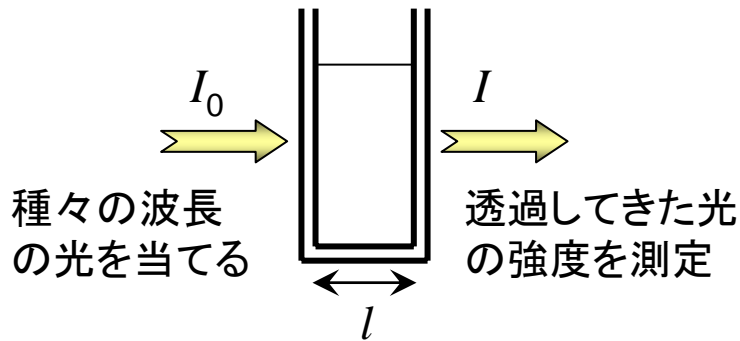


電子吸収スペクトル

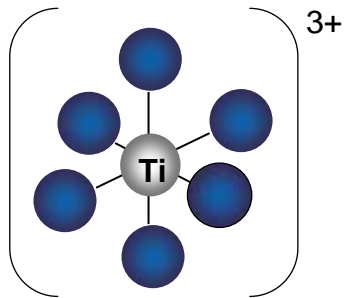


Lambert-Beerの法則

$$I = I_0 \exp(-\epsilon cl)$$

ϵ : モル吸光係数

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: d^1 イオン、八面体錯体

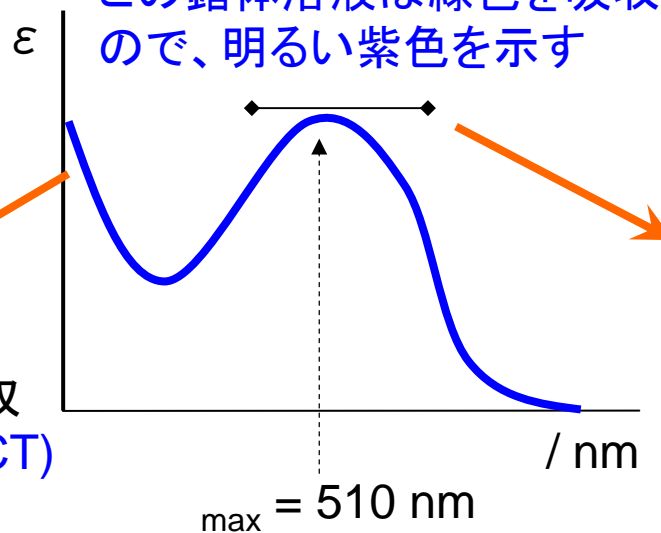


光の波長

可視光:	400-800nm
青色:	400-490 nm
黄色-緑:	490-580 nm
赤色:	580-700 nm

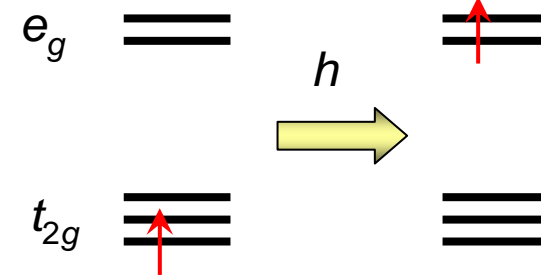
この錯体溶液は緑色を吸収するので、明るい紫色を示す

$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$
この反応による吸収
-電荷移動遷移 (CT)



基底状態 (ground state)

励起状態 (excited state)



$d-d$ 遷移

補色

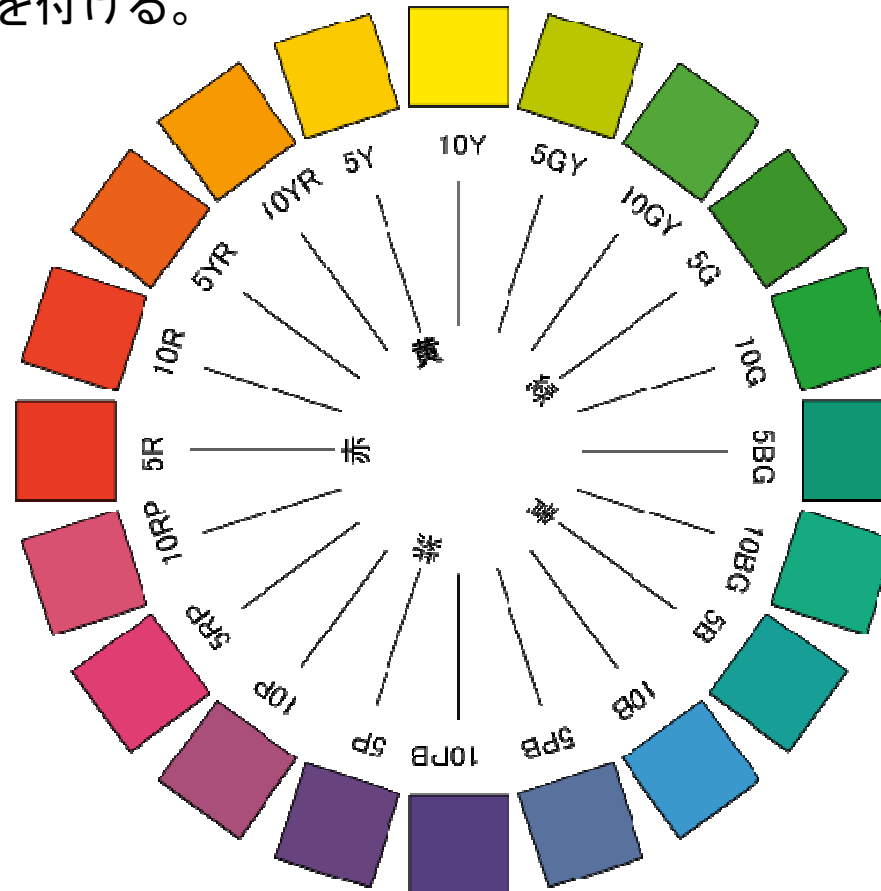
色相環:

基本色 — 赤 (R)、黄 (Y)、緑 (G)、青 (B)、紫 (P)

中間色 — 黄赤 (YR)、黄緑 (GY)、青緑 (BG)、青紫 (PB)、赤紫 (RP)

