

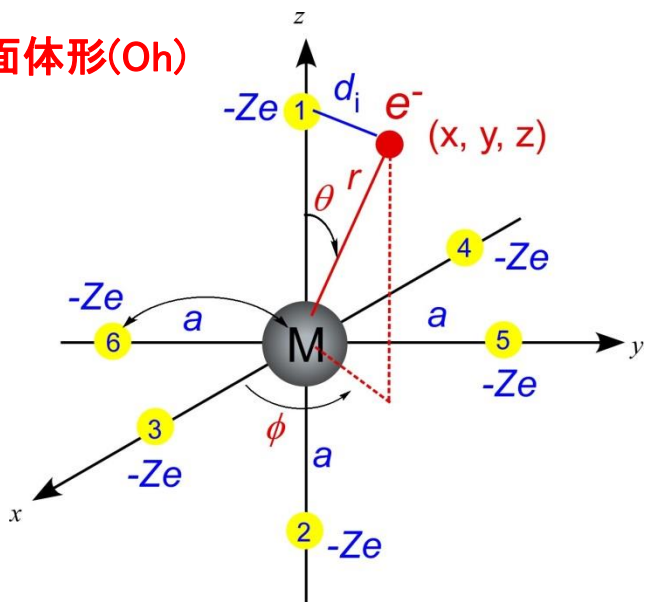
§ 2. 錯体の電子状態(1)

1. 結晶場理論と結晶場分裂パラメータ
2. 分光化学系列
3. 多電子配置と結晶場安定化エネルギー
4. 様々な構造の結晶場分裂
5. ヤーン・テラー効果
6. 錯体の磁性
7. 配位子場理論
8. 角重なりモデル

結晶場理論 (Crystal Field Theory)

- 中心金属イオンのd電子が配位子から受ける効果として静電気力のみを考える (配位子を点電荷(-Ze)とする)
 - 中心金属のd電子1個を考える (1電子ハミルトニアン)
 - 配位子(負の点電荷)とd電子の反発を考慮し, d軌道の分裂(摂動エネルギー)を考える
- 1920後半 H. Bethe

八面体形(O_h)



1電子ハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Oh} \quad \text{摂動項}$$

$$E = E_0 + E_{Oh} \quad \text{摂動エネルギー}$$

$$\hat{H}_{Oh} = \sum_{i=1}^6 \frac{Ze^2}{d_i}$$

$$= \frac{6Ze^2}{a} + \frac{35Ze^2}{4a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - (3r^4/5))$$

$$V_{sp}$$

球対称
反発項

$$\hat{H}'_{Oh}$$

O_h対称
反発項



O_h反発に伴う摂動エネルギーを求める

$$\hat{H}'_{Oh} \psi = E'_{Oh} \psi$$

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 + c_5 \phi_5$$

$\phi_1 \sim \phi_5$ は水素原子モデルから求めた5つのd軌道

$$E'_{Oh} = \frac{\langle \psi^* | \hat{H}'_{Oh} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle}$$

$$\psi = \sum c_i \phi_i$$



E'_{Oh} の最小値を求めるために $\psi = \sum c_i \phi_i$ を代入し

$$\frac{\partial E'_{Oh}}{\partial c_i} = 0$$

より永年方程式を得る

	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_0	ϕ_{-1}	ϕ_{-2}	
ϕ_2	$H_{2,2} - E$	$H_{2,1}$	$H_{2,0}$	$H_{2,-1}$	$H_{2,-2}$	$= 0$
ϕ_1	$H_{1,2}$	$H_{1,1} - E$	$H_{1,0}$	$H_{1,-1}$	$H_{1,-2}$	
ϕ_0	$H_{0,2}$	$H_{0,1}$	$H_{0,0} - E$	$H_{0,-1}$	$H_{0,-2}$	
ϕ_{-1}	$H_{-1,2}$	$H_{-1,1}$	$H_{-1,0}$	$H_{-1,-1} - E$	$H_{-1,-2}$	
ϕ_{-2}	$H_{-2,2}$	$H_{-2,1}$	$H_{-2,0}$	$H_{-2,-1}$	$H_{-2,-2} - E$	

ϕ_0	\leftrightarrow	d_{z^2}
$\phi_1 \ \phi_{-1}$	\leftrightarrow	$d_{xz} \ d_{yz}$
$\phi_2 \ \phi_{-2}$	\leftrightarrow	$d_{xy} \ d_{x^2-y^2}$

$$\begin{pmatrix} H_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

の固有値問題を解く

$$H_{2,2} = H_{-2,-2} = \langle \phi_2 | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_2 \rangle = Dq$$

$$H_{2,-2} = \langle \phi_2 | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_{-2} \rangle = 5Dq$$

$$H_{1,1} = H_{-1,-1} = \langle \phi_1 | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_1 \rangle = -4Dq$$

$$H_{1,-1} = \langle \phi_1 | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_{-1} \rangle = 0$$

$$H_{0,0} = \langle \phi_0 | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_0 \rangle = 6Dq$$

$$\text{その他 } H_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H}_{\text{Oh}} | \phi_j \rangle = 0 \quad (i \neq j)$$

	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_0	ϕ_{-1}	ϕ_{-2}	
ϕ_2	$Dq - E$	0	0	0	$5Dq$	$= 0$
ϕ_1	0	$-4Dq - E$	0	0	0	
ϕ_0	0	0	$6Dq - E$	0	0	
ϕ_{-1}	0	0	0	$-4Dq - E$	0	
ϕ_{-2}	$5Dq$	0	0	0	$Dq - E$	

$$D = \frac{35Ze^2}{4a^5}$$

$$q = \frac{2}{105} \bar{r^4}$$

$$\bar{r^4} = \int |R_{3d}(r)|^2 r^4 r^2 dr$$

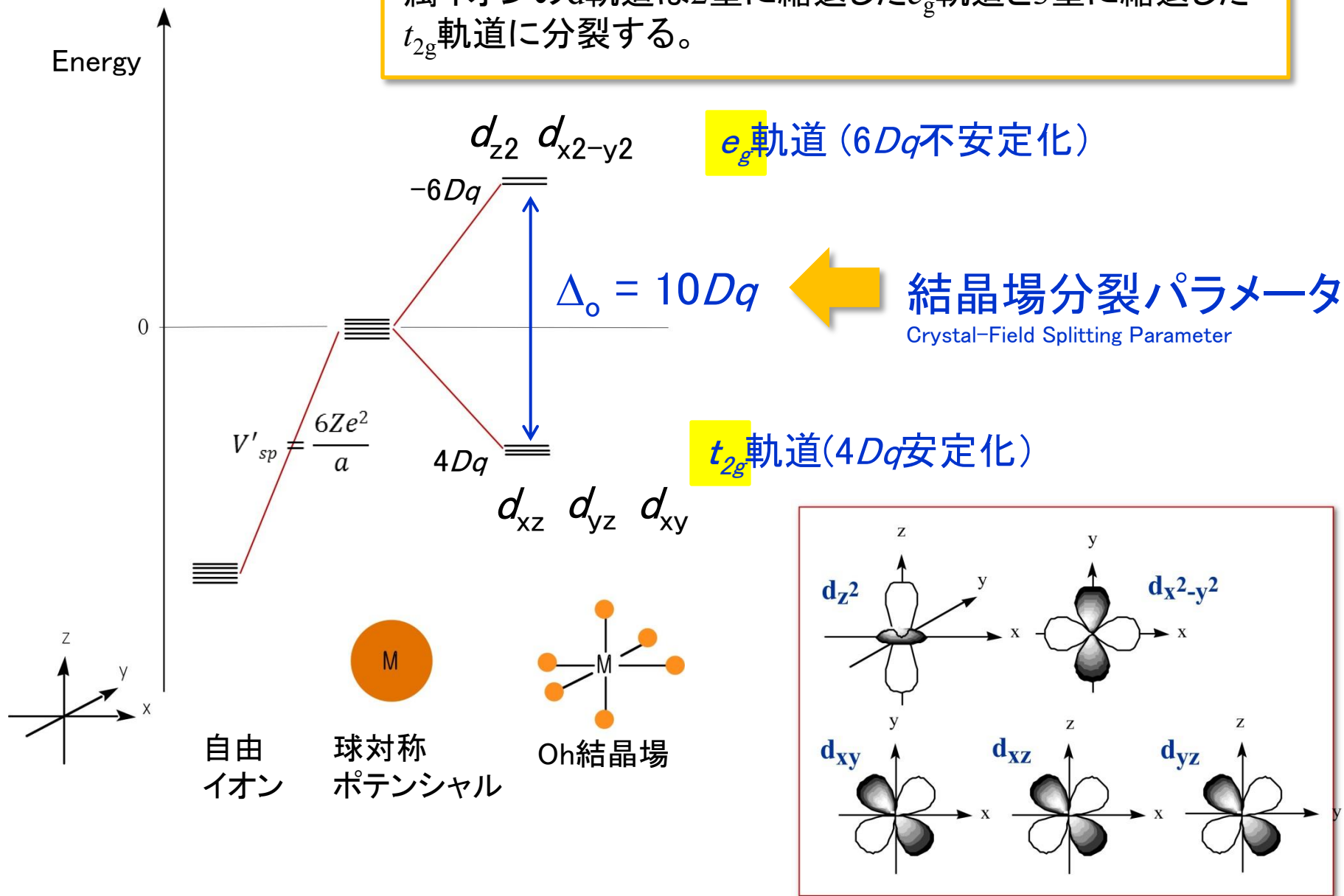
$$Dq = \frac{ze^2}{6a^5} \bar{r^4}$$

$(E + 4Dq)^3 (E - 6Dq)^2 = 0$

$$E = -4Dq \text{ (3重根)}, 6Dq \text{ (2重根)}$$

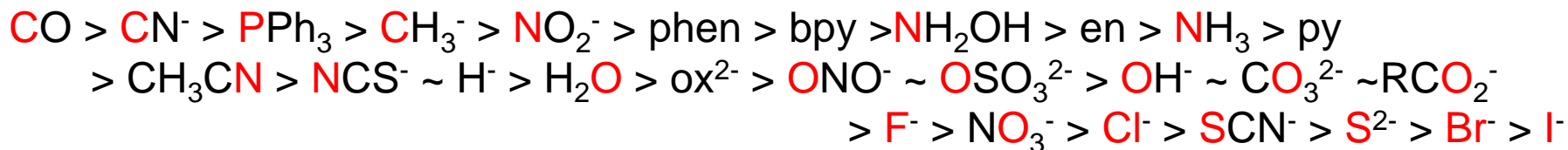
結晶場分裂

八面体形に配置した点電荷からの静電反発により中心金属イオンのd軌道は2重に縮退した e_g 軌道と3重に縮退した t_{2g} 軌道に分裂する。

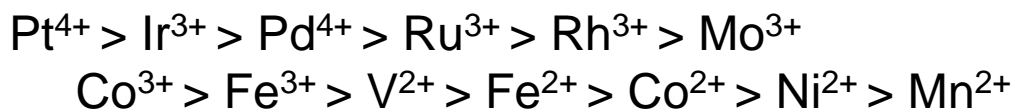


分光化学系列 (Spectrochemical Series)

