

ツイート光化学まとめ (171 - 188) : 項記号

九州大学大学院 理学研究院 化学部門 分光分析化学研究室

宮田潔志

分光分析化学研究室@九州大学のツイッターアカウント (@SpecChem_Kyushu) で連載?している在宅学習応援企画「#ツイート光化学」のまとめです。

171.

項記号/スペクトル項は、ネットに公開されている問題をちょっと探ただけでも頻繁に出題されてます。

院試を受験生する方々は、これを機にこの手の問題が来た時に「よし、ボーナス問題!」と思えるくらい、しっかり腑に落としておきましょう!

The image shows two columns of text. The left column contains five multiple-choice questions (a-e) about spectral terms for Li⁺ ions, Li atoms, and He atoms. The right column contains two questions (問C and 問B) with their solutions. Question C asks for the quantum numbers of the ground state of a sodium atom, and the solution provides the values for principal quantum number (A), spin quantum number (I), and total angular momentum quantum number (J). Question B asks for the ground state term symbol of a free ion of cobalt, and the solution is given as 4F_{7/2}.

172.

そもそも項記号(スペクトル項)を学ぶ意義とは何でしょうか。正直、研究の現場で使う機会は多くないかもしれせん。

しかし、化学は「世の中は原子からできている」ということを起点に据えた学問です。項記号は、原子の電子状態を隈なく整理するのに便利。これに尽きます。

◆ 項記号 (スペクトル項) を学ぶ意味は?

世の中の物質は原子からできている (化学の立場)

→まずは原子の電子状態をちゃんと知る必要がある

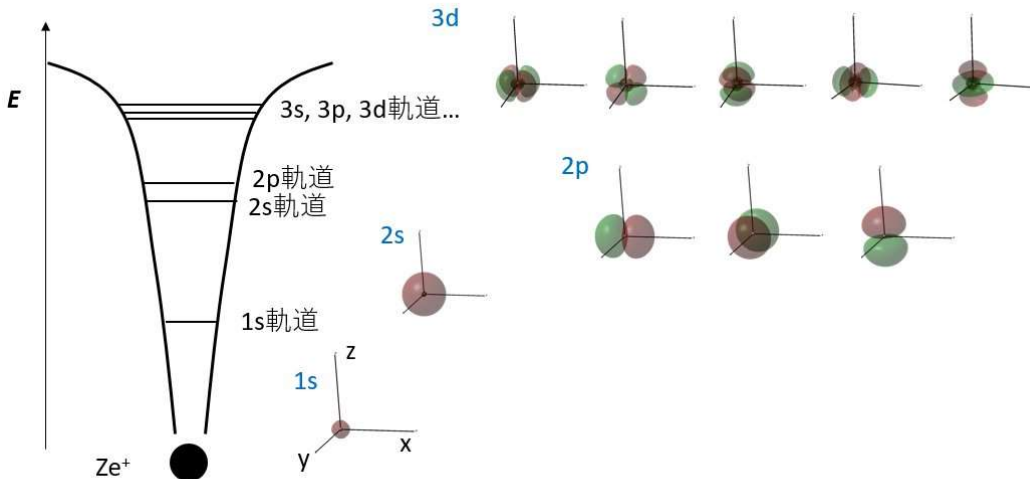
→項記号は、多電子原子の取りえる電子状態を効率よく書き出すのに便利

*スペクトル項、項記号という呼び名は原子の電子状態を発光スペクトルから調べてきたという歴史的な経緯に由来

173.

原子の電子状態の考え方をおさらいしましょう。

原子は球対称ですから、原子核が作るポテンシャルも球対称。それを元にシュレディンガー方程式を解いてやって固有状態を求めると、いわゆる $1s, 2s, 2p, 3s \dots$ といった多様な空間分布をもつ軌道が固有関数として出てくるのです。

