

Skript zum Vortrag: **Optische Spektroskopie an Übergangsmetallkomplexen**

- ▶ Bereich der elektromagnetischen Strahlung: 400 – 800 nm  
12000 – 26000 cm<sup>-1</sup>  
Faustregel: 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> entsprechen 11,96 kJ/mol

- ▶ Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes wird wahrgenommen.

- ▶ Arten von Übergängen:

- ▶ dd-Übergänge
- ▶ CT-Übergänge
- ▶ Innerligand-Übergänge

- ▶ Verbote:

- ▶ Paritätsverbot / Laporteverbot:

Übergänge, bei denen die Parität sich nicht ändert, sind verboten. Das betrifft nahezu alle oktaedrischen Komplexe mit Inversionszentrum.

- ▶ Interkombinationsverbot:

Übergänge, bei denen der Gesamtspin sich ändert, sind verboten. Also:  $\Delta S \neq 0$   
Das Interkombinationsverbot gilt strenger als das Paritätsverbot.

- ▶ Extinktionskoeffizienten für verschiedene Arten von Übergängen:

<i>Art des Überganges</i>	$\epsilon$ [ $l/mol\ cm$ ]	<i>Beispiel</i>
Durch Paritäts- und Interkombinationsverbot verboten	0,001 – 1	Viele oktaedrische Komplexe von d <sup>5</sup> – Ionen
Nur durch das Paritätsverbot verboten mit $\Delta S=0$	1 – 1.000	Viele oktaedrische, aber auch einige planar-quad. Komplexe
erlaubt	100 – 1.000.000	Charge-Transfer-Banden

- ▶ Spektrochemische Reihe:  $CN^- \approx CO > NO_2^- > NH_3 > ONO^- > H_2O > Cl^-$

- ▶ Russel-Saunders-Terme:  $^{2S+1}X_J$

- ▶ Orgeldiagramme

- ▶ Kreuzungsverbot symmetriegleicher Terme und Konsequenzen

- ▶ Racah-Parameter: A, B (freie Ionen), B' (Komplexe), C

- ▶ Nevelauxetische Reihe:  $(B-B') / B = 1 - \beta = h \cdot k$