無機分析化学概論B

高石　慎也(錯体化学研究室)

本日の内容

18章　スペクトルの解釈

›› 化学Aの復習（方位量子数、磁気量子数、スピン量子数）

›› 多電子系の軌道・スピン角運動量

›› 微視的状態

›› 項記号

›› Hundの規則

今日の内容を詳しく知りたい人は

・ハウス著　無機化学（上）　第2章
・シュライバー・アトキンス著　無機化学第4版（下）　第19章
・今野豊彦著　物質の対称性と群論　第7章

化学Aの復習

- **主量子数**(n) = 1, 2, 3・・・

  K殻, L殻, M殻に対応（lの最大値を規定）

- **方位量子数**(l) = 0, 1, 2, 3・・・(n-1)

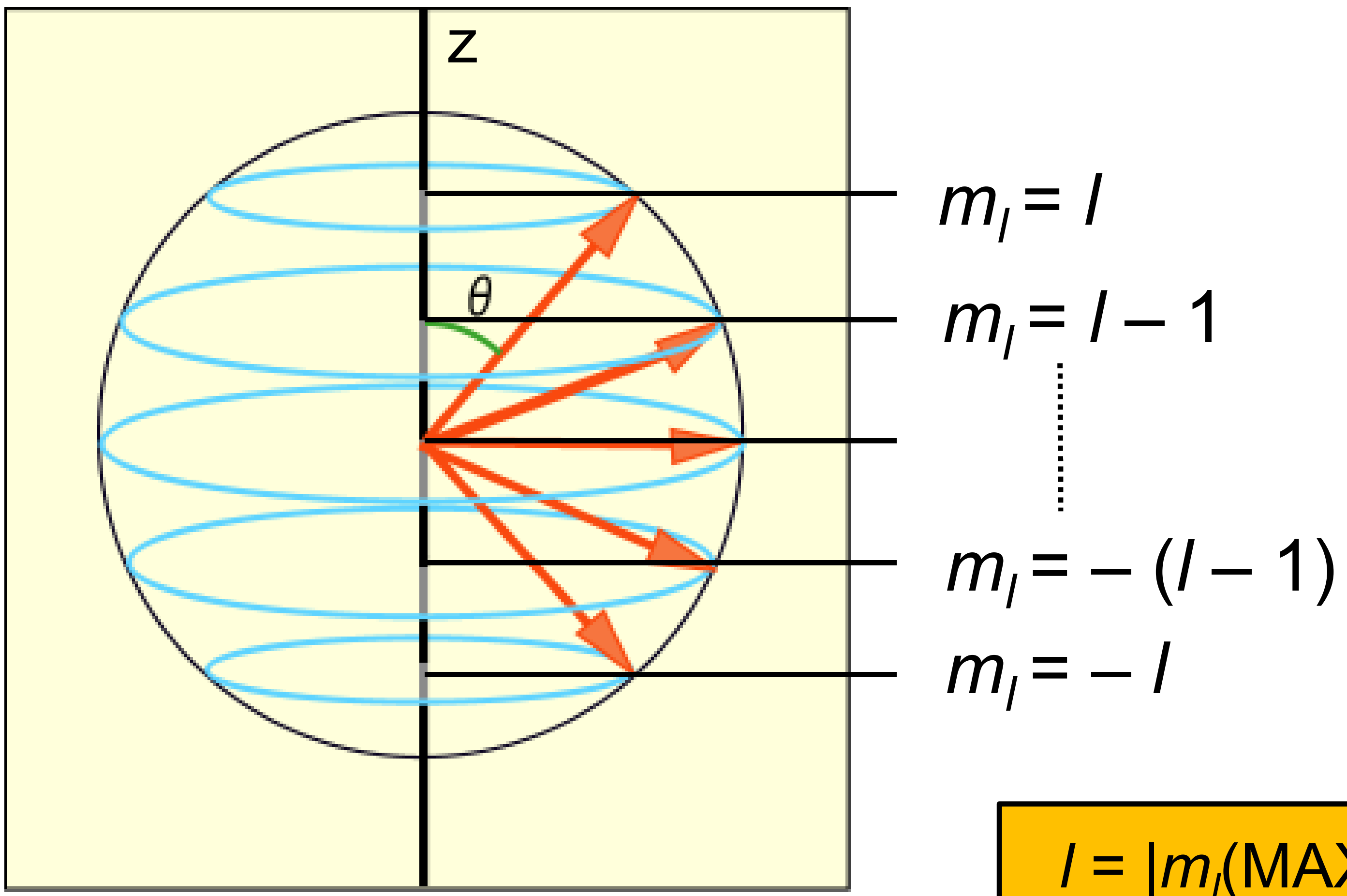
  波動関数の形に対応（m_lの絶対値の最大値を規定）

- **磁気量子数**(m_l) = 0, ±1, ± 2, ・・・ ±l

- **スピン量子数**(m_s) = ±1/2

l と m_l の関係(s と m_s の関係)

半径 $\sqrt{l(l+1)}$ の球



s と m_s の関係も同様

$l = |m_l(MAX)|$
$s = |m_s(MAX)|$

化学Aの復習

主量子数(n) = 1, 2, 3・・・

K殻, L殻, M殻に対応（lの最大値を規定）

（球の半径の最大値を規定）

方位量子数(l) = 0, 1, 2, 3・・・(n-1)

波動関数の形に対応（m_lの絶対値の最大値を規定）

（球の半径を規定）

磁気量子数(m_l) = 0, ±1, ± 2,・・・ ±l

（球の中心から表面へのベクトルのz成分（整数）を規定）

スピン量子数(m_s) = ±1/2

（球の中心から表面へのベクトルのz成分を規定）

多電子の場合（１電子と区別して大文字で表す）

d^2電子配置の場合　　›››共にd電子なので、$l_1 = l_2 = 2$

›››スピン角運動量は1/2なので$s_1 = s_2 = 1/2$

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2) \cdots\cdots |l_1 - l_2|$$

$$= 4, 3, 2, 1, 0$$