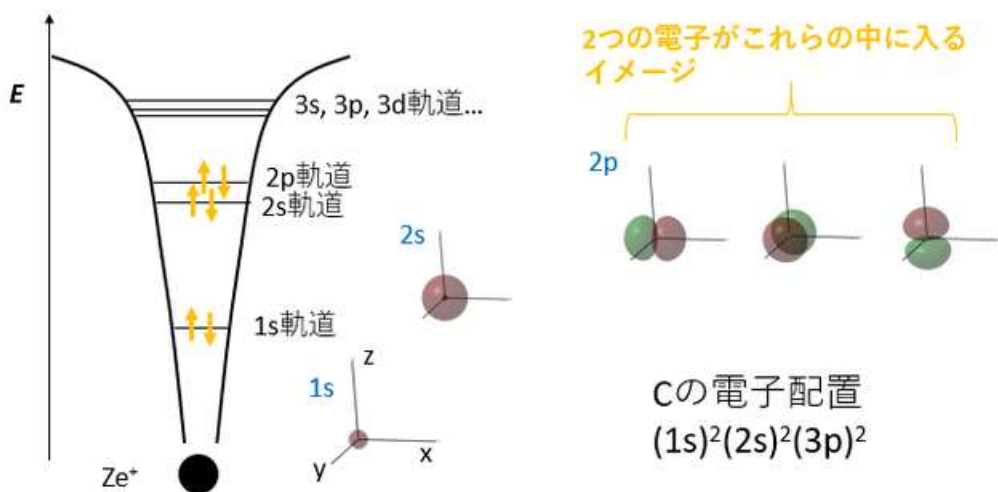


174.

原子は種類によって持っている電子数が異なります。

例えば炭素は原子は 6 個の電子を持っています。基本的にはパウリの排他原理を満たしながらエネルギーが低い順に電子を埋めていきます。

$1s, 2s$ は迷わずにすみますが、 $2p$ 軌道は埋め方が何通りかありそうです。



175.

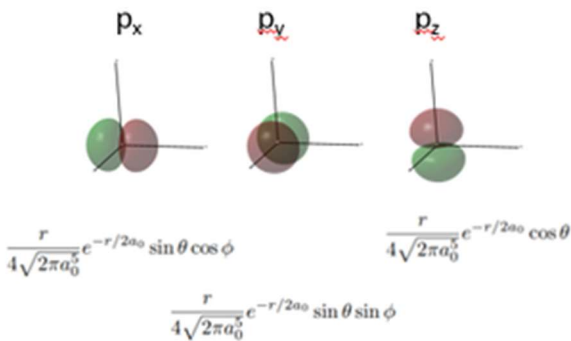
ここで一つ、混乱を防ぐためのちょっと脱線です。

p 軌道は三種類ありますが、関数セットの選び方は一意ではありません。普段我々がよく化学で使うのは p_x, p_y, p_z ですが、これは実は角運動量が決まらない選び方になっています。

