetische Moment

$$M = \mu_0 \cdot i \cdot F \quad (F = r^2 \pi)$$

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \text{Induktionskonstante} \\ &= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1} \end{aligned}$$

Beim Einschalten eines Magnetfelds wirkt die Kraft (Lorentz-Kraft) auf das Elektron:

$$\vec{K} = -e[\vec{u} \times \vec{B}]$$

Folge:

- Zusätzliche Präzessionsbewegung mit der Frequenz ω_L (Larmor-Frequenz) überlagert sich der ursprünglichen Bewegung des Elektrons und
- erzeugt einen zusätzlichen Strom Δi und ein zusätzliches magnetisches Moment $\Delta M = \mu_0 \cdot \Delta i \cdot F$, das dem Erregerfeld H entgegengerichtet ist (Lenzsche Regel).
- Die daraus resultierende Suszeptibilität ist

$$\chi_v = \frac{H'}{H} = \frac{\Delta M}{H \cdot V} = \chi_v^{dia}$$

Die diamagnetische Suszeptibilität χ^{dia} ist:

- negativ
- sehr klein
- unabhängig von H
- praktisch unabhängig von T

Bei genauen Bestimmungen von χ von paramagnetischen Stoffen müssen diamagnetische Anteile berücksichtigt werden.

Zum Beispiel ist bei Übergangsmetallkomplexen:

$$\chi_M = \chi_A + \sum \chi_L \quad [\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}]$$

χ_M : Mol - Suszeptibilität des Komplexes (gemessen)

χ_A : Grammatom - Suszeptibilität des Zentralions

χ_L : Mol - Suszeptibilität des Liganden L

Zur Korrektur können χ^{dia} -Werte Tabellen (z.B. von Pascal) entnommen werden.

4.3 Paramagnetismus

Paramagnetismus resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und Orbital- bzw. Spinmoment ungepaarter Elektronen.

Beide Bewegungsarten eines Elektrons

- a) fortschreitende Bewegung → Bahndrehimpuls
- b) Rotation um eigene Achse → Eigendrehimpuls (Spin)

führen zu entsprechenden magnetischen Momenten.

Zu a) Bahnmoment $\vec{\mu}_l$

$$\text{Bewegtes Elektron} \rightarrow \text{Strom} \quad i = \frac{e\omega}{2\pi}$$

Der Strom erzeugt ein Magnetfeld \perp zur Ebene der Umlaufbahn.

Das daraus resultierende magnetische Moment der Orbitalbewegung des Elektrons ist

$$\begin{aligned} |\vec{\mu}_l| &= (\mu_0) \cdot i \cdot F && \text{(cgs - System)} \\ &= (\mu_0) \cdot \frac{e\omega}{2\pi} \cdot \pi \cdot \bar{r}^2 && \quad (1) \end{aligned}$$

Der Bahndrehimpuls ist

$$\text{klassisch:} \quad \vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$$

$$\text{bzw. mit } \vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad l = m\omega r^2 \quad (2)$$

$$\text{quantenmechanisch:} \quad |\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

$l = \text{Bahndrehimpulsquantenzahl}$

$$\text{Aus (2)=(3) folgt } \omega r^2 = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi m}$$



Einsetzen in Gleichung (1) ergibt:

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi m} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Bohrsches Magneton:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Oe}^{-1} \quad (\text{cgs})$$

$$= 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{Molekül} \quad (\text{SI})$$

$$= 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (\text{SI})$$

In älterer Literatur findet man :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e c} = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Gauss}^{-1} \quad (\text{elektrostatische Einheiten})$$

Der Vektor $\vec{\mu}_l$ ist wegen der negativen Elektronenladung antiparallel zum Vektor \vec{l} gerichtet.

4.4 Curie-Gesetz

Einfachster Fall:

Molekül mit $S = \frac{1}{2}$ (ein ungepaartes Elektron; kein Bahnmoment)

Magnetisches Moment: $|\vec{\mu}_s| = \frac{g_s \mu_B \vec{S}}{\hbar}$

Hamiltonian für die Wechselwirkung im Magnetfeld:

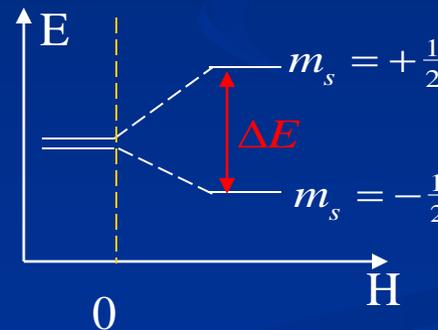
$$\hat{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = \frac{g_s \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}}{\hbar}$$

Mit den Eigenwerten ($\vec{S} \parallel \vec{H}$)

$$E = m_s g_s \mu_B H, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1)$$

und der Energiedifferenz

$$\Delta E = g_s \mu_B H$$



z.B. $H = 25$ kGauss, $g = 2.0023$ (freies E.) $\longrightarrow \Delta E = 2,3 \text{ cm}^{-1}$, d.h. bei RT nahezu gleiche Population beider Zustände.

Das mikroskopische magnetische Moment eines Elektrons im Quantenzustand $|n\rangle$ ist gegeben durch

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} = -m_s g_s \mu_B \quad (2)$$

Das makroskopische magnetische Moment resultierend aus den Beiträgen aller besetzten Zustände von N_A (Avogadro'sche Zahl) Molekülen ist

$$M = N_A \sum_n \mu_n \frac{\exp(-\frac{E_n}{kT})}{\sum_n \exp(-\frac{E_n}{kT})} = N_A \sum_n \mu_n P_n$$

P_n = Boltzmann-Faktor für die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der n -Zustände im thermischen Gleichgewicht.

Für das $S = \frac{1}{2}$ -System mit (1) und (2):

$$M = N_A \cdot \frac{\sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{m_s = +\frac{1}{2}} \mu_n \exp(-\frac{E_n}{kT})}{\sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{m_s = +\frac{1}{2}} \exp(-\frac{E_n}{kT})} = \frac{N_A g_s \mu_B}{2} \left[\frac{\exp(\frac{g_s \mu_B H}{2kT}) - \exp(-\frac{g_s \mu_B H}{2kT})}{\exp(\frac{g_s \mu_B H}{2kT}) + \exp(-\frac{g_s \mu_B H}{2kT})} \right]$$

Wenn $\frac{g_s \mu_B H}{kT} \ll 1$ d.h. kleine Multipllett-Aufspaltung, gilt die Näherung

$$\exp\left(\frac{\pm g_s \mu_B H}{2kT}\right) \approx 1 \pm \frac{g_s \mu_B H}{2kT}$$

gemäß der Reihenentwicklung für

$$e^{\pm x} = 1 \pm \frac{x}{1!} \pm \frac{x^2}{2!} \pm \frac{x^3}{3!} \pm \dots$$

und abbrechen nach dem 2. Glied!

Damit erhält man für

$$M = \frac{N_A g_s \mu_B}{2} \cdot \left[\frac{g_s \mu_B H}{2kT} \right] = \frac{N_A g_s^2 \mu_B^2 H}{4kT}$$

und mit $\chi = \frac{M}{H}$

Das Curiesche Gesetz:

$$\chi = \frac{N_A g_s^2 \mu_B^2}{4kT}$$

Für Moleküle mit Spin $S \geq \frac{1}{2}$ und ohne Bahnmoment ($L=0$) erhält man allgemein:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

Für ÜM-Komplexe mit $S \neq 0, L \neq 0$ und schwacher Spin-Bahn-Kopplung (kleine J-Multiplettaufspaltung):

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT} [L(L+1) + 4S(S+1)]$$

Bei starker Spin-Bahn-Kopplung (J-Multiplettaufspaltung $\gg kT$) ist

$$\chi = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2}{3kT} J(J+1)$$

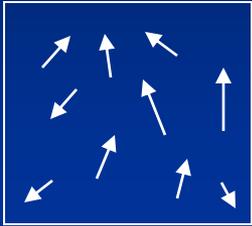
Paramagnetische Suszeptibilität

χ^{para} ist

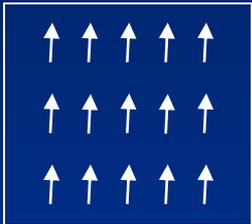
- klein
- parallel zum äußeren Feld \vec{H}
- unabhängig von H
- T-abhängig

4.5 Kollektiver Magnetismus

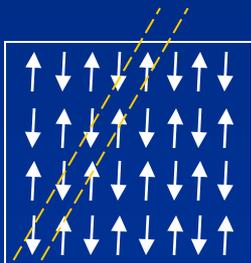
Im Festkörper können Teilchen (Atome, Ionen) mit permanenten magnetischen Momenten untereinander wechselwirken (Spin-Spin-Wechselwirkungen) und damit das magnetische Verhalten der Materie bestimmen.



Keine Spin-Spin-Ww \rightarrow ungeordneter paramagnetischer Zustand



Parallel gerichtete Spins:
Ferromagnetismus



Antiparallel ausgerichtete Spins gleicher Größe:
Antiferromagnetismus

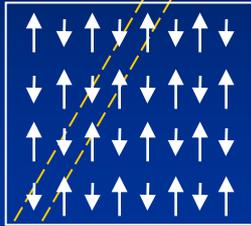
Untergitter A kompensiert Untergitter B

Ferromagnetische Ordnung entlang der gestrichelten Linien

A B

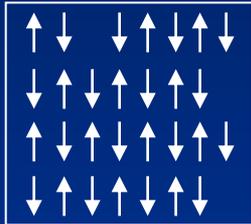
Ferrimagnetismus

verschiedene Fälle:



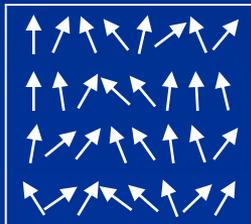
Antiparallel gerichtete Spins unterschiedlicher Größe für Untergitter A und B.

A B

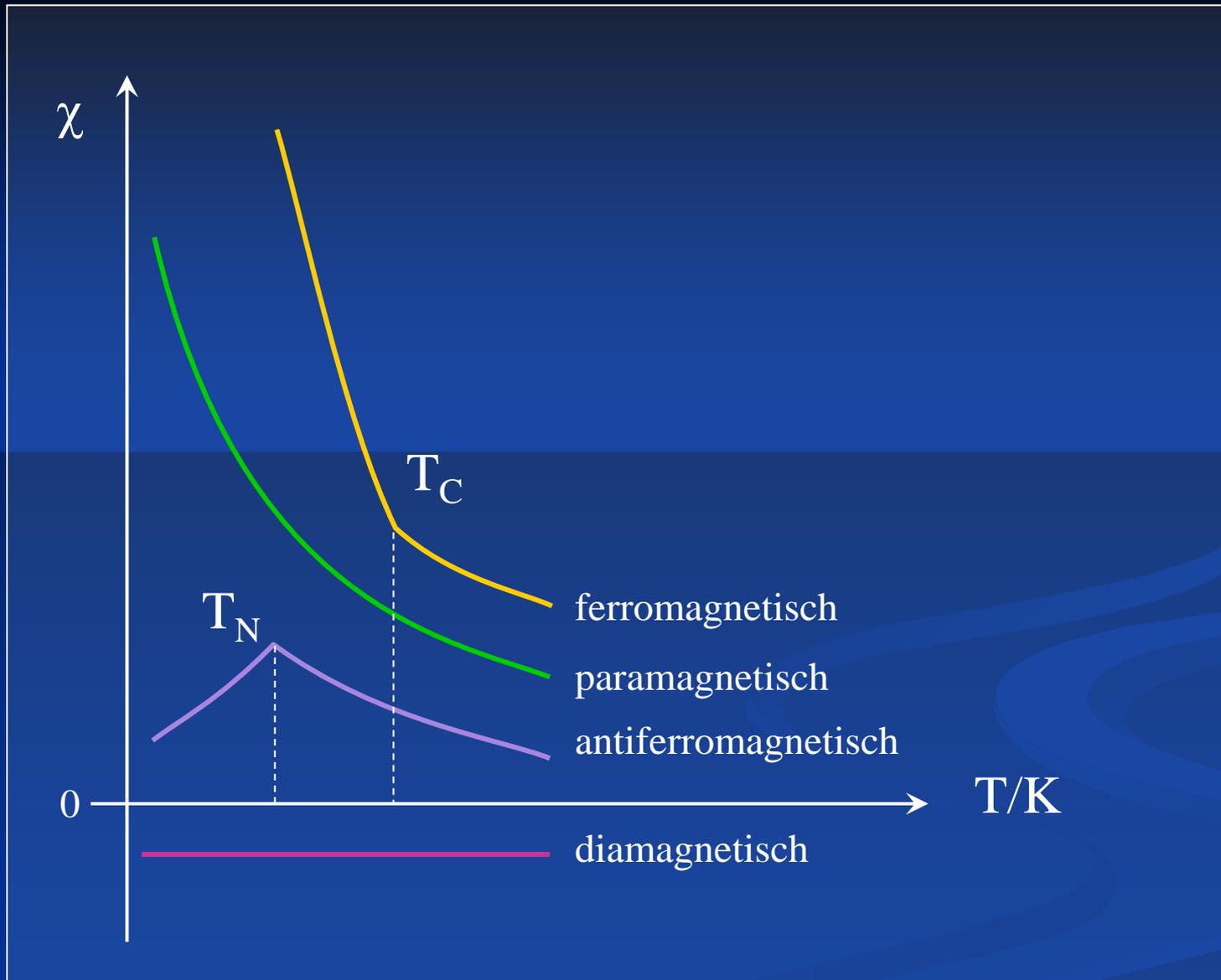


Antiparallel gerichtete Spins gleicher Größe, aber Fehlstellen im A- oder B-Gitter.

Das Gesamtmoment von A kompensiert nicht dasjenige von B
→ resultierendes Moment



Spin-Glass



T_N : Néel-Temperatur
 T_C : Curie-Temperatur

Das Curie-Weiss-Gesetz:

Das Curie-Gesetz liefert bei Auftragung von $1/\chi$ als Funktion der Temperatur eine Gerade, die durch den Achsenursprung geht. Oft erhält man experimentell eine Gerade, die die T-Achse bei $T > 0$ oder $T < 0$ schneidet. Den Achsenabschnitt auf der T-Achse nennt man Weiss'sche Konstante Θ . Die entsprechende Erweiterung des Curie-Gesetzes nennt man Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

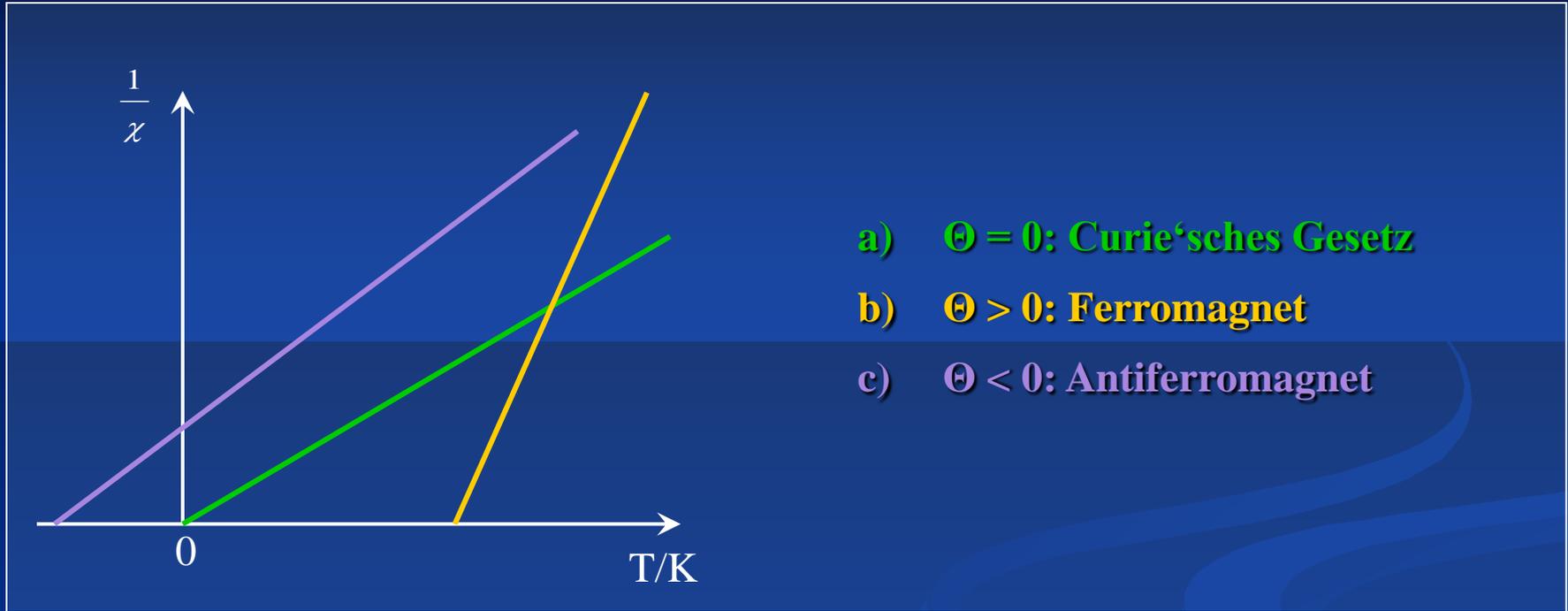
T_N : Néel-Temperatur
 T_C : Curie-Temperatur
 Θ : paramagnetische Curie-Temperatur,
Weiss'sche Konstante

Die Ursache für das Auftreten der von Null verschiedenen Weiss'schen Konstante sind intermolekulare magnetische Wechselwirkungen. Es ist

$\Theta > 0$ für ferromagnetische

$\Theta < 0$ für antiferromagnetische Wechselwirkungen.

Auftragung $\frac{1}{\chi}$ gegen T(K):



Nach Langevin gilt für die Molsuszeptibilität χ_{mol}

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3kT}$$

Damit ist die Curie'sche Konstante

$$C = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3k}$$

Das **effektive magnetische Moment** errechnet sich nach

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k}{N_A \mu_B^2} \right)^{1/2} (\chi'_{mol} \cdot T)^{1/2} = (8 \cdot \chi'_{mol} \cdot T)^{1/2} \quad [\text{B.M.}]$$

N_A : Avogadro-Zahl

k : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

χ'_{mol} : um diamagnetische Anteile korrigierte Molsuszeptibilität

μ_B : Bohrsches Magneton

Bei $T \rightarrow 0$:

Im Ferromagneten ordnen sich „Weiss“sche Bezirke“ (= Domänen parallelgerichteter Einzelspins):

→ χ geht gegen ∞

Im Antiferromagneten wird die Antiparallelausrichtung der Einzelspins immer perfekter:

→ χ geht gegen 0

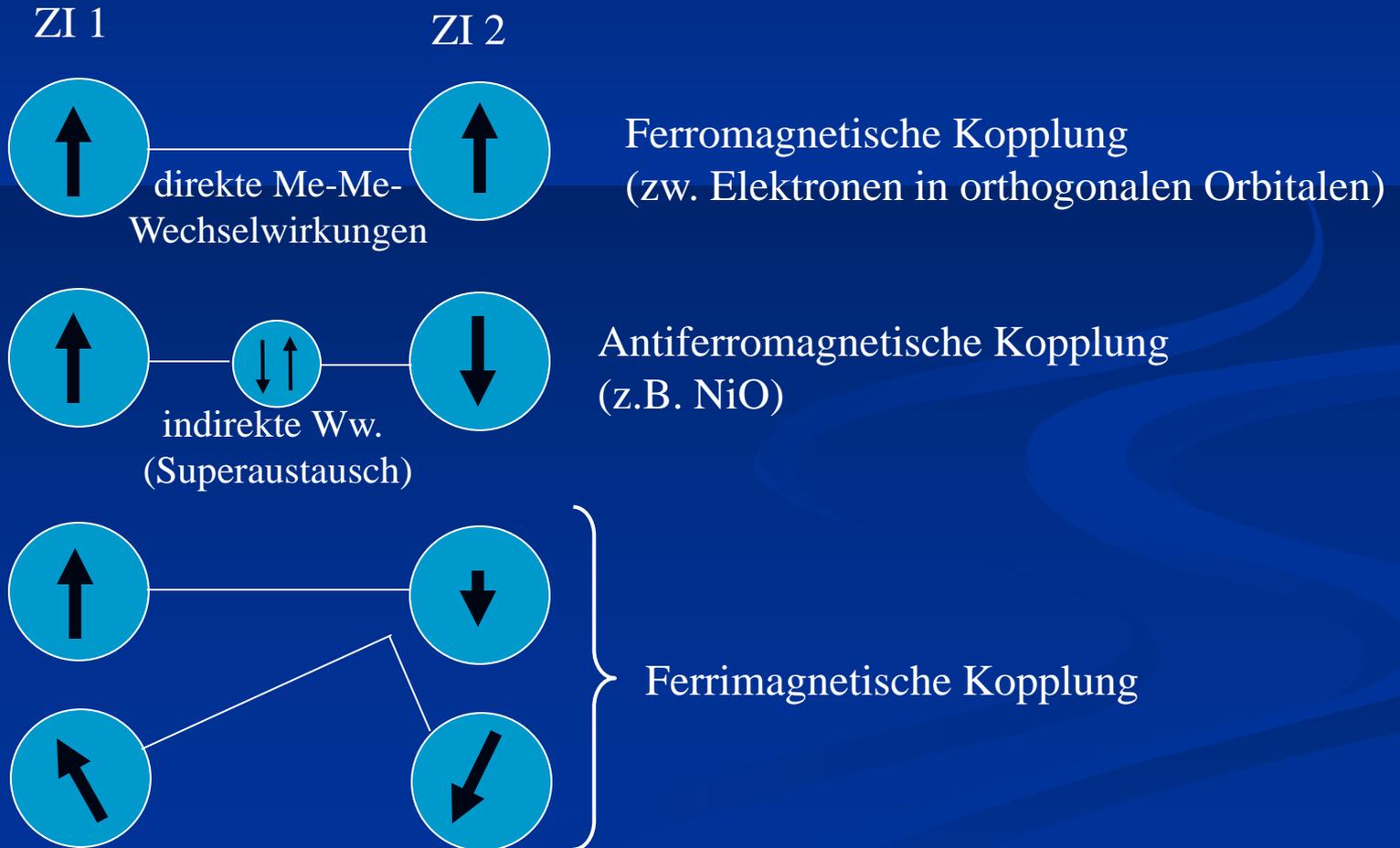
Bei $T > T_C$ bzw. $T > T_N$:

Steigende Temperatur zerstört mehr und mehr die Ordnung:

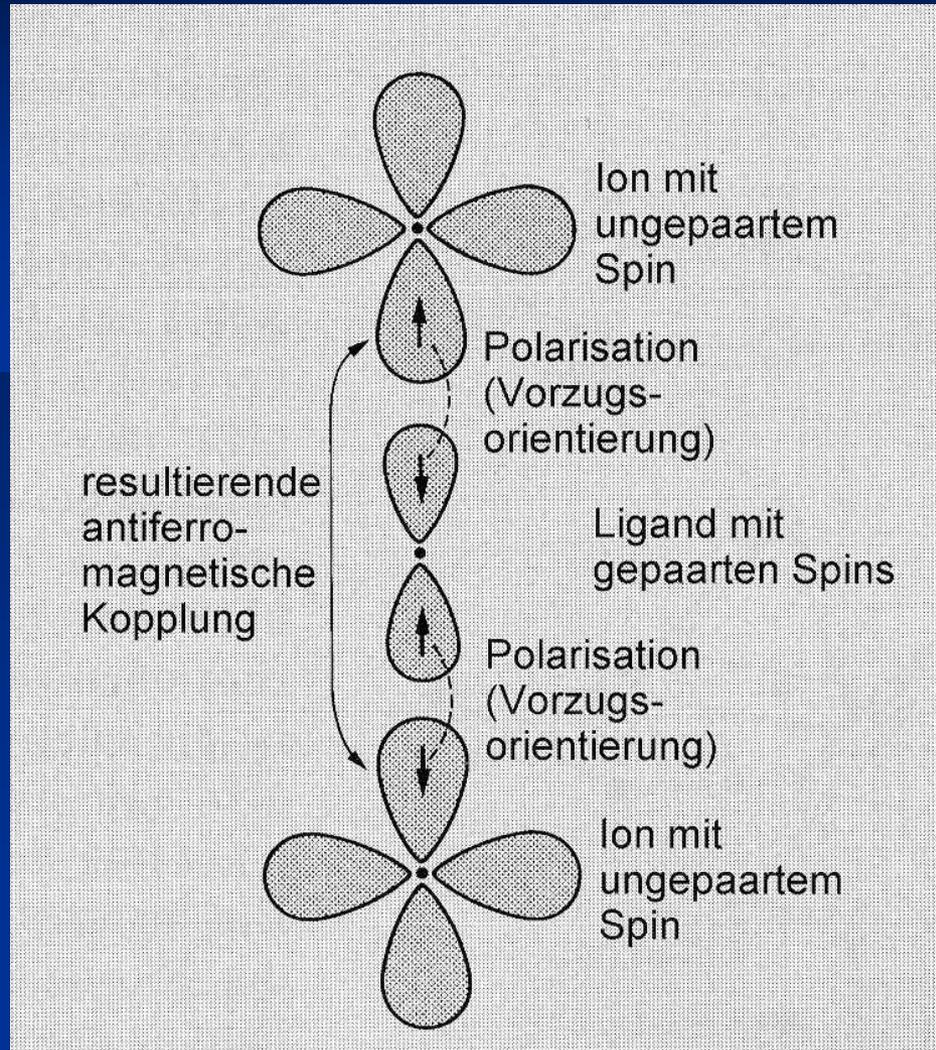
→ Verhalten paramagnetisch

Spin-Spin-Kopplungen intramolekular:

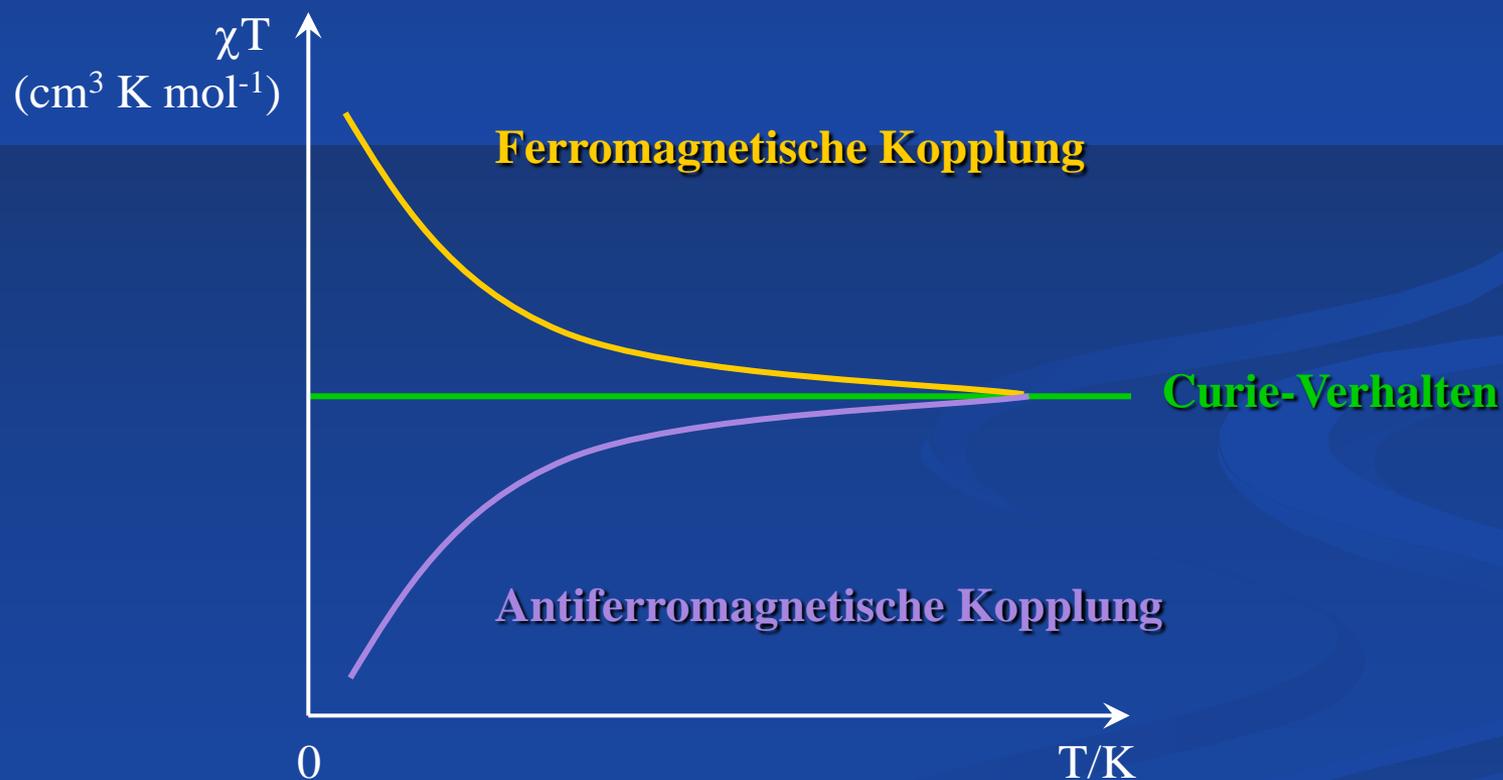
Spin-Spin-Wechselwirkungen nach dem Muster von Ferro-, Antiferro- bzw. Ferrimagnetismus kennt man auch in ÜM-Komplexen mit mehr als einem paramagnetischen Metallion.



Antiferromagnetische Kopplung erfolgt häufig über einen „Superaustausch“-Mechanismus.
Z.B. NiO (oktaedrisch)



Experimentelle χ -Daten trägt man häufig als χT gegen T auf.
Daraus läßt sich magnetisches Verhalten qualitativ erkennen:



4.6 Magnetische Eigenschaften von Komplexverbindungen

4.6.1 Experimentelle Befunde

Die magnetische Suszeptibilität χ von Übergangsmetallverbindungen kann man mit verschiedenen Methoden gemessen werden:

- Faraday-Waage
- SQUID-Magnetometer
- FONER-Magnetometer
- AC-Suszeptometer

Daraus wird das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmt.

μ_{eff} -Werte hängen ab von

- Anzahl ungepaarter Elektronen
- Bahnmomentbeitrag im Grundzustand
- Beimischung von Bahnmoment höherer Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung
- Stereochemie
(z.B. Unterscheidung oktaedrisch-tetraedrisch)

Experimentell bestimmte μ_{eff} -Werte vergleicht man mit theoretisch zu erwartenden Momentwerten:

Allgemein gilt für das magnetische Moment eines Übergangsmetallkomplexes bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung und kubischer Symmetrie (O_h, T_d):

$$\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \mu_B$$

Häufig ist das Bahnmoment durch niedrigsymmetrisches Ligandenfeld (axiale Störung) unterdrückt ($L = 0$). Dann erwartet man das „reine Spinnmoment“ (Spin-only moment).

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \mu_B$$

Mit $n = 2S =$ Zahl der ungepaarten Elektronen erhält man den äquivalenten Ausdruck

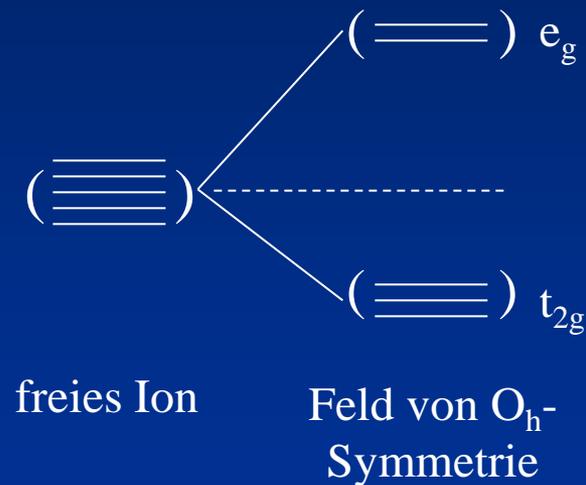
$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

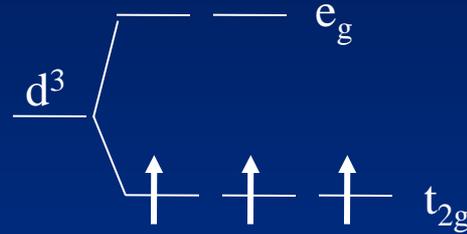
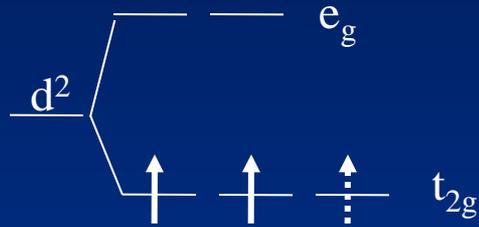
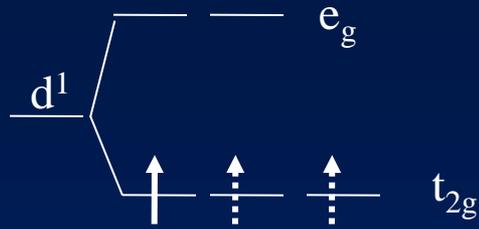
Tabelle A. 13. Übersicht über magnetische Momente von Komplexverbindungen mit Zentralionen der ersten Übergangsmetallreihe

Ion	Anzahl der <i>d</i> -Elektronen	magnetisch normale Komplexe (high spin)			magnetisch anomale Komplexe (low spin)		
		Zahl der ungepaarten Elektronen	Spin-Moment (theor.) [B. M.]	experimentelle Momentwerte [B. M.]	Zahl der ungepaarten Elektronen	Spin-Moment (theor.) [B. M.]	experimentelle Momentwerte [B. M.]
Ti ³⁺	1	1	1,73	1,65 — 1,79			
V ⁴⁺				1,68 — 1,78			
V ³⁺	2	2	2,83	2,75 — 2,85			
V ²⁺				3,80 — 3,90			
Cr ³⁺	3	3	3,87	3,70 — 3,90			
Mn ⁴⁺				3,8 — 4,0			
Cr ²⁺	4	4	4,90	4,75 — 4,90	2	2,83	3,20 — 3,30
Mn ³⁺				4,90 — 5,00	2		3,18
Mn ²⁺	5	5	5,92	5,65 — 6,10	1	1,73	1,80 — 2,10
Fe ³⁺				5,70 — 6,0	1		2,0 — 2,5
Fe ²⁺	6	4	4,90	5,10 — 5,70	0	0	diamagn.
Co ³⁺				4,3	0		diamagn.
Co ²⁺	7	3	3,87	4,30 — 5,20	1	1,73	1,8
Ni ³⁺					1		1,8 — 2,0
Ni ²⁺	8	2	2,83	2,80 — 3,50	0	0	diamagn.
Cu ²⁺	9	1	1,73	1,70 — 2,20			

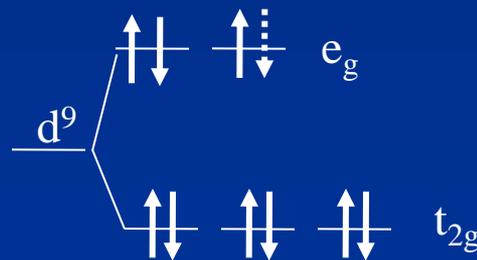
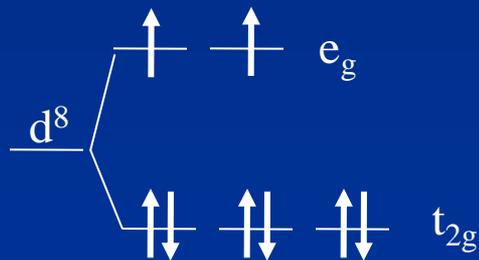
4.6.2 Deutung des magnetischen Verhaltens von Übergangsmetall-Komplexen nach der Ligandenfeldtheorie

Darstellung im Einelektronenschema (Starkfeldnäherung)





Die Besetzung der t_{2g} - und e_g -Orbitale mit d -Elektronen ist eindeutig bei oktaedrischen Komplexverbindungen mit 1, 2, 3, 8, 9 d -Elektronen.