$M_L = 0$

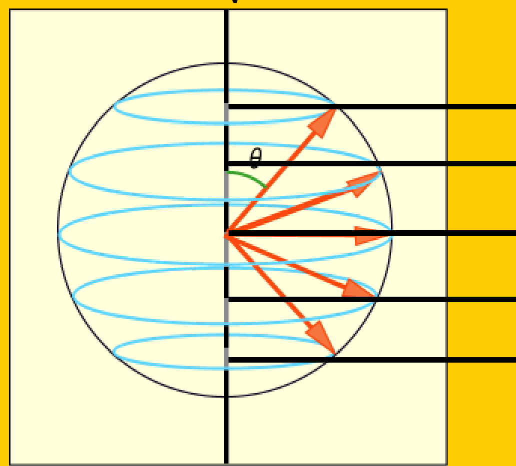
$M_L = 1,0,-1$

$M_L = 2,1,0,-1,-2$

$M_L = 3,2,1,0,-1,-2,-3$

$M_L = 4,3,2,1,0,-1,-2,-3,-4$

半径$\sqrt{L(L+1)}$の球



$M_L = L$

$M_L = L-1$

⋮

$M_L = -(L-1)$

$M_L = -L$

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), (s_1 + s_2 - 2) \cdots\cdots |s_1 - s_2|$$

$$= 1, 0$$

$M_S = 0$

$M_S = 1,0,-1$

$L = |M_L(\mathrm{MAX})|$

$S = |M_S(\mathrm{MAX})|$

M_L, M_Sの内訳（微視的状態）

››電子が入る部屋（d軌道の場合は10個）

m_s \ m_l	+2	+1	0	-1	-2
+1/2	○	○			
-1/2					

$$M_L = \sum m_l$$

$$M_S = \sum m_s$$

$M_L = +3$, $M_S = +1$ ⇨ $(2^+, 1^+)$

その他の微視的状態

m_s \ m_l	+2	+1	0	-1	-2
+1/2	○				
-1/2		○			

（2^+, 1^-）

m_s \ m_l	+2	+1	0	-1	-2
+1/2	○		○		
-1/2					

（2^+, 0^+）

m_s \ m_l	+2	+1	0	-1	-2
+1/2	○				
-1/2	○				

（2^+, 2^-）

${}_{10}C_2$ ＝ 45 通り

M_L	M_S		
	-1	0	+1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

LとSの値を記号で表す（項記号）

$$L = 0(S),\ 1(P),\ 2(D),\ 3(F),\ 4(G)$$

$$S = 0(1),\ 1/2(2),\ 1(3),\ \cdots\cdots$$

スピン多重度($= 2S+1$)