の合計10色に分割した。さらにそれらの色相を10で分割した計100色相で表現した。これを順番に円形に並べたものを色相環という。

色相環では各色の基本5色を5で、10分割した色を10として色名の頭文字に付加して表現する。黄色であれば5Y、青緑であれば10BGとなる。100分割した色の場合、それぞれ1~4、6~9を付ける。



電子配置と電子状態

電子配置(Electron Configuration)

電子が軌道のどこに配置されているかを示す

例、F - $1s^2 2s^2 2p^5$ 、高スピン八面体型 Mn^{2+} - $t_{2g}^3 e_g^2$

電子状態(Electronic State)

電子が複数集まった状態のエネルギー準位に適用されるもの
一般に1つの電子配置からは複数の電子状態が生じる

電子配置と電子状態を表す記号 (完全な定義はMullikenの記号)

一重縮退	軌道	a 或は b
	状態	A 或は B
二重縮退	軌道	e
	状態	E
三重縮退	軌道	t
	状態	T

スピン多重度(縮重度)と軌道縮重度

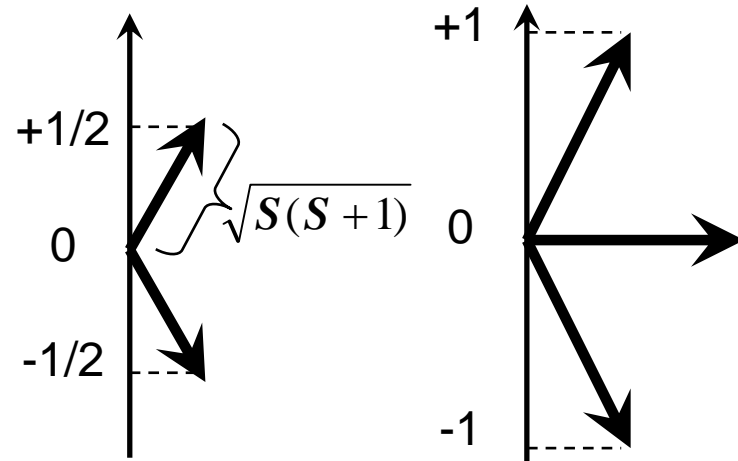
スピン多重度、 $2S+1$

S : 全スピン量子数、 $S = \sum m_{si}$

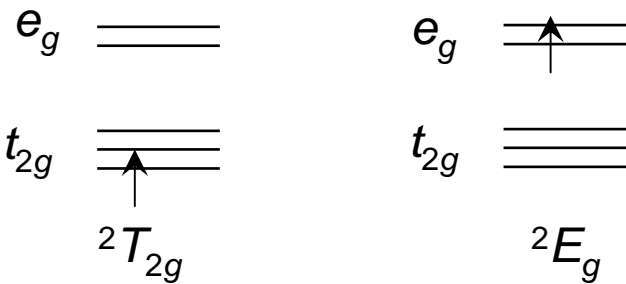
磁場中に置かれた S ベクトルの分裂

電子状態の記号

$^{2S+1}X_Y$ ($X=A, B, E, T, Y=g, 1g, 2g$)



八面体 d^1 の可能な電子状態



全スピン量子数	$S=1/2$	$S=1$
状態の数	$2S+1=2$	$2S+1=3$
(状態の数は、 $-S \sim +S$ までの $2S+1$ 個)		

状態	スピン縮重度 $2S+1$	軌道縮重度 $A, B=1, E=2, T=3$	全縮重度
2E_g	2	2	$2 \times 2 = 4$
$^2T_{2g}$	2	3	$2 \times 3 = 6$
$^3T_{1g}$	3	3	$3 \times 3 = 9$

演習

問 次に電子状態の軌道縮重度、スピン縮重度および全縮重度(全角運動量縮重度)をもとめよ。

状態	スピン縮重度	軌道縮重度	全縮重度
${}^3A_{2g}$			
${}^1T_{1g}$			
1E_g			
${}^1A_{1g}$			

解

d^2 から生じる電子状態(強い配位子場)

強い場の場合: 3つの可能な電子配置 - $t_{2g}^2, t_{2g}^1e_g^1, e_g^2$

◆ e_g 軌道に2つの電子を入れる方法

e_g 軌道に1つの電子を入れる方法はスピン考慮して4通りあるので、

$${}^4C_2 = 6 \text{ 通り}$$

(4つの箱に2つ入れる
方法の数)

${}^3A_{2g}$	1E_g	${}^1A_{1g}$

状態の縮重度の和
 $= (3 \times 1) + (1 \times 2) + (1 \times 1) = 6$

$$e_g^2 \Rightarrow {}^3A_{2g}, {}^1E_g, {}^1A_{1g}$$

◆ $t_{2g}^1e_g^1$ の状態を同様にして求めると、

e_g 軌道に1つ(4通り)、 t_{2g} 軌道に1つ(6通り)あるので、 $4 \times 6 = 24$ 通り

$$t_{2g}^1e_g^1 \Rightarrow {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^1T_{1g}$$

状態の縮重度の和?