Oktaedrische Komplexe mit **schwachem** Ligandenfeld:

$$\Delta_{\text{okt.}} < \pi \text{ (mittlere Spinpaarungsenergie)}$$

⇒ *High-Spin-Komplexe* (magnetisch normale Komplexe)

Oktaedrische Komplexe mit **starkem** Ligandenfeld:

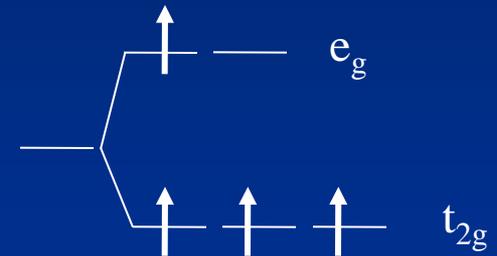
$$\Delta_{\text{okt.}} > \pi$$

⇒ *Low-Spin-Komplexe* (magnetisch anomale Komplexe)

Beispiele: d^4 : High-Spin-Komplex:



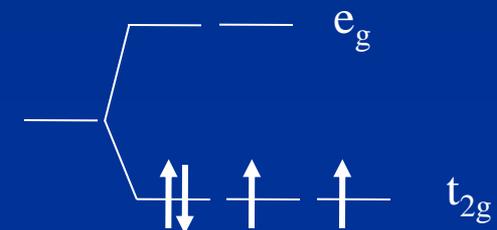
$$\Delta_{\text{okt.}} \sim 21\,000 \text{ cm}^{-1}; \pi \approx 28\,000 \text{ cm}^{-1};$$



Low-Spin-Komplex:



$$\Delta_{\text{okt.}} > 30\,000 \text{ cm}^{-1}; \pi \approx 28\,000 \text{ cm}^{-1};$$



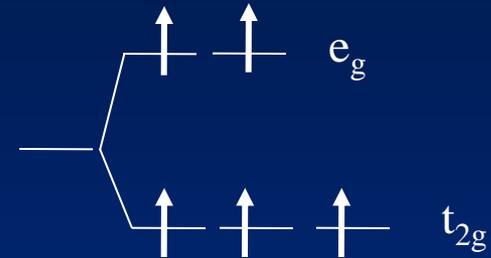


$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 5,9 \text{ B.M. (Raumtemperatur)}$

$\Delta_{\text{okt.}} \approx 13\,700 \text{ cm}^{-1}$;

$\pi \approx 30\,000 \text{ cm}^{-1}$;

⇒ High-Spin-Komplex

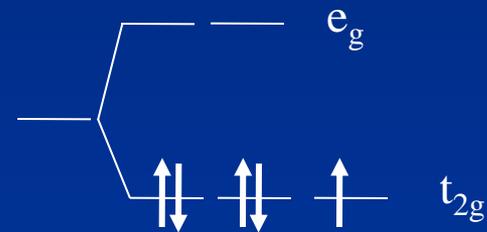


$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 2,25 \text{ B.M. (Raumtemperatur)}$

$\Delta_{\text{okt.}} > 30\,000 \text{ cm}^{-1}$;

$\pi \approx 30\,000 \text{ cm}^{-1}$;

⇒ Low-Spin-Komplex



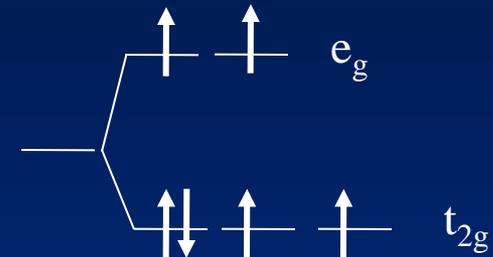


$$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 5,22 \text{ B.M. (290K)}$$

$$\Delta_{\text{okt.}} \approx 10\,500 \text{ cm}^{-1};$$

$$\pi \approx 17\,600 \text{ cm}^{-1};$$

⇒ High-Spin-Komplex

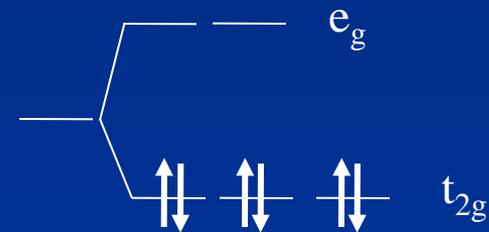


$$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 0 \text{ (diamagnetisch)}$$

$$\Delta_{\text{okt.}} > 33\,000 \text{ cm}^{-1};$$

$$\pi \approx 17\,600 \text{ cm}^{-1};$$

⇒ Low-Spin-Komplex



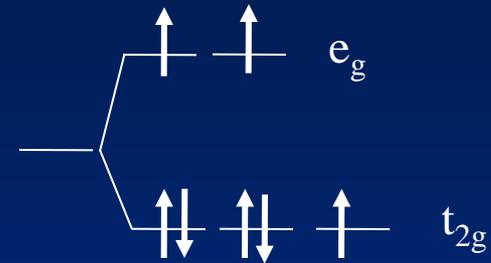


$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 4,7 \text{ B.M. (Raumtemperatur)}$

$\Delta_{\text{okt.}} \approx 9\,300 \text{ cm}^{-1};$

$\pi \approx 22\,500 \text{ cm}^{-1};$

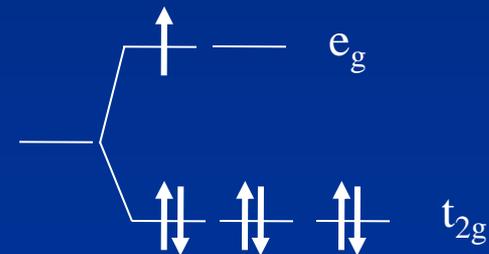
⇒ High-Spin-Komplex



$\mu_{\text{eff}} (\text{exp.}) = 1,88 \text{ B.M. (Raumtemperatur)}$

$\Delta_{\text{okt.}} > \pi;$

⇒ Low-Spin-Komplex



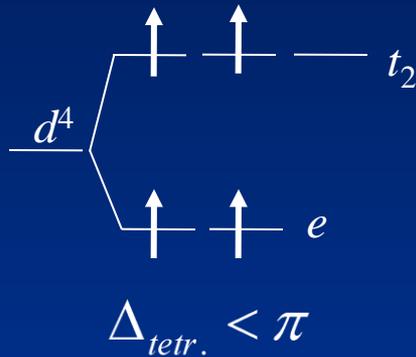


Oktaedrische Komplexe der schweren Übergangsmetall-Ionen (4. und 5. Übergangsmetallreihe) sind fast ausnahmslos Low-Spin-Komplexe, da beim Δ_{okt} Übergang zu höheren Homologen beträchtlich zunimmt.

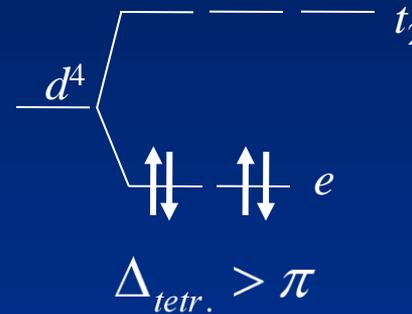
Tetraedrische Komplexe:

Für Übergangsmetall-Ionen mit 1, 2, 7, 8, 9 d -Elektronen im tetraedrischen Feld ist prinzipiell nur High-Spin-Charakter möglich.

Komplexe mit 3, 4, 5, 6 d -Elektronen können im tetraedrischen Feld prinzipiell High-Spin- oder Low-Spin-Charakter haben.



⇒ High-Spin-Komplex

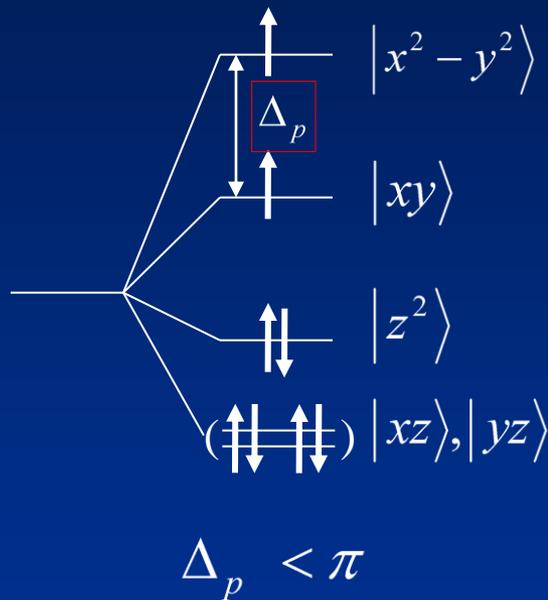


⇒ Low-Spin-Komplex

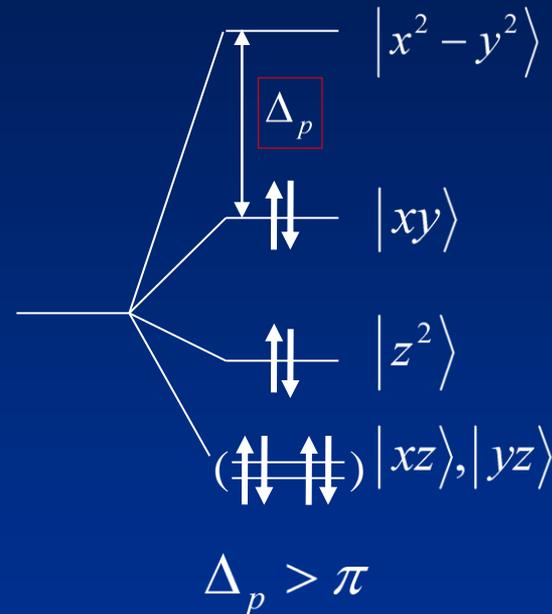
In der Praxis sind tetraedrische Komplexverbindungen der ersten Übergangsmetall-Reihe ausnahmslos High-Spin-Komplexe, da die Ligandenfeldstärke hier durchweg kleiner ist als die mittlere Spinpaarungsenergie. Tetraedrische Low-Spin-Komplexe sind nur von Komplexen mit höheren Übergangsmetall-Ionen (4d, 5d) bekannt.

Planare Komplexe:

Am häufigsten sind d^8 -Komplexe. Hier können High-Spin- und Low-Spin-Charakter auftreten.



⇒ High-Spin-Komplex



⇒ Low-Spin-Komplex

In der Praxis sind planare Komplexe der d^8 -Ionen, Ni(II), Pd(II), Ir(I), Au(III), alle diamagnetisch.

Bahnmomentbeitrag zum magnetischen Moment

Die Methode der „Schwachfeld-Näherung“ lässt erkennen, in welchen Fällen Bahnmomentbeitrag zu erwarten ist.

Allgemein: Ein Elektron besitzt bezüglich einer Achse einen Bahndrehimpuls ($L \neq 0$) und somit ein magnetisches Bahnmoment, wenn seine Orbitalfunktion durch Drehung um die betreffende Achse in eine vollständig äquivalente Funktion übergeht bezüglich



⇒ Alle T-Grundzustände

Tabelle A. 17. Zu erwartende Bahnmomentbeiträge zum magnetischen Moment bei oktaedrischen und tetraedrischen Komplexen mit Zentralionen der Konfigurationen d^1 bis d^9 (schraffiert = Bahnmomentbeitrag zu erwarten).

Symmetrie	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
O_h high spin	$d\varepsilon^1$ ${}^2T_{2g}$	$d\varepsilon^2$ ${}^3T_{1g}$	$d\varepsilon^3$ ${}^4A_{2g}$	$d\varepsilon^3d\gamma$ 5E_g	$d\varepsilon^3d\gamma^2$ ${}^6A_{1g}$	$d\varepsilon^4d\gamma^2$ ${}^5T_{2g}$	$d\varepsilon^5d\gamma^2$ ${}^4T_{1g}$	$d\varepsilon^6d\gamma^2$ ${}^3A_{2g}$	$d\varepsilon^6d\gamma^3$ 2E_g
O_h low spin				$d\varepsilon^4$ ${}^3T_{1g}$	$d\varepsilon^5$ ${}^2T_{2g}$	$d\varepsilon^6$ ${}^1A_{1g}$	$d\varepsilon^6d\gamma^1$ 2E_g		
T_d high spin	$d\gamma^1$ 2E	$d\gamma^2$ 3A_2	$d\gamma^2d\varepsilon$ 4T_1	$d\gamma^2d\varepsilon^2$ 5T_2	$d\gamma^2d\varepsilon^3$ 6A_1	$d\gamma^3d\varepsilon^3$ 5E	$d\gamma^4d\varepsilon^3$ 4A_2	$d\gamma^4d\varepsilon^4$ 3T_1	$d\gamma^4d\varepsilon^5$ 2T_2
T_d low spin			$d\gamma^3$ 2E	$d\gamma^4$ 1A_1	$d\gamma^4d\varepsilon^1$ 2T_2	$d\gamma^4d\varepsilon^2$ 3T_1			

Aus dem **Bahnmomentbeitrag** zum experimentell bestimmten magnetischen Moment kann auf die **Stereochemie** geschlossen werden.

Beispiele für Auftreten bzw. Ausbleiben von Bahnmomentbeitrag:

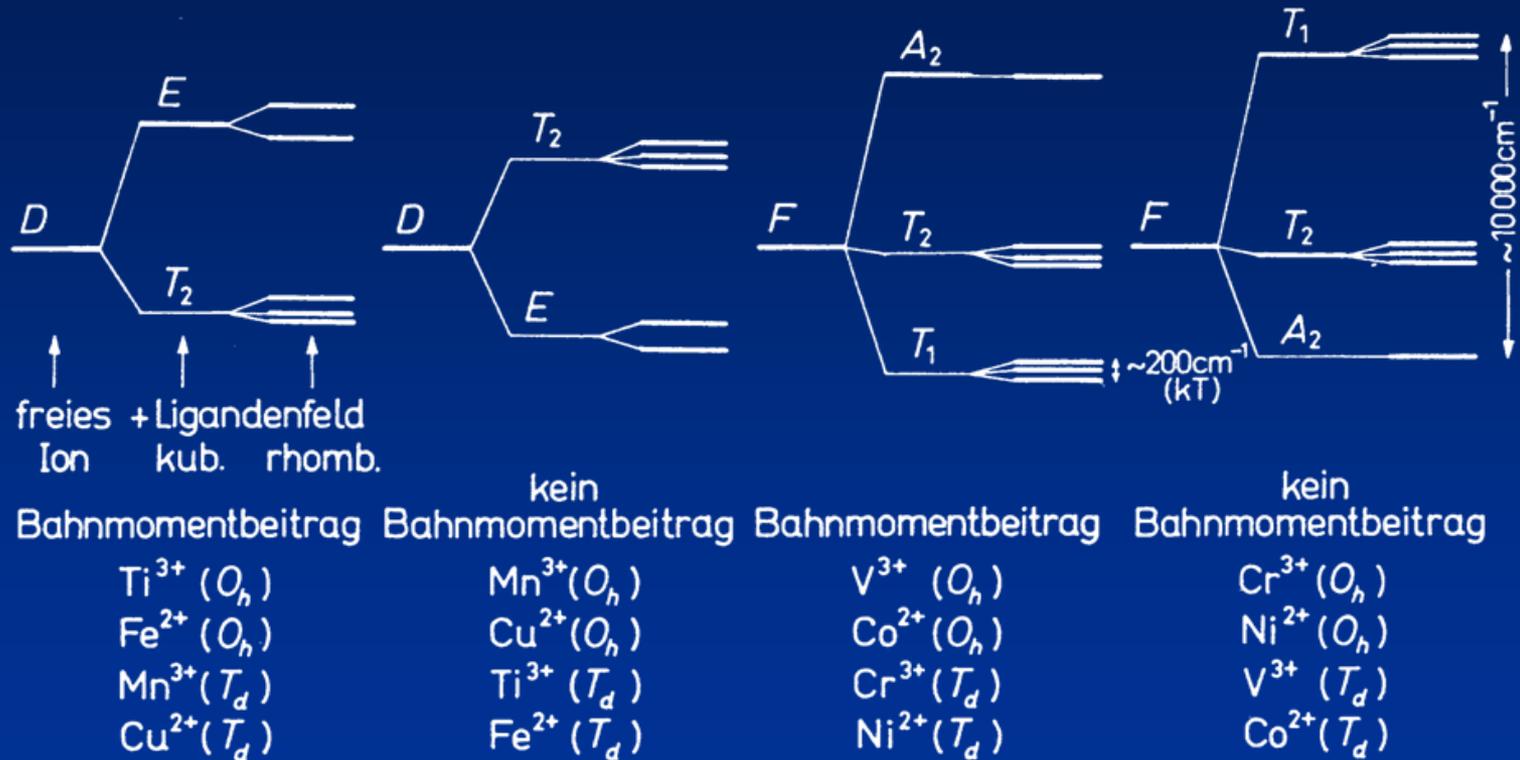


Abb. A.74. Zur Diskussion des Bahnmomentbeitrages zum magnetischen Moment. Aufspaltungsbilder von *D*- und *F*-Zuständen in kubischen Feldern mit überlagerter kleiner rhombischer Feldkomponente (schematisch).

Experimentell bestimmte Momentwerte für einige oktaedrische und tetraedrische magnetisch normale Co^{2+} -Verbindungen

Tabelle A. 18. Magnetische Momentwerte oktaedrischer und tetraedrischer magnetisch normaler Cobalt (II)-Komplexe nach NYHOLM [20].

Oktaedrischer Komplex		Tetraedrischer Komplex	
Formel	$\mu_{\text{eff.}}$ [B. M.]	Formel	$\mu_{\text{eff.}}$ [B. M.]
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	4,94	$(\text{pyH})_2[\text{CoCl}_4]$	4,74
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,93	$(\text{pyH})_2[\text{CoBr}_4]$	4,67
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	5,04	$\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$	4,33
$[\text{Co}(\text{py})_6](\text{ClO}_4)_2$	4,87	$[\text{CoCl}_2, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]$	4,48
$[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$	4,86	$[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ (blau)	4,62

Wir stellen fest:

1. **merklicher Bahnmomentbeitrag bei oktaedrischen Komplexen**

$$\mu_{Spin} = \sqrt{n(n+2)}\mu_B = \sqrt{3(3+2)}\mu_B = 3,87\mu_B$$

2. **tetraedrische Co²⁺-Komplexe sollten keinen Bahnmomentbeitrag haben**

⇒ μ_{eff} -Werte sind tatsächlich niedriger als bei oktaedrischen Komplexen, aber höher als gemäß $\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} = 3,87 \text{ B.M.}$.

Grund: Spin-Bahn-Kopplung

Spin-Bahn-Kopplung  Wechselwirkung mit höheren Zuständen.
Dadurch Bahnmomentbeitrag in den Grundzustand gemischt. Daraus ergibt sich das Moment zu: $\mu = \mu_S \left(1 - \alpha \frac{\lambda}{\Delta}\right)$

μ_S : reines Spinmoment

Δ : Energieabstand zwischen den wechselwirkenden Zuständen

α : Konstante

λ : Spin-Bahn-Kopplungs-Konstante

$\lambda > 0$: erste Hälfte der Übergangsmetall-Reihe

$\lambda < 0$: zweite Hälfte der Übergangsmetall-Reihe

 Erhöhung der μ_{eff} -Werte für tetraedrische Co^{2+} -Verbindungen.

5. Wichtige gruppentheoretische Hilfsmittel

Literatur: F. A. Cotton: „Chemical Applications of Group Theory“
3. Auflage, John Wiley & Sons,
New York 1990

5.1 Symmetrieelemente, Symmetrioperationen

Symmetrieelemente: Zur Beschreibung der Molekülsymmetrie

- Symmetrieebene, σ
- Symmetriezentrum, i
- Drehachse, C_n
- Drehachspiegelungsachse, S_n (n = Zähligkeit der Drehachse)

Symmetrieoperationen:

\hat{E} Identische Operation belässt das Molekül
in seiner ursprünglichen Lage

\hat{C}_n Drehung um Winkel $2\pi/n$

z.B. $\hat{C}_3 =$ Drehung um $2\pi/3 = 120^\circ$

$\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3 \cdot \hat{C}_3$: Drehung um 240°

$\hat{C}_3^3 = \hat{E}$

Allgemein: $\hat{C}_n^n = \hat{E}$

$C_{n(\max)}$ = Molekülachse (Achse größter Zähligkeit)

$\hat{\sigma}$: Spiegelung an einer Symmetrieebene

3 Fälle: $\hat{\sigma}_h$: Symmetrieebene $\perp C_{n(\max)}$

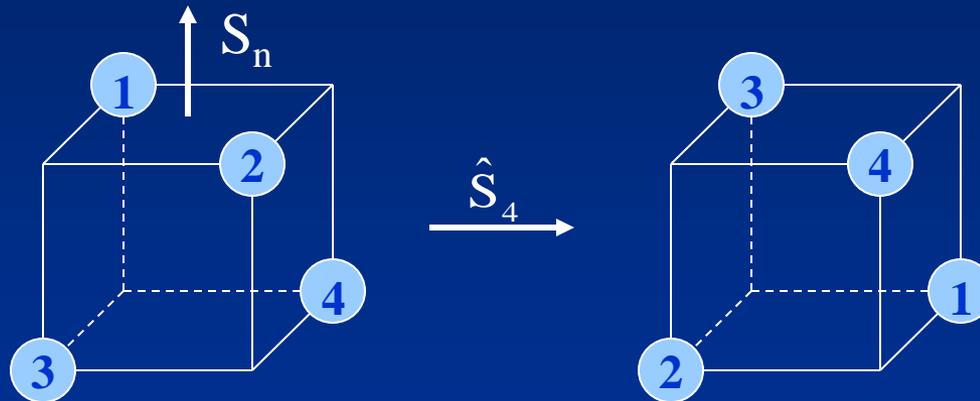
$\hat{\sigma}_v$: Symmetrieebene enthält $C_{n(\max)}$

$\hat{\sigma}_d$: Symmetrieebene enthält $C_{n(\max)}$ und halbiert den Winkel zwischen zwei C_2 -Achsen $\perp C_{n(\max)}$

\hat{S}_n : Drehspiegelung

= Drehung um den Winkel $2\pi/n$ um C_n und anschließend Spiegelung an der Ebene $\perp S_n$: $\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_v$

z.B. reguläres Tetraeder



Beachte: Im regulären Tetraeder sind die drei C_2 -Achsen gleichzeitig S_4 -Achsen!

Merke:

- a) Es gibt mehr Symmetrieelemente als Symmetrieelemente
- b) Die Symmetrieelemente sind die „Elemente einer Gruppe im mathematischen Sinne“ d.h. erfüllen die Eigenschaften einer Gruppe:

I) Das „Produkt“ (einer Verknüpfung) ist im allgemeinen nicht kommutativ:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

Falls $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, dann liegt eine Abel'sche Gruppe vor.

II) Die Menge (Gruppe) $\{\hat{R}_i, \dots\}$ enthält das Einheitselement \hat{E} :

$$\hat{E}\hat{X} = \hat{X}\hat{E} = \hat{X}, \quad \hat{X} \in \{\hat{R}_i, \dots\}$$

III) Für alle \hat{R}_i einer Gruppe gilt das assoziative Gesetz:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$$

IV) Zu jedem Element \hat{X} einer Gruppe existiert ein reziprokes Element \hat{X}^{-1} :

$$\hat{X} \hat{X}^{-1} = \hat{E}$$

V) Ordnung der Gruppe h = Anzahl der Elemente in einer Gruppe

5.2 Symmetriegruppen (Punktgruppen)

Unterscheidung zwischen:

a) **Punktgruppe:**

Alle Symmetrieelemente eines Moleküls schneiden sich in einem gemeinsamen Punkt, der durch keine Symmetrieeoperation verlagert wird.

b) **Raumgruppe:**

Enthalten Symmetrieeoperationen, die Translation bewirken (Kristallographie!).

Wichtige Symmetriegruppen:

Kugeldrehspiegelungsgruppe R_{3i}

= Symmetrie der Kugel, enthält ∞ viele C_n -Achsen
 ∞ viele S_n -Achsen
 ∞ viele Spiegelebenen
und ein Inversionszentrum

Die in der Ligandenfeldtheorie auftretenden Symmetriegruppen sind Untergruppen von R_{3i} z.B:

- Reguläres Oktaeder: O_h
z.B. $[MA_6]$ -Komplex

- Reguläres Oktaeder: T_d
z.B. $[MA_4]$ -Komplex

kubisch

- Tetragonal gleichmäßig gestrecktes oder gestauchtes Oktaeder, z.B. $[MA_6]$ Jahn-Teller verzerrt oder *trans*- $[MA_4B_2]$ oder $[MA_4]$ quadratisch-planar.

D_{4h} (tetragonale Symmetrie)

• Rhombisch gestörtes Oktaeder
z.B. $[M(A\hat{A})_2B_2]$ -Komplex } D_{2h}

• Tetragonal ungleichmäßig
gestörtes Oktaeder, z.B.
 $[MA_5B]$ -Komplex } C_{4v}

• *cis*- $[MA_4B_2]$
trans- $[MA_3B_3]$ („meridional“) } C_{2v}

• *cis*- $[MA_3B_3]$ („facial“) } D_3

Fließschema zur Ermittlung der Punktgruppe eines Moleküls:

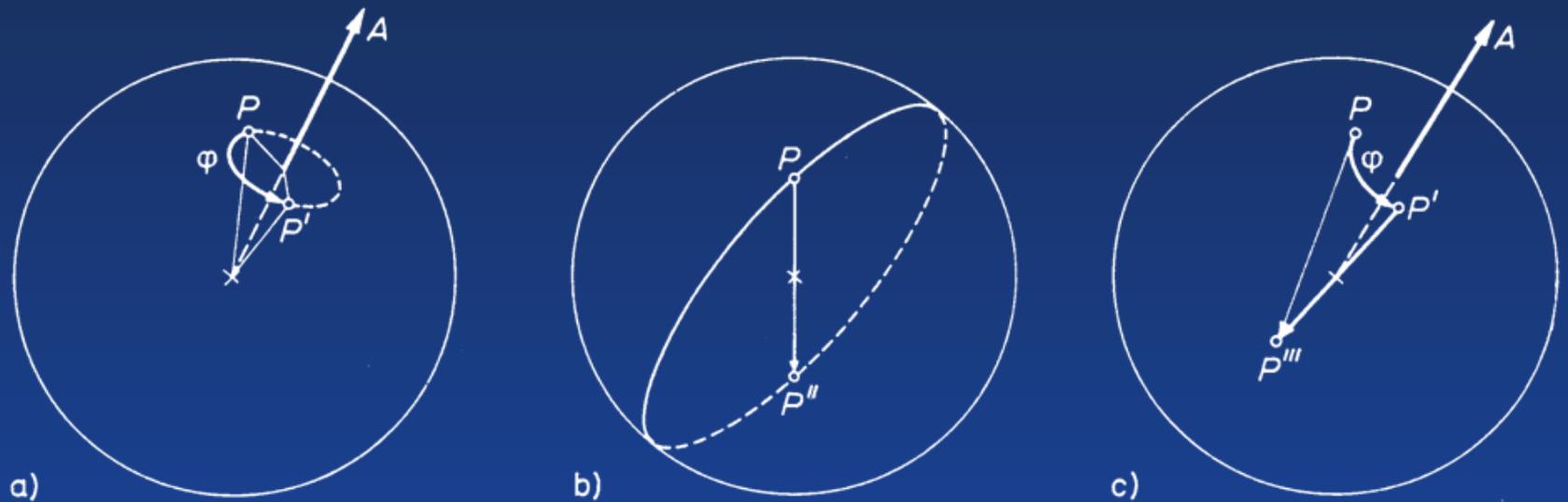


Abb. B.8. Zur Kugeldrehspiegelungsgruppe.

a) Drehung mit einem Winkel φ um eine Achse $A : P \rightarrow P'$.

b) Inversion (am Zentrum) $P \rightarrow P''$.

c) Drehung mit einem Winkel φ um eine Achse $A (P \rightarrow P')$ und anschließende Inversion ($P' \rightarrow P'''$) : $P \rightarrow P'''$.

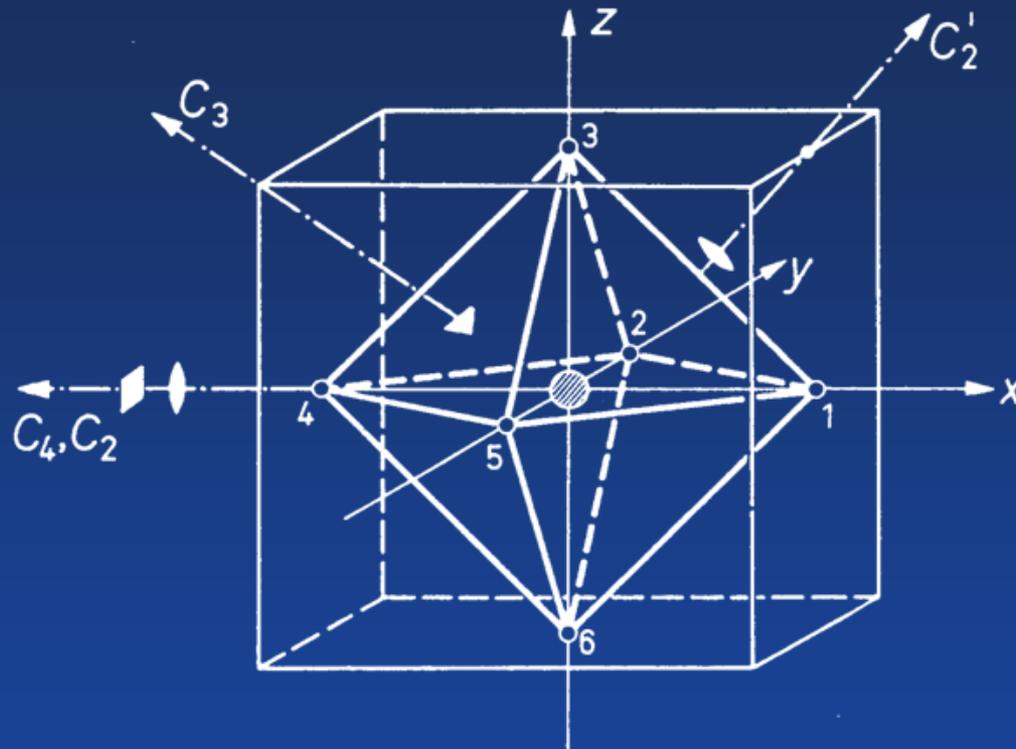


Abb. B.9. Reguläres Oktaeder und Würfel, Symmetrie O_h .
 ◐, ▲, ■ sind Symbole für zwei-, drei- bzw. vierzählige Drehachsen.

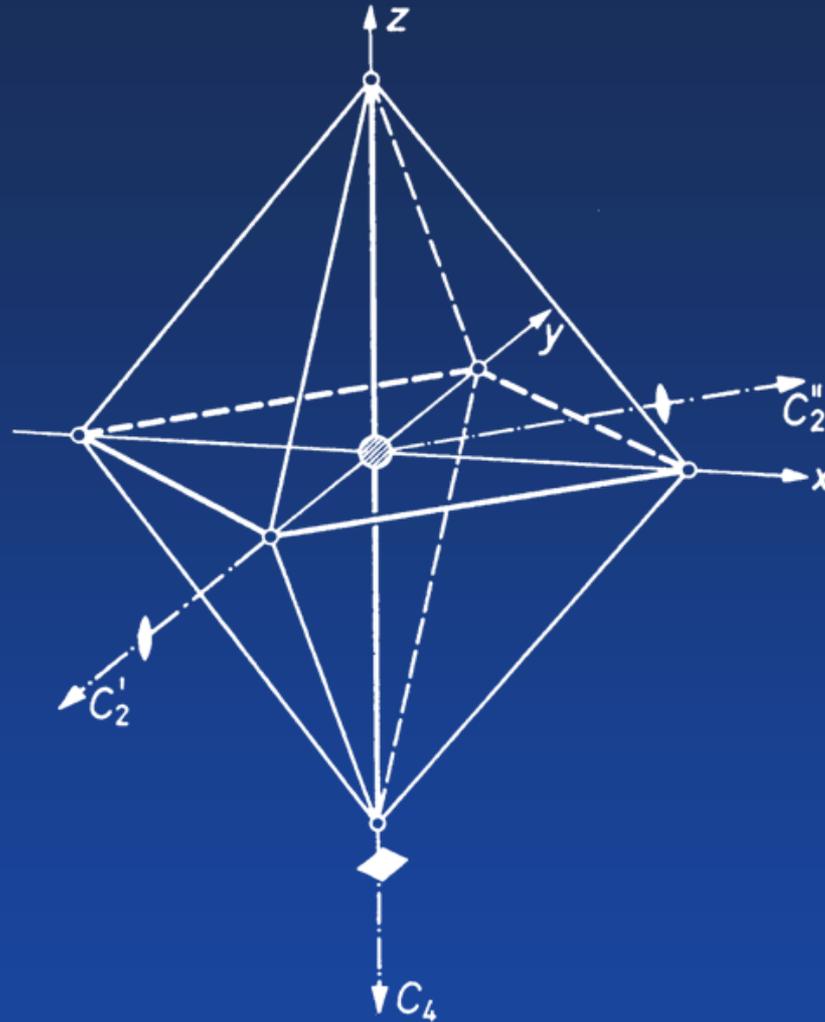


Abb. B.10. Längs der z -Achse gleichmäßig gestrecktes Oktaeder, Symmetrie D_{4h} .
 ◊ und ◼ sind Symbole für zwei- bzw. vierzählige Drehachsen.

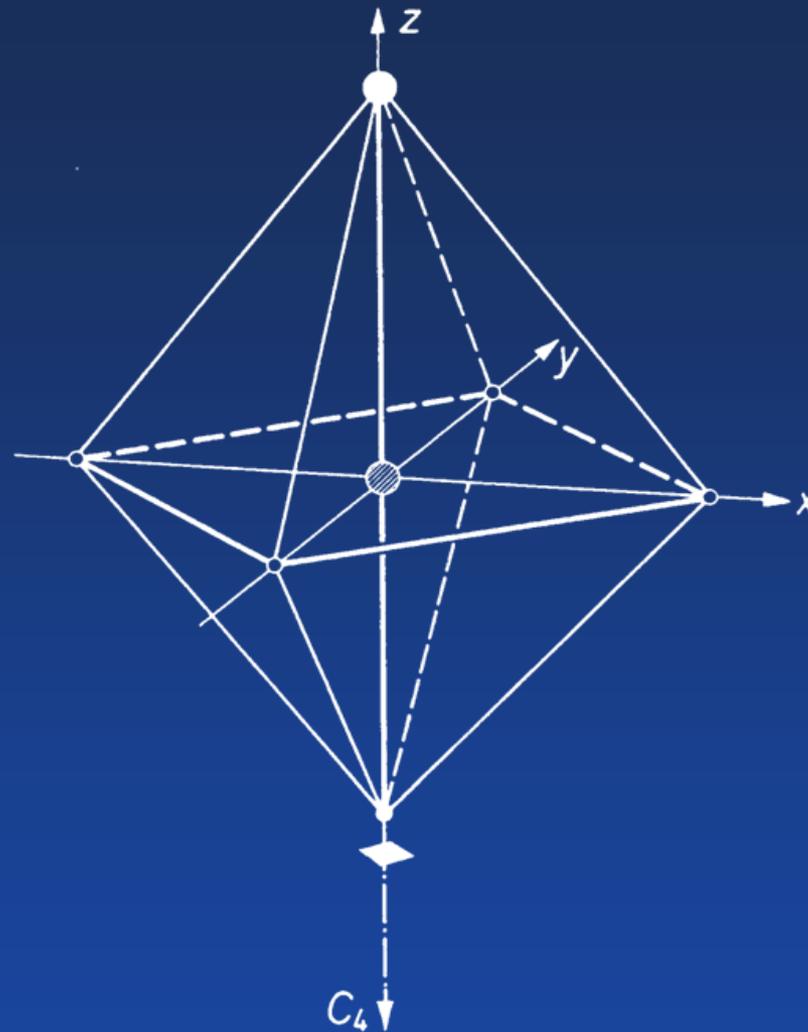


Abb. B. 11. Längs der z -Achse ungleichmäßig gestrecktes Oktaeder,
Symmetrie C_{4v} .
■ ist Symbol für die vierzählige Drehachse.

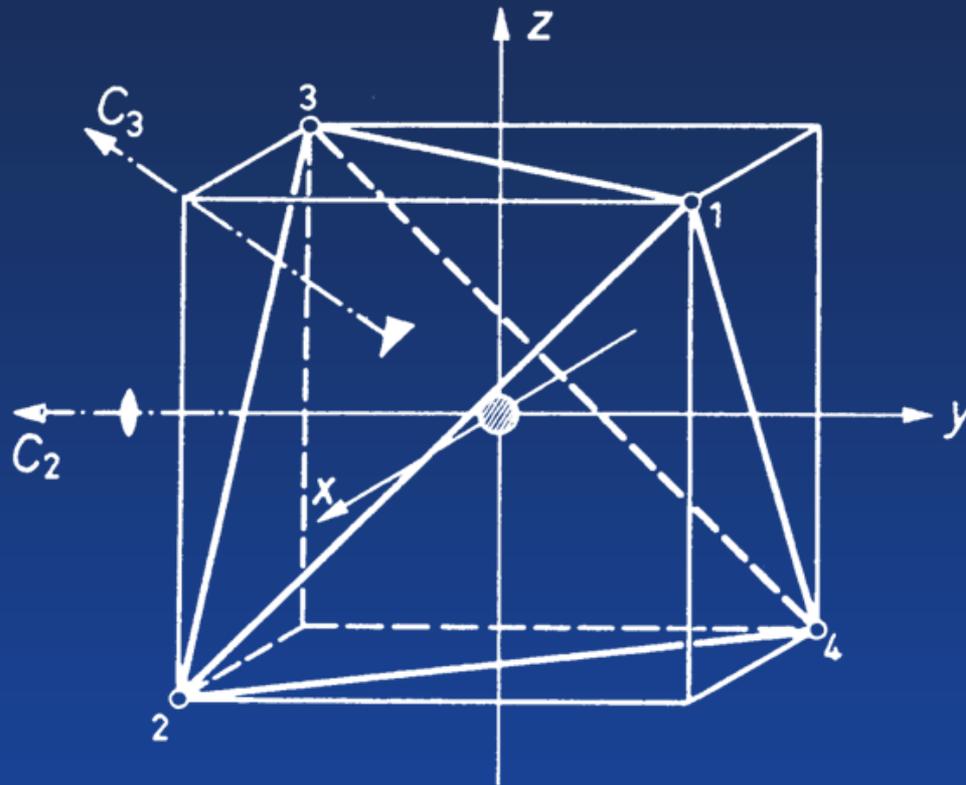


Abb. B.12. Reguläres Tetraeder, Symmetrie T_d .
 ◄ und ▲ sind Symbole für zwei- bzw. dreizählige Drehachsen.