$$^{2S+1}L$$

微視的状態と項記号の対応づけ

① M_L=4が最大なのでL = 4に属する。
またその時、M_S=0が最大なのでS = 0 ⇨ ^1G

^1Gに属する微視的状態は
M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4
M_S = 0
なので9種類。M_s=0の列からそれぞれのM_Lから一つ選ぶ
（残り45－9＝36種類）

M_L	M_S = -1	M_S = 0	M_S = +1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

② M_L=4は帰属ができたので、次はM_L = 3
帰属のできていないM_LはM_L = 3が最大なのでL = 3に属する
またその時、M_S=1が最大なのでS = 1 ⇨ ^3F

^3Fに属する微視的状態は
M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3
M_S = 1, 0, -1
なので21種類。それぞれのM_s, M_Lから一つ選ぶ
（残り36－21＝15種類）

M_L	M_S = -1	M_S = 0	M_S = +1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

③ M_L=3まで帰属ができたので、次はM_L = 2。
帰属のできていないM_LはM_L = 2が最大なのでL = 2
M_S=1は^3FにとられたのでM_S=0が最大。したがってS = 0

⇨ ^1D

^1Fに属する微視的状態は
M_L = 2, 1, 0, -1, -2
M_S = 0
なので5種類。M_s=0,それぞれのM_Lから一つ選ぶ
（残り15－5＝10種類）

M_L	M_S = -1	M_S = 0	M_S = +1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

④ M_L=2まで帰属ができたので、次はM_L = 1。
帰属のできていないM_LはM_L = 1が最大なのでL = 1
M_S=1が最大。したがってS = 1

⇨ ^3P

^3Pに属する微視的状態は
M_L = 1, 0, -1
M_S = 1, 0, -1
なので9種類。それぞれのM_s, M_Lから一つ選ぶ
（残り10－9＝1種類）

M_L	M_S = -1	M_S = 0	M_S = +1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

⑤ M_L=1まで帰属ができたので、次はM_L = 0。
帰属のできていないM_LはM_L = 0が最大なのでL = 0
残っているM_SはM_S=0が最大。したがってS = 0

⇨ ^1S

^1Sに属する微視的状態は
M_L = 0
M_S = 0
なので1種類。それぞれのM_s = 0, M_L= 0から一つ選ぶ
（残り1－1＝0種類）

M_L	M_S = -1	M_S = 0	M_S = +1
+4		$(2^+, 2^-)$	
+3	$(2^-, 1^-)$	$(2^+, 1^-)$ $(2^-, 1^+)$	$(2^+, 1^+)$
+2	$(2^-, 0^-)$	$(2^+, 0^-)$ $(2^-, 0^+)$ $(1^+, 1^-)$	$(2^+, 0^+)$
+1	$(1^-, 0^-)$ $(2^-, -1^-)$	$(2^+, -1^-)$ $(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$ $(2^+, -1^+)$
+0	$(2^-, -2^-)$ $(1^-, -1^-)$	$(2^+, -2^-)$ $(2^-, -2^+)$ $(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(2^+, -2^+)$ $(1^+, -1^+)$
-1	$(-1^-, 0^-)$ $(-2^-, 1^-)$	$(-2^+, 1^-)$ $(-2^-, 1^+)$ $(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$ $(-2^+, 1^+)$
-2	$(-2^-, 0^-)$	$(-2^+, 0^-)$ $(-2^-, 0^+)$ $(-1^+, -1^-)$	$(-2^+, 0^+)$
-3	$(-2^-, -1^-)$	$(-2^+, -1^-)$ $(-2^-, -1^+)$	$(-2^+, -1^+)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