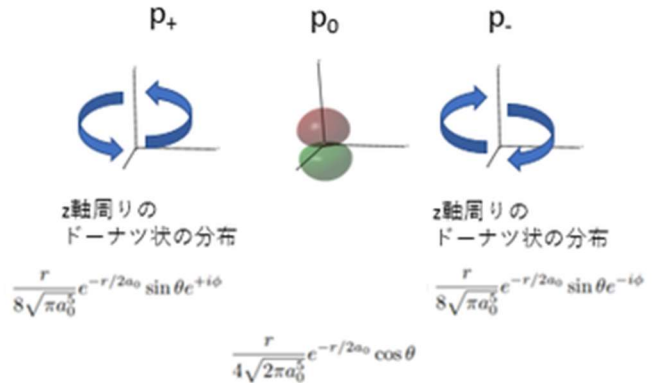
ここでは、右図の p_+, p_0, p_- をイメージしましょう。

◆ 2p軌道の選び方

実空間でイメージしやすいけど
角運動量が決まらない選び方

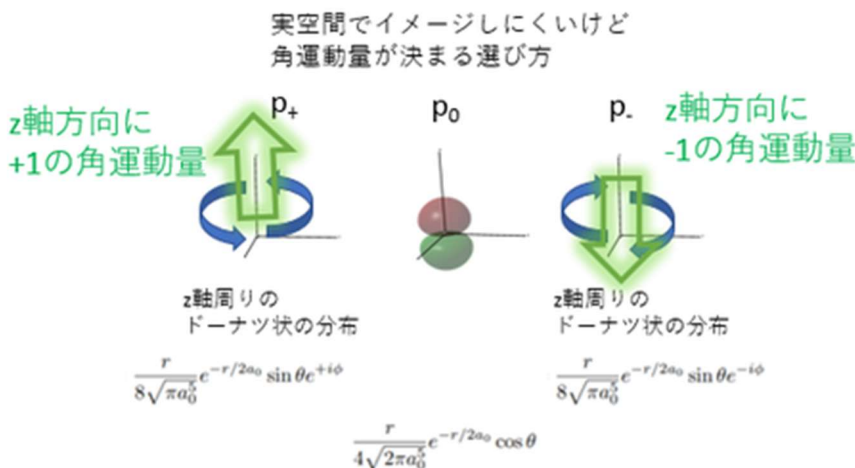


実空間でイメージしにくいけど
角運動量が決まる選び方



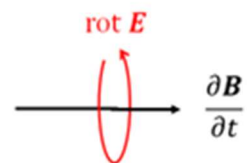
176.

p_+, p_- は、言うなれば z 軸周りを電子がぐるぐる回るようなイメージの波動関数です。回る向きが違います。ついでにファラデーの電磁誘導の式を思い出しておくと、角運動量の正負と、角運動量というたとえたらと磁気の話が出てくるのも納得できてくるのではないのでしょうか。



cf.
ファラデーの電磁誘導

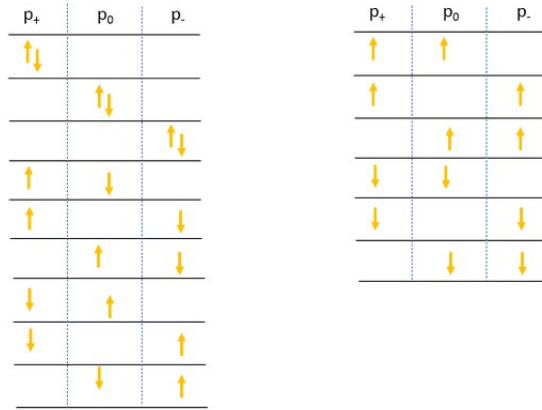
$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$



177.

脱線が過ぎました。この p_+, p_0, p_- の中に2つの電子を配るのでした。パウリの排他原理に気をつけながら、電子の内部スピンの自由度(上向き or 下向き)を考えると配置のさせ方はこちらの 15 通りということになります。

これを上手く整理したいというのが、目下の課題です。



178.

この 15 通りの電子配置は、結局のところ何種類のエネルギー準位を作のでしょうか。一般的に、「エネルギー準位は全軌道角運動量 L と全スピン角運動量 S の関係で決定される」という考え方が使われます。これに則った項記号は、正確にはラッセル-サンダース項記号と呼ばれます。

179.

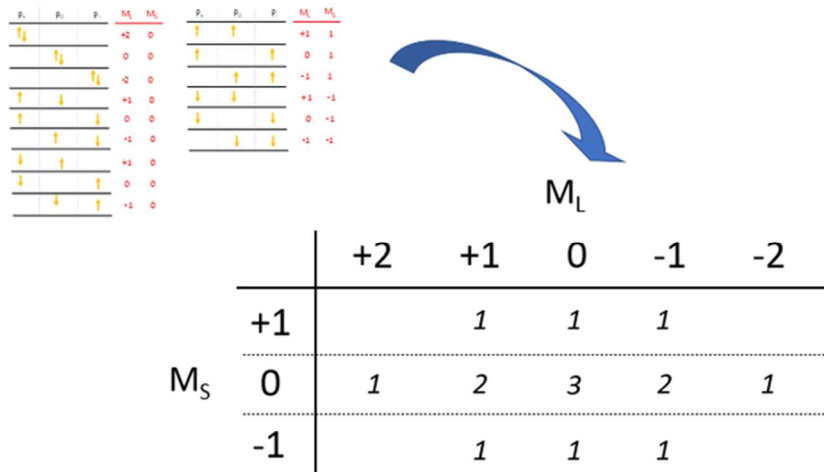
LS 結合の枠組みで上手く整理するカギは、全“軌道”角運動量、全“スピン”角運動量、そしてこれらから決まる“全”角運動量です。上記の電子配置にそれぞれとりあえず軌道角運動量 M_L と、スピン角運動量 M_S を横に表記しました。単純にそれぞれの電子の軌道やスピンを足しただけです。