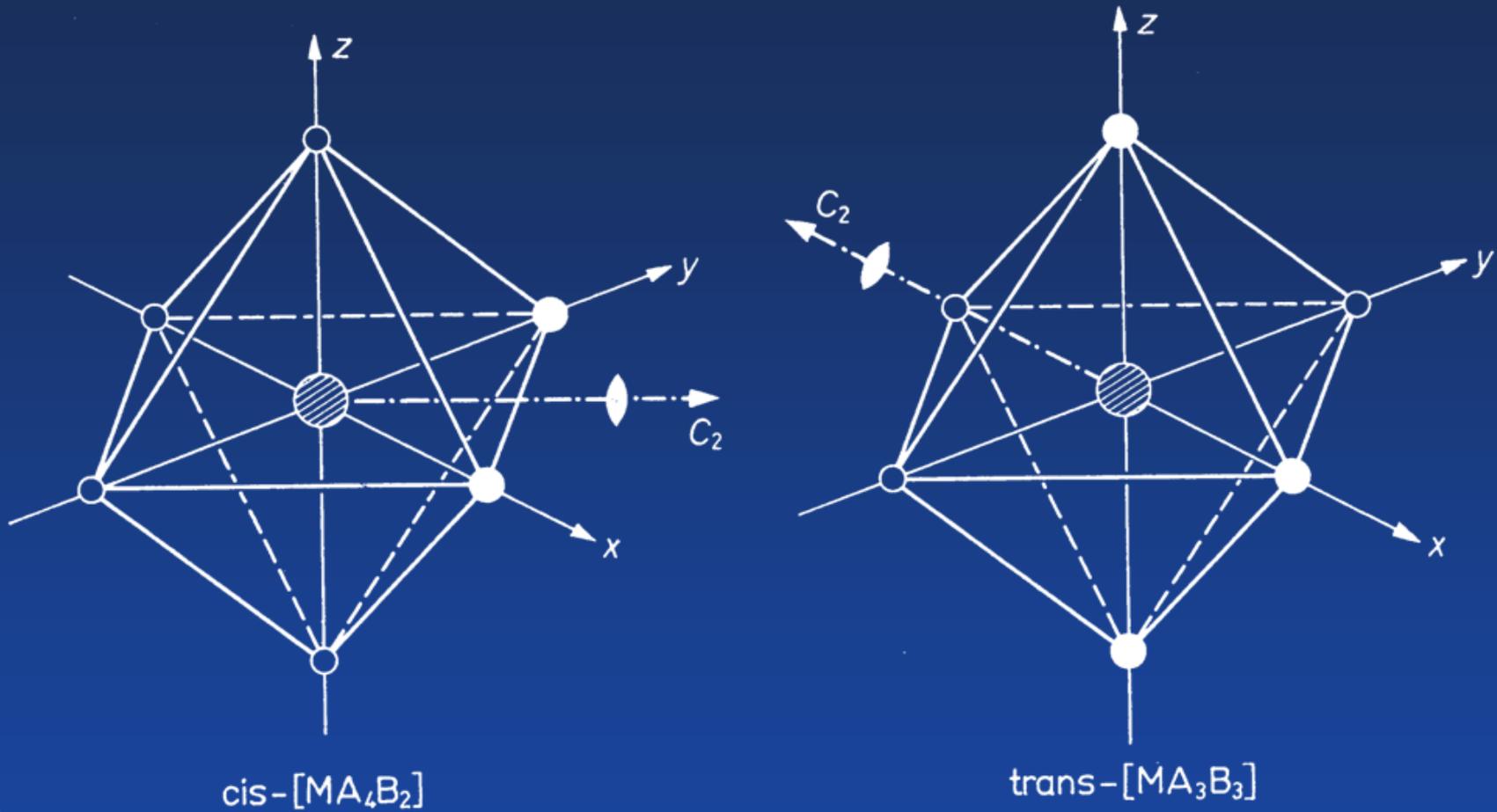
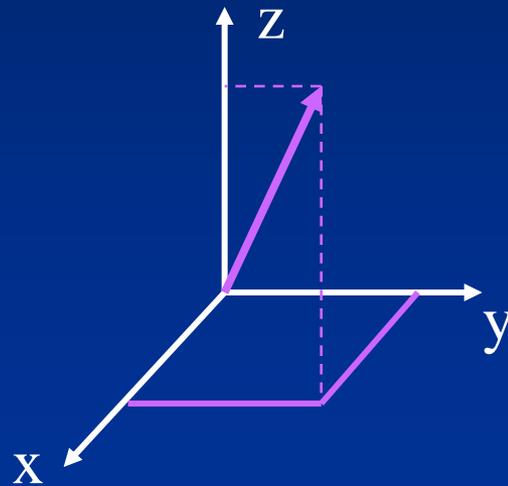


Abb. B.14. Symmetrie C_{2v} .
 † ist Symbol für zweizählige Drehachsen.

5.3 Darstellungen von Gruppen

5.3.1 Symmetrieoperationen in Matrixschreibweise

Beispiel: Geometrische Transformation eines Vektors $\vec{r}(x, y, z)$



Identitätsoperation:

$$\hat{\mathbf{E}} \vec{r}(x, y, z) = \vec{r}(x, y, z)$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix};$$

$$\Gamma(\hat{\mathbf{E}}) = \text{„Einheitsmatrix“ mit } \chi(\hat{\mathbf{E}}) = 3$$

χ = „Charakter“ = Summe der Diagonalelemente in der Transformationsmatrix

$$\sum \Gamma_{ii} = \chi(\hat{\mathbf{R}}); \hat{\mathbf{R}} = \text{Operation}$$

Spiegelungen:

$$\hat{\sigma}(xy): \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(xy)) = \text{Transformationsmatrix}$

$$\hat{\sigma}(xz): \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(xz))$

$$\hat{\sigma}(yz): \underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(yz))$

⇒ Alle Spiegelungen haben den gleichen Charakter; sie bilden eine „Klasse“ von Symmetrieoperationen

Inversion:

$$\hat{i}\vec{r}(x, y, z) = (-x, -y, -z)$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix};$$

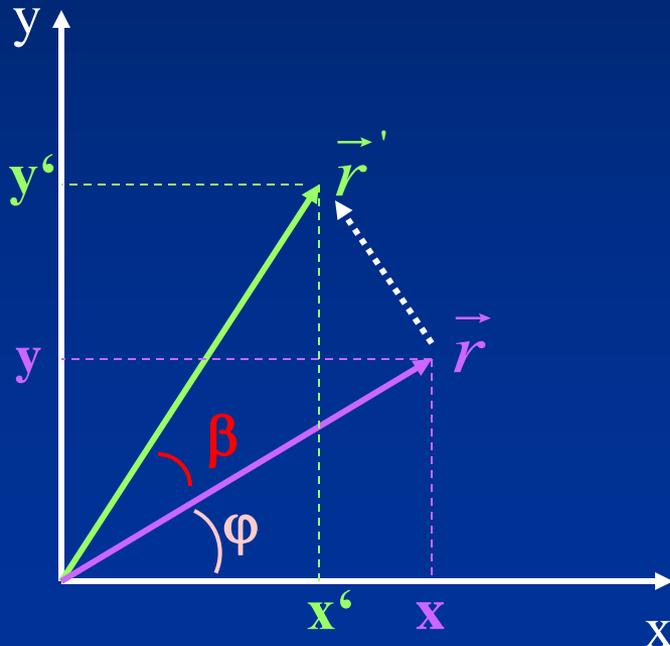
$$\chi(\hat{i}) = -3$$

Drehungen:

z.B. um die z-Achse: z-Koordinate bleibt unverändert

Die Transformationsmatrix ist vom Typ $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Zur Auffindung der Matrixelemente in der xy-Ebene:



$$\hat{C}_\beta \vec{r}(x, y, z) = \vec{r}'(x', y', z')$$

$$x = r \cos \varphi$$

$$y = r \sin \varphi$$

$$x' = r \cos(\varphi + \beta)$$

$$y' = r \sin(\varphi + \beta)$$

Mit den Additionstheoremen

$$\cos (\varphi + \beta) = \cos \varphi \cos \beta - \sin \varphi \sin \beta$$

$$\sin (\varphi + \beta) = \sin \varphi \cos \beta + \cos \varphi \sin \beta$$

erhält man:

$$x' = \underbrace{r \cdot \cos \varphi}_{x} \cos \beta - \underbrace{r \cdot \sin \varphi}_{y} \sin \beta$$

$$= x \cdot \cos \beta - y \cdot \sin \beta$$

$$y' = \underbrace{r \cdot \sin \varphi}_{y} \cos \beta + \underbrace{r \cdot \cos \varphi}_{x} \sin \beta$$

$$= x \cdot \sin \beta + y \cdot \cos \beta$$

In Matrixschreibweise:

$$\hat{C}_\beta \vec{r}(x, y, z) = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta & 0 \\ \sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{Matrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

$$\mathbb{I}(\hat{C}_\beta) \text{ mit } \chi(\hat{C}_\beta) = 2 \cdot \cos\beta + 1$$

Allgemein:

Bei Transformation eines n-dimensionalen Basissatzes von Vektoren oder Funktionen $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ bzw. $(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$,

z.B. die 5d-Orbitale mit der Symmetrieoperation \hat{R} , ist

$$\begin{aligned}\hat{R}\vec{r}_1 &= \vec{r}'_1 = \Gamma(\hat{R})_{1,1}\vec{r}_1 + \Gamma(\hat{R})_{1,2}\vec{r}_2 + \dots + \Gamma(\hat{R})_{1,n}\vec{r}_n \\ \hat{R}\vec{r}_2 &= \vec{r}'_2 = \Gamma(\hat{R})_{2,1}\vec{r}_1 + \Gamma(\hat{R})_{2,2}\vec{r}_2 + \dots + \Gamma(\hat{R})_{2,n}\vec{r}_n \\ &\vdots \\ \hat{R}\vec{r}_n &= \vec{r}'_n = \Gamma(\hat{R})_{n,1}\vec{r}_1 + \Gamma(\hat{R})_{n,2}\vec{r}_2 + \dots + \Gamma(\hat{R})_{n,n}\vec{r}_n\end{aligned}$$

bzw.
$$\hat{R}\vec{r}_i = \vec{r}'_i = \sum_{j=1}^n \Gamma(\hat{R})_{i,j}\vec{r}_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$\Gamma(\hat{R})_{i,j}$: Zahlen, die von der jeweiligen Symmetrieoperation \hat{R} abhängen

Die Transformationsgleichungen in Matrixschreibweise:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,2} & \dots & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,n} \\ \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,2} & \dots & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{n,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{n,2} & \dots & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{n,n} \end{pmatrix}}_{\mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})} \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \dots \\ \vec{r}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}'_1 \\ \vec{r}'_2 \\ \dots \\ \vec{r}'_n \end{pmatrix}$$

Die Transformationsmatrix ist n-dimensional wie die transformierte Basis.

5.3.2 Sätze über Darstellungen

I) Eine Menge (quadratischer) Matrizen $\Gamma(P), \Gamma(R), \Gamma(Q), \dots$, die sich den Elementen P, Q, R, \dots einer Gruppe so zuordnen lassen, dass jedem Produkt zweier Gruppenelemente das Produkt der zugeordneten Matrizen entspricht,

$$PQ = R \quad \Rightarrow \quad \Gamma(P) \Gamma(Q) = \Gamma(R)$$

nennt man eine **Darstellung** Γ der Gruppe.

II) Eine Darstellung hat die **Dimension n**, wenn die zugehörigen Matrizen n Zeilen und n Spalten (= Dimension des Basissatzes) besitzen.

III) Alle Transformationsmatrizen einer Darstellung haben die gleiche Dimension.
(ansonsten wäre Matrixmultiplikation entsprechend der Verknüpfung von Symmetrieoperationen nicht möglich).

IV) Eindimensionale Darstellungen, deren Matrizen gleich eins sind, heißen „**identisch**“ oder „**totalsymmetrisch**“

V) Zwei Darstellungen Γ und Γ' , zwischen deren Transformationsmatrizen $\Gamma(\mathbf{R})$ und $\Gamma'(\mathbf{R})$ eine Beziehung

$$\Gamma'(\mathbf{R}) = \mathbf{S} \Gamma(\mathbf{R}) \mathbf{S}^{-1} \quad (\text{für alle } \mathbf{R})$$

(„**Ähnlichkeitstransformation**“) besteht, heißen „**äquivalente**“ Darstellungen

VI) Die Summe der Diagonalelemente $\Gamma_{ii}(\mathbf{R})$ einer Transformationsmatrix $\mathbb{I}(\mathbf{R})$ heißt „**Charakter**“ der Transformationsmatrix. Die Gesamtheit der zu einer Darstellung \mathbb{I} gehörenden Charaktere $\chi(\mathbb{I}(\mathbf{R}))$, $\chi(\mathbb{I}(\mathbf{R}))$, heißt „**Charakterensystem**“ der Darstellung.

VII) **Äquivalente Darstellungen** haben gleiche Charakterensysteme.

VIII) Eine Darstellung ist **reduzibel**, wenn es eine **Ähnlichkeitstransformation** gibt, durch die **alle** Matrizen dieser Darstellung in die gleiche **blockdiagonalisierte** Form zerfällt:

$$\Gamma(P) = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma_1(P)} & & 0 \\ & \boxed{\Gamma_2(P)} & \\ 0 & & \boxed{\Gamma_1(P)} \end{pmatrix}, \quad \Gamma(Q) = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma_1(Q)} & & 0 \\ & \boxed{\Gamma_2(Q)} & \\ 0 & & \boxed{\Gamma_1(Q)} \end{pmatrix}$$

quadratische Untermatrizen längs der Diagonalen

Eine Darstellung $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}$ zerfällt dann in die Darstellungen $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_1, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_2, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_3, \dots$ mit niedrigerer Dimension.

$$\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I} = \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_1 + \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_2 + \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_3 \dots$$

wobei $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_i: \mathbb{I}\mathbb{I}_i(P), \mathbb{I}\mathbb{I}_i(Q), \dots$

5.4 Charakterentafel

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe werden in der **Charakterentafel** zusammengefasst.

Beispiel: C_{3v} (NH_3 , BF_3)

		Klassen				
		C_{3v}	E	$2C_3$		
Irreduzible Darstellungen (Mulliken)	A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
	A_2	1	1	-1	R_z	
	E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$
		II	I		III	IV
		Charaktere				

Feld II: **Irreduzible Darstellungen** mit Mulliken-Bezeichnung

A: eindimensionale irreduzible Darstellung mit $\chi(\hat{C}_n) = 1$, d.h. symmetrisch bezüglich Drehung um $2\pi/n$ um C_n (Hauptachse)

B: eindimensionale irreduzible Darstellung mit $\chi(\hat{C}_n) = -1$, d.h. antisymmetrisch bezüglich Drehung um $2\pi/n$

E: zweidimensionale irreduzible Darstellung

T (F): dreidimensionale irreduzible Darstellung

Indizes 1,2: Unterscheidung von irreduziblen Darstellungen gleicher Dimension

Index 1: symmetrisch bezüglich $C_2 \perp C_{n_{\max}}$, bzw. bezüglich $\sigma_v \perp C_{n_{\max}}$
(falls C_2 fehlt)

Index 2: antisymmetrisch bezüglich $C_2 \perp C_{n_{\max}}$, bzw. bezüglich $\sigma_v \perp C_{n_{\max}}$

Beistriche ‘,“: Unterscheidung bezüglich σ_h :

‘: falls $\prod_{\text{irred.}}$ symmetrisch	} bezüglich σ_h
“: falls $\prod_{\text{irred.}}$ antisymmetrisch	

Indizes g, u: Unterscheidung bezüglich Inversion \hat{i} . Falls i vorhanden,
erscheint jede $\prod_{\text{irred.}}$ zweimal, mit

g: gerade, falls $\prod_{\text{irred.}}$ symmetrisch bezüglich Inversionszentrum i

u: ungerade, falls $\prod_{\text{irred.}}$ antisymmetrisch bezüglich Inversionszentrum i

Felder III und IV:

zeigen, nach welchen irreduziblen Darstellungen die Atomorbitale bzw. Rotationen R (Mikrowellenspektroskopie) transformieren.

Beispiel: **Orbitale des P in PCl_3 (C_{3v})**

A_1 : s, p_z , d_{z^2}

Jedes Atomorbital für sich bildet eine (eindimensionale) Basis zur irreduziblen Darstellung A_1

(das s-Orbital besitzt keine Winkelabhängigkeit, transformiert deshalb immer nach der totalsymmetrischen Darstellung A_1)

A_2 : keine Atomorbitale besitzen A_2 -Symmetrie

E: (p_x, p_y) , (x^2-y^2, xy) , (xz, yz) . Jede dieser 3 zweidimensionalen Basen transformiert nach der irreduziblen Darstellung E.

Beispiel: Tetraedrische Moleküle

Charakterentafel für T_d -Symmetrie

T_d	E	$8C_3$	$3\sigma_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(z^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

a) CH_4

nur s- und p-Orbitale am zentralen C-Atom gehen in σ -Bindung ein

A_1 : s

Das s-Orbital ist total symmetrisch und bildet eine eindimensionale Basis zur irreduziblen Darstellung A_1

T_2 : (p_x, p_y, p_z)

Die drei p-Orbitale des C-Atoms bilden eine dreidimensionale Basis zur irreduziblen Darstellung T_2

b) Tetraedrische ÜM-Komplexe

s-, p- und d- Orbitale am Zentralion sind an σ -Molekülorbitalen beteiligt

A_1 : s

E: (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)

T_2 : (p_x , p_y , p_z), (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})

Durch Symmetrieklassifizierung mit Anwendung der Reduktionsformel findet man, dass die Orbitale mit E- und T_2 -Symmetrie auch für π -Bindungen zur Verfügung stehen.

5.5 Reduktionsformel

Häufig vorkommende Probleme sind:

- a) Symmetrieklassifizierung von Atomorbitalen (z.B. Metall- und Ligandenorbitalen in Übergangsmetallkomplexen) für die Bildung von Molekülorbitalen.
- b) Termaufspaltung bei Symmetrierniedrigung (z.B. Ligandensubstitution, Jahn-Teller-Verzerrung) in Komplexverbindungen.

Verfahren: Mit Hilfe der „Reduktionsformel“ wird festgestellt,

Zu a) nach welchen irreduziblen Darstellungen eine gegebene Basis (z.B. die p-Orbitale, p_x , p_y , p_z oder die fünf d-Orbitale) unter bestimmter Symmetrie transformiert;

Zu b) in welche irreduziblen Darstellungen eine gegebene Darstellung bei einer bestimmten Symmetrierniedrigung (z.B. von O_h nach D_{4h}) zerfällt. Das Resultat beschreibt die gesuchte Termaufspaltung.

Reduktionsformel

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_r}(\hat{R})$$

n_{Γ_i} gibt an, wie oft die irreduzible Darstellung Γ_i in der auszureduzierenden Darstellung Γ_r enthalten ist;

h: Ordnung der Gruppe;

$\chi_{\Gamma_i}(\hat{R})$ Charakter der Symmetrieoperation \hat{R} in der **irreduziblen** Darstellung Γ_i ;

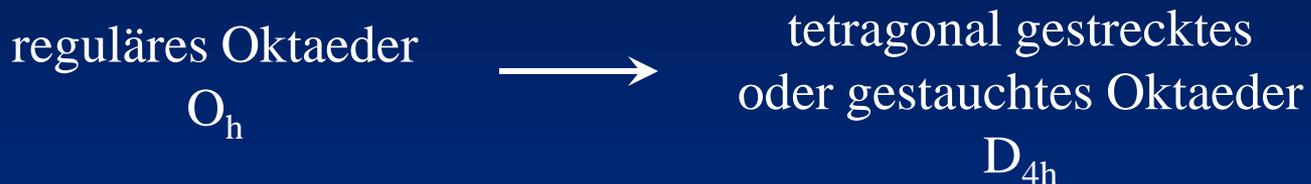
$\chi_{\Gamma_r}(\hat{R})$ Charakter der Symmetrieoperation \hat{R} in der **auszureduzierenden** Darstellung Γ_r ;

$\sum_{\hat{R}}$

Summe über alle Symmetrieoperationen \hat{R}

5.5.1 Beispiel: Aufspaltung von entarteten Ligandenfeld-Termen bei Symmetrierniedrigung

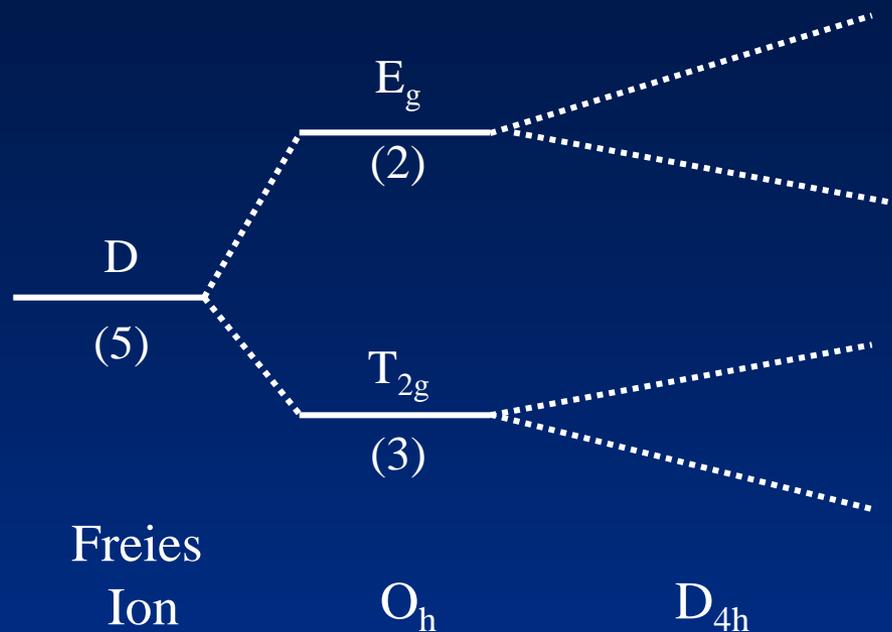
Wir betrachten die Symmetrierniedrigung



Irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe O_h werden bei Symmetrierniedrigung gegebenenfalls reduzibel. Durch Anwendung der Reduktionsformel ist zu prüfen, welche irreduziblen Darstellungen bei Symmetrierniedrigung nach D_{4h} daraus hervorgehen:

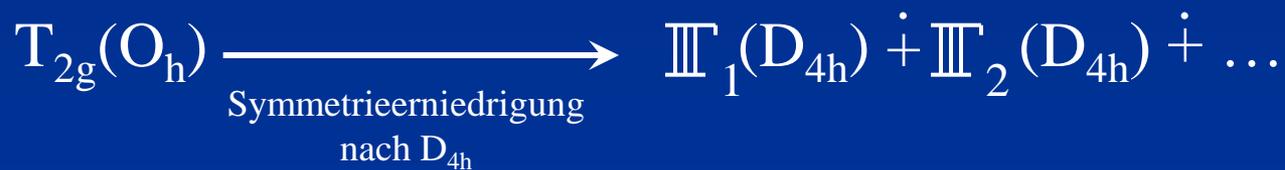


Konkretes Beispiel:



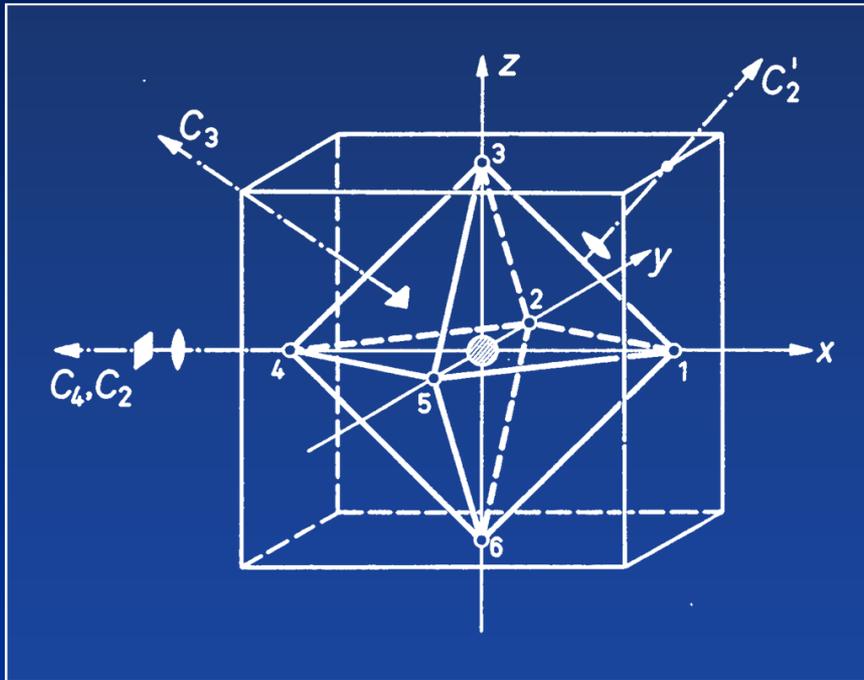
Anzahl und
Symmetriebezeichnungen
der Spalterme?

Verfahrensweise für

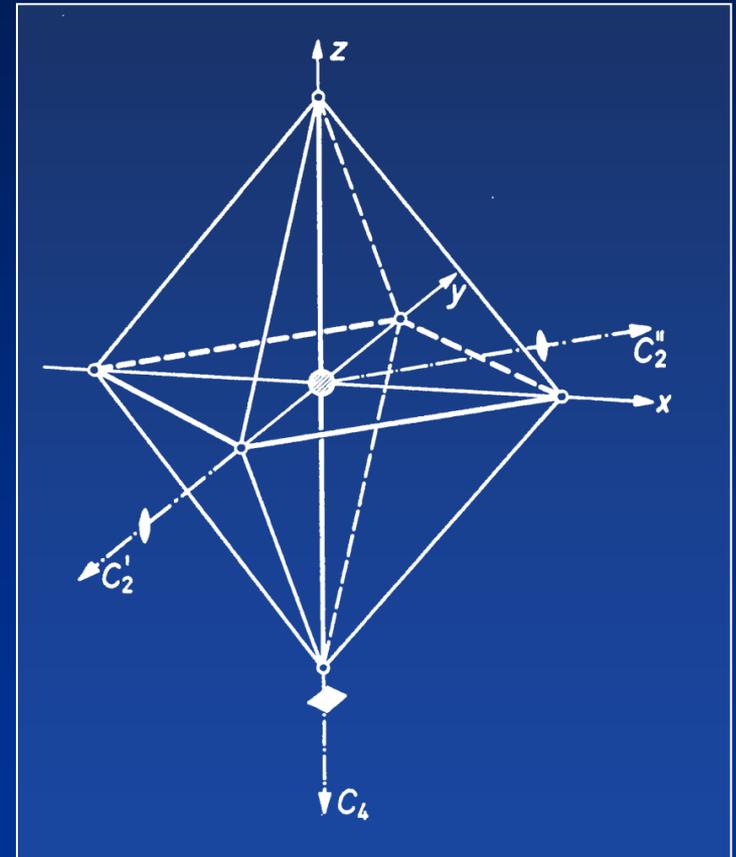


1. Schritt:

Feststellen, welche Symmetrieelemente die Gruppen O_h und D_{4h} gemeinsam haben und aus welchen Klassen von Symmetrieeoperationen unter O_h die Klassen von D_{4h} hervorgehen (s. dazu Abb. B.9 und B.10)



O_h



D_{4h}

Symmetrieoperationen für

O_h (h = 48)		D_{4h} (h = 16)
E	→	E
$3C_2$	→ ↘	C_2 $2C'_2$
$6C_4$	→	$2C_4$
$6C'_2$	→	$2C''_2$
i	→	i
$3iC_2$	→ ↘	$iC_2 = \sigma_h$ $2iC'_2 = 2\sigma_v$
$6iC_4$	→	$2iC_4 = 2S_4$
$6iC'_2$	→	$2iC''_2 = 2\sigma_d$

Merke: C_3 -Operationen treten unter D_{4h} nicht mehr auf. Aus diesem Grund sind die 8 C_3 -Operationen und die 8 iC_3 -Operationen in der Liste unter O_h (h = 48) nicht aufgeführt.

2. Schritt:

Für diese Klassen von D_{4h} das Charakterensystem von $T_{2g}(O_h)$ aus der Charakterentafel für O_h aufschreiben:

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC'_2$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	Γ_3
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	Γ_4
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	Γ_5
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Da C_3 -Operationen unter D_{4h} nicht mehr existieren, lautet das Charakterensystem von $T_{2g}(O_h)$ für die Klassen von D_{4h} :

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

3. Schritt:

Mit Hilfe der Reduktionsformel und unter Verwendung der Charakterentafel für D_{4h} prüfen, ob die Darstellung $T_{2g}(O_h)$ bei Symmetrierniedrigung nach D_{4h} reduzibel ist und, falls ja, welche irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{4h} in der Darstellung $T_{2g}(O_h)$ enthalten sind.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	Γ_3
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_4
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	Γ_5
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1\} = 0,$$

$$n_{A_{1u}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot 1\} = 0,$$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	Γ_3
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_4
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	Γ_5
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

$$n_{B_{2g}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1\} = 1,$$

$$n_{E_g} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-2) \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-2) \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot 1\} = 1,$$

Ergebnis:

In der O_h -Darstellung T_{2g} sind je einmal die irreduziblen Darstellungen B_{2g} und E_g der Gruppe D_{4h} enthalten:

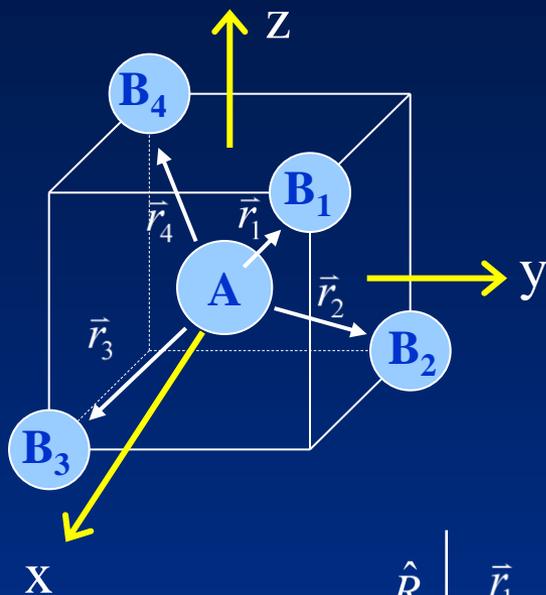
$$T_{2g}(O_h) = B_{2g}(D_{4h}) + E_g(D_{4h})$$

Analog ist mit dem Term $E_g(O_h)$ zu verfahren. Man findet:

$$E_g(O_h) \rightarrow A_{1g}(D_{4h}) + B_{1g}(D_{4h})$$

(s. Korrelationsschemata B.13)

5.5.2 Symmetrieklassifizierung von Molekülorbitalen in tetraedrischen Molekülen



Nur σ -Bindung (z.B. CH₄)

Insgesamt 4 σ -Bindungen: $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$

Aufsuchen der reduzierten Darstellung, für die der Satz $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ eine Basis bildet. Mit der Transformationstafel:

\hat{R}	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	\vec{r}_4	$\chi(\hat{R})$
\hat{E}	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	\vec{r}_4	4
$\hat{C}_3(AB_1)$	\vec{r}_1	\vec{r}_4	\vec{r}_2	\vec{r}_3	1
$\hat{C}_2(x)$	\vec{r}_3	\vec{r}_4	\vec{r}_1	\vec{r}_2	0
$\hat{S}_4(x)$	\vec{r}_4	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	0
$\sigma_d(B_1AB_2)$	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_4	\vec{r}_3	2

In Pfeilrichtung blickend
rechts drehen!

Wir finden als (reduzible) Darstellung:

	\hat{E}	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{tetraedr}	4	1	0	0	2

In welche irreduziblen Darstellungen zerfällt Γ_{tetraedr} unter T_d Symmetrie?

Wir benötigen dafür die Charakterentafel für T_d :

T_d	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Mit der Reduktionsformel:

$$n_{\Gamma_{\text{irr.}}^i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\text{red}}(\hat{R}) \chi_{\text{irr.}}^i(\hat{R})$$

$$n_{A_1} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 24/24 = 1$$

$$n_{A_2} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0$$

$$n_E = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 2 + 8 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 6 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot 2 \cdot 0) = 0$$

$$n_{T_1} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0$$

$$n_{T_2} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 24/24 = 1$$

Ergebnis:

Die Basis $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ transformiert unter T_d -Symmetrie nach den irreduziblen Darstellungen $A_1 + T_2$.

An den σ -Molekülorbitalen eines tetraedrischen Moleküls sind folgende Atomorbitale des Zentralatoms beteiligt:

Typ A_1 : s

Typ T_2 : (p_x, p_y, p_z) , z.B. in CH_4 , SiF_4

(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) , z.B. in ÜM-Komplexen

Symmetrieadaptierte Ligandengruppenorbitale (SALC = Symmetry-Aadapted Linear Combinations) zur Erstellung des MO-Diagramms werden entweder „per inspectionem“ oder mit Hilfe von Projektionsoperatoren gefunden.

Per inspectionem:

A_1 -SALC: muß ebenfalls A_1 -Symmetrie haben, d.h.

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

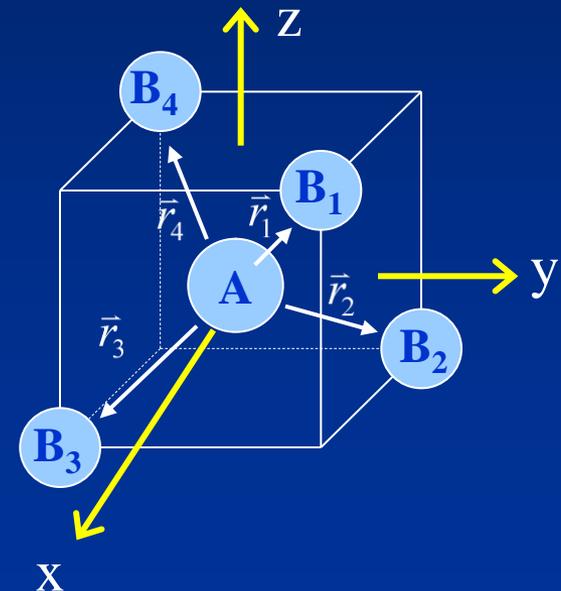
Daraus die MO'e vom A_1 -Typ gemäß:

$$\Phi_b^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \right]$$

„Bindend“

$$\Phi_a^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \right]$$

„Antibindend“

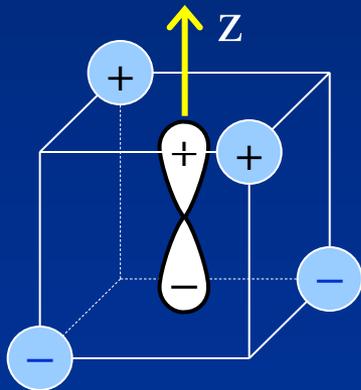
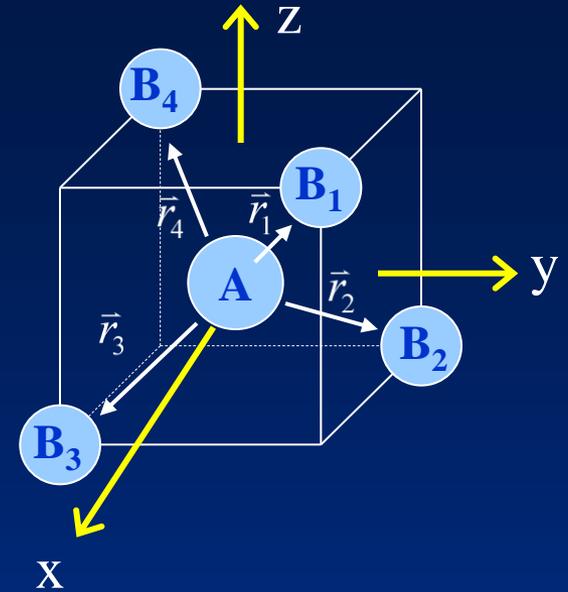


T₂-SALC:

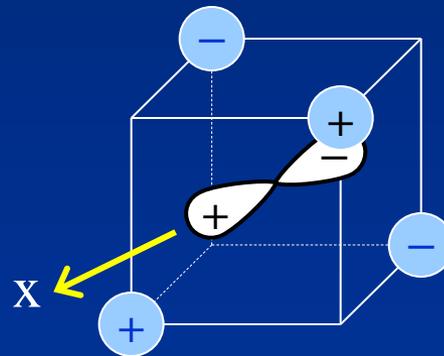
Für MO mit p_z: $\Phi_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$

p_x: $\Phi_3 = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$

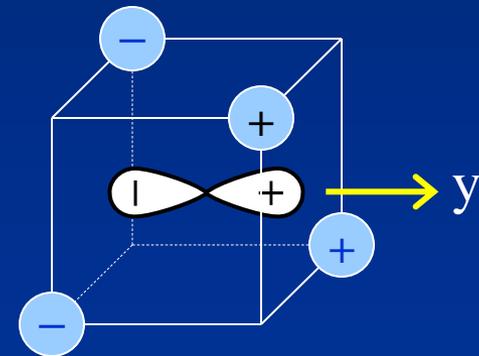
p_y: $\Phi_4 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$



p_z → Φ₂

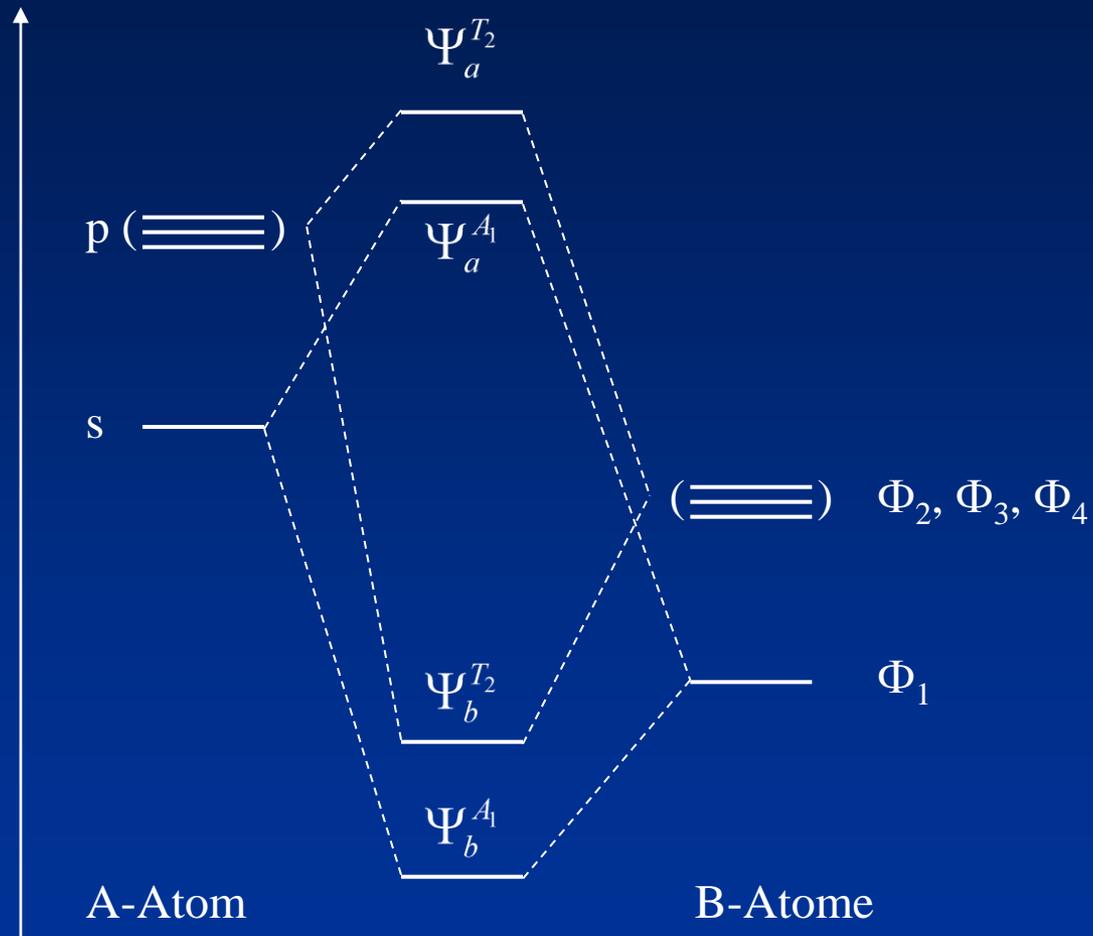


p_x → Φ₃



p_y → Φ₄

MO-Diagramm für tetraedrische AB_4 -Moleküle (nur σ -Bindung!)



