金混合原子価錯体の電子状態



O₂: 12.2 eV, Xe: 12.13 eV, Hg: 10.44 eV

何故、Hgのイオン化エネルギーが著しく高いのか

電気陰性度の周期性



金属であるCsとAuをルツボで溶かすとイオン結晶になる

重元素の異常な物理的・化学的性質の起源 重元素に現れる相対論効果

$$m = m_0 / \{1 - (v/c)^2\}^{1/2}$$

C: 光の速度

*m*₀: 電子が静止しているときの質量 *m*: 電子が動いているときの質量

電子の速度が速くなるほど重くなる

r_n: ns**軌道の半径** Z: 原子番号

$$r_{\rm n} = n^2 h^2 \varepsilon_0 / \pi m Z e^2$$

電子の速度が速くなるほどns軌道の半径(r)は縮む

$$mZ^2e^2$$

 $E_{\rm n} = -8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2$

*E*_n: ns**軌道のエネルギー** *h*: **プランク定数**

電子の速度が速くなるほどns軌道のエネルギーが下がる

Hgの1s電子の平均速度は光速の60%に達する。



P. Pyykko, et al., Accounts of Chemical Research, 12, 276 (1979).

原子内の電子間相互作用

ーその定量化ー

ある電子と原子核とのクーロン引力を考える。

その電子と同じ軌道にある電子も、内側にある電子も、 その電子が受ける核の引力を遮蔽する。 → 遮蔽効果

有効核電荷: $Z_{eff} = Z - \sigma$ σ : 遮蔽定数







(内側) (同じ軌道)

$$\sigma_{1s} = 0.300(N_{1s}-1)$$

 $\sigma_{2s} = 1.72 + 0.360(N_{2s}-1)$
 $\sigma_{2p} = 2.58 + 0.333(N_{2p}-1)$

N: 各軌道上の電子数

炭素上の電子が受ける遮蔽効果

イオン化時、同じn = 2に属する軌道でも、 2p軌道にある電子の方が引きはがされやすい。



2s軌道上の電子に対する有効核電荷 $Z_{eff} = Z - \sigma$ (遮蔽定数) = 6 - [1.73 + 0.360(2 - 1)] = 3.922p軌道上の電子に対する有効核電荷 $Z_{eff} = 6 - [2.58 + 0.333(2 - 1)] = 3.09$

2) 同じ軌道上の電子でも、二つ入っている時の方が、 一つの時よりも引きはがされやすい。

2p軌道に電子に対する有効核電荷(炭素原子 2pに二個)

$$Z_{eff} = 6 - [2.58 + 0.333(2-1)] = 3.09$$

2p軌道に電子に対する有効核電荷(C⁺イオン: 2pに一個)
 $Z_{eff} = 6 - [2.58 + 0.333(1-1)] = 3.42$

7



P. Pyykko, et al., Accounts of Chemical Research, 12, 276 (1979).

単体の凝集エネルギーと周期律



遷移元素単体の凝集エネルギーが高いのは、d軌道のバンドが凝集エネルギーに 寄与しているためである。

岩波講座 現代化学 5 周期表の化学 p.96 9



6s軌道に相対論効果が働かなければ Auは銀白色であった。

P. Pyykkö, et al., Accounts of Chemical Research, 12, 276 (1979).



工藤恵栄 著、『基礎物性図表』、共立出版 (1972)

相対論効果による重元素の不思議

- ・相対論効果のためHgは室温で液体である
 - *6s軌道が閉殻となり、希ガス元素に類似した性質を示 すようになる。
- ・相対論効果のためAuは黄金色になる
 - *相対論効果が働かなければ、Auは銀白色
- ・Auの電気陰性度の異常
- ・Hgのイオン化エネルギーの異常

[Au^IX₂]⁻, [Au^{III}X₄]⁻の分子軌道



Cs₂[Au^ICl₂][Au^{III}Cl₄]の黄金色: Au^{II}からAu^{III}への電荷移動遷移



Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄]の単結晶合成法

- (1) Hydro-thermal method (R. Keller et al.) $Cs_2[Au^IX_2][Au^{III}X_4] + CsCl + conc.$ HCl $350^{\circ}C$ $Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$
- (2) Diffusion method (H. Kitagawa, N. Kojima, et al.) $Cs_2[Au^IX_2][Au^{III}X_4] \xrightarrow{solvent} Cs^+, [Au^IX_2]^-, [Au^{III}X_4]^ Cs_2[Au^IX_2][Au^{III}X_4]$ solvent : *conc*. HX, CH₃CN, $C_6H_5NO_2$



Single Crystal of Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄]









Fig. 4 Polarized single-crystal reflectance spectra of $Cs_2Au_2I_6$ at room temperature or $E \perp c$ (a) and $E \parallel c$ (b), E denotes the vector of the incident light

