

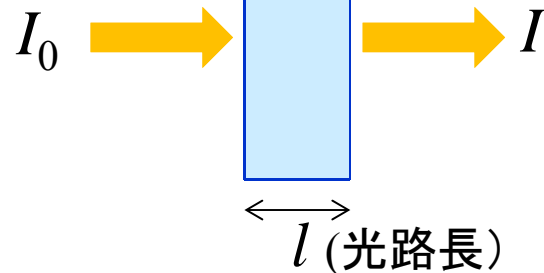
§ 3. 錯体の電子状態 (2)

9. 錯体の電子吸収スペクトル
10. 多電子系電子配置 LS結合
11. Orgaelダイアグラム
12. Tanabe-Suganoダイアグラム
13. 電荷移動吸収
14. 錯体の発光

電子吸収スペクトル

紫外・可視・近赤外線

$$E = h\nu = hc/\lambda$$



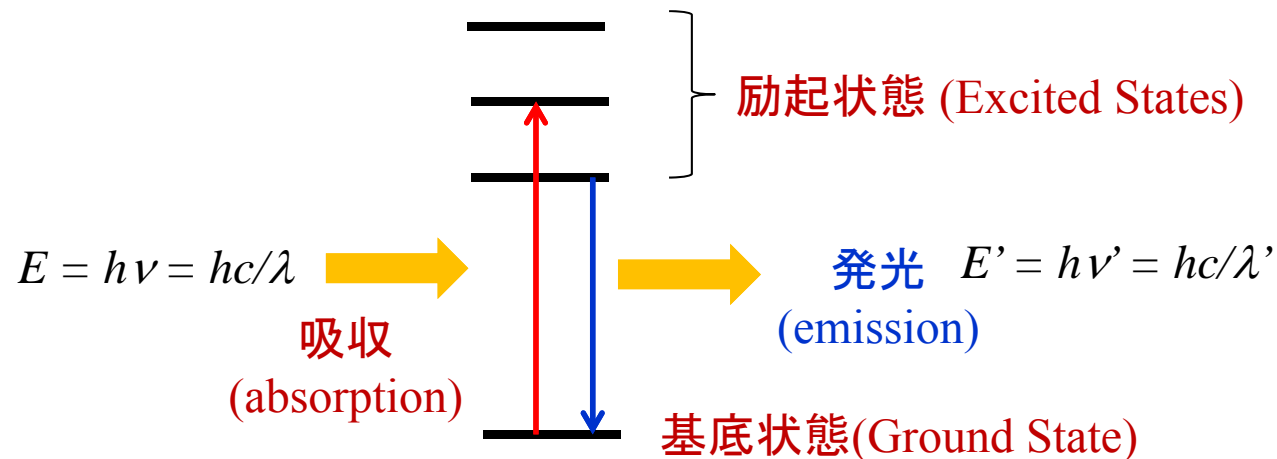
透過度 : $T = I/I_0$

吸光度 : $A = \log I_0/I = \epsilon cl$

Lambert-Beerの法則

モル吸光係数 : ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]

錯体は様々な電子状態 (項・term)をとる



遷移に関する選択律

$\Delta S = 0$ スピン選択律

$\Delta L = 0, \pm 1$

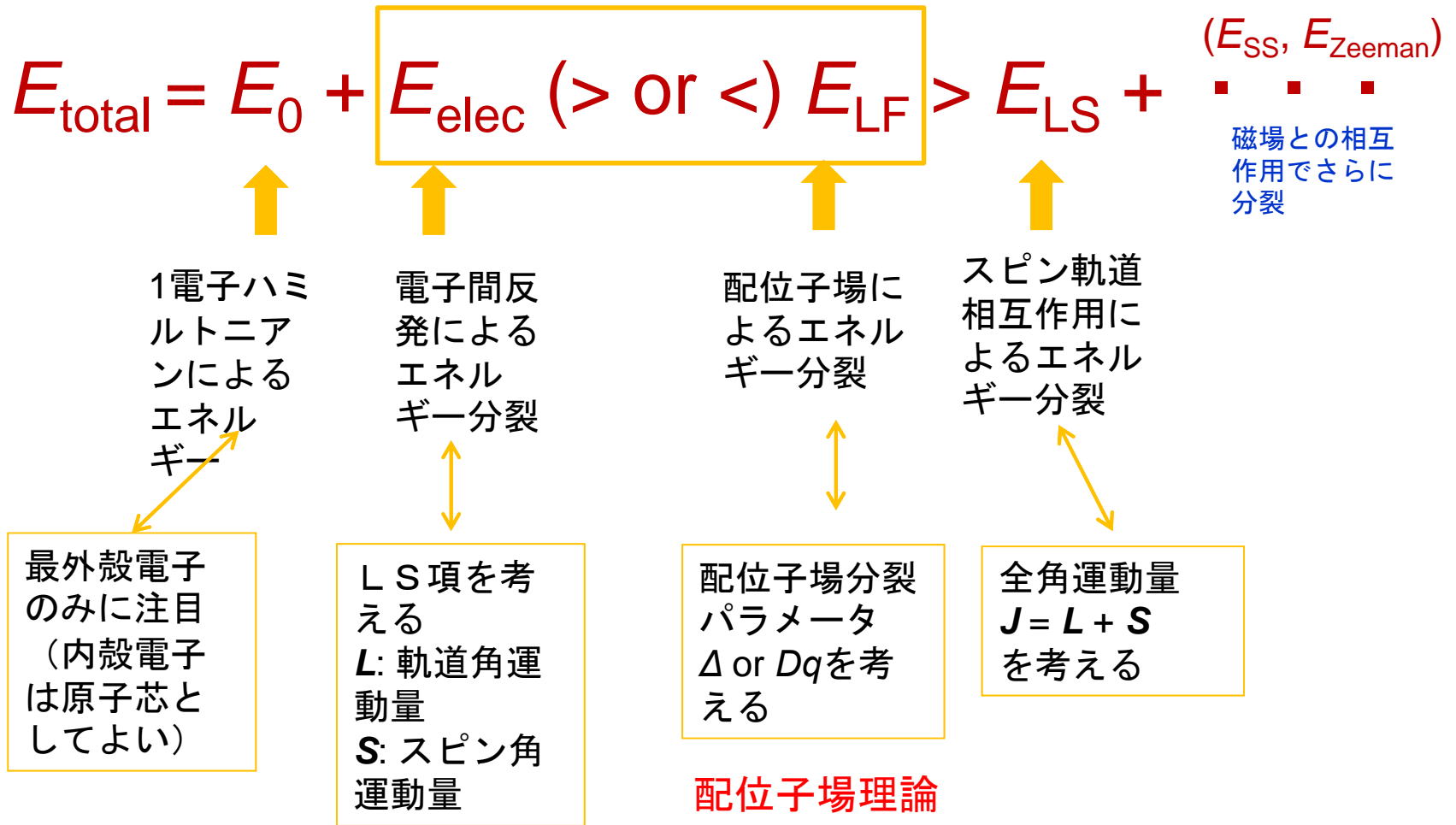
Laporte選択律

$(\Delta l = \pm 1)_n$

$\Delta J = 0, \pm 1$

3d 錯体多電子配置のエネルギー準位を考える

電子吸収スペクトルでは
主としてこの部分が関与



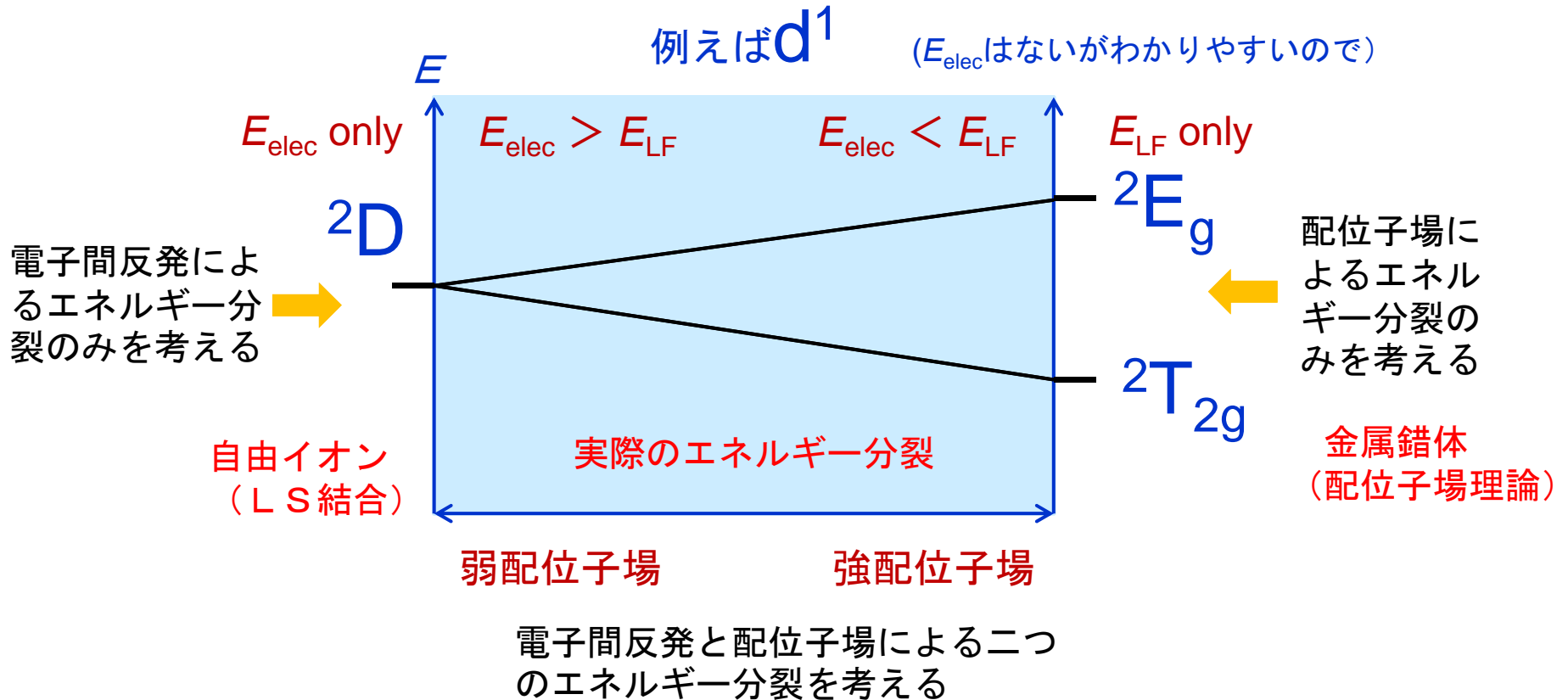
Russell-Saunders結合

注) 3d金属に対して

錯体の多電子配置のエネルギー準位を考える

$$E_{\text{elec}} (> \text{ or } <) E_{\text{LF}}$$

電子吸収スペクトルでは
主としてこの部分が関与



自由d^xイオンのLS項(スペクトル項)

d ^x	LS term	赤は基底項, 青は基底項と同じ多重度をもつ項
d ¹ , d ⁹	2D	
d ² , d ⁸	3F , 3P, 1G, 1D, 1S	
d ³ , d ⁷	4F , 4P, 2H, 2G, 2F, 2D x 2, 2P	
d ⁴ , d ⁶	5D , 3H, 3G, 3F x 2, 3D, 3P x 2, 1I, 1G x 2, 1F, 1D x 2, 1S x 2	
d ⁵	6S , 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G x 2, 2F x 2, 2D x 3, 2P, 2S	

ラッセル・サンダース結合 (Russell-Saunders結合)

dⁿ電子状態 (電子間反発) について

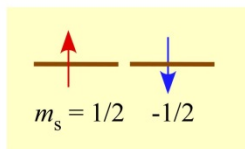
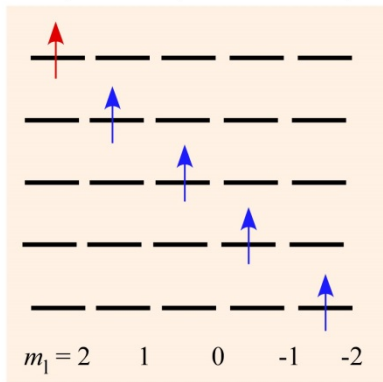
- スピン相互作用と
- 軌道角相互作用

を分けて分類し, さらに

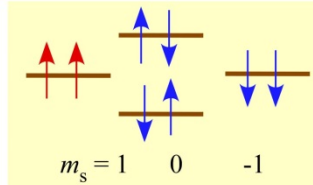
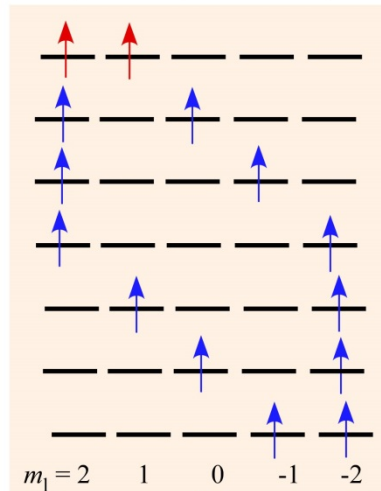
- スピン・軌道相互作用

を考える。

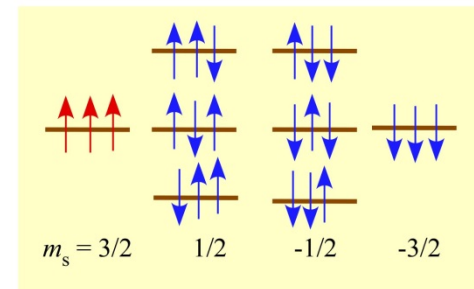
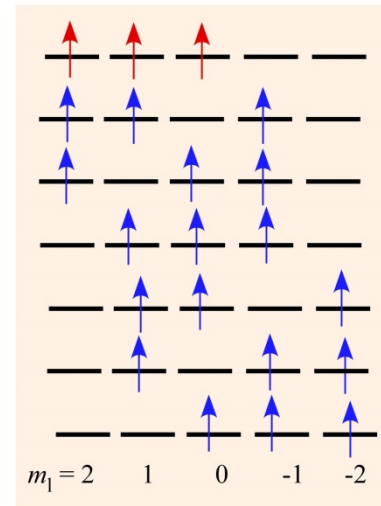
ex) d¹: 2D (L = 2, S = 1/2)



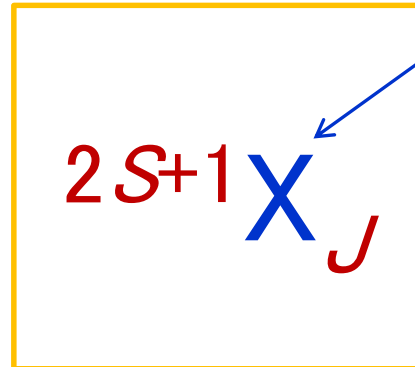
ex) d²: 3F (L = 3, S = 1)



ex) d³: 4F (L = 3, S = 3/2)



スペクトル項の記号



$2S+1$: スピン多重度
 $2L+1$: 軌道多重度

全軌道量子数 (L) を示す記号

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

全スピン量子数 (S) $S = \sum s_i$
 全軌道量子数 (L) $L = \sum l_i$
 全角運動量子数 (J) $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$
 (J は省略する場合がある)

基底項の決定

1) スピン多重度が最大の項 (Hundの法則)



2) 軌道角運動量が最大の項



3) d^n ($n \leq 5$)では, J が最少の項
 d^n ($n \geq 6$)では, J が最大の項

基底項以外のエネルギー

Hundの法則から決まるのは最低エネルギーの基底項でその他の項のエネルギー順は決まらないので、
 電子間反発 $\langle \Psi(LSM_L M_S) | \sum e^2 / r_{ij} | \Psi(LSM_L M_S) \rangle$
 を計算する。



Racahパラメータ A, B, C
 Slater-Condonパラメータ F

d^x配置から生じる各項間のエネルギー差(基底項から)

d ^x	term-term	F params (Slater-Condon)	B, C params (Racah)	d ^x イオンのRacahパラメータ及びスピン・軌道結合定数(ζ)					
d ^x				d ^x	M ⁿ⁺	B /cm ⁻¹	C /cm ⁻¹	ζ /cm ⁻¹	
d ² , d ⁸	³ F— ³ P	15F ₂ - 75F ₄	15B	3d ²	Ti ²⁺	718	3630	120	
	³ F— ¹ G	12F ₂ + 10F ₄	12B + 2C		V ³⁺	860	4165	210	
	³ F— ¹ D	5F ₂ + 45F ₄	5B + 2C		3d ³	V ²⁺	766	2855	170
	³ F— ¹ S	22F ₂ + 135F ₄	22B + 7C			Cr ³⁺	918	3850	275
d ³ , d ⁷	⁴ F— ⁴ P	15F ₂ - 75F ₄	15B	3d ⁴	Cr ²⁺	830	3430	230	
	⁴ F— ² H	9F ₂ + 60F ₄	9B + 3C	3d ⁵	Mn ³⁺	1140	3675	355	
	⁴ F— ² G	4F ₂ + 85F ₄	4B + 3C		Fe ³⁺	1015	4800	460	
	⁴ F— ² P	9F ₂ + 60F ₄	9B + 3C	3d ⁶	Fe ²⁺	1058	3900	400	
d ⁴ , d ⁶	⁵ D— ³ D	16F ₂ + 60F ₄	16B + 4C	3d ⁷	Co ³⁺	1065	5120	580	
	⁵ D— ³ G	9F ₂ + 95F ₄	9B + 4C		Ni ³⁺	1115	5450	710	
	⁵ D— ³ H	4F ₂ + 120F ₄	4B + 4C	3d ⁸	Ni ²⁺	1040	4830	630	
d ⁵	⁵ S— ⁴ G	10F ₂ + 125F ₄	10B + 5C	3d ⁹	Cu ²⁺	1240	4710	830	
	⁵ S— ⁴ F	22F ₂ + 135F ₄	22B + 7C	4d ⁸	Pd ²⁺	830	2660	1460	
	⁵ S— ⁴ D	17F ₂ + 85F ₄	4B + 3C	●実測値を分光化学データより算出する					
	⁵ S— ⁴ P	9F ₂ + 90F ₄	17B + 5C						
	⁵ S— ² I	11F ₂ + 225F ₄	11B + 8C						
	⁵ S— ² H	13F ₂ + 285F ₄	13B + 10C						

$$B = F_2 - 5F_4, C = 35F_4 \quad (C \sim 4B)$$

Oh対称配位子場中における項の分裂

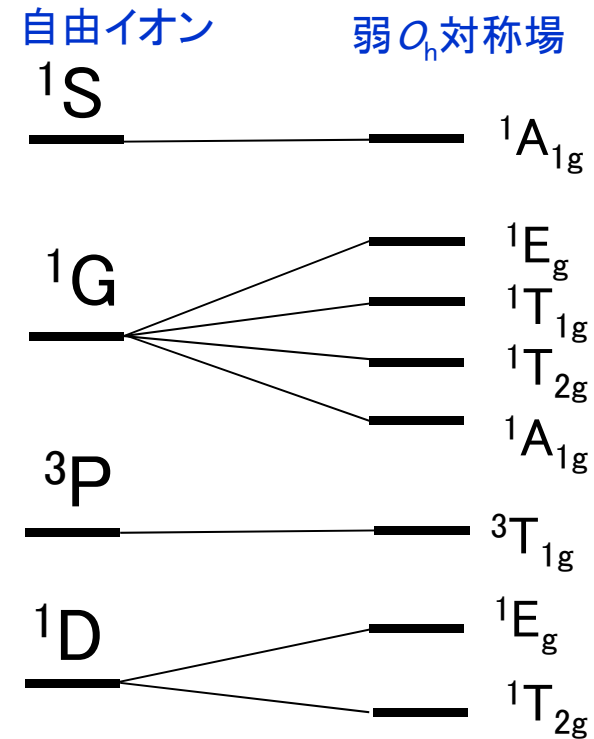
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$T_{2g} + E_g$
F	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Td対称場ではgを除く