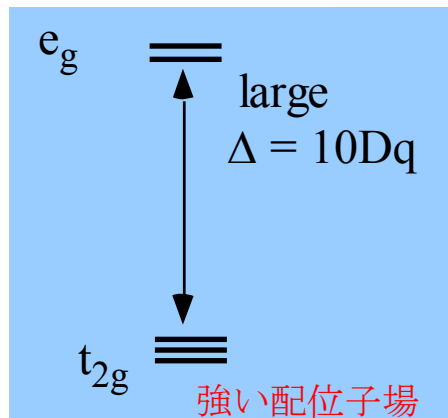
結晶場分裂パラメータ($\Delta_o = 10Dq$)は電子吸収スペクトル(紫外可視吸収スペクトル)のd-d吸収帯から求めることができ、**樋田龍太郎(1903-1962)**は系統的な実験により、配位子を以下の順で変化させるとd-d吸収エネルギーが系統的に変化する、すなわち結晶場分裂(Dq)が変化することを明らかにした。これを**分光化学系列 (Spectrochemical Series)**という。



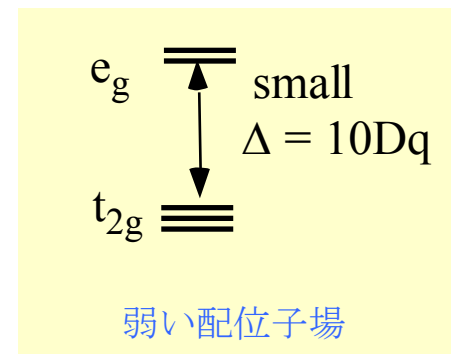
強配位子場



弱配位子場



$5d^n > 4d^n > 3d^n$
high oxidation state > low oxidation state



点群 O_h の指標表

$O_h (m\bar{3}m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

点群 O の直積表

O	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
T_1	T_2	T_2	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_2 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

点群Ohとその部分群の既約表現間の相関表

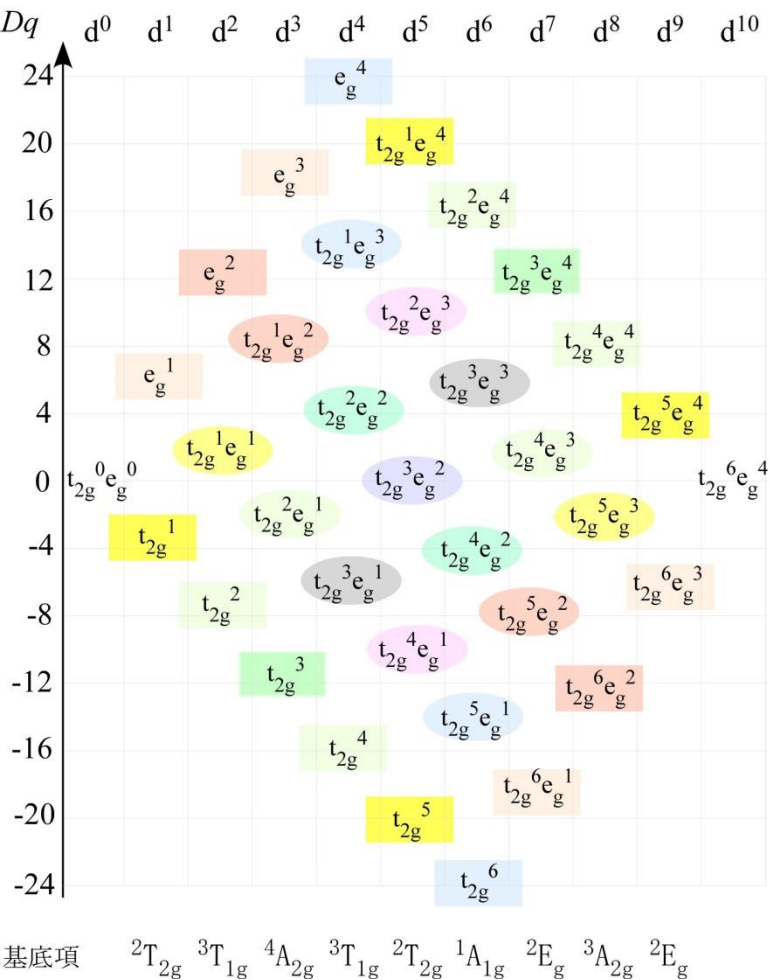
O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2	E_g	E	A_u+B_u
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_g+2B_g
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	B_2+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{1g}+E_g$	A_1+E	$2A_g+B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u}+B_{1u}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2	E_u	E	A_u+B_u
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u}+E_u$	B_2+E	B_2+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{2u}+E_u$	A_2+E_u	A_u+2B_u
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{1u}+E_u$	A_1+E_u	$2A_u+B_u$

様々な点群における軌道の既約表現

Symmetry species of orbitals on the central atom

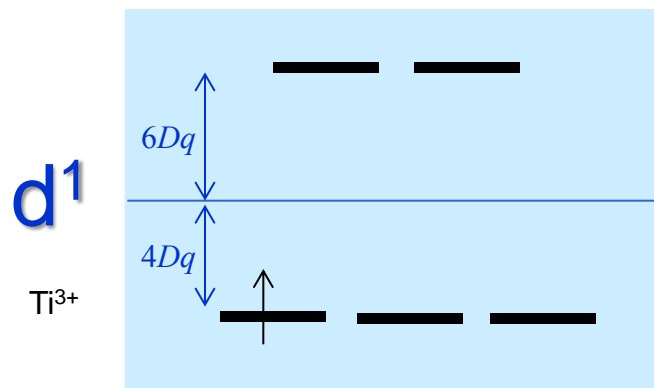
	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6h}	T_d	O_h
s	Σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	Π	B_1	E'	E	E_u	E	E'_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	Π	B_2	E'	E	E_u	E	E'_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	Σ	A_1	A'_2	A_1	A_{2u}	A_1	A'_2	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	Σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	Δ	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	F'_2	F_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	Δ	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E'_2	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	Π	B_2	E''	E	F'_g	E	E''_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	Π	B_1	E''	E	F_g	E	F'_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

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



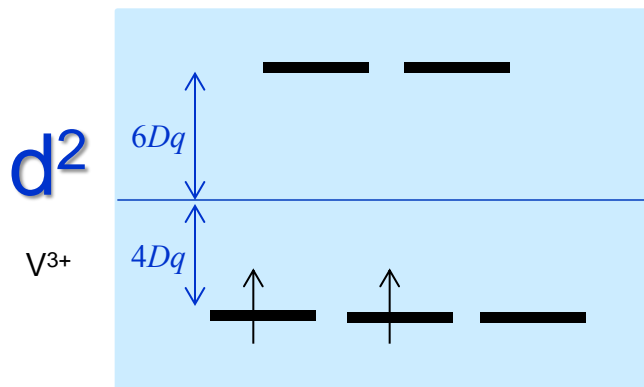
項	準位
t_{2g}^1, t_{2g}^5	${}^2T_{2g}$
t_{2g}^2, t_{2g}^4	${}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$
t_{2g}^6, e_g^4	${}^1A_{1g}$
e_g^1, e_g^3	2E_g
e_g^2	${}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$
$t_{2g}^1 e_g^1, t_{2g}^5 e_g^3$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$
$t_{2g}^1 e_g^2, t_{2g}^5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

6配位八面体型錯体の多電子系d電子配置(基底状態)



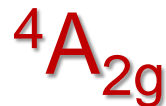
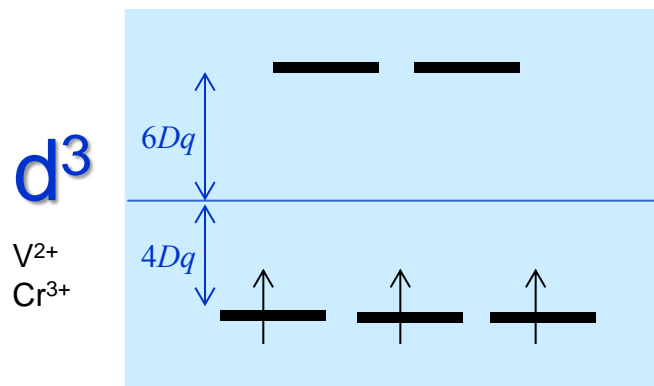
結晶場安定化エネルギー
 $LFSE = 4Dq (0.4\Delta_o)$

スピン量子数: $S = \frac{1}{2}$
 スピン多重度: $2S+1 = 2$



$LFSE = 8Dq (0.8\Delta_o)$

$S = 1$
 $2S+1 = 3$



$LFSE = 12Dq (1.2\Delta_o)$

$S = \frac{3}{2}$
 $2S+1 = 4$

●1電子系の結晶場分裂を多電子系に応用する。(様々な考察が可能になるが、定量的な議論はできない)

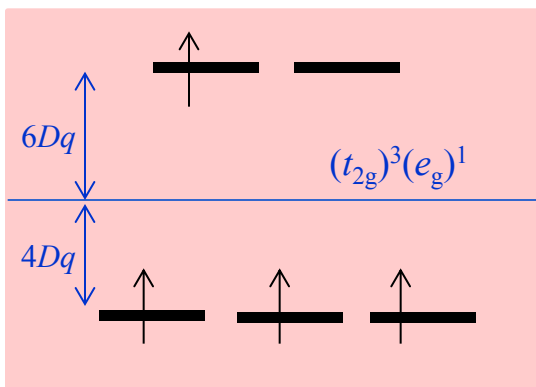
●基底状態の電子配置について(直積を利用し)スペクトル項を考える。

高スピン配置(弱配位子場)

低スピン配置(強配位子場)

d⁴

Cr²⁺
Mn³⁺

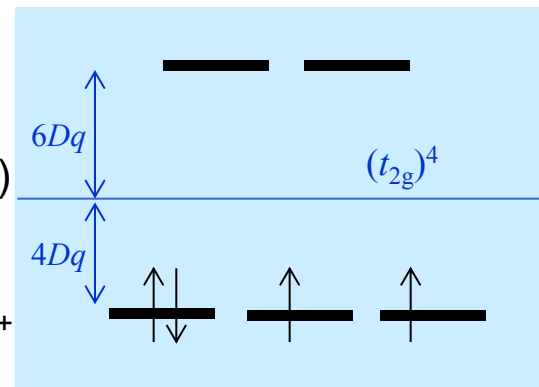


5E_g

LFSE = 6Dq (0.6Δ_o)
S = 2
2S+1 = 5
[Cr(H₂O)₆]²⁺

3T_{1g}

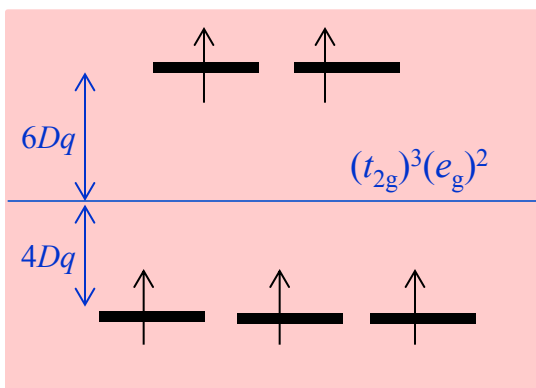
16Dq (1.6Δ_o)
S = 1
2S+1 = 3
[Cr(H₂O)₆]²⁺