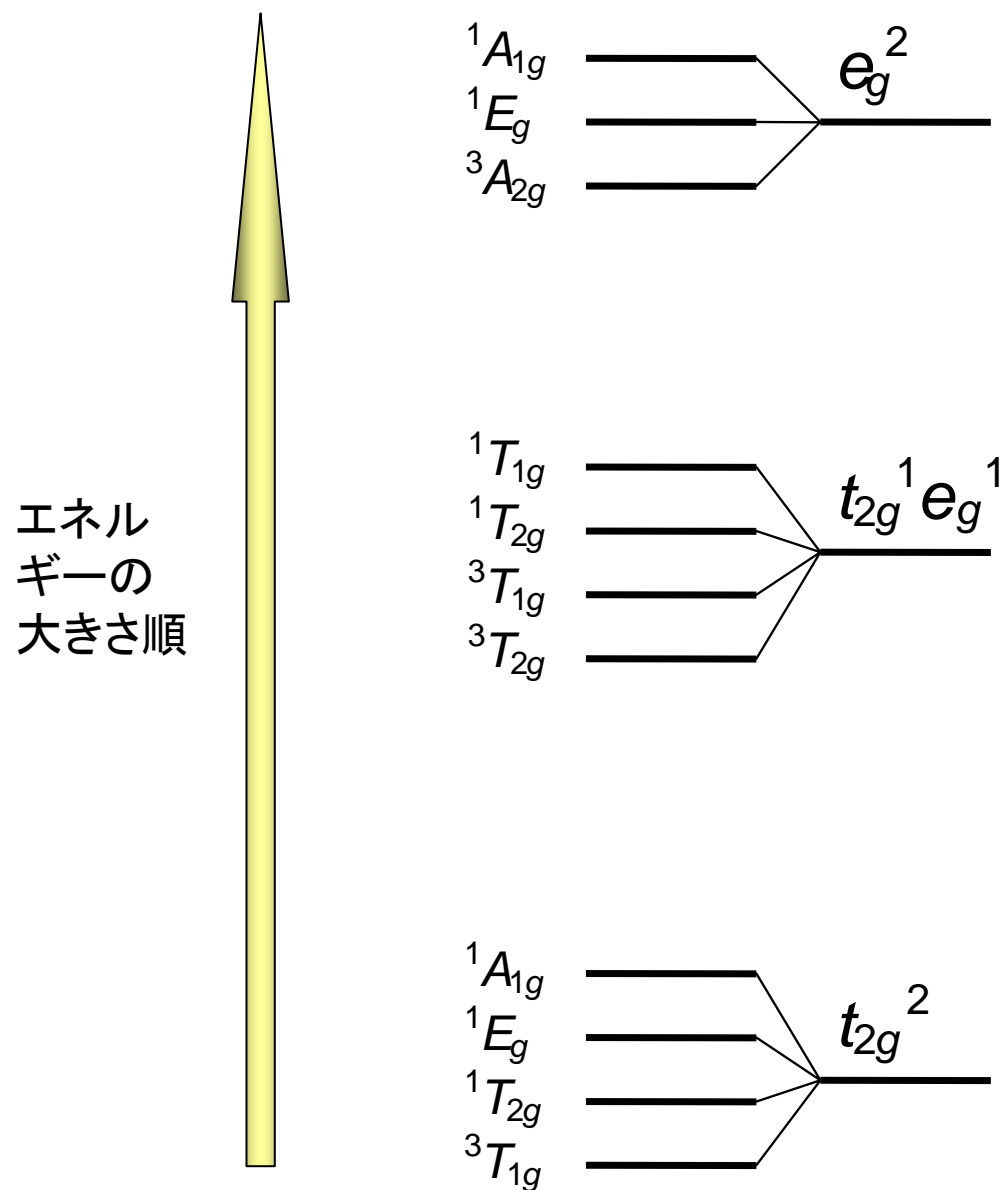
◆ t_{2g}^2 の状態を同様にして求めると、

${}^6C_2 = 15$ 通り (6つの箱に2つ入れる方法の数)

$$t_{2g}^2 \Rightarrow {}^3T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^1E_g, {}^1A_{1g}$$

状態の縮重度の和?

強い場での d^2 の電子状態



自由イオンの電子状態

弱い場の場合: 自由イオンにおける d 電子同士の相互作用が出发点
 ラッセル-サンダース(Russell-Saunders)結合の方法

d^n 電子状態: 全軌道量子数(L)と全スピン量子数(S)を用いて表現

スペクトル項 $2S+1 L_J$ ($L = \sum l_i$)

$2L+1$: 軌道多重度

$2S+1$: スピン多重度

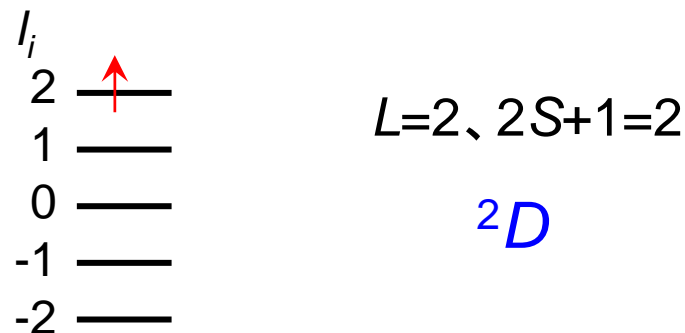
J : 全角運動量量子数

$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ 、ただし、 J は省略されることもある

項の記号	$L=$	0	1	2	3	4	5	6
		S	P	D	F	G	H	I

◆ d^1 電子状態の場合

$L = \sum l_i = 2 (i=1)$ であるので、



d^2 から生じる電子状態(弱い配位子場)

◆ d^2 電子状態の場合 (10個の箱に2つ入れる方法の数)

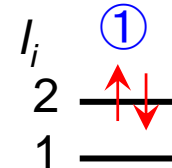
$${}_{10}C_2 = 45 \text{ 通り}$$

縮退している軌道に対してはPauliの排他律とFund規則を適用

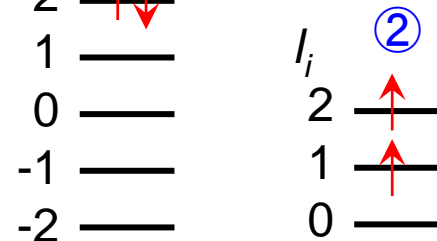
L の取り得る値: $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$ d^2 の場合、 $L=4,3,2,1,0$

S の取り得る値: $S=s_1+s_2, s_1+s_2-1, \dots, |s_1-s_2|$ d^2 の場合、 $S=1,0$

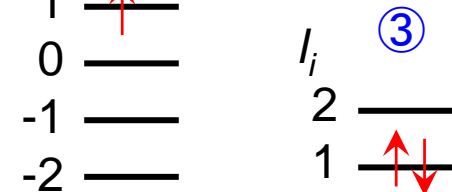
① $L=4(l_1=2$ と $l_2=2)$ では $S=0$ だけ
 $\Rightarrow {}^1G$ 全多重度 $=9 \times 1 = 9$



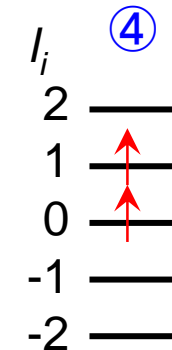
② $L=3(l_1=2$ と $l_2=1)$ では $S=1$ だけ
 $\Rightarrow {}^3F$ 全多重度 $=7 \times 3 = 21$



