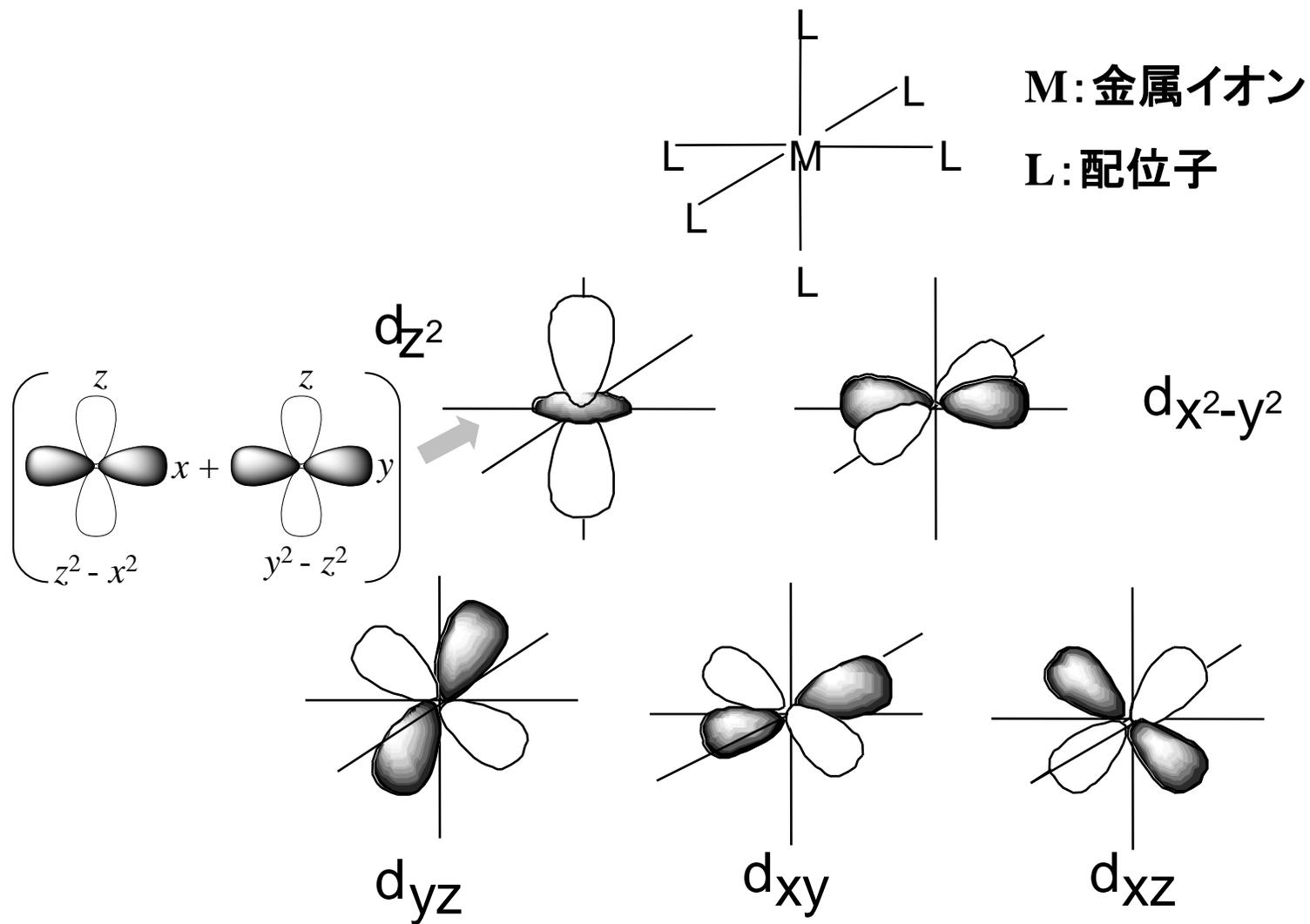


京都大学大学院理学研究科化学専攻 集中講義

集積型金属錯体の物性化学

- 1) 遷移金属イオンの電子状態と配位子場理論による解析
- 2) 配位化合物における様々な光学遷移とその解析
- 3) 遷移金属錯体の磁性とその解析
- 4) 混合原子価状態とそれに起因する物性現象
- 5) 光・スピン・電荷の相乗効果による多重機能性とその解析

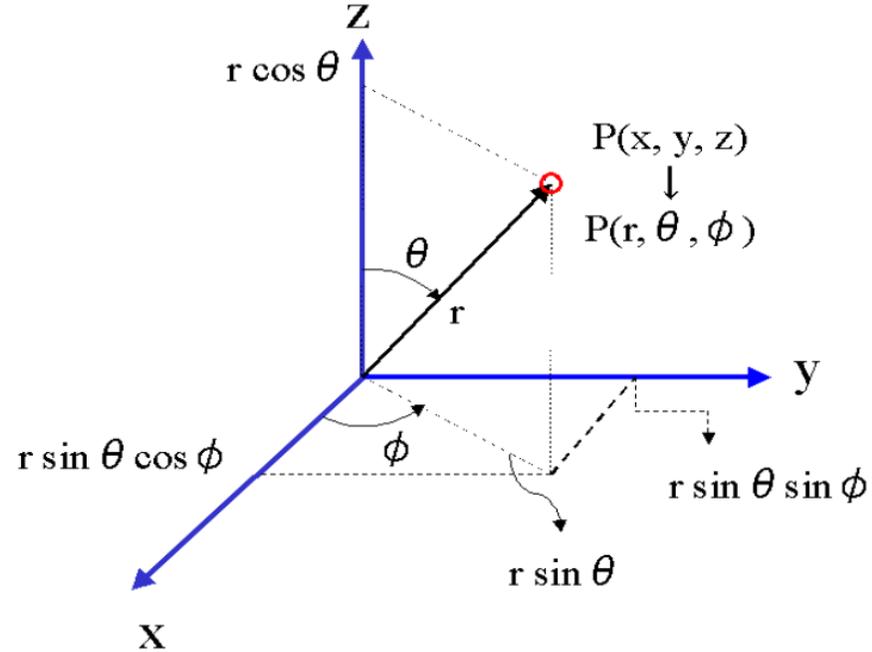
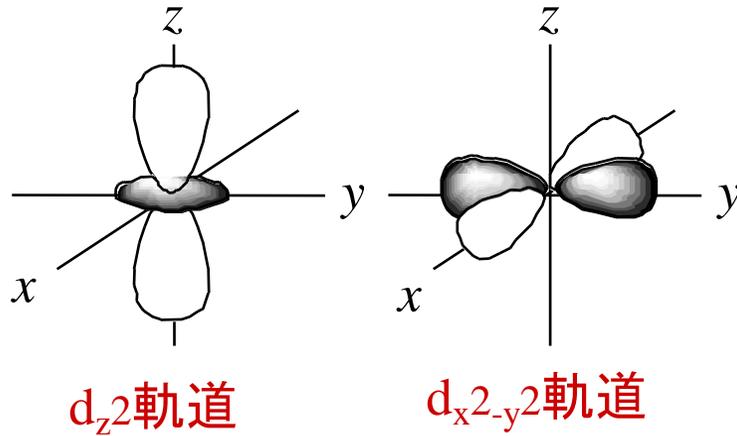
遷移元素における5種類のd軌道



配位子による静電場により、d軌道のエネルギーに差ができる
(縮重が解ける)

電子軌道：波動関数の軌跡と電子雲の形

d軌道の角度部分の関数は下記の式で表される。



$$d_{xy} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi = (15/4\pi)^{1/2}(xy/r^2)$$

$$d_{yz} = (15/16\pi)^{1/2} \sin 2\theta \sin \phi = (15/4\pi)^{1/2}(yz/r^2)$$

$$d_{zx} = (15/16\pi)^{1/2} \sin 2\theta \cos \phi = (15/4\pi)^{1/2}(zx/r^2)$$

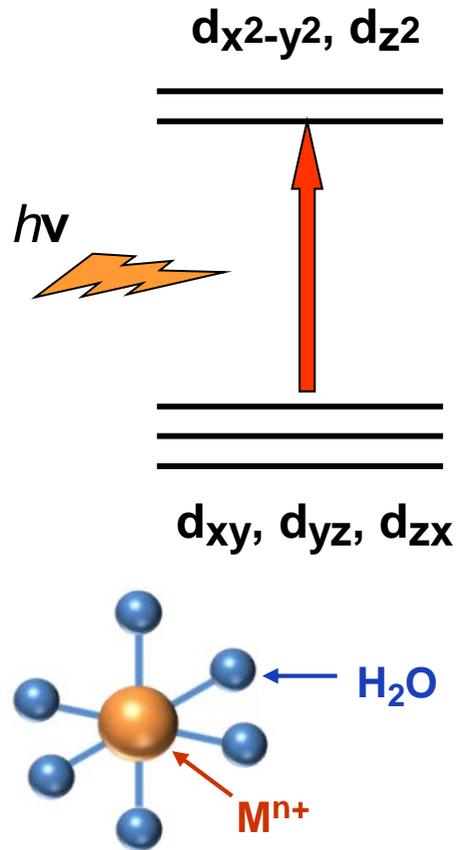
$$d_{x^2-y^2} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi = (15/16\pi)^{1/2}\{(x^2 - y^2)/r^2\}$$

$$d_{z^2} = (5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1) = (5/16\pi)^{1/2}\{(3z^2 - r^2)/r^2\}$$