5.6 Sätze über irreduzible Darstellungen

- 1) Zu jeder Gruppe gibt es genau so viele (nicht äquivalente) irreduzible Darstellungen, wie die Gruppe Klassen hat.

Beispiele

T_d : 5 Klassen (E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, $6\sigma_d$)

5 irreduzible Darstellungen (A_1, A_2, E, T_1, T_2)

O_h : 10 Klassen

10 irreduzible Darstellungen

- 2) Die Quadratsumme der Dimensionen l_1, l_2, \dots, l_r der nicht äquivalenten irreduziblen Darstellungen $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_1, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_2, \dots, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_r$ einer Gruppe ist gleich der Ordnung h der Gruppe:

$$\sum_{i=1}^r l_i^2 = h$$

Beispiel: T_d

T_d mit $h = 24$ und den irreduziblen Darstellungen A_1 ($l_1 = 1$), A_2 ($l_2 = 1$), E ($l_3 = 2$), T_1 ($l_4 = 3$) und T_2 ($l_5 = 3$):

$$\sum l_i^2 = 1 + 1 + 4 + 9 + 9 = 24 = h$$

- 3) Die Summe der quadrierten Charaktere einer jeden irreduziblen Darstellung für alle Symmetrieoperationen ist gleich der Ordnung h der Gruppe.

Beispiel: T_d

$$A_1: 1 \cdot 1^2 + 8 \cdot 1^2 + 3 \cdot 1^2 + 6 \cdot 1^2 + 6 \cdot 1^2 = 24$$

$$\cdot \\ E: 1 \cdot 2^2 + 8 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 2^2 + 6 \cdot (0)^2 + 6 \cdot (0)^2 = 24$$

$$\cdot \\ T_2: 1 \cdot 3^2 + 8 \cdot (0)^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 6 \cdot (-1)^2 + 6 \cdot 1^2 = 24$$

- 4) Die „Vektoren“, deren Komponenten die Charaktere zweier verschiedener irreduzibler Darstellungen sind, sind orthogonal:

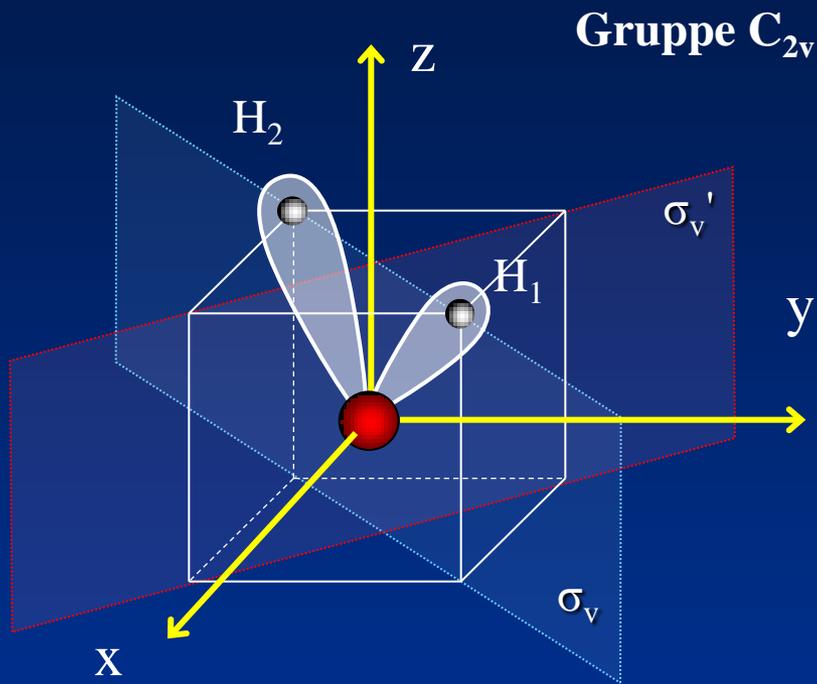
$$\sum_{\hat{R}} \chi_{\text{III}_i}(\hat{R}) \chi_{\text{III}_j}(\hat{R}) = 0 \text{ für } i \neq j$$

Beispiel: T_d

T_d	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

$$E \perp T_2: 1 \cdot 2 \cdot 3 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1 = 0$$

5.7 Molekülorbitaltheorie für H₂O-Molekül; Projektionsoperator



1. Schritt:

Basisfunktionen:

O: (1s), (2s), 2p_x, 2p_y, 2p_z

H₁: 1s₁

H₂: 1s₂

2. Schritt:

Transformationseigenschaften der Basisfunktionen unter den 4 Symmetrieeoperationen der Gruppe C_{2v}: $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v'$

1s und 2s sind invariant, gehören demnach zur (totalsymmetrischen) irreduziblen Darstellung A₁.

Die übrigen 5 Basisfunktionen bilden einen Minimalsatz, der 5-dimensionale Transformationsmatrizen, und damit eine 5-dimensionale Darstellung, für die in C_{2v} vorkommenden Symmetrieoperationen erzeugt.

z.B.

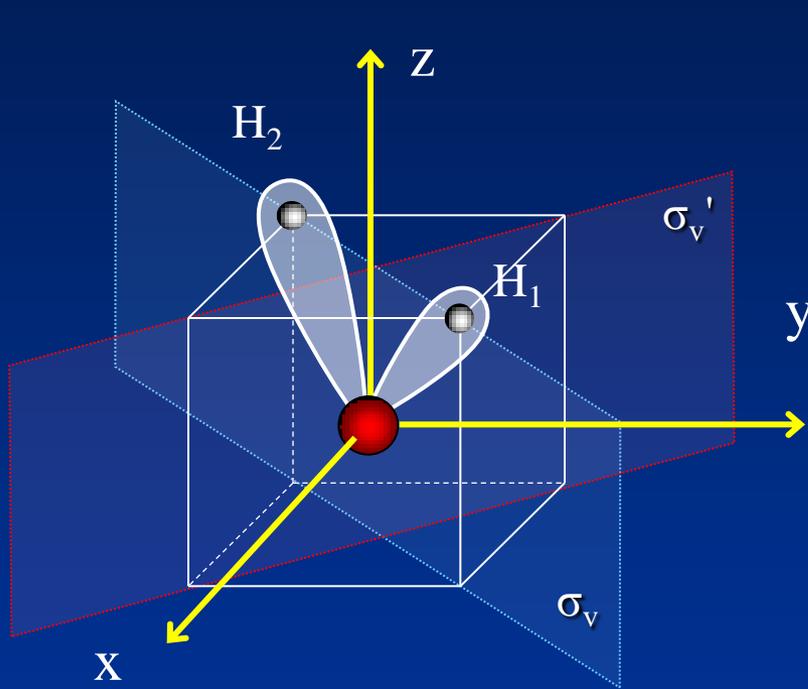
$$\hat{E}\Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_2\Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v \Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v' \Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Transformationsmatrizen und das Charakterensystem der 5-dimensionalen Darstellung lassen sich mit Hilfe der **Transformationstafel** schnell auffinden:



<i>Operation</i>	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
<i>Basis Orbital</i>				
p_x	p_x	$-p_x$	p_y	$-p_y$
p_y	p_y	$-p_y$	p_x	$-p_x$
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z
s_1	s_1	s_2	s_1	s_2
s_2	s_2	s_1	s_2	s_1
$\chi(\hat{R})$	5	-1	3	1

Charakterensystem = 5-dimensionale Darstellung Γ

3. Schritt

Ausreduzierung der 5-dimensionalen Darstellung Γ_{III} mit Hilfe der Reduktionsformel

	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
$\chi(\hat{R})$	5	-1	3	1

$$n_{\Gamma_{III_i}} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_{III_i}}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_{III}}(\hat{R})$$

und der Charakterentafel für die Gruppe C_{2v} :

C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	
A_1	1	1	1	1	$n_{A_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 2$
A_2	1	1	-1	-1	$n_{A_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 0$
B_1	1	-1	1	-1	$n_{B_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 2$
B_2	1	-1	-1	1	$n_{B_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1$

Also: $\Gamma \rightarrow 2A_1 + 2B_1 + B_2$

Demnach sind die im 5-dimensionalen Basissatz enthaltenen Funktionen von den Symmetrietypen a_1 , b_1 und b_2 .

Nur Atomfunktionen vom gleichen Symmetrietypp können zu Molekülorbitalen kombiniert werden.

4. Schritt

Klassifizierung der Basisfunktionen nach ihren Symmetrieeigenschaften (\rightarrow Symmetrieorbitale) unter Verwendung von Projektionsoperatoren.

Definition des Charakterenprojektionsoperators \hat{Q}^α

$$\hat{Q}^\alpha = \frac{f^\alpha}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^\alpha(\hat{R}) \hat{R}^{-1}$$

f^α : Dimension der irreduziblen Darstellung Γ^α

h : Ordnung der Gruppe

$\chi^\alpha(\hat{R})$: Charakter der irreduziblen Darstellung Γ^α zur Symmetrieoperation \hat{R}

\hat{R}^{-1} : Inverse Operation zur Symmetrieoperation \hat{R}

Damit lauten die hier vorkommenden Projektionsoperatoren:

$\hat{Q}^{A_1} = \frac{1}{4} [\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v']$	Projiziert Funktionen aus vom Typ a_1
$\hat{Q}^{B_1} = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v - \hat{\sigma}_v']$	b_1
$\hat{Q}^{B_2} = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v']$	b_2

Anwendung dieser Projektionsoperatoren auf alle im Basissatz vorkommenden Funktionen (Orbitale) (s. Transformationstafel):

z.B.
$$\hat{Q}^{A_1} |p_x\rangle = \frac{1}{4} [p_x - p_x + p_y - p_y] = 0$$

$$\hat{Q}^{A_1} |p_y\rangle = \frac{1}{4} [p_y - p_y + p_x - p_x] = 0$$

d.h. $|p_x\rangle$ und $|p_y\rangle$ sind keine Orbitale vom Typ a_1 .

$$\hat{Q}^{A_1} |p_z\rangle = \frac{1}{4} [p_z + p_z + p_z + p_z] = |p_z\rangle$$

d.h. $|p_z\rangle$ ist eine Funktion vom Typ a_1 .

$$\hat{Q}^{A_1} |s_1\rangle = \hat{Q}^{A_1} |s_2\rangle = \frac{1}{4} [s_1 + s_2 + s_1 + s_2] = \frac{1}{2} |s_1 + s_2\rangle$$

d.h. auch $\frac{1}{2} |s_1 + s_2\rangle$ ist eine Funktion vom Typ a_1 .

Analog findet man die Symmetrieorbitale (noch nicht normiert!):

$\Phi_1 = 1s$	vom Typ a_1
$\Phi_2 = 2s$	a_1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
$\Phi_3 = N_3(s_1 + s_2)$	a_1
$\Phi_4 = N_4(s_1 - s_2)$	b_1
$\Phi_5 = 2p_z$	a_1
$\Phi_6 = N_6(2p_x + 2p_y)$	b_1
$\Phi_7 = N_7(2p_x - 2p_y)$	b_2

5. Schritt

Linearkombination von Symmetrieorbitalen gleichen Typs zu Symmetrie-adaptierten Molekülorbitalen

(→ SALCAO Symmetry Adapted Linear Combination of Atomie Orbitalen)

$$a_1: \Psi_k^{a_1} = c_{1k}\Phi_1 + c_{2k}\Phi_2 + c_{3k}\Phi_3 + c_{5k}\Phi_5 \quad k = 1, 2, 3, 4$$

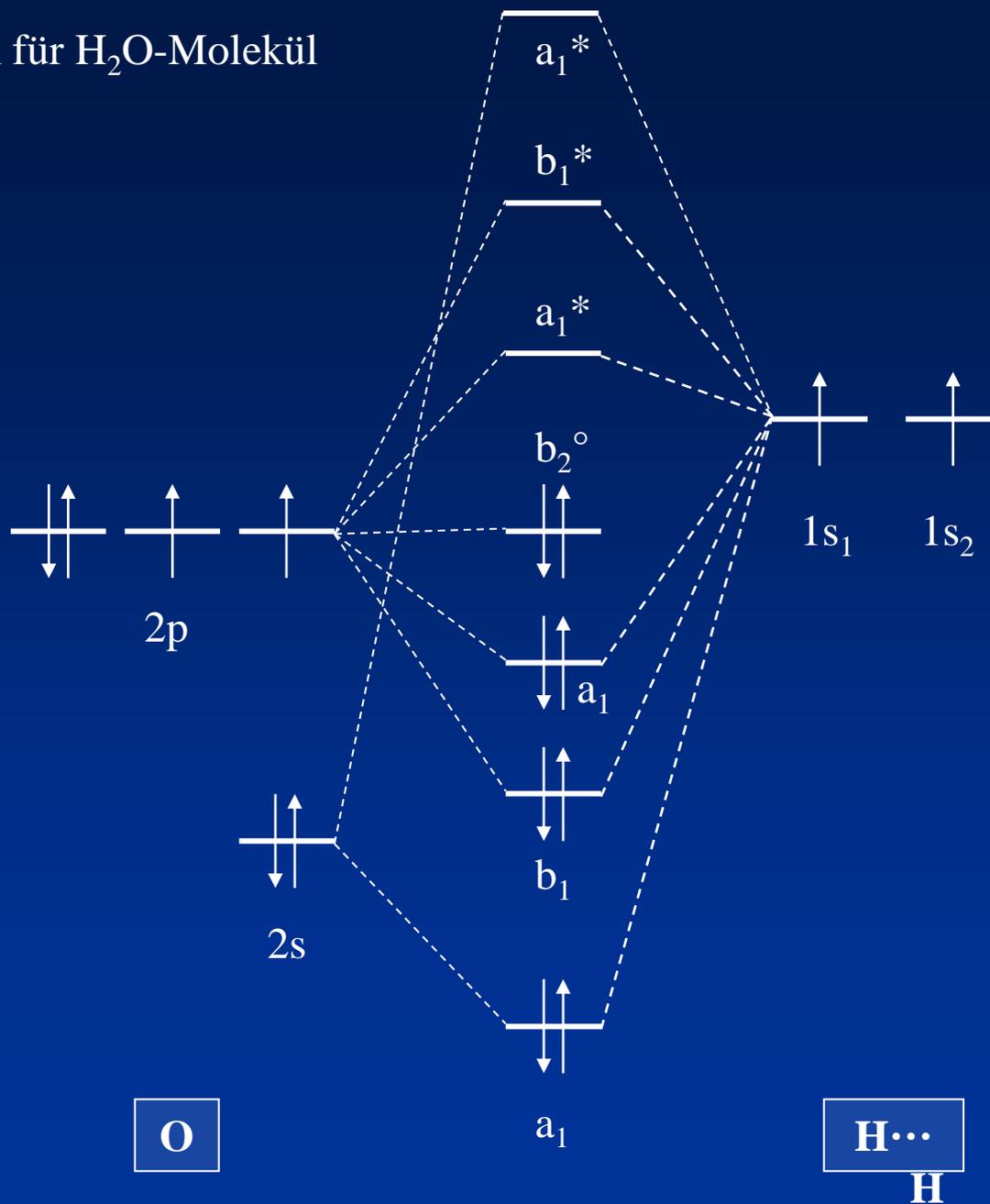
$$b_1: \Psi_k^{b_1} = c_{4k}\Phi_4 + c_{6k}\Phi_6 \quad k = 5, 6$$

$$b_2: \Psi_7^{b_2} = \Phi_7$$

Ziel:

Die Energieberechnung mit der ursprünglichen (7×7)-Säkular determinante (mit 7 Basisfunktionen) ist mit Symmetrieanalyse zurückgeführt auf die Berechnung je einer (4×4)-, (2×2)- und (1×1)-Determinanten.

MO-Diagramm für H₂O-Molekül



6. Mössbauer-Spektroskopie

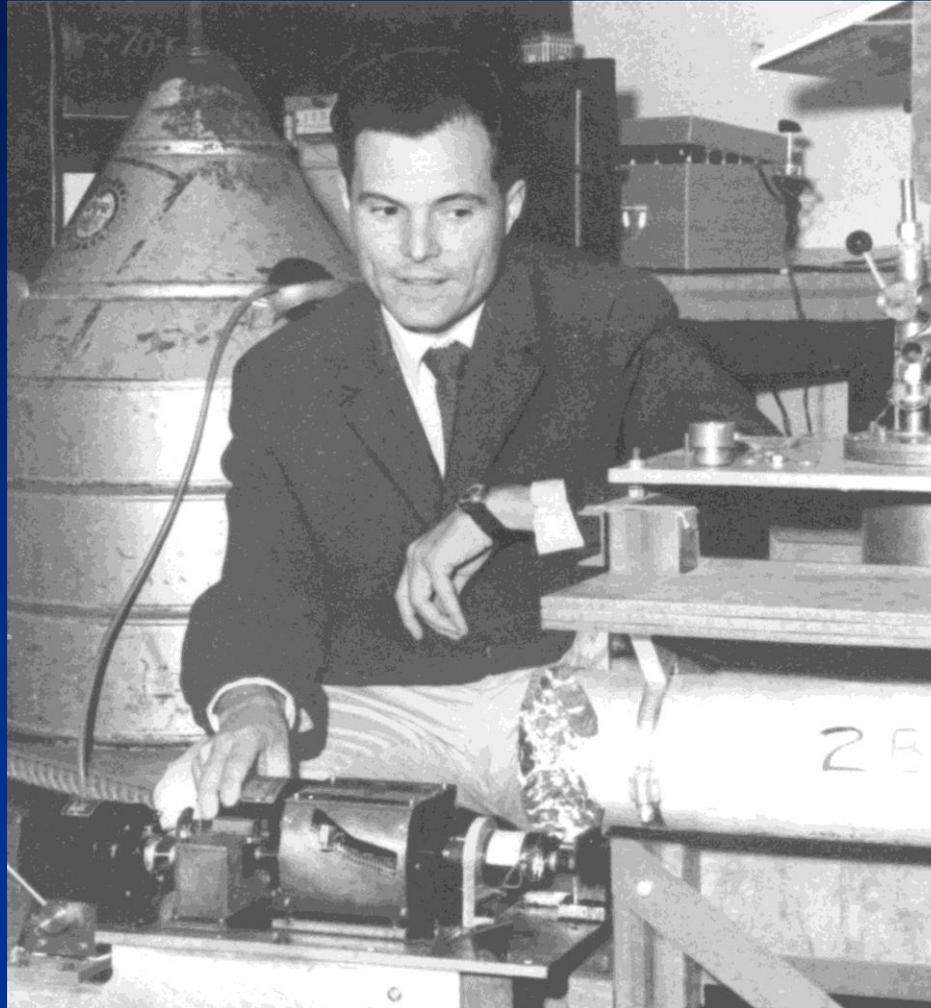
6.1 Prinzip

6.2 Hyperfeinwechselwirkungen

6.3 Anwendungen

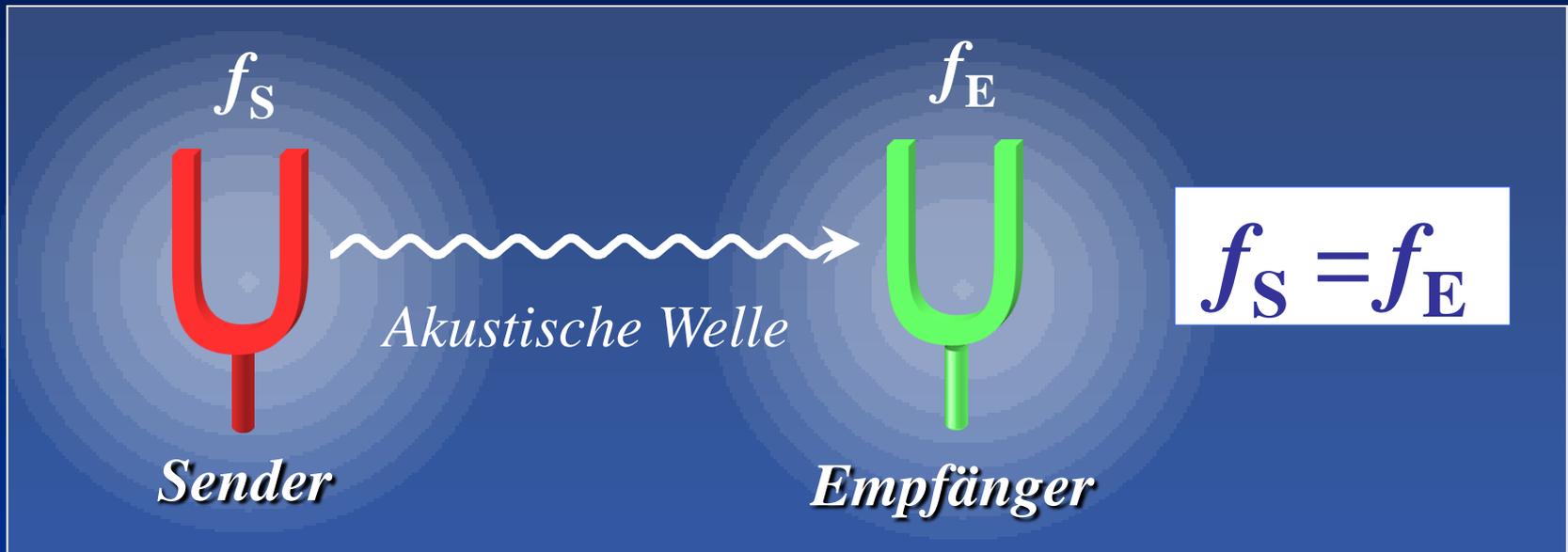
Rudolf L. Mössbauer

Nobel-Preis 1961



Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Zwei Stimmgabeln in Resonanz



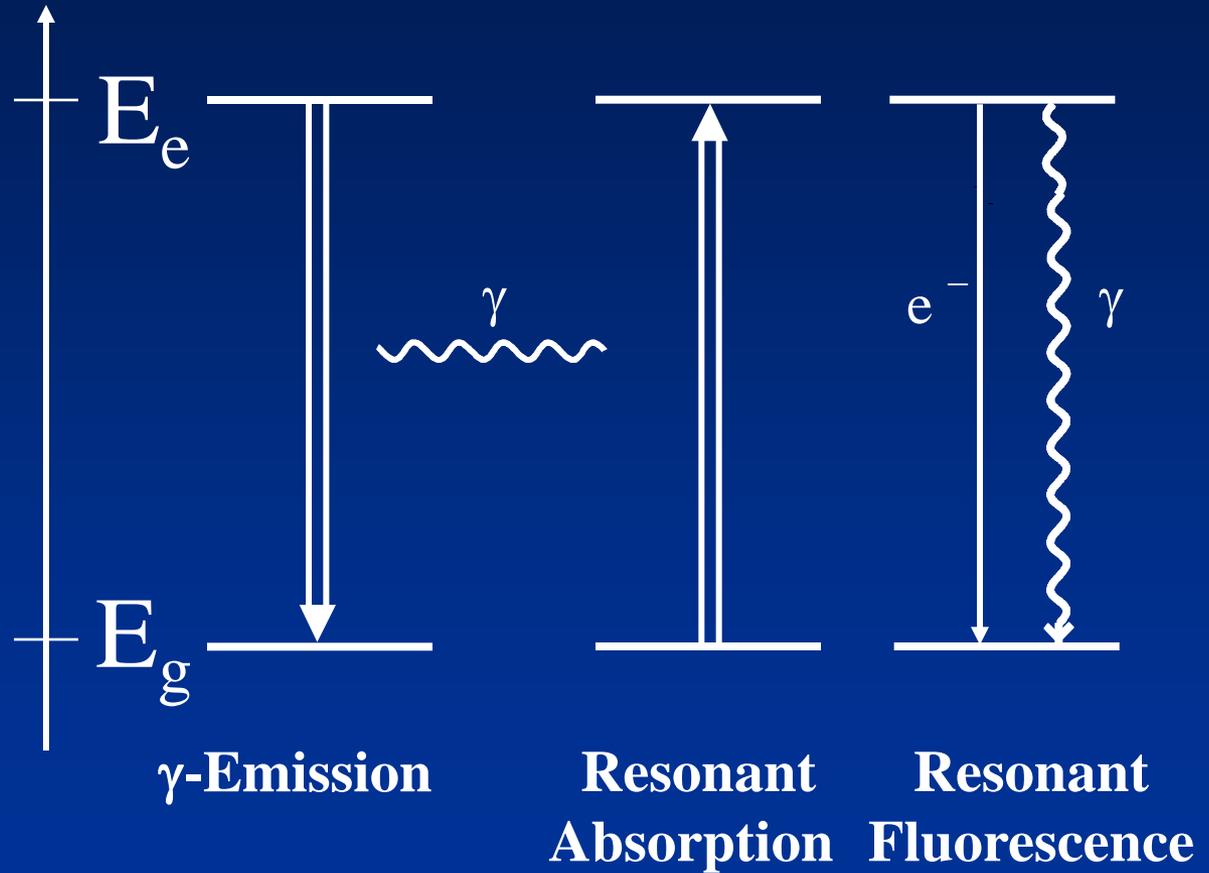
Statt Stimmgabeln: Atome

R.L. Mössbauer : Rückstoßfreie Kernresonanz- absorption von γ -Strahlung

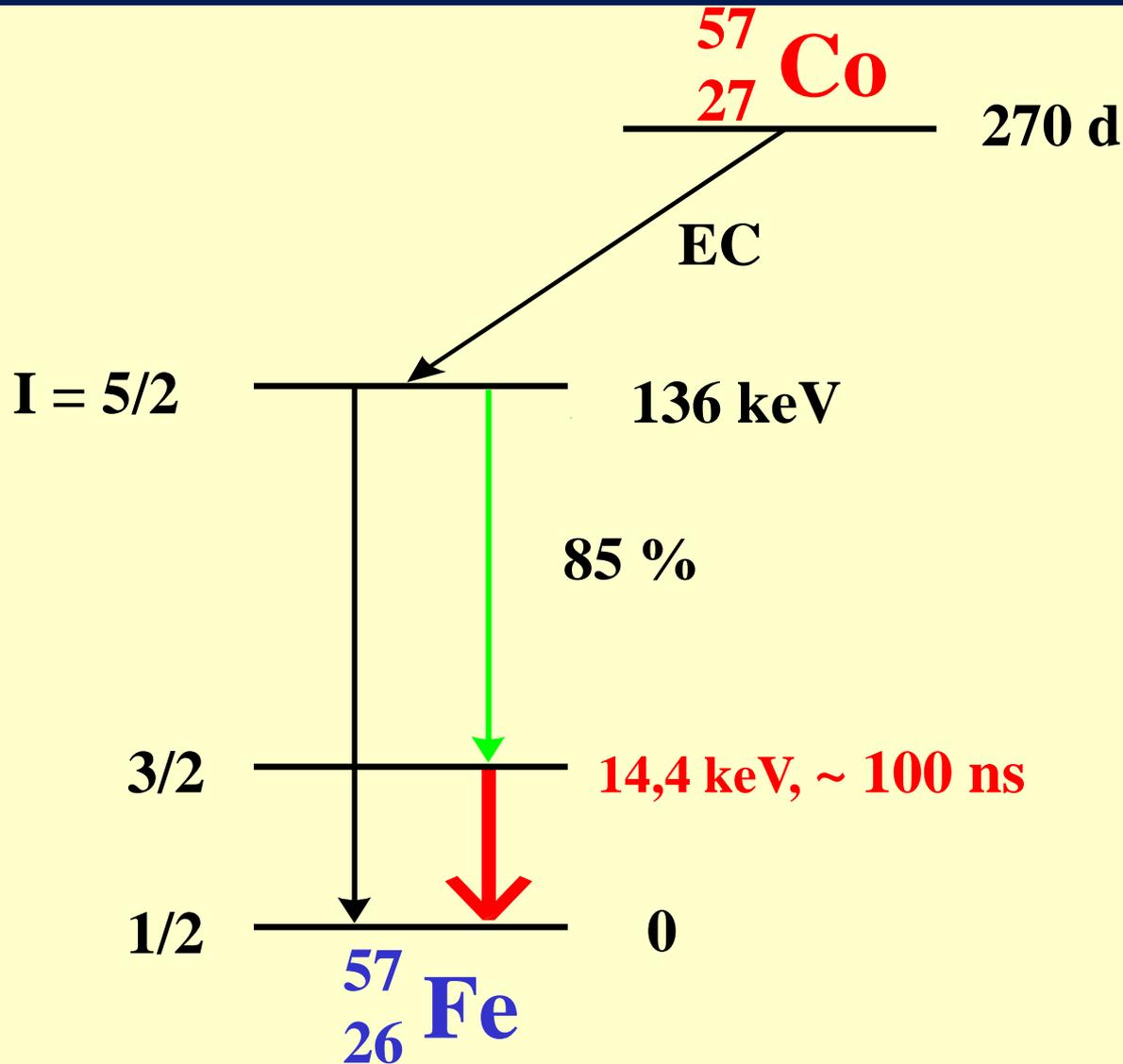
Nucleus
Excited
State



Nucleus
Ground
State



Kernzerfall von ^{57}Co (für ^{57}Fe Mössbauer-Resonanz)



Experimentelle Resonanzbedingungen

Übergangsenergie: $E_\gamma = E_a - E_g$

Geeignet: $5 \text{ keV} \leq E_\gamma \leq 180 \text{ keV}$

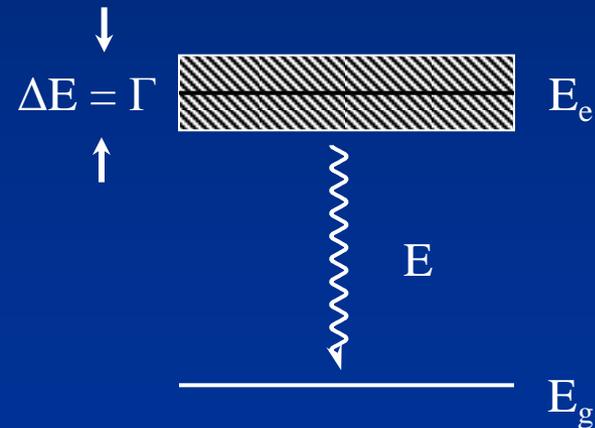
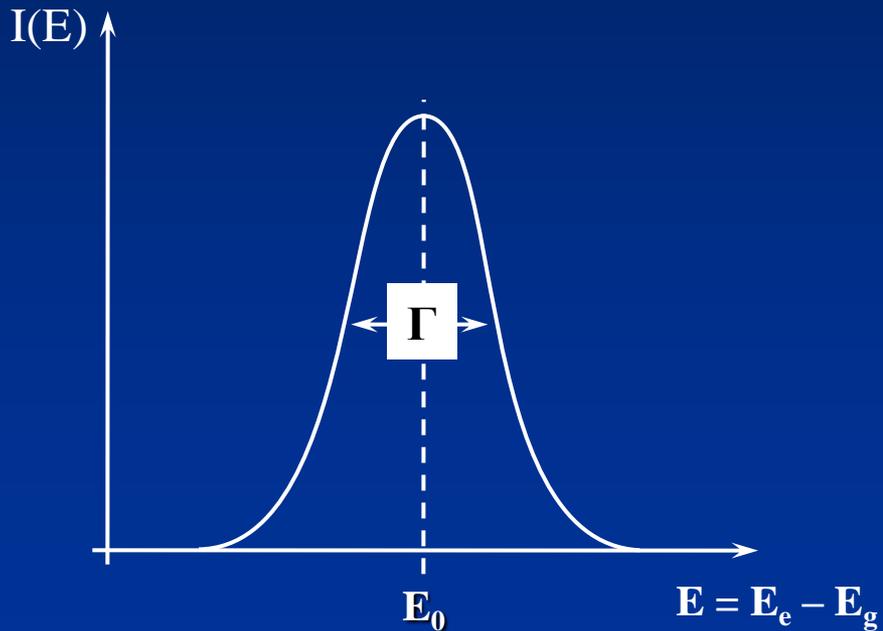
Wenn $E_\gamma \leq 5 \text{ keV}$: Totale nicht-resonante Absorption der γ -Strahlen in Quelle bzw. Absorber

Wenn $E_\gamma \geq 180 \text{ keV}$: Rückstoß-Energie $E_R = E_\gamma^2/2mc^2$ wird zu groß und zerstört die Resonanz.

Mittlere Lebensdauer des angeregten Kernzustands

Geeignet: $10^{-6} \text{ s} \geq \tau_N \geq 10^{-11} \text{ s}$

Die mittlere Lebensdauer τ_N bestimmt die Resonanzlinienbreite gemäß der **Heisenbergschen Unschärfe-Relation**: $\Gamma \cdot \tau_N = \hbar$.
(Die mittlere Lebensdauer τ_N ist mit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ korreliert: $\tau_N = \ln 2 \cdot t_{1/2}$).



Mössbauer-aktive Elemente

IA																		VIIIA
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Resonanzschärfe Γ/E_γ

beim Mössbauer-Effekt mit der Übergangsenergie E_γ

Beispiel: ^{57}Fe mit $E_\gamma = 14\,400\text{ eV}$

$$\tau_N = 1.4 \cdot 10^{-7}\text{ s} \rightarrow \Gamma = \hbar/\tau_N = 4.7 \cdot 10^{-9}\text{ eV}$$

$$\Gamma/E_\gamma = 4.7 \cdot 10^{-9}\text{ eV}/14\,400\text{ eV} = \mathbf{3,26 \cdot 10^{-13}}$$

(Optische Übergänge: $\Gamma/E \sim 10^{-8}$)

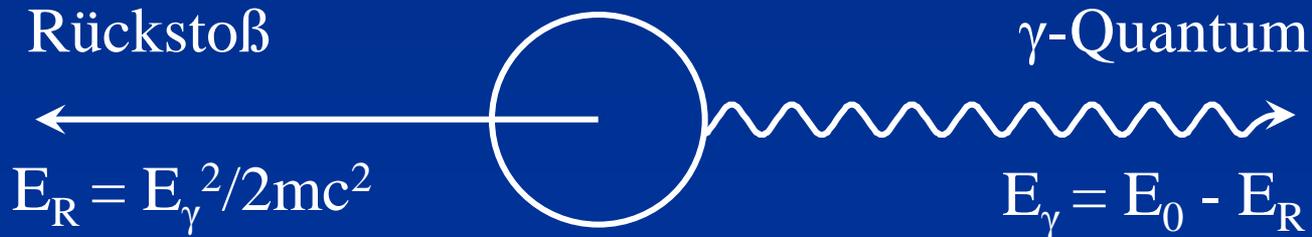
Rückstoß-Effekt

Bei Emission und Absorption von γ -Quanten mit der Energie E_γ erleidet ein **freies atom oder Molekül** (Gas, Flüssigkeit) mit der Masse **m** einen Rückstoß mit der Energie E_R :

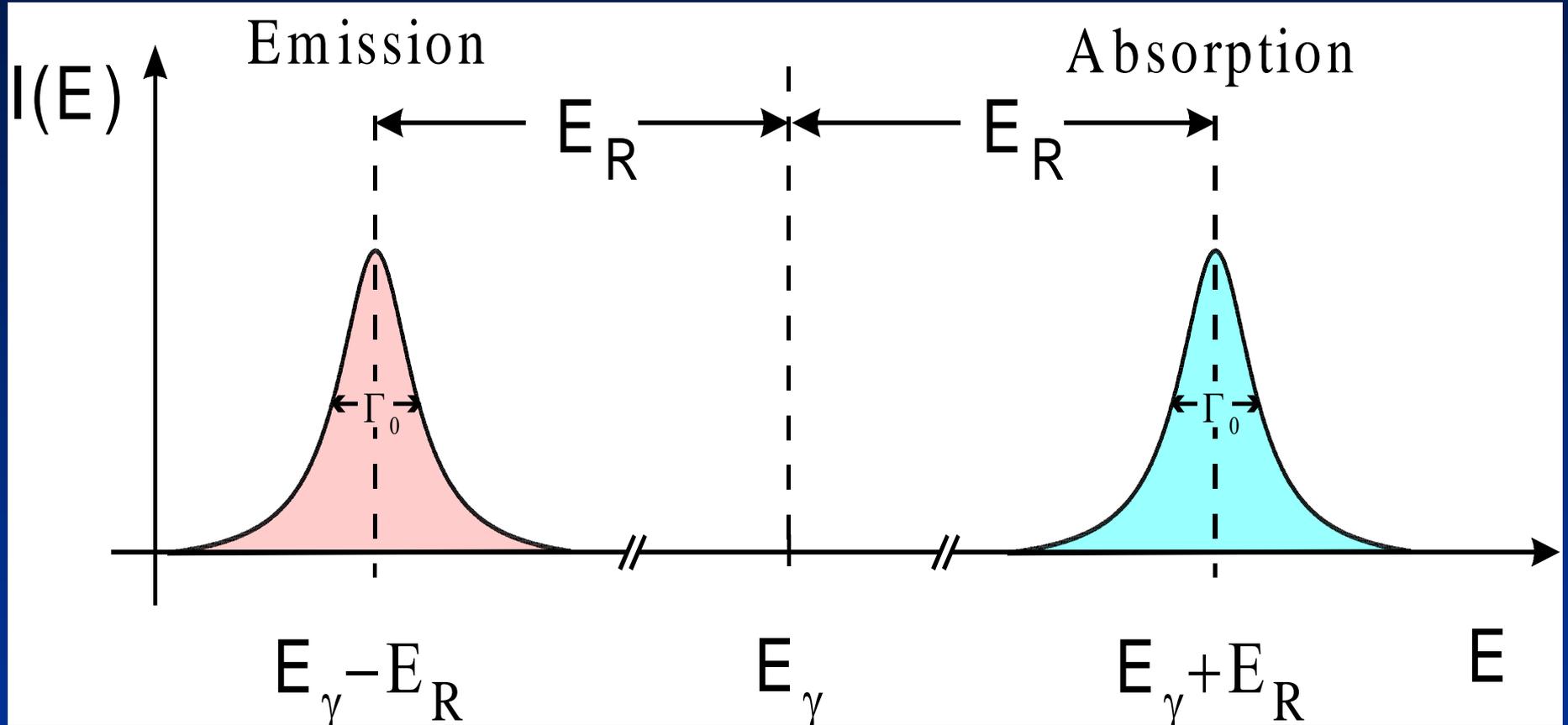
$$E_R = E_\gamma^2 / 2mc^2$$

der um 5-6 Größenordnungen größer ist als die natürliche Linienbreite Γ
→ Keine Resonanz möglich.

