

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

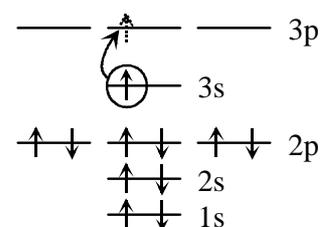
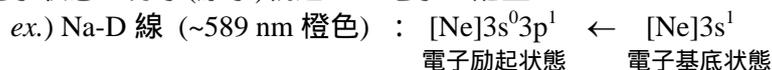


図 5.1 Na-D 線の電子遷移

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

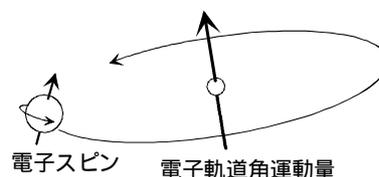


図 5.2 スピンと軌道角運動量

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, ...

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

→ S 状態, P 状態, D 状態, ...

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 ↑	$[\text{He}]2s^2 2p^5$ 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)	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

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

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

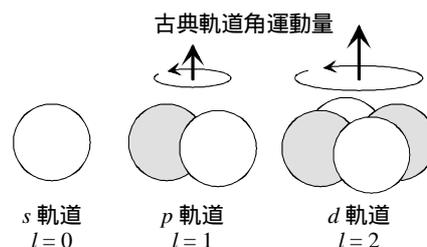


図 5.3 原子軌道

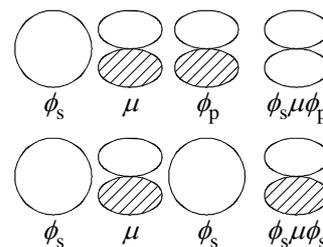


図 5.4 Δl 選択則

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，
 n (主量子数) = 2 ← 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 (分子軌道の角運動量の分子軸への射影) = 0, 1, 2, ... (5.8)

→ σ 軌道, π 軌道, δ 軌道, ...

Λ (分子全体の角運動量の分子軸への射影) = 0, 1, 2, ... (5.9)

→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

遷移選択則

$\Delta S = 0$ (5.6)

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

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

不対電子 1 個 ... 二重項

基底状態: 不対電子 → 2π 軌道 ... $^2\Pi$ 状態

励起状態: 不対電子 → 6σ 軌道 ... $^2\Sigma$ 状態

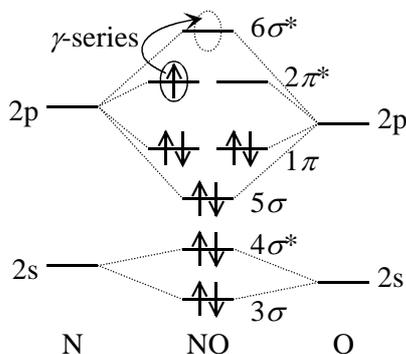


図 5.6 NO γ -series

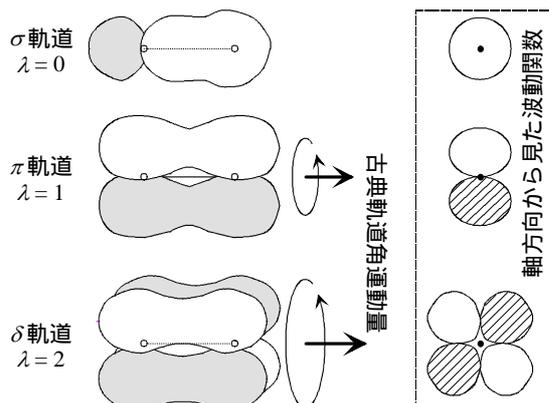


図 5.5 分子軌道

OHP - NO の電子遷移