p_+	p_0	p_-	M_L	M_S	p_+	p_0	p_-	M_L	M_S
↑↓			+2	0	↑	↑		+1	1
	↑↓		0	0	↑		↑	0	1
		↑↓	-2	0		↑	↑	-1	1
↑	↓		+1	0	↓	↓		+1	-1
↑		↓	0	0	↓		↓	0	-1
	↑	↓	-1	0		↓	↓	-1	-1
↓	↑		+1	0					
↓		↑	0	0					
	↓	↑	-1	0					

180.

MS, ML の値で表の形で整理しました。表中の数が、その ML, MS をもつ電子配置の数となります。もちろん全部足すとちゃんと 15 になります。

原子の電子状態のエネルギーは全軌道角運動量(量子数 L),全スピン角運動量(量子数 S)で決まるため、この 15 種類を上手く L,S で分類します。



181.

実際の波動関数の形はこれら 15 種の中からしかるべく選ばれた線形結合で表されますが、具体的な定式を求めるのはこの主題ではないのでまたの機会に。

ここでは、この表からどのような項記号が存在し得るか引き出すテクニックの紹介に注力します。

182.

なんとなく眺めていると、この赤、緑、青の枠を足してやるとこの数字が説明できるように見えてきませんか。

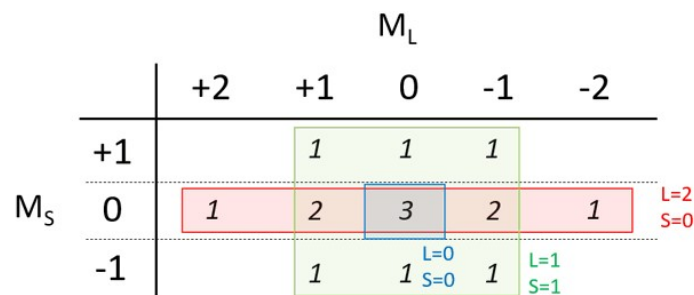
量子数が L,S の時に M_L, M_S にはそれぞれ $2L+1, 2S+1$ の自由度があるため、これは実は

赤: $L=2, S=0$

緑: $L=1, S=1$

青: $L=0, S=0$

に対応します。まるでパズル。



183.

LとSが決まれば、取りえるJの値も決まります。S≠0の時は、スピン角運動量が2S-1通りの値を取りえるため、複数のJが考えられます。

このように、トータルでは1+3+1=5で5種類の項記号が拾い出せることになりそうです。

$$L=2, S=0 \rightarrow J=2$$

$$L=1, S=1 \rightarrow J=2, 1, 0$$

スピン角運動量が+1, 0, -1となり得るため

$$L=0, S=0 \rightarrow J=0$$

184.

L,S,Jの組が決まれば分類できるのでもう目的は果たせているのですが、これを慣習に則って項記号として書き直しましょう。

例えば、(L,S,J)=(2,0,2)であれば、1D2となります。

ですので、炭素の例では1D2,3P0,3P1,3P2,1S0の5つの項記号が取り出せるということになります。

◆ 項記号 (スペクトル項) のルール

ここを見れば "S" がわかる

ここを見れば "L" がわかる

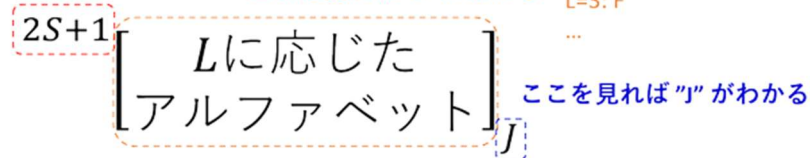
L=0: S

L=1: P

L=2: D

L=3: F

...



