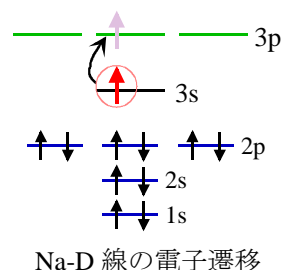
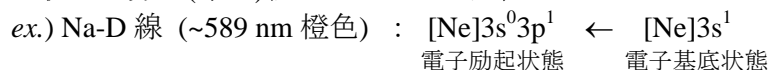


## 5. 電子遷移

= 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

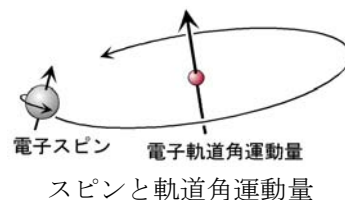
$$s \text{ (電子 1 個のスピン量子数)} = 1/2 \quad (5.1)$$

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

\*  $S$  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<br>(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> ,<br>CH <sub>2</sub> O(S <sub>0</sub> , 基底状態) | NO, CH <sub>3</sub> (ラジカル) | O <sub>2</sub> ,<br>CH <sub>2</sub> O(T <sub>1</sub> , 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]

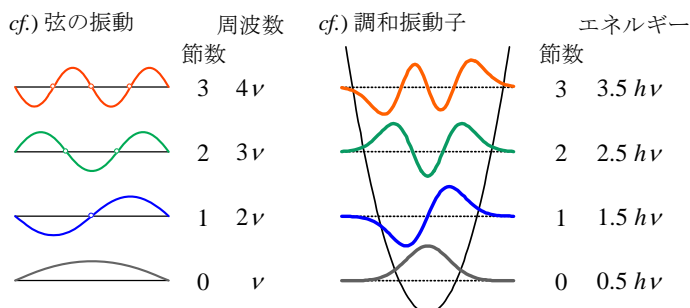
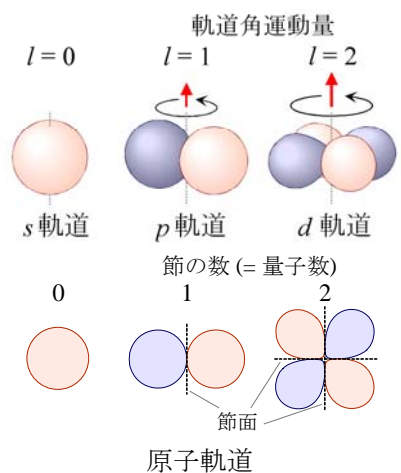
$$l \text{ (原子軌道の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

→ 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 <sup>1</sup><br>3s ↑               | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup><br>2p ↑↓ ↑↓ ↑ |
| 2S+1             | 2                                         | 2                                                 |
| L                | 0 (s 軌道に 1)                               | 1 (p 軌道に 1)                                       |
| 電子状態<br>(スペクトル項) | <sup>2</sup> S (doublet - S)<br>二重項の S 状態 | <sup>2</sup> P (doublet - P)<br>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, ...

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

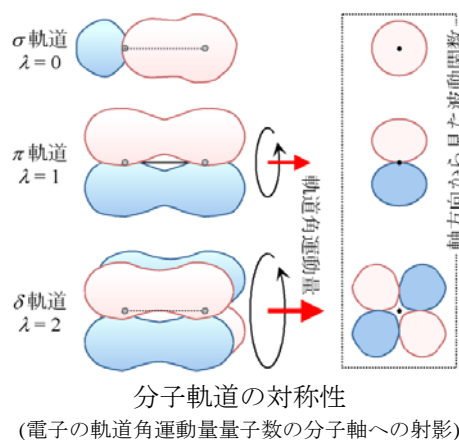
→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

\* 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。



ex.) NO の γ-system [<sup>A</sup>2Σ<sup>+</sup> - X<sup>2</sup>Π] (σ\* ← π\*)

不対電子 1 個 ... 二重項

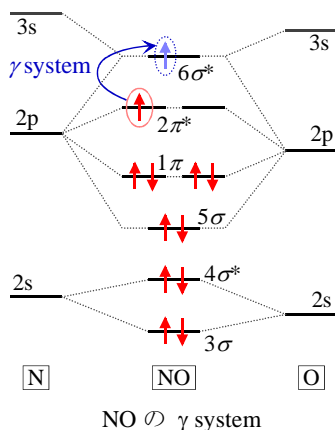
基底状態 : 不対電子 → 2π 軌道 ... <sup>2</sup>Π 状態

励起状態 : 不対電子 → 6σ 軌道 ... <sup>2</sup>Σ 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 X<sup>2</sup>Π から <sup>A</sup>2Σ<sup>+</sup> 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 [1σ<sup>2</sup>2σ<sup>2</sup>3σ<sup>2</sup>4σ<sup>2</sup>] 5σ<sup>2</sup>1π<sup>4</sup>2π<sup>1</sup> 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 : 5σ<sup>2</sup>1π<sup>4</sup>6σ<sup>1</sup>) 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。

---

**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

---