2.3. UV/VIS-Spektren von Übergangsmetallkomplexen (Forts.)
Ableitung der Energiezustände (Terme) aus der Elektronenkonfiguration

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

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

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

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

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

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

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} = \sum_i \vec{s_i} + \sum_i \vec{l_i}$$

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

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

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

Die erlaubten 2X+1 Werte (Richtungsquantelung, Projektionen in z) sind für
☐ M_L = 0, ± 1, ± 2, ... ± L
☐ M_S n gerade: 0, ± 1, ± 2, ... ±S
n ungerade: $\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$, ... ±S

Termsymbol:

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

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

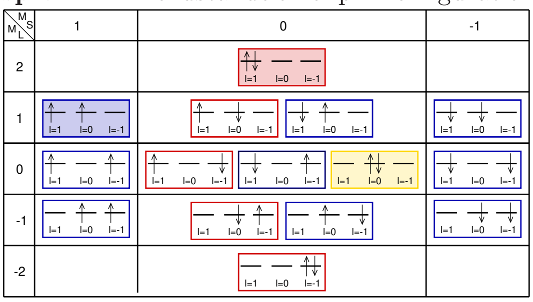
Regeln zur Ableitung der möglichen Zustände einer Elektronenkonfiguration

1. Es werden gebildet:

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

2. Man erstellt in einer Tabelle für alle Kombinationen von $\mathrm{M_L}$ und $\mathrm{M_S}$ alle möglichen Kombinationen von $\mathrm{m_l}$ und $\mathrm{m_s}$ der Einzelelektronenzustände (Mikrozustände) zusammen, wobei als Einschränkung
   - das Pauliprinzip nicht verletzt werden darf
   - physikalisch identische Mikrozustände nur einmal auftreten dürfen.
3. Man entnimmt der Tabelle die größten Werte für $\mathrm{M_L}$ und den zugehörigen größten $\mathrm{M_S}$-Wert und bildet aus den daraus abgeleiteten L- und S-Werten das Termsymbol. Die Zahl der zu diesem Zustand gehörenden Mikrozustände ergibt sich als Produkt von Spin- und Bahnmultiplizität zu
$$(2S+1)(2L+1)$$
4. Die Streichung der Mikrozustände in der Tabelle erfolgt so, daß zu jeder für den abgeleiteten Zustand möglichen Kombination von M_L und M_S ein Mikrozustand verschwindet.
5. Mit den verbleibenden Mikrozuständen verfährt man erneut nach 3., bis alle möglichen Terme abgeleitet sind.

Beispiel 1: Mikrozustände einer $\mathrm{p^2}$-Konfiguration



Hund'sche Regeln zur Auswahl des Grundzustandes

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