例)	(L,S,J) = (2,0,2) → ¹ D ₂	(L,S,J) = (1,1,0) → ³ P ₀
	(L,S,J) = (0,0,0) → ¹ S ₀	(L,S,J) = (1,1,1) → ³ P ₁
		(L,S,J) = (1,1,2) → ³ P ₂

185.

さて、無事に項記号がわかったわけですが、最後にどの電子状態が最もエネルギーが低くなるか判断します。

図のほうに記した、“フントの規則”という経験則を元に決められることが多いです。あくまで経験則ではあるのですが、ひとまず押さえておきましょう。

問) 炭素原子の項記号の

¹D₂, ³P₀, ³P₁, ³P₂, ¹S₀のうちどれが最低エネルギー?

フントの規則:

- 1) Sが一番大きい状態が最安定
- 2) Sが同じ状態が複数ある場合はLが一番大きい状態が最安定
- 3) SもLも同じ場合、
 亜殻の電子充填が半分以下のときはJが一番小さい状態が安定
 亜殻の電子充填が半分以上のときはJが一番大きい状態が安定

186.

“フントの規則”に従えば、S が最大で、亜殻(今回の場合は 3 つの 2p 軌道)の電子充填率が半分以下なので J が最小の $3P_0$ が最低エネルギーの電子状態を表す項記号となります。

問) 炭素原子の項記号の

$^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1S_0$ のうちどれが最低エネルギー？

フントの規則：

- 1) S が一番大きい状態が最安定
- 2) S が同じ状態が複数ある場合は L が一番大きい状態が最安定
- 3) S も L も同じ場合、
 亜殻の電子充填が半分以下のときは J が一番小さい状態が安定
 亜殻の電子充填が半分以上のときは J が一番大きい状態が安定

➡ 3P_0 が基底状態 (最安定状態)

187.

あとは、電子の詰まり方さえ分かるようにしておけば、取りえる項記号や基底状態を探すタイプの問題は大丈夫になります。

電子の詰まり方は所謂マーデルング則を頭に入れておくと良いです。例外もちよくちよくありますが…(例えば原子番号 32 まででは Cr と Cu)。

電子の詰まり方の経験則：
マーデルング則

(例外も 20 件ほどある)

1s			
2s	2p		
3s	3p	3d	
4s	4p	4d	4f
5s	5p	5d	5f
6s	6p	6d	
7s	7p		

元素	K			L			M			N				
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f				
H	1													
He	2													
Li	2	1												
Be	2	2												
B	2	2	1											
C	2	2	2											
N	2	2	3											
O	2	2	4											
F	2	2	5											
Ne	2	2	6											
Na	2	2	6	1										
Mg	2	2	6	2										
Al	2	2	6	2	1									
Si	2	2	6	2	2									
P	2	2	6	2	3									
S	2	2	6	2	4									
Cl	2	2	6	2	5									
Ar	2	2	6	2	6									
K	2	2	6	2	6						1			
Ca	2	2	6	2	6						2			
Sc	2	2	6	2	6	1					2			
Ti	2	2	6	2	6	2					2			
V	2	2	6	2	6	3					2			
Cr	2	2	6	2	6	5	1							← !?
Mn	2	2	6	2	6	5	2							
Fe	2	2	6	2	6	6	2							
Co	2	2	6	2	6	7	2							
Ni	2	2	6	2	6	8	2							
Cu	2	2	6	2	6	10	1							← !?
Zn	2	2	6	2	6	10	2							

⋮

188.

励起状態に関しても、同様のスキームで整理することもできます。例として、He の基底状態、励起状態について項記号を求めた例をちょっと示しておきます。

あえて忠実に先の例と同じやり方でやってみています。

◆ Heの基底状態

(1s)²

1s		M _L
L=0		0
m _L =0		1

M_S 0

L=0
S=0

↑↓ → **1S₀**

◆ Heの第一励起状態

(1s)¹(2s)¹

1s	2s			M _L
L=0	L=0			0
m _L =0	m _L =0			+1
		M _L	M _S	0
		0	0	2
		0	-1	1
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0
		-1	0	0
		-1	-1	0
		-1	0	0
		-1	1	0