

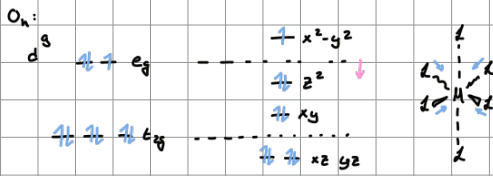
Jahn-Teller-Effekt

d^9
 d^7 - low-spin
 d^4 - high-spin

$\left. \begin{array}{l} d^9 \\ d^7 \text{ - low-spin} \\ d^4 \text{ - high-spin} \end{array} \right\} \text{ fast immer verzerrte Oktaeder}$

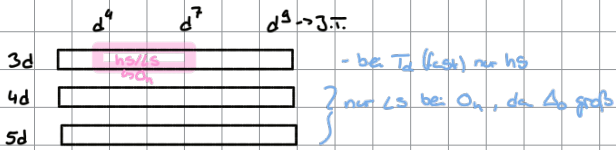
- Streuung

- J.T.: 2-fach entarteter elektr. Zustand (nicht-l.in. Molekül)
- Theorem: \hookrightarrow Zustand instabil
- \Rightarrow Verzerrung
 - \hookrightarrow Erniedrigung der Symm.
 - \hookrightarrow Aufhebung Entartung
 - \hookrightarrow Erniedrigung Energie $\hat{=}$ Triebkraft für Verzerrung



d^9 : x^2-y^2 z^2 x^2-y^2 z^2
 $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ \rightarrow 2-fach entartet

d^7 - ls: $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
 d^4 - hs



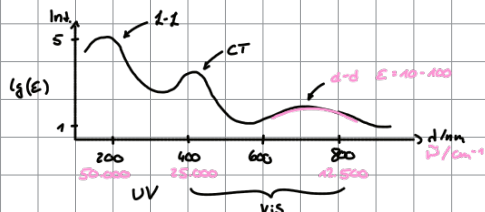
- Magnetismus
 - Ionenradien
 - Hydratations-/Gitterenergien (CFE) \hookrightarrow J.T.-Verzerrung
 - keine Erklärung zu spektroskop. Reihe (d-d-Aufspaltung)
- d^8 - "Verzerrung" von O_h zu Quadrat
 d^3, d^7 - ls, d^4 - hs "Verzerrung" $O_h \rightarrow$ tet. 3:2:1

CF - Farbe bei Komplexen

$M \rightarrow Lg$ $d \rightarrow n, \sigma^*, \pi^*$
 $M \rightarrow Lg$ (e^-) $\left. \begin{array}{l} n, \sigma^*, \pi^* \\ \text{leer} \end{array} \right\}$ Charge Transfer (CT)

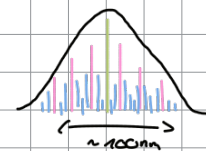
$Lg \rightarrow M$ $n, \sigma, \pi \rightarrow d$
 $Lg \rightarrow M$ $\left. \begin{array}{l} n, \sigma, \pi \\ \text{besetzt} \end{array} \right\}$ Charge Transfer (CT)

hier nur $d \rightarrow d$: (\Rightarrow) Geometrie O_h, T_d
 Bandenlage $\lambda, \tilde{\nu}$ Isomerie cis, trans (s.o.)
 Intensität Bindungsisomerie; Bsp. NO_2^-, OVO^- (s.o.)
 d^n -Konfig. -hs, ls