$6Dq \geq 16Dq - P$ (スピン対生成エネルギー)

d⁵

Mn²⁺
Fe³⁺

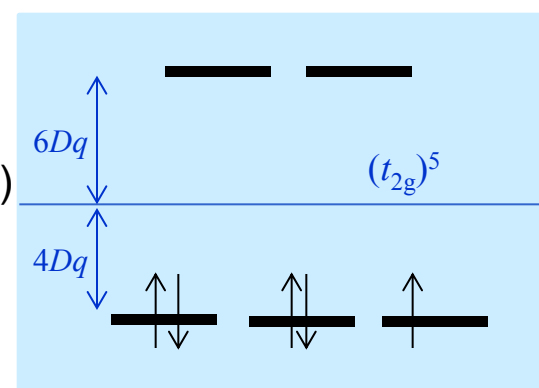


6A_{1g}

LFSE = 0Dq (0.0Δ_o)
S = 5/2
2S+1 = 6

2T_{2g}

20Dq (2.0Δ_o)
S = 1/2
2S+1 = 2



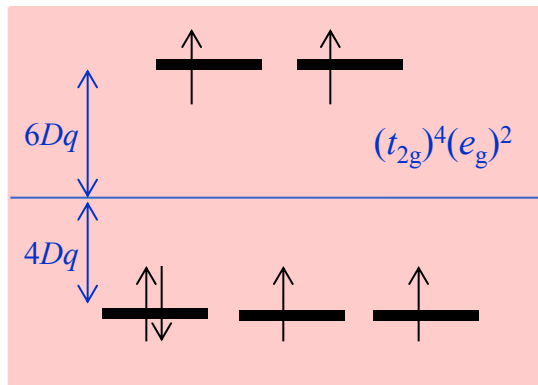
$0Dq \geq 20Dq - 2P$

高スピン配置(弱配位子場)

低スピン配置(強配位子場)

d⁶

Fe²⁺
Co³⁺

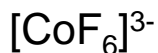


5T_{2g}

LFSE = 4Dq (0.4Δ_o)

S = 2

2S+1 = 5



1A_{1g}

24Dq (2.4Δ_o)

S = 0

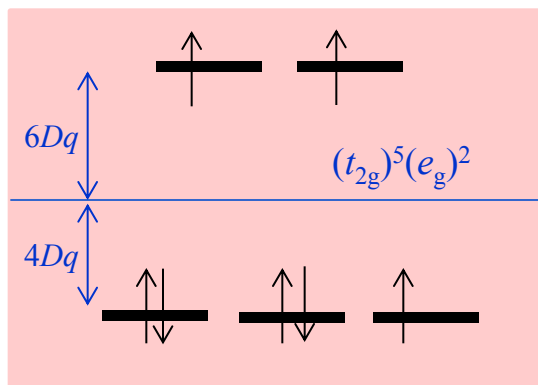
2S+1 = 1



$4Dq - P \geq 24Dq - 3P$

d⁷

Co²⁺



4T_{1g}

LFSE = 8Dq (0.8Δ_o)

S = 3/2

2S+1 = 4

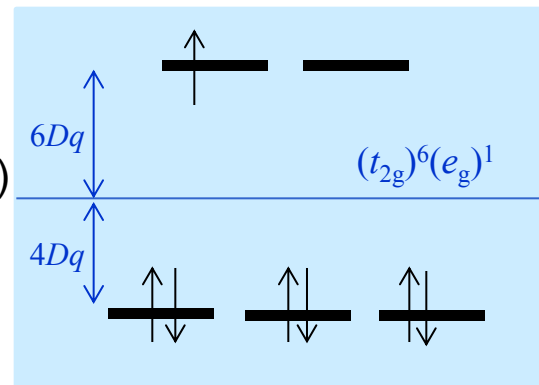
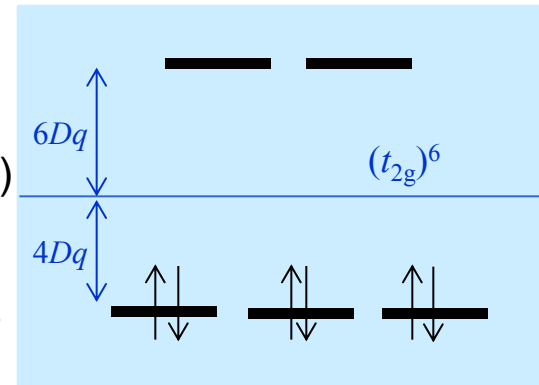
2E_g

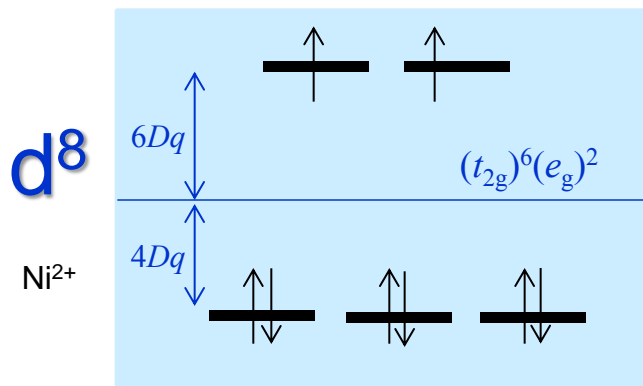
18Dq (1.8Δ_o)