Frei emittierendes Atom



Rückstoß-Effekt



$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

$${}^{57}\text{Fe} : E_R = 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$
$$\Gamma_0 = 4.6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$$

Im Festkörper (z.B. Kristall)

Verteilt sich die Rückstoßenergie gemäß

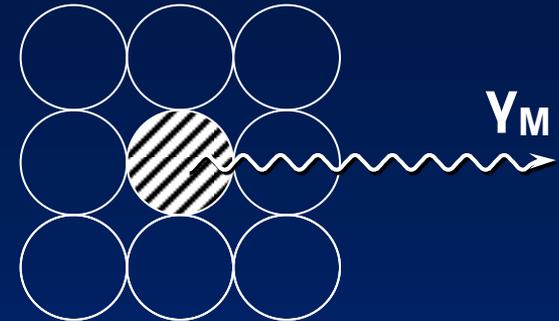
$$\mathbf{E}_R = \mathbf{E}_{\text{transl}} + \mathbf{E}_{\text{vib}}$$

$\mathbf{E}_{\text{transl}}$: Auf den ganzen Kristall der Masse M
übertragener linearer Impuls .

$\mathbf{E}_{\text{transl}} \ll \Gamma$, since $M \gg m$.

\mathbf{E}_{vib} : wird in Anregung von Gitterschwingungen umgesetzt.

\mathbf{E}_{vib} ist quantisiert. \Rightarrow Einstein-Modell, Debye-Modell:



Mit der Wahrscheinlichkeit f , Lamb-Mössbauer-Faktor (Debye-Waller-Faktor) genannt, bleibt das quantenmechanische Phononensystem bei Emission und Absorption von γ -Quanten unverändert (*zero phonon processes*) .

Nur dieser Anteil f ist für die Kernresonanzabsorption nutzbar.

\rightarrow **Mössbauer-Effekt.**

Lamb-Mössbauer-Faktor (Debye-Waller-Faktor)

Mit f bezeichnet man den Anteil an γ -Quanten, der *rückstoßfrei* emittiert und absorbiert wird.

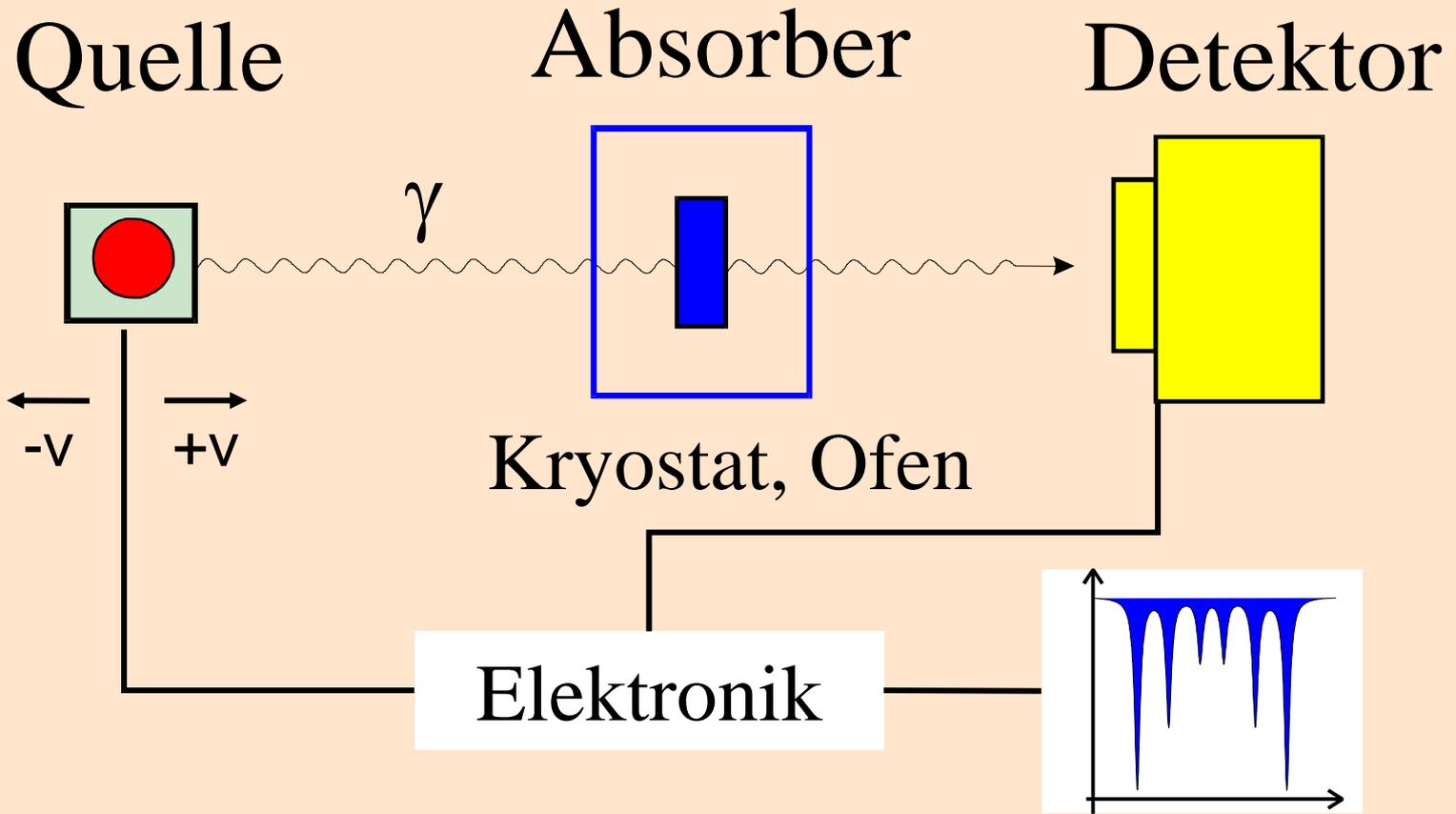
Der Parameter f ist mit Schwingungseigenschaften des Kristallgitters korreliert:

$$f = \exp \{ (\langle x^2 \rangle / \lambda^2) (2\pi)^2 \} = \exp \{ (2\pi)^2 E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle / (hc)^2 \}$$

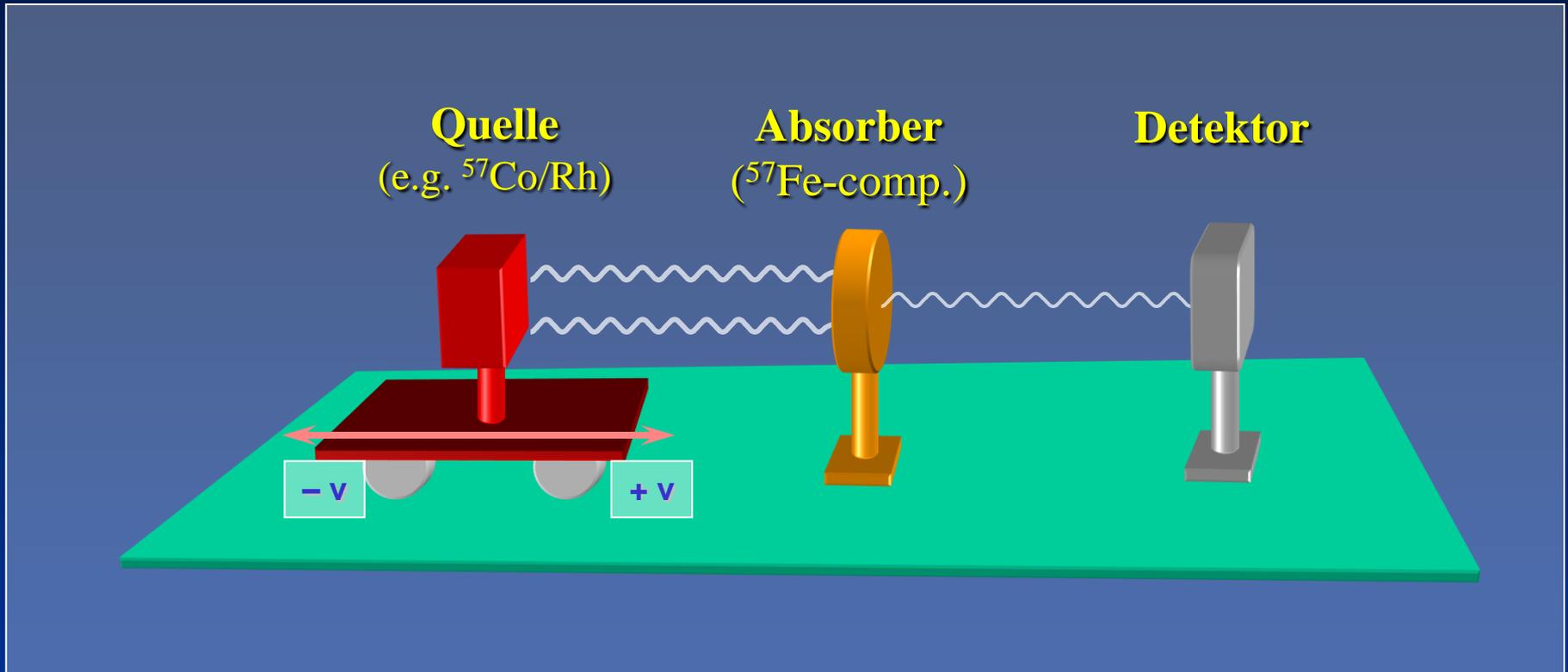
$\langle x^2 \rangle$: mittleres Quadrat der Schwingungsamplitude in x-Richtung

λ : Wellenlänge der γ -Strahlung, wobei $E_\gamma = h\nu = h \cdot c / \lambda$.

Mössbauer Experiment



Mössbauer Experiment

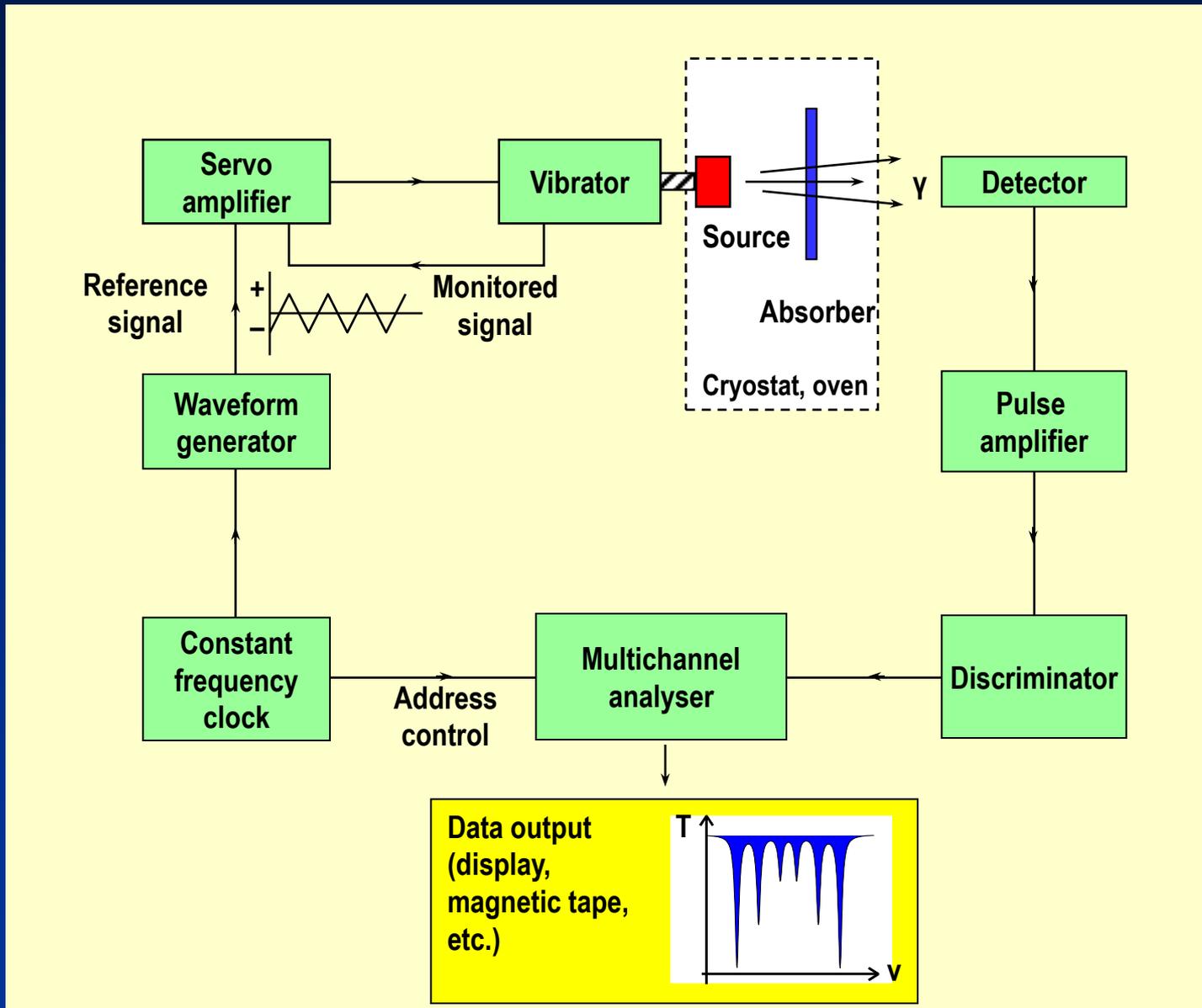


Quelle und Absorber werden relativ zu einander bewegt mit der

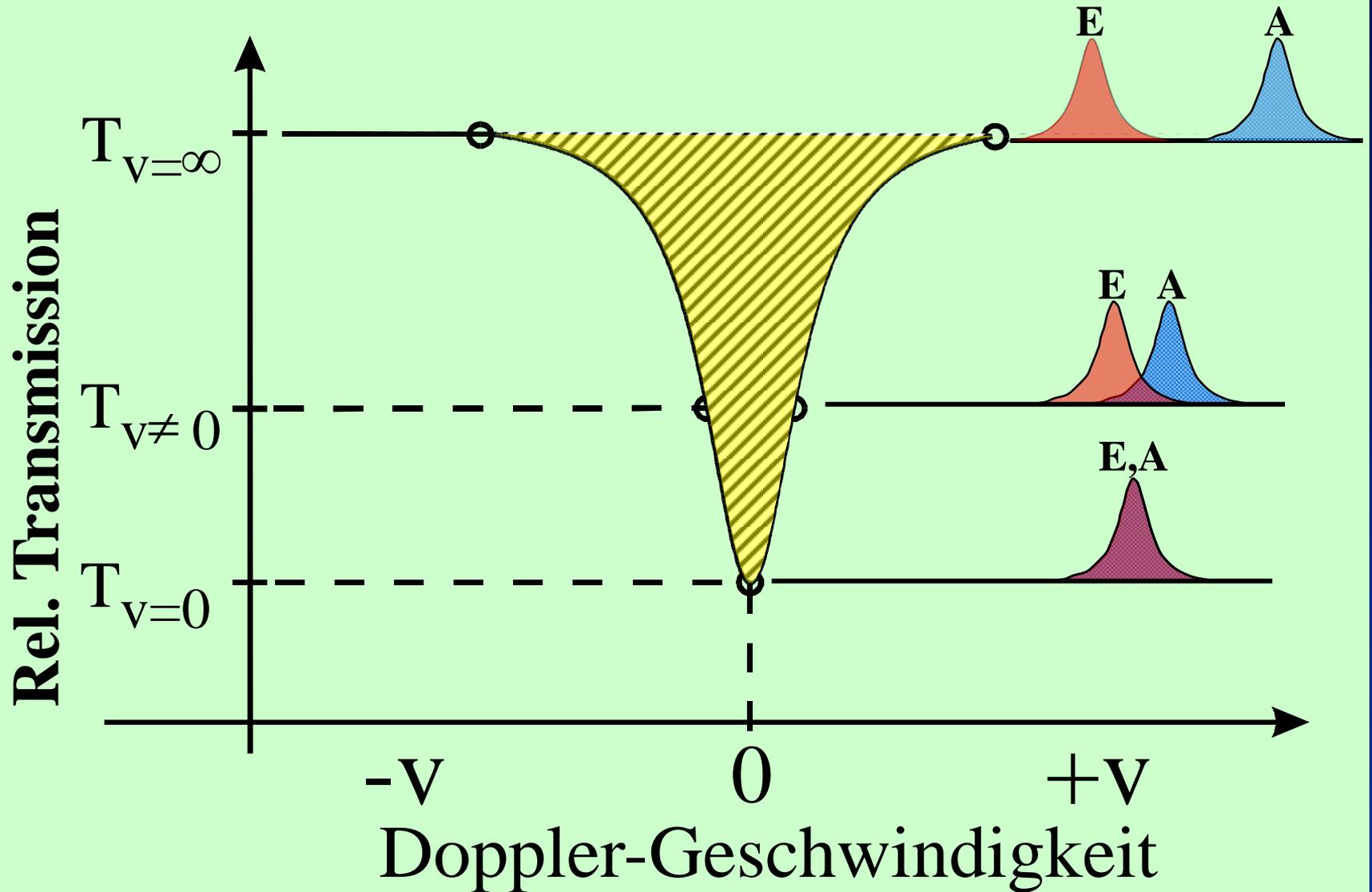
Doppler-Geschwindigkeit $v = c (\Gamma_0/E_\gamma)$

$^{57}\text{Fe} : \Gamma_0 = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}, E_\gamma = 14400 \text{ eV}, v = 0.096 \text{ mm s}^{-1}$

Schematischer Aufbau eines Mössbauer-Spektrometers



Mössbauer-Spektrum



Mössbauer-Spektrometer



Mössbauer-Labor Mainz



Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen Atomkern und Elektronen und Mössbauer- Parameter

- Elektrische Monopol-Wechselwirkung
⇒ „Isomerie-Verschiebung“ δ
- Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung
⇒ „Quadrupol-Aufspaltung“ ΔE_Q
- Magnetische Dipol-Wechselwirkung
⇒ „Magnetische Aufspaltung“ ΔE_M

Bedingungen für Hyperfeinwechselwirkungen

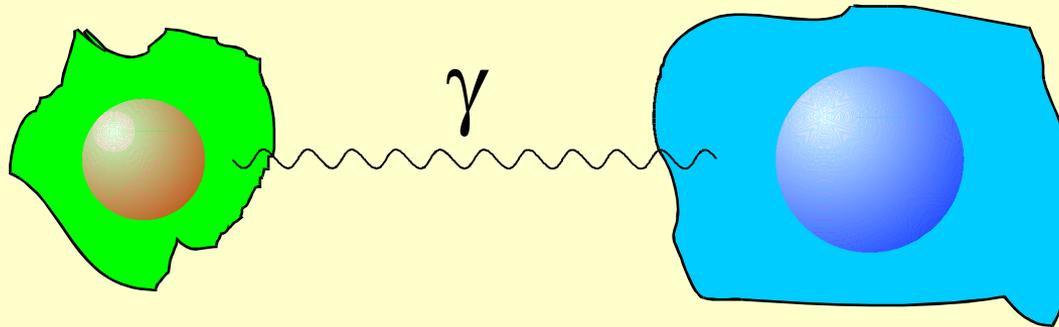
Art der Wechselwirkung	Kern-Bedingung	Elektronische Bedingung	Konsequenz
Elektr. Monopol-Wechselw.	$R_a^2 \neq R_g^2$	$ \Psi(0) _A^2 \neq \Psi(0) _S^2$	Unterschiedliche Verschiebg. der Kernenergieniveaus ⇒ Isomer shift δ
Elektr. Quadrupol-Wechselw.	Elektr. Quadrupolmoment $eQ \neq 0$ $(I > 1/2)$	EFG $\neq 0$	Kernenergieniveaus spalten auf in $I + 1/2$ Subniveaus $ I, \pm m_I\rangle$ (zweifach entartet) ⇒ Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q
Magnetische Dipol-Wechselw.	Magn. Dipolmoment $\mu \neq 0$ $(I > 0)$	$H \neq 0$	Kernniveaus $ I\rangle$ spalten auf in $2I+1$ Niveaus $ I, m_I\rangle$ mit $m_I = +I, +I-1, \dots, -I$ ⇒ Magnet. Dipol-Aufspaltung ΔE_M

Elektrische Monopol-Wechselwirkung

Isomerie-Verschiebung δ

Quelle (S)

Absorber (A)

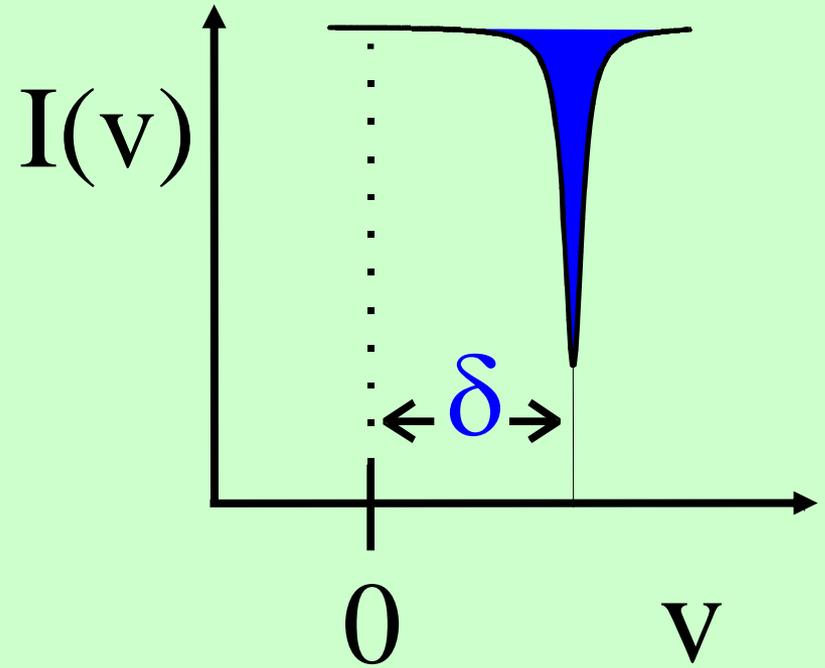
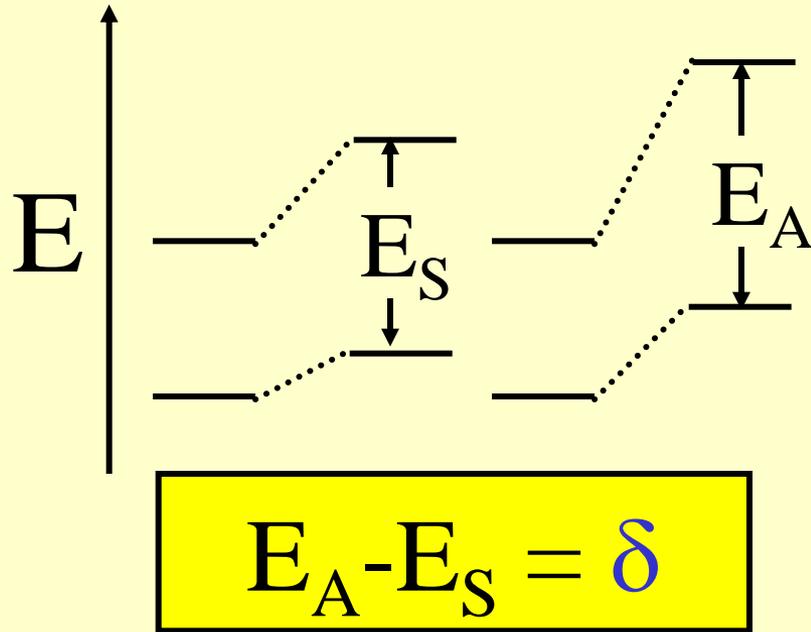


Kernradius

$$R_e \neq R_g$$

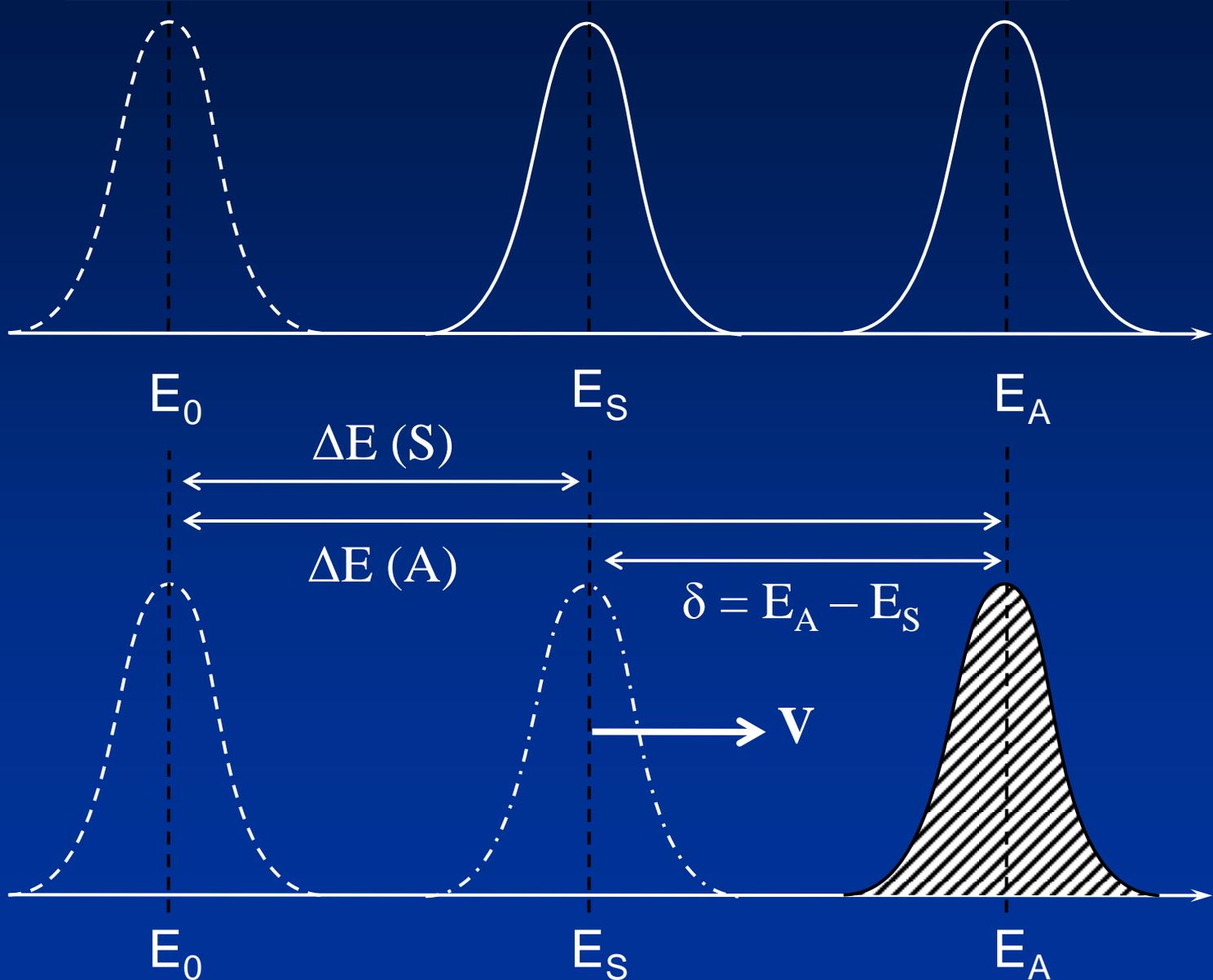
Elektronendichte

$$\rho_S \neq \rho_A$$



Oxidationszustand
 Spinzustand
 Bindungseigenschaften
 Elektronegativität

Messung der Isomerieverschiebung durch Ausnutzung des Doppler-Effekts.



$$\Delta E(S) = E_S - E_0 = C |\Psi(0)|_S^2 (R_e^2 - R_g^2), \quad C = \frac{2}{3}\pi Z e^2$$

$$\Delta E(A) = E_A - E_0 = C |\Psi(0)|_A^2 (R_e^2 - R_g^2)$$

$$\delta = \Delta E(A) - \Delta E(S) = E_A - E_S$$

$$\delta = C \{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \} (R_e^2 - R_g^2)$$

Für unveränderte Quelle: $|\Psi(0)|_S^2 = \text{const}$

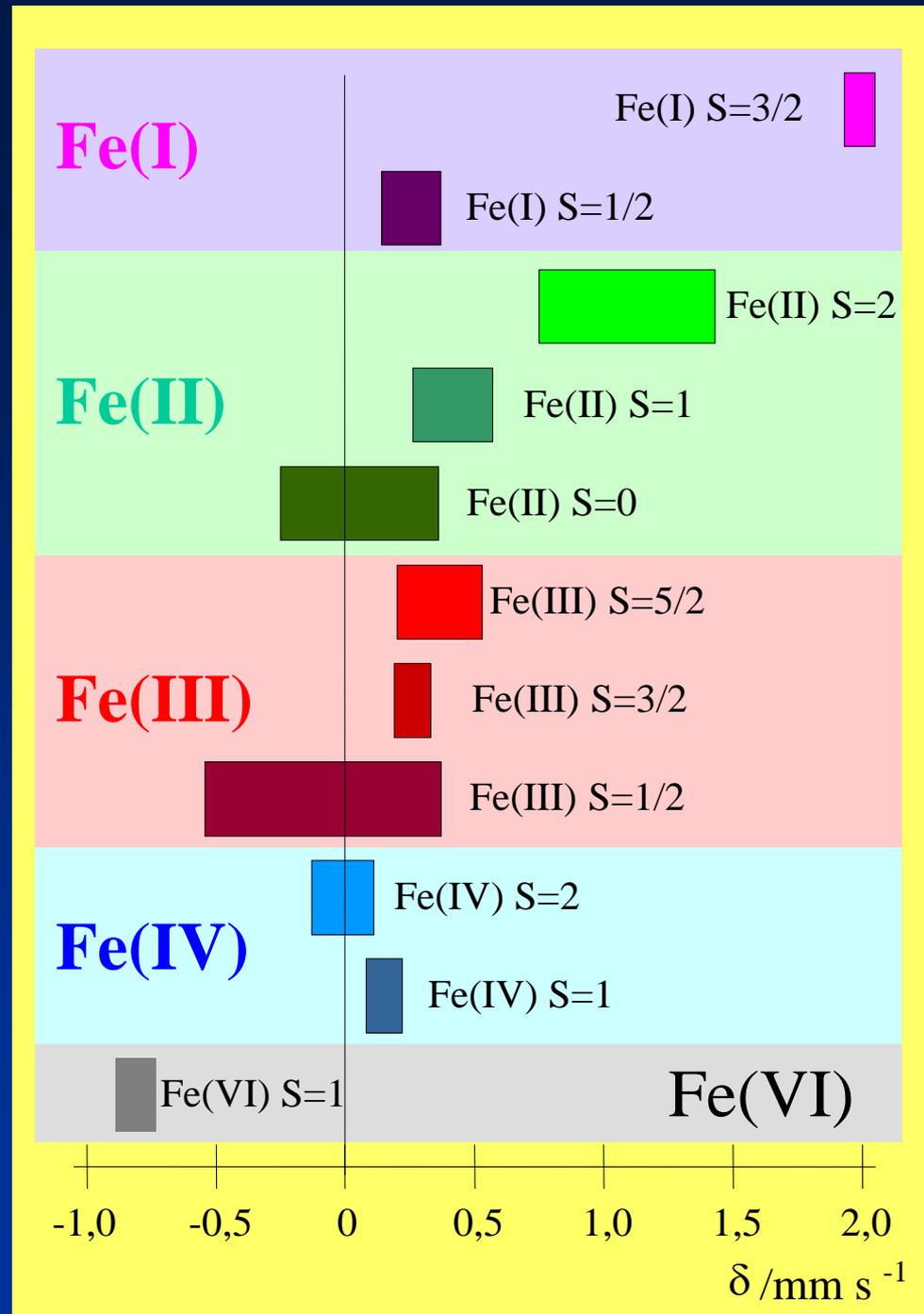
$$\longrightarrow \delta = C' \{ |\Psi(0)|_A^2 \} (R_e^2 - R_g^2)$$

Merke:
Für ^{57}Fe : $(R_e^2 - R_g^2) < 0$

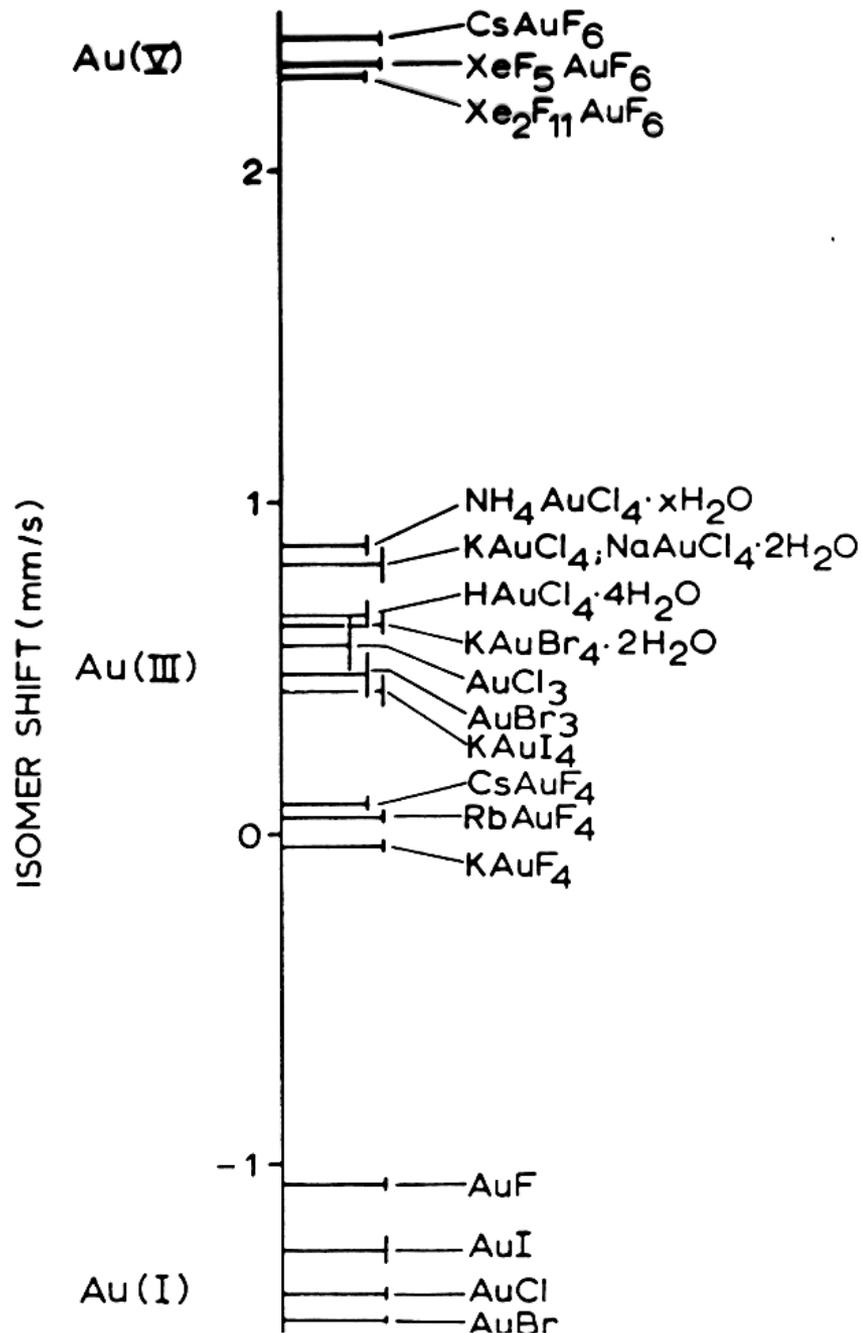
Isomerie- verschiebung δ von Eisenverbindungen

$$\delta = C \{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \} (R_e^2 - R_g^2)$$