例えば d^2 の場合

$d^2 \longrightarrow$

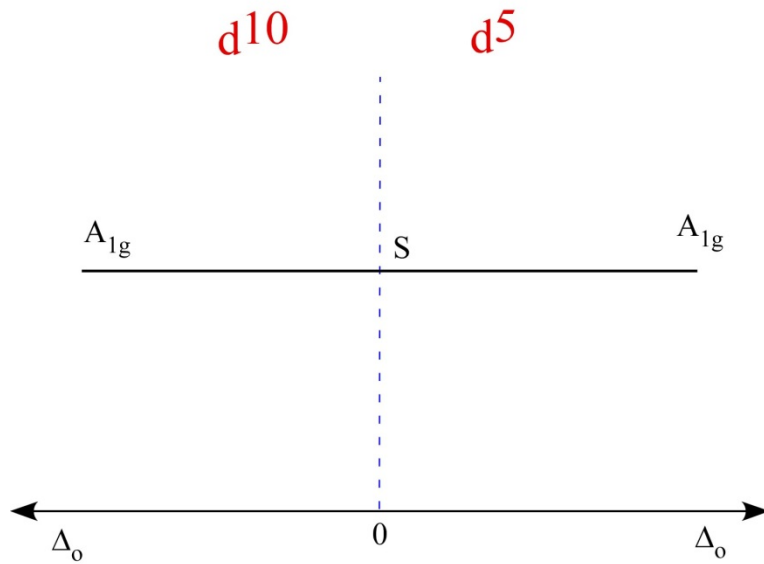
自由イオンに弱配位子場 (ν) を加えると、スペクトル項が分裂する。
 分裂エネルギーは $\langle \Psi(M_L) | \nu | \Psi(M_L') \rangle$ より求める。



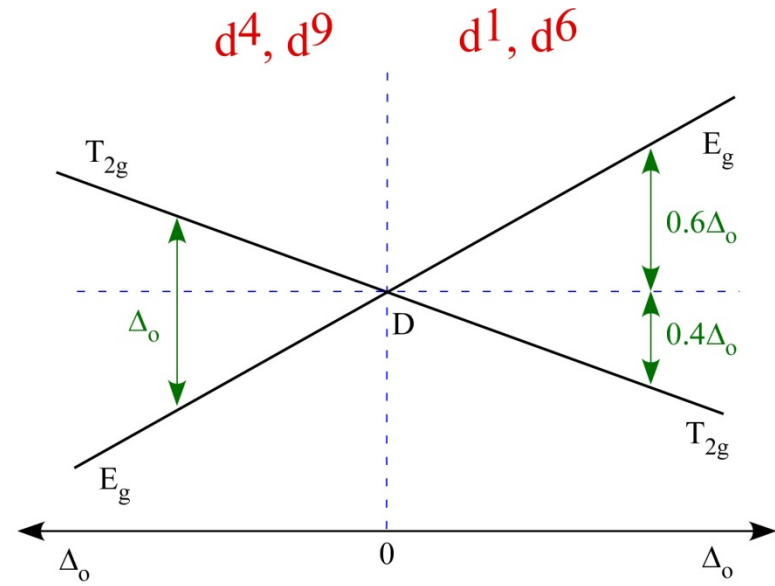
基底項が重要

八面体形錯体(O_h)のOrgelダイアグラム

O_h 弱配位子場(高スピン状態)での基底項の分裂を示す



基底項と同じ多重度の励起項がないためスピン許容遷移がなく明瞭な電子遷移吸収は生じない



$$\nu_1: T_{2g} \leftarrow E_g$$

$$\nu_1 = 10Dq = \Delta_o$$

$$\nu_1: E_g \leftarrow T_{2g}$$

$$\nu_1 = 10Dq = \Delta_o$$

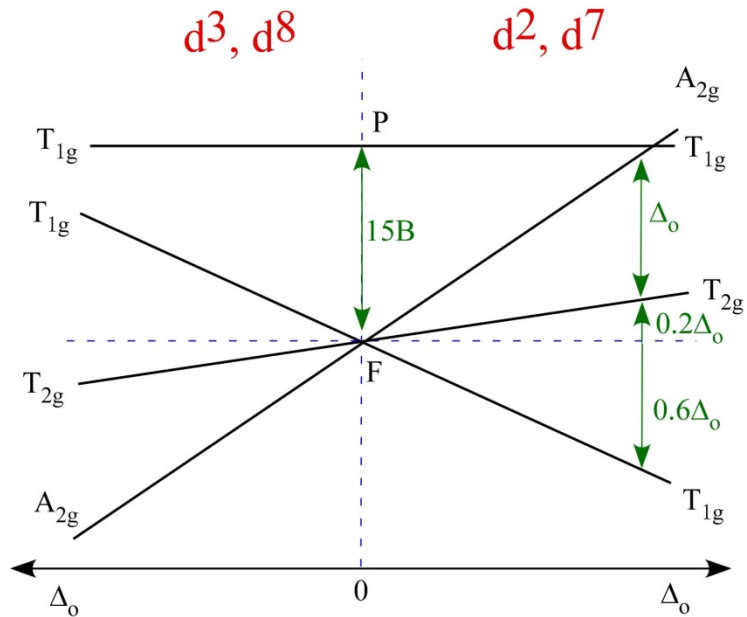
d^4, d^9 は E_g が基底項であるためヤーンテラー歪みにより吸収が分裂しブロードニングする。

八面体形錯体(O_h)のOrgelダイアグラム

O_h弱配位子場(高スピン状態)での基底項の分裂を示す

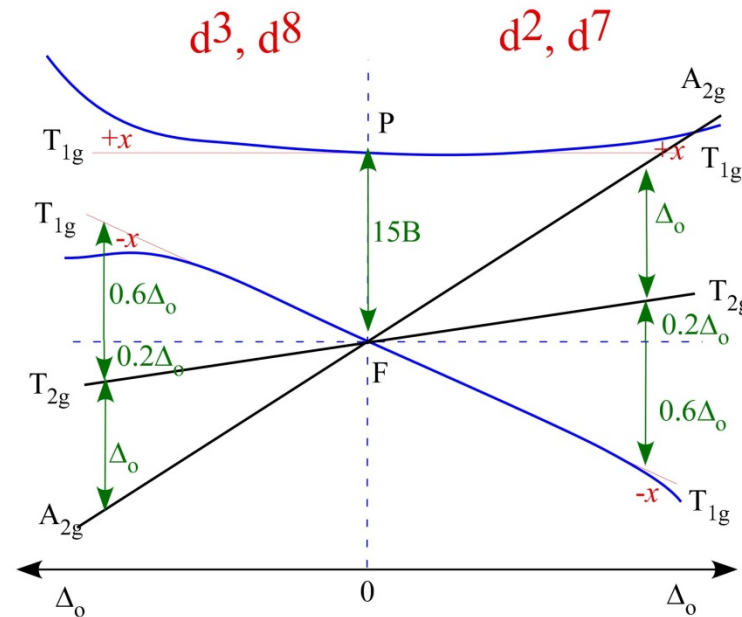
非交差則に注意

配置間相互作用を考慮



$$\begin{aligned}
 v_1 &= 10Dq \\
 v_2 &= 18Dq - x \\
 v_3 &= 12Dq + 15B + x
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 10Dq = \Delta_o \\
 v_2 + v_3 &= 30Dq + 15B
 \end{aligned}$$



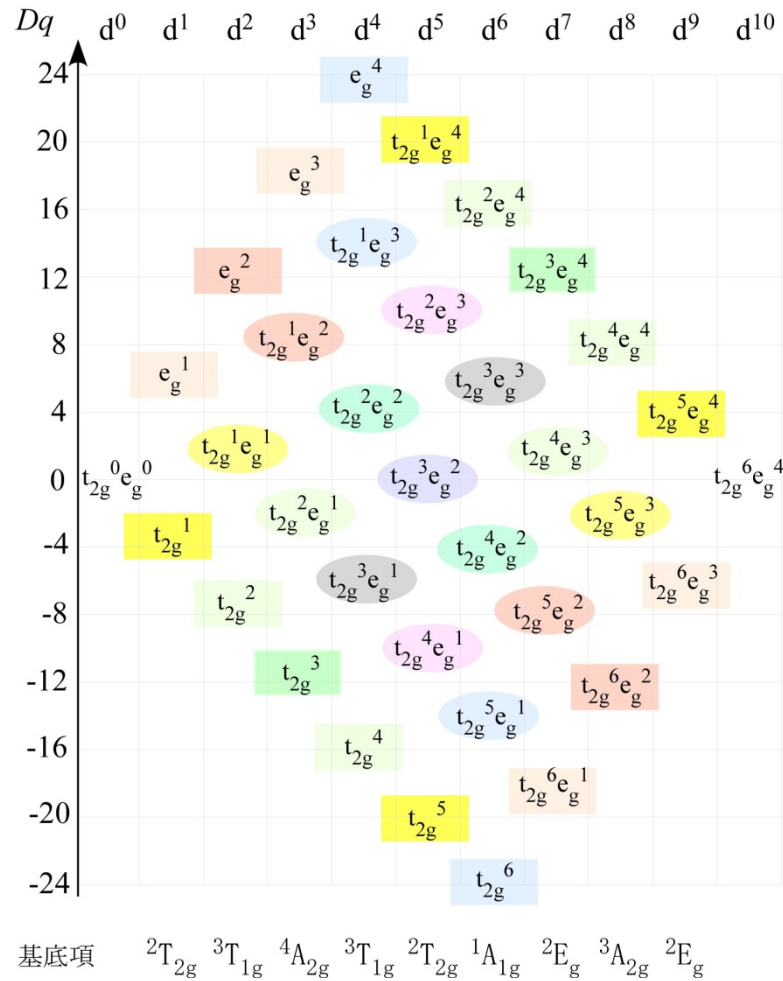
$$\begin{aligned}
 v_1: T_{2g} &\leftarrow A_{2g} \\
 v_2: T_{1g}(F) &\leftarrow A_{2g} \\
 v_3: T_{1g}(P) &\leftarrow A_{2g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_1: T_{2g} &\leftarrow T_{1g} \\
 v_2: A_{2g} &\leftarrow T_{1g} \\
 v_3: T_{1g}(P) &\leftarrow T_{1g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 8Dq + x \\
 v_2 &= 18Dq + x \\
 v_3 &= 6Dq + 15B + 2x
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_2 - v_1 &= 10Dq = \Delta_o \\
 v_3 - 2v_1 &= 15B - 10Dq \\
 v_3 + v_2 - 3v_1 &= 15B
 \end{aligned}$$

d^x イオンの O_h 対称強配位子場中における電子配置と $(t_{2g})^x(e_g)^y$ 項の準位



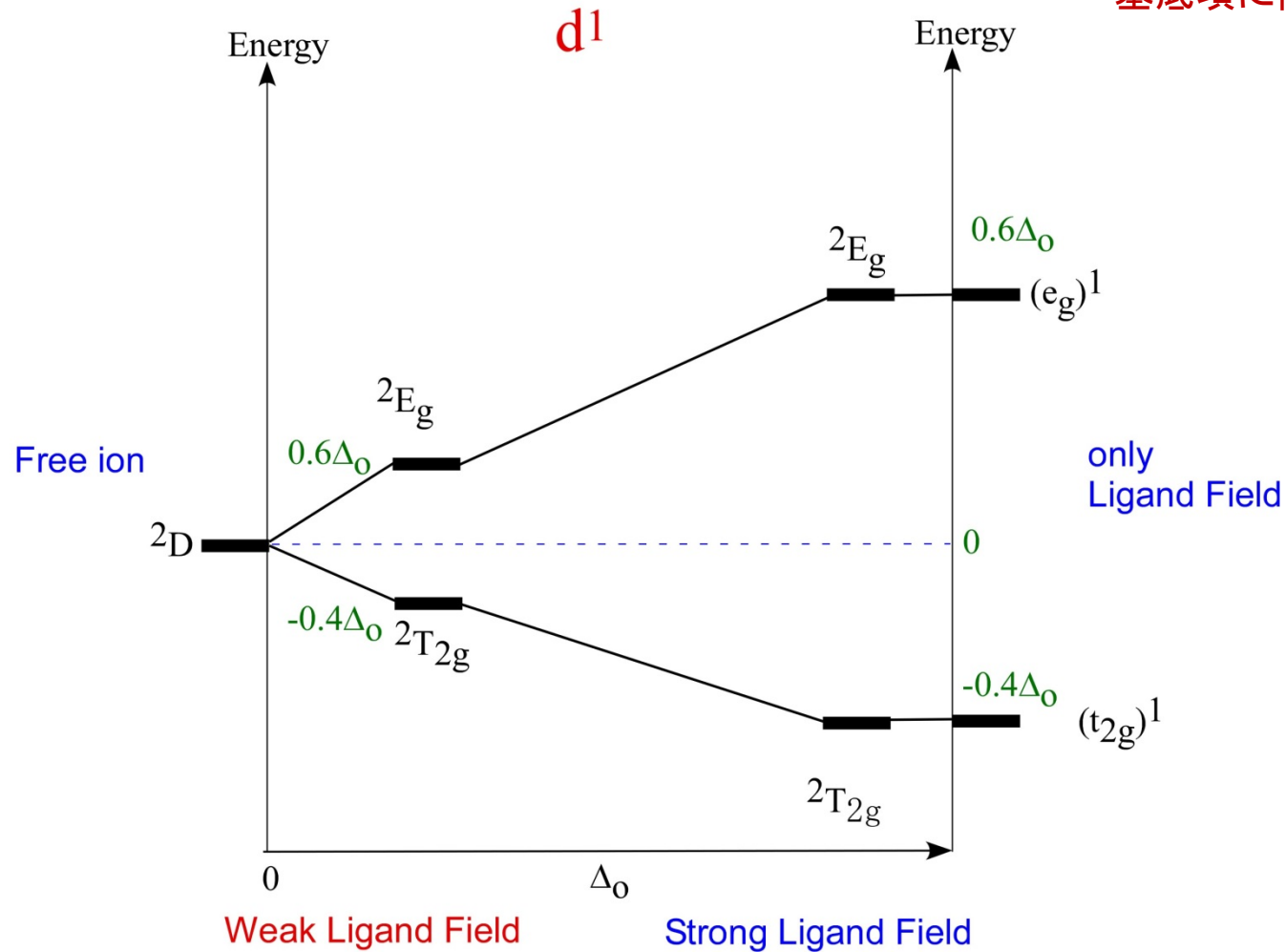
項	準位
t_{2g}^1, t_{2g}^5	${}^2T_{2g}$
t_{2g}^2, t_{2g}^4	${}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$
t_{2g}^6, e_g^4	${}^1A_{1g}$
e_g^1, e_g^3	2E_g
e_g^2	${}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$
$t_{2g}^1 e_g^1, t_{2g}^5 e_g^3$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$
$t_{2g}^1 e_g^2, t_{2g}^5 e_g^2$	${}^4T_{1g} + {}^2T_{1g} \times 2 + {}^2T_{2g} \times 2$
$t_{2g}^1 e_g^3, t_{2g}^5 e_g^1$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$
$t_{2g}^2 e_g^1, t_{2g}^4 e_g^3$	${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2T_{1g} \times 2 + {}^2T_{2g} \times 2$
t_{2g}^3	${}^4A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$
$t_{2g}^2 e_g^2, t_{2g}^4 e_g^2$	${}^5T_{2g} + {}^3E_g + {}^3T_{1g} \times 3 + {}^3T_{2g} \times 2 + {}^1A_{1g} \times 2 + {}^1A_{2g} + {}^1E_g \times 3$
$t_{2g}^2 e_g^3, t_{2g}^4 e_g^1$	${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2E_g \times 2 + {}^2T_{1g} \times 2 + {}^2T_{2g} \times 2$
$t_{2g}^3 e_g^1, t_{2g}^3 e_g^3$	${}^5E_g + {}^3A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^3E_g \times 2 + {}^3T_{1g} \times 2 + {}^3T_{2g} \times 2 +$ ${}^1A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} \times 2 + {}^1T_{2g} \times 2$
$t_{2g}^3 e_g^2$	${}^6A_{1g} + {}^4A_{1g} + {}^4A_{2g} + {}^4E_g \times 2 + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} +$ ${}^2A_{1g} \times 2 + {}^2A_{2g} + {}^2E_g \times 3 + {}^2T_{1g} \times 2 + {}^2T_{2g} \times 4$