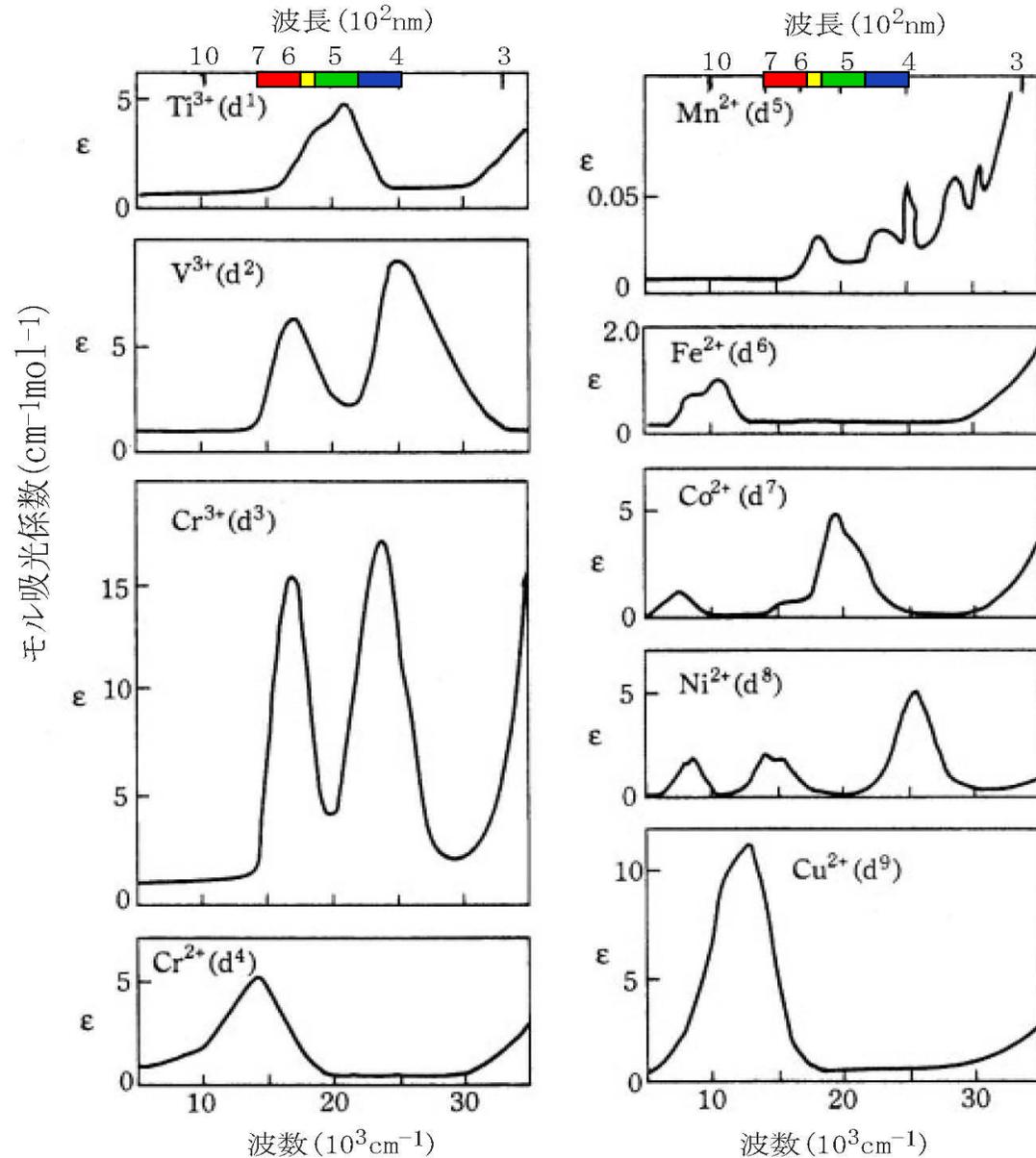
既約表現	基底	多項式
A_{1g}	e_1	1
A_{2g}	e_2	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
E_g	u	$3z^2 - r^2$
	v	$\sqrt{3}(x^2 - y^2)$
T_{1g}	α	$yz(y^2 - z^2)$
	β	$zx(z^2 - x^2)$
	γ	$xy(x^2 - y^2)$
T_{2g}	ξ	yz
	η	zx
	ζ	xy
A_{1u}	e_1	
A_{2u}	e_2	xyz
E_u	u	$\sqrt{3}xyz(x^2 - y^2)$
	v	$2xyz(z^2 - \frac{x^2+y^2}{2})$
T_{1u}	α	$x, x(x^2 - \frac{3}{5}r^2)$
	β	$y, y(y^2 - \frac{3}{5}r^2)$
	γ	$z, z(z^2 - \frac{3}{5}r^2)$
T_{2u}	ξ	$x(y^2 - z^2)$
	η	$y(z^2 - x^2)$
	ζ	$z(x^2 - y^2)$

物質の色の起源(4) :d-d遷移によるアクア錯イオン $[M(H_2O)_6]^{n+}$ の可視吸収スペクトル

遷移金属化合物の着色
(d軌道間の遷移)