Für ^{57}Fe :
 $(R_e^2 - R_g^2) < 0$

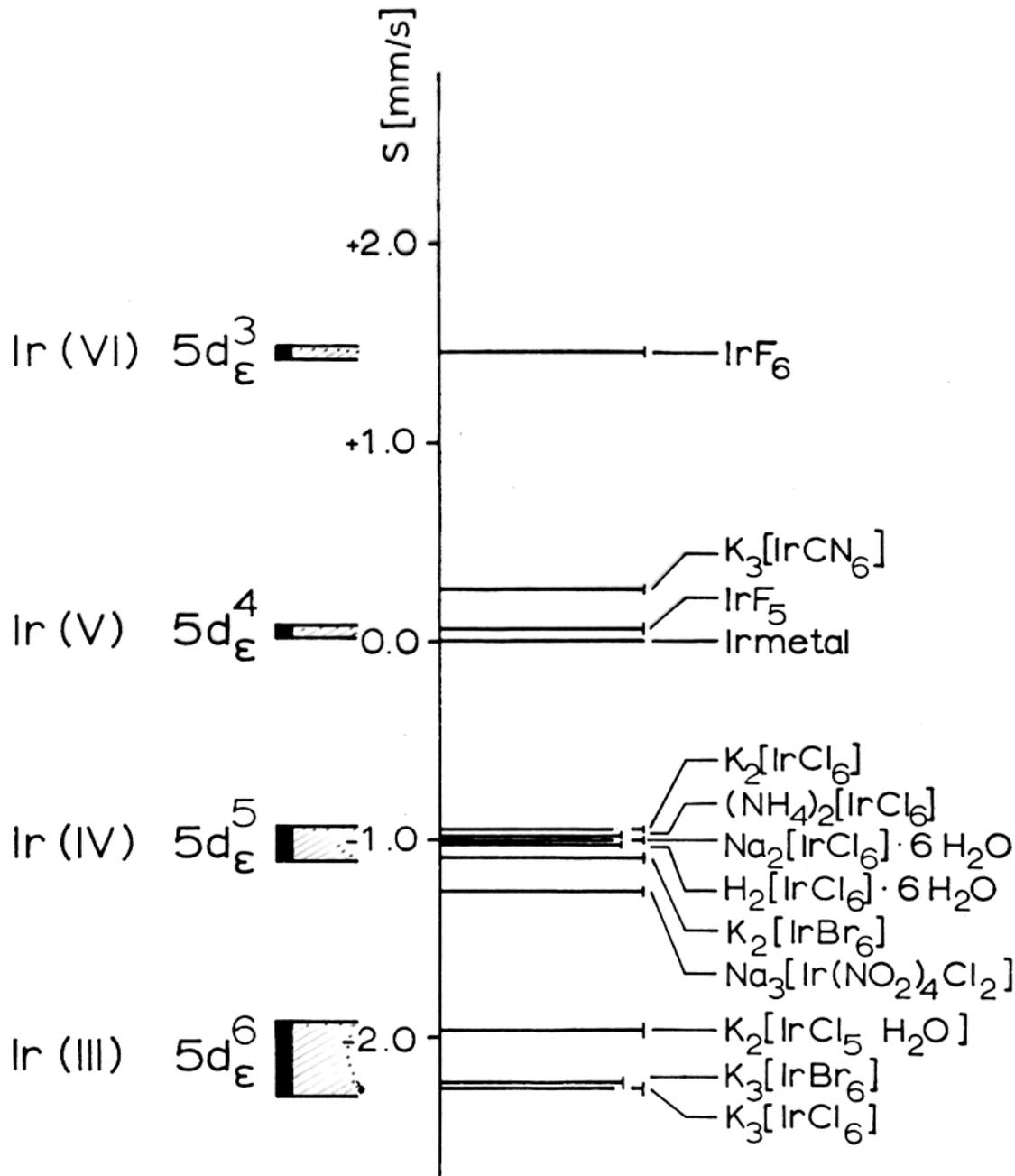


Isomerie- verschiebung von Goldverbindungen: ^{197}Au -Mössbauer- Spektroskopie



$$^{197}\text{Au} : (\mathbf{R}_e^2 - \mathbf{R}_g^2) > 0$$

Isomerieverschiebung von Iridiumverbindungen: ^{193}Ir -Mössbauer Spektroskopie

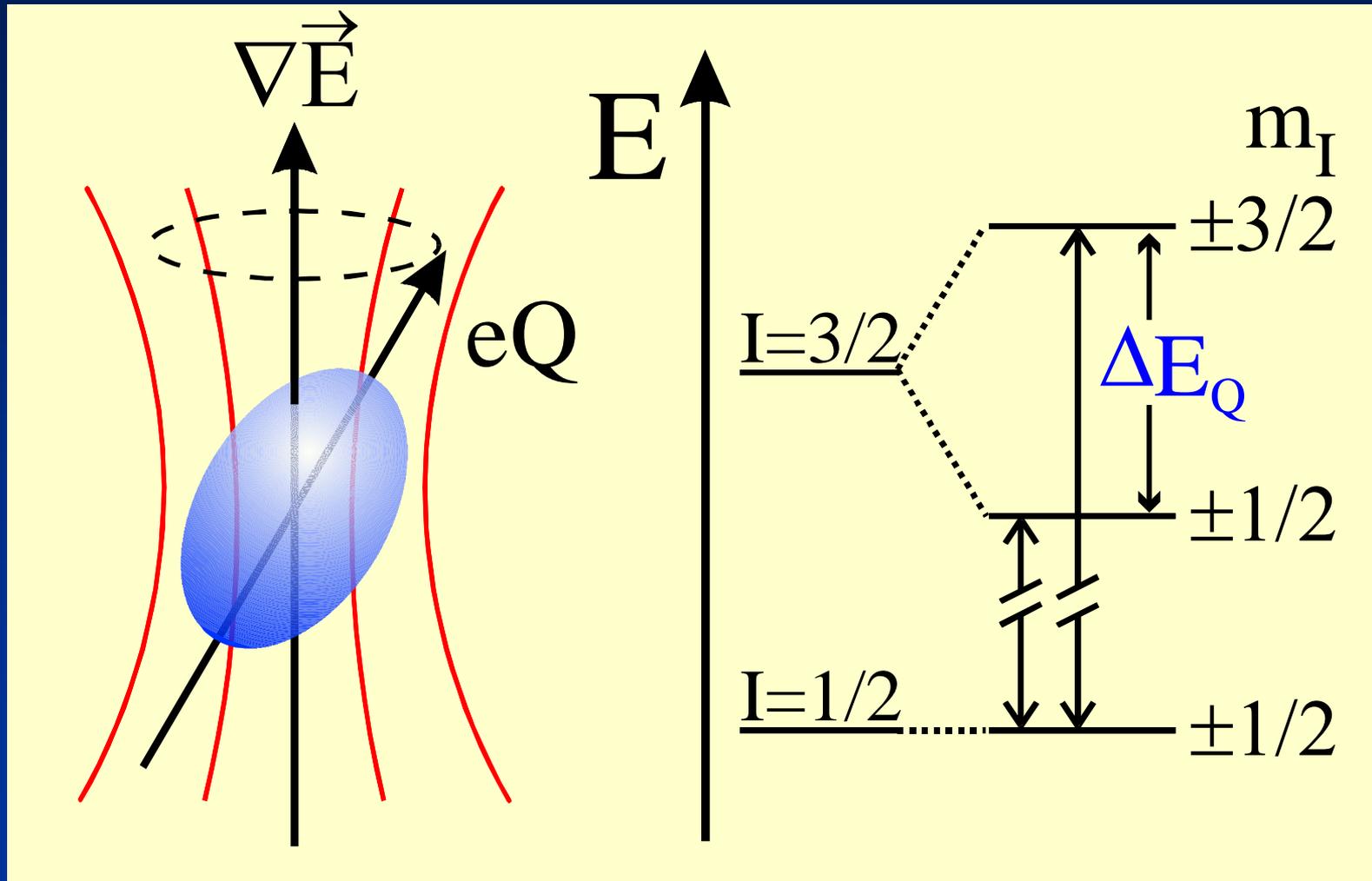


$$^{193}\text{Ir} : \\ (\mathbf{R}_e^2 - \mathbf{R}_g^2) > 0$$

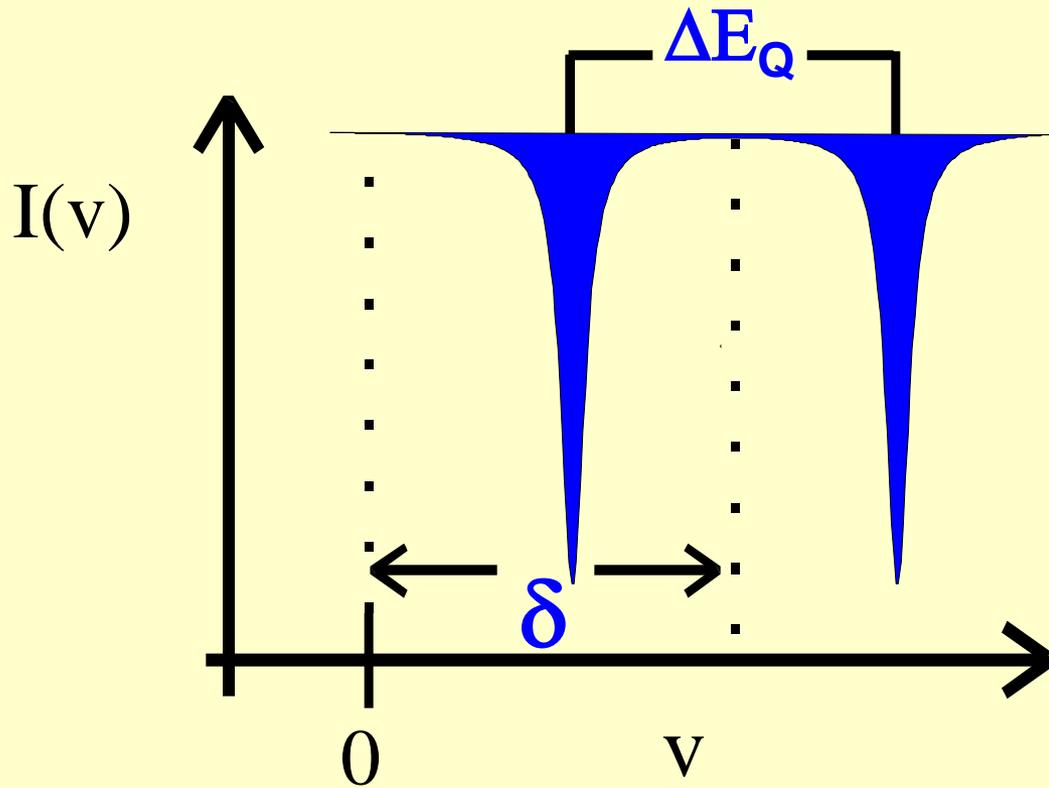
(F. Wagner et al.)

Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung

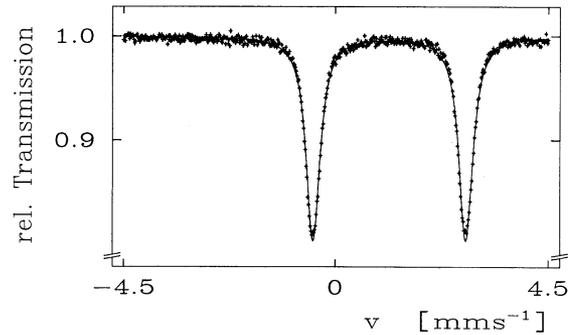
Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q



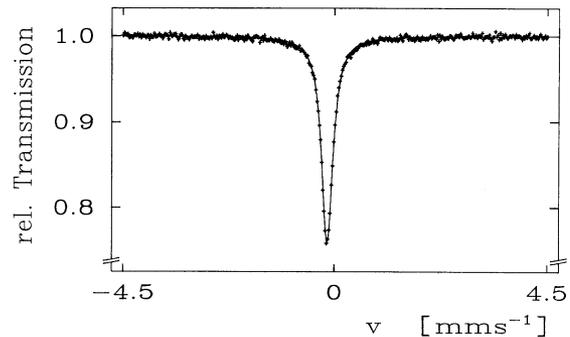
$$\Delta E_Q \sim eQ \cdot \vec{v} \cdot \vec{E}$$



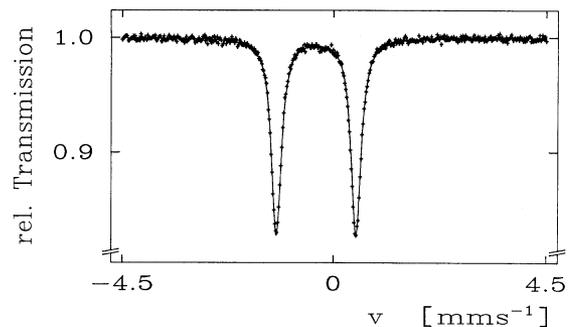
**Oxidations-,
Spinzustand,
Symmetrie**



FeSO₄·7H₂O
 [Fe(H₂O)₆]²⁺
 Fe(II)-HS, S=2



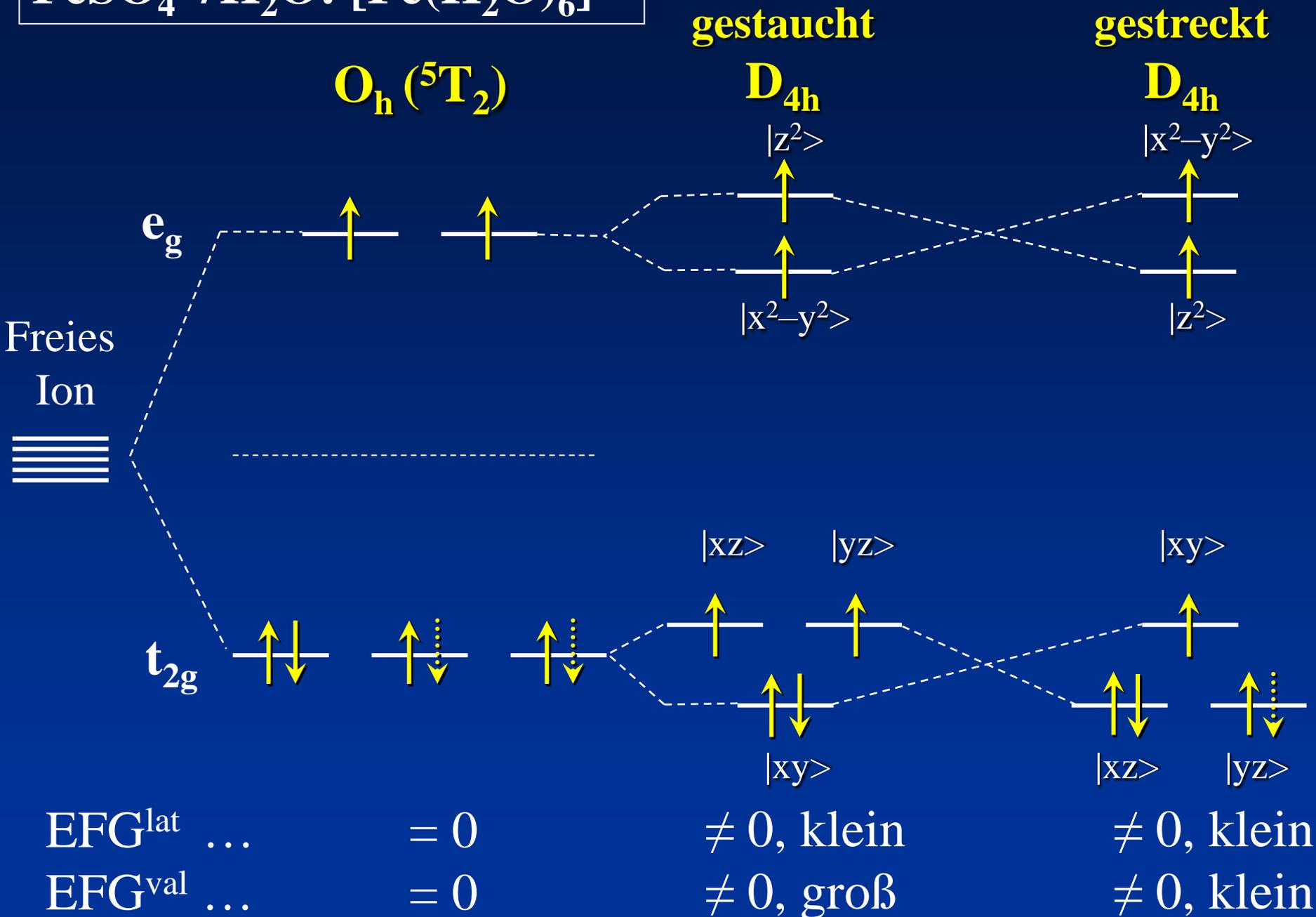
K₄[Fe(CN)₆]
 Fe(II)-LS, S=0
 cubic



Na₂[Fe(CN)₅NO]
 Fe(II)-LS, S=0
 tetragonal



Jahn-Teller-Verzerrung



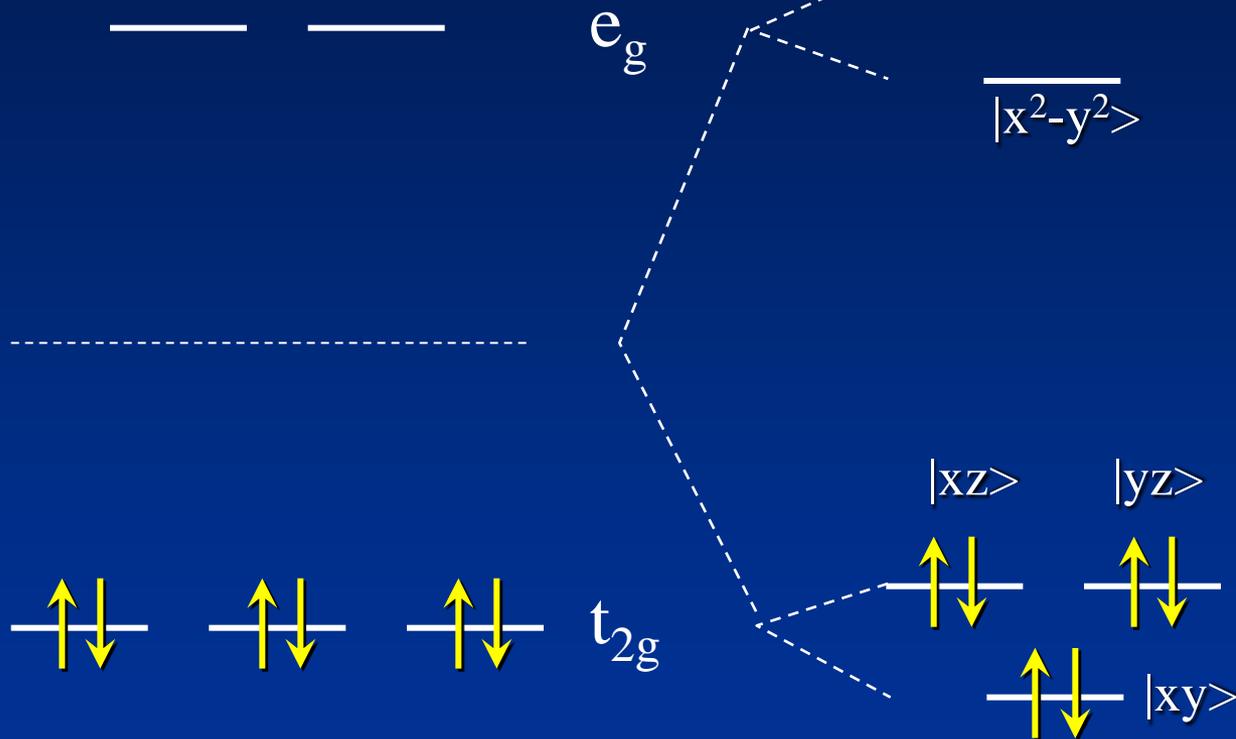


O_h



C_{4v}

Freies Ion



$\text{EFG}^{\text{lat}} = 0$

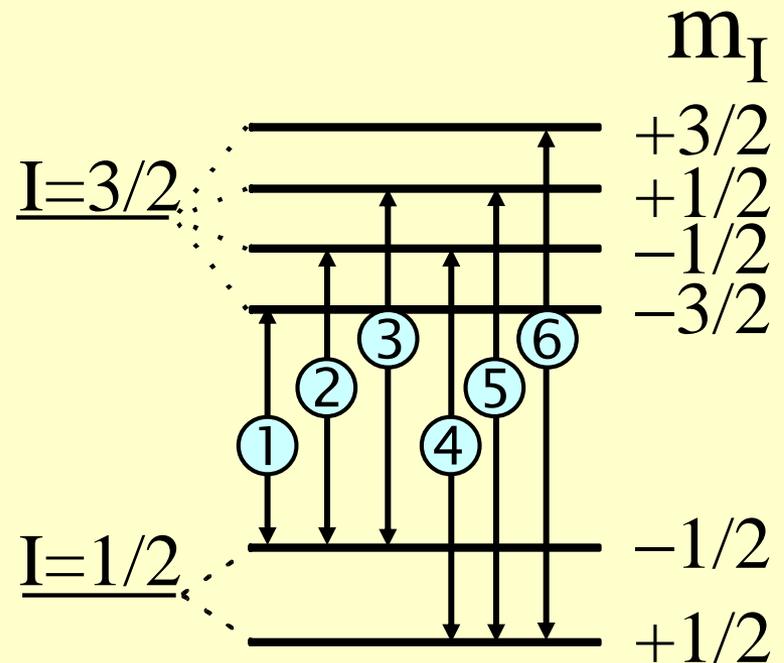
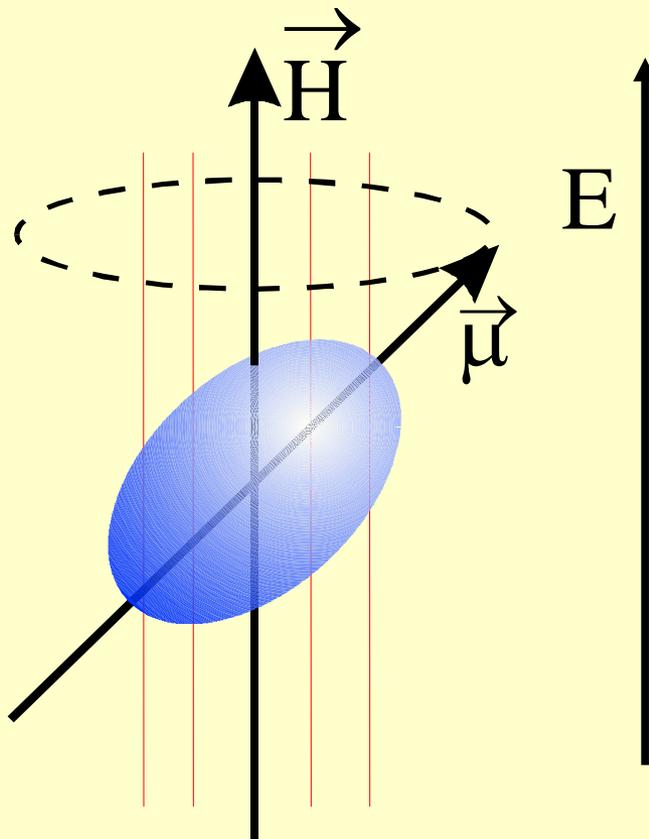
$\text{EFG}^{\text{val}} = 0$

$\dots \neq 0$

$\dots = 0$

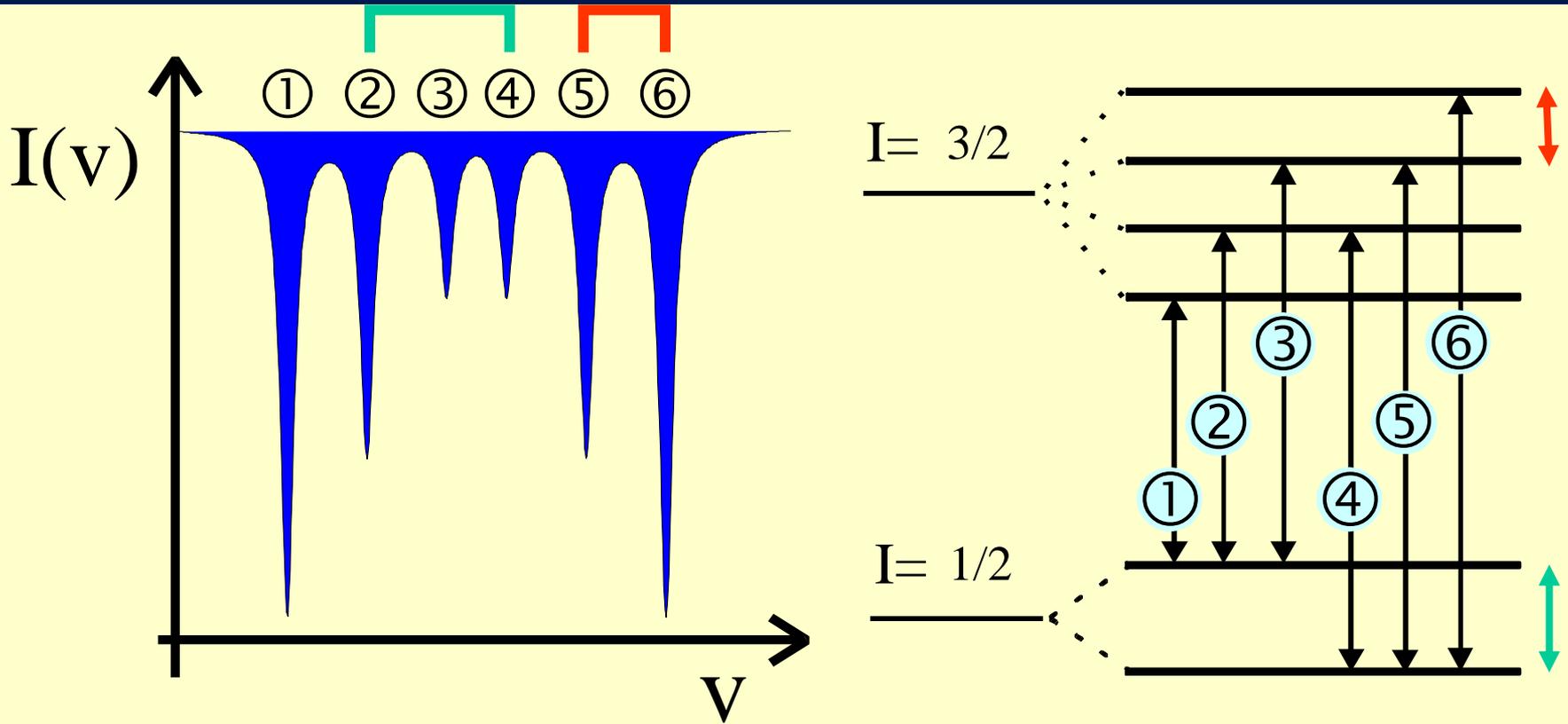
Magnetische Dipol-Wechselwirkung

Magnetische Aufspaltung ΔE_M



$$\Delta I = \pm 1, \Delta m_I = 0, \pm 1$$

$$E_M(\mathbf{m}_I) = -\mu H m_I / I$$



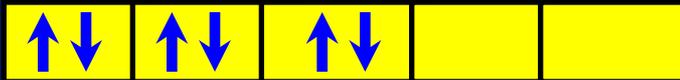
**Ferro-, Antiferro-,
Ferri -Magnetismus**

**Anwendungen der
Mössbauer-Spektroskopie
in Chemie und
Materialforschung**

**Thermisch und optisch
schaltbare
Komplexverbindungen
von Eisen(II)**

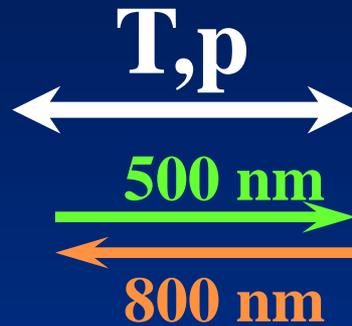
Eisen(II), 3d⁶

3d-Orbitale



$$S = 0$$

“Low Spin”
diamagn.



3d-Orbitale



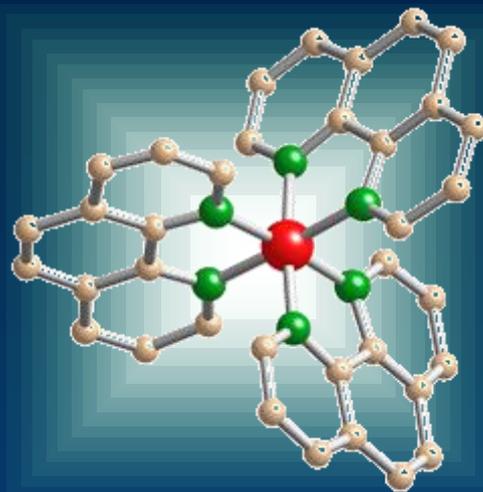
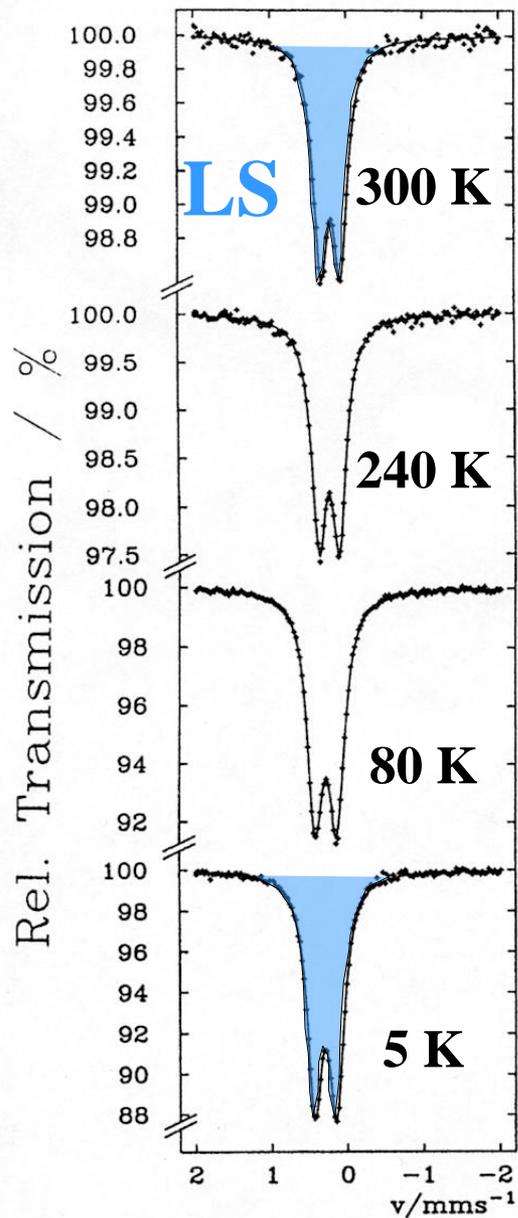
$$S = 2$$

“High Spin”
paramagn.

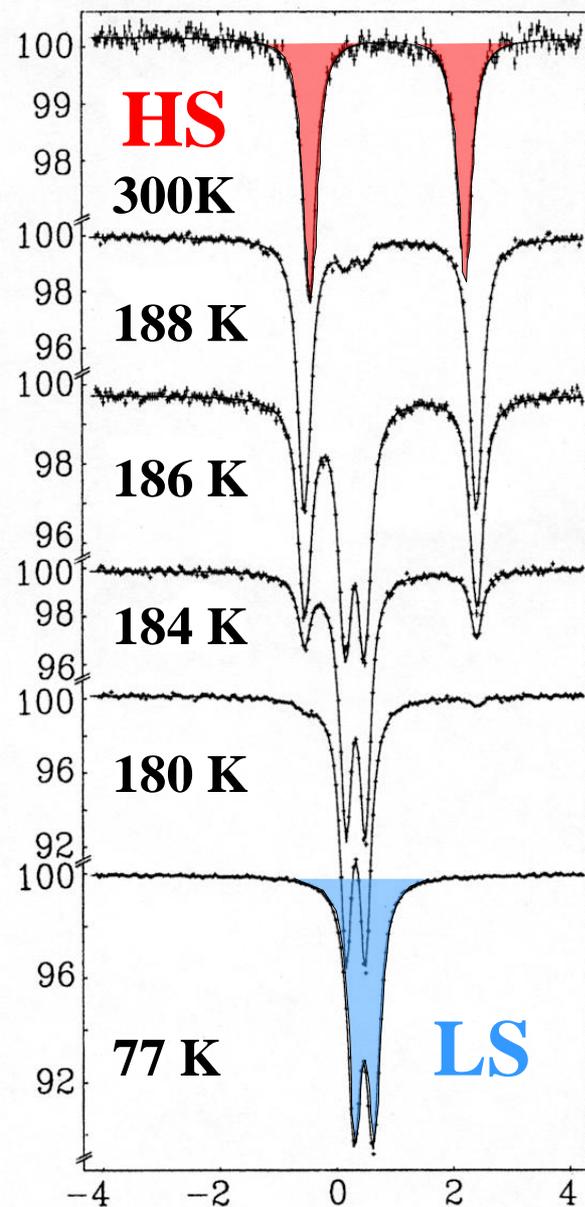
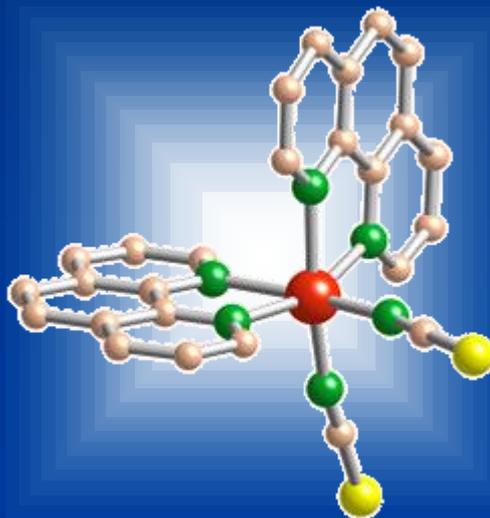


Spinübergang
(Spin Crossover)

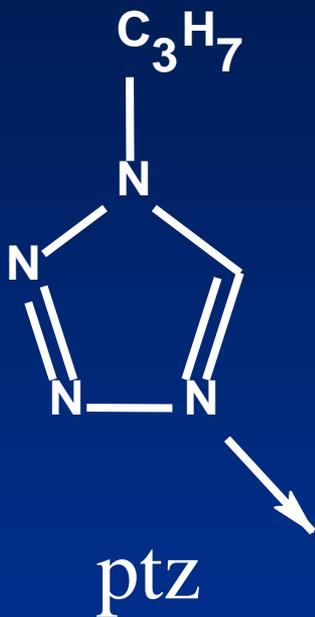




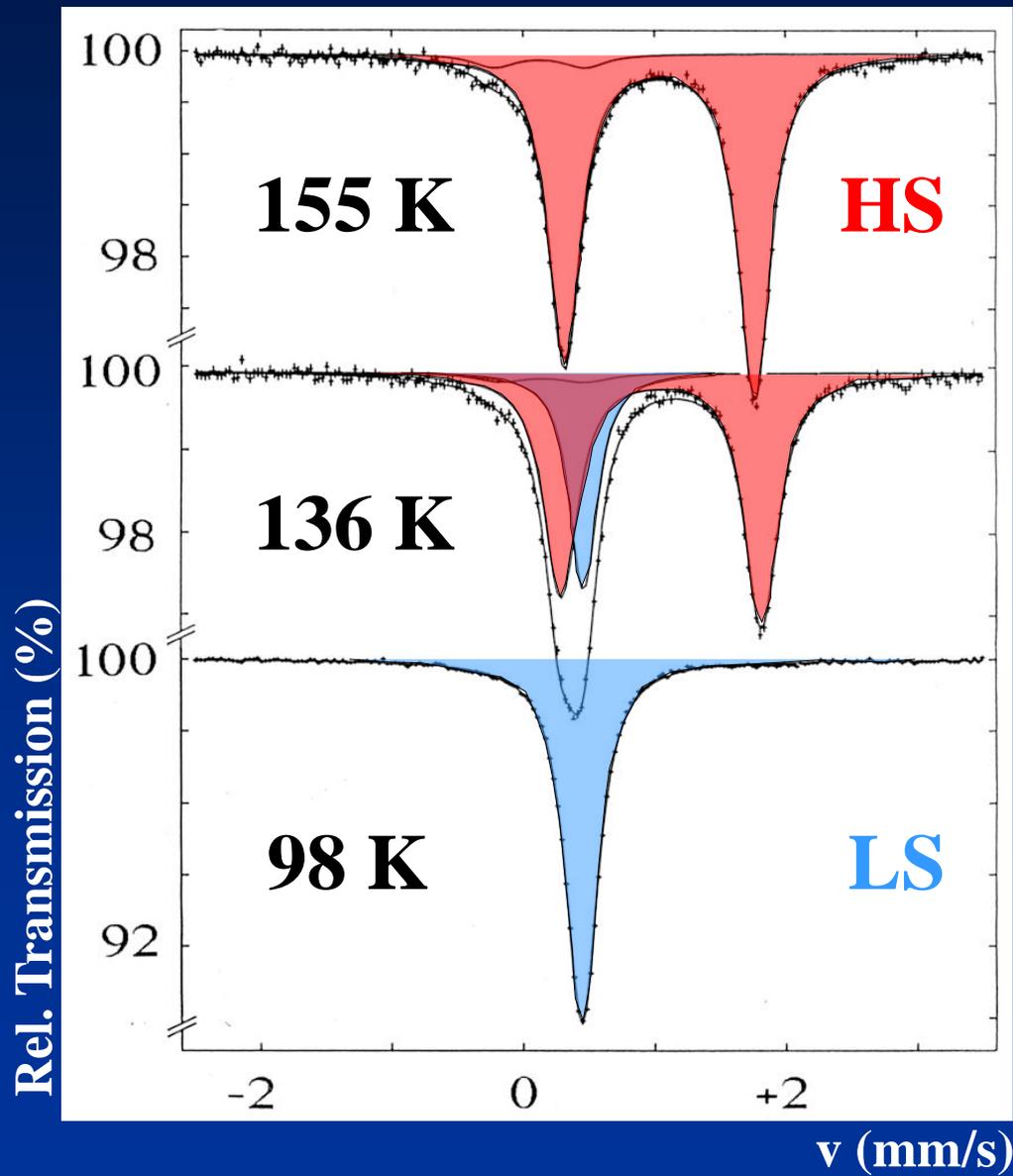
„Tuning“ the
Ligand Field
by Ligand
Replacement



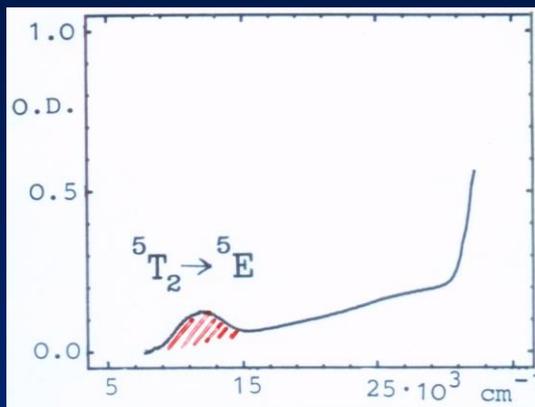
[Fe(ptz)₆](BF₄)₂



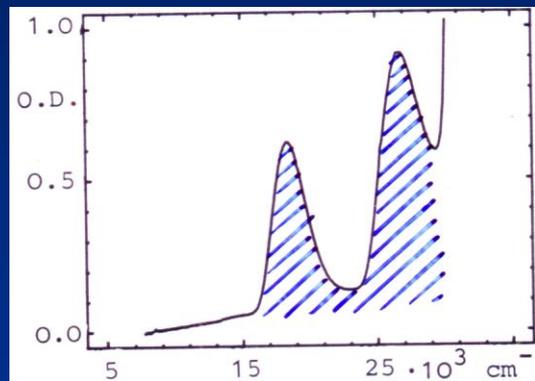
Thermal Spin Crossover



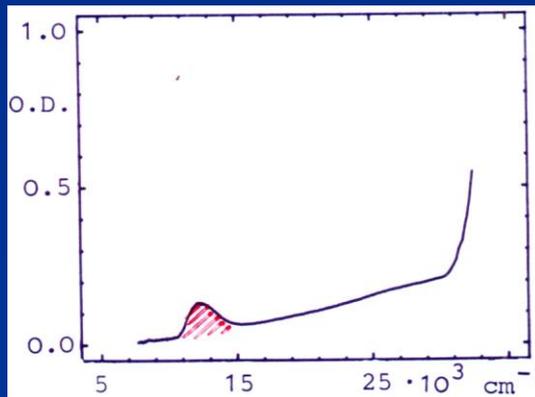
$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$