八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

弱配位子場から強配位子場

d¹

基底項に関する部分のみ

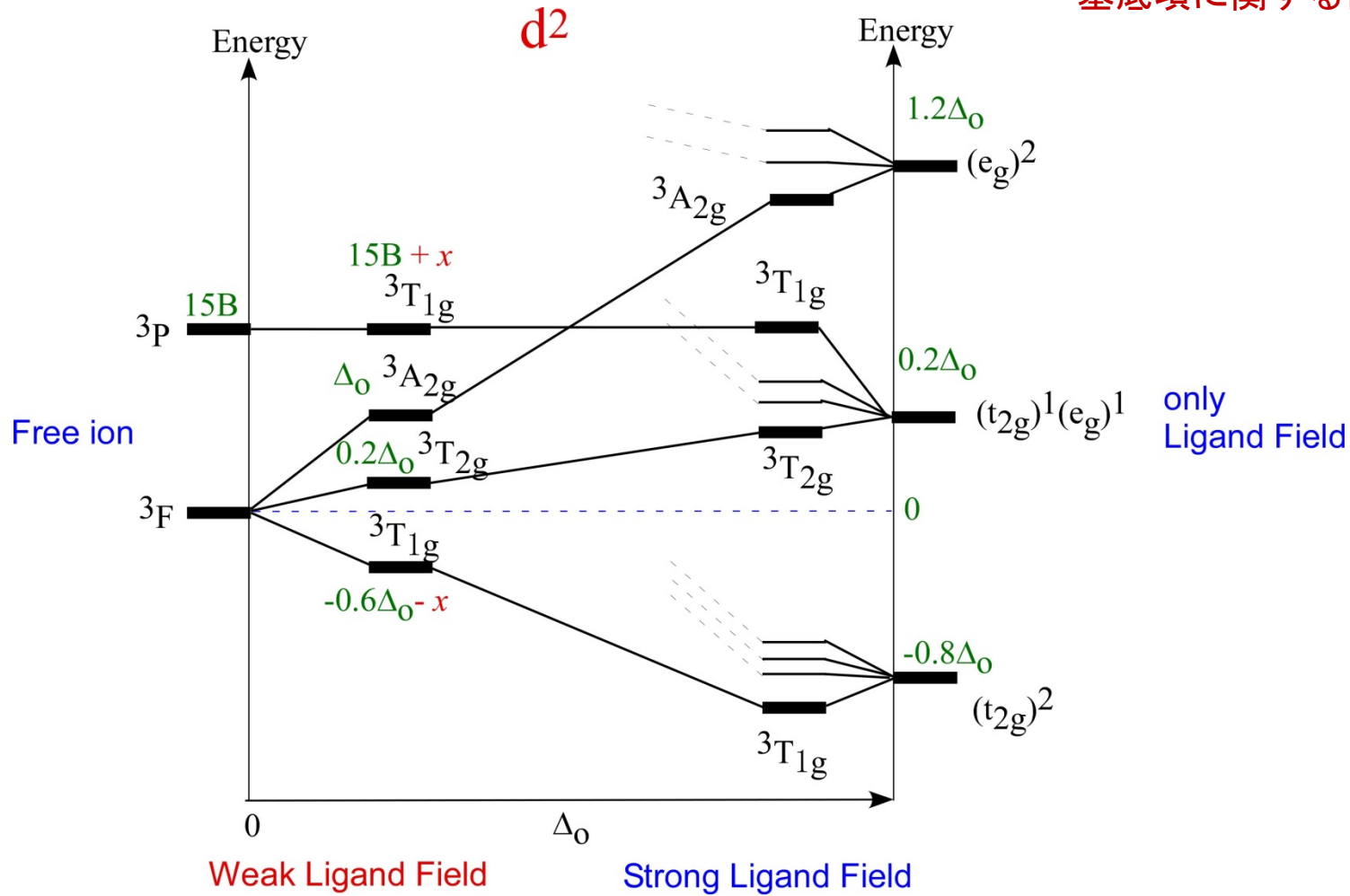


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

d²

弱配位子場から強配位子場

基底項に関する部分のみ

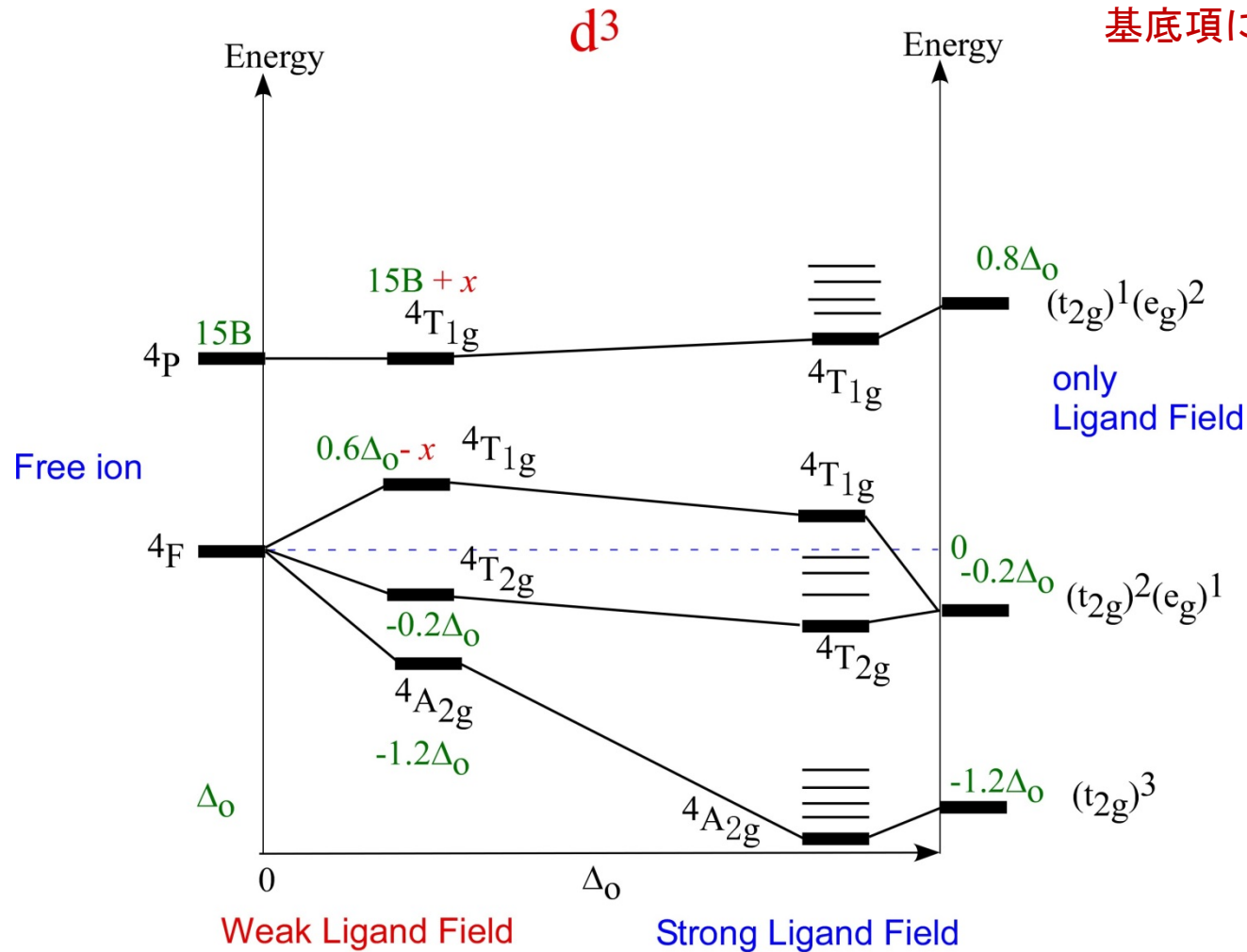


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

弱配位子場から強配位子場

d³

基底項に関する部分のみ

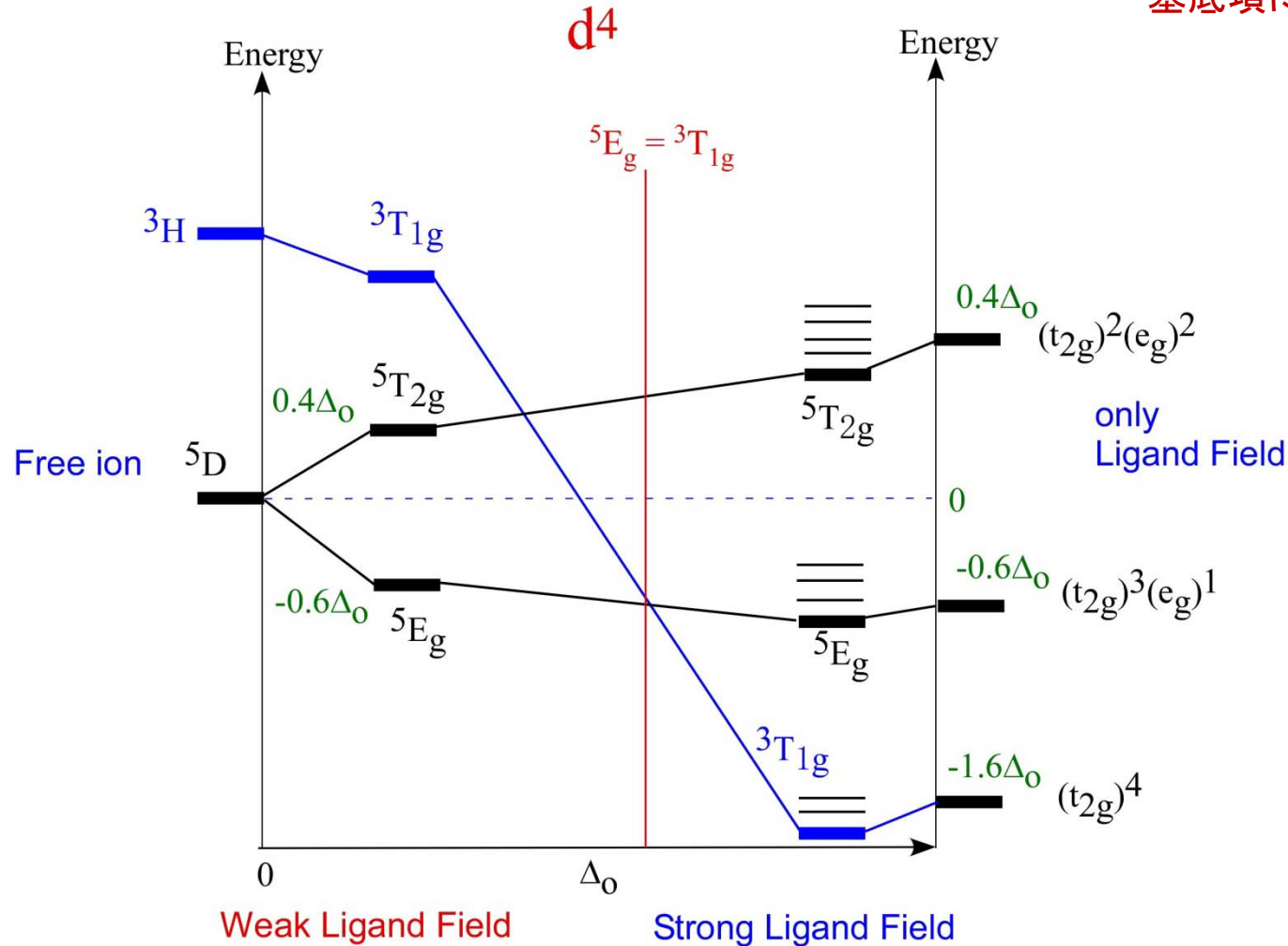


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

弱配位子場から強配位子場

d⁴

基底項に関する部分のみ

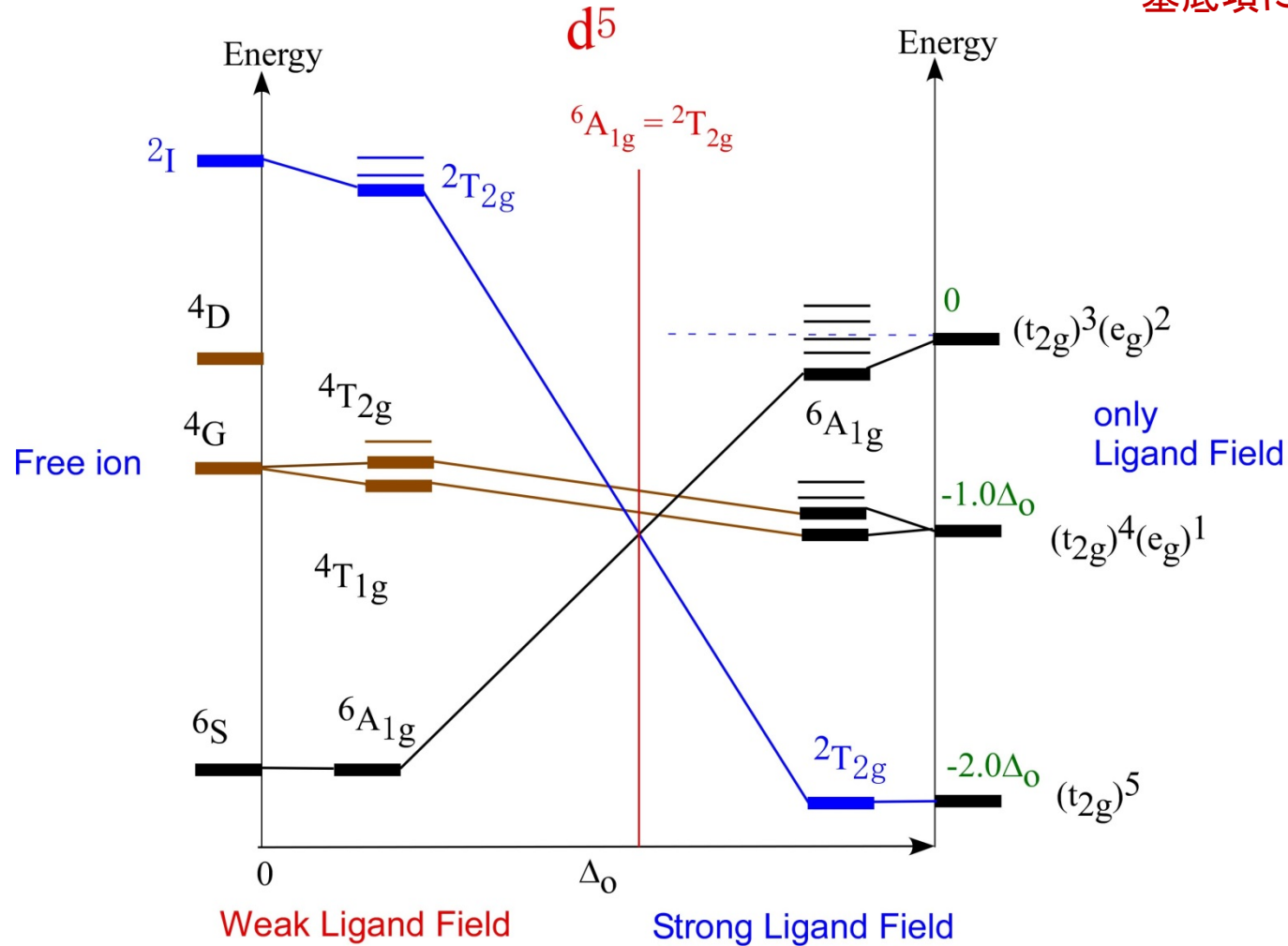


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

d⁵

基底項に関する部分のみ

弱配位子場から強配位子場

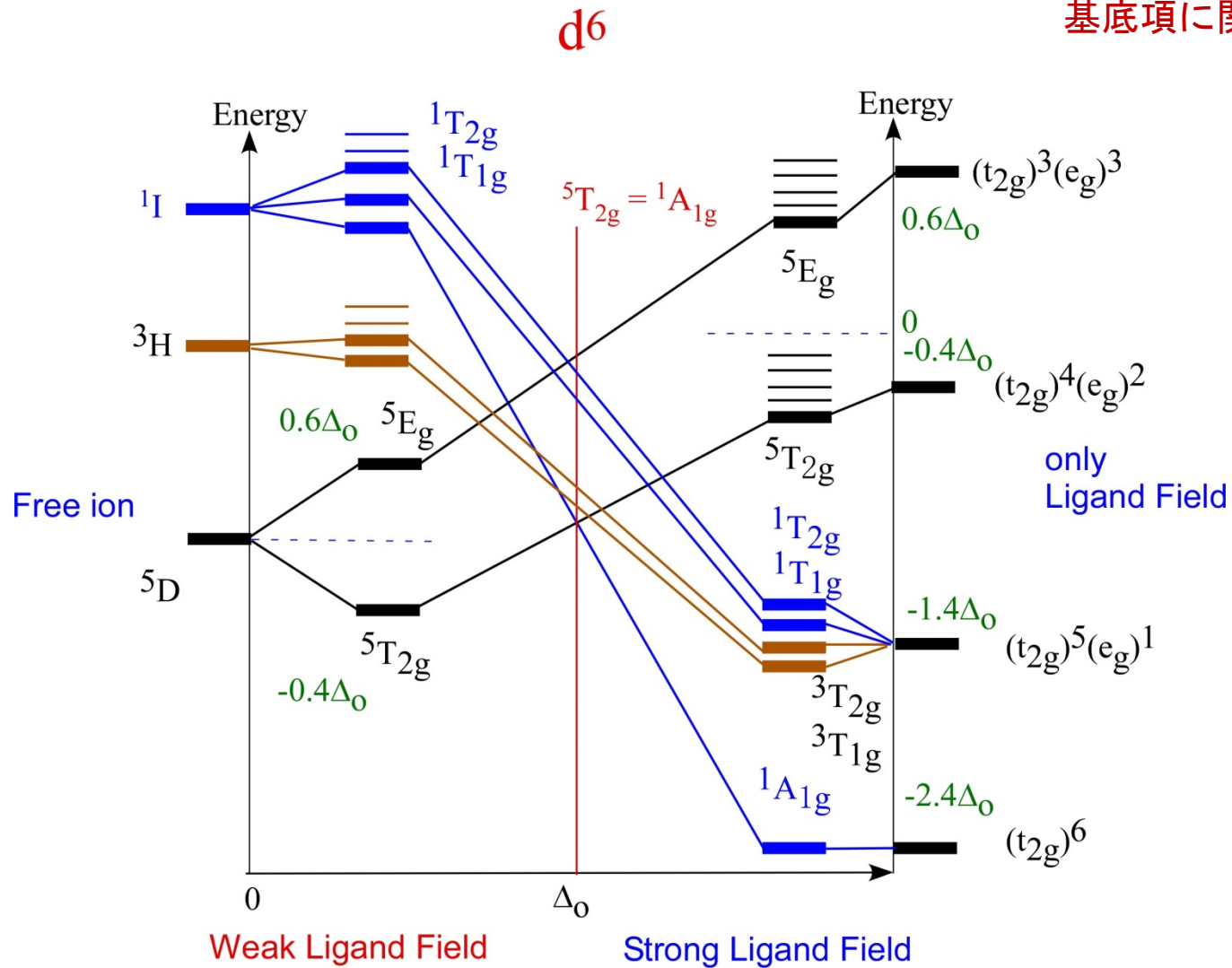


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

弱配位子場から強配位子場

d^6

基底項に関する部分のみ

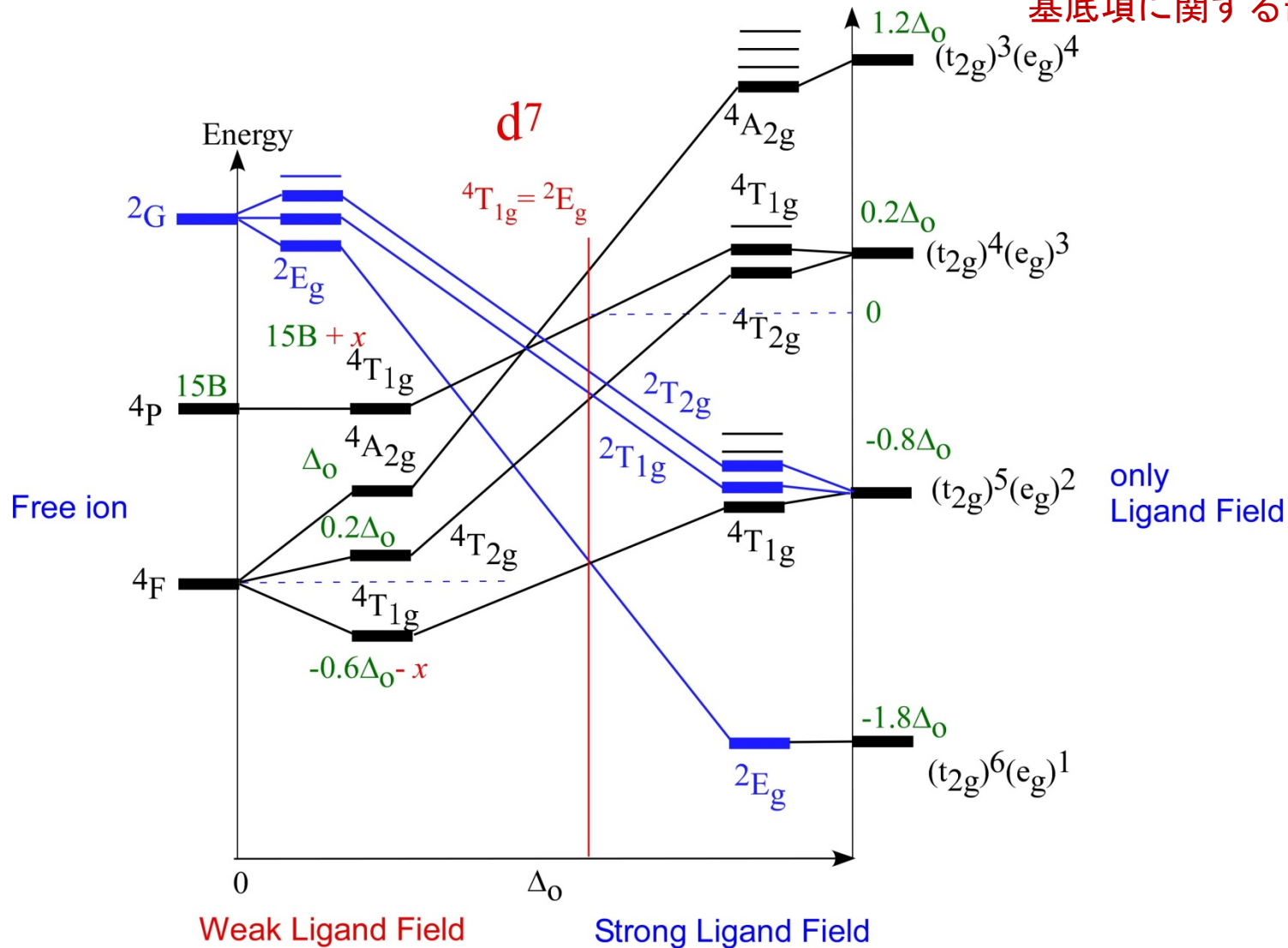


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

d⁷

弱配位子場から強配位子場

基底項に関する部分のみ