S = 1/2

2S+1 = 1

$8Dq - 2P \geq 18Dq - 3P$



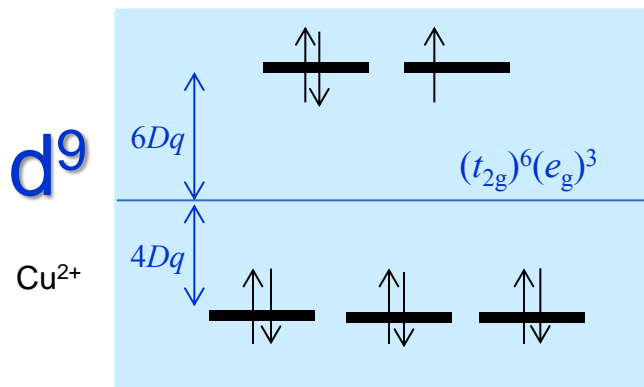


3A_{2g}

$LFSE = 12Dq (1.2\Delta_o)$

$S = 1$

$2S+1 = 3$

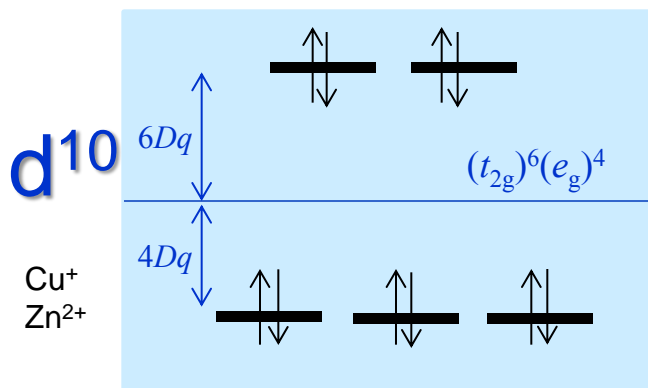


2E_g

$LFSE = 6Dq (0.6\Delta_o)$

$S = 1/2$

$2S+1 = 1$



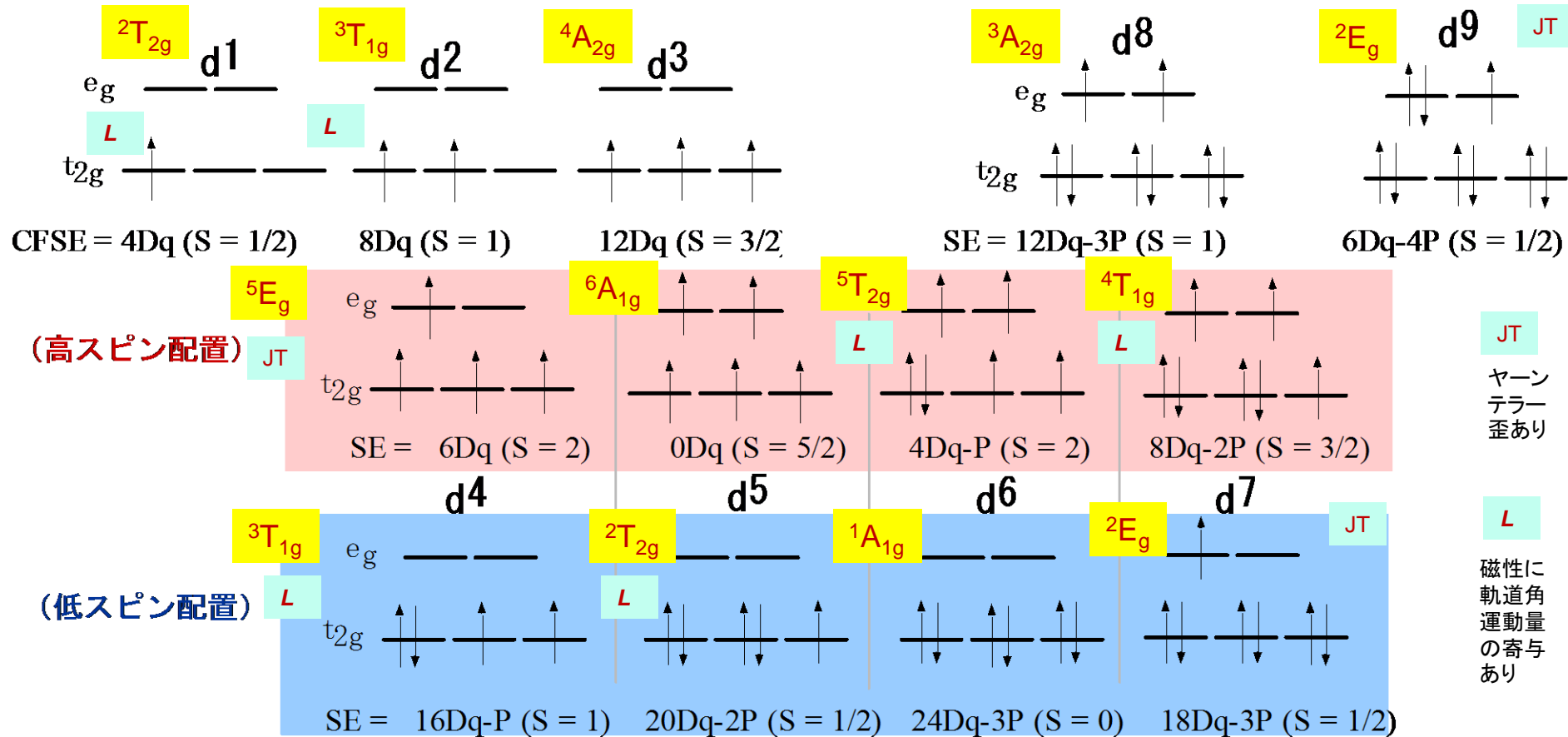
1A_{1g}

$LFSE = 0Dq (0\Delta_o)$

$S = 0$

$2S+1 = 1$

6配位八面体型錯体のd電子配置(基底状態)のまとめ



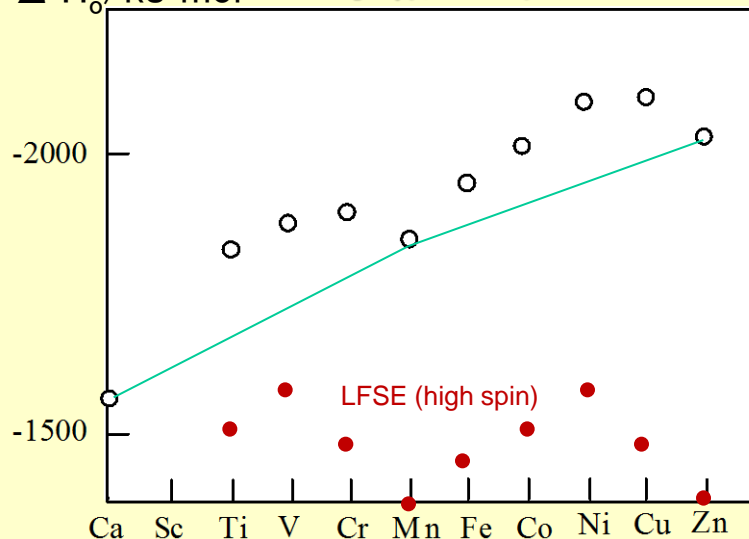
結晶場分裂したd軌道に電子が入る場合、一般にエネルギーの低い軌道から、軌道が縮退している場合にはフントの第一則に従ってスピン多重度が大きくなる電子配置が基底状態となる。一つの軌道に2個の電子が入る場合には強いクーロン反発が働くためスピン対生成エネルギー(P)が必要となる。八面体形錯体ではd¹~d³及びd⁸~d⁹では電子の占め方が一通りであるが、d⁴~d⁷では二通りの電子配置がある。不對電子の数が多くなる方を**高スピン配置(High-Spin Configuration)**、少なくなる方を**低スピン配置(Low-Spin Configuration)**という。一般に強配位子場(Dqが大きい)では低スピン配置となり、弱配位子場(Dqが小さい)では高スピン配置となるが、具体的には、配位子や金属の種類によってDqやPが変化するため、微妙な条件変化によって両方の電子配置をとる錯体もある(スピנקロスオーバー錯体)。四面体形錯体の場合には、結晶場分裂パラメータ(4.45Dq)が八面体形錯体のそれ(10Dq)に比べ小さいため高スピン配置をとる。

錯体の結晶場安定化エネルギーと生成定数

結晶場安定化エネルギー

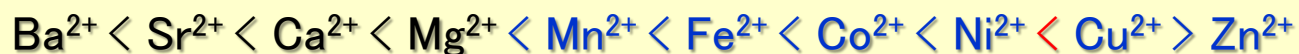
d ⁿ	金属イオン	正八面体型のLFSE	
		高スピン型	低スピン型
d ¹	Ti(III)	4Dq	
d ²	Ti(II), V(III)	8Dq	
d ³	V(II), Cr(III)	12Dq	
d ⁴	Cr(II), Mn(III)	6Dq	16Dq
d ⁵	Mn(II), Fe(III)	0Dq	20Dq
d ⁶	Fe(II), Co(III)	4Dq	24Dq
d ⁷	Co(II)	8Dq	
d ⁸	Ni(II)	12Dq	
d ⁹	Cu(II)	6Dq	
d ¹⁰	Zn(II)	0Dq	

水和エンタルピー



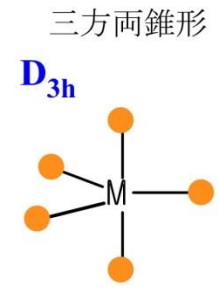
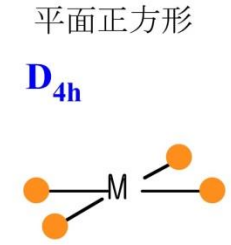
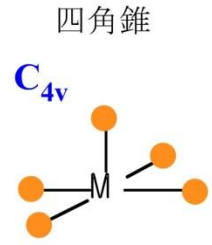
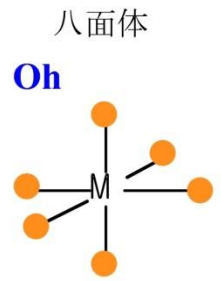
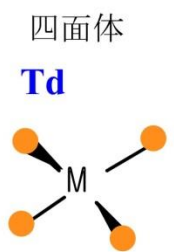
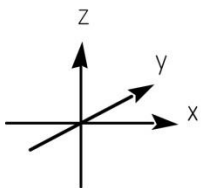
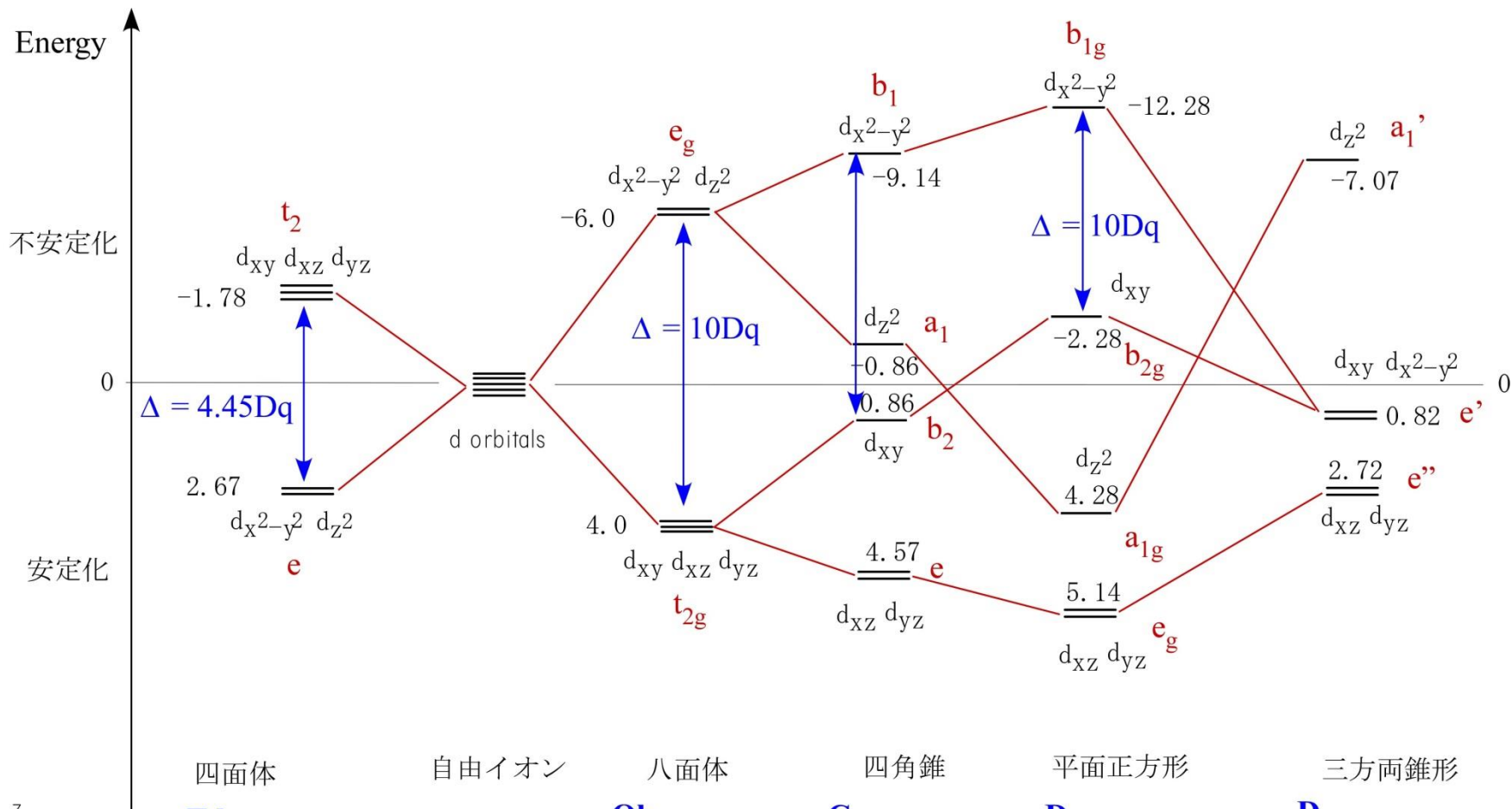
第4周期の二価の金属イオン M^{2+} の水和エンタルピー(ΔH_h)
 $M^{2+}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$
 水和エンタルピーは原子番号が増加するにつれて2つの山を作るように変化するが、これは結晶場安定化エネルギーの寄与を示している。

Irving-Williams系列

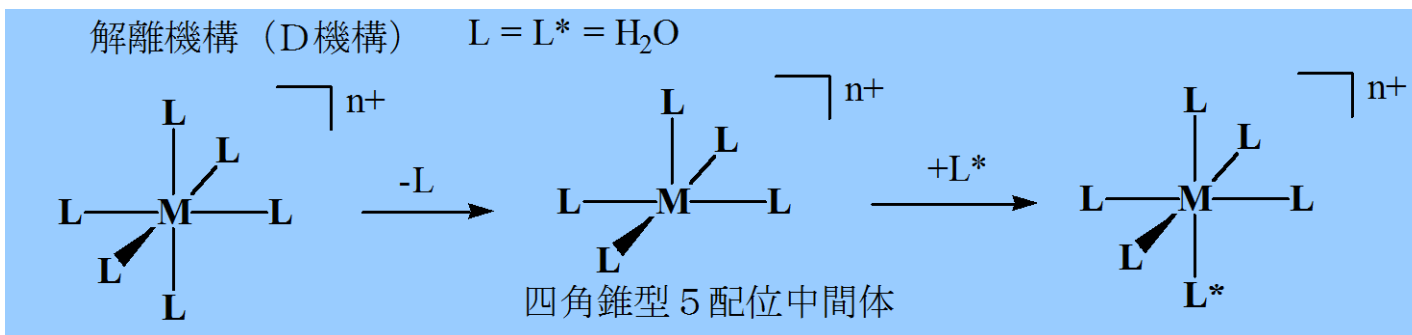
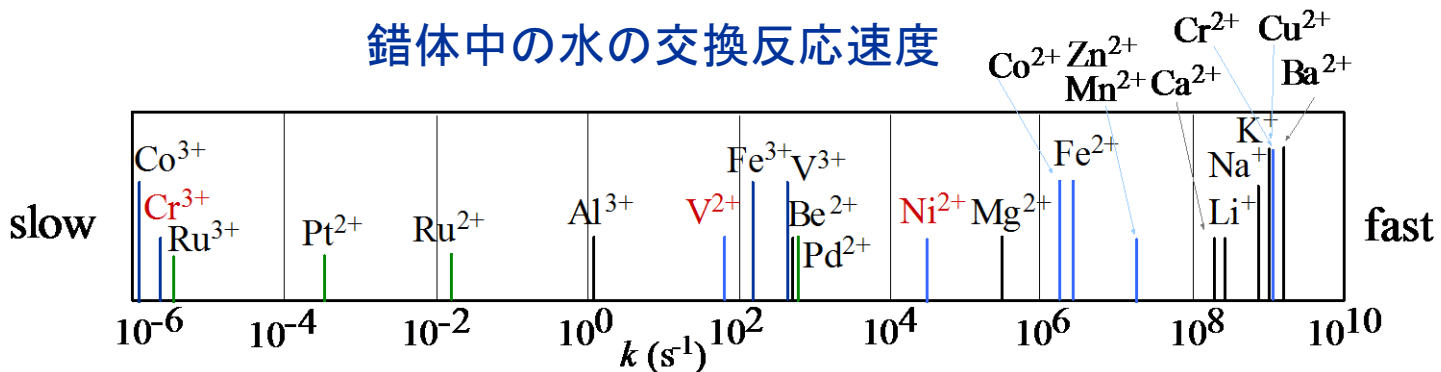


