

Übersicht: Termsymbole

Wiederholung: Quantenzahlen (Atomorbitale)

Jedes Elektron im Atom/Molekül besetzt ein Orbital, welches mit 4 Quantenzahlen beschrieben wird.

Die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ beschreibt die Schale, zu der der Zustand des Elektrons gehört.

Die Nebenquantenzahl (auch Bahnquantenzahl oder Drehimpulsquantenzahl) l kennzeichnet die Form des Atomorbitals in einem Atom. Bei gegebenem n

$$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots < n$$

$$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$$

$$s, p, d, f, g \dots$$

Die magnetische Quantenzahl des Drehimpulses wird mit m_l bezeichnet und beschreibt die räumliche Orientierung des Elektronen-Bahndrehimpulses, genauer: die Größe seiner z-Komponente in Einheiten $\hbar$.

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

Beispielsweise gilt für p-Orbitale (Atomorbital) $l = 1$, woraus $m_l = -1, 0, 1$ folgt. Diese werden p_y, p_x, p_z -Orbitale genannt. Im Molekül ergeben sich daraus im allgemeinen ein σ -Orbital und zwei π -Orbitale. σ -Molekülorbitale werden mit $m_l = 0$ kombiniert, wohingegen das π -Molekülorbital durch Kombination von Orbitalen mit $|m_l| = 1$ gebildet werden. Da für die π -Bindung zwei p-Orbitale parallel zueinander stehen müssen, entsteht ein neues Molekülorbital mit einer Knotenebene. (Siehe auch Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)).

Termsymbolik: Molekulares Termsymbol

$$^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$$

1. Elektronenkonfiguration des Moleküls notieren. Gegebenenfalls Molekülorbitalschema (LCAO-MO-Diagramm) zeichnen.
2. Skizzieren Sie die Molekülorbitale und kennzeichnen Sie Knotenebenen bzw. Vorzeichenwechsel der Wellenfunktionen.
3. Spin-Multiplizität, Gesamtdrehimpuls, Parität und +/-Symmetrie bestimmen. Jedes Elektron muss einzeln gezählt werden. Bei der Spin-Multiplizität müssen die Elektronenspins addiert werden bzw. bei der Parität und der +/-Symmetrie müssen die Wellenfunktionen multipliziert werden. Für abgeschlossene Schalen gilt immer

$$^1\Sigma_g^+$$

Multiplizität:

- Die Multiplizität ergibt sich aus dem Gesamtspin S , der Summe aller Spins
 $S = \sum_i S_i$
 $\uparrow: S = 1/2$
 $\downarrow: S = -1/2$
 und berechnet sich mit $2S+1$.
- Die Multiplizität wird oben links im Termsymbol angegeben
- Für Orbitale, die mit 2 Elektronen besetzt sind, bzw. geschlossene Schalen ist $S=0$
 $\rightarrow$ diese müssen bei der Bestimmung der Multiplizität nicht berücksichtigt werden.

Gesamtbahndrehimpuls:

- Ergibt sich aus der Summe der λ -Werte (λ = Bahndrehimpuls) aller Elektronen.

$$\Lambda = \sum \lambda_i = \sum |m_l|$$

- Es gilt folgende Zuordnung:

$ \Lambda $	0	1	2	...
	Σ	π	Δ	...

- Für Elektronen in einem σ -Orbital gilt $\lambda = 0$ und somit Σ
- Für ein Elektron in einem π -Orbital gilt $\lambda = \pm 1$; wenn es das einzige Elektron außerhalb von geschlossenen Schalen ist, dann ist $\Lambda = 1$ und somit π
- Für 2 Elektronen im π -Orbital gibt es 2 Möglichkeiten:
 - Die Elektronen sitzen in 2 Orbitalen und haben somit entgegengesetzte Bahndrehimpulse also $\lambda_1 = 1$ und $\lambda_2 = -1$ (oder umgekehrt), wodurch $\Lambda = 0$ und somit Σ
 - Die Elektronen sitzen in einem Orbital und haben den gleichen Bahndrehimpuls der sich addiert also $\lambda_1 = 1$ und $\lambda_2 = 1$, wodurch $\Lambda = 2$ und somit Δ

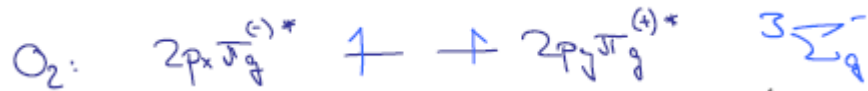
Parität:

- $g \times g = g$; $u \times u = g$ und $u \times g = u$
- Wenn sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Inversion des Molekülorbitals nicht ändert, dann g (für gerade)
- Wenn sich Vorzeichen der Wellenfunktion des Molekülorbitals bei Inversion ändert, dann u (für ungerade). Befinden sich in einem „ungeraden“ Molekülorbital 2 Elektronen, muss für jedes Elektron die Parität einzeln gezählt werden, d. h. $u \times u = g$
- Parität wird rechts unten angegeben

+/- -Symmetrie

- Vorzeichen der Wellenfunktion des Molekülorbitals ändert sich bei Spiegelung entlang einer Spiegelebene, die beide Atome enthält $\rightarrow -$
- Vorzeichen ändert sich nicht bei Spiegelung entlang einer Spiegelebene, die beide Atome enthält $\rightarrow +$

- Die Spiegelebene ist frei wählbar. Für die Bestimmung der weiteren +/- Symmetrie der Molekülorbitale dieselbe Spiegelebene verwenden.
- Bsp.: $2p_x\pi_g^*$ ändert Vorzeichen, also -, aber $2p_y\pi_g^*$ ändert Vorzeichen nicht also ergibt sich für die +/- - Symmetrie ein „-“ (Voraussetzung: Spins zeigen in die gleiche Richtung)



- +/- -Symmetrie wird rechts oben angegeben

Literaturtipp:

A Systematic Method for Determining Molecular Term Symbols for Diatomic Molecules
Using Uncoupled-States Orbital Diagrams

Mark L. Campbell

United States Naval Academy, Annapolis, MD 21402-5026

J. Chem. Educ., 1996, 73 (8), p. 749