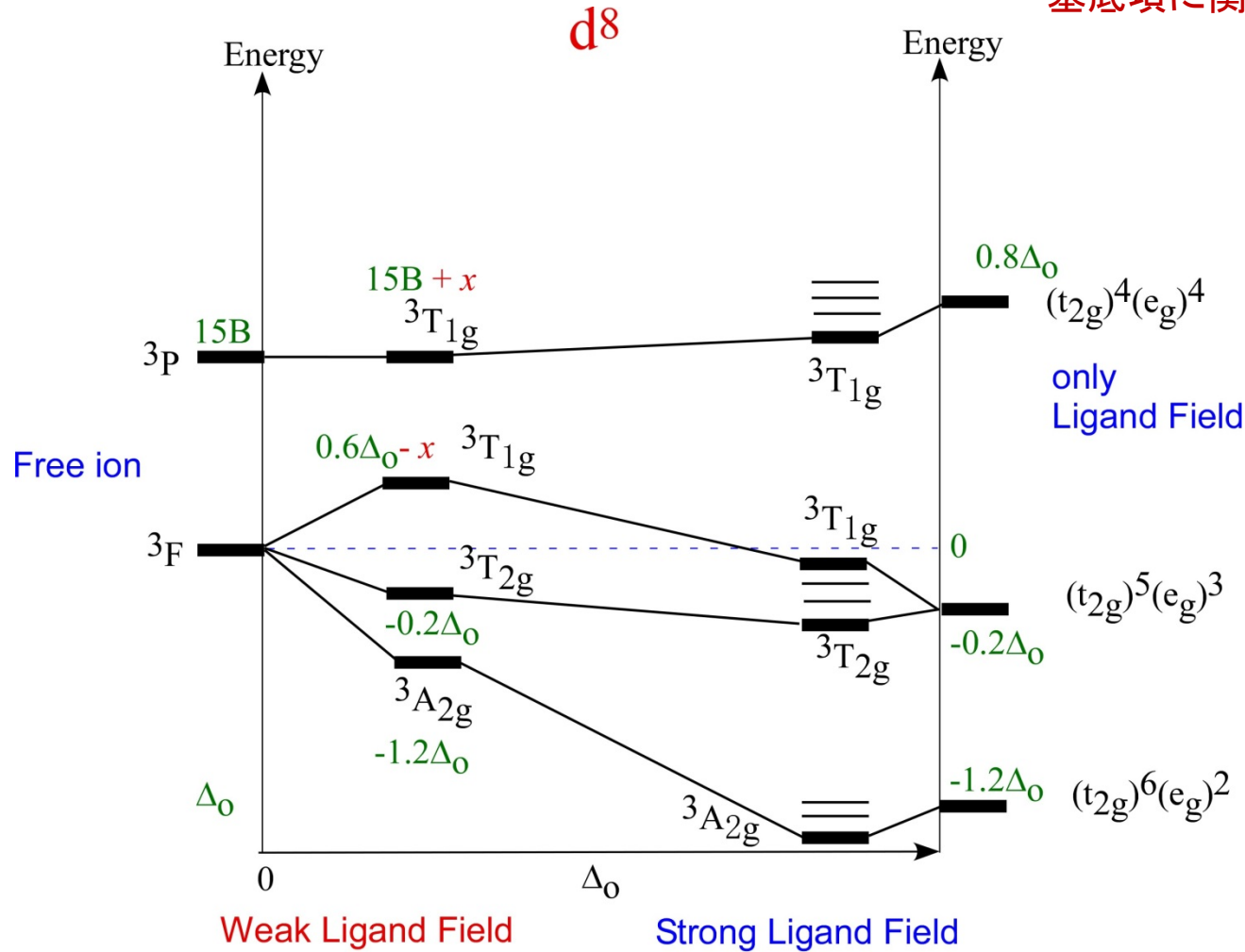


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

弱配位子場から強配位子場

d⁸

基底項に関する部分のみ

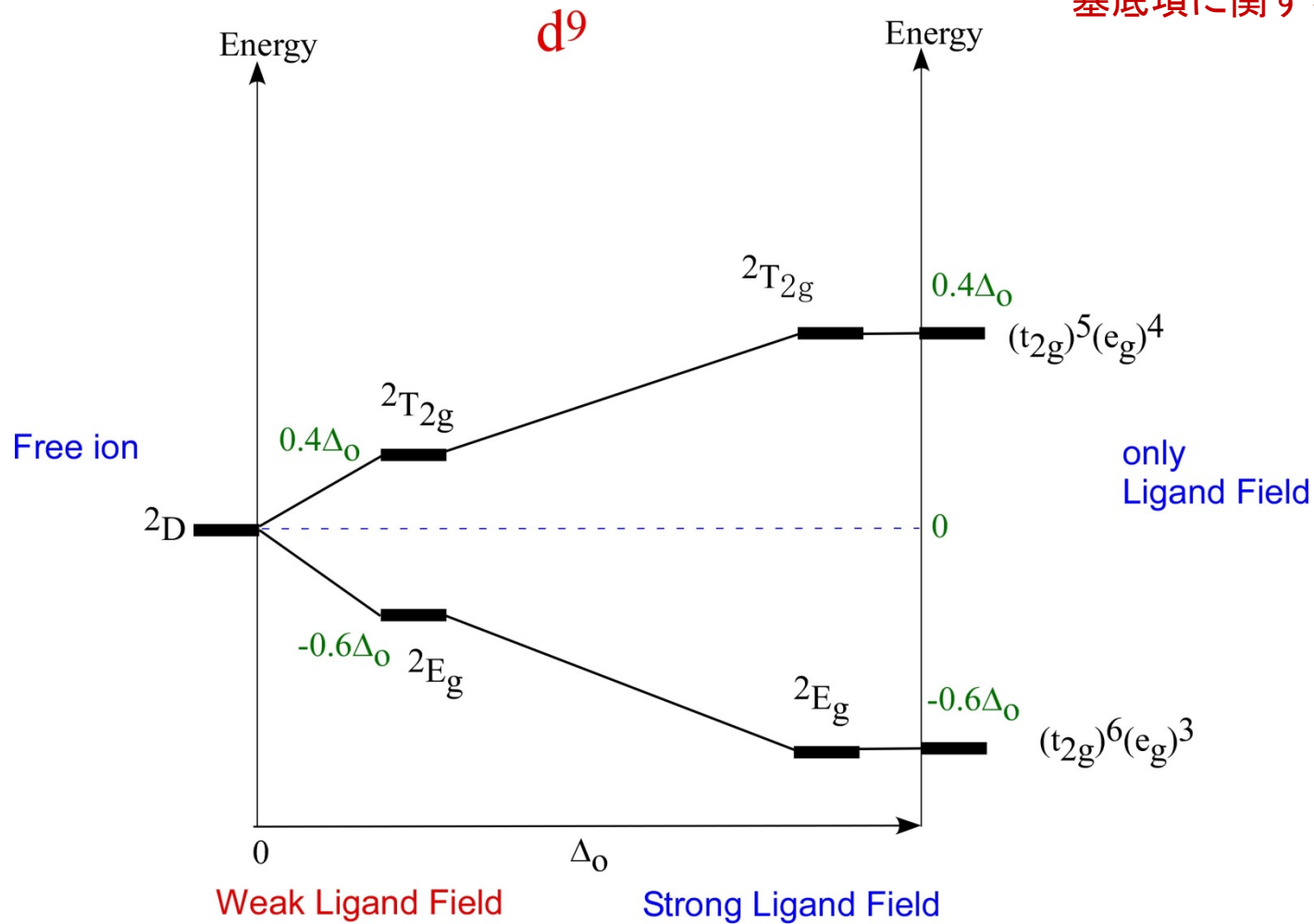


八面体形錯体(Oh)のスペクトル項ダイアグラム

d⁹

基底項に関する部分のみ

弱配位子場から強配位子場



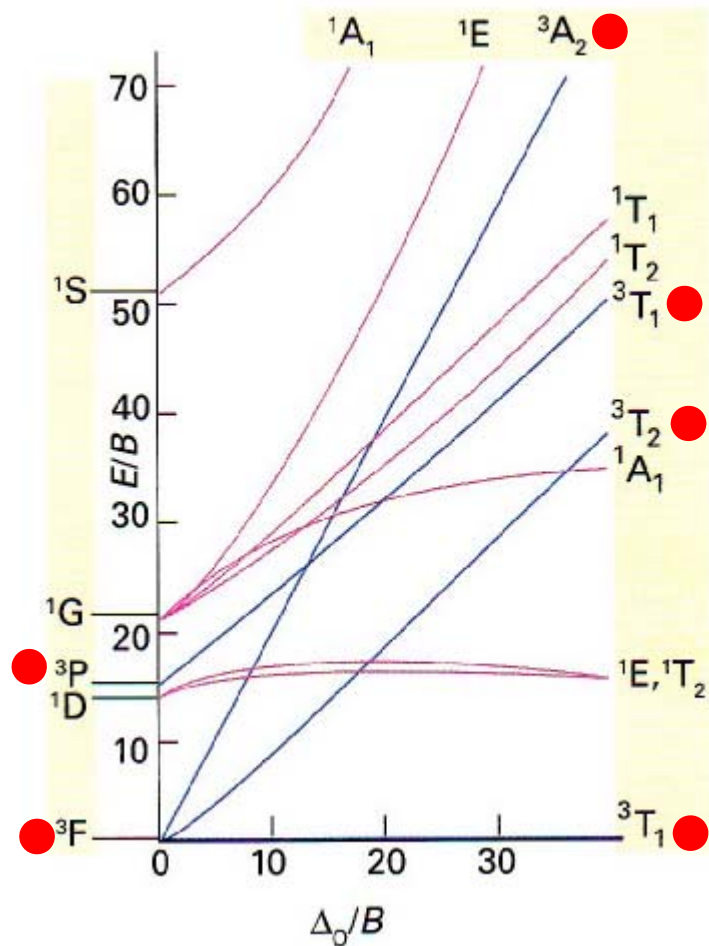
田辺・菅野ダイヤグラム(Tanabe-Sugano Diagram)

- 1) 田辺・菅野は O_h 対称の弱配位子場から強配位子場の $3d^2 \sim 3d^8$ イオンについて、電子間反発パラメータにある関係を仮定し($C/B = 4.4 \sim 4.8$), すべての電子状態のエネルギー準位ダイヤグラムを計算した(1954)。
- 2) 田辺・菅野ダイヤグラムでは, Racahパラメータの B を単位として, Dq/B (横軸)に対し E/B (縦軸)をプロットしている。
- 3) 各項のエネルギーは基底項との差を示したものであるため, 基底項の E/B は常に0となっている。
- 4) 弱配位子場と強配位子場で基底項が異なる場合は, Dq/B のある値で各項のエネルギーが不連続となる。
- 5) 電子吸収スペクトルの帰属や分光データ(Dq や B)を求めるのに田辺・菅野ダイヤグラムは便利である。

3dⁿ八面体形錯体(O_h)のTanabe-Suganoダイアグラム

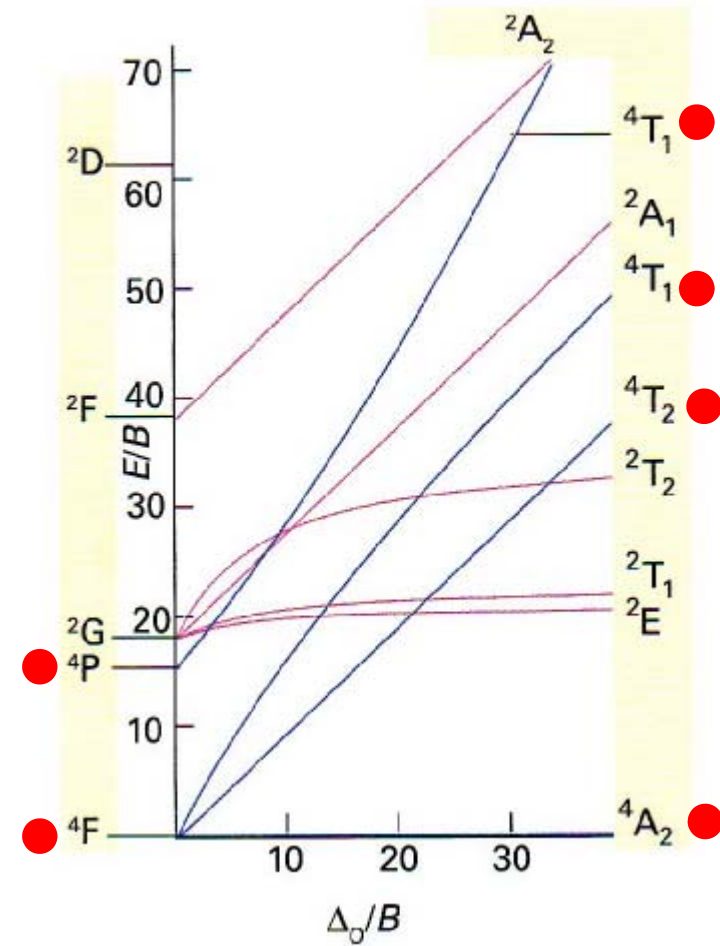
d²

C = 4.43B

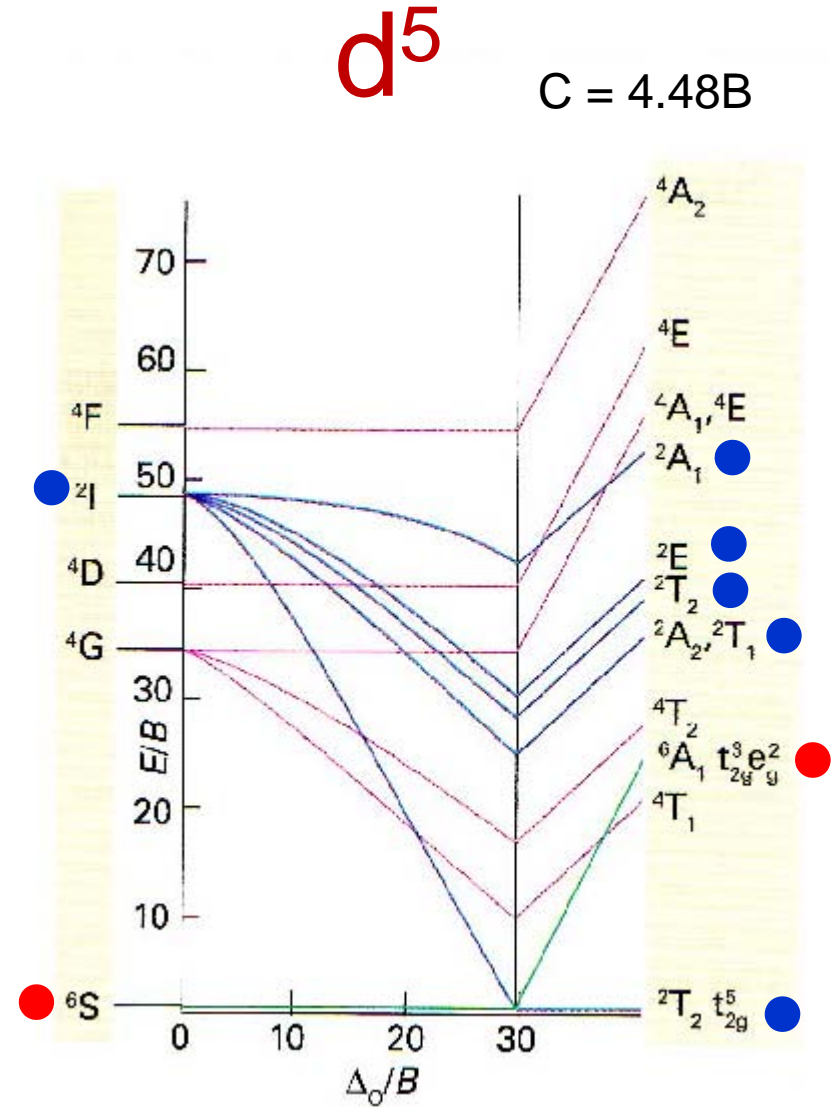
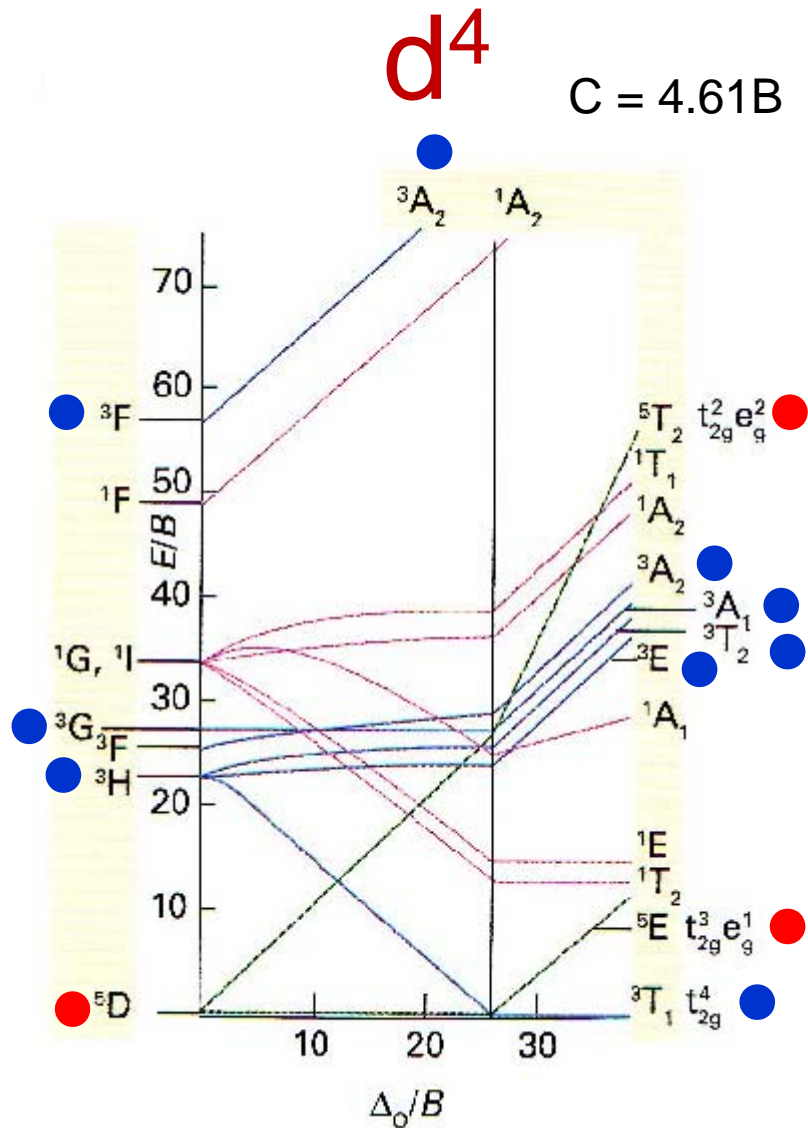


