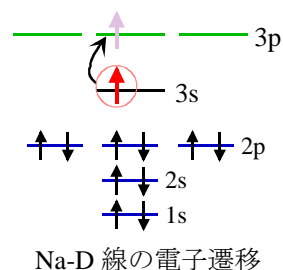
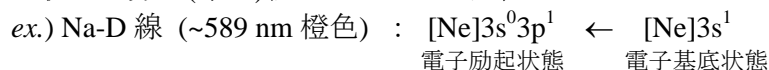


5. 電子遷移

= 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

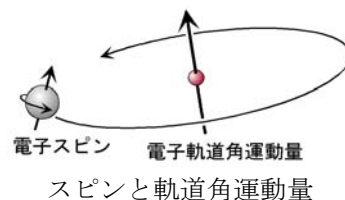
$$s \text{ (電子 1 個のスピン量子数)} = 1/2 \quad (5.1)$$

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

* 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]

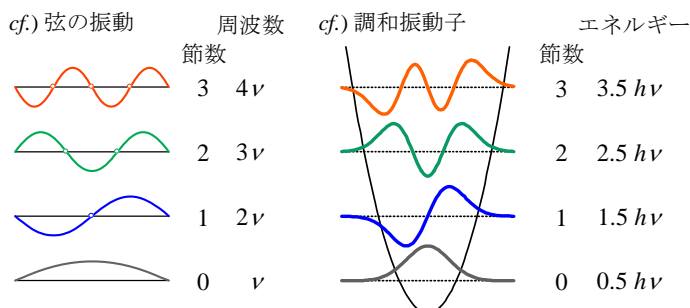
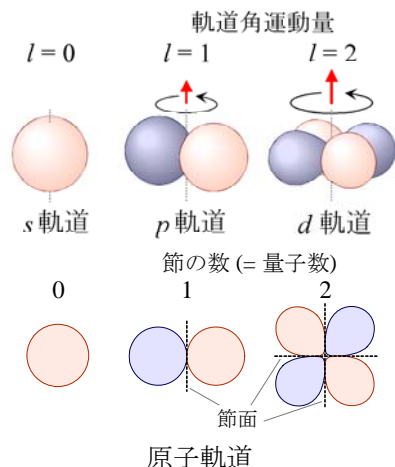
$$l \text{ (原子軌道の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

→ 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 |

$2S+1[L]$ ←

[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, ...

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

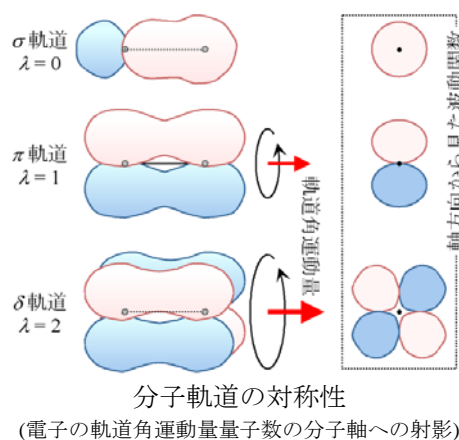
→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

* Λ には不対電子のみ寄与

多重度

$$g_\Lambda = \begin{cases} 2 & (\Lambda > 0), \\ 1 & (\Lambda = 0) \end{cases} \quad (5.10)$$

* 原子の角運動量 (2L + 1) や二次元回転 (2J + 1) と多重度が異なるのは、これが一次元の回転運動であるためである。



分子軌道の対称性 (電子の軌道角運動量量子数の分子軸への射影)

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

不対電子 1 個 ... 二重項

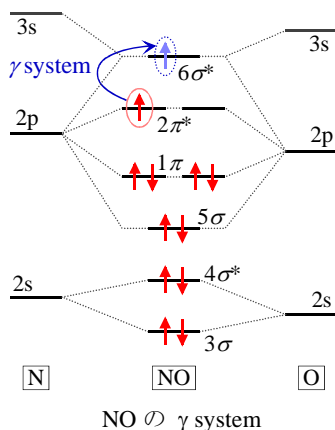
基底状態: 不対電子 → 2π 軌道 ... ²Π 状態

励起状態: 不対電子 → 6σ 軌道 ... ²Σ 状態

8.3 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)



8.4

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 (リュウドベリ) 遷移であるとされる。

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。
-

(解)

a) 電子配置は $[\text{Ne}] 3s^0 3p^1$ である。

- ・ 不対電子は1つであるから $S = 1/2$, スピン多重度 $2S + 1 = 2$ (二重項)
- ・ 不対電子は $l = 1$ の p 軌道に入っているため、 $L = 1$ 。従って 2P 項である。

[答] 2P 項

b) 基底状態の電子配置は $1s^1$ である。 $S = 1/2$, $2S + 1 = 2$ から二重項であり、電子は $l = 0$ の $1s$ 軌道にあるため、 $L = 0$ となる。従って基底状態は 2S 項である。

[答] 2S 項