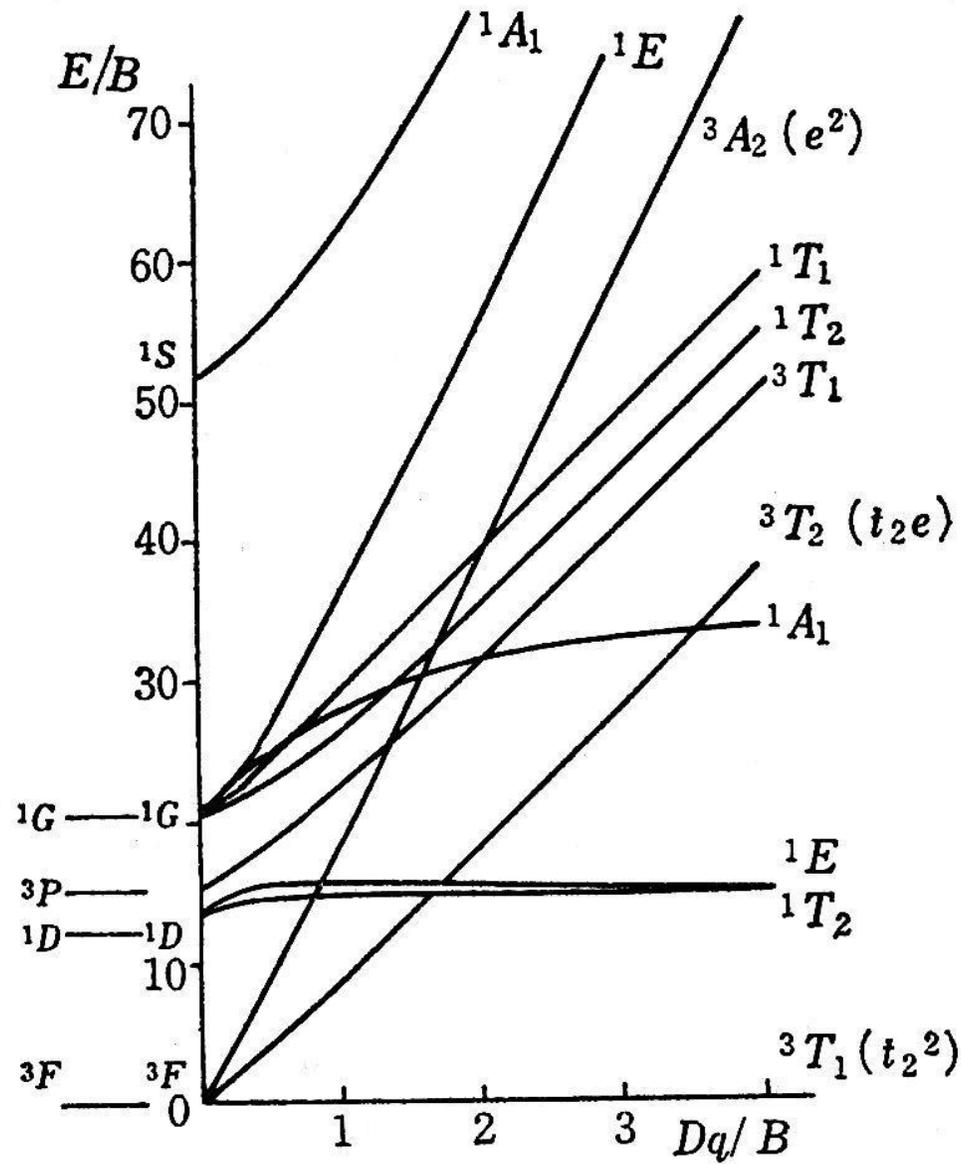
アクア錯イオン $[M(H_2O)_6]^{n+}$



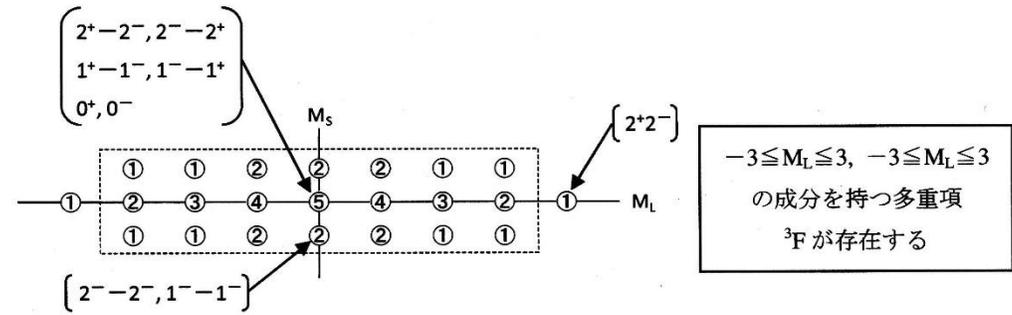
$d^1 \quad Z = 1$	$d^2 \quad Z = 2$	$d^3 \quad Z = 2$	$d^4 \quad Z = 1$ (HS)	$d^5 \quad Z = 0$ (HS)
	<p style="text-align: center;">$E \times T_2 = T_1 + T_2$</p>	<p style="text-align: center;">$E \times T_1 = T_1 + T_2$</p>	<p style="text-align: center;">$A_2 \times T_1 = T_2$</p>	
$d^6 \quad Z = 1$ (HS)	$d^6 \quad Z = 2$ (LS)	$d^7 \quad Z = 2$ (HS)	$d^8 \quad Z = 2$	$d^9 \quad Z = 1$
<p style="text-align: center;">$E \times A_2 = E$</p>	<p style="text-align: center;">$E \times T_2 = T_1 + T_2$</p>	<p style="text-align: center;">$E \times T_1 = T_1 + T_2$</p>	<p style="text-align: center;">$E \times T_2 = T_1 + T_2$</p>	<p style="text-align: center;">$A_1 \times T_2 = T_2$</p>