Bandenbreite: ~ 100 nm

Molekülspektroskopie: - Elektron d-d
 - Schwingungsniveaus
 - Rotationsniveaus



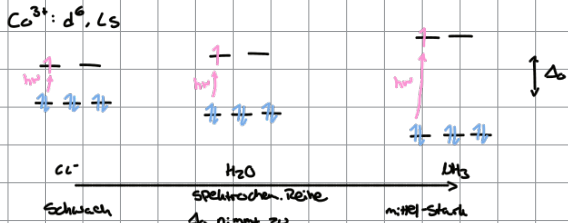
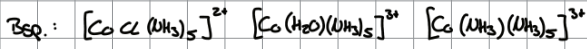
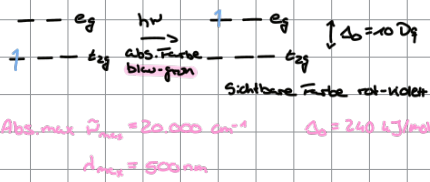
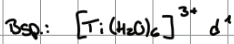
$d-d$ schwach - Auswahlregeln - erlaubt
 - Spin-Auswahlregeln - unverändert \checkmark
 - Orbital-Auswahlregeln - \times
 \hookrightarrow bei O_h : - Symm. verb. $\begin{array}{l} g \rightarrow g \\ u \rightarrow u \end{array}$ \times
 Laporte-Regel $t_{2g} \rightarrow e_g$ \times
 $g \rightarrow u$ \checkmark
 - greift nicht bei T_d : $e \rightarrow t_2$ \checkmark
 T_d -Banden intensiver als O_h -Banden
 $\begin{array}{l} d \rightarrow d \\ s \rightarrow s \\ p \rightarrow p \end{array} \times \Delta L \neq 0$ $\begin{array}{l} s \rightarrow p \\ p \rightarrow d \end{array} \checkmark \Delta L = \pm 1$

Aufweichen: O_h : - Symm.-Erniedrigung
 - unsymm. Lg
 - versch. Lg
 - unsymm. Schwingungen

O_h, T_d usw.: - Einmischen von p-Orbitalen (\rightarrow MO-Theorie)

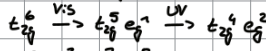


Farbe: absorbierte Farbe \rightarrow sichtbare Komplementärfarbe



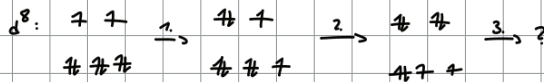
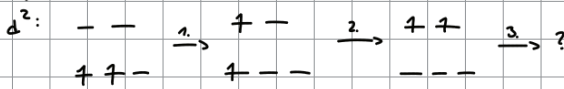
Voraussetzung: $t_{2g}^6 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ - farbbestimmender Übergang
- kleine zu große O_h -Abweichung

aber: - bei O_h -Komplexen noch mind. 1 weitere Bande



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

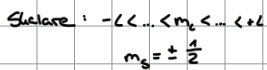
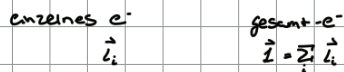
\hookrightarrow Spn. erlaubt ✓



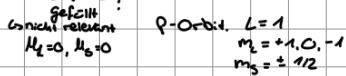
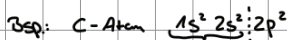
bisher: Einelektronen-näherung - e^- unabhängig voneinander

real: Elektronen-WW \rightarrow Mehrelektronen-näherung

\hookrightarrow hier: LS-Russell-Saunders-Kopplung



\hookrightarrow Mikrozustände \rightarrow Terme
für gesamte e^- -System



m_L	m_S	M_L	M_S
1	1	2	1
1	0	2	0
1	-1	2	-1
0	1	1	1
0	0	1	0
0	-1	1	-1
-1	1	0	1
-1	0	0	0
-1	-1	0	-1
-2	1	-2	1
-2	0	-2	0
-2	-1	-2	-1

Mikrozustände

Gesamtzahl der Mikrozustände:

$$\frac{[2 \cdot (2L+1)]!}{x! \cdot [2 \cdot (2L+1) - x]!}$$

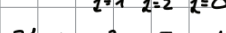
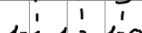
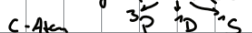
x: Anzahl e^-

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

\rightarrow Terme C-Atom: $3p, 1D, 1S$

Terme: $2S+1$

- Entartung: $(2S+1) \cdot (2L+1)$



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

\hookrightarrow Mikrozustände
Zi-Term-Entartungen \rightarrow

Orbitale

$$L = 0, 1, 2, 3, 4$$

$$\rightarrow s, p, d, f \text{ - Orb.}$$

Bsp.: d-Orb. hat

$$\rightarrow m_l = +2, +1, 0, -1, -2$$

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

↓

$2S+1$ - Werte

Mehrelektronen-Terme / Zustände

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

$$s, p, d, f, g, h, i$$

$$D\text{-Zustand, } L=2$$

$$M_L = +2, +1, 0, -1, -2$$

5-fache Entartung

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

oder $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

$2S+1$ - Werte

Spinmultiplizität

2n e- gerade

ungerade