d³

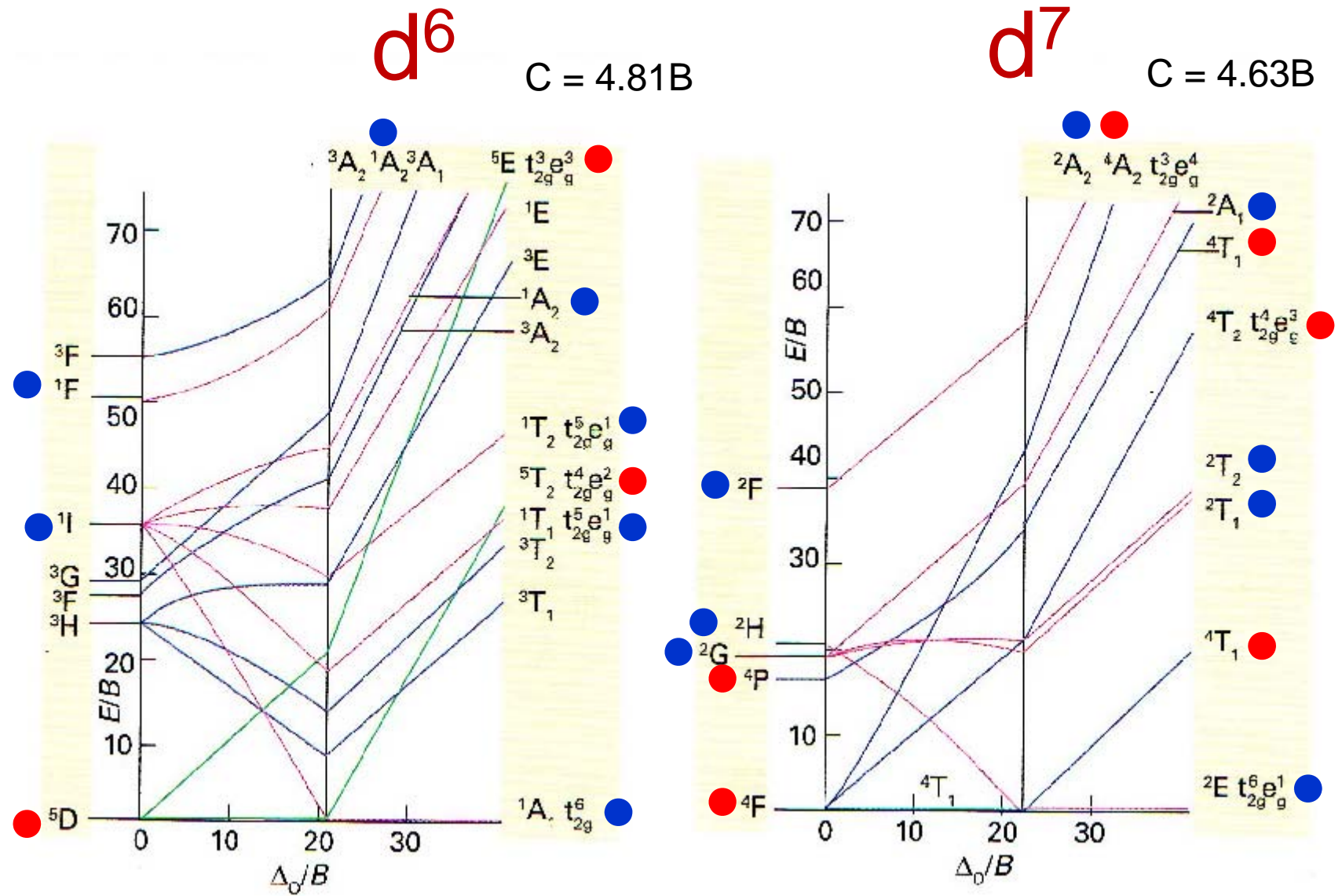
C = 4.50B



3dⁿ八面体形錯体(O_h)のTanabe-Suganoダイアグラム

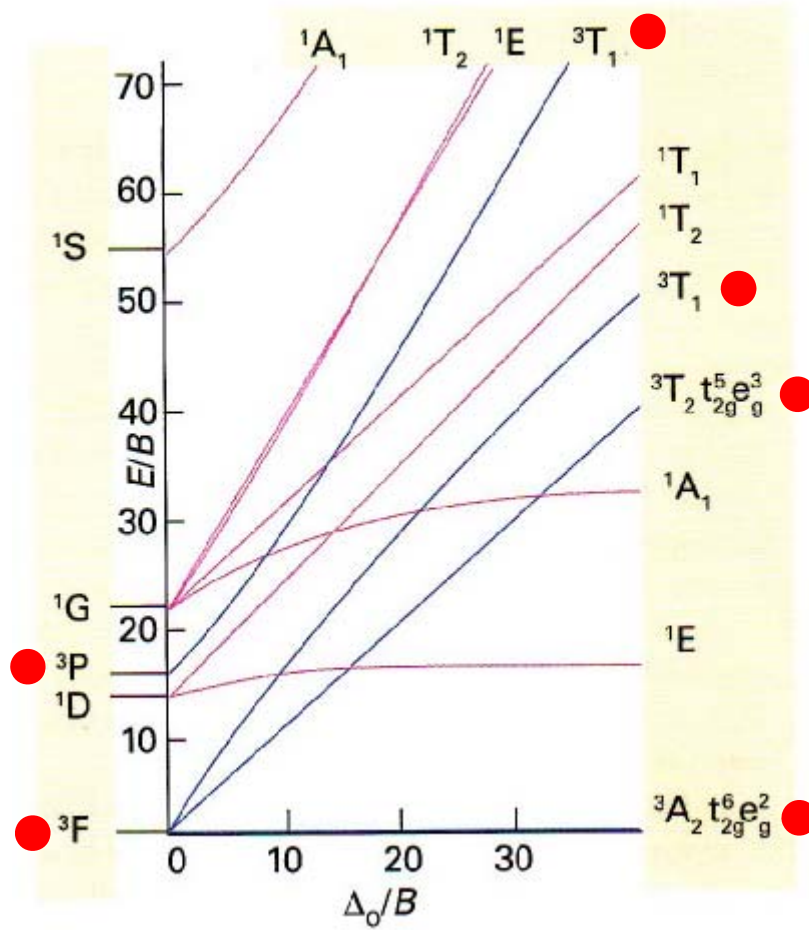


3dⁿ八面体形錯体(O_h)のTanabe-Suganoダイアグラム



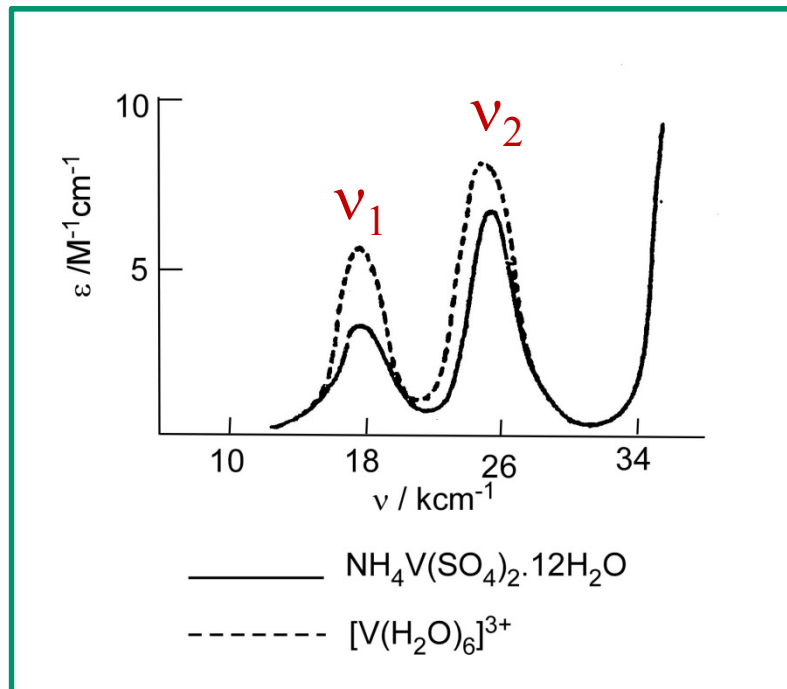
3dⁿ八面体形錯体(O_h)のTanabe-Suganoダイアグラム

d⁸ C = 4.71B



田辺・菅野ダイヤグラムを用いて Δ_o 及び B を計算する

Ex.1 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

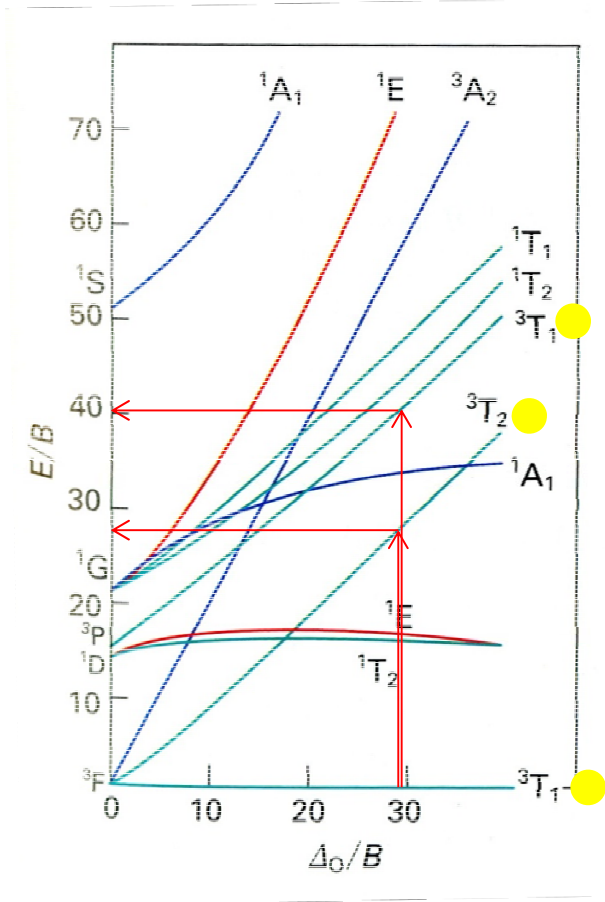


$$\nu_1 = 17.2 \text{ kcm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 25.6 \text{ kcm}^{-1}$$

を帰属し, Δ_o 及び B を求めよ。

田辺・菅野ダイヤグラムを用いて Δ_0 及び B を計算する



● $\epsilon < 10$ より, ν_1, ν_2 は d-d 遷移吸収

● 左図より,
 $\nu_1 : {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
 $\nu_2 : {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ に帰属される。

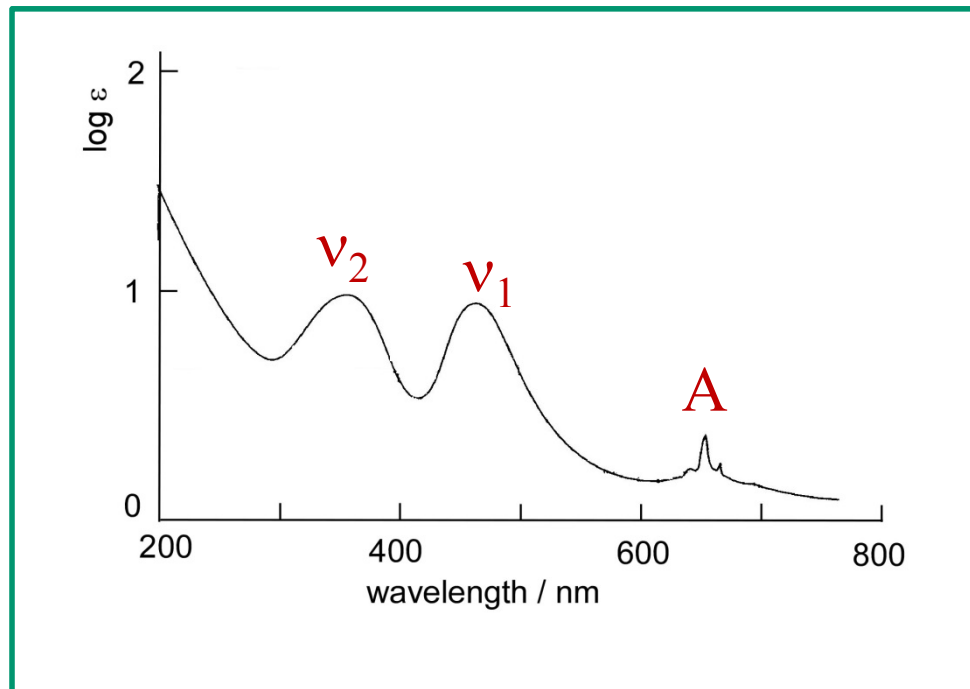
● $\nu_2/\nu_1 = 25.6/17.2 = 1.49$ より $\Delta_0/B = 29.0$

● $\Delta_0/B = 29$ より $\nu_2/B = 25.6/B = 40.0, B = 640 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_1/B = 17.2/B = 26.9, B = 640 \text{ cm}^{-1}$

● よって $\Delta_0 = 18.6 \text{ kcm}^{-1}, B = 640 \text{ cm}^{-1}$

田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_0 及び B を計算する

Ex.2 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

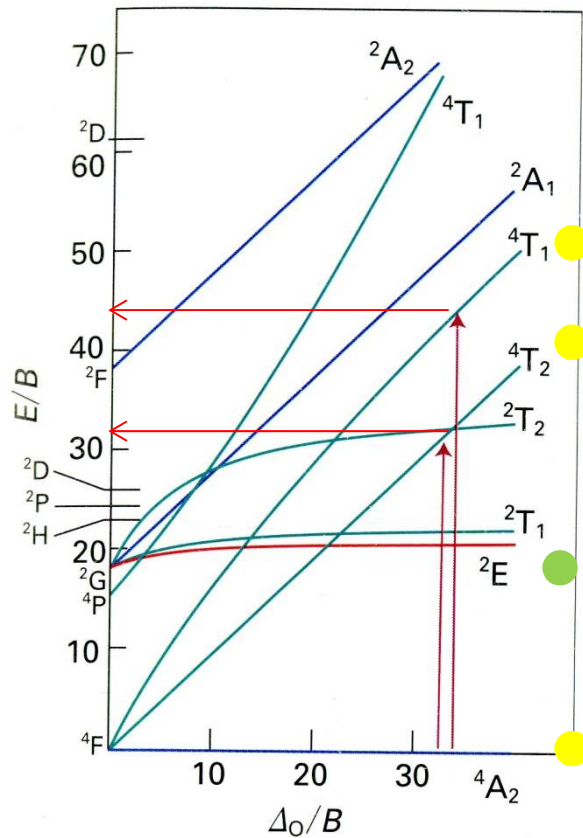


$$v_1 = 21.55 \text{ kcm}^{-1}$$

$$v_2 = 28.50 \text{ kcm}^{-1}$$

を帰属し, Δ_0 及び B を求めよ。
また, A の吸収を帰属せよ。

田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_o 及び B を計算する



● $\epsilon < 10$ より, ν_1, ν_2 は d-d 遷移吸収

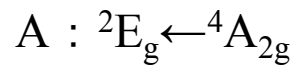
● 左図より,
 $\nu_1 : 4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$
 $\nu_2 : 4T_{1g}(F) \leftarrow 4A_{2g}$ に帰属される。

● $\nu_2/\nu_1 = 28.50/21.55 = 1.32$ より $\Delta_o/B = 33.0$

● $\Delta_o/B = 33.0$ より $\nu_1/B = 21.55/B = 32.8, B = 617 \text{ cm}^{-1}$

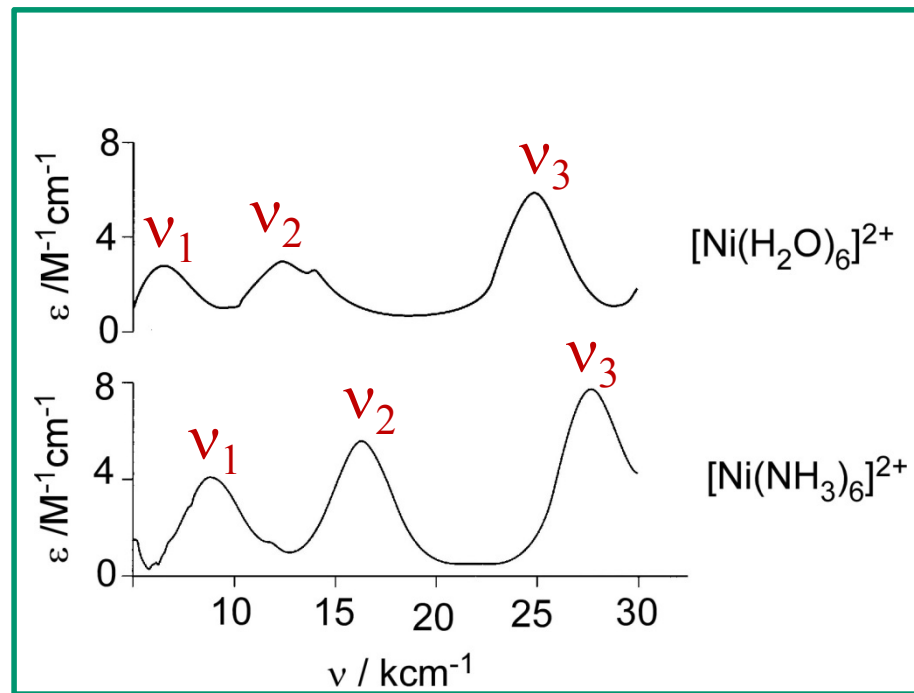
● よって $\Delta_o = 21.7 \text{ kcm}^{-1}, B = 657 \text{ cm}^{-1}$