d²電子系の田辺・菅野準位図

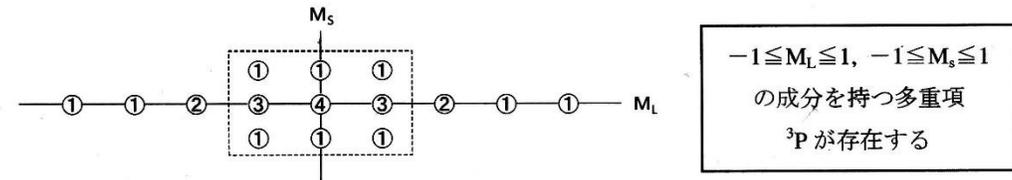
$\gamma = 4.42$
 $B = 860$



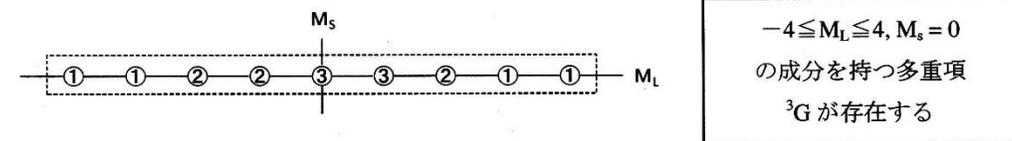
d²電子系の多重項



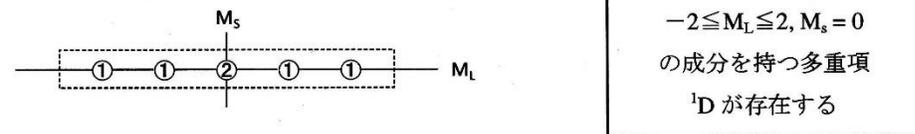
(2) 3F を除いた d^2 の状態



(3) ${}^3F, {}^3P$ を除いた d^2 の状態



(4) ${}^3F, {}^3P, {}^1G$ を除いた d^2 の状態

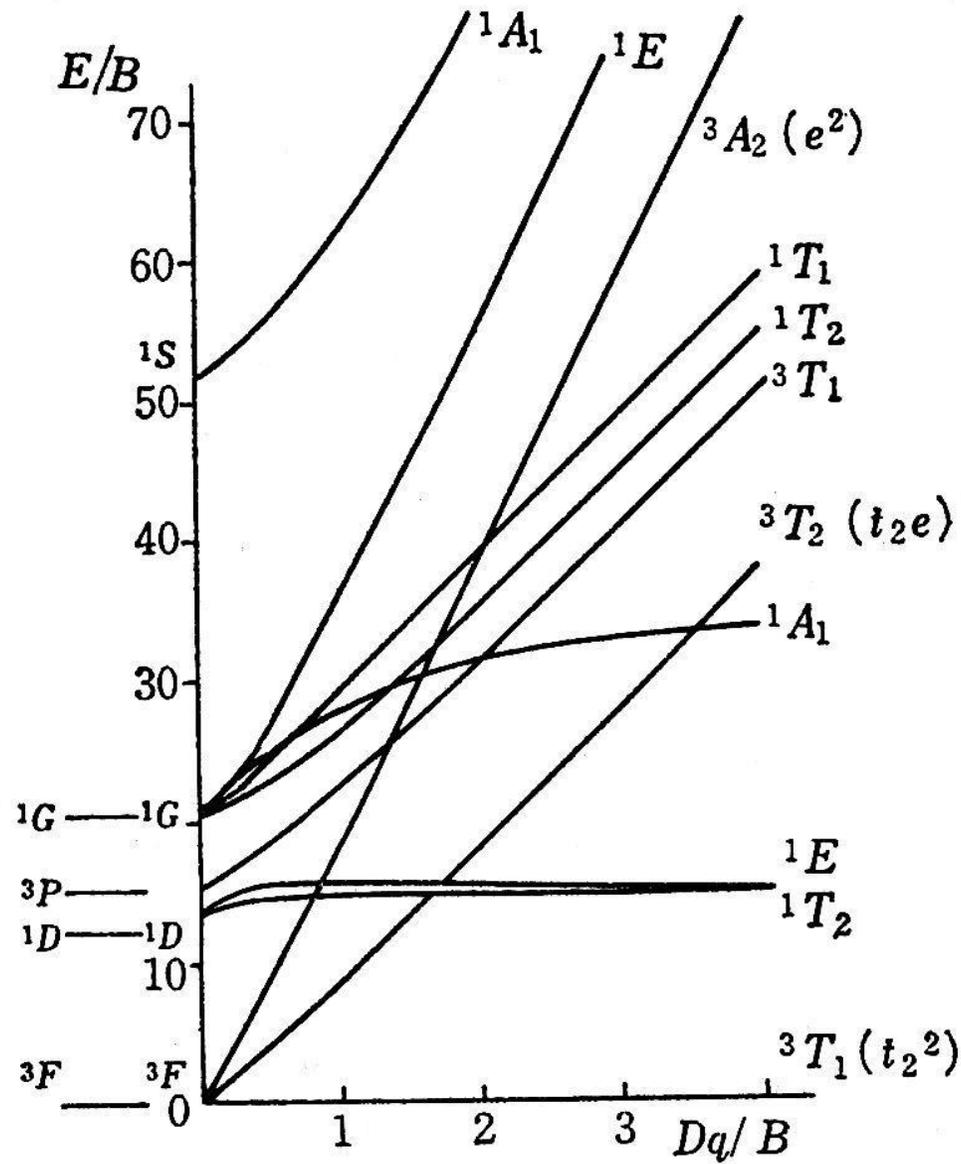


(5) ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D$ を除いた d^2 の状態

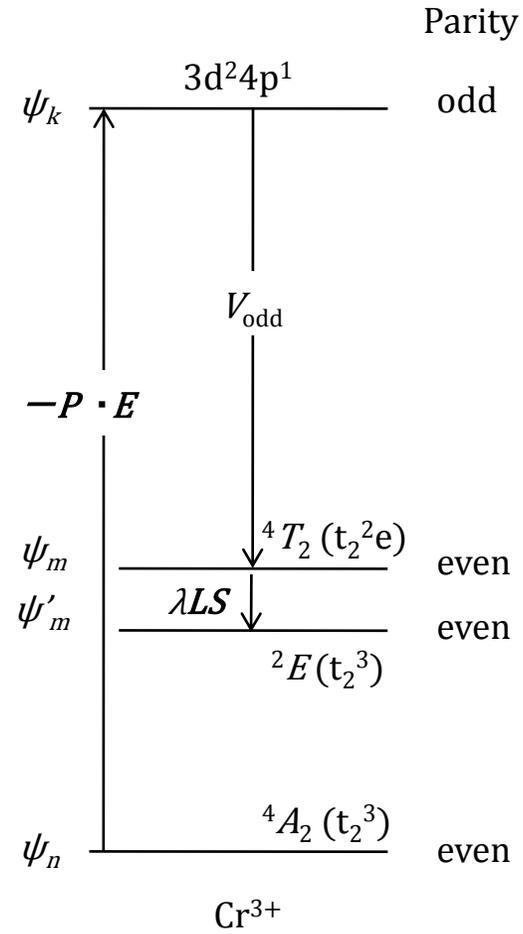
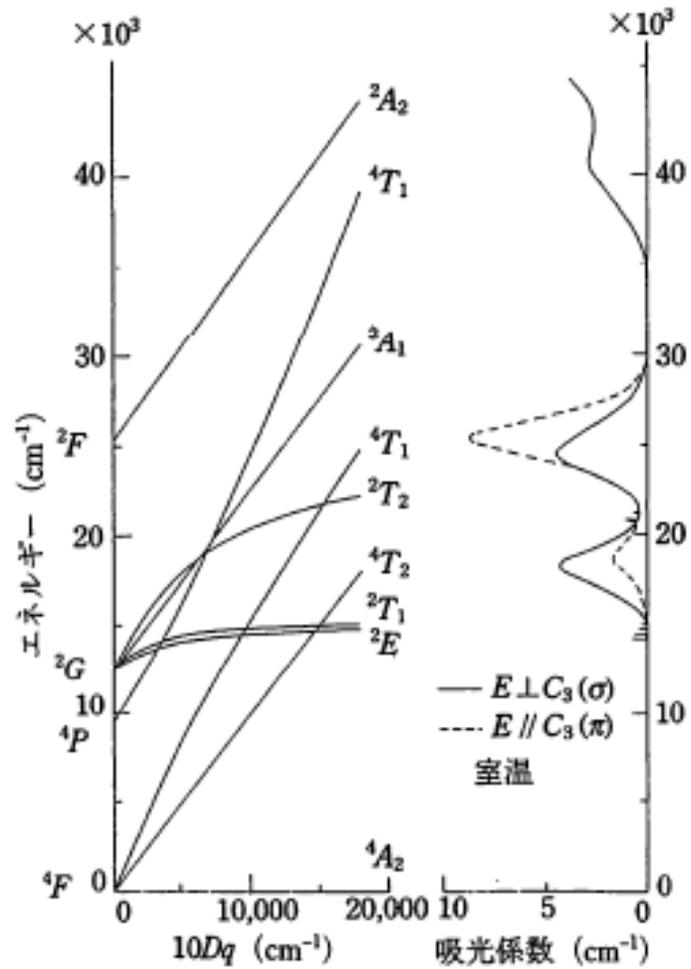


d²電子系の田辺・菅野準位図

$\gamma = 4.42$
 $B = 860$



ルビーの吸収スペクトルと $3d^3$ 電子配置の田辺・菅野準位図



光の波長変換(赤外光から可視光への変換):アップコンバージョン

アップコンバージョンは何種類もの機構が考えられるが、バルク試料において観測されるもののおもな機構はESA(excited state absorption; 励起状態吸収)とAPTE(addition de photons par transfert d'energie; エネルギー移動による光子添加⁸⁰⁾)の二つと考えられる(図32.16). ESA機構の場合、二段階蛍光の励起スペクトルはGSA(基底状態吸収)とESAの効率の積となるので、一段階蛍光のそれと最適波長がずれる¹⁴⁾. 一方APTEが支配的であれば、励起スペクトルはGSAと重なる⁸³⁾. したがって、実験的に両者の違いを区別することができる.

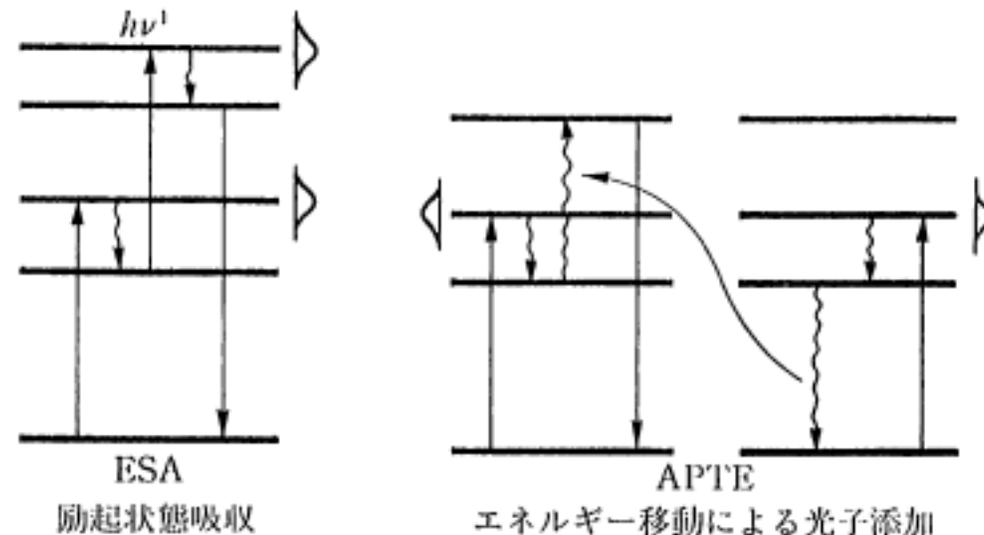


図32.16 ESA機構とAPTE機構¹⁴⁾

Er³⁺イオンのアップコンバージョン

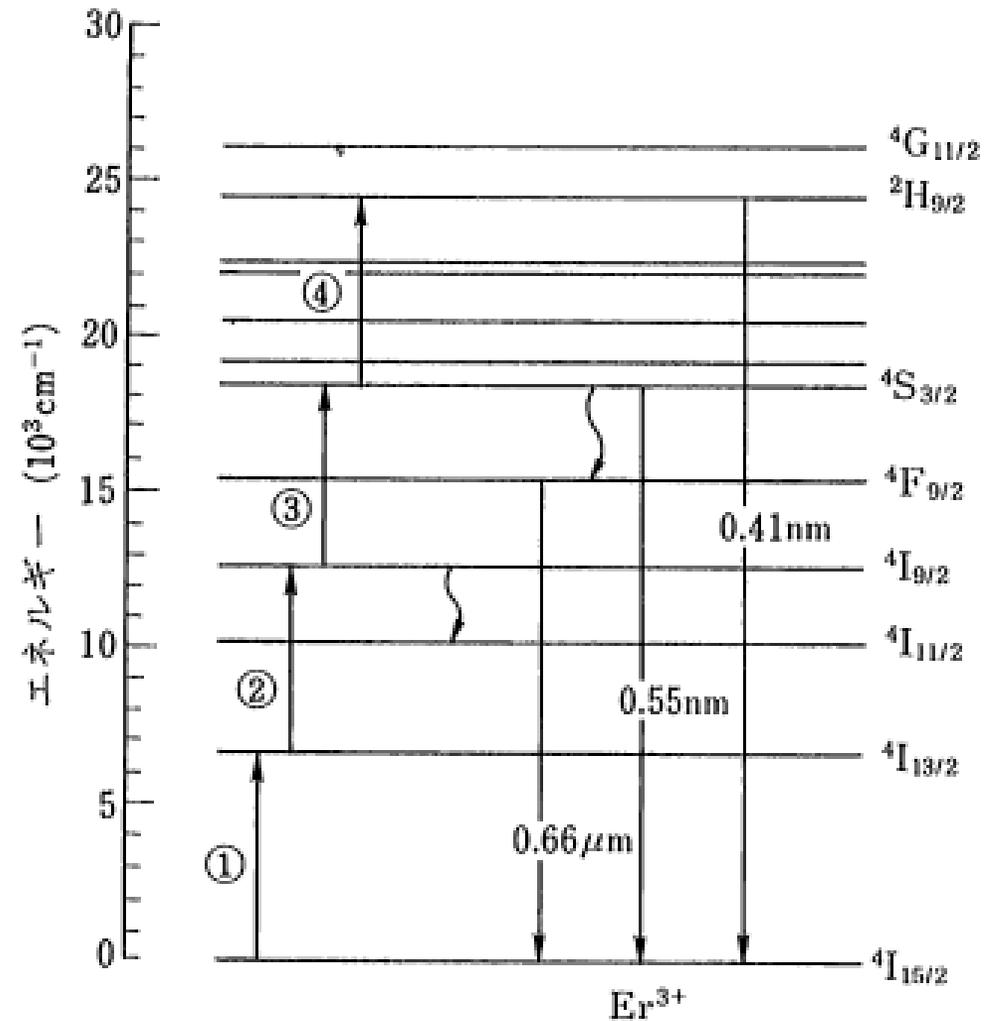


図 4・15 Er³⁺ のエネルギー準位とアップコンバージョン過程 (曾我・田部, 化学, 45 巻(1990)p. 804)