まとめ

››微視的状態から見た場合の数

$${}_{10}C_2 = 45$$ 通り

››項記号から見た場合の数

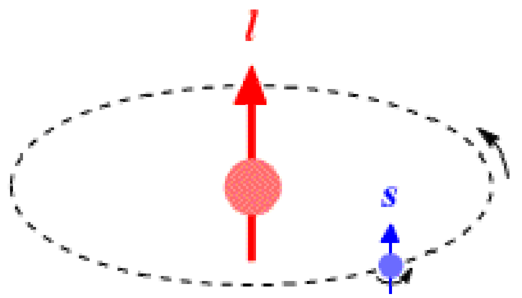
項記号	軌道の多重度	スピンの多重度	多重度
^1G	$2\times4+1=9$	1	9
^3F	$2\times3+1=7$	3	21
^1D	$2\times2+1=5$	1	5
^3P	$2\times1+1=3$	3	9
^1S	$2\times0+1=1$	1	1
合計			45

1 : 1対応していないが、総和は一致している
（状態は微視的状態の線形結合で表される）

基底状態の求め方

Hundの規則

1. Sが最大になる状態が好まれる
   （エネルギーが低い）
2. Lが最大になる状態が好まれる
3. 半占有以下ではLとSは逆符号、
   半占有以上ではLとSは同符号が好まれる



イメージ：スピン（S）は自転、軌道（L）は公転

電子間の反発が最小になるように電子は入る

Hund則から導かれる基底項

d^2電子配置の場合

S最大よりS=1
L最大よりL=3 (2+1)
(L=4ではS=0しか取れない)

⇒ ^3F

トリプレットFと読む

---

d^3電子配置の場合

S最大よりS=3/2
L最大よりL=3 (2+1+0)

⇒ ^4F

カルテットFと読む

---

d^4電子配置の場合

S最大よりS=2
L最大よりL=2 (2+1+0+-1)

⇒ ^5D

クインテットDと読む

問題

d^5～d^9電子配置の基底項を求めよ。

m_s \ m_l	+2	+1	0	-1	-2
+1/2	○	○			
-1/2					

ヒント：$L = |M_L(\mathrm{MAX})|$、$S = |M_S(\mathrm{MAX})|$なので、
$|M_L(\mathrm{MAX})|$、$|M_S(\mathrm{MAX})|$となる入り方を探せばよい。

Hund則から導かれる基底項

d^5電子配置の場合 S最大よりS=5/2 L最大よりL=0	⇨	^6S
d^6電子配置の場合 S最大よりS=2 L最大よりL=2	⇨	^5D
d^7電子配置の場合 S最大よりS=3/2 L最大よりL=3	⇨	^4F
d^8電子配置の場合 S最大よりS=1 L最大よりL=3	⇨	^3F
d^9電子配置の場合 S最大よりS=1/2 L最大よりL=2	⇨	^2D

本日の内容

18章　スペクトルの解釈

›› 先週の復習

›› Hund則の限界

›› ラカーパラメーター

›› 配位子場中の項の分裂

›› Orgelダイアグラム、田辺－菅野ダイアグラム

›› 選択則と強度

今日の内容を詳しく知りたい人は

・ハウス著　無機化学（下）　第18章

・シュライバー・アトキンス著　無機化学第4版（下）　第19章

・今野豊彦著　物質の対称性と群論　第7章

Hund則の限界

d^2電子配置の場合

$$^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

と予想されるが、実際は異なる

$$^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$$

基底状態はOK

励起状態については正しく予想できない

ラカーパラメーター

電子間反発の効果をより定量的にあつかったもの。
（Hund則の改良版のようなもの。）

- ・ラカーパラメータA
- ・ラカーパラメータB
- ・ラカーパラメータC

d^2電子配置の場合

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$
$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$
$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$
$$E(^3P) = A + 7B$$
$$E(^3F) = A - 8B$$