錯体の生成定数 $\log K_f$ は配位子の種類には鈍感で、概ねこのような順 (Irving-Williams系列) となるが、これは結晶場安定化エネルギーの効果が加わったためと考えられる。Ni(II)とCu(II)の順が逆転しているのは、Cu(II)のJahn-Teller歪による安定化効果が付加されたためである。

様々な構造での結晶場分裂



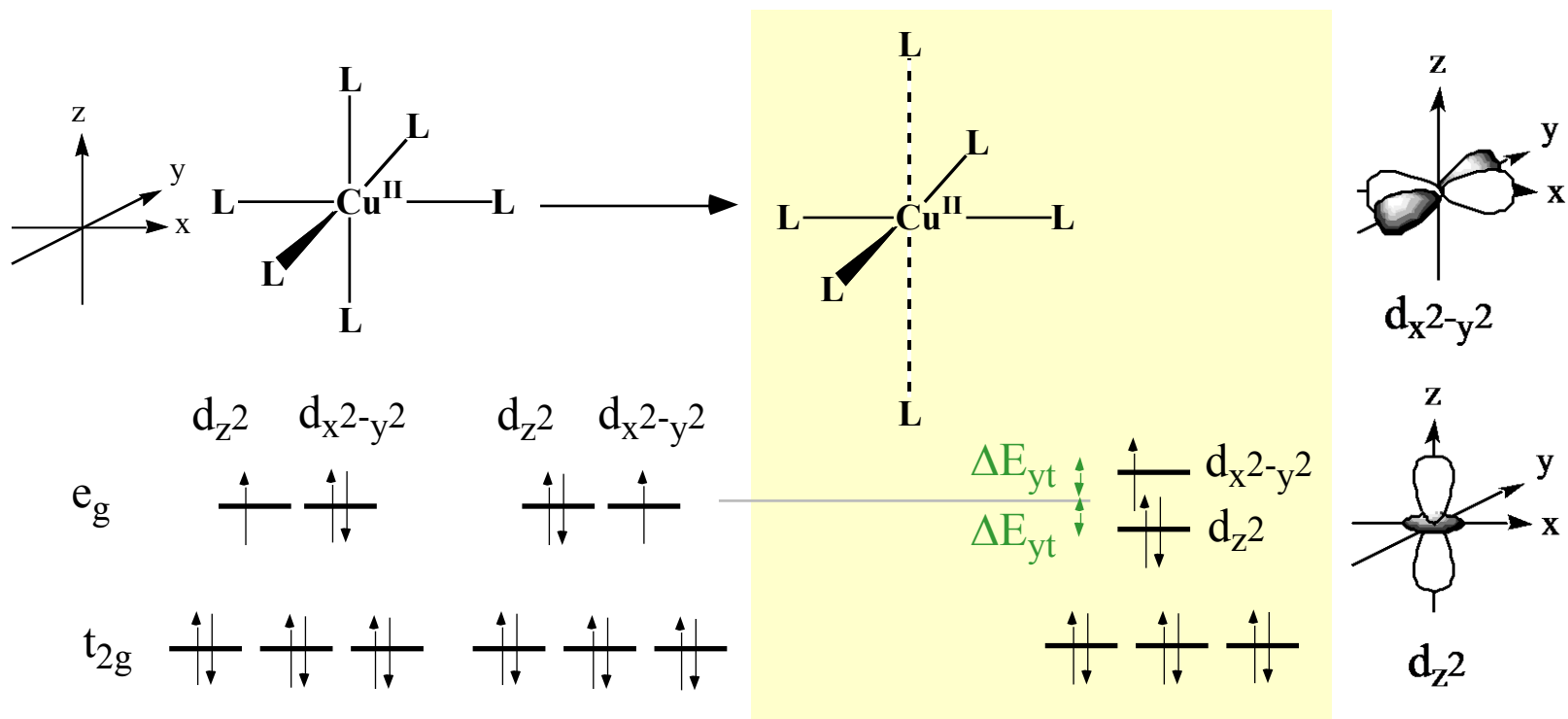
錯体中の水の交換反応速度



d^n	M^{n+}	八面体LFSE LFSE _{oh}	四角錐LFSE LFSE _{sp}	配位子場活性化エネルギー (LFAE = LFSE _{oh} - LFSE _{sp})
d^1	Ti(III)	4.0Dq	4.55Dq	-0.55Dq
d^2	Ti(II)	8.0Dq	9.1Dq	-1.1Dq
d^3	V(II), Cr(III)	12.0Dq	10Dq	2.0Dq
d^4	Cr(II) hs	6.0Dq	9.1Dq	-3.1Dq
d^5	Mn(II) hs	0.0Dq	0.0Dq	0.0Dq
d^6	Fe(II) hs	4.0Dq	4.6Dq	-0.6Dq
d^7	Co(II) hs	8.0Dq	9.1Dq	-1.1Dq
d^8	Ni(II)	12.0Dq	10.0Dq	2.0Dq
d^9	Cu(II)	6.0Dq	9.14Dq	-3.14Dq
d^{10}	Zn(II)	0.0Dq	0Dq	0.0Dq

hs: 高スピン

ヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller Effect)



八面体形錯体では、高スピン型 d^4 (Mn(III) , Cr(II)), 低スピン d^7 (Ni(III) , Co(II)), d^9 (Cu(II) , Ag(II))錯体は基底状態の電子配置が縮退しているため、その縮退を解消するように分子が歪んでエネルギーを低くする。これを**ヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller Effect)**による歪という。 d^9 Cu(II) 錯体の場合、基底状態の電子配置は e_g 軌道に関し縮退しており、 d_{z^2} 方向に伸長するか、 $d_{x^2-y^2}$ 方向に広がることで縮退を解き安定化エネルギーを得る。 e_g 軌道は配位子方向に張り出しているためヤーン・テラー効果は大きい、 t_{2g} 軌道は配位子間に広がっているため、 t_{2g} 軌道に基づくヤーン・テラー効果は小さい。また、四面体錯体ではヤーン・テラー効果による歪はほとんど見られない。静的な歪ではなくヤーン・テラー効果による歪が動的な場合もある(**動的ヤーン・テラー効果**)。

錯体の磁性

錯体の電子配置, 特に不対電子の数を決定するには磁気モーメント(磁化率)の測定が有効である。物質を磁場(H)中におくと物質には磁化(M)が生じる。磁場から反発を受ける磁化が発生する場合, **反磁性(diamagnetism)**, 磁場に引き込まれる場合, **常磁性(paramagnetism)**という。錯体の場合, 不対d電子の寄与のみから発生するスピンオンリー常磁性を示す場合が多い。全スピン量子数が S (不対d電子の数が N 個)の錯体の**スピンオンリー磁気モーメント** μ_{so} は以下の式で表される。

スピンオンリー
の磁気モーメント

$$\mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{N(N+2)} \text{ (B.M.)}$$

$$\text{B.M. (ボア磁子)} = \mu_B = eh/4\pi m_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

有効磁気モーメント

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 k \chi_M T}{N \mu_B^2}} \text{ (B.M.)} = 2.828\sqrt{\chi_M T}$$

$\chi = M/H$ を磁化率といい, 磁気天秤を用いて実際に測定することができる。 χ_M (**モル磁化率**)は以下の式で表され, **有効磁気モーメント**(μ_{eff})を決定することができる。錯体の場合, このようにして求められた**有効磁気モーメント** μ_{eff} とスピンオンリー磁気モーメント(μ_{so})はかなり近く, 磁化率の測定により不対電子の数を求め, 基底状態の電子配置を決定することができる。

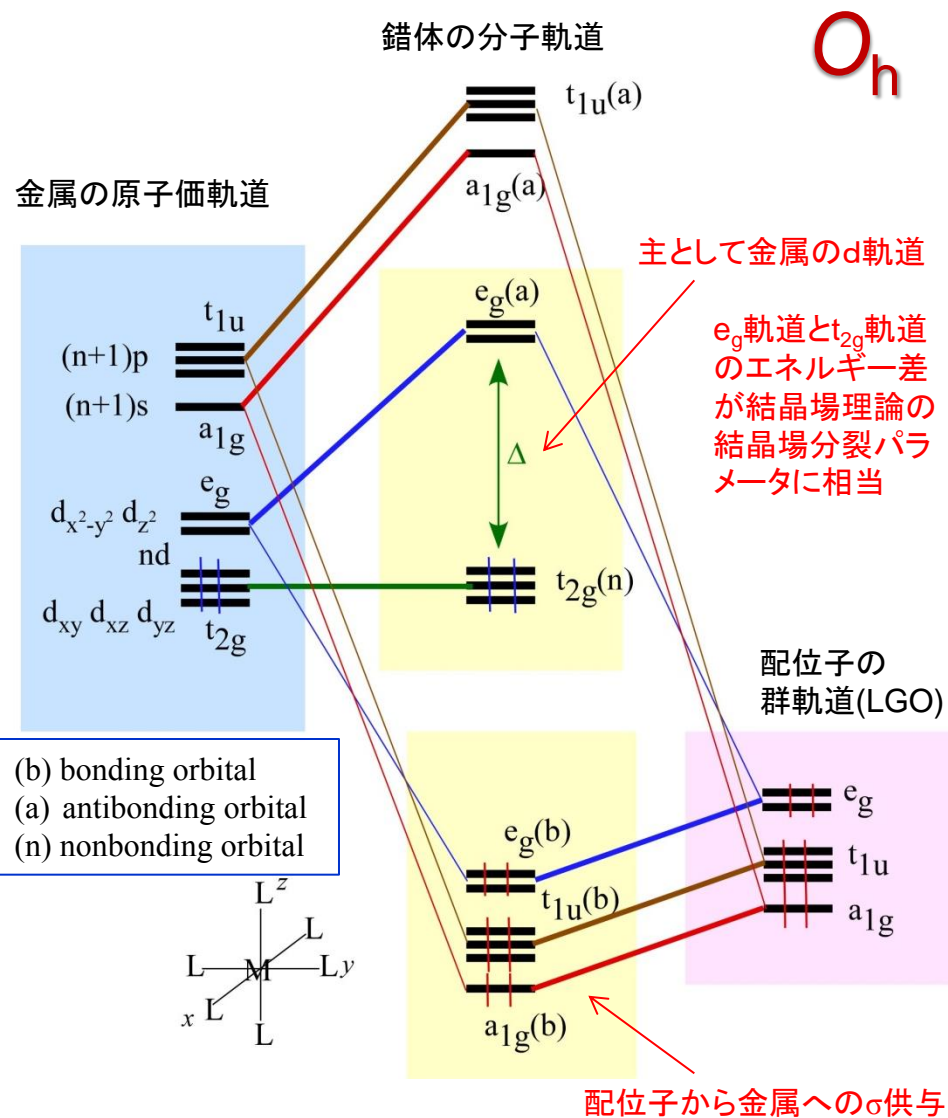
(注) 低スピン型 $3d^5$ 錯体と高スピン型の $3d^6$ 及び $3d^7$ 錯体では常磁性に対して軌道角運動量からの寄与があるためスピンのみによる値からのずれが大きい場合がある(基底状態がT項の錯体は基本的にスピン軌道相互作用があるので注意を要する)。

