

## 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

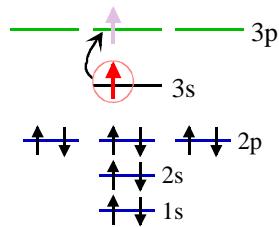
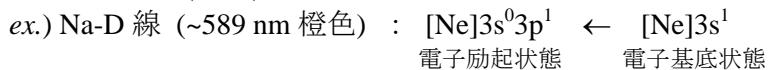


図 5.1 Na-D 線の電子遷移

### 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

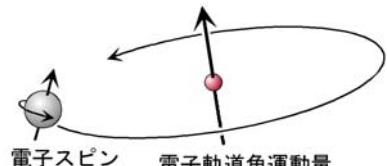


図 5.2 スピンと軌道角運動量

表 5.1 スpin多重度

	一重項	二重項	三重項
不対電子数	0	1	2
$S$ スpin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pin多重度	1	2	3
例	He, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , 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> , 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

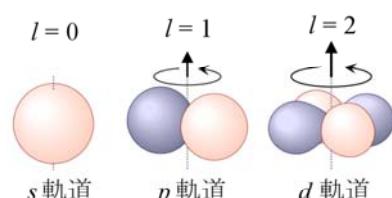


図 5.3 原子軌道

ex.) 表 5.2 原子の電子状態 (スペクトル項)

	Na	F
電子配置	$[\text{Ne}]3s^1$ $3s \uparrow$	$[\text{He}]2s^22p^5$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
$2S + 1$	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

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

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

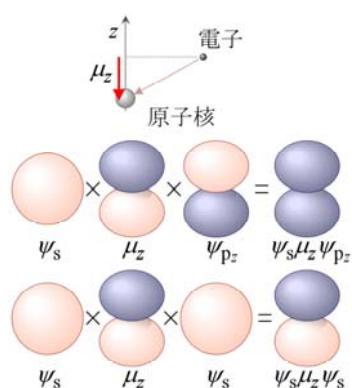
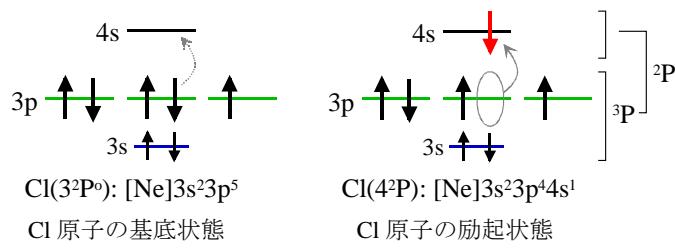


図 5.4  $\Delta l$  選択則

\*  $\Delta l = \pm 1$  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 $4^2P$  [ $[3s^23p^4]4s \leftrightarrow 3^2P^0 [3s^23p^5]$ ] 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

- 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,
- c) 水素原子の  $n$  (主量子数) = 2  $\leftarrow$  1 遷移 (Lyman- $\alpha$  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,  $\pi$  軌道,  $\delta$  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,  $\Pi$  状態,  $\Delta$  状態, ...

\*  $\Lambda$  には不対電子のみ寄与

### 遷移選択則

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

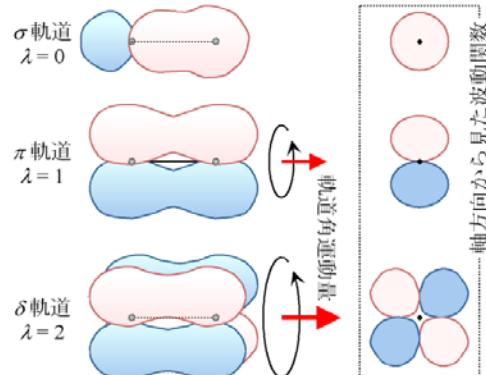
$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (5.10)$$

ex.) NO の  $\gamma$ -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



### [OHP] NO の紫外 (150–230 nm) 吸収スペクトル ( $\gamma$ 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、 $\gamma$  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 ' $= 0$ ' への吸収) から ~152 nm (' $= 10$ ' 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)

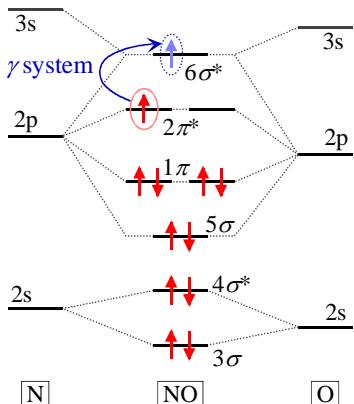


図 5.6 NO の  $\gamma$  system

NO の電子基底状態の電子配置は  $[1\sigma^22\sigma^23\sigma^24\sigma^2]5\sigma^21\pi^42\pi^1$  であり、 $\gamma$  system 遷移は、主に  $2\pi$  から  $6\sigma$  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 :  $5\sigma^21\pi^46\sigma^1$ ）ただし  $6\sigma$  軌道は  $2p\sigma$  より  $3s\sigma$  の性質を強く示すため、 $\gamma$  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。