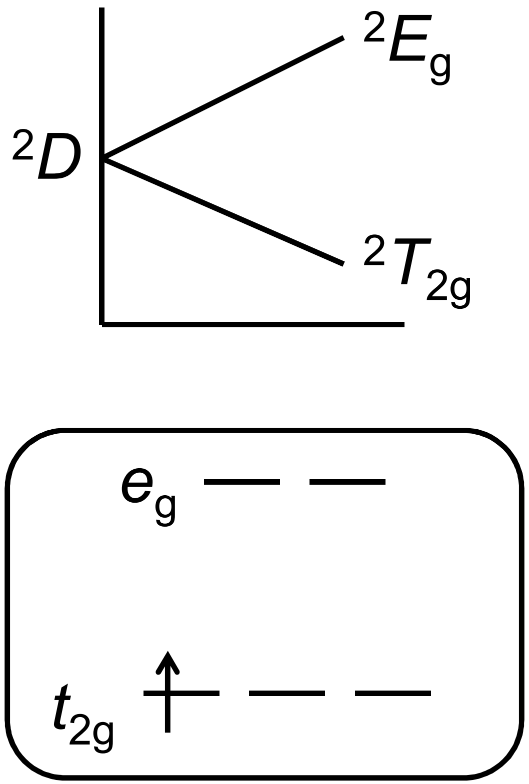
・重要なのはエネルギー差なので、
A項は無視できる

・経験的にはC＝4B
(詳細は省略)

配位子場中の項の分裂

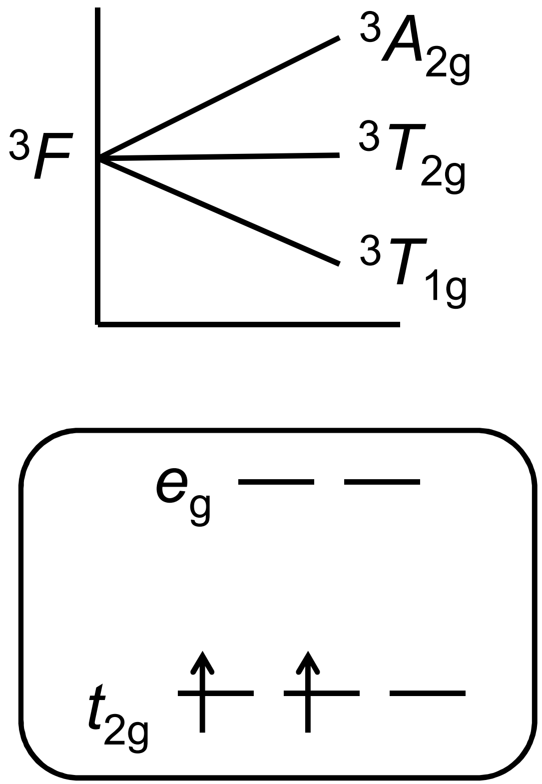
A項：縮退なし
E項：二重縮退
T項：三重縮退

d^1



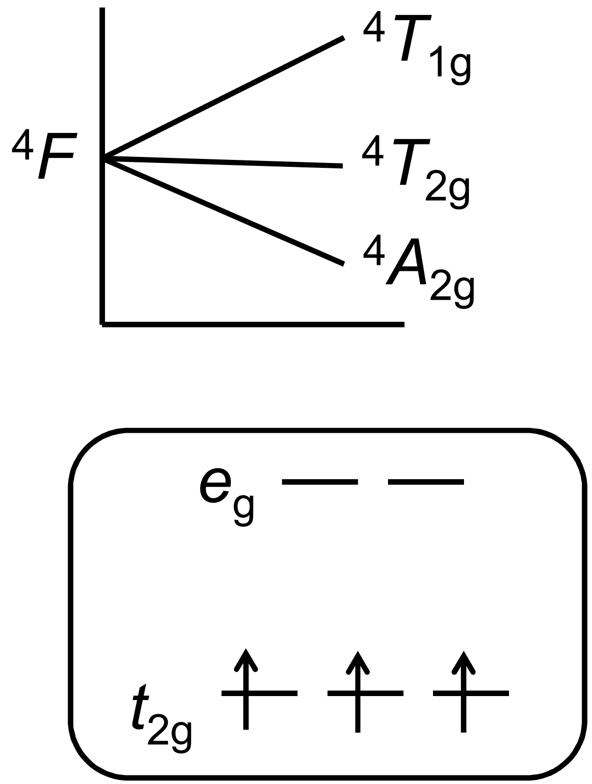
3つのt_{2g}軌道のどこに
入ってもエネルギーは同じ
→三重縮退(T項)

