

5 電子遷移

= 電子状態変化 (による光吸収・発光)

電子状態：分子(原子)軌道への電子の配置

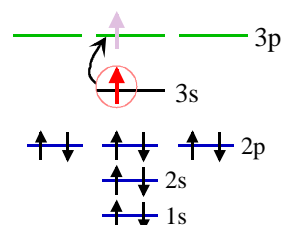
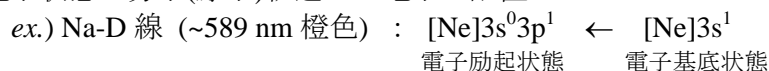


図 5.1 Na-D 線の電子遷移

5.1 電子スピン

= 電子の自転の角運動量

$$s \text{ (電子 1 個のスピン量子数)} = 1/2 \quad (5.1)$$

$$S \text{ (分子全体のスピン量子数)} = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (5.2)$$

* S には不対電子のみ寄与

$$\text{スピン多重度} = 2S + 1 \quad (5.3)$$

磁場中で、エネルギー状態が $2S + 1$ 個に分裂する

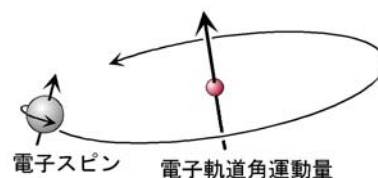


図 5.2 スピンと軌道角運動量

表 5.1 スピン多重度

	一重項	二重項	三重項
不対電子数	0	1	2
S スピン量子数	0	1/2	1
M_S S の z 軸射影 (磁場中の量子化)	0	$-1/2 \quad +1/2$	$-1 \quad 0 \quad +1$
$2S + 1$ スピン多重度	1	2	3
例	He, H ₂ , CH ₄ , CH ₂ O(S_0 , 基底状態)	NO, CH ₃ (ラジカル)	O ₂ , CH ₂ O(T_1 , 励起状態)

→ 一重項, 二重項, ...

5.2 電子軌道角運動量

= 電子の(分子軌道中)公転の角運動量

[原子]

$$l \text{ (原子軌道の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

→ s 軌道, p 軌道, d 軌道, ...

$$L \text{ (原子全体の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

→ S 状態, P 状態, D 状態, ...

* L には不対電子のみ寄与

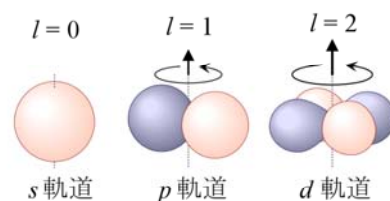


図 5.3 原子軌道

ex.) 表 5.2 原子の電子状態 (スペクトル項)

	Na	F
電子配置	$[\text{Ne}]3s^1$ 3s \uparrow	$[\text{He}]2s^2 2p^5$ 2p $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
$2S + 1$	2	2
L	0 (s 軌道に 1)	1 (p 軌道に 1)
電子状態 (スペクトル項)	2S (doublet - S) 二重項の S 状態	2P (doublet - P) 二重項の P 状態

遷移選択則

$$\Delta S = 0 \quad (5.6)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1; * \Delta l = \pm 1 \quad (5.7)$$

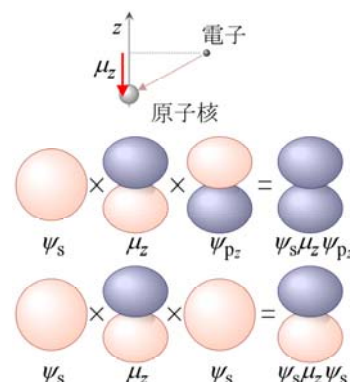
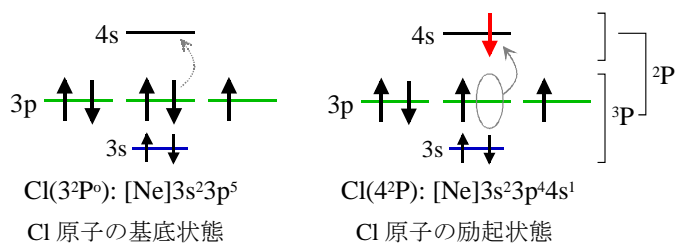