A は ϵ が非常に小さいスピン禁制遷移
 左図より



田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_0 及び B を計算する

Ex.3 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

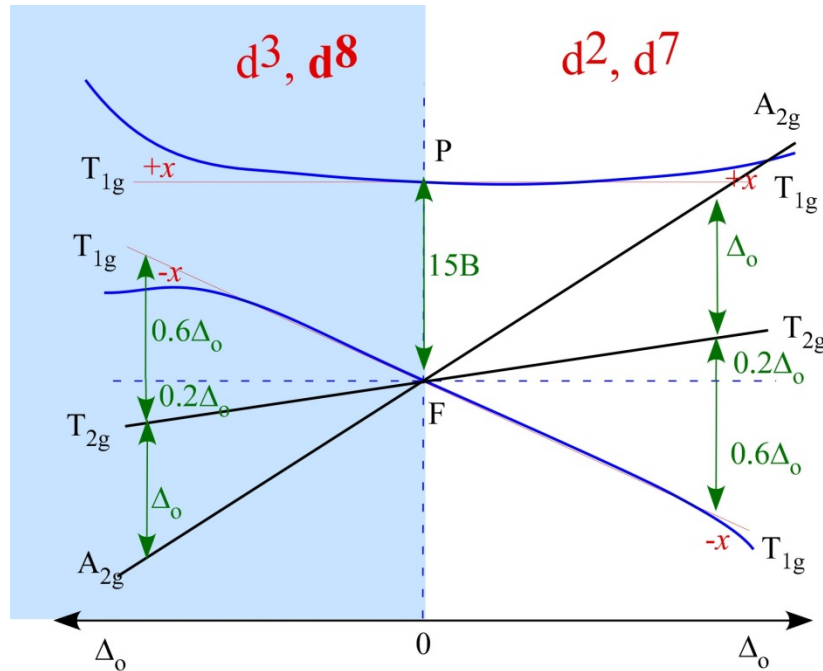


以下のデータをもとに, $\nu_1 \sim \nu_3$ を帰属し, Δ_0 及び B を求めよ。

	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$\nu_1 =$	8.5	10.8 / kcm^{-1}
$\nu_2 =$	13.8	17.5 / kcm^{-1}
$\nu_3 =$	25.3	28.2 / kcm^{-1}

Orgel Diagramを用いて計算せよ。
(Tanabe-Sugano Diagramから求めるのは難しい)。

田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_o 及び B を計算する



$$\begin{aligned} v_1 &= 10Dq \\ v_2 &= 18Dq - x \\ v_3 &= 12Dq + 15B + x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_1 &= 10Dq = \Delta_o \\ v_2 + v_3 &= 30Dq + 15B \end{aligned}$$

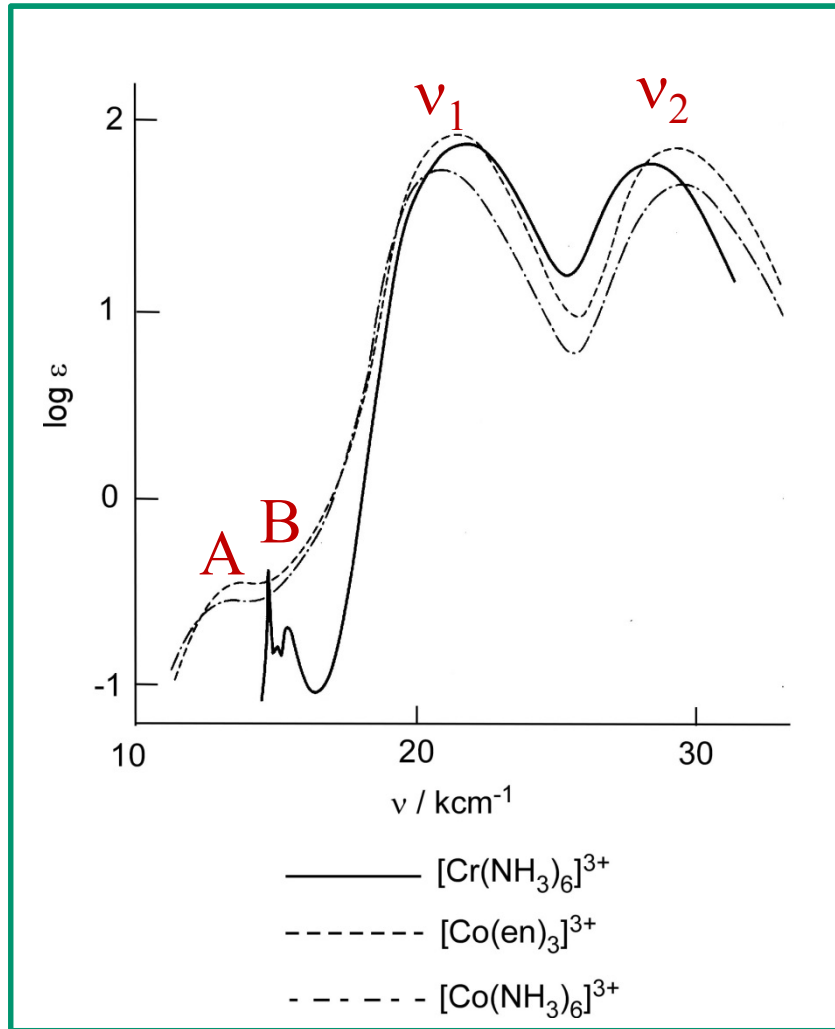
- 左図（オーゲルダイアグラム）より,
 $v_1 : {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
 $v_2 : {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$
 $v_3 : {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ に帰属される。

$$\begin{aligned} \Delta_o &= 10Dq = v_1 \\ v_2 + v_3 &= 30Dq + 15B \quad \text{より} \end{aligned}$$

	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$\Delta_o =$	8.5	10.8 / kcm^{-1}
$B =$	0.91	0.89 / kcm^{-1}

田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_0 及び B を計算する

Ex.4 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



以下のデータをもとに, ν_1, ν_2 を帰属し, Δ_0 及び B を求めよ。また, Aの吸収を帰属せよ。

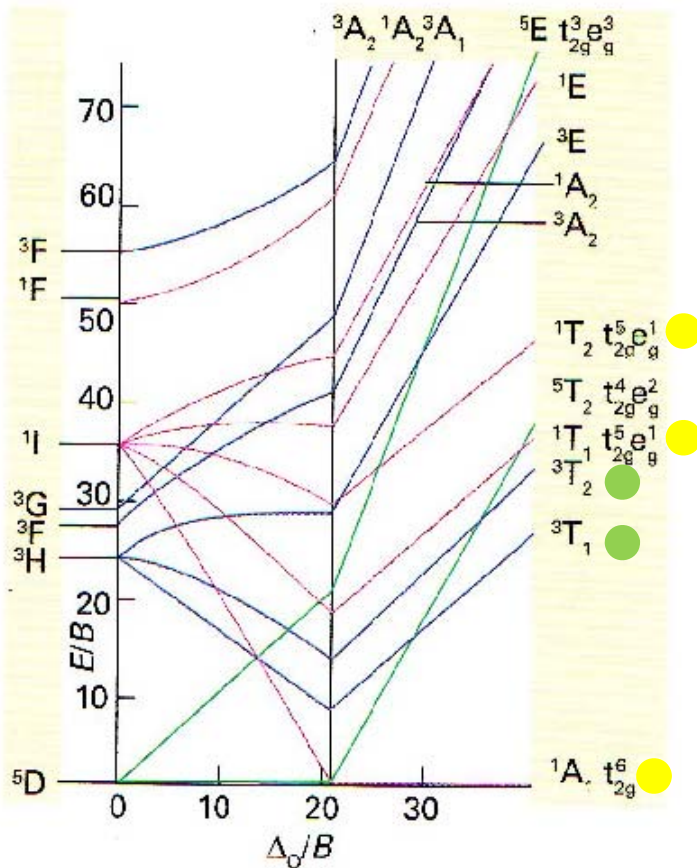
	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\nu_A =$	13.7	13.0	8.0 / cm^{-1}
$\nu_1 =$	21.55	21.2	16.5 / cm^{-1}
$\nu_2 =$	29.60	29.55	24.7 / cm^{-1}

Δ_0 が分光化学系列とあっているか確かめよ。

田辺・菅野ダイアグラムを用いて Δ_o 及び B を計算する



d^6 (low spin)



● 左図（田辺・菅野ダイアグラム）より、

$$v_1 : {}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

$$v_2 : {}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} \text{ に帰属される。}$$

● A, B は e が非常に小さいので、スピン禁制遷移と考えられ、

$$A : {}^3T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$$

$$B : {}^3T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g} \text{ に帰属される。}$$

● Δ_o, B は以下の値（TB図から求めにくい。Leverの方法で B^2/Dq を近似的に無視することでもおおよその値は求められる。）

	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\Delta_o =$	23.16	22.87	20.76 / cm^{-1}
$B =$	590	615	510 / cm^{-1}

Leverの方法による Dq と B の決定法

一部はOrgel Diagramでも説明した

d^n	遷移	吸収帯波数の式
d^1	$2E_g \leftarrow 2T_{2g}$	$\nu = 10 Dq$
d^2	$3T_{2g} \leftarrow 3T_{1g}$ $3A_{2g} \leftarrow 3T_{1g}$ $3T_{1g}(P) \leftarrow 3T_{1g}$	$\nu_1 = 5 Dq - 7.5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 = 15 Dq - 7.5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_3 = (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 - \nu_1 = 10 Dq, \quad \nu_3 - 2 \nu_1 = 15 B - 10 Dq$ $\nu_3 + \nu_2 - 3 \nu_1 = 15 B, \quad (2 \nu_1 - \nu_3) + (\nu_3^2 + \nu_1 \nu_3 - \nu_1^2)^{1/2} = 20 Dq$
d^3	$4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{1g}(F) \leftarrow 4A_{2g}$ $4T_{1g}(P) \leftarrow 4A_{2g}$	$\nu_1 = 10 Dq$ $\nu_2 = 15 Dq + 7.5 B - 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_3 = 15 Dq + 7.5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$ $\nu_2 + \nu_3 = 30 Dq + 15 B = 3 \nu_1 + 15 B$
d^4	高スピン* $5T_{2g} \leftarrow 5E_g$	$\nu = 10 Dq$ *ヤーンテラー歪みによりさらに分裂し、ブロードな吸収となる。 **スピン禁制遷移のため吸収強度は非常に小さい。

Leverの方法による Dq と B の決定法(続)

一部はOrgel Diagramでも説明した

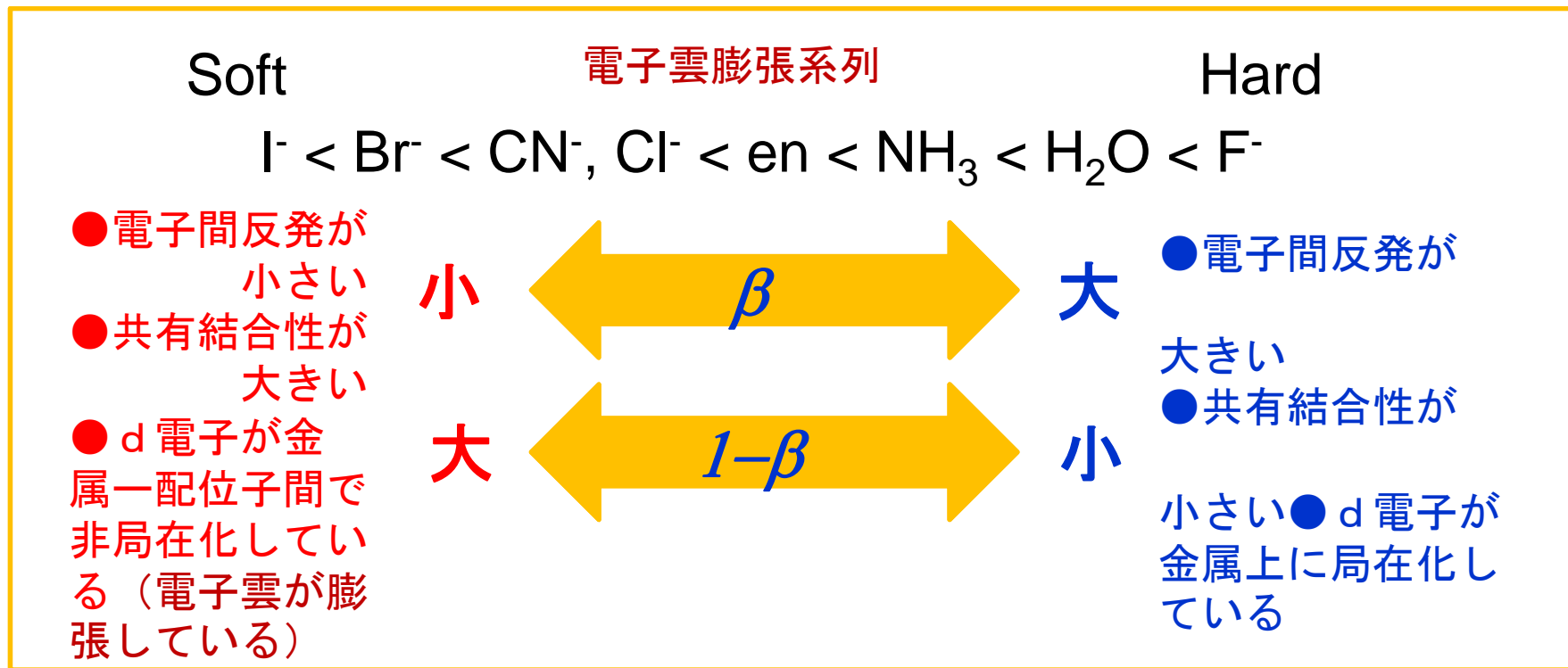
d^n	遷移	吸収帯波数の式
d^6	高スピン $5E_g \leftarrow 5T_{2g}$	$\nu = 10 Dq$
	低スピン $3T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	$\nu_A = 10Dq - 3C + 50B^2 / 10Dq$ **
	$3T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	$\nu_B = 10Dq + 8B - 3C + 14B^2 / 10Dq$ **
	$1T_{1g} \leftarrow 1A_{1g}$	$\nu_1 = 10Dq - C + 86B^2 / 10Dq$
d^7	$1T_{2g} \leftarrow 1A_{1g}$	$\nu_2 = 10Dq + 16B - C + 2B^2 / 10Dq$
	高スピン $4T_{2g} \leftarrow 4T_{1g}$	$\nu_1 = 5Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
	$4A_{2g} \leftarrow 4T_{1g}$	$\nu_2 = 15Dq - 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
	$4T_{1g}(P) \leftarrow 4T_{1g}$	$\nu_3 = (225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
		↓ d ² と同じ
d^8	高スピン $3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$	$\nu_1 = 10Dq$
	$3T_{1g}(F) \leftarrow 3A_{2g}$	$\nu_2 = 15Dq + 7.5B - 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$	$\nu_3 = 15Dq + 7.5B + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
		↓ d ³ と同じ
d^9 *	$2T_{2g} \leftarrow 2E_g$	$\nu = 10 Dq$

*ヤーンテラー歪みによりさらに分裂し、ブロードな吸収となる。

**スピン禁制遷移のため吸収強度は非常に小さい。

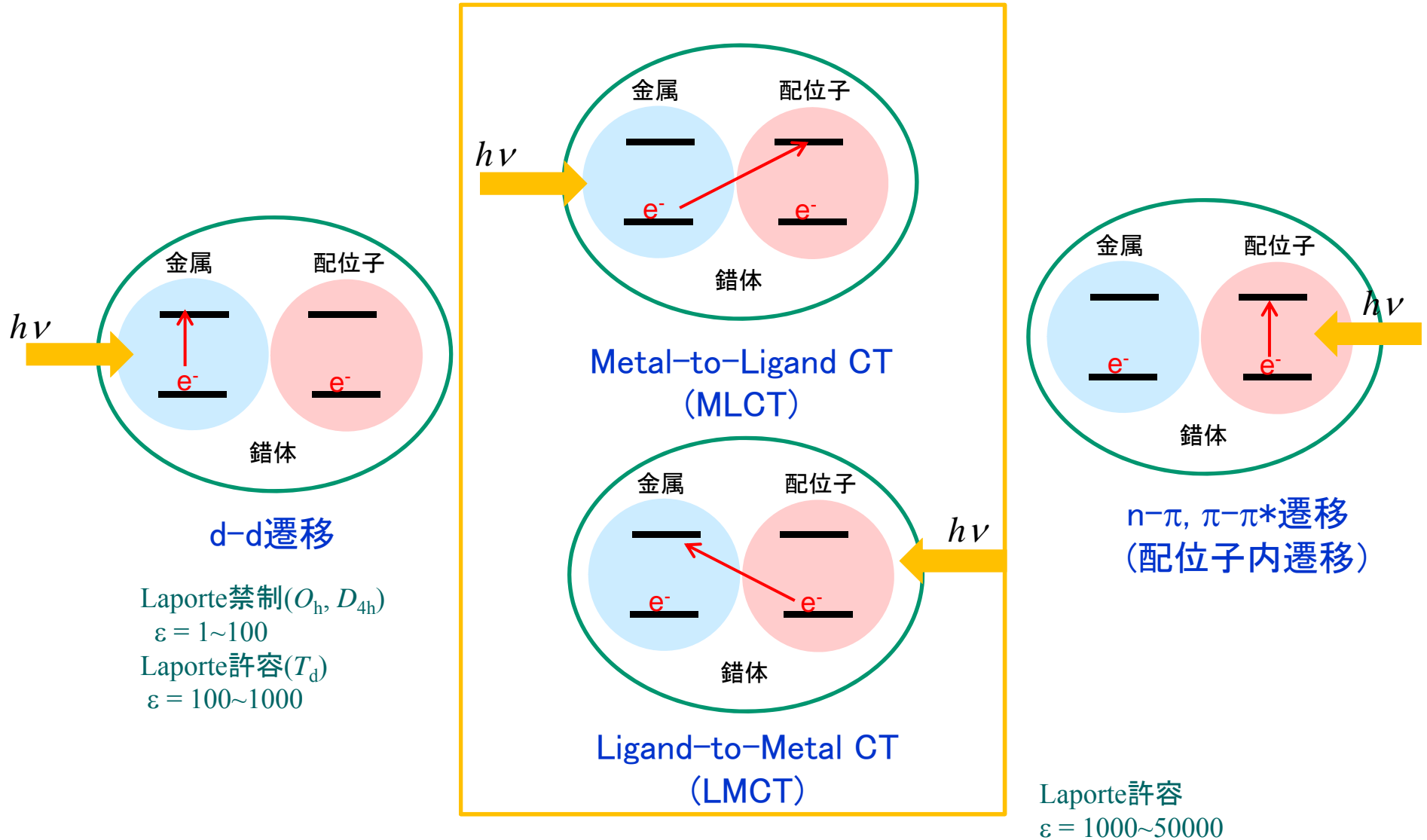
電子雲膨張パラメータ (Nephelauxetic Parameter) β

$$\beta = \frac{B_{(\text{錯体})}}{B_{(\text{自由イオン})}} < 1$$



【例】 Co^{2+} (自由イオン) : $B_0 = 970 \text{ cm}^{-1}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$: $B = 920 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0.95$), , $[Co(NH_3)_6]^{2+}$: $B = 885 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0.91$)
 Ni^{2+} (自由イオン) : $B_0 = 1040 \text{ cm}^{-1}$, $[NiF_6]^{4-}$: $B = 843 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0.81$), , $[NiBr_6]^{4-}$: $B = 600 \text{ cm}^{-1}$ ($\beta = 0.58$)