配位子場理論 (Ligand Field Theory)

- 中心金属イオンの原子価軌道と配位供与原子の軌道との相互作用を**分子軌道法**を持ちて考察する。
- 中心**金属の原子価軌道**にはnd軌道, (n+1)s軌道, (n+1)p軌道を考える。
- 供与原子の軌道は, σ 軌道と π 軌道に大別し, 配位子の対称性(点群)に応じた**群軌道(LGO)**を考える(対称適合線形結合SALC)。
- 金属イオンと配位子の軌道の相互作用は分子積分等($\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$)により計算されるが, 点群の規約表現を用いた**対称適合則**を利用しインターラクシオンダイアグラムを作成すると便利。

八面体形錯体 (O_h 対称) における金属の原子価軌道と σ 供与配位子の群軌道との相互作用

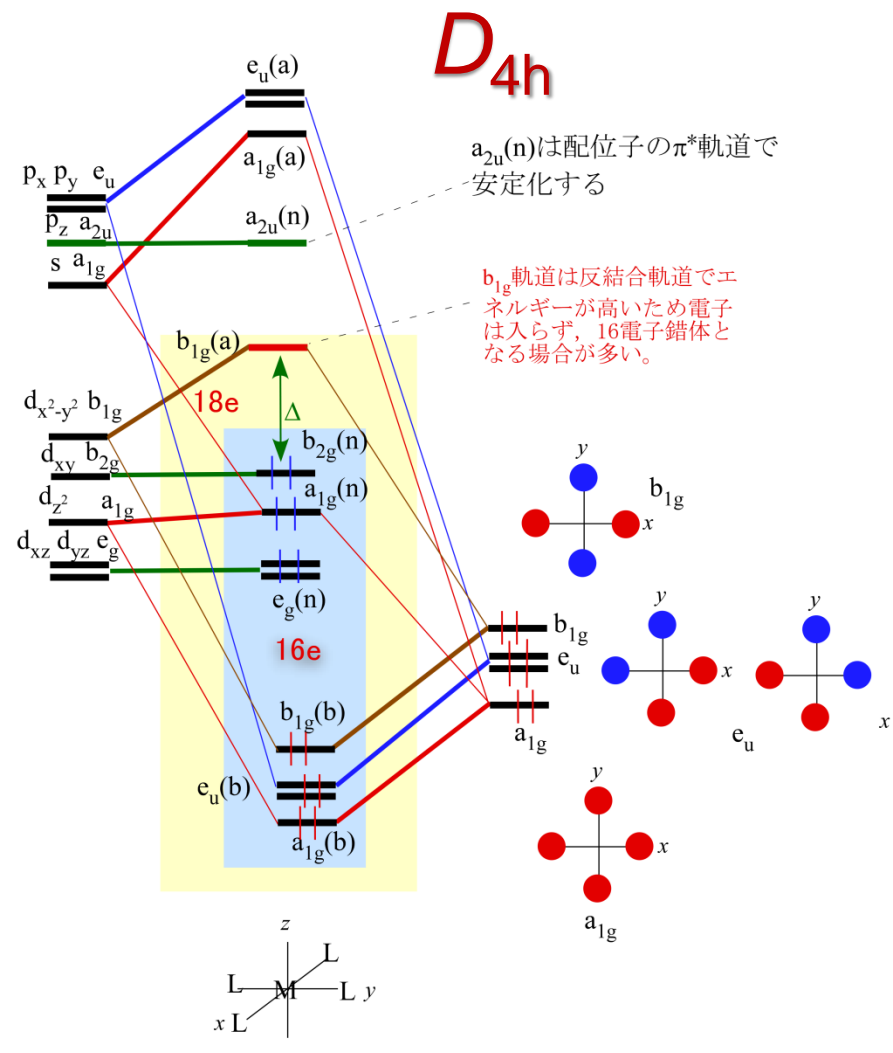
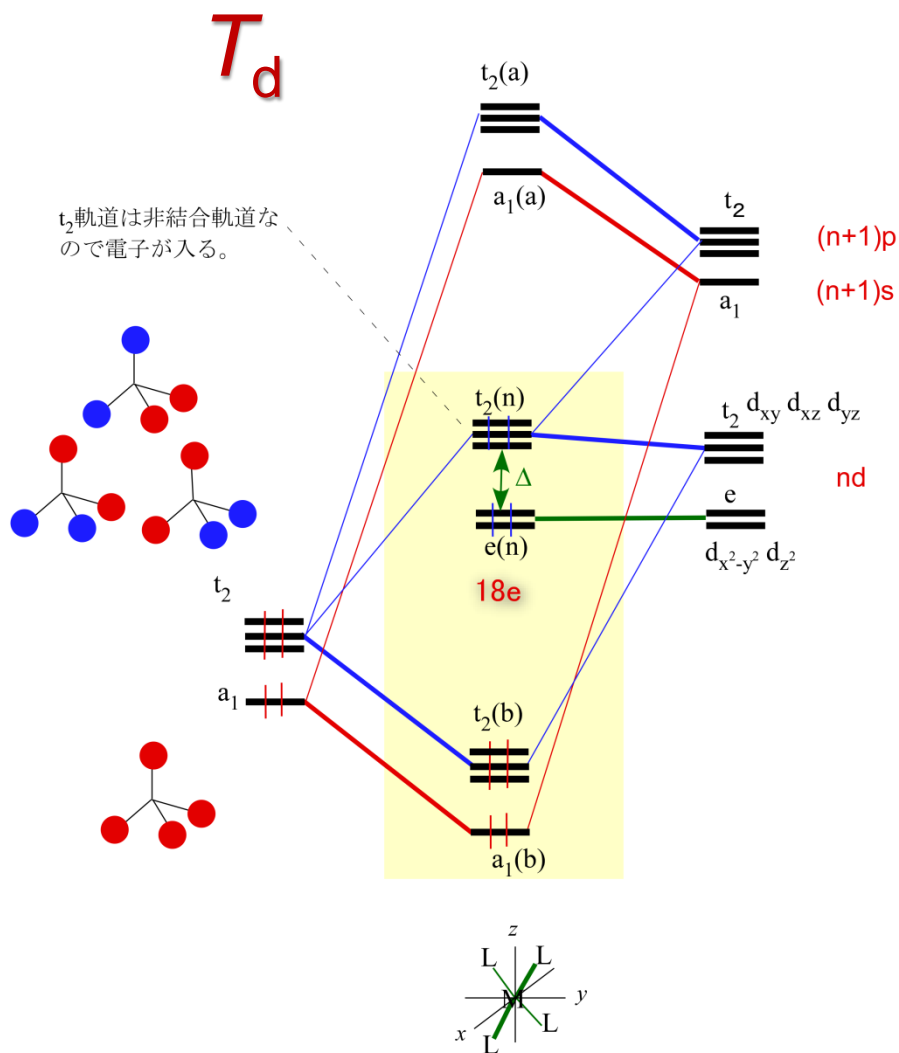
シュライバーの付録参照