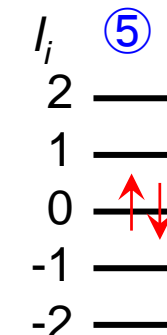
③ $L=2(l_1=1$ と $l_2=1)$ では $S=0$ だけ
 $\Rightarrow {}^1D$ 全多重度 $=5 \times 1 = 5$



④ $L=1(l_1=1$ と $l_2=0)$ では $S=1$ だけ
 $\Rightarrow {}^3P$ 全多重度 $=3 \times 3 = 9$



⑤ $L=0(l_1=0$ と $l_2=0)$ では $S=0$ だけ
 $\Rightarrow {}^1S$ 全多重度 $=1 \times 1 = 1$



d^3 から生じる電子状態

${}_{10}C_3 = 120$ 通り

L の取り得る値: $L=5,4,3,2,1$

S の取り得る値: $S=3/2, 1/2$

① $L=5(l_1=2, l_2=2, l_3=1)$ 、 $S=1/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^2H$

② $L=4(l_1=2, l_2=2, l_3=0)$ 、 $S=1/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^2G$

③ $L=3(l_1=2, l_2=1, l_3=0)$ 、 $S=3/2$
 $\Rightarrow {}^4F$

$L=3(l_1=2, l_2=1, l_3=0)$ 、 $S=1/2$
 $\Rightarrow {}^2F$

④ $L=2(l_1=2, l_2=0, l_3=0)$ 、 $S=1/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^2D$

$L=2(l_1=1, l_2=1, l_3=0)$ 、 $S=1/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^2D$

⑤ $L=1(l_1=1, l_2=0, l_3=0)$ 、 $S=1/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^2P$

$L=1(l_1=2, l_2=0, l_3=-1)$ 、 $S=3/2$ だけ
 $\Rightarrow {}^4P$

スペクトル項の基底状態

フントの規則(基底状態)

1. 電子スピンはパウリの排他律に従いつつ、全スピン量子数 S が最大になるように占める。
2. パウリの排他律を満たした状態で、全軌道量子数 L も最大になるように占める。
3. 全角運動量量子数 J は、電子数が電子殻の半分以下の場合には $|L - S|$ となり、電子数が半分以上の場合には $L + S$ となる。

◆ d^n 電子状態のスペクトル項

電子配置	電子状態
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D \times 2, ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F \times 2, ^3D, ^3P \times 2, ^1I, ^1G \times 2, ^1F, ^1D \times 2, ^1S \times 2$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G \times 2, ^2F \times 2, ^2D \times 3, ^2P, ^2S$

左端の
項が基
底状態

演習

問 次の原子(気体状態)の電子配置の基底状態を求めよ。

(1) Si (2) Mn^{2+} (3) Rb (4) Co^{3+}

解

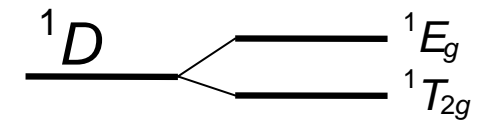
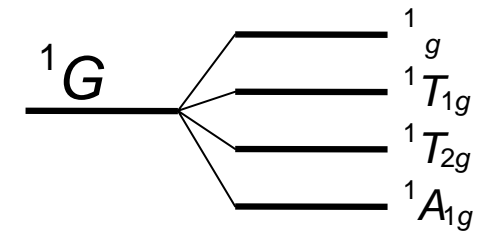
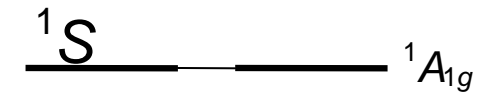
ヒント: 価電子の内、閉殻は $1S$ であるから考えなくてよい。

八面体結晶場における電子状態の分裂

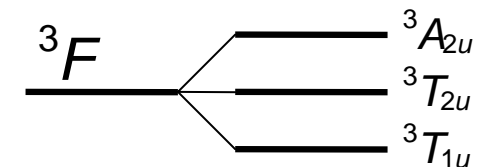
各スペクトル項が結晶場に置かれた場合、どのような状態に分裂するか？

詳細な議論は群論を用いる

項	O_h (八面体場)	軌道縮重度
S	A_{1g}	1
P	T_{1u}	3
D	$E_g + T_{2g}$	5(2+3)
F	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$	7(1+3+3)
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	9(1+2+3+3)
H	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$	11(2+2x3+3)
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$	13(1+1+2+3+2x3)



d^2 電子配置では $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ \longrightarrow