300 K

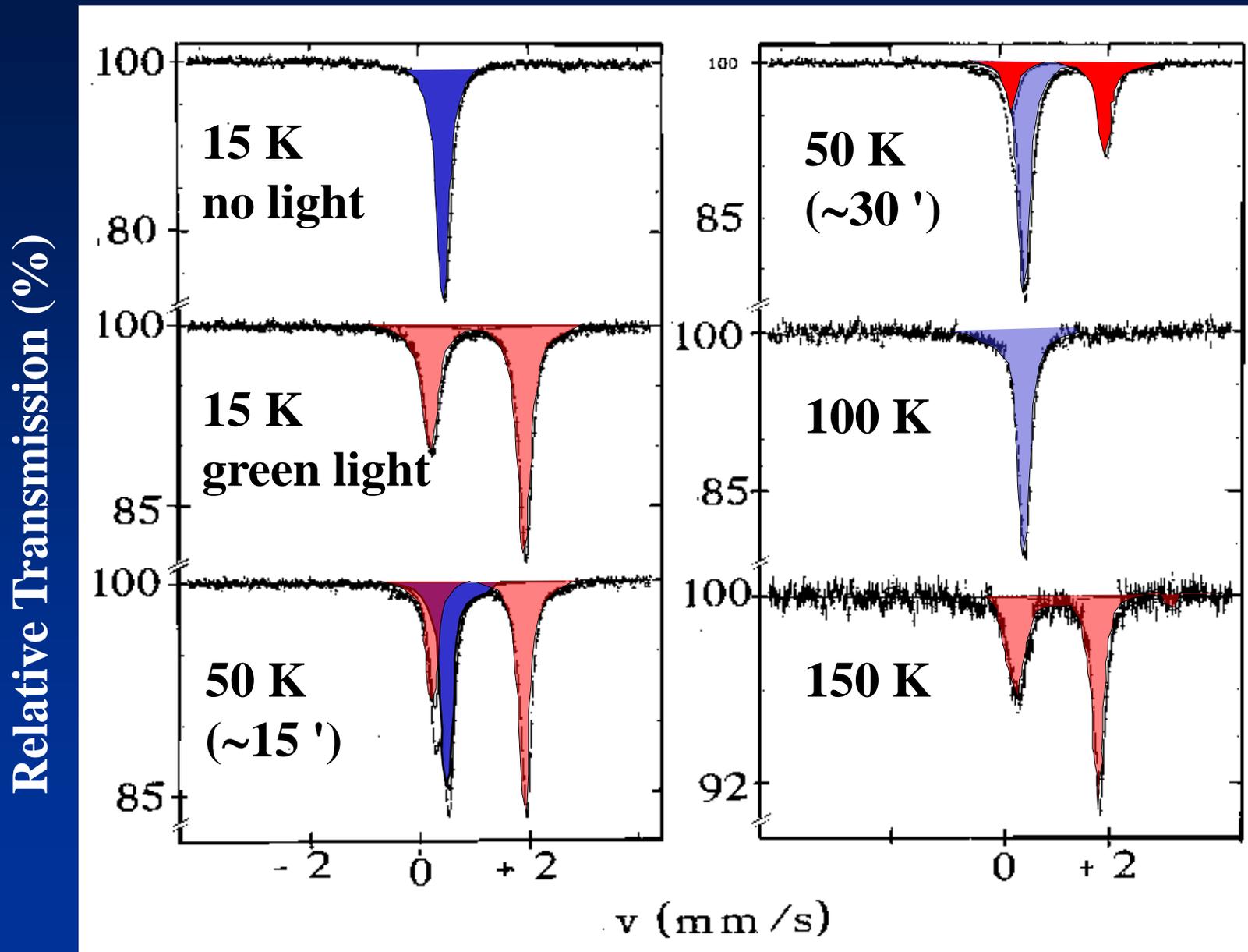


80 K



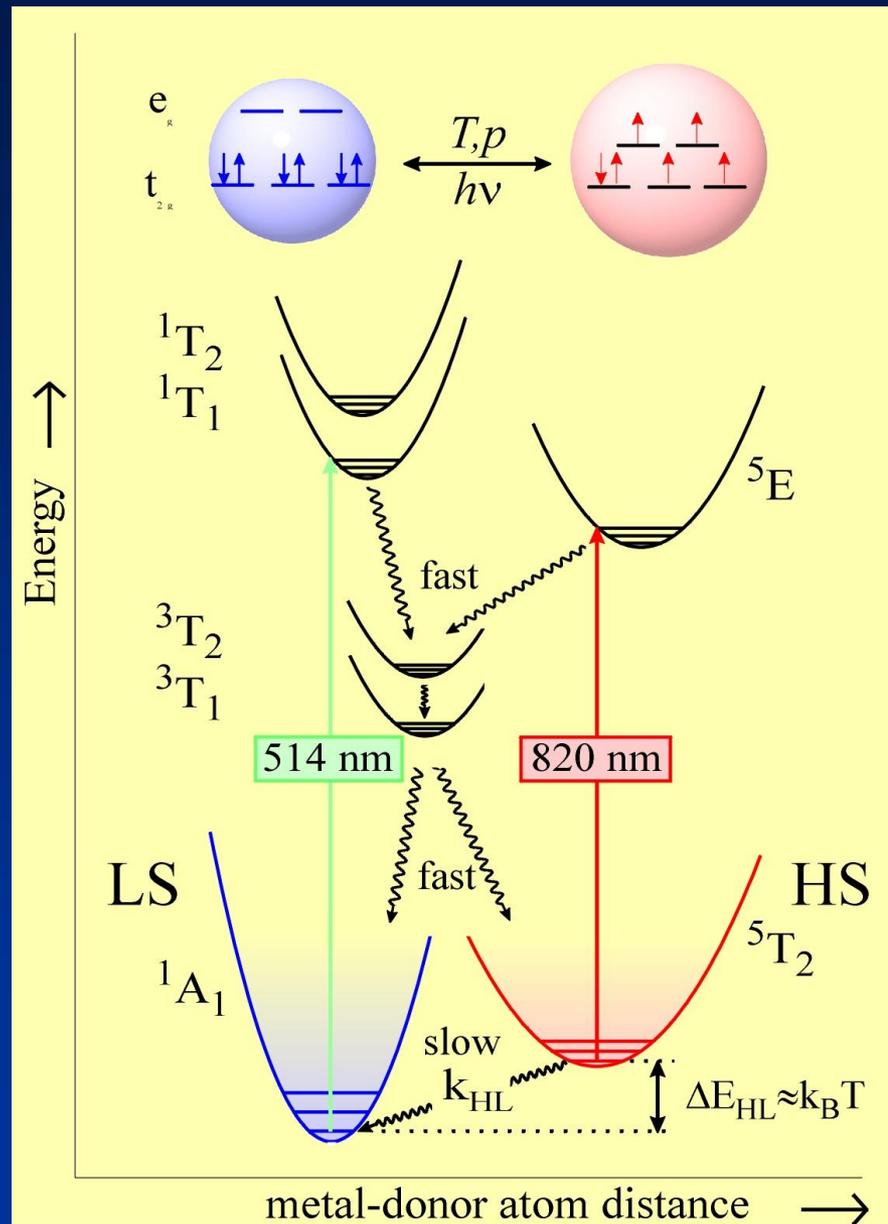
10 K
Green Light

$[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$: Light-Induced SCO



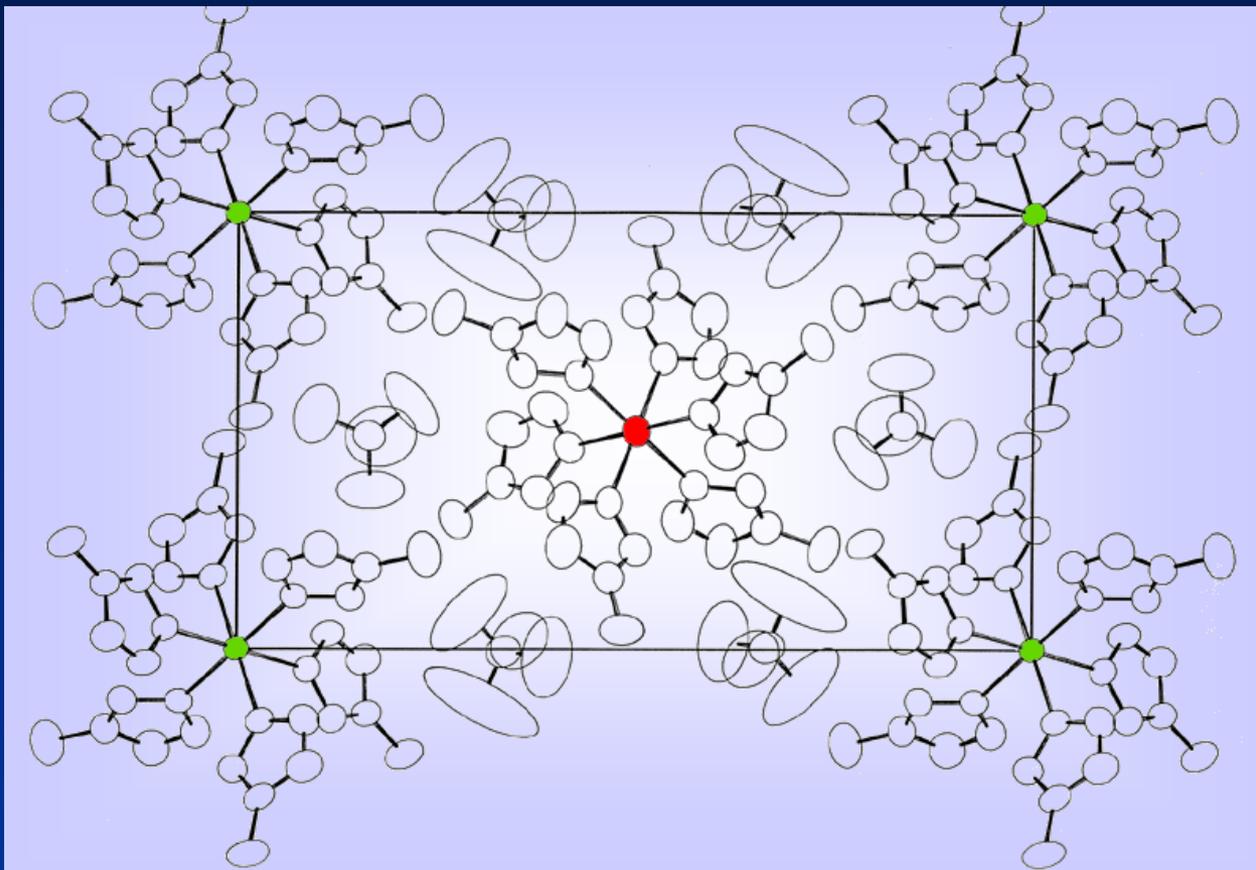
Light-Induced Excited Spin State Trapping

“LIESST”



$[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$

mtz = 1-methyl-1H-tetrazole



Fe(II) (B)
2.161 (5) Å
2.197 (5) Å
2.207 (4) Å

Fe(II) (A)
2.181 (5) Å
2.181 (5) Å
2.181 (7) Å

The crystal structure of $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ shows that iron(II) ions occupy two slightly different lattice positions, denoted as A and B sites, at a ratio of 1:1. At room temperature the two kinds of Fe(II) ions are in the HS state as confirmed by Mössbauer spectroscopy.



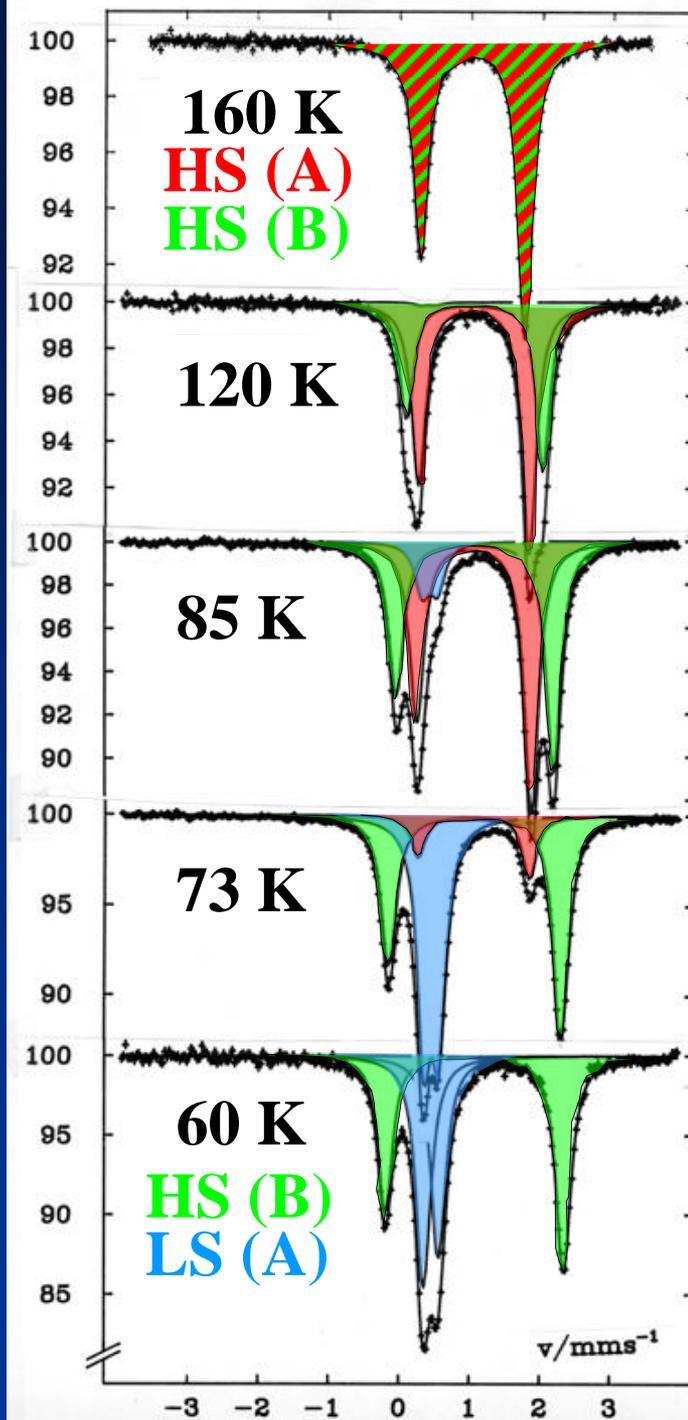
T-dependent
⁵⁷Fe Mössbauer spectra



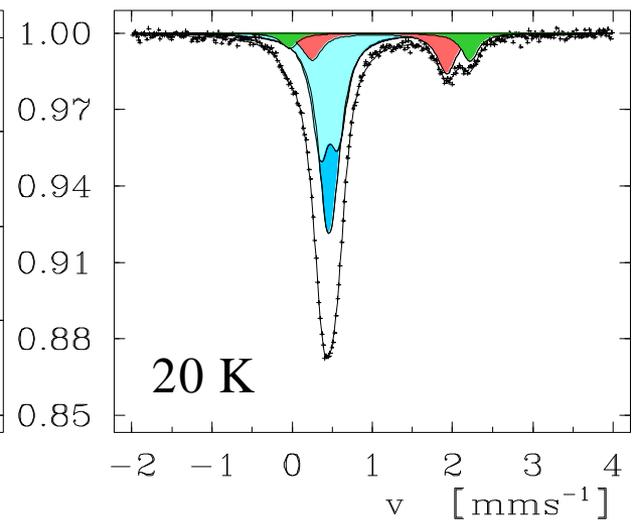
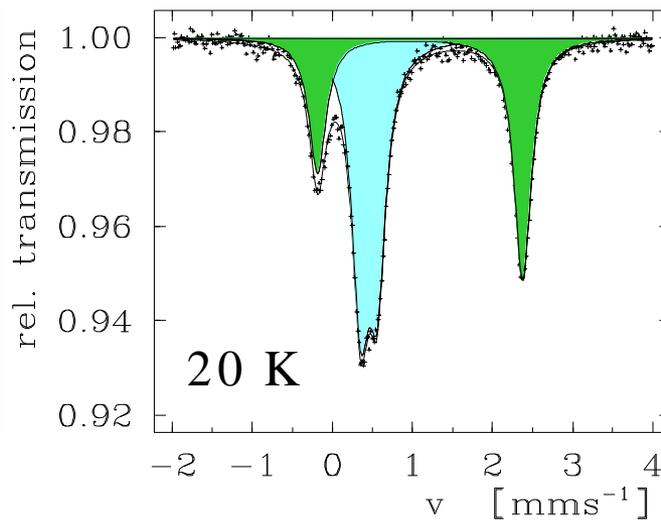
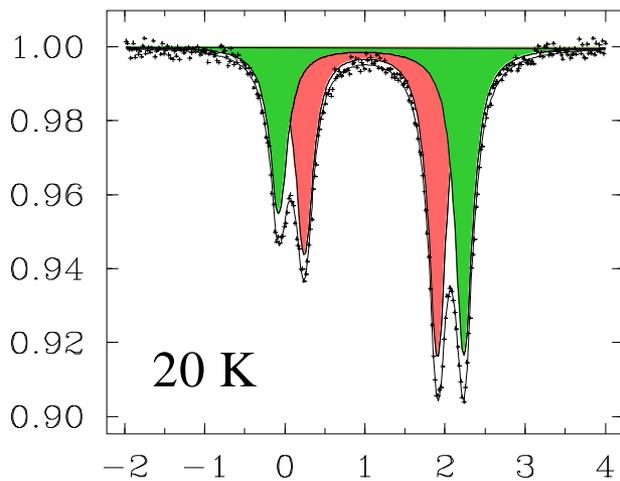
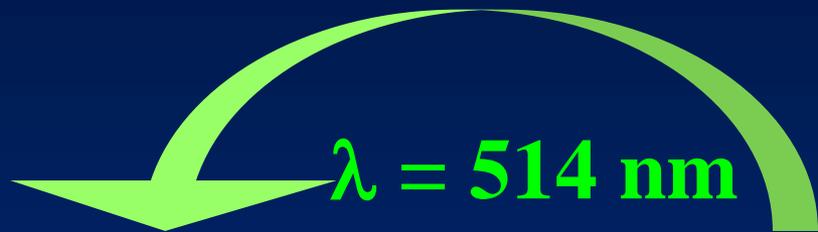
**Thermal Spin
Crossover
at A-sites**

Poganiuch, Decurtins, Gütlich

Rel. Transmission (%)

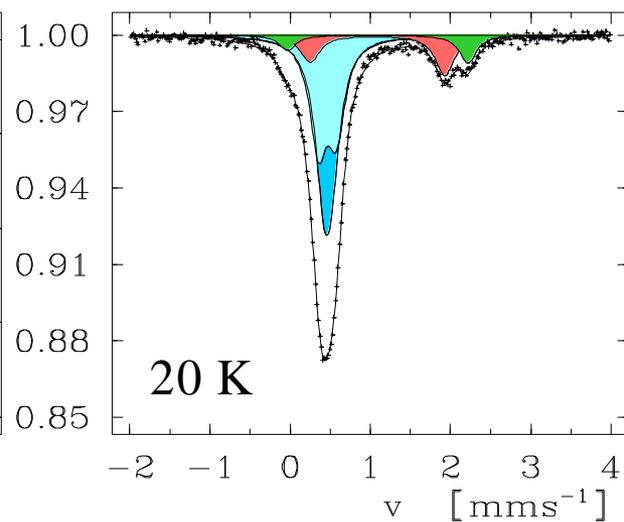
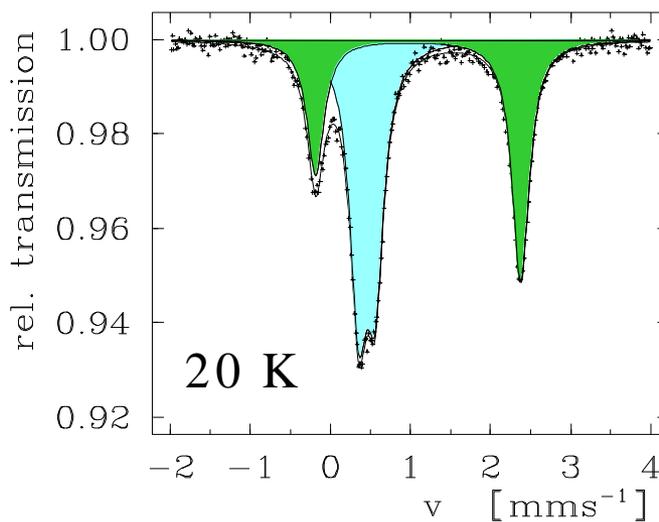
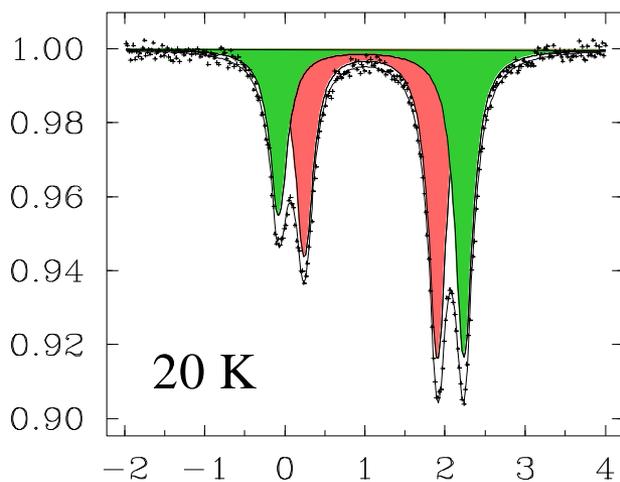


[Fe(mtz)₆](BF₄)₂ LIESST in Sites A and B

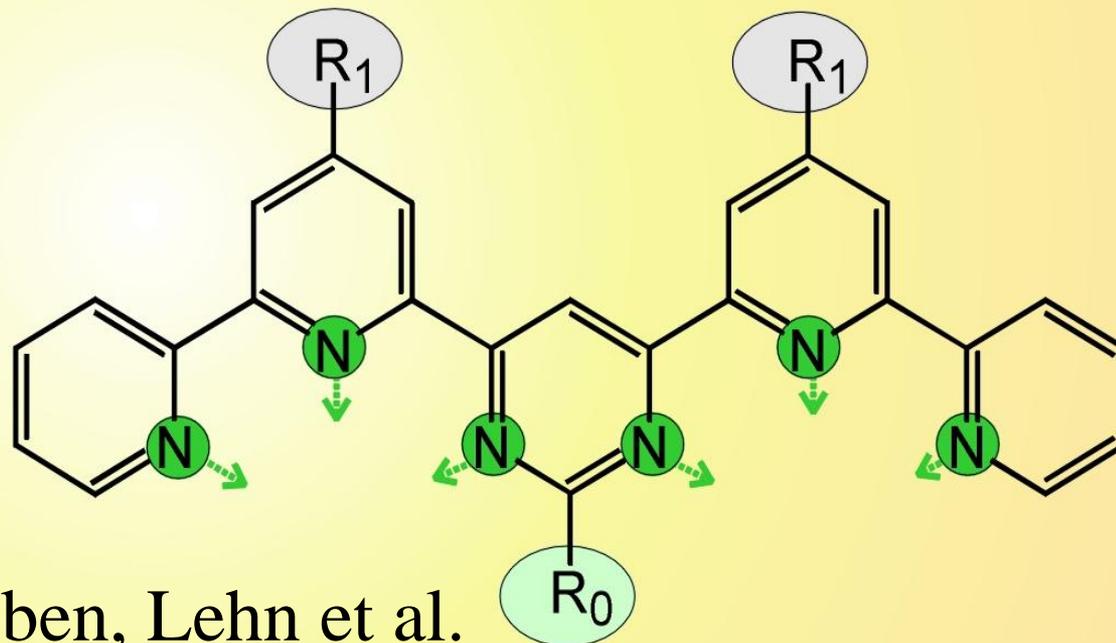




LIESST and Reverse-LIESST in Sites A and B

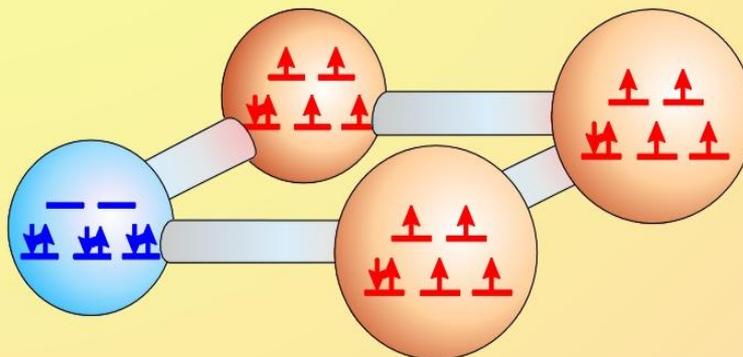


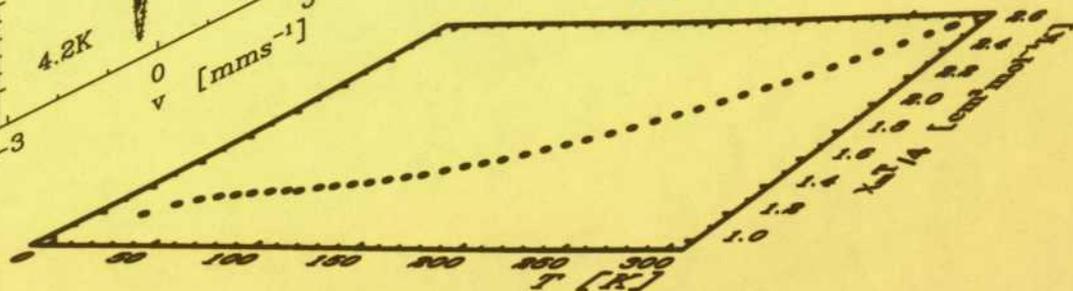
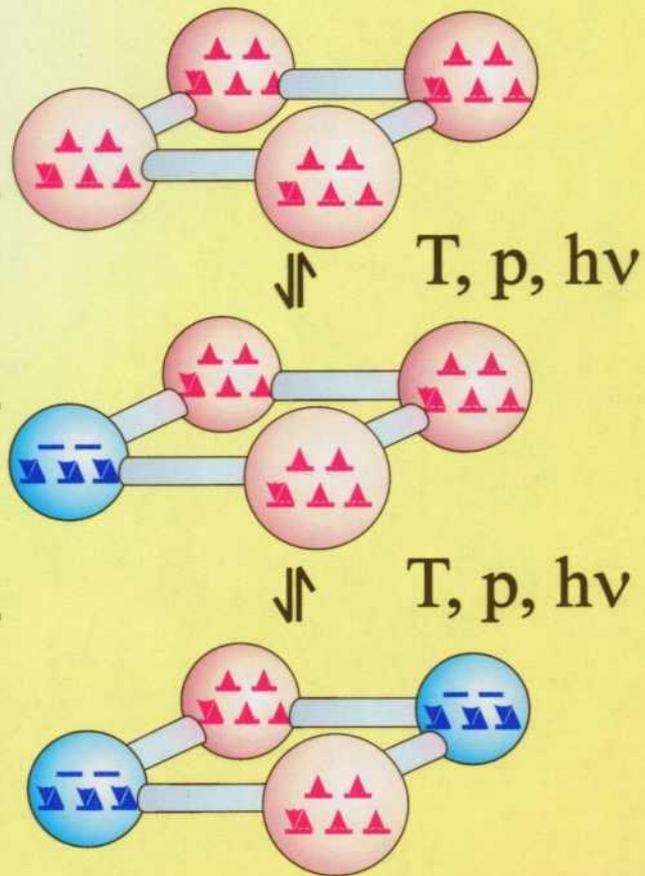
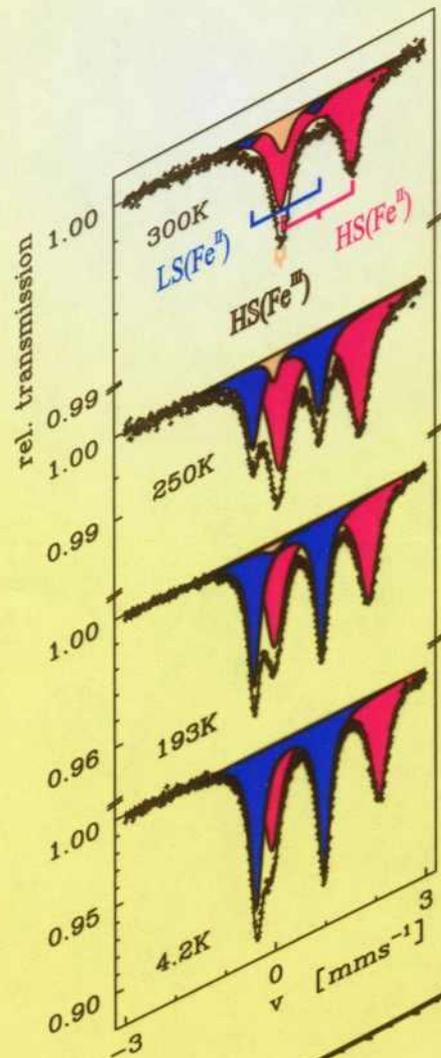
Tetranuclear Iron(II) Complexes



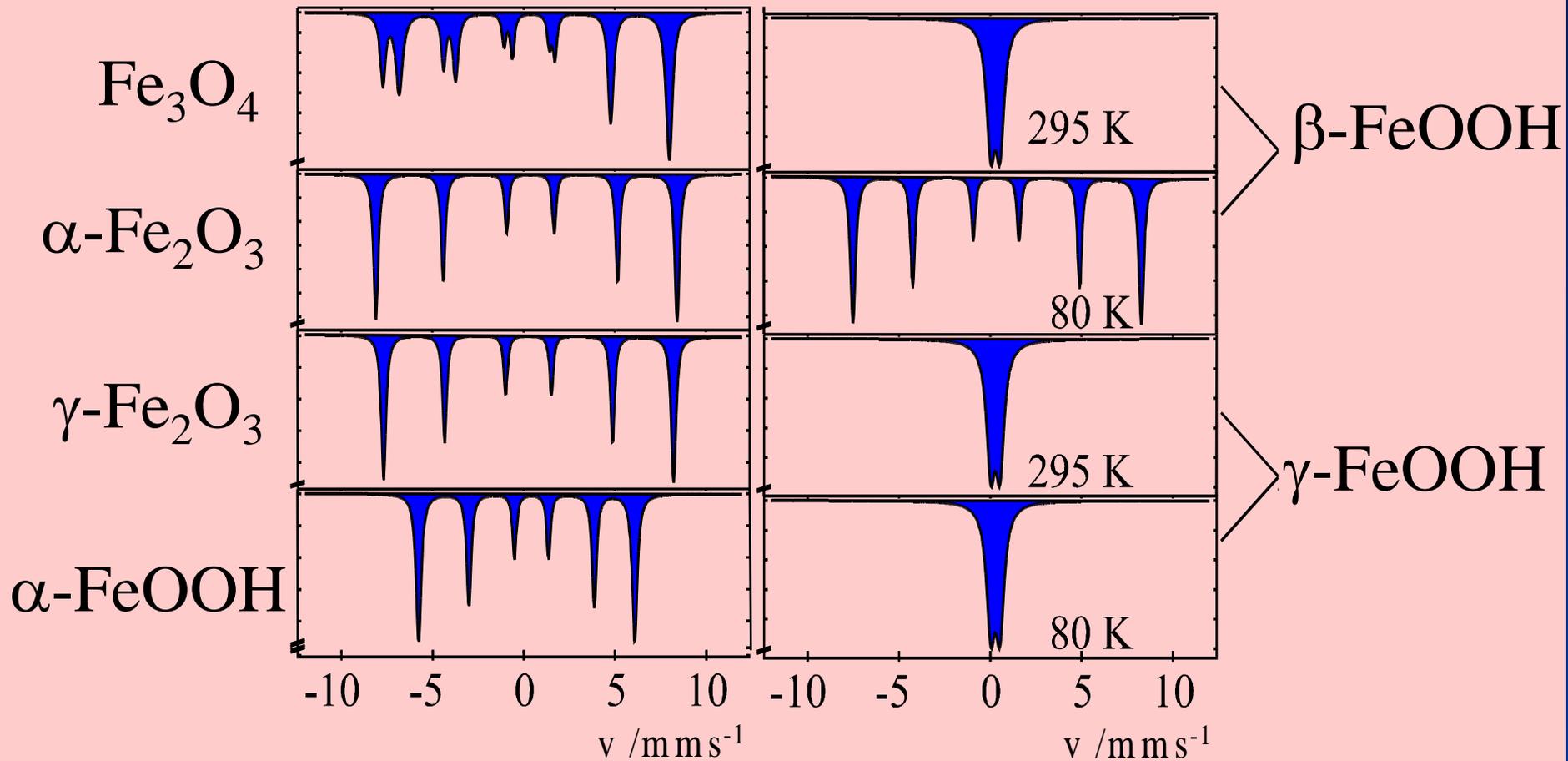
Ruben, Lehn et al.

Renz, Gütlich. et al.



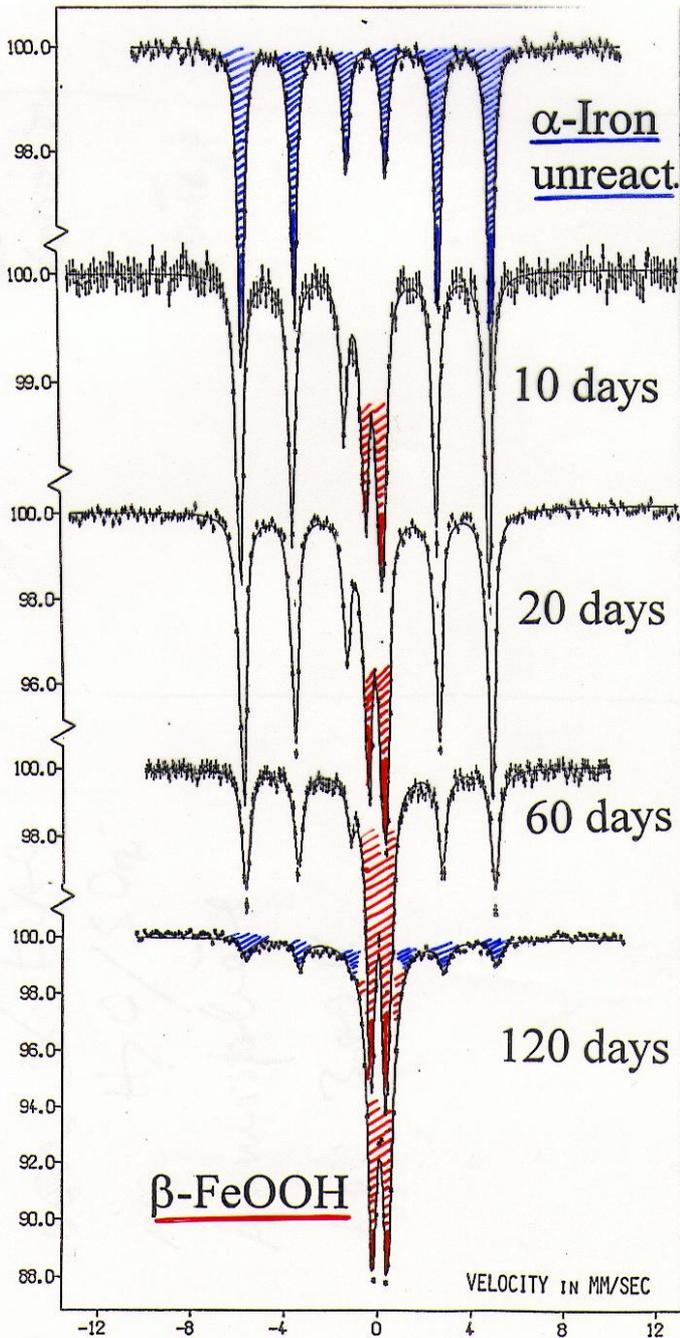


^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von Korrosions-Produkten



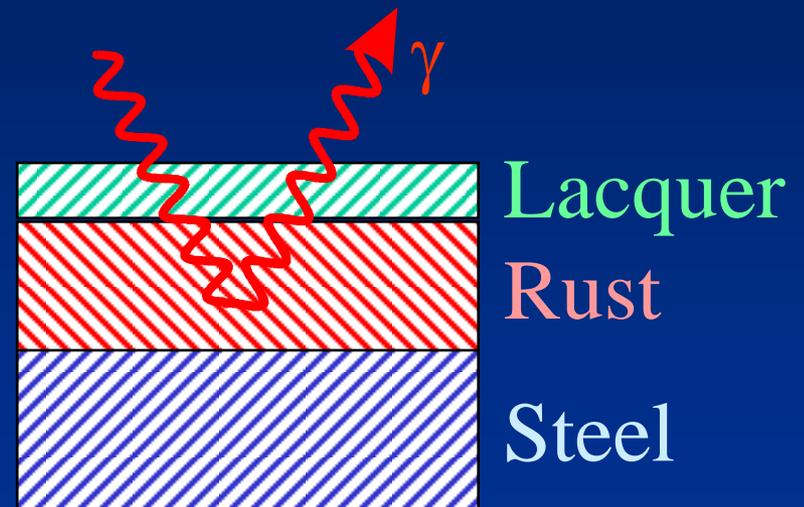
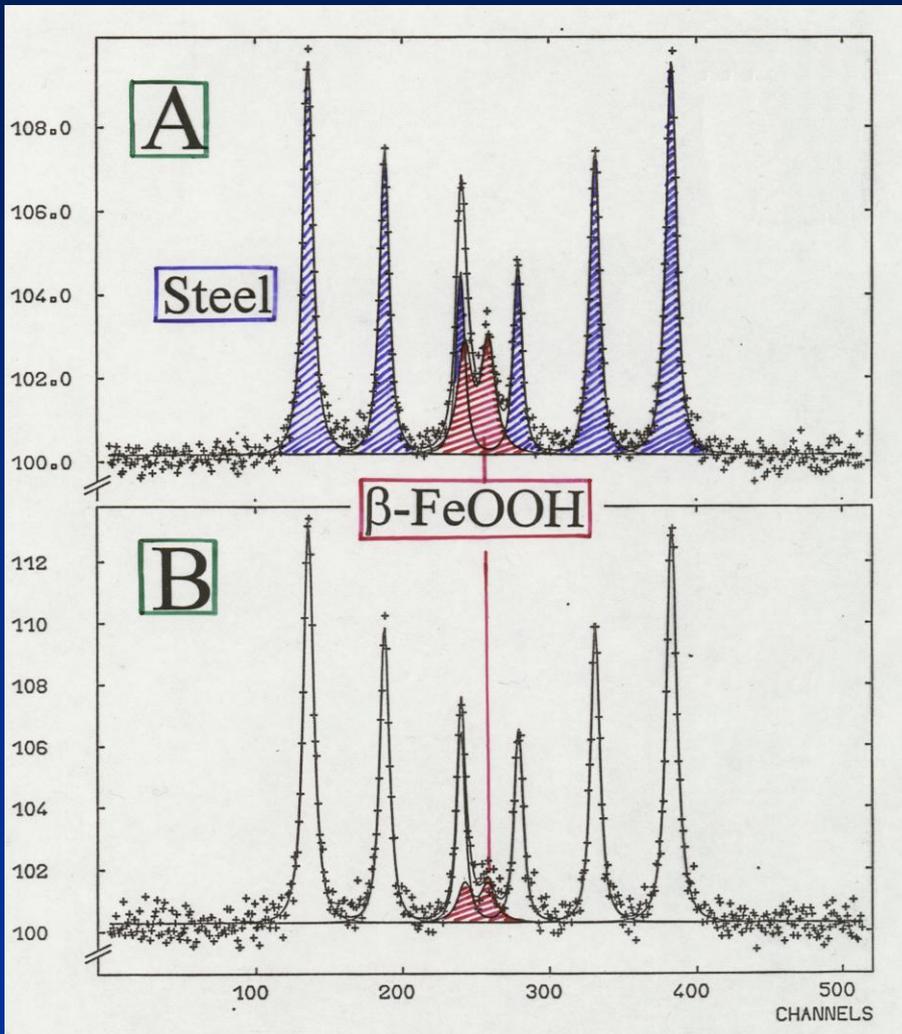
Corrosion of α -Iron in $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ atmosphere at 300 K