Er³⁺添加光ファイバー: Er³⁺の誘導放射を用いた光の増幅

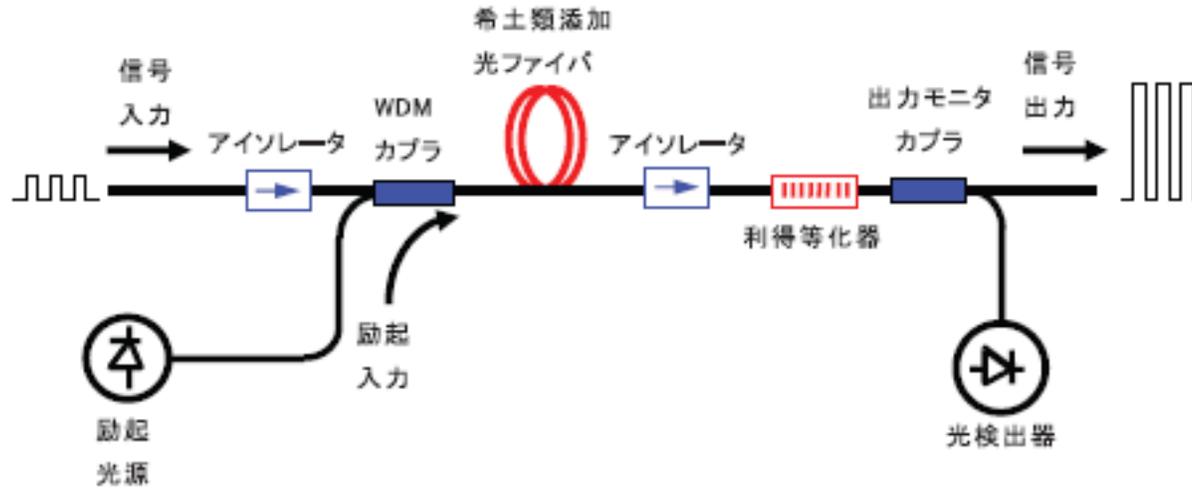


図3 光ファイバ増幅器の基本構成

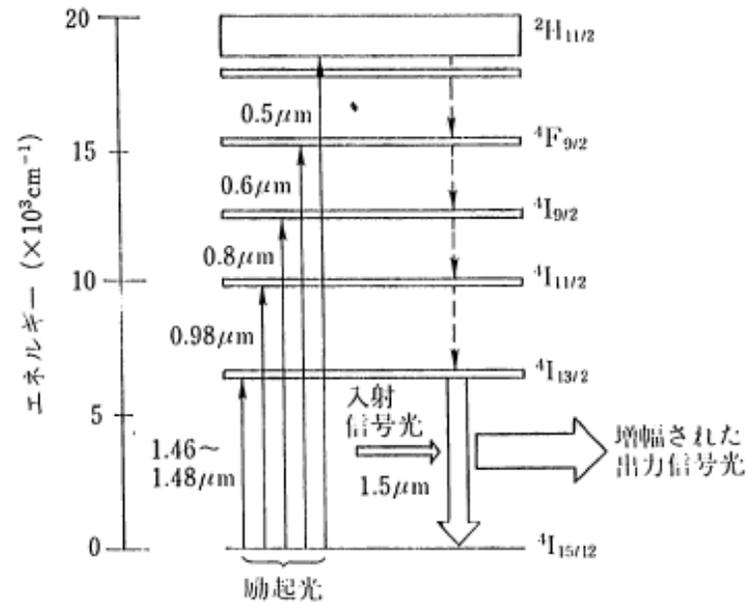
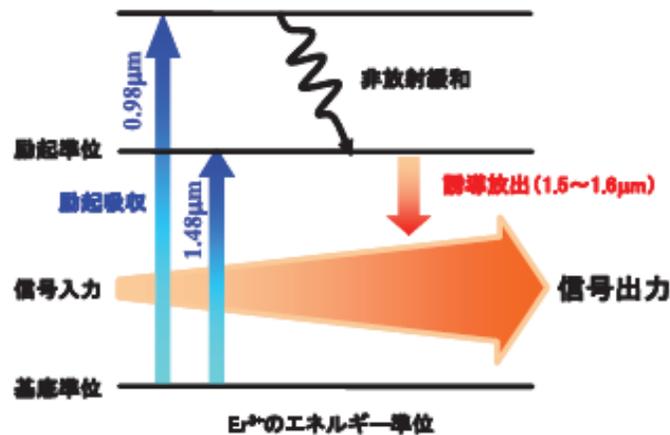


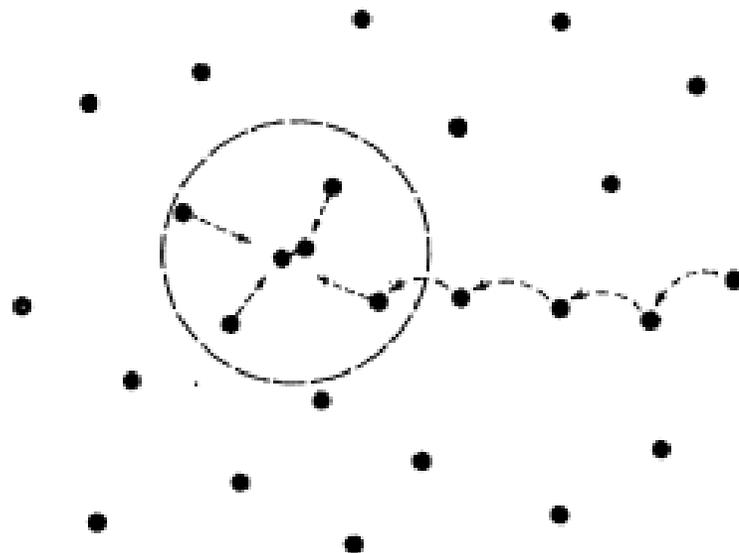
図 4.72 Er³⁺ イオンのエネルギー準位 (木村康郎, 中沢正隆, オプトロニクス, 11月号(1990)p. 48)

エネルギー伝達

$$P_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a, b^* | H_{AB} | a^*, b \rangle|^2 \int f_{a^*a}(E) f_{b^*b}(E) dE$$

クーロン相互作用によるエネルギー伝達

$$H_{AB} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon R^3} \left\{ \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - \frac{3(\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{R})(\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{R})}{R^2} \right\} + \frac{3e^2}{8\pi\epsilon R^4} \sum_{i=1}^3 \frac{R_i r_{Bi}^2 r_{Ai}}{R} \left(-3 + \frac{5R_i^2}{R^2} \right) + \dots$$



ルビーにおける Cr^{3+} イオンから Cr^{3+} イオン対 (トラップ) へのエネルギー伝達。

エネルギー伝達過程

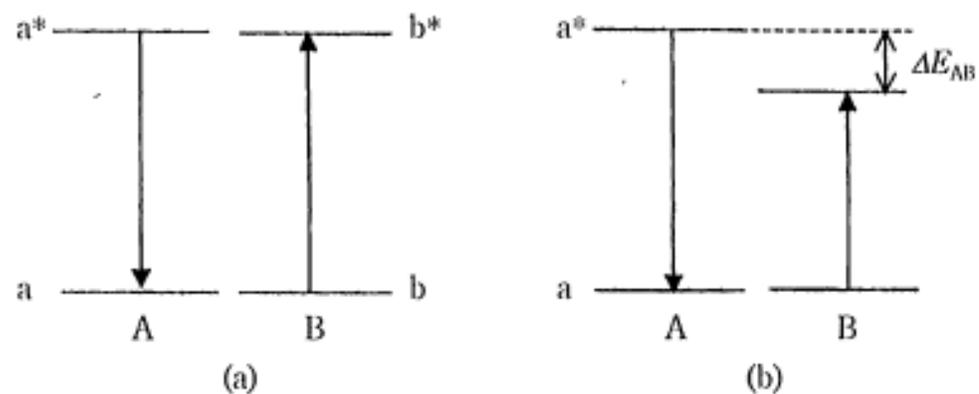


図1.19 エネルギー伝達過程. (a)共鳴伝達, (b)フォノンをともなう非共鳴伝達.

