

Jahn-Teller-Effekt

d^3
 d^5 - low spin
 d^4 - high spin } fast immer verzerrte Oktaeder
- Streichung



d^3 : $x^2-y^2 \quad z^2 \quad x^2-y^2 \quad z^2$
 $\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix}$ -> 2-fache entartet

d^7 -ls: $\begin{matrix} 1 & - & -1 \end{matrix}$
 d^4 -hs

- J.T.: 2-fach entarteter elektr. Zustand (nicht-lin. Molekül)

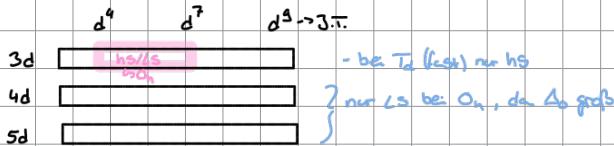
- Theorem: \rightarrow Zustand instabil

=> Verzerrung

↳ Erniedrigung der Symm.

↳ Aufhebung Entartung

↳ Erniedrigung Energie = Triebkraft für Verzerrung



- Magnetismus

- Ionenradien

- Hydratations-/filterenergien (CFSE)

↳ J.T.-Verzerrung

- d^8 -"Verzerrung" von O_h zu Quadrat

- d^3, d^7 -ls, d^4 -hs "Verzerrung" $O_h \rightarrow$ tet. Bipy.

CF - Farbe bei Komplexen

- $\mu \rightarrow t_{2g}$ $d \rightarrow [n, \sigma^*, \pi^*, \pi^*]$ } Charge Transfer (CT)
 μ H.C.T. (e^-) leer
- $t_{2g} \rightarrow \mu$ $n, \sigma, \pi, \pi \rightarrow d$ } Charge Transfer (CT)
 μ L.C.T. besetzt

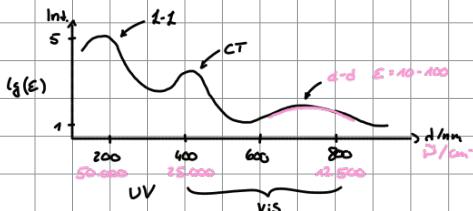
- magnetismus

- Ionenradien

- Hydratations-/filterenergien (CFSE)

↳ keine Erhöhung zu Spektroskop. Reihe (d-d-Aufspaltung)

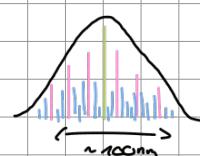
hier nur $d \rightarrow d$: (=) geometrie O_h, T_d
Bandenlage d, \tilde{d} Isomerie cis, trans (G.O.)
Intensität Bindungs isomerie; Bsp. Na_2^+ , ONO^- (G.O.)
 d^2 -lfafg - hs, LS



Bandenbreite: ~ 100 nm

Molekülspektroskopie:

- Elektron. d-d
- Schwingungs niveaus
- Rotations niveaus



- $d-d$ schwach
- Anwachregeln - erlaubt
 - Spin-Anwachregeln - unverändert ✓
 - Orbital-Anwachregeln - ✗
- \hookrightarrow bei O_h : - Symm. Verbot $g \rightarrow g$ ✗
Laporte-Regel $b_2g \rightarrow e_g$ ✗
 $g \rightarrow u$ ✓

- greift nicht bei T_d : $e \rightleftharpoons t_{2g}$ ✓

T_d -Banden intensiver als O_h -Banden

- $d \rightarrow d$
- $s \rightarrow s$ } $\Delta L \neq 0$
- $p \rightarrow p$ } $s \neq p$ ✓ $\Delta L = \pm 1$

Aufweichen: O_h :

- Symm.-Erniedrigung
- unsymm. t_{2g}
- versch. t_{1g}
- unsymm. Schwingungen

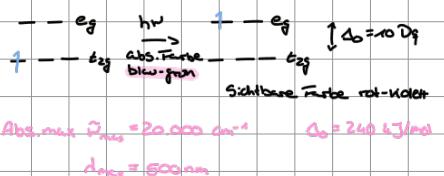


O_h, T_d usw.:

- Einmischen von p-Orbitalen (\rightarrow MO-Theorie)

Farbe: absorbierte Farbe \rightarrow sichtbare Komplementärfarbe

Bsp.: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



$$\text{Abs. max } \lambda_{\text{max}} = 20,000 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta_0 = 240 \text{ kJ/mol}$$