八面体場での d^2 のエネルギー相間図

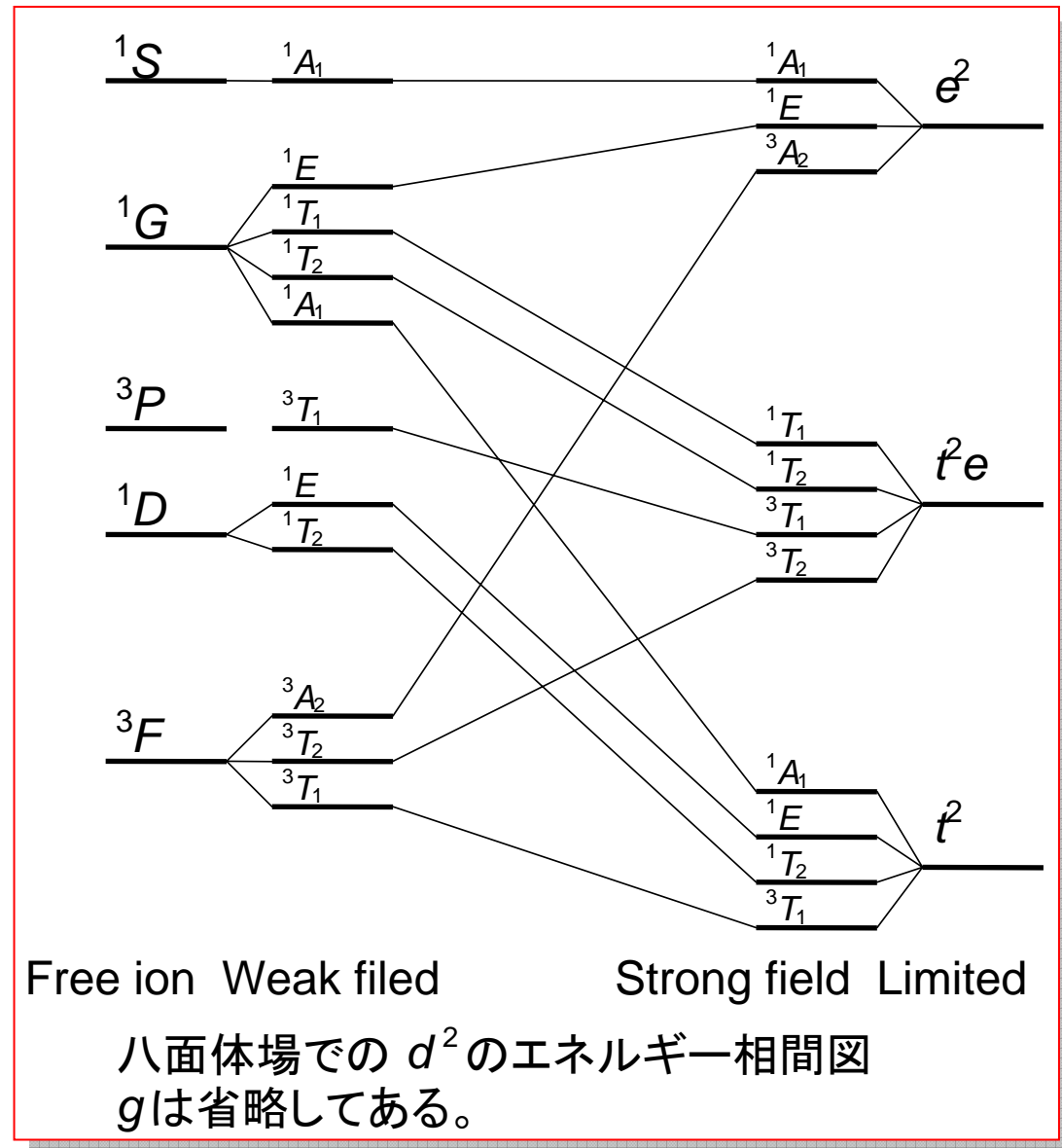
エネルギー相間図

自由イオンの項と強い配位子場の項とを結びつけた図

規則:

- ◆ 同じ状態同士を結ぶ
- ◆ 対称性の同じ状態は交差しない (non-crossing rule)

教科書 p.505 参照



電子遷移の選択則

ラポルテ規則 (La Porte's Rule) - $\Delta l = \pm 1$

対称心のある場 (O_h) に適用され、異なるパリティ間の遷移 ($u \rightarrow g; g \rightarrow u$) が許容 (電気双極子モーメントが発生する)

例、 $d \rightarrow p; s \rightarrow p$ 、許容遷移

$d \rightarrow d; s \rightarrow d$ 、禁制遷移

[Ti(OH₂)₆]³⁺ : d^1 イオン、八面体錯体
この場合、
ラポルテ禁制、スピン選択許容
ある程度強い色を示す

スピン選択規則 - $\Delta S = 0$

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ 、許容遷移 (Laporte禁制ではあるが)

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ 、禁制遷移

- ◆ 八面体錯体の $d-d$ 遷移はすべて Laporte 禁制であるので吸収強度は弱い (対称心がない場合には、禁制が緩和される)
- ◆ 四面体錯体の $d-d$ 遷移はすべて対称心をもたないので Laporte 規則は適用されず、許容であるので吸収強度は強い
- ◆ 電荷移動遷移は Laporte 許容の場合が多い

モル吸光度の大きさ

遷移のタイプ	ϵ の大きさ	錯体の例
ラポルテ禁制 且つスピン禁制	$10^{-3} - 1$	八面体 d^5 [Mn(OH ₂) ₆] ²⁺
ラポルテ禁制 且つスピン許容	1 - 10	八面体 d^8 [Ni(OH ₂) ₆] ²⁺
	10 - 100	平面型 [PdCl ₄] ²⁻
	100 - 1000	低対称性の八面体型
スピン許容且つ ラポルテ許容	$10^2 - 10^3$	金属-配位子CT遷移
	$10^2 - 10^4$	acacやPドナー型配位子を持つ 非対称の錯体
	$10^3 - 10^6$	多くの CT 遷移

Racah パラメータ

電子状態のエネルギーを表すパラメータ: A 、 B 、 C

(正確には、電子-電子反発の大きさを表し、分光学的実験から得られる)

例 d^7 から生じるスペクトル項

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

◆ A は基準であるから、エネルギー差だけを考える場合には不要

◆ $C > 5B$ ならば、 $^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$

◆ 多くの3d遷移金属では、 $C \approx 4B$

◆ 多くの場合、 B だけで議論ができる⇒田辺-菅野図

結晶場中での B の値の例

自由イオン $[\text{Co}^{2+}]$: $B_0 = 971 \text{ cm}^{-1}$

八面体場: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^7)、 $B = 920 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 0.95$

