

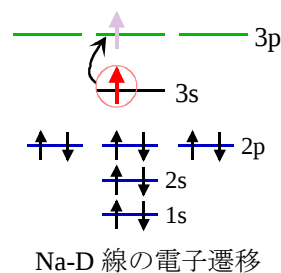
5. 電子遷移

= 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

電子励起状態
電子基底状態



5.1 電子スピン

= 電子の自転の角運動量

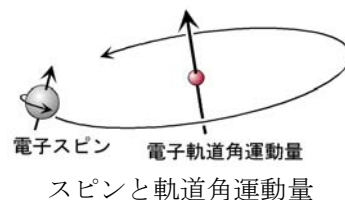
$$s \text{ (電子 1 個のスピン量子数)} = 1/2 \quad (5.1)$$

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

* 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 (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 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]

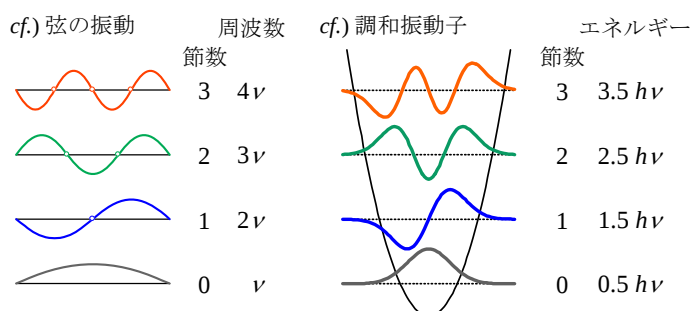
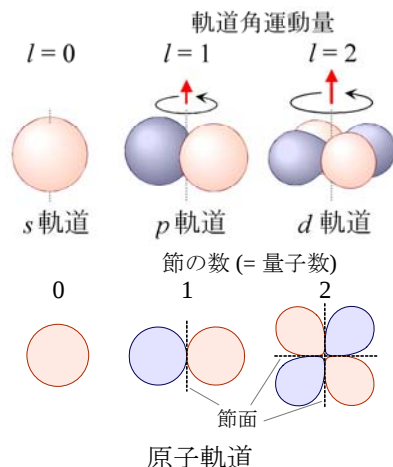
$$l \text{ (原子軌道の角運動量量子数)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

→ 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, ...

* 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 ¹ 3s $\uparrow$	[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)	² S (doublet - S) 二重項の S 状態	² P (doublet - P) 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, ...

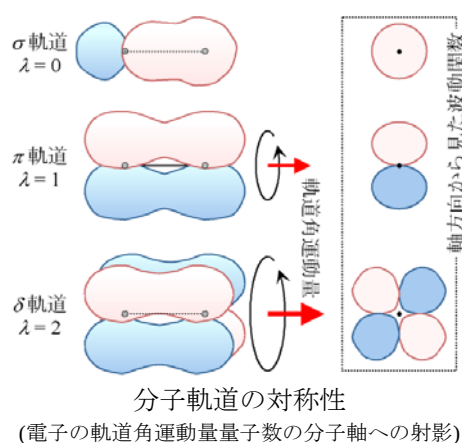
$$\Lambda \text{ (全電子軌道角運動量の分子軸への射影)} = 0, 1, 2, \dots \quad (5.9)$$

→ Σ 状態, Π 状態, Δ 状態, ...* Λ には不対電子のみ寄与

多重度

$$g_\Lambda = 2 (\Lambda > 0), \\ 1 (\Lambda = 0) \quad (5.10)$$

* 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。

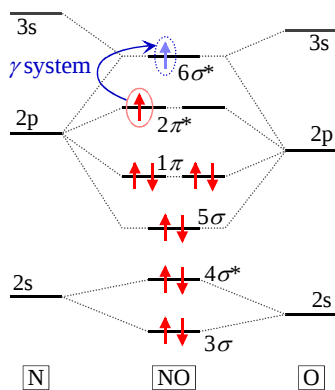
ex.) NO の γ -system [$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$] ($\sigma^* \leftarrow \pi^*$)

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 $X^2\Pi$ 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)



8.4

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 軌道に入っているので, $L = 1$ 。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 $1s$ 軌道にあるので, $L = 0$ となる。従って基底状態は 2S 項である。

[答] 2S 項