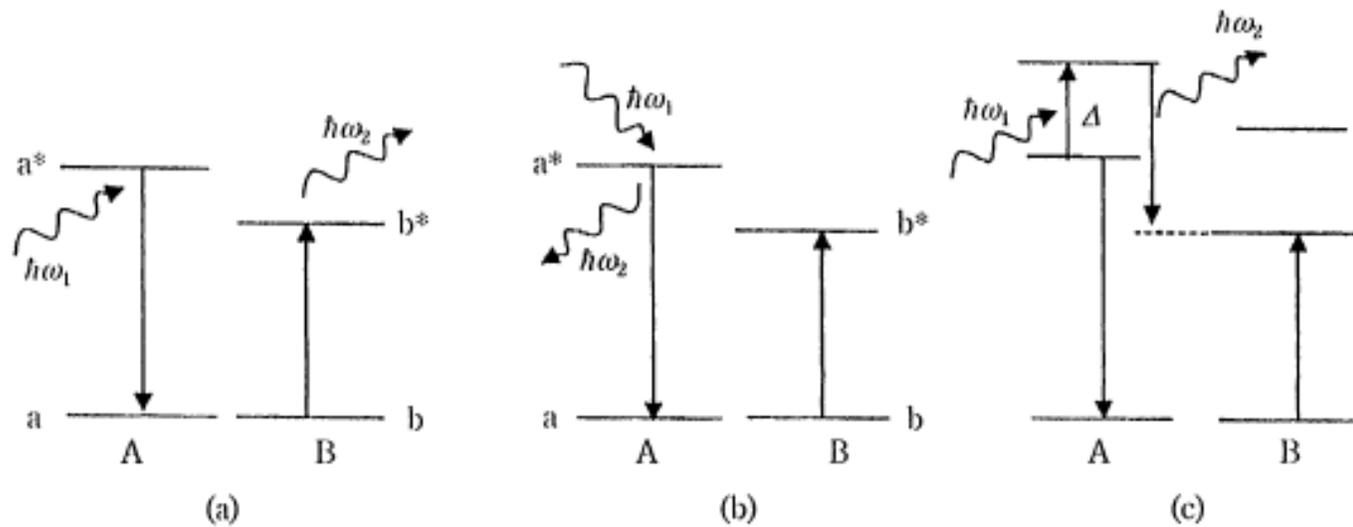


図1.20 2フォノンをともなう非共鳴伝達. (a)2サイト過程, (b)1サイトラマン過程, (c)1サイト共鳴過程.

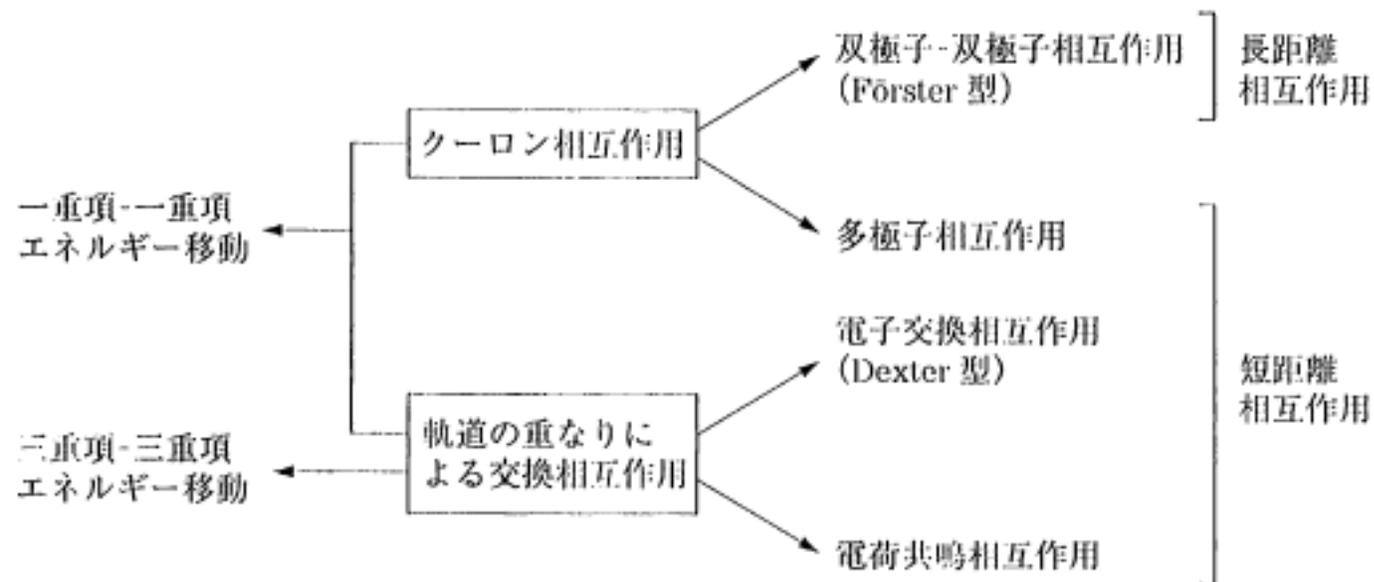


図 9.25 分子間エネルギー移動機構の種類¹²⁾

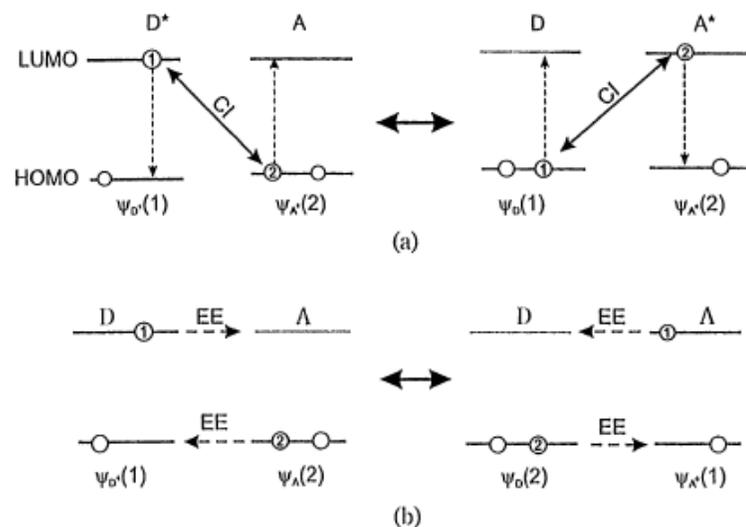
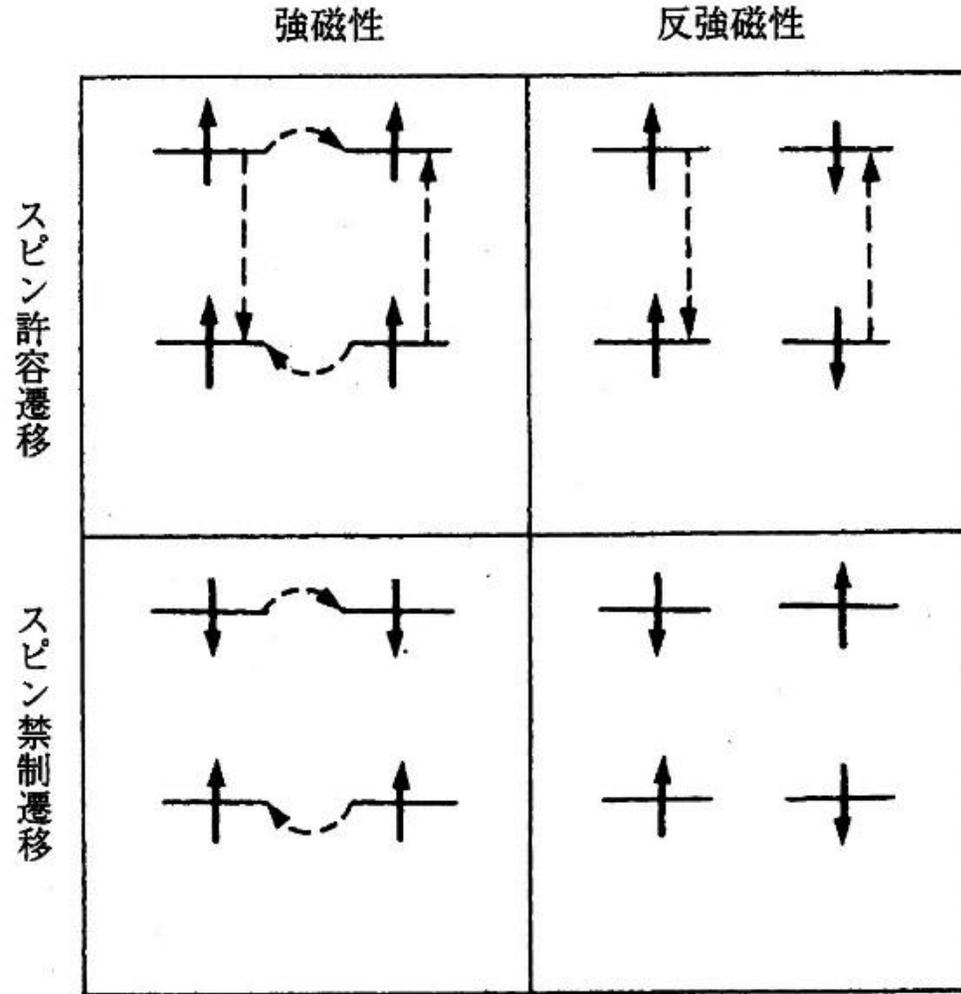
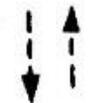