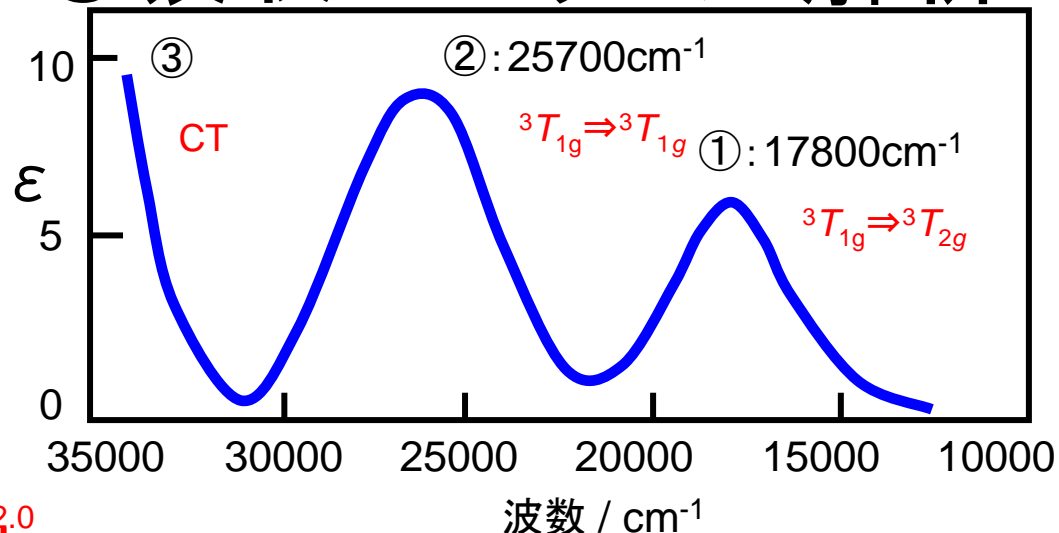
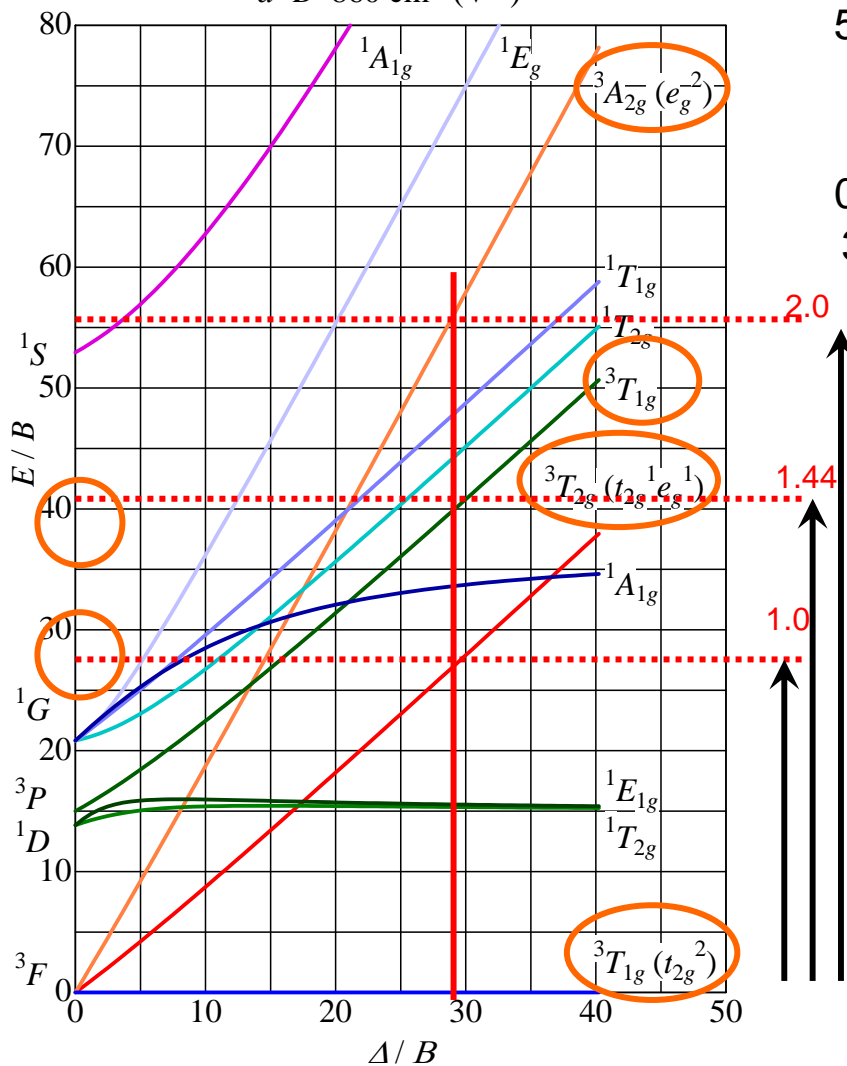
四面体場: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (d^7)、 $B = 727 \text{ cm}^{-1}$ $\beta = 0.75$

