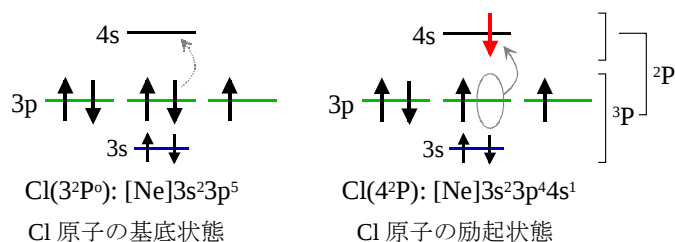


* $\Delta l = \pm 1$ なので $\Delta L = 0$ は起こり得ないと思うかもしれないが、このような遷移は珍しくない。2つ以上の不対電子を持つ電子状態は、この講義では取り扱わなかったが、例えばCl原子の 4^2P [$3s^2 3p^4 4s$] $\leftrightarrow 3^2P^o$ [$3s^2 3p^5$] 遷移 (強く観測される許容遷移である) では3pの電子が4sに遷移する ($\Delta l = -1$) が、原子全体の合成軌道角運動量は、変化しない ($\Delta L = 0$; 上の状態も下の状態もP状態で $L = 1$)。



問題 5.1

- Na-D 線遷移の励起状態のスペクトル項は？
- 水素原子の基底状態のスペクトル項,
- 水素原子の 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]

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

$\rightarrow \sigma$ 軌道, π 軌道, δ 軌道, ...

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

$\rightarrow \Sigma$ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...

* Λ には不対電子のみ寄与

遷移選択則

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

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

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

不対電子 1 個 ... 二重項

基底状態 : 不対電子 $\rightarrow 2\pi$ 軌道 ... $^2\Pi$ 状態

励起状態 : 不対電子 $\rightarrow 6\sigma$ 軌道 ... $^2\Sigma$ 状態

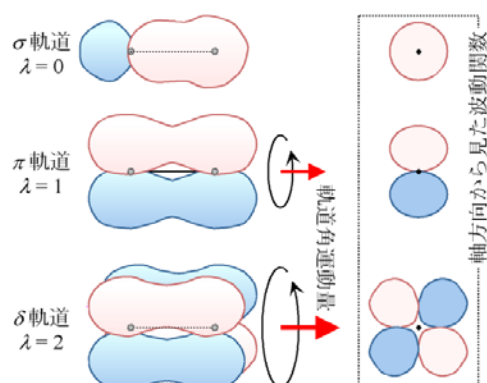


図 5.5 分子軌道の対称性
(電子の軌道角運動量量子数の分子軸への射影)

[OHP] 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 $X^2\Pi$ から $A^2\Sigma^+$ 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)

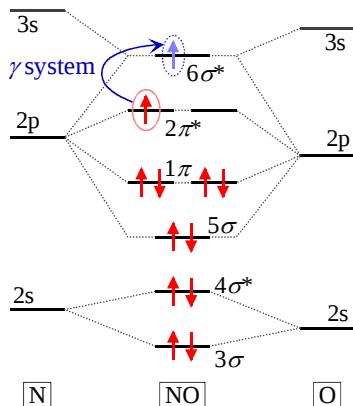


図 5.6 NO の γ system

NO の電子基底状態の電子配置は $[1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2] 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$ 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 : $5\sigma^2 1\pi^4 6\sigma^1$) ただし 6σ 軌道は $2p\sigma$ より $3s\sigma$ 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。