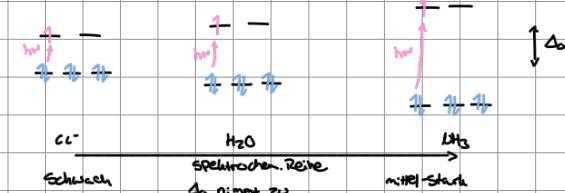
$$\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$$

Bsp.: $[CoCl(H_2O)_5]^{2+}$ $[Co(H_2O)(H_2O)_5]^{3+}$ $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

sichtbar perfekt rot gelb-orange



$Co^{3+}: d^6, LS$



Kreuzsetzung: $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ - farbbestimmender Übergang

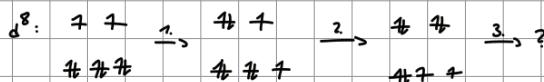
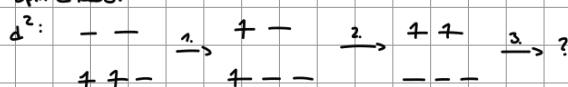
- kleine zu große O_h -Abweichung

aber: - Da: O_h -Komplexe noch mind. 1 weitere Bande



aber: - $d^2, d^3, d^7, d^8 - O_h \rightarrow$ dann 3 Bänder zu d3

\hookrightarrow Spin-erkauft ✓



bisher: Ein-Elektronen-Näherung - e^- unabhängig voneinander

real: Elektronen-WW \rightarrow Mehr-Elektronen-Näherung

\hookrightarrow hier: 2S-Russell-Saunders-Kopplung

$$\text{einzelnes } e^- \quad \begin{aligned} \vec{l}_i & \quad \text{gesamt- } e^- \\ \vec{s}_i & \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \end{aligned}$$

Statische: $-l < \dots < m_l < \dots < l$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

\hookrightarrow Mikrozustände \rightarrow Term
Gesamt- e^- -Zyklen

Bsp.: C-Atom $1s^2 2s^2 2p^2$

gesichtlich:
conic relevant
 $\mu_L=0, \mu_S=0$
 $\mu_L=+1, 0, -1$
 $m_L=+1, 0, -1$
 $m_S=\pm 1/2$

m_L	$+1$	0	-1	μ_L	μ_S
	1b	1b		2	0
	1b		-2	0	
1	1	+1	1		
1	1	+1	0		
1	1	+1	0		
1	1	+1	-1		
1	1	0	+1		
1	1	0	0		
1	1	0	0		
1	1	0	0		
1	1	0	0		

Mikrozustände

Gesamtzahl der Mikrozustände:

$$\frac{[2 \cdot (2L+1)]!}{x! \cdot [2 \cdot (2L+1)-x]!} \quad x: \text{Anzahl } e^-$$

$$\text{hier: } \frac{6!}{2! \cdot 4!} = 15$$

\rightarrow Terme C-Atom: $3p, 1D, 1S$ \hookrightarrow 2S+1 Spinmultiplizität

Term: $2S+1 L$ \hookrightarrow Gesamtbanddrehimpuls-QZ

- Differenz: $(2S+1) \cdot (2L+1)$ \hookrightarrow C-Atom $3p, 1D, 1S$

$$1 \cdot 1 \cdot 1 = 1$$

$$2L+1: \quad 3 \quad 5 \quad 1$$

$$2S+1 = 3 + 5 + 1 = 15$$

\hookrightarrow 3 Term-Drehimpulse \hookrightarrow 3 Mikrozustände

Orbitale

$L = 0, 1, 2, 3, 4$
S P D F -Orb.

Mehrelektronen-Terme / Zustände

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$
S P D F G H I

Bsp.: d-Orb. fünf
 $\rightarrow m_l = \underbrace{+2, +1, 0, -1, -2}$

D-Zustand, $L=2$
 $m_l = \underbrace{+2, +1, 0, -1, -2}$

$S = \pm \frac{1}{2}$

\downarrow

Spinmultiplizität
 $S = 0, 1, 2 \dots$
 $\underbrace{\text{oder } \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}}_{2S+1}$ ungerade

$2S+1$ -Werte

5-fache Entartung

zwei e-

gerade

ungerade

ungerade

gerade

ungerade

gerade