N. Kojima and H. Kitagawa, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 327-331.

Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄]におけるAu^I-Au^{III}間電荷移動遷移



Fig. 3 Absorption spectra of $Cs_2Au_2X_6$ (X = Cl, Br or I). (a) Absorption spectrum of $Cs_2Au_2Cl_6$ in ethanol solution at room temperature, (b) solid-state spectrum of $Cs_2Au_2Cl_6$ in a CsCl pellet at 4.2 K, (c) solid-state spectrum of $Cs_2Au_2Br_6$ in a KBr pellet at 4.2 K and (d) solid-state spectrum of $Cs_2Au_2I_6$ in a CsI pellet at 4.2 K

N. Kojima and H. Kitagawa, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 327-331.

FIG. 3. Reflectivity spectra $(E \perp c)$ for $Cs_2Au_2X_6$ (X=I, Br, and Cl) at 300 K. Open circles are the best-fitted results with a two-Lorentz oscillator model.

X.J. Liu, K. Matsuda, Y. Moritomo, A. Nakamura and N. Kojima, *Phys. Rev.* B59 (1999) 7925-7930.

高圧下で発現するCs₂[Au^{II}₂][Au^{III}₄]の 金属相



N. Kojima, et al., Solid State Commun. 73, 743(1990)

Cs₂[Au^{II}₂][Au^{III}₄] におけるP-T相図



Cs₂[Au^{II}Br₂][Au^{III}Br₄]における光誘起原子価転移



X. J. Liu, Y. Moritomo, M. Ichida, A. Nakamura and N. Kojima, Phys. Rev. B 61, 20(2000). Cs₂[Au^{II}₂][Au^{III}₄]における単一原子価の準安定状態 $Au^{III}I_6 Au^{II}I_6 Au^{II}I_6$ Au^{II}I₆ $Au^{I\!I\!I}I_6 \ Au^I I_6$ С annealing at 373K P=a.p P=a.p P=a.p P=6.5GPa T=r.t. T=r.t. T=r.t. T = 373K

N. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 1445(2000).

Cs₂[Au^IBr₂][Au^{III}Br₄]:光でつくる金属をラマン散乱で検出 レーザー光(Au^I→Au^{III}電荷移動遷移)による絶縁相の消失と金属相の出現



X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., Phys. Rev. B, 61, 20 (2000).

Cs₂[Au^{II}Br₂][Au^{III}Br₄]における光誘起原子価転移



X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., *Phys. Rev.* B, **61**, 20 (2000).

M₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄]の圧力誘起原子価転移 M: monoclinic, T: tetragonal, C: cubic



Cs₂[Au^{II}Br₂][Au^{III}Br₄]における圧力誘起原子価転移の異方性



Fig. 5. The MEM charge densities of $Cs_2Au_2Br_6$ for (110) section at (a) 2.2 GPa and (b) 8.1 GPa. The contour lines drawn from 0.0 to 4.0 e/Å³ with 0.2 e/Å³ intervals.

Fig. 6. The MEM charge densities of $Cs_2Au_2Br_6$ for (002) section at (a) 2.2 GPa and (b) 8.1 GPa. The contour lines drawn from 0.0 to 4.0 e/Å³ with 0.2 e/Å³ intervals.

M. Sakata, T. Itsubo, E. Nishibori, Y. Moritomo, N. Kojima, Y. Ohishi and M. Takata, J. Phys. Chem. Solids, 65 (2004) 1973-1976.

ヘテロハロゲン金混合原子価錯体 Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}Y₄](X,Y = C1,Br,I)の合成

 $(C_{4}H_{9})_{4}N[Au^{I}X_{2}] + (C_{4}H_{9})_{4}N[Au^{III}Y_{4}] + 2C_{6}H_{5}SO_{3}Cs$ $\rightarrow 2(C_{4}H_{9})_{4}N^{+} + 2C_{6}H_{5}SO_{3}^{-} + Cs_{2}[Au^{I}X_{2}][Au^{III}Y_{4}] \downarrow$





Cs₂[Au^{II}₂][Au^{III}Br₄]の結晶構造





Cs₂[Au^{II}₂][Au^{III}Br₄]の単結晶



まとめ

1) Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄](X = Cl, Br, I)の合成・構造・物性

2)Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}Y₄](X,Y=Cl, Br, I)の合成・構造

3) Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}Y₄](X,Y=Cl, Br, I)の¹⁹⁷Auメスバウアー分光 ・電荷移動相互作用は二次元的

•ab面のAu^l(5d_x2_{-y}2) -Au^{III}(5d_x2_{-y}2)間電荷移動相互作用が電子状 態を支配

 ・ ab面のハロゲンがⅠ・のとき、Au^I(5d_x2_{-y}2) -Au^{III}(5d_x2_{-y}2)間電荷移 動相互作用が著しく強くなる

Cs₂[Au^IBr₂][Au^{III}₄] およびCs₂[Au^{II}₂][Au^{III}₄]では、z軸方向の強いの供与性のため、電子状態は三次元的となる