電子雲膨張係数, $\beta = B/B_0$

β が小さい値は、 d 電子の配位子上での非局在化を示し、錯体がかかなり共有結合性を帯びていることを示す

田辺-菅野図による吸収スペクトル解析

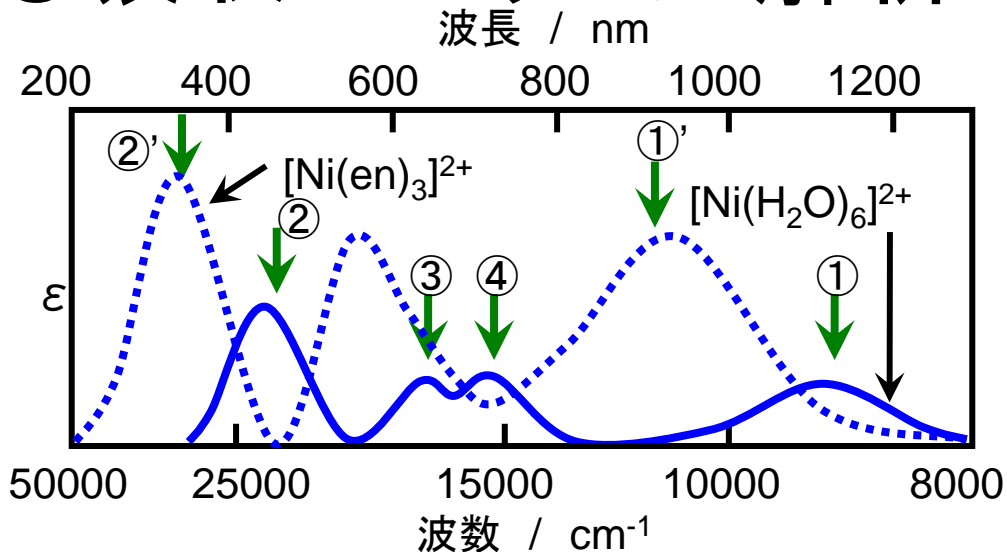
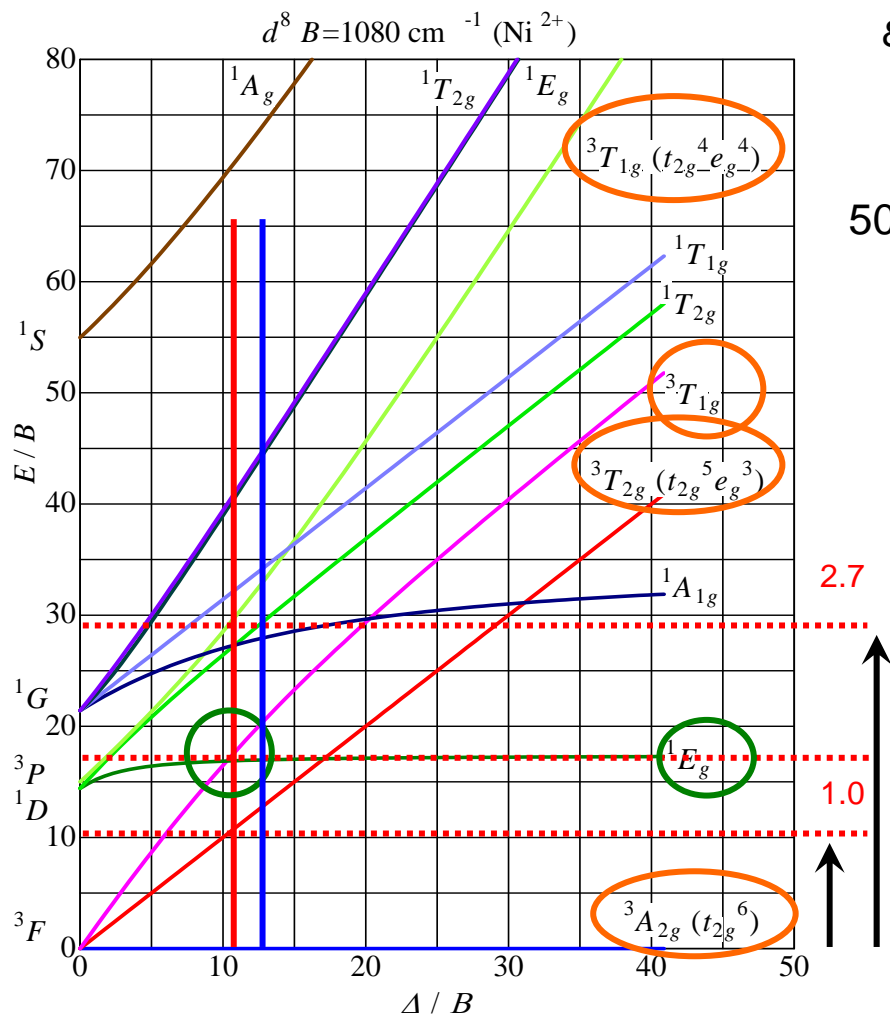
[V(H₂O)₆]³⁺溶液の吸収スペクトル $d^2 B=860 \text{ cm}^{-1}$ (V³⁺)



1. [V(H₂O)₆]³⁺では、V³⁺でd²電子配置
2. ①と②の吸収はラポルテ禁制のd-d遷移(強度が弱い)で、**スピン許容遷移**
3. 八面体場でのd²配置の基底状態は、**3T_{1g}**
4. 許される励起状態は、**3T_{2g}, 3T_{1g}, 3A_{2g}**
5. ①と②の波数の比=25700/17800=1.44
6. 田辺-菅野図の中でこの比に相当する遷移を探す
7. このときのΔ/B値は、図より**Δ/B=29.0**
8. このときの遷移状態は、**3T_{1g}⇒3T_{2g}, 3T_{1g}⇒3T_{1g}**
9. それぞれの遷移エネルギーは、**28.5Bと40.5B**
10. 観測された値からB値を求めると、**約630cm⁻¹**
11. この値(B)は自由イオンの値(860cm⁻¹)の**73%**
12. ③は許容遷移(強度が強い)の**CT遷移**

田辺-菅野図による吸収スペクトル解析

Ni²⁺溶液の吸収スペクトル



◆ [Ni(H₂O)₆]²⁺の場合

- ①と②の比、 $24000/8800=2.72 \Rightarrow \Delta_o/B=11$
- ①: ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g} (E/B \approx 10)$, ②: ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g} (E/B \approx 28)$ 。
 $E \approx (880+857)=868$
- このとき、 $B/B_0=80\%$ ($B=868 \text{ cm}^{-1}$)
- ③: ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}$
- ④: ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ (スピンの異なる ${}^3T_{1g}$ と 1E_g が混じり合うため、 ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ が許容になる。**クロス緩和**)

◆ [Ni(en)₃]²⁺の場合

- ①'と②'の比、 $35000/11000=3.18 \Rightarrow \Delta_o/B=13$
- アクワ錯体と同じ帰属の遷移であるが、それらのエネルギーが大きくなっている
- 混じり合い消失
- 吸収強度が増大(この錯体では対称心がないため、禁制の $d-d$ 遷移が緩和される)

電荷移動スペクトル

電荷移動 (Charge transfer, CT)

電子が1つのイオンから別のイオンや原子の移動すること

(注: $d-d$ 遷移は中心金属イオン内のみで移動してる)