規約表現	金属の軌道	σ 配位子の軌道	π 配位子の軌道
A_{1g}			
T_{1u}			
E_g			
T_{2g}			

正四面体型錯体(T_d)の分子軌道

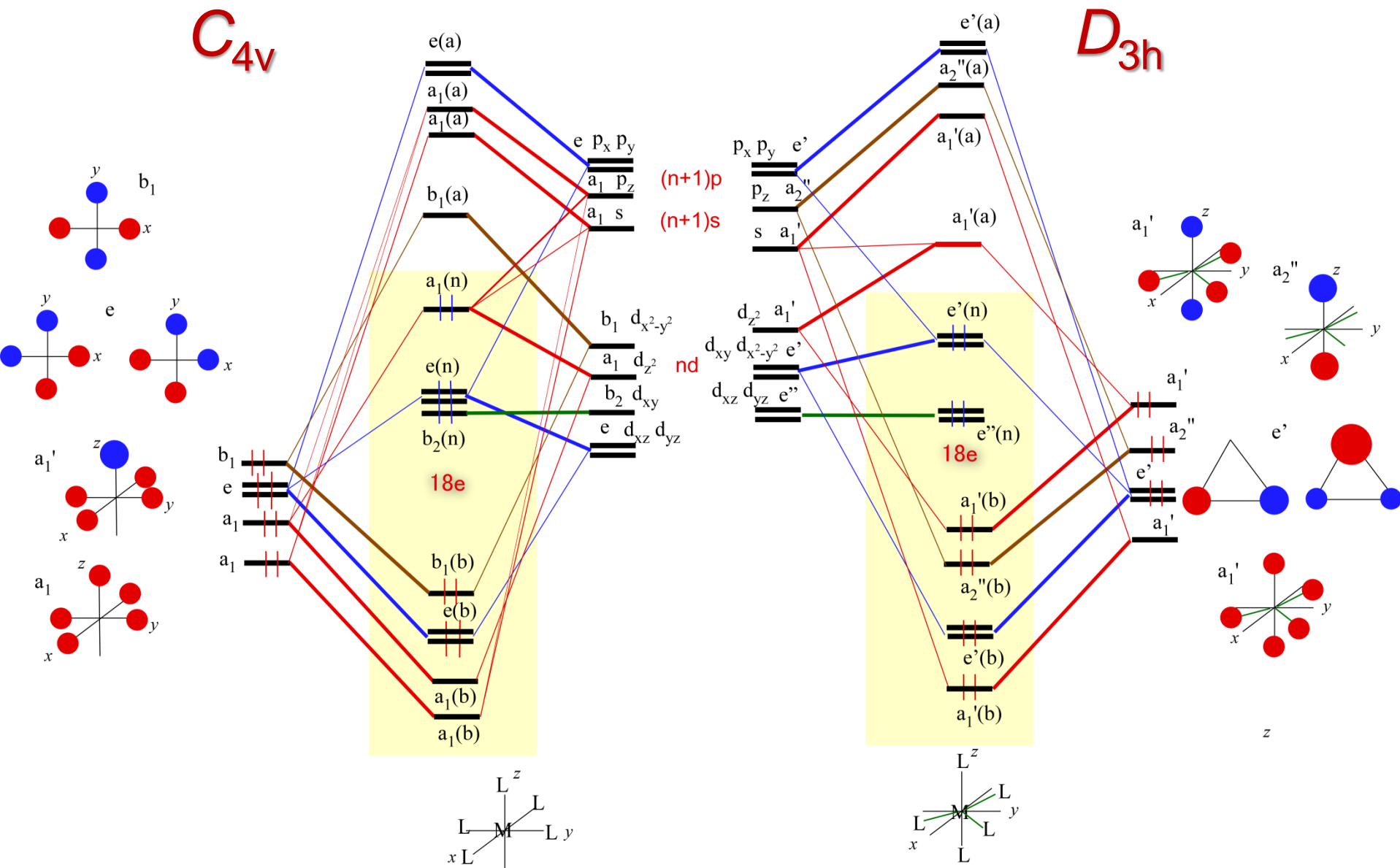
平面四角形錯体(D_{4h})の分子軌道



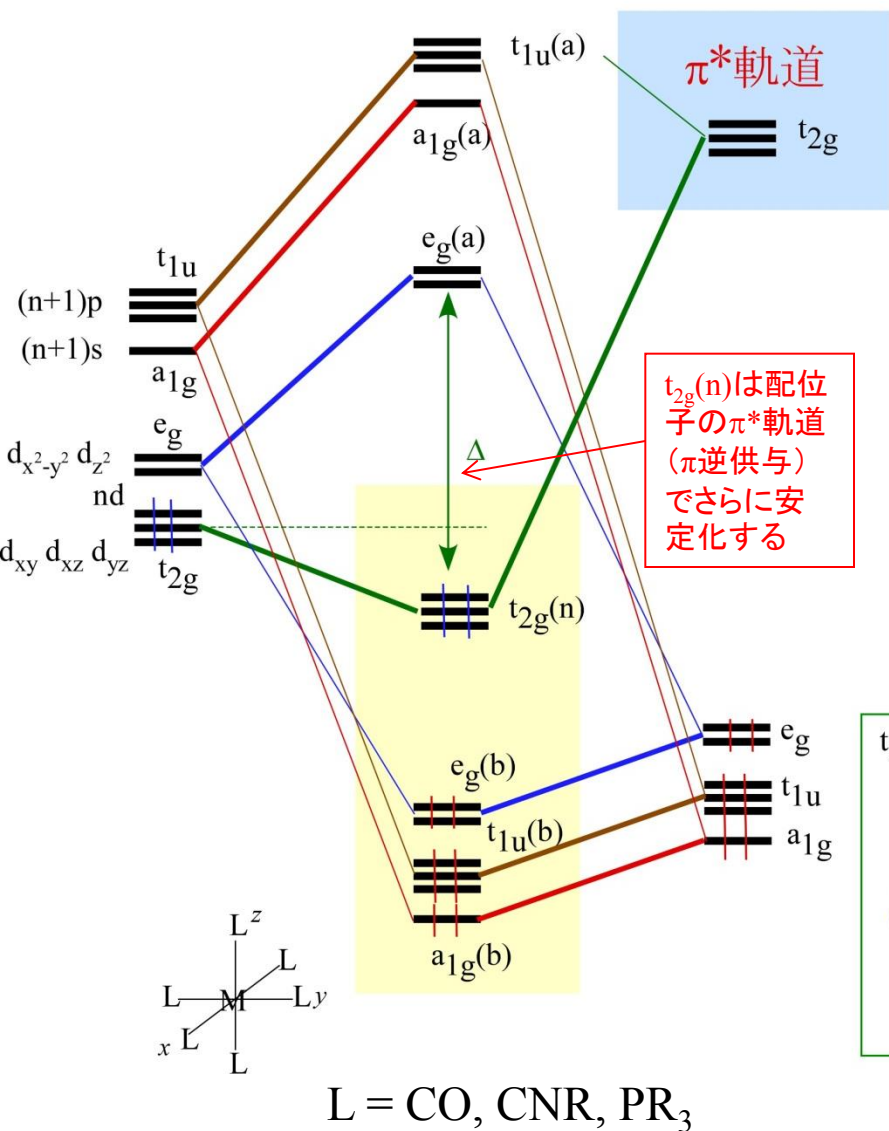
9、10族の強い配位子場の d^8 金属の場合、平面四角形錯体を形成し 16電子となる場合が多い。

四角錐型錯体 $ML_5(C_{4v})$ の分子軌道

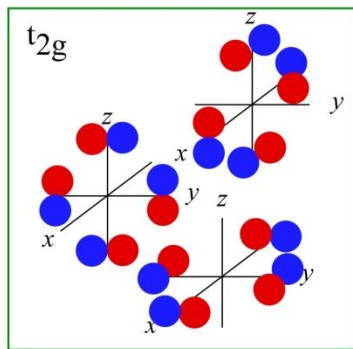
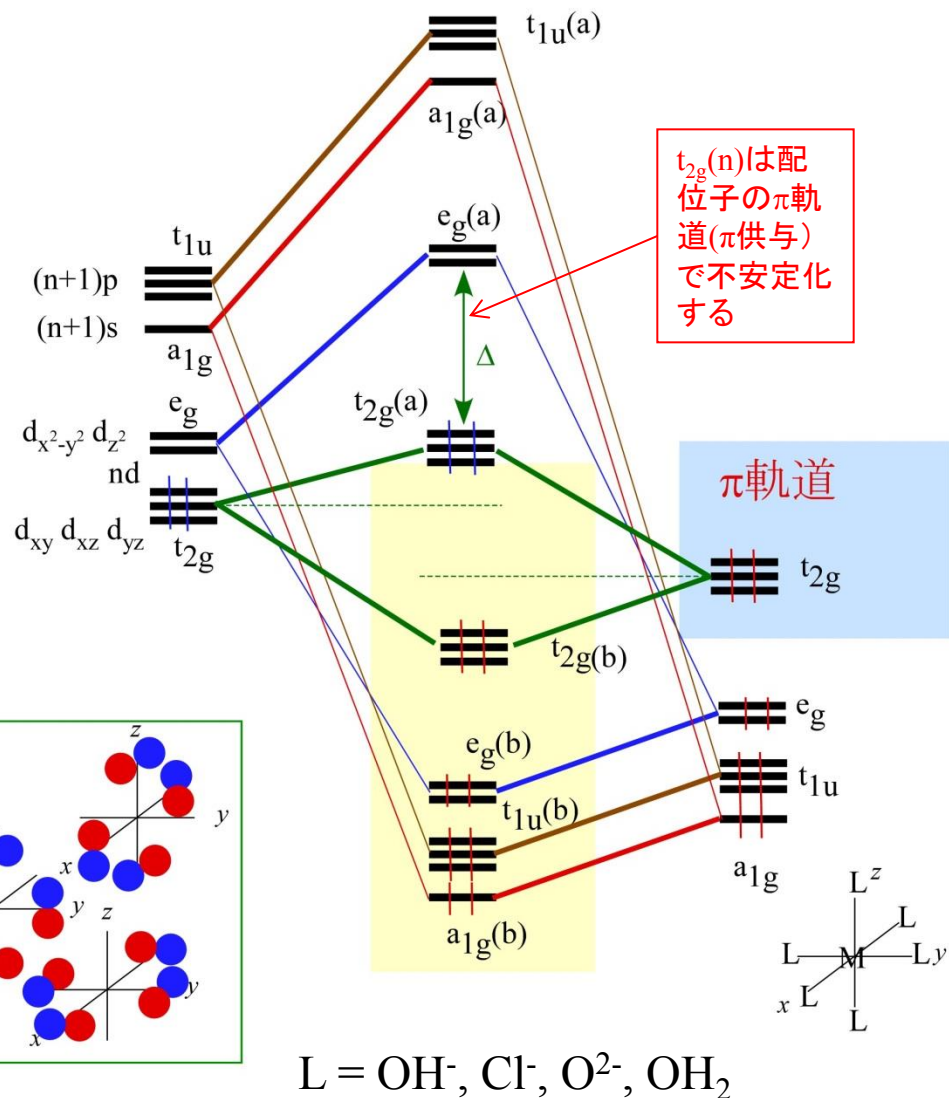
三方両錐型錯体 $ML_5(D_{3h})$ の分子軌道



t_{2g} 軌道は π 受容性配位子 (π 酸) で安定化する (Δ の増加)



t_{2g} 軌道は π 供与性配位子で不安定化する (Δ の減少)



