

## 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

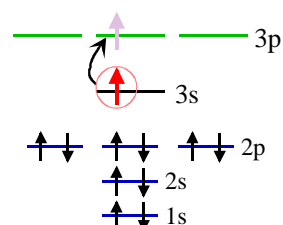
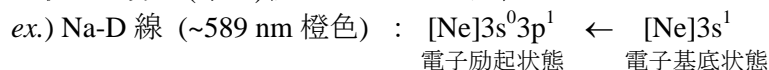


図 5.1 Na-D 線の電子遷移

### 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

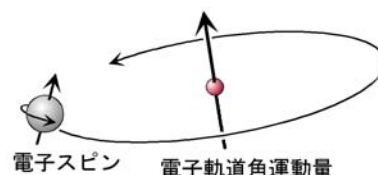


図 5.2 スピンと軌道角運動量

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 <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> O( $S_0$ , 基底状態)	NO, CH <sub>3</sub> (ラジカル)	O <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> 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

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

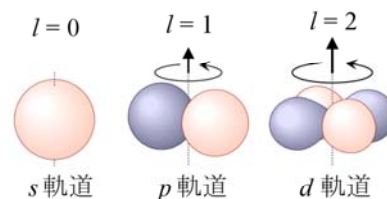


図 5.3 原子軌道

#### 問題 5.1

- Na-D 線遷移の励起状態の電子状態 (スペクトル項) は?
- 水素原子の基底状態の電子状態 (スペクトル項) は?

[直線分子・結合]

$$\lambda \text{ (1 電子軌道角運動量の分子軸への射影)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.6)$$

→  $\sigma$  軌道,  $\pi$  軌道,  $\delta$  軌道, ...

$$A \text{ (全電子軌道角運動量の分子軸への射影)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.7)$$

→  $\Sigma$  状態,  $\Pi$  状態,  $\Delta$  状態, ...

\*  $A$  には不対電子のみ寄与

ex.) NO の  $\gamma$ -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 →  $2\pi$  軌道 ...  $^2\Pi$  状態  
 励起状態 : 不対電子 →  $6\sigma$  軌道 ...  $^2\Sigma$  状態

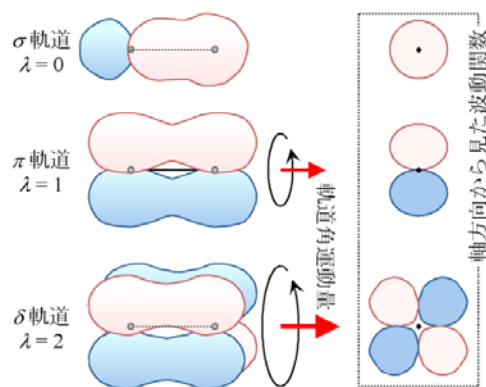
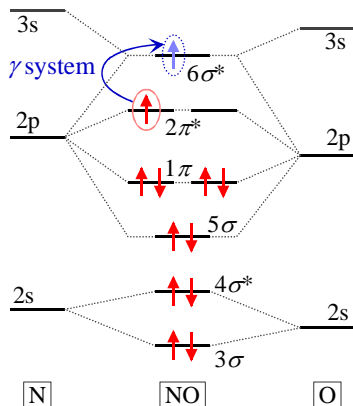


図 5.4 分子軌道の対称性  
 (電子の軌道角運動量子数の分子軸への射影)

[OHP] NO の紫外 (150–230 nm) 吸収スペクトル ( $\gamma$  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、 $\gamma$  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)



NO の  $\gamma$  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、 $\gamma$  system 遷移は、主に  $2\pi$  から  $6\sigma$  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  $6\sigma$  軌道は  $2p\sigma$  より  $3s\sigma$  の性質を強く示すため、 $\gamma$  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。