図 5.4 Δl 選択則

* $\Delta l = \pm 1$ なので $\Delta L = 0$ は起こり得ないと思うかもしれないが、このような遷移は珍しくない。2つ以上の不対電子を持つ電子状態は、この講義では取り扱わなかったが、例えば Cl 原子の 4^2P [$3s^2 3p^4 4s$] $\leftrightarrow 3^2P^o$ [$3s^2 3p^5$] 遷移 (強く観測される許容遷移である) では 3p の電子が 4s に遷移する ($\Delta l = -1$) が、原子全体の合成軌道角運動量は、変化しない ($\Delta L = 0$; 上の状態も下の状態も P 状態で $L = 1$)。



問題 5.1

- a) Na-D 線遷移の励起状態のスペクトル項は？
- b) 水素原子の基底状態のスペクトル項,
- c) 水素原子の n (主量子数) = $2 \leftarrow 1$ 遷移 (Lyman- α 遷移) の励起状態のスペクトル項を書け。

[直線分子・結合]

λ (1 電子軌道角運動量の分子軸への射影)
 $= 0, 1, 2, \dots$ (5.8)

$\rightarrow \sigma$ 軌道, π 軌道, δ 軌道, ...

Λ (全電子軌道角運動量の分子軸への射影)
 $= 0, 1, 2, \dots$ (5.9)

$\rightarrow \Sigma$ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

* Λ には不対電子のみ寄与

遷移選択則

$\Delta S = 0$ (5.6)

$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ (5.10)

ex.) NO の γ -system [$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$] ($\sigma^* \leftarrow \pi^*$)

不対電子 1 個 ... 二重項
 基底状態 : 不対電子 $\rightarrow 2\pi$ 軌道 ... $^2\Pi$ 状態
 励起状態 : 不対電子 $\rightarrow 6\sigma$ 軌道 ... $^2\Sigma$ 状態

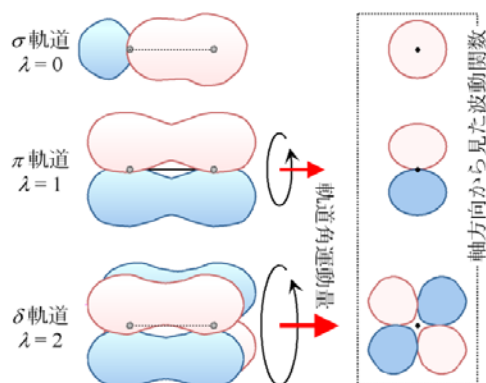


図 5.5 分子軌道の対称性
 (電子の軌道角運動量子数の分子軸への射影)

[OHP] NO の紫外 (150-230 nm) 吸収スペクトル (γ system)

NO (一酸化窒素) は紫外領域に規則的な系列の吸収スペクトルを示す。このうち、 γ system と呼ばれる遷移は、電子基底状態 $X^2\Pi$ から $A^2\Sigma^+$ 状態への遷移に帰属される。以下の出典のスペクトルには、 ~ 227 nm (励起状態の振動準位 $v' = 0$ への吸収) から ~ 152 nm ($v' = 10$ への吸収) までの吸収が見られる。
 スペクトルの出典 : Hideo Okabe, "Photochemistry of Small Molecules," Wiley-Interscience, New York, 1978. (p. 239)

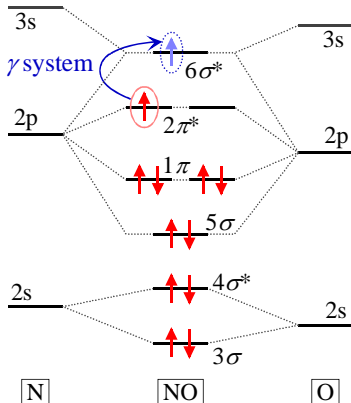


図 5.6 NO の γ system

NO の電子基底状態の電子配置は $[1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2] 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$ であり、 γ system 遷移は、主に 2π から 6σ への電子遷移と見なすことができる。(励起状態の電子配置 : $5\sigma^2 1\pi^4 6\sigma^1$) ただし 6σ 軌道は $2p\sigma$ より $3s\sigma$ の性質を強く示すため、 γ system は主量子数の変化する Rydberg (リュードベリ) 遷移であるとされる。