d^2



3つのt_{2g}軌道のどこに
入ってもエネルギーは同じ
→三重縮退(T項)

d^3

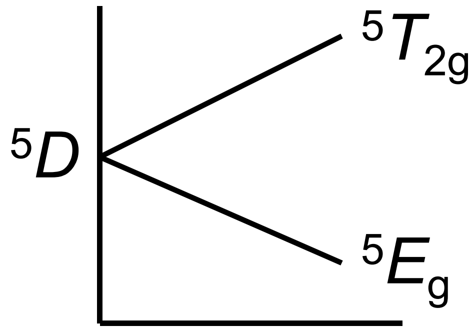


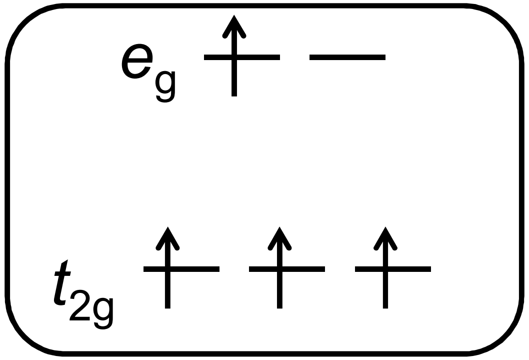
入りかたは一義的
→縮退なし(A項)

配位子場中の項の分裂

A項：縮退なし
E項：二重縮退
T項：三重縮退

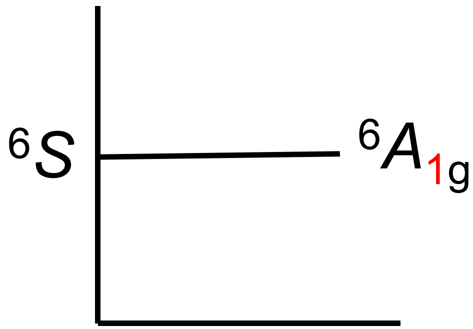
d^4

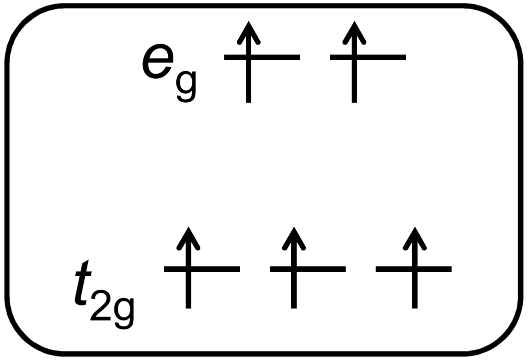




2つのe_g軌道のどちらに
入ってもエネルギーは同じ
→二重縮退(E項)

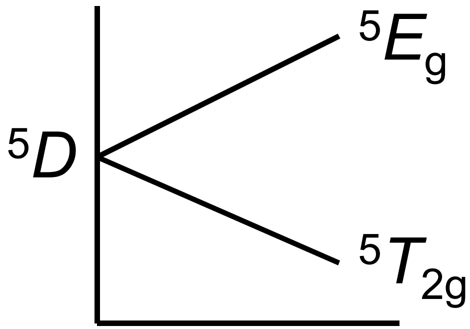
d^5

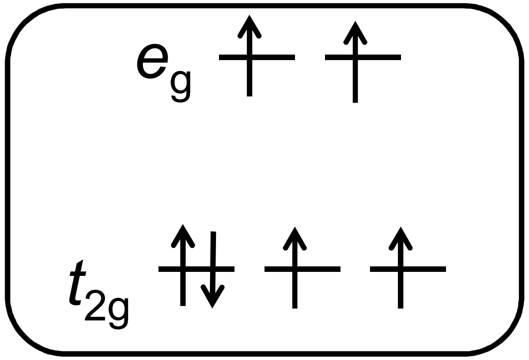




入りかたは一義的
→縮退なし(A項)