図 9.26 (a) クーロン相互作用と (b) 交換相互作用¹²⁾

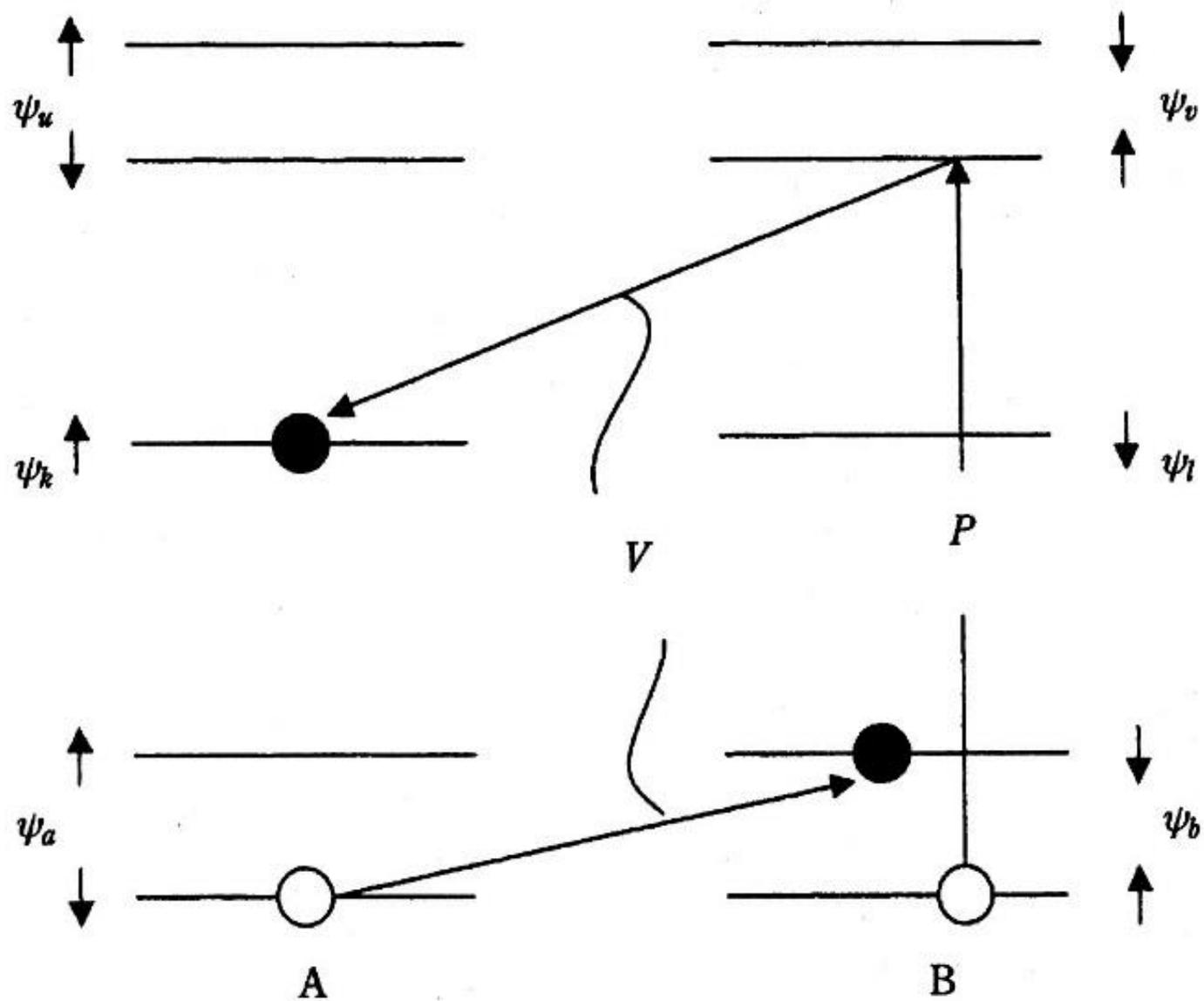
CI : Coulombic interaction (クーロン相互作用), EE : electron exchange (交換相互作用).