Rel. Transmission (%)



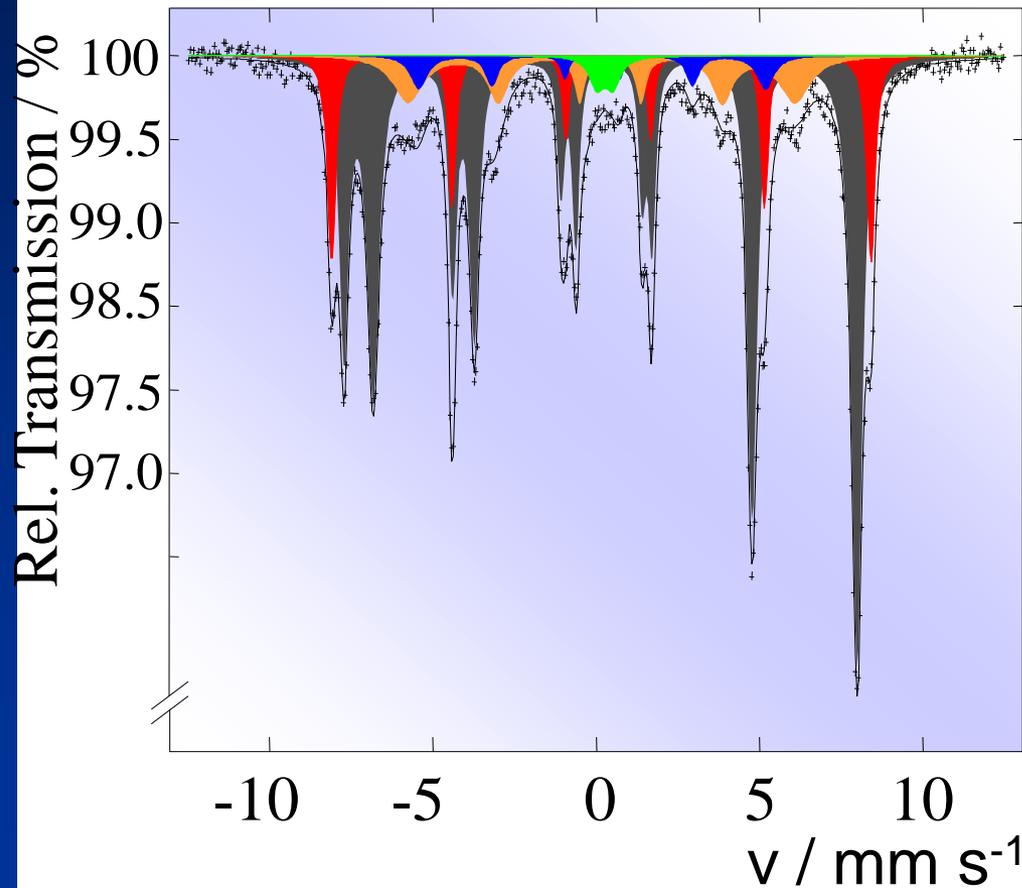
Corrosion product is
 β -FeOOH

Lacquer Coating Against Corrosion of Steel



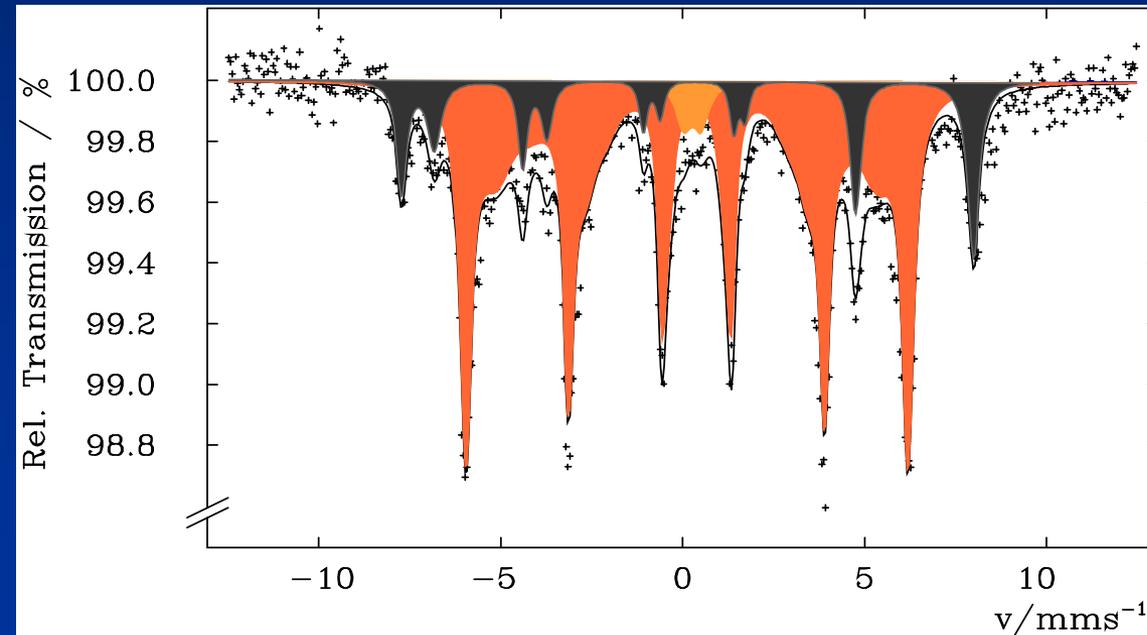
**A, B : Different lacquers,
Same corrosion conditions**

Corrosion Products in Cooling Systems of Power Plants



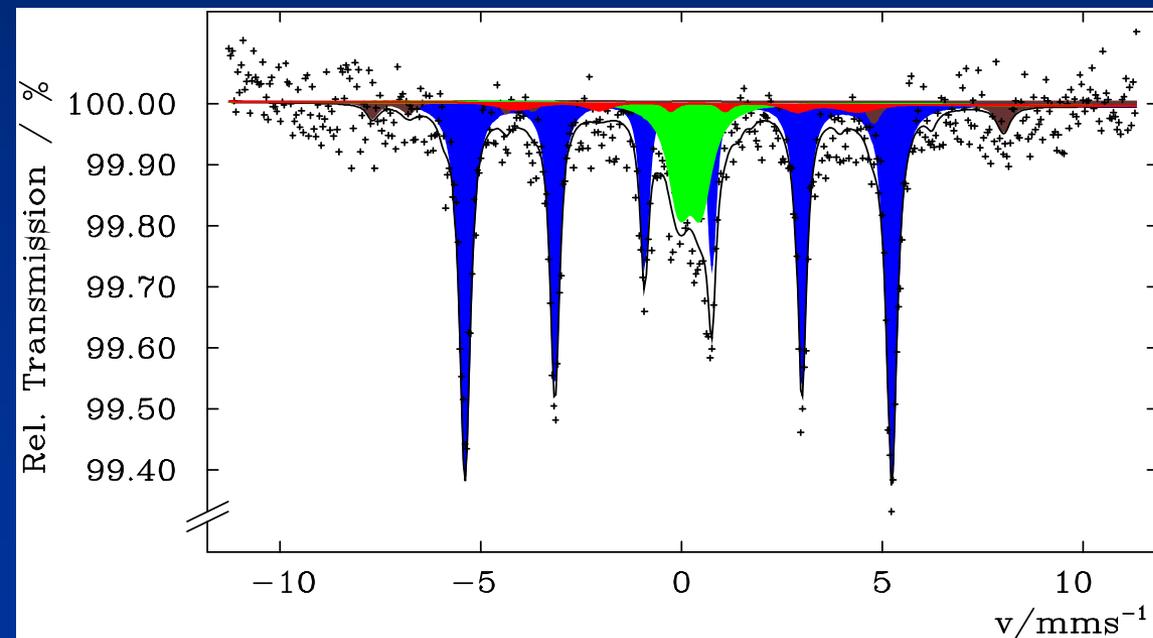
Constituents	A/%
Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	16
Magnetite, Fe_3O_4	64
Goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$	13
Martensite	5
$\beta/\gamma\text{-FeOOH}$	2

^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum einer 1 US Dollar-Note



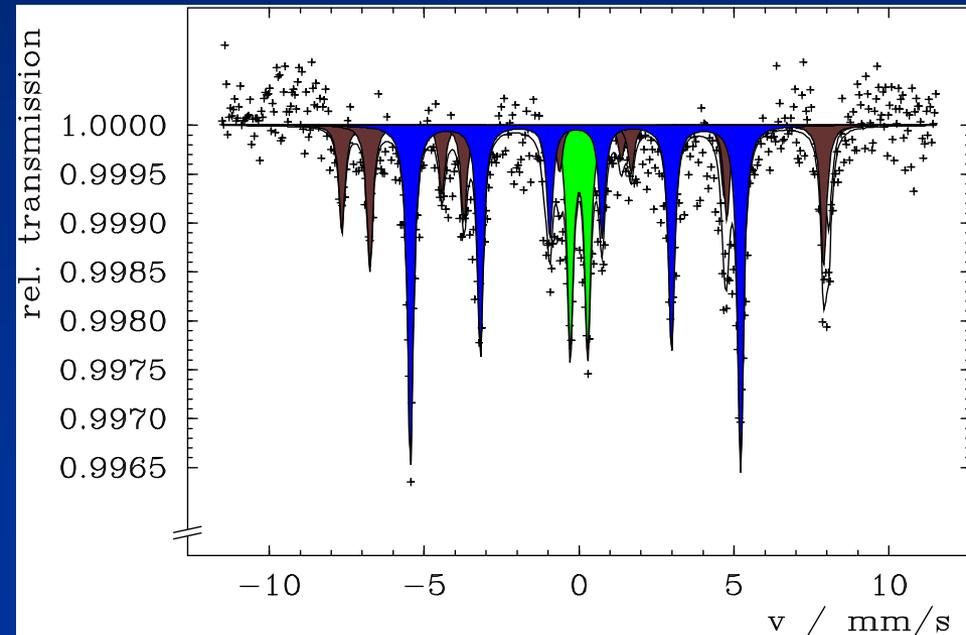
<u>Bestandteile</u>	<u>Anteil-%</u>
Magnetit, Fe_3O_4	20
Goethit, $\alpha\text{-FeOOH}$	80

^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum vom 100 DM-Schein



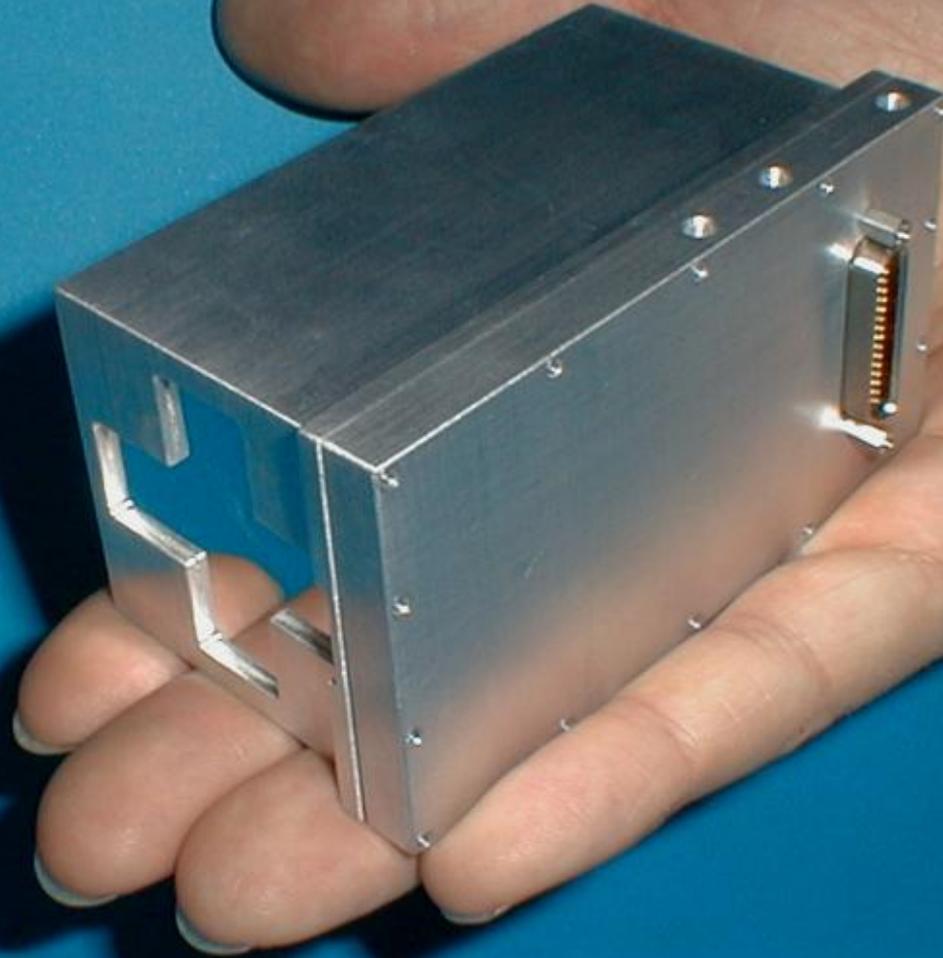
<u>Bestandteile</u>	<u>Anteil-/%</u>
Metallisches Eisen	70
Superpara. Eisen(III)	18
Magnetit	6
Hämatit	6

^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum eines 50 Euro-Scheins



<u>Constituents</u>	<u>area-/%</u>
α Iron	48
Magnetite	36
doublet	16

MIMOS



Miniaturisiertes Mössbauer-Spektrometer

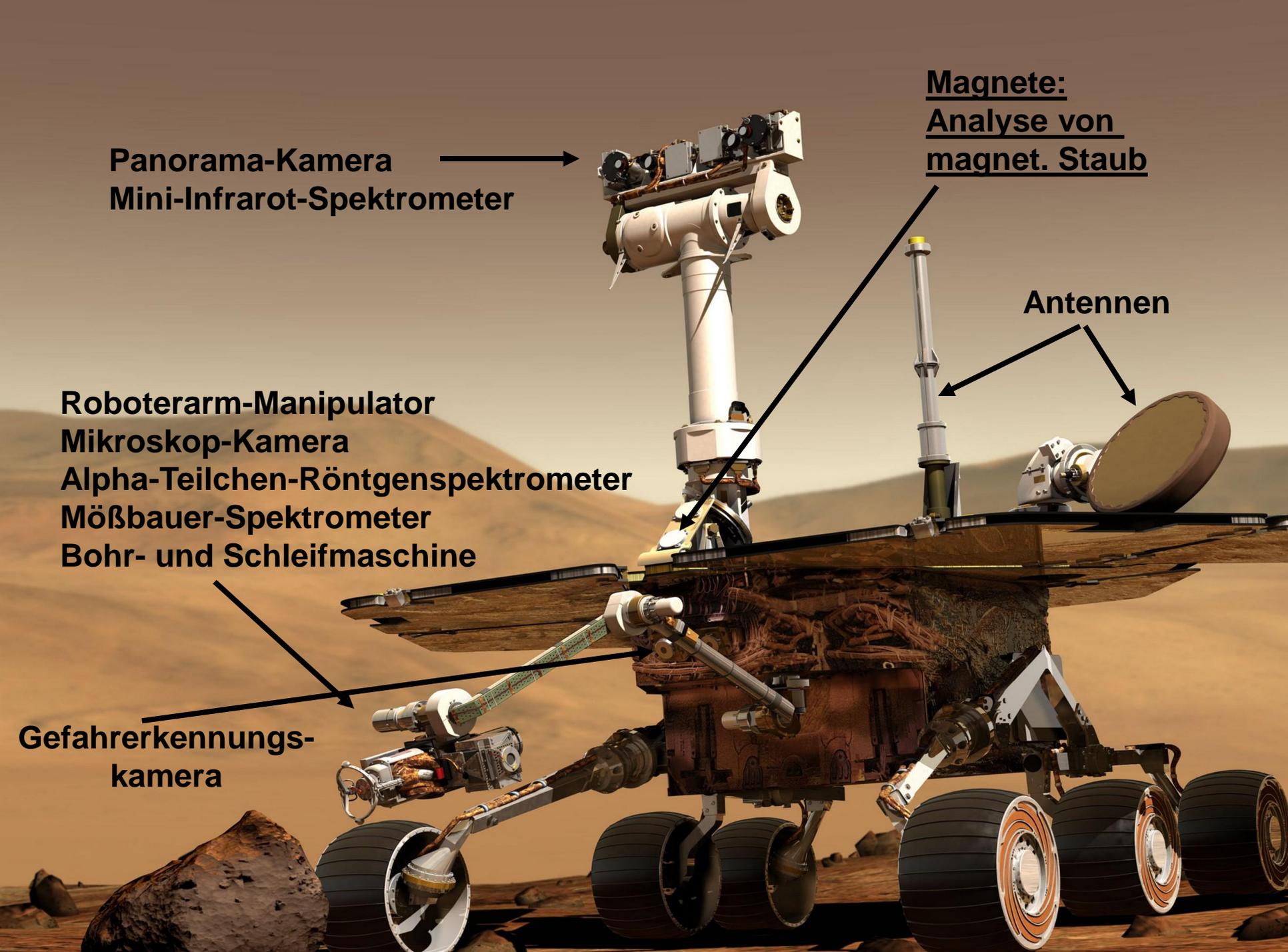
Magnete:
Analyse von
magnet. Staub

Panorama-Kamera
Mini-Infrarot-Spektrometer

Antennen

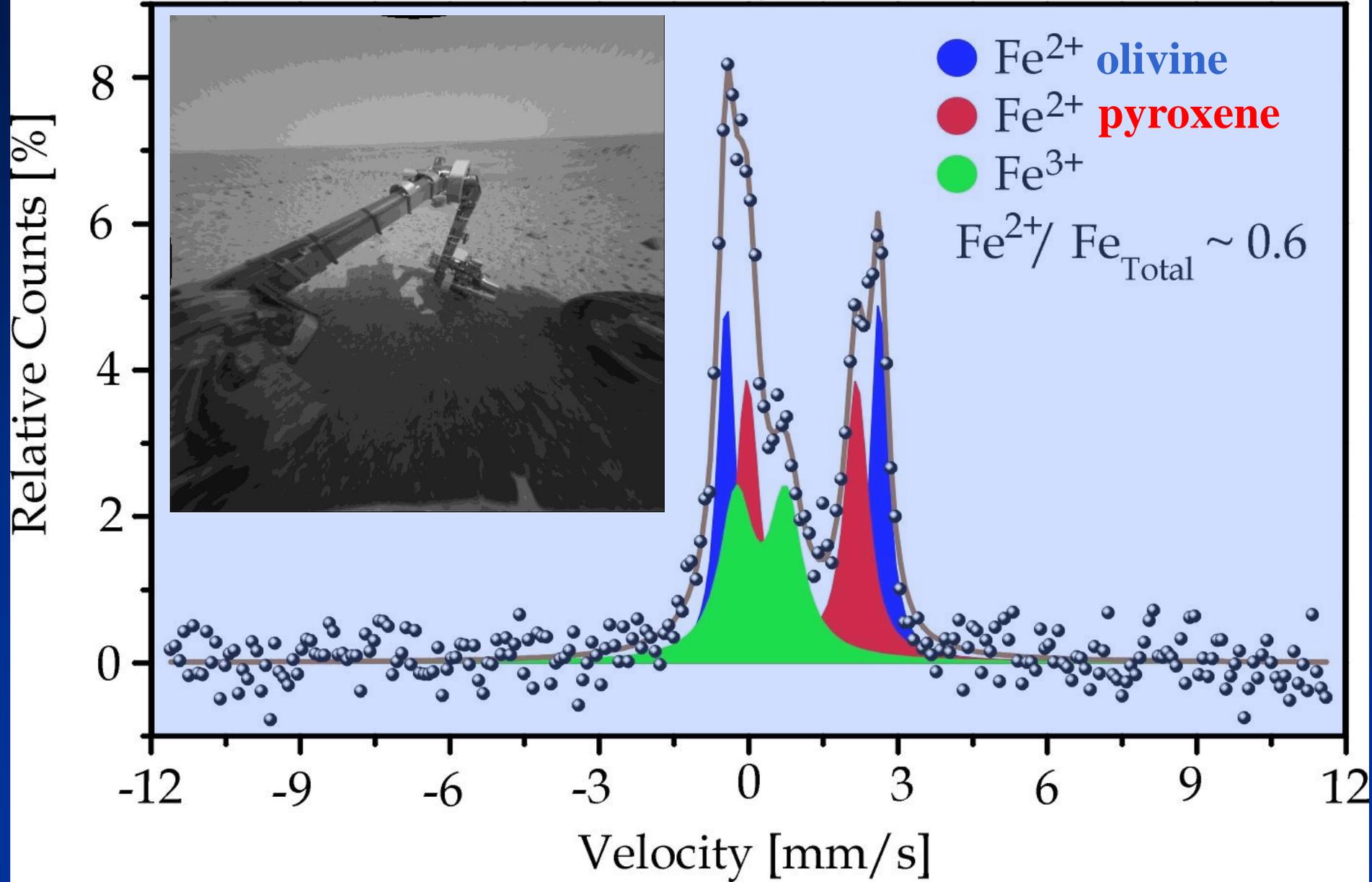
Roboterarm-Manipulator
Mikroskop-Kamera
Alpha-Teilchen-Röntgenspektrometer
Mößbauer-Spektrometer
Bohr- und Schleifmaschine

Gefahrerkennungskamera

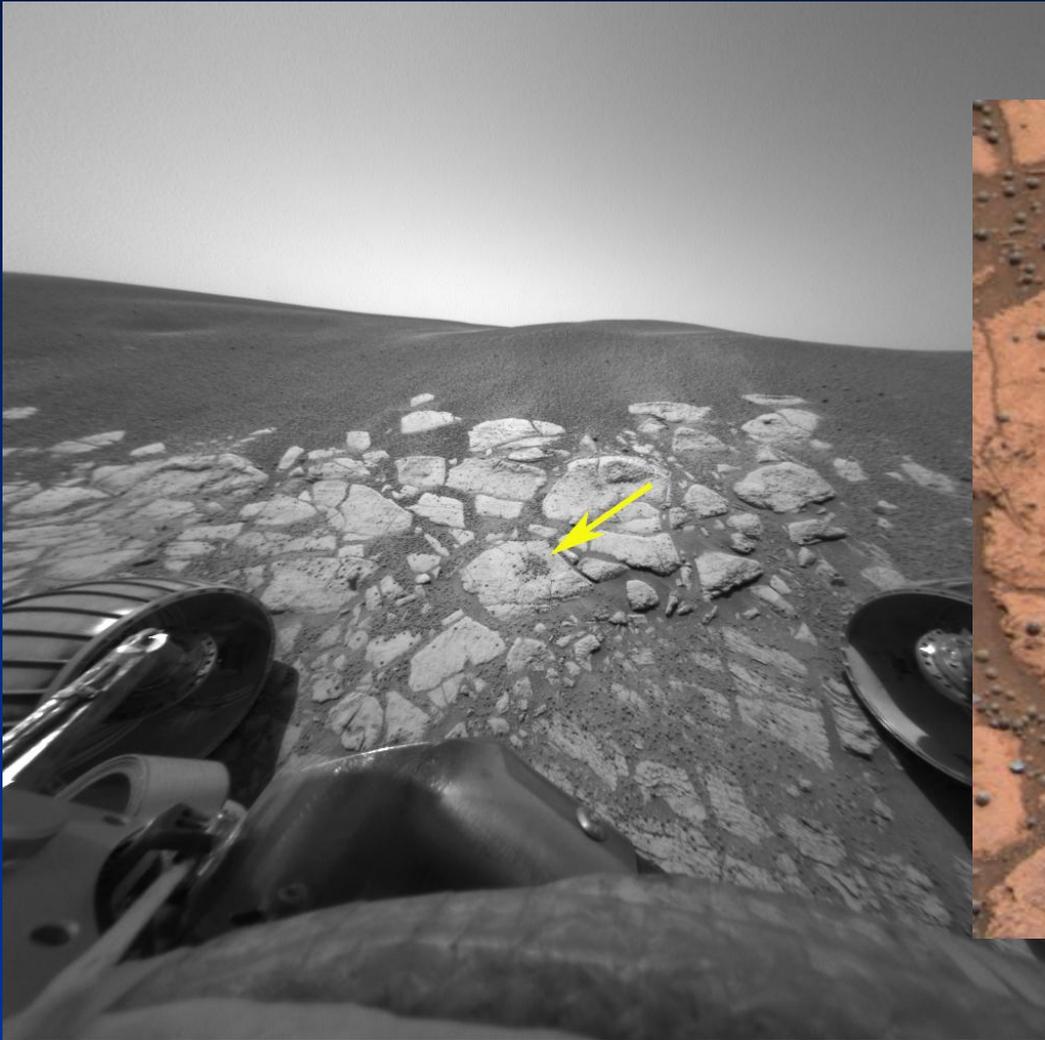


First Mössbauer Spectrum Recorded on Martian Surface

Gusev Crater, January 17, 2004 (3h25min)

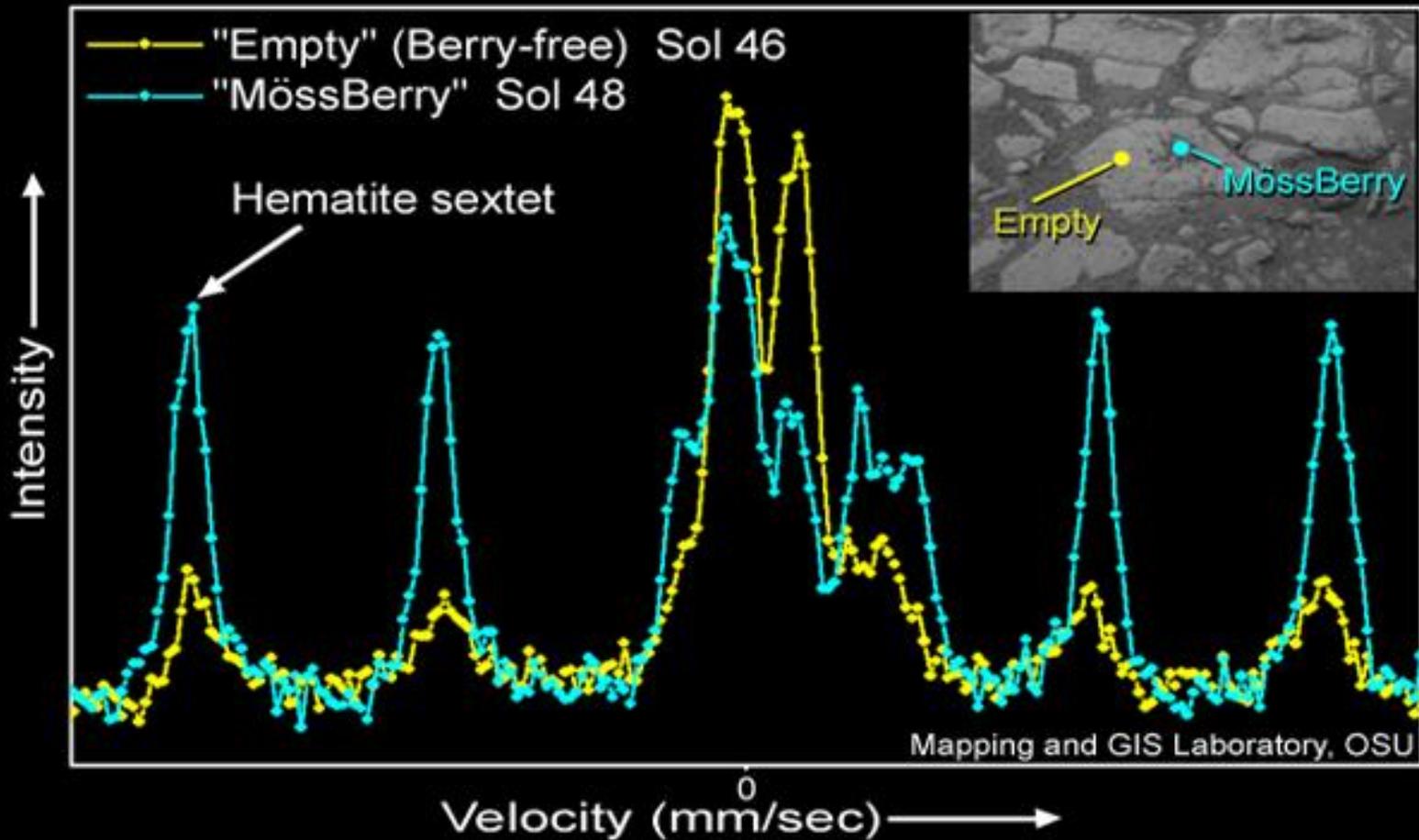


The "Berry Bowl"



Black spherules (ca. 5 mm diameter), looking like blueberries, spread out in a rocky outcrop are analysed with MIMOS, 46 and 48 Mars days after landing.

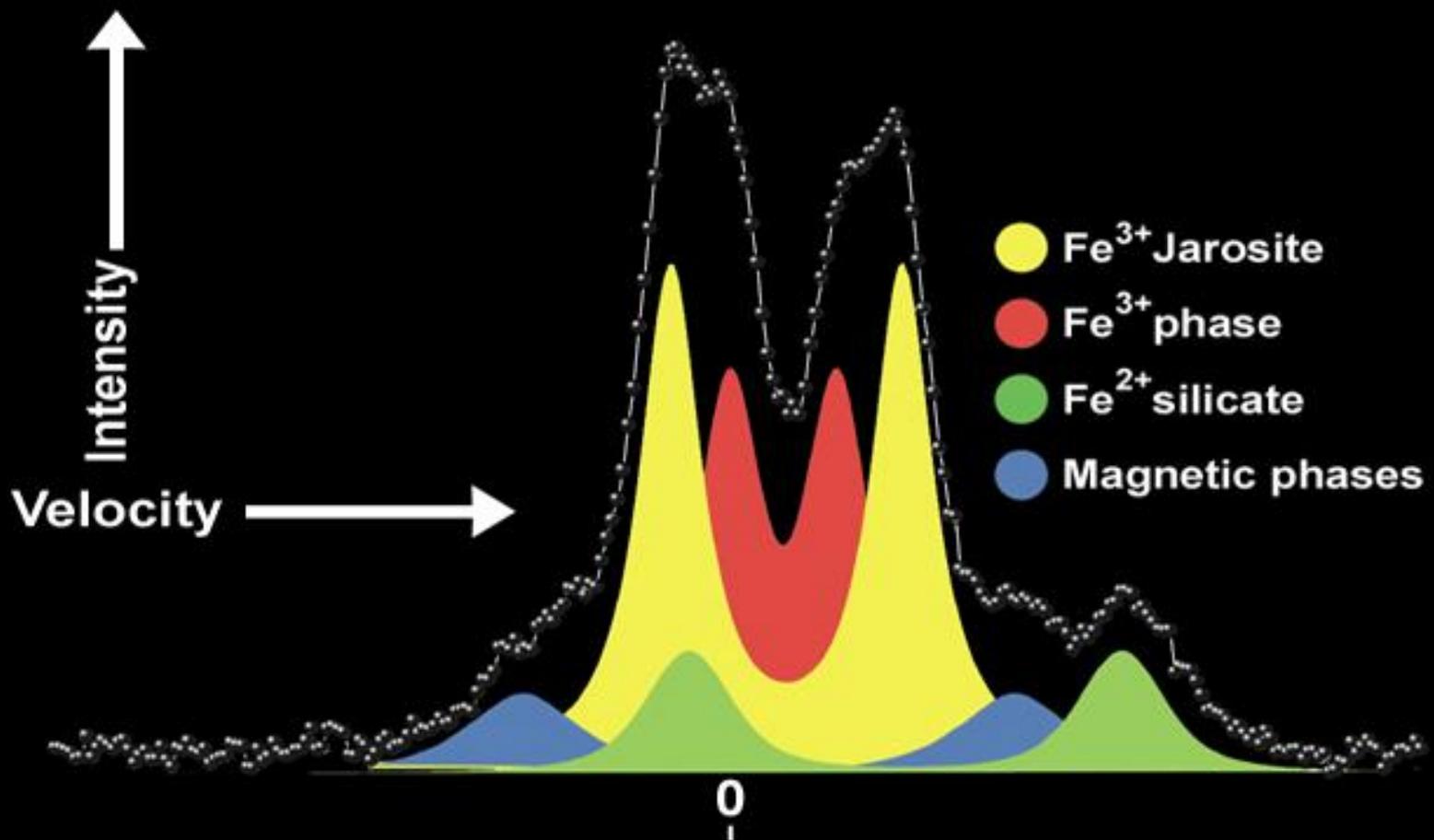
Mössbauer spectra of the BlueBerry bowl and bare outcrop at Meridiani Planum



The blueberry-spherules show a high concentration of hematite, much higher than the berry-free rock.

Mössbauer-Spektrum von *El Capitan*
in *Meridiani Planum*

Jarosit: $(K, Na, X^+)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$



Reprint Series

Science

6 August 2004

Vol. 305 No. 5685
Pages 737-900 \$10

**“Mineralogy at Gusev Crater
from Spirit’s
Mössbauer Spectrometer”**

Spirit
at Gusev Crater



Reprint Series

Science

3 December 2004

Vol. 306 No. 5702
Pages 1633-1844 \$10

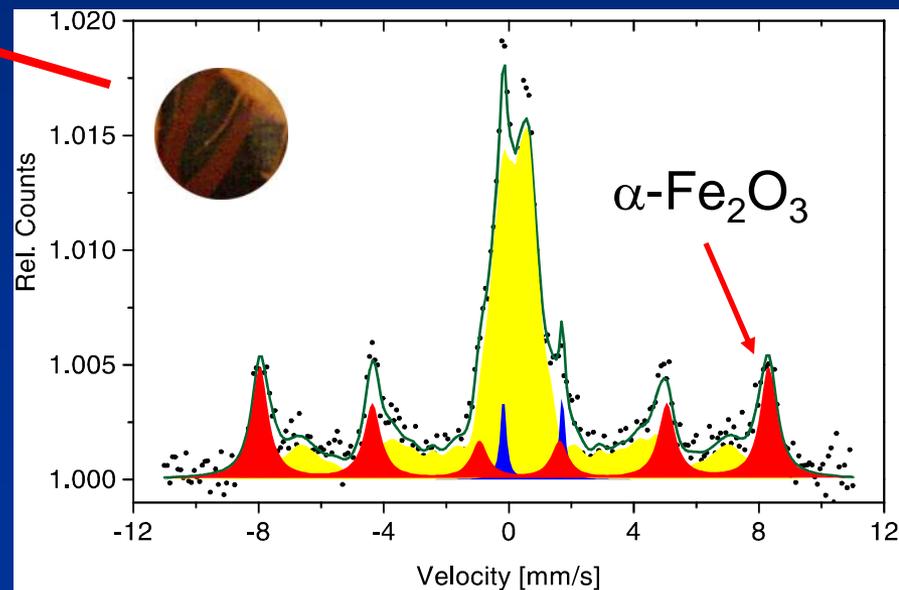
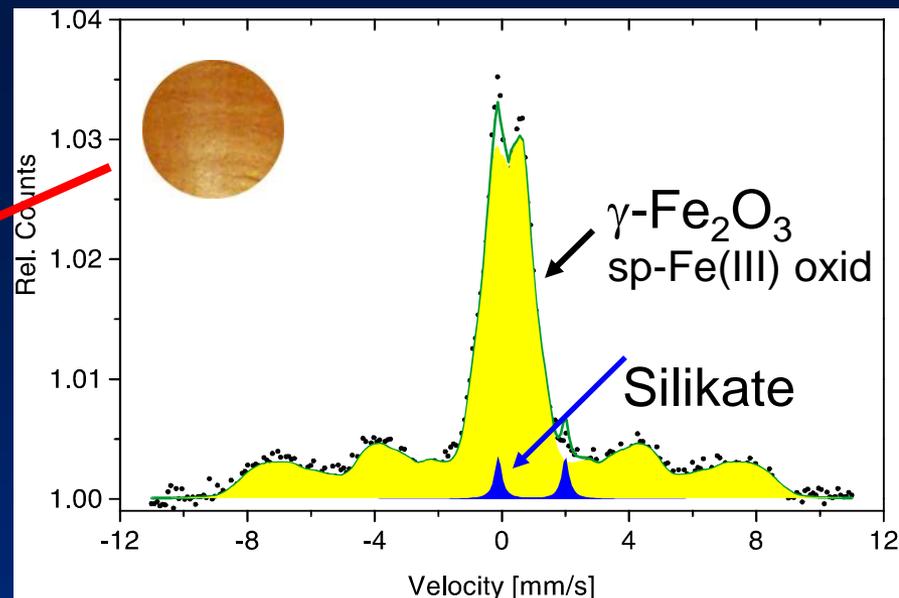
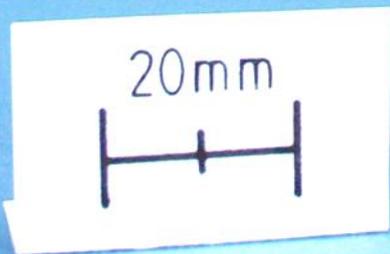
**“Jarosite and Hematite
at Meridiani Planum
from Opportunity’s
Mössbauer Spectrometer”**

Opportunity
at Meridiani Planum



Lekythos
500 b. C.

Röm.-germ.
Zentralmuseum
Mainz



Restoration of a Roman Mask