電荷移動吸收 (Charge-Transfer Absorption)

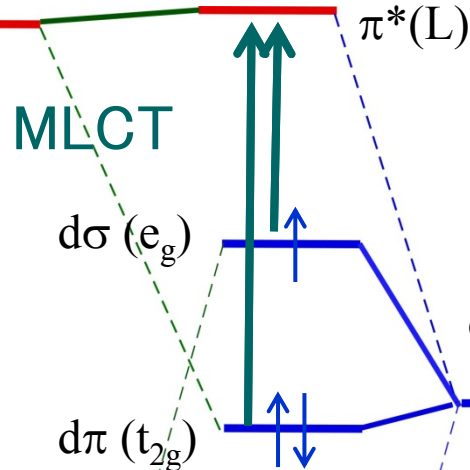


電荷移動遷移 (Charge Transfer Transition)

八面体形錯体の電荷移動遷移 (Charge-Transfer Transition)

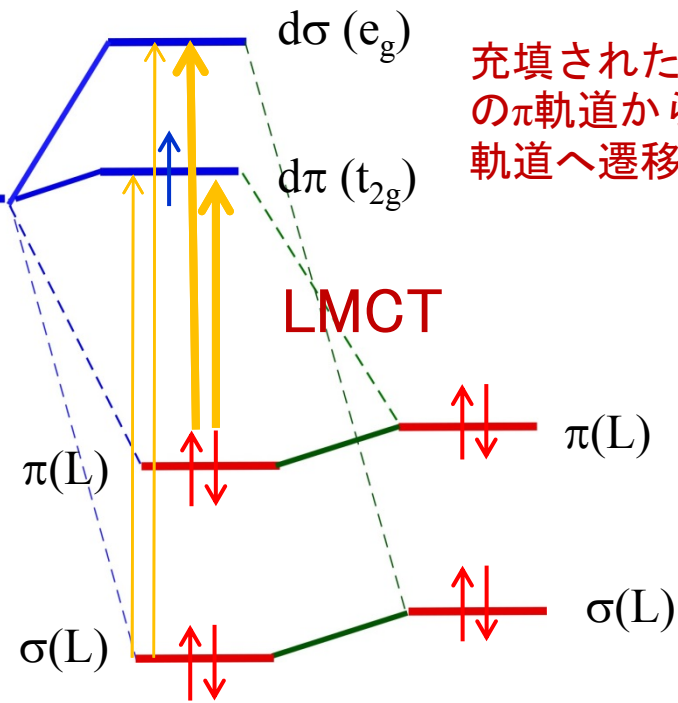
配位子に π 受容性軌道がある場合

充填されたd軌道から配位子の空の π^* 軌道へ遷移

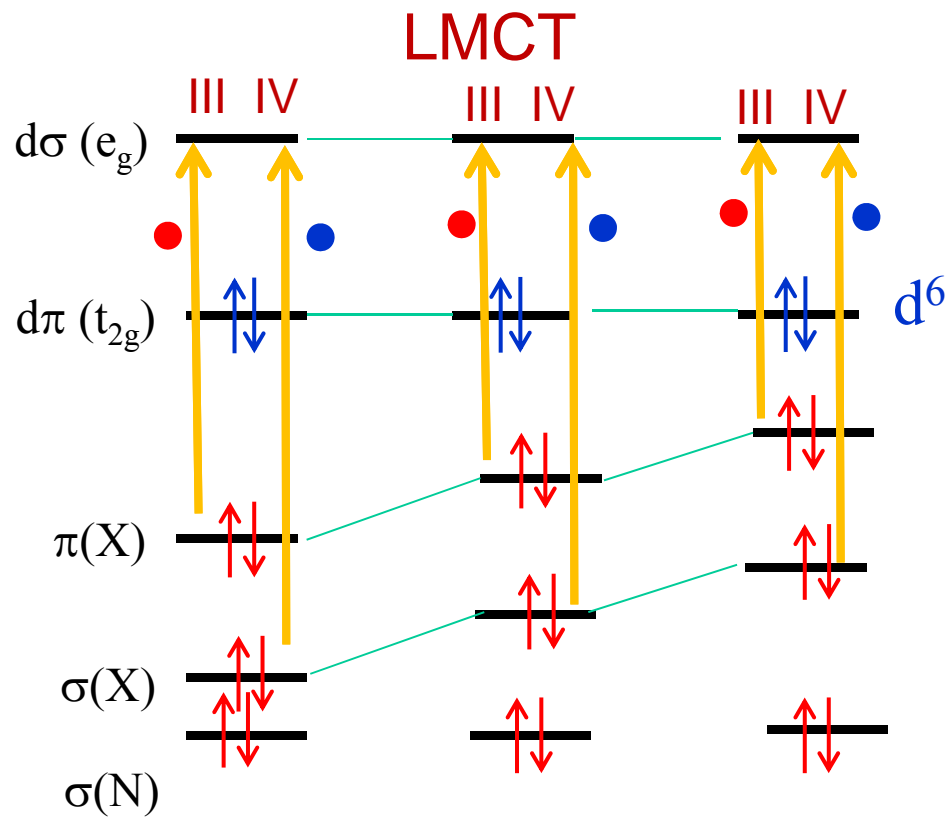


配位子に π 供与性軌道がある場合

充填された配位子の π 軌道から空のd軌道へ遷移

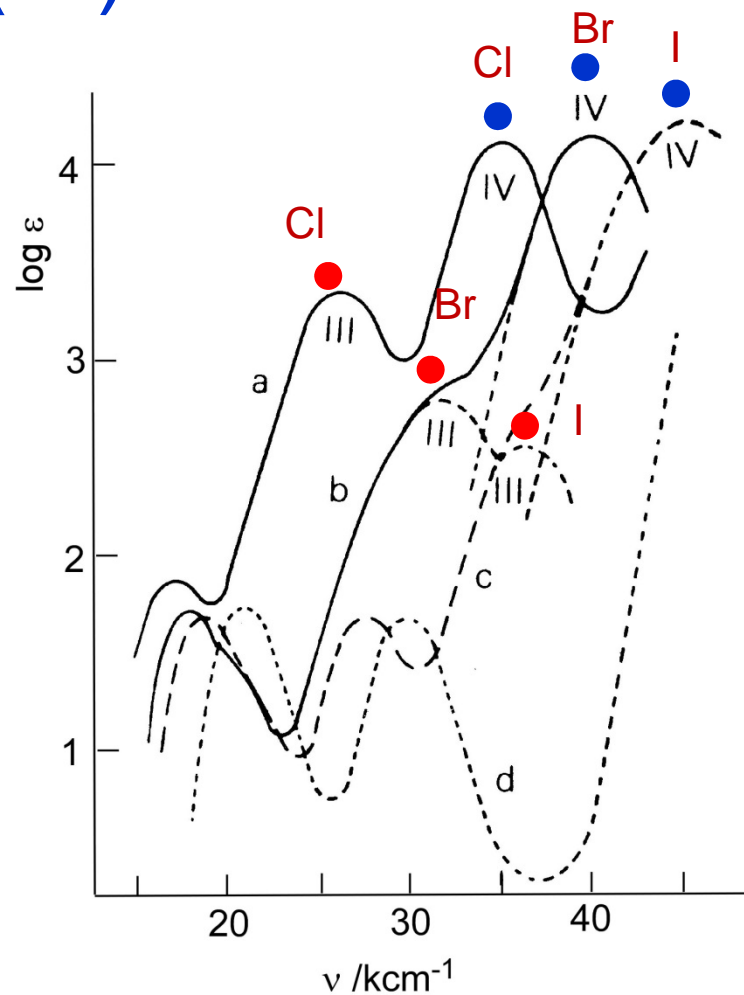


LMCT of $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ (d^6)



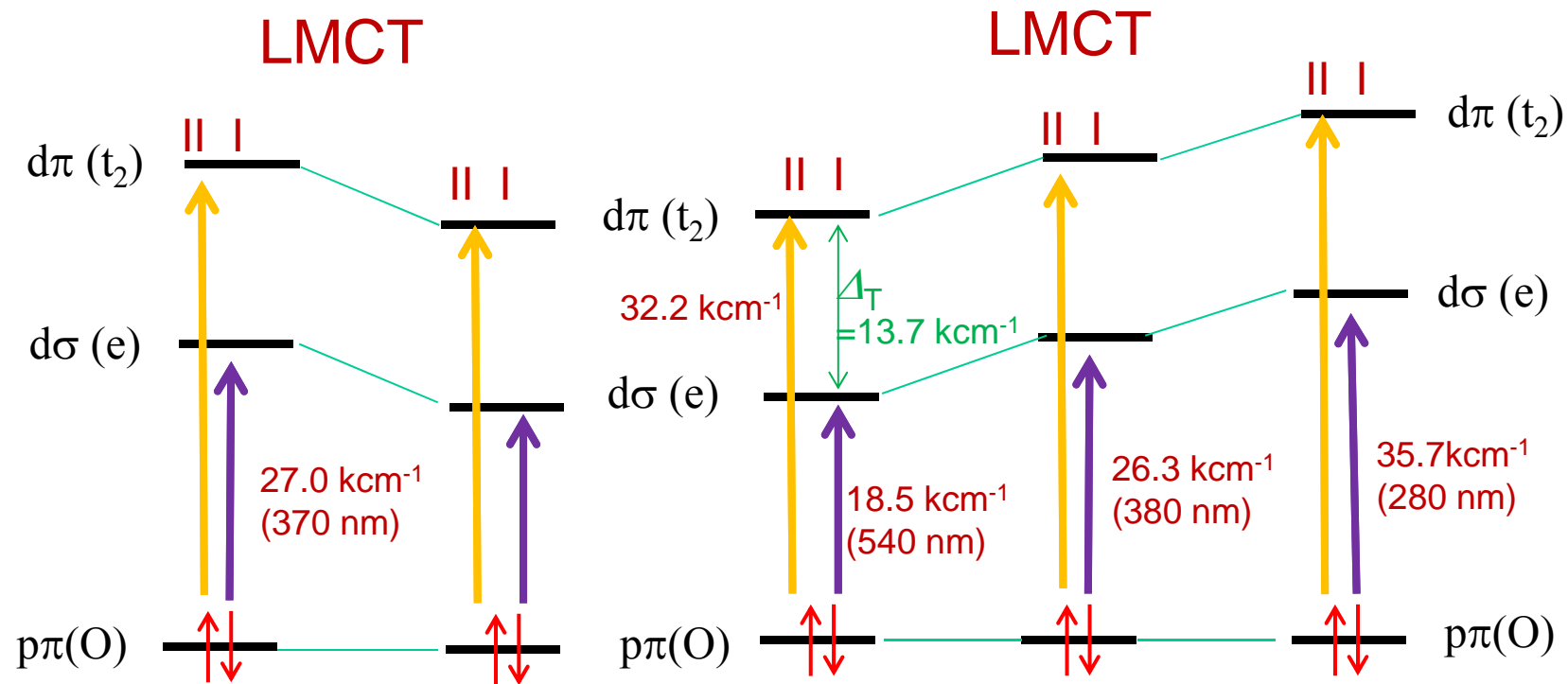
$\text{X} = \text{Cl}$ $\text{X} = \text{Br}$ $\text{X} = \text{I}$

2つのLMCT吸収帯(III, IV)のエネルギーは $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順に約 8 kcm^{-1} ずつ高エネルギーシフトする



$\text{X} = \text{Cl}$ (a), Br (b), I (c)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d)

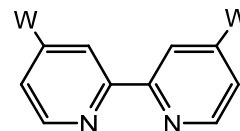
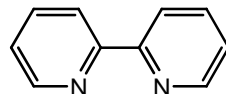
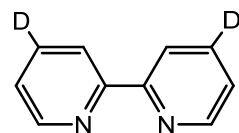
LMCT of $[\text{MO}_4]^-$ ($M = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) and $[\text{CrO}_4]^{2-}$



$M = \text{Cr}^{6+} (3d^0) \quad \text{Mn}^{7+} (3d^0) \quad M = \text{Mn}^{7+} (3d^0) \quad \text{Tc}^{7+} (4d^0) \quad \text{Re}^{7+} (5d^0)$

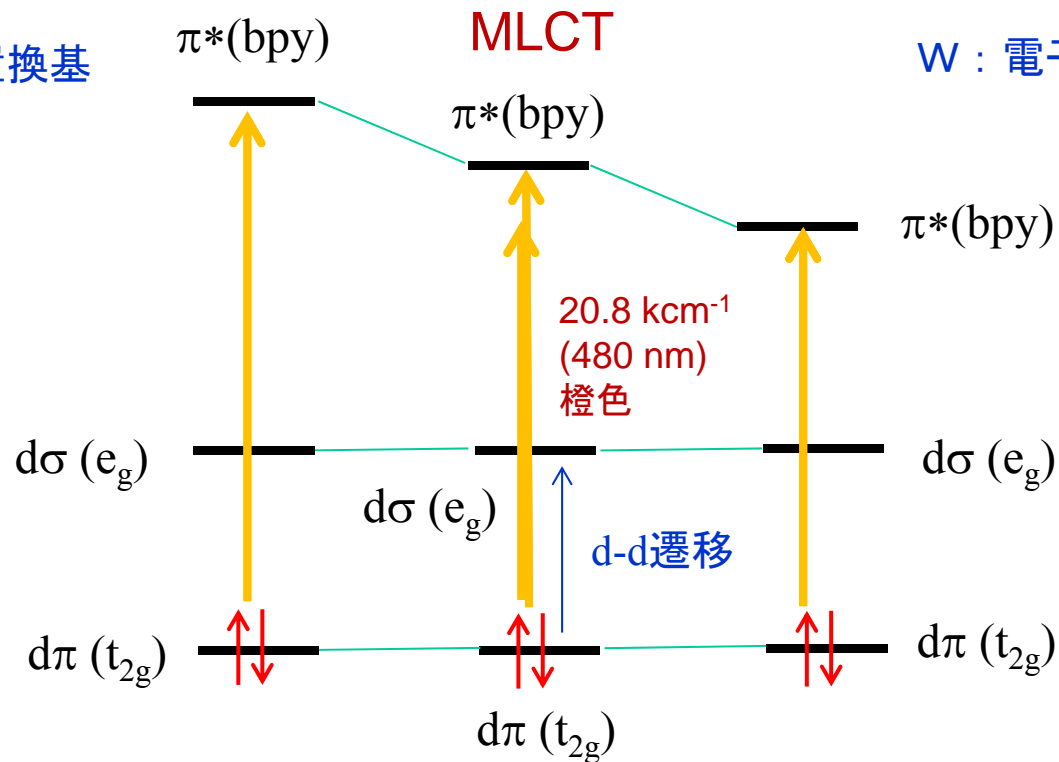
酸素原子の $p\pi$ 軌道のエネルギーは変化しないのでLMCT吸収帯のエネルギーは金属のd軌道のエネルギー準位を反映している(光学的電気陰性度)

MLCT of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (d^6)