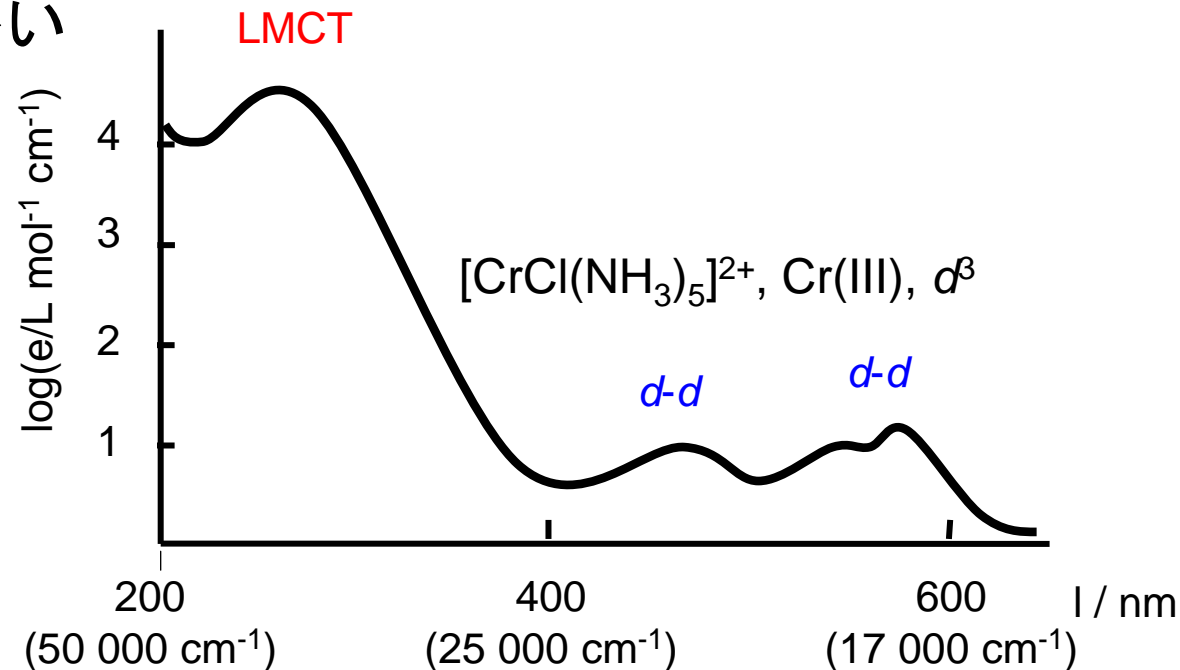
CTのタイプ

LMCT (ligand-metal charge transfer) : 配位子から金属への電子移動
可視領域に吸収が多い

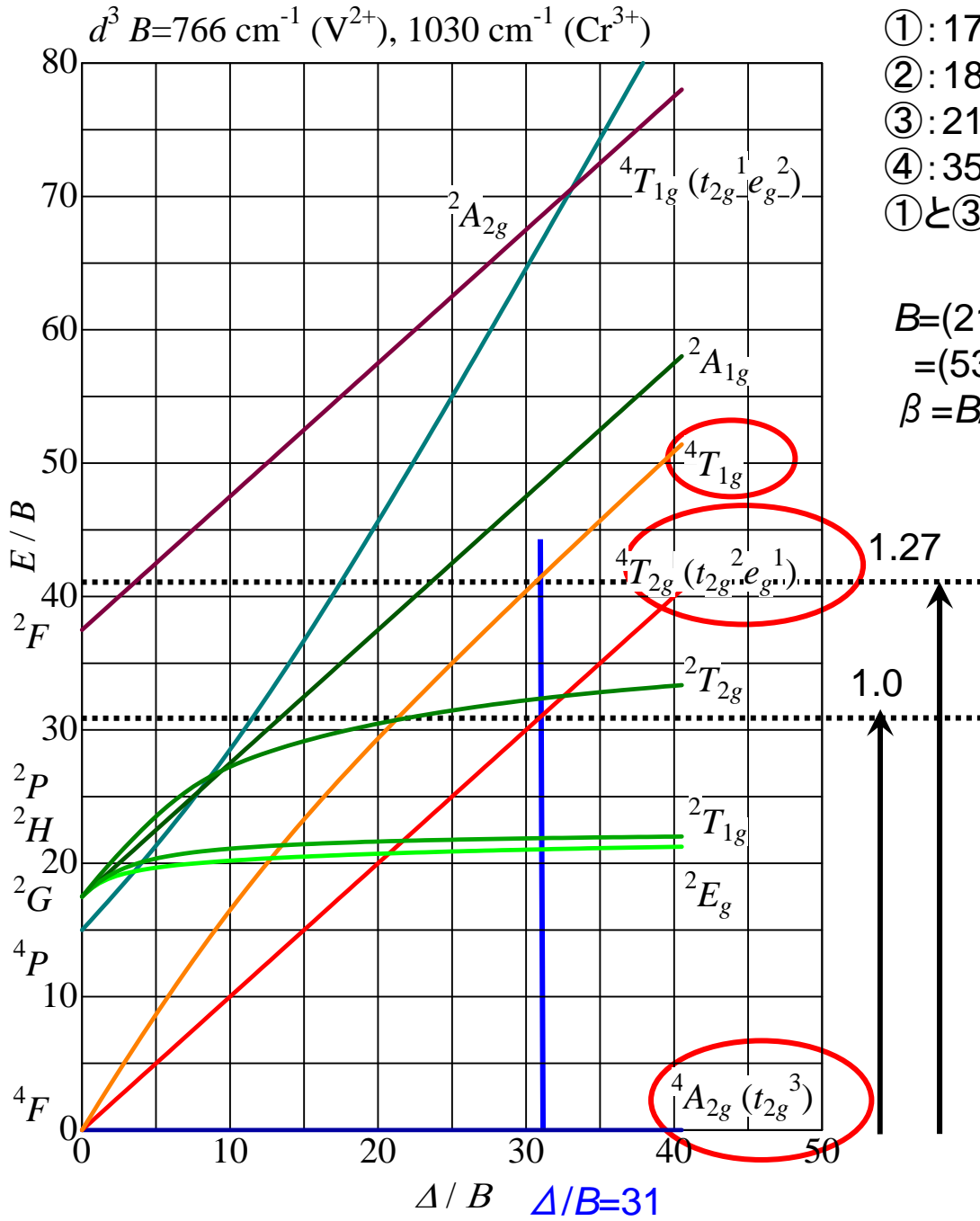
MLCT (meta-ligand charge transfer) : 金属から配位子への電子移動
紫外領域に吸収が多い

CT特徴

- ◆ ラポルテ及びスピン選択則がいずれも許容
- ◆ 吸収強度が大きい(普通の $d-d$ 遷移に比べて1000倍以上)



演習問題 No.9-7



- ①: 17094 cm^{-1}
- ②: 18868 cm^{-1}
- ③: 21740 cm^{-1}
- ④: 35714 cm^{-1} とする。
- ①と③の比: $1740/17094=1.27$

$$B = (21740/41 + 17094/31)/2$$

$$= (530 + 551) = 541$$

$$\beta = B/B_0 = 541/1030 = 0.53$$

- ①: $4A_{2g} \Rightarrow 4T_{2g}$
- ②: $4A_{2g} \Rightarrow 4T_{1g}$
- ③: $4A_{2g} \Rightarrow 2T_{2g} (4T_{2g}$
と $2T_{2g}$ によるクロ
ス緩和か?)