

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

ex.) Na-D 線 (~589 nm 橙色) : [Ne]3s⁰3p¹ ← [Ne]3s¹

電子励起狀態
電子基底狀態

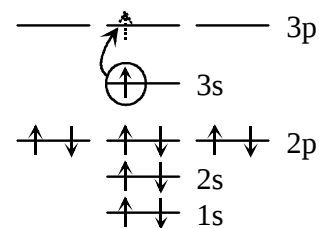


図 5.1 Na-D 線の電子遷移

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

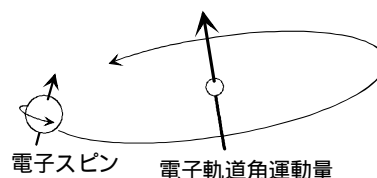
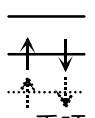
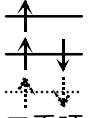
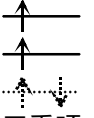
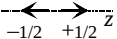


図 5.2 スピンと軌道角運動量

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		
$2S + 1$ スピン多重度	1	2	3
例	He, H_2 , CH_4 , $CH_2O(S_0, \text{基底状態})$	NO, CH_3 (ラジカル)	O_2 , $CH_2O(T_1, \text{励起状態})$

→ 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 狀態, P 狀態, D 狀態, ...

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 $\uparrow$	$[\text{He}]2s^2 2p^5$ 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

遷移選択則

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

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

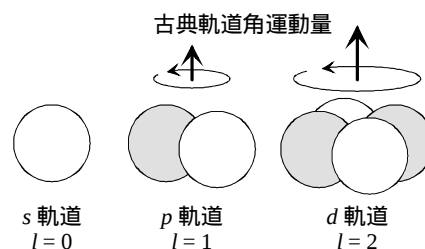


図 5.3 原子軌道

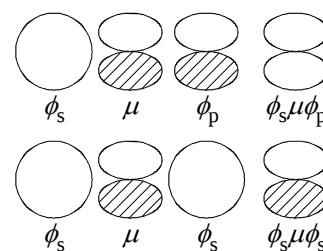


図 5.4 Δl 選択則

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) = $2 \leftarrow 1$ 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) = $0, 1, 2, \dots$ (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) = $0, 1, 2, \dots$ (5.9)→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

遷移選択則

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

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

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

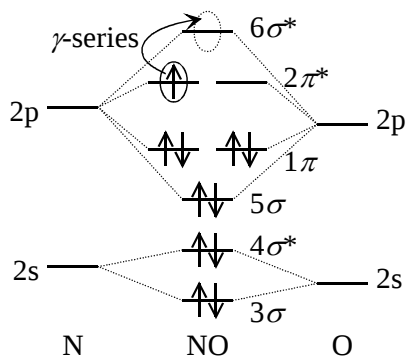
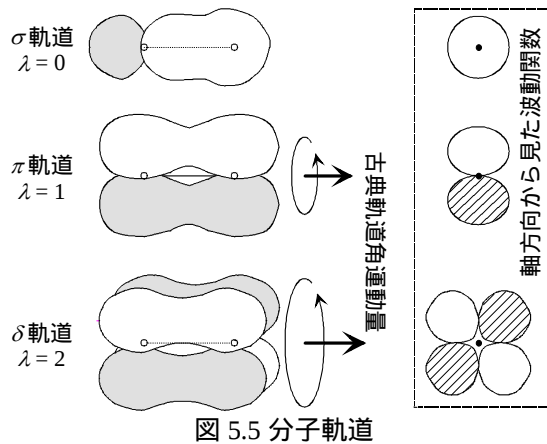
基底状態：不対電子 → 2π 軌道 ... $^2\Pi$ 状態励起状態：不対電子 → 6σ 軌道 ... $^2\Sigma$ 状態図 5.6 NO γ -series

図 5.5 分子軌道

OHP - NO の電子遷移