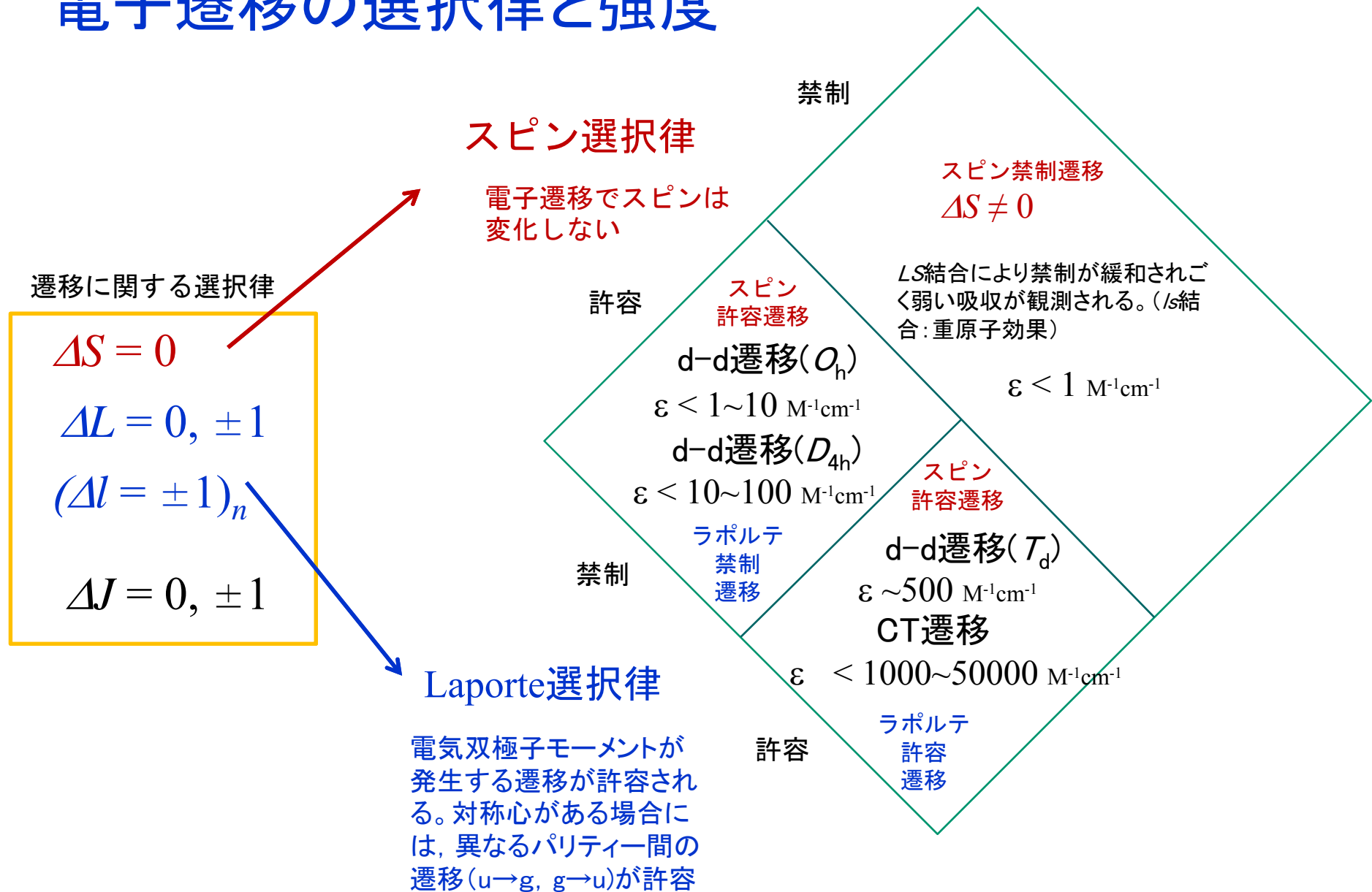
D : 電子供与性置換基

W : 電子吸引性置換基

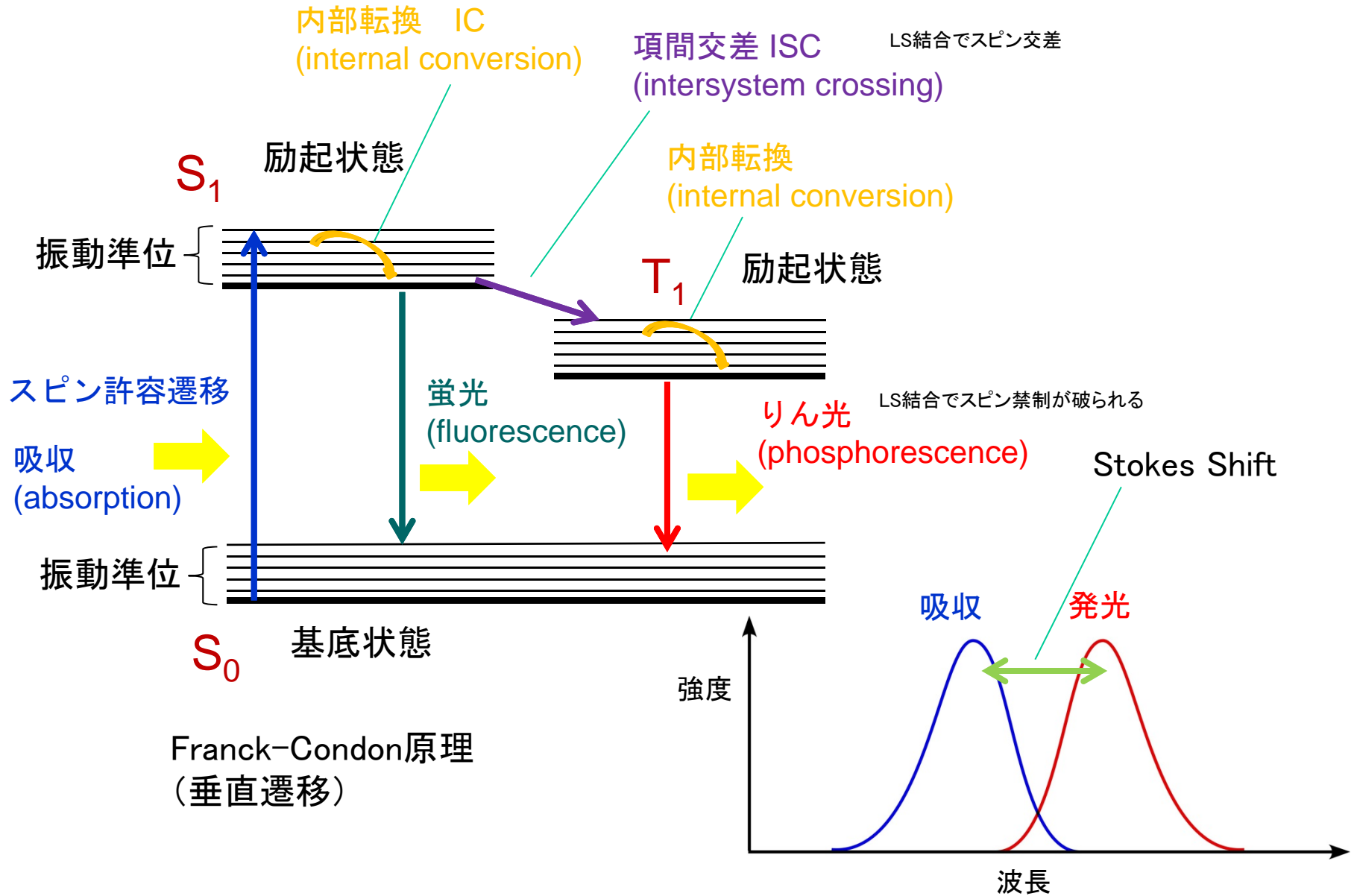


bpyの置換基によってMLCT吸収帯のエネルギーが変化する。

電子遷移の選択律と強度

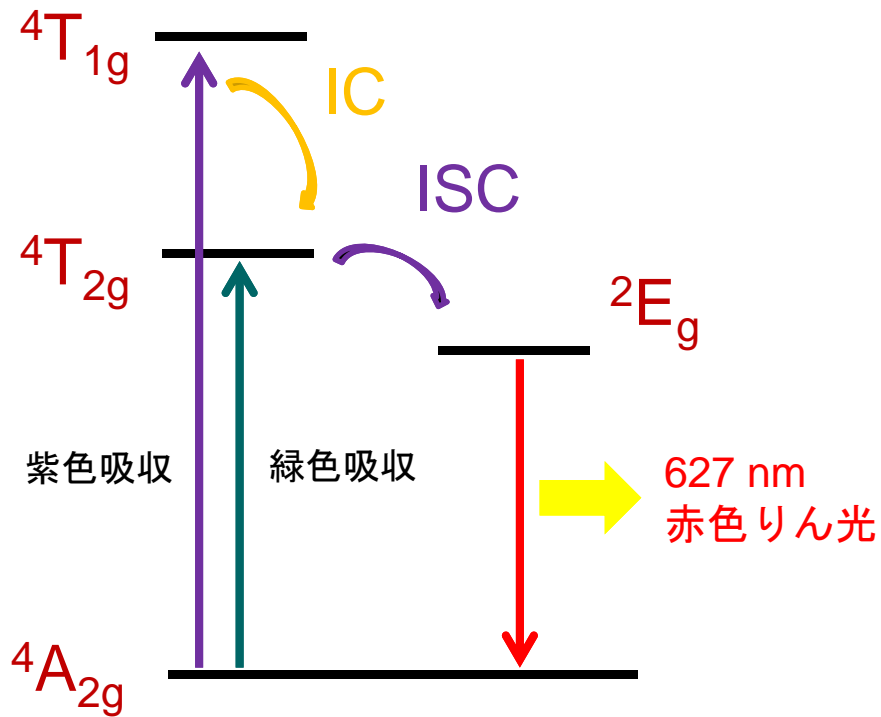


錯体の発光(Luminescence)



錯体の発光

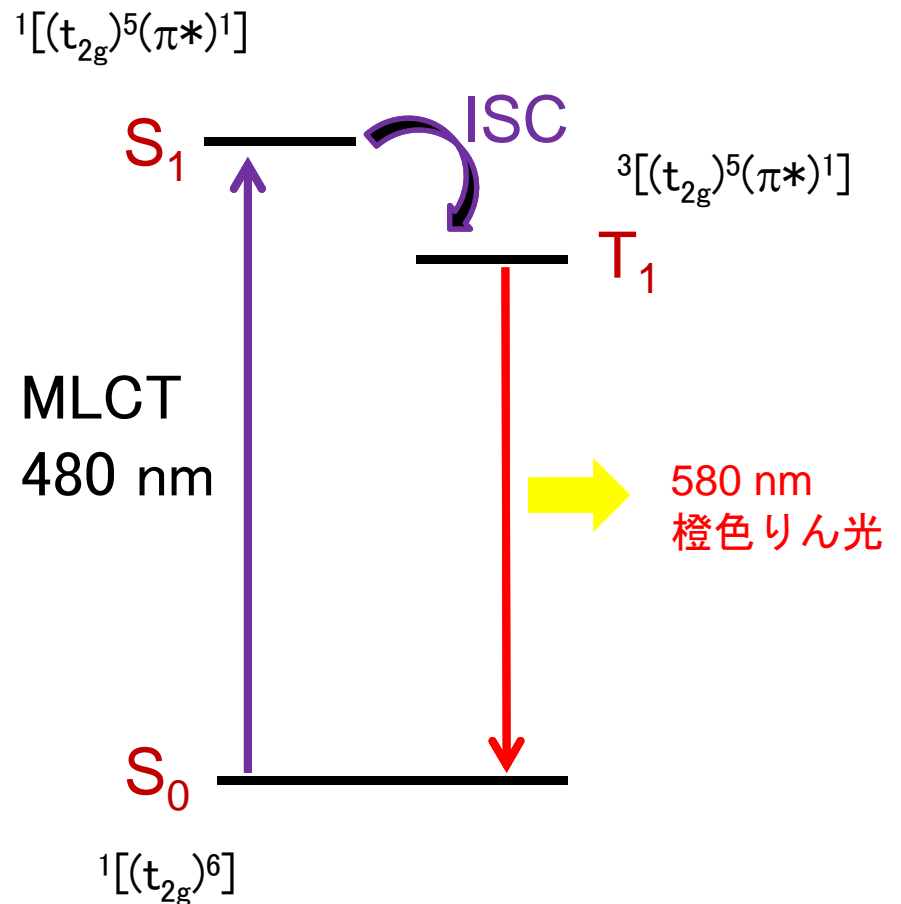
ルビー $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ d^3



赤色レーザー
(LASER)に用いられる

Light Amplification
by Stimulated Emission of Radiation

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ d^6

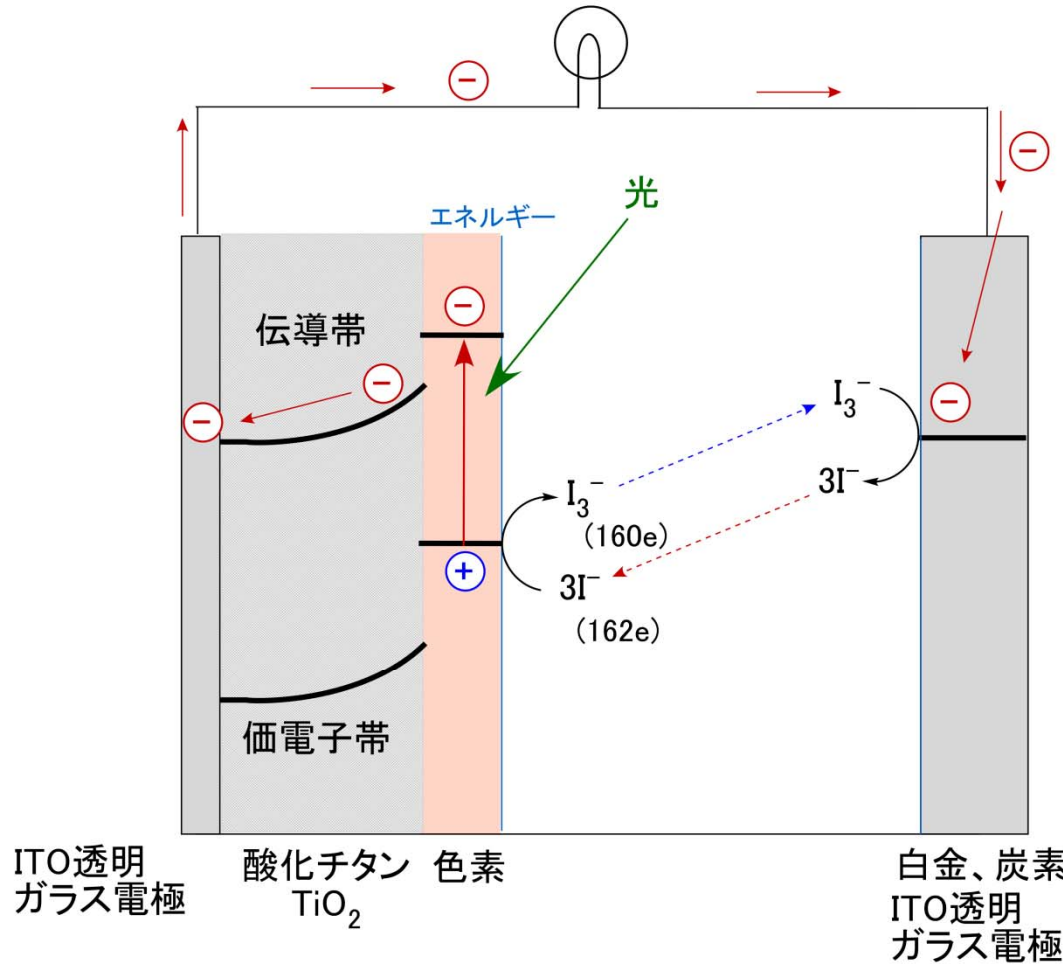
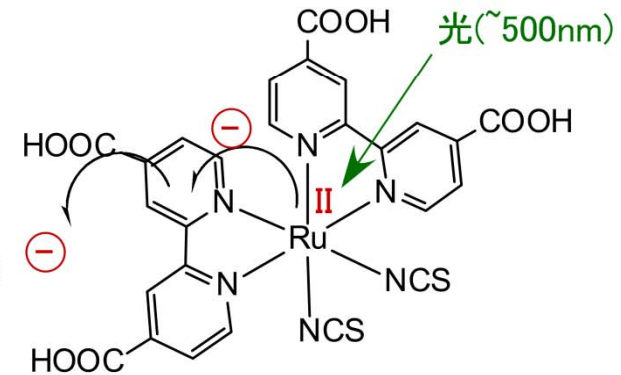
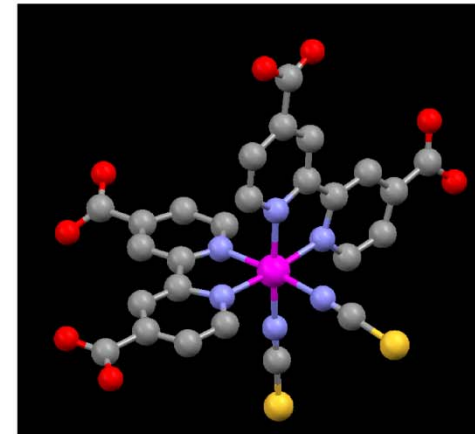


太陽電池 (Solar Cell)

色素増感湿式太陽電池

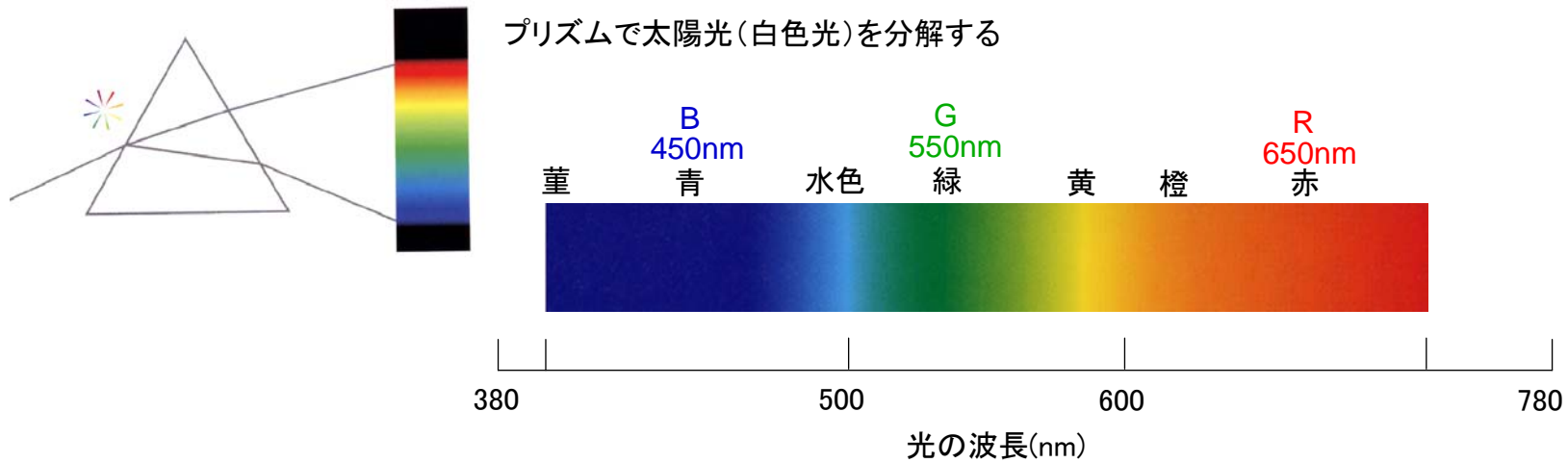
グレッツェル (Nature 1991)

ルテニウム錯体 (N3色素)

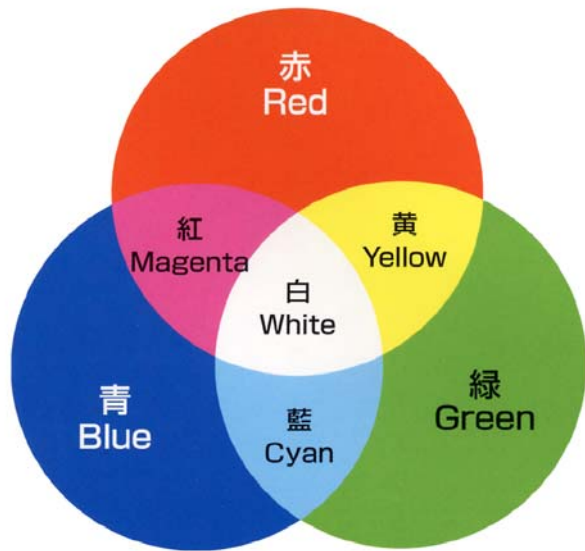


変換効率は低い (~10%) が、可視光が利用でき、安価で応用性が高い

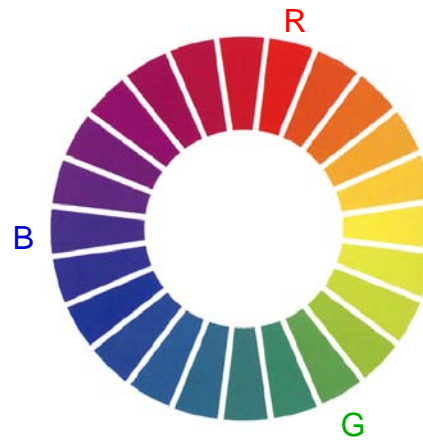
可視光スペクトル (色の仕組み)



光の3原色 (RGB)



色材の3原色 (CMY)



色相環

可視光の色と補色

波長 (nm)	色	補色
380-435	すみれ	黄緑
435-480	青	黄
480-490	緑青	橙
490-500	青緑	赤
500-560	緑	紫
560-580	黄緑	すみれ
580-595	黄	青
595-650	橙	緑青
650-780	赤	青緑