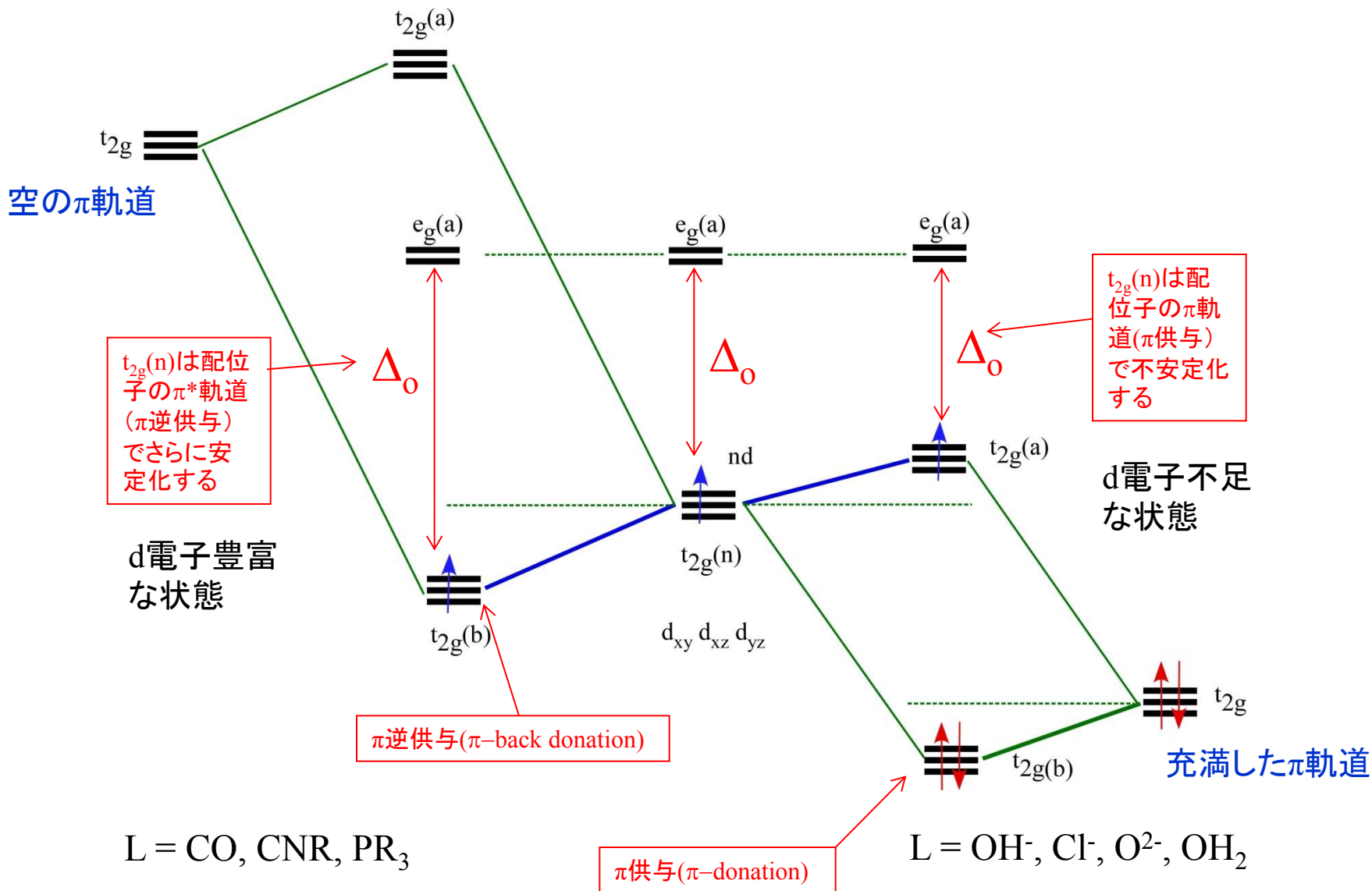
π 受容性配位子

π -acceptor ligand

σ 供与性配位子
のみ

π 供与性配位子

π -donor ligand



角重なりモデル (Angular Overlap Model)

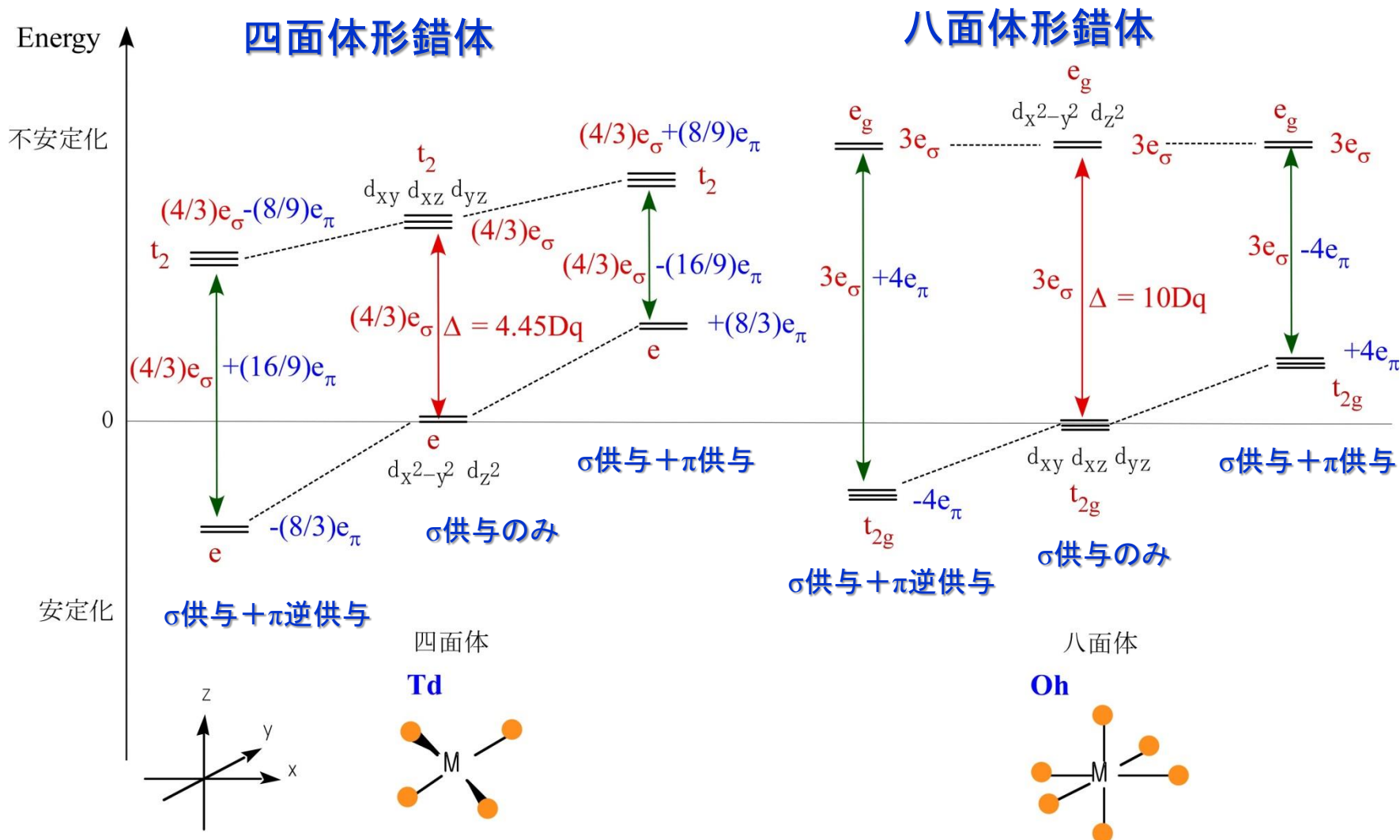
CN	shape	positions
2	linear	1,6
3	trigonal T-shape	2,11,12 1,3,5
4	Td D4h	7,8,9,10 2,3,4,5
5	tbp sp	1,2,6,11,12 1,2,3,4,5
6	Oh	1,2,3,4,5,6

$$E = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \sim S_{ij}^2 = e_\lambda \Theta_{ij}^2, \quad (S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \Theta_{ij} = \langle Y_i | Y_j \rangle)$$

L position	σ interaction in e_σ					π interaction in e_π				
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
2	1/4	3/4	0	0	0	0	0	1	1	0
3	1/4	3/4	0	0	0	0	0	1	0	1
4	1/4	3/4	0	0	0	0	0	1	1	0
5	1/4	3/4	0	0	0	0	0	1	0	1
6	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1
7	0	0	1/3	1/3	1/3	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
8	0	0	1/3	1/3	1/3	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
9	0	0	1/3	1/3	1/3	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
10	0	0	1/3	1/3	1/3	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
11	1/4	3/16	9/16	0	0	0	3/4	1/4	1/4	3/4
12	1/4	3/16	9/16	0	0	0	3/4	1/4	1/4	3/4

●MO法を簡略化したような手法
 ● σ 供与(e_σ)だけでなく, π 供与(e_π)や π 逆供与($-e_\pi$)を定性的に見積もることができる。

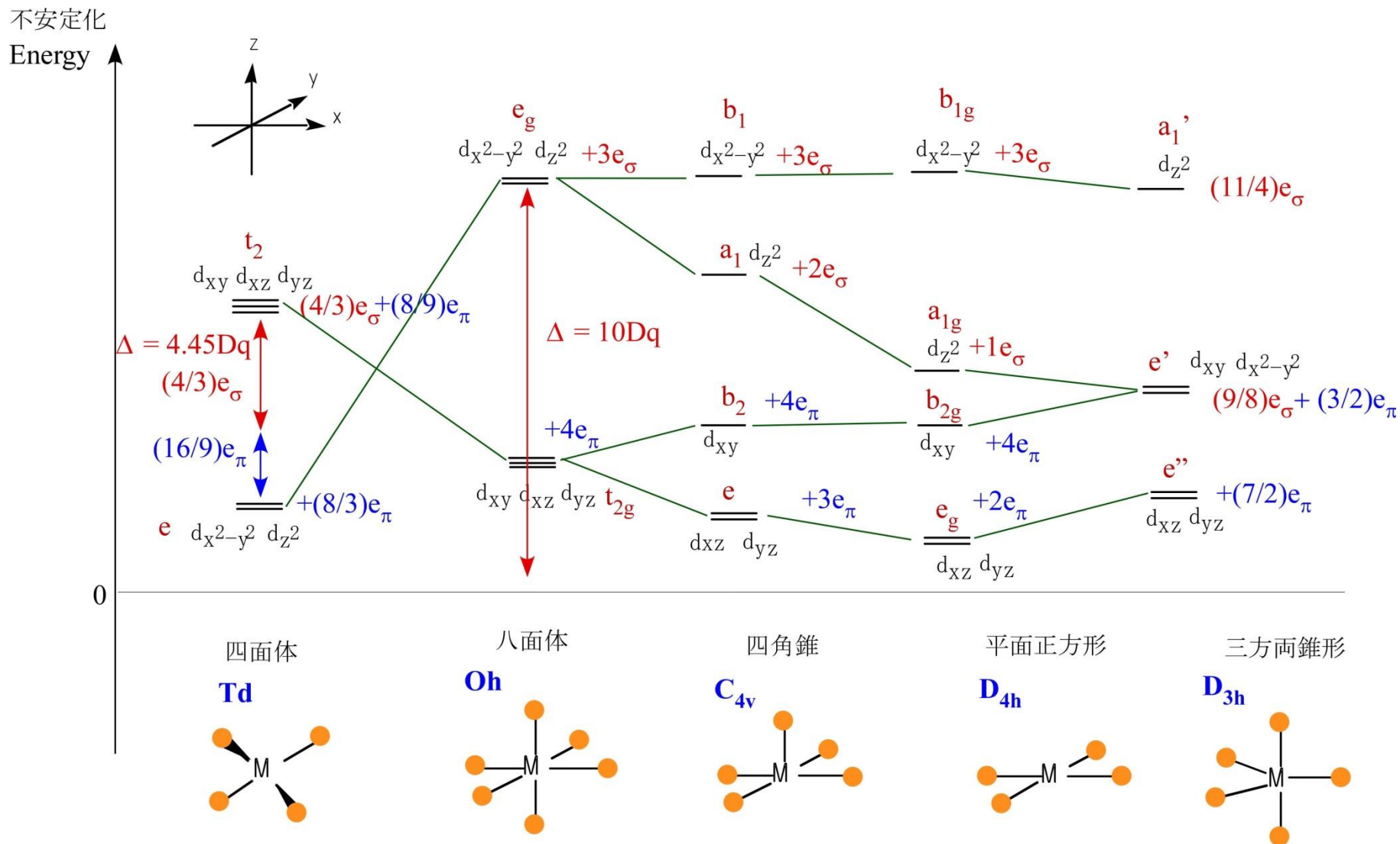
Angular Overlap Modelによるd軌道の分裂



八面体形錯体だけでなく四面体形錯体も π 供与性配位子により Δ が小さくなり、 π 逆供与性配位子により Δ が大きくなる。

様々な構造の錯体のAOMによるd軌道の分裂

配位子のσ供与とπ供与を考慮した場合



続く

§ 2. 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