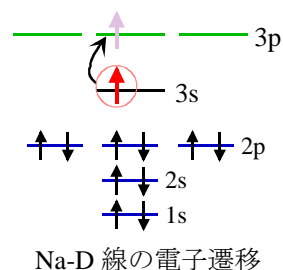
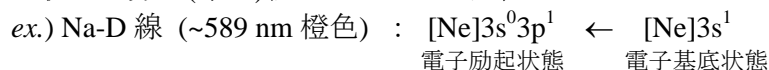


5. 電子遷移

= 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



5.1 電子スピン

= 電子の自転の角運動量

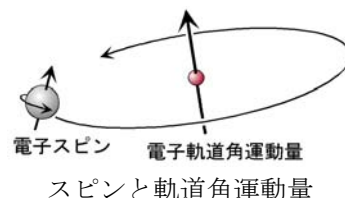
$$s \text{ (電子 1 個のスピン量子数)} = 1/2 \quad (5.1)$$

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

* 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



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	$-1/2, +1/2$	$-1, 0, +1$
$2S + 1$ 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]

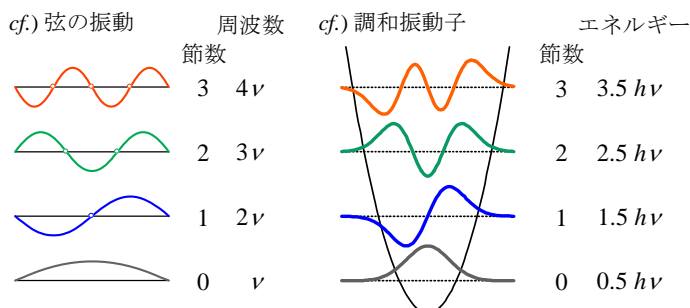
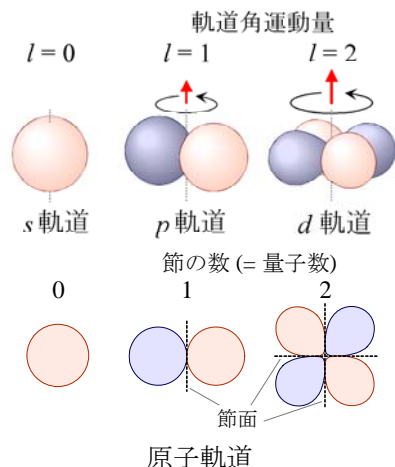
$$l \text{ (原子軌道の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

→ 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



多重度

$$g_L = 2L + 1 \quad (5.6)$$

電子状態の多重度(含むスピン)

$$g_e = (2S + 1)(2L + 1) \quad (5.7)$$

原子の電子状態 (スペクトル項)

	Na	F
電子配置	[Ne]3s ¹ 3s ↑	[He]2s ² 2p ⁵ 2p ↑↓ ↑↓ ↑
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)	² S (doublet - S) 二重項の S 状態	² P (doublet - P) 二重項の P 状態

^{2S+1}[L] ←

問題 5.1

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

[直線分子・結合]

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

→ σ 軌道, π 軌道, δ 軌道, ...

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

→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

* A には不対電子のみ寄与

多重度

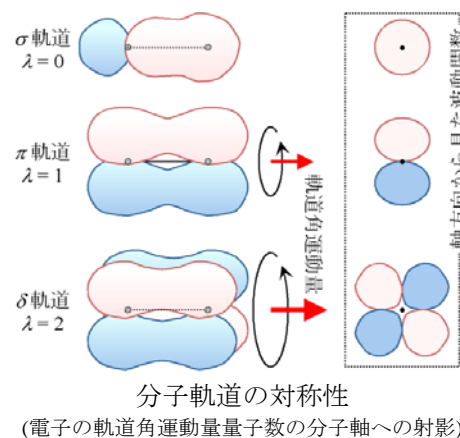
$$g_A = 2 (A > 0), 1 (A = 0) \quad (5.10)$$

ex.) NO の γ-system [A²Σ⁺ - X²Π] (σ* ← π*)

不対電子 1 個 ... 二重項

基底状態: 不対電子 → 2π 軌道 ... ²Π 状態

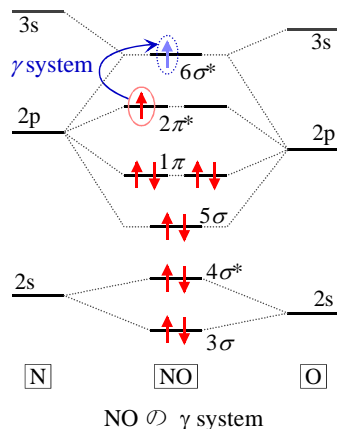
励起状態: 不対電子 → 6σ 軌道 ... ²Σ 状態



[資料] 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 X²Π から A²Σ⁺ 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 の電子基底状態の電子配置は [1σ²2σ²3σ²4σ²] 5σ²1π⁴2π¹ 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: 5σ²1π⁴6σ¹) ただし 6σ 軌道は 2pσ より 3sσ 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。