励起子伝達の機構

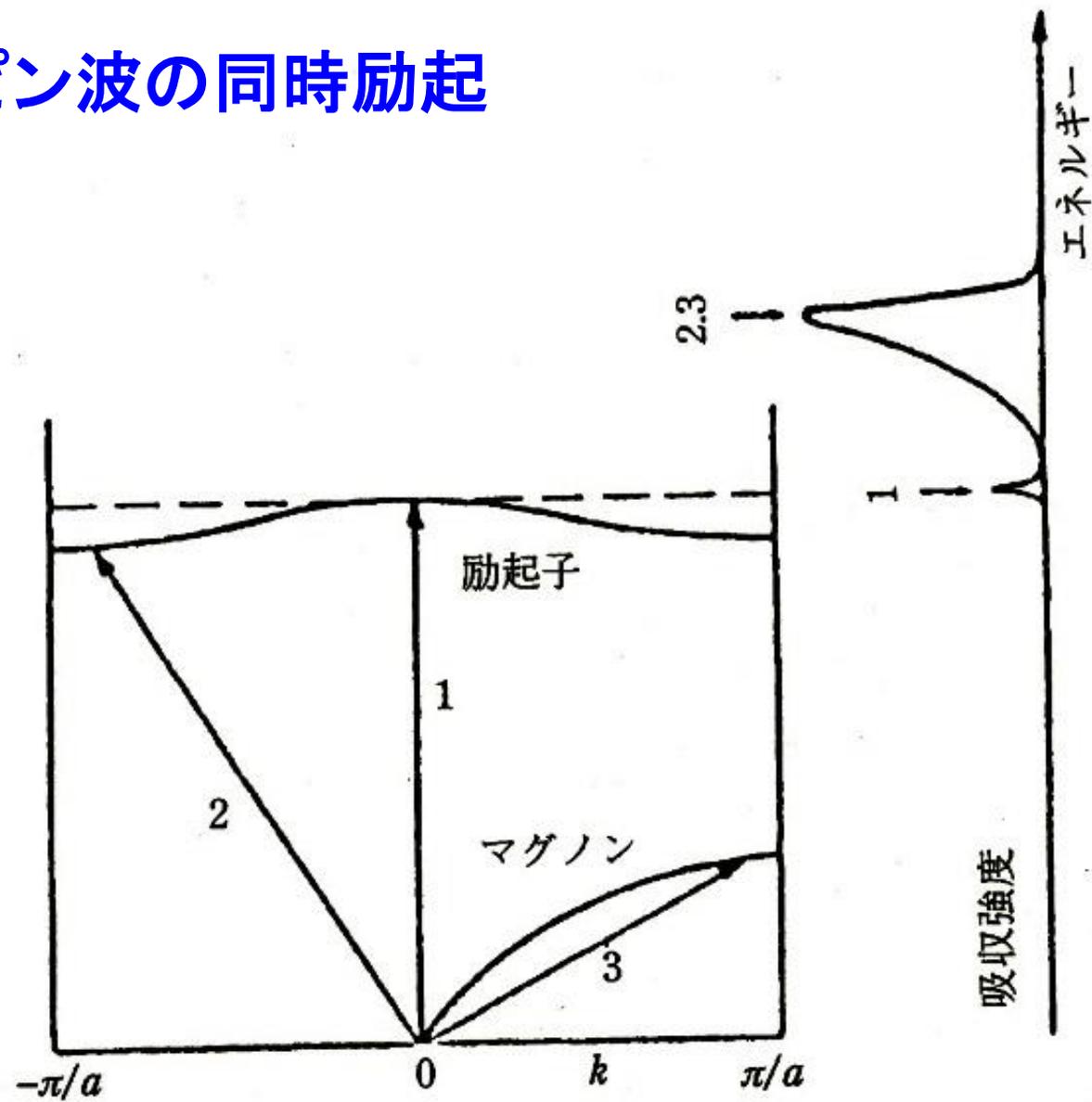


 クーロン相互作用による励起子伝搬
 交換相互作用による励起子伝搬

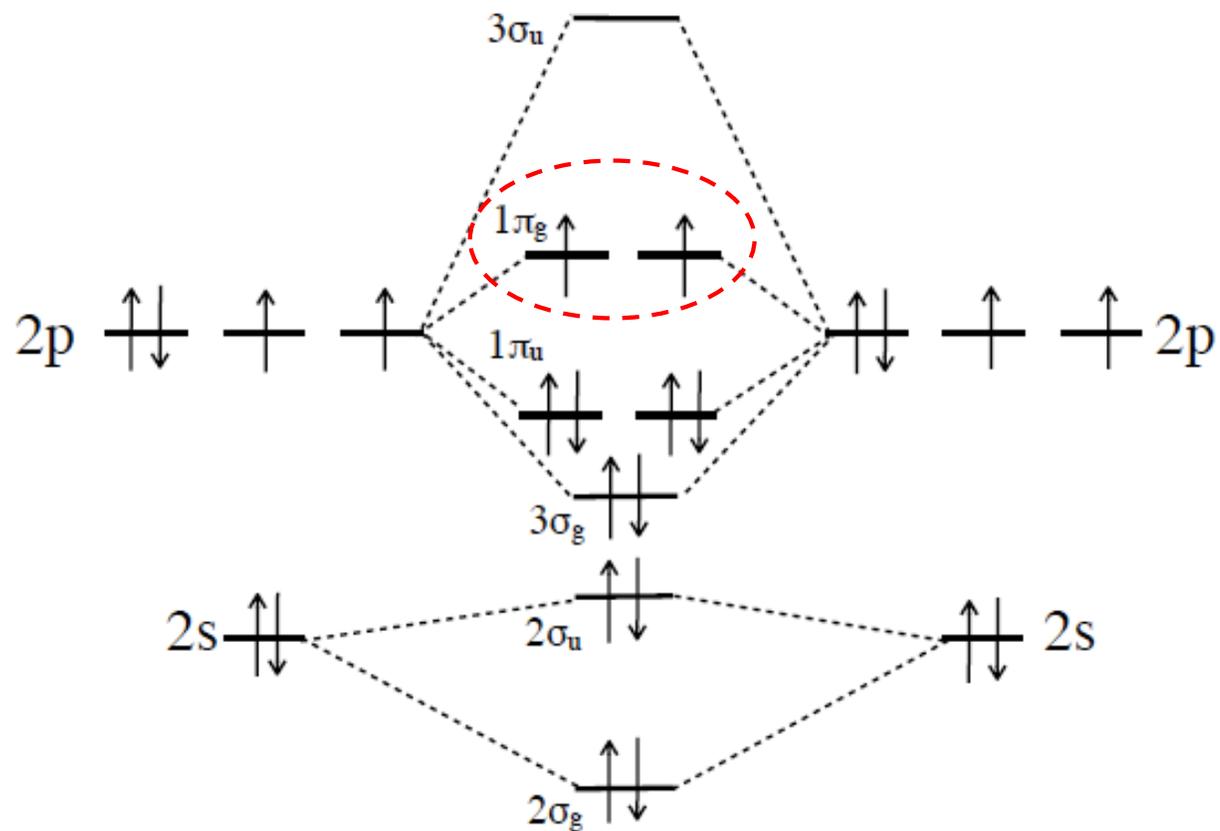
励起子とスピン波の同時励起



励起子とスピン波の同時励起



酸素分子間反強磁性相互作用 による液体酸素の青色



O_2 の分子軌道



液体酸素は、沸点が90Kの淡青色の液体である。磁石に近づけると、液体酸素は磁石に吸い寄せられる。

液体酸素の青色の起源: 分子間に働く反強磁性相互作用と2電子励起

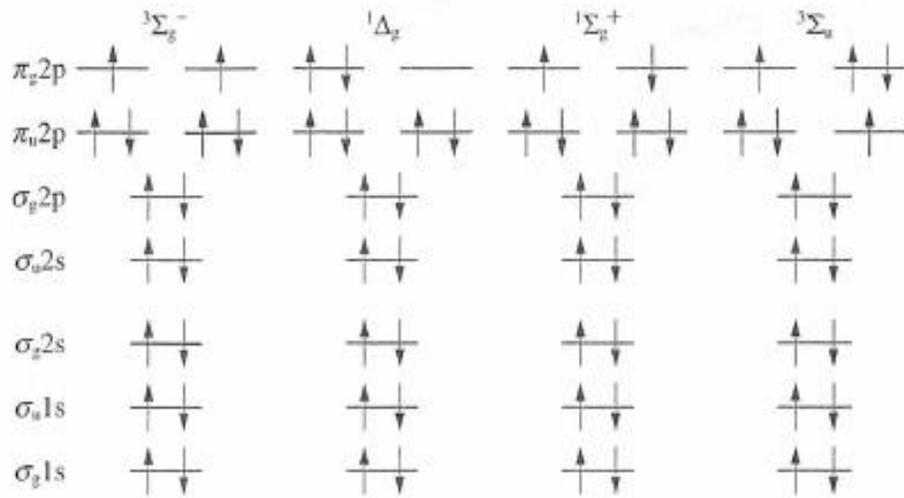


Fig. 8.13 Ground state (${}^3\Sigma_g^-$) and several excited states of O_2 .

$$\begin{aligned}
 ({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_g^-) &\rightarrow ({}^1\Delta_g)({}^1\Delta_g) : 15,700 - 18,900 \text{ cm}^{-1} \\
 ({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_g^-) &\rightarrow ({}^1\Delta_g)({}^1\Sigma_g^+) : 20,900 - 23,900 \text{ cm}^{-1} \\
 ({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_g^-) &\rightarrow ({}^1\Sigma_g^+)({}^1\Sigma_g^+) : 26,200 - 29,200 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

強磁場で液体酸素は無色になる

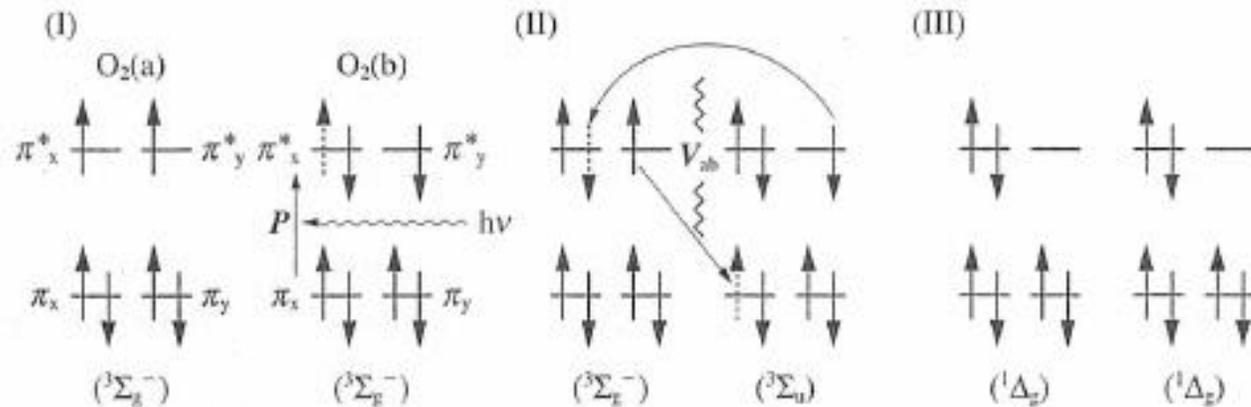


Fig. 8.15 Transition mechanism for the double transition of $({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow ({}^1\Delta_g)({}^1\Delta_g)$ at about $16,000 \text{ cm}^{-1}$ in antiferromagnetically coupled O_2 molecules. (I) ground state: $({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_g^-)$, (II) intermediate state: $({}^3\Sigma_g^-)({}^3\Sigma_u)$, (III) final state: $({}^1\Delta_g)({}^1\Delta_g)$. P denotes the electric dipole moment operator from the π_x orbital to the π_x^* orbital in $O_2(b)$. V_{ab} denotes the non-diagonal exchange interaction between $(\pi_{y1}^*(a)\pi_{y1}^*(b))$ and $(\pi_{x1}(b)\pi_{x1}(a))$.