d^6



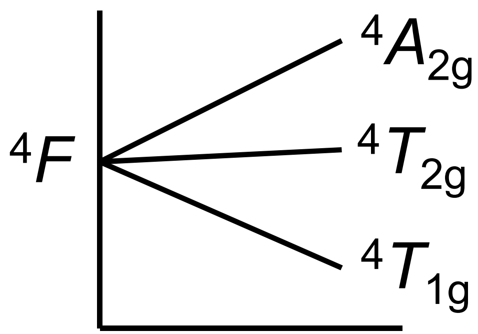


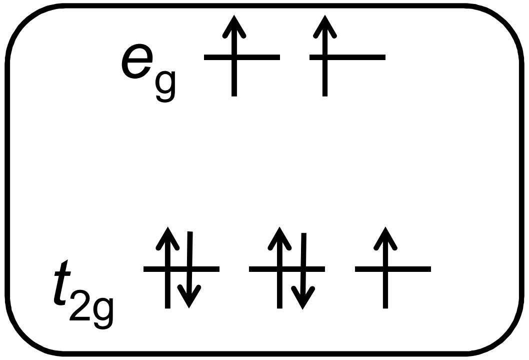
3つのt_{2g}軌道のどこに
入ってもエネルギーは同じ
→三重縮退(T項)

配位子場中の項の分裂

A項：縮退なし
E項：二重縮退
T項：三重縮退

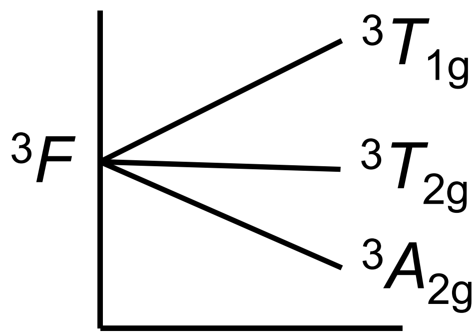
d^7

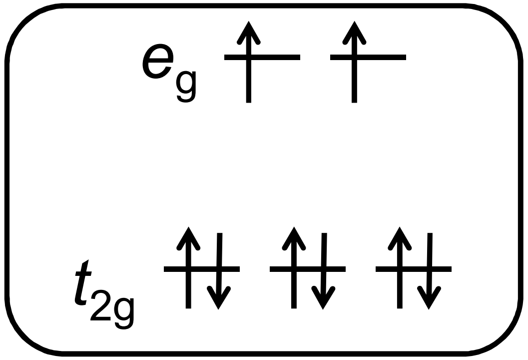




3つのt_{2g}軌道のどこに
入ってもエネルギーは同じ
→三重縮退(T項)

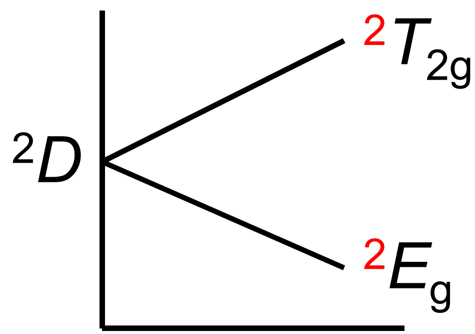
d^8

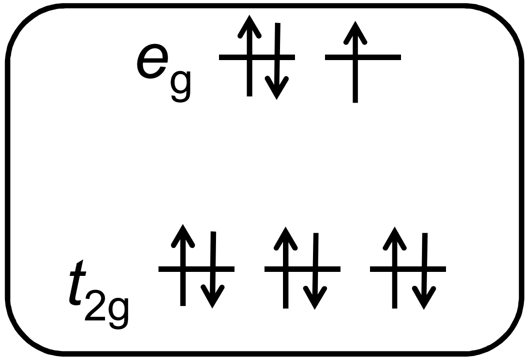




入りかたは一義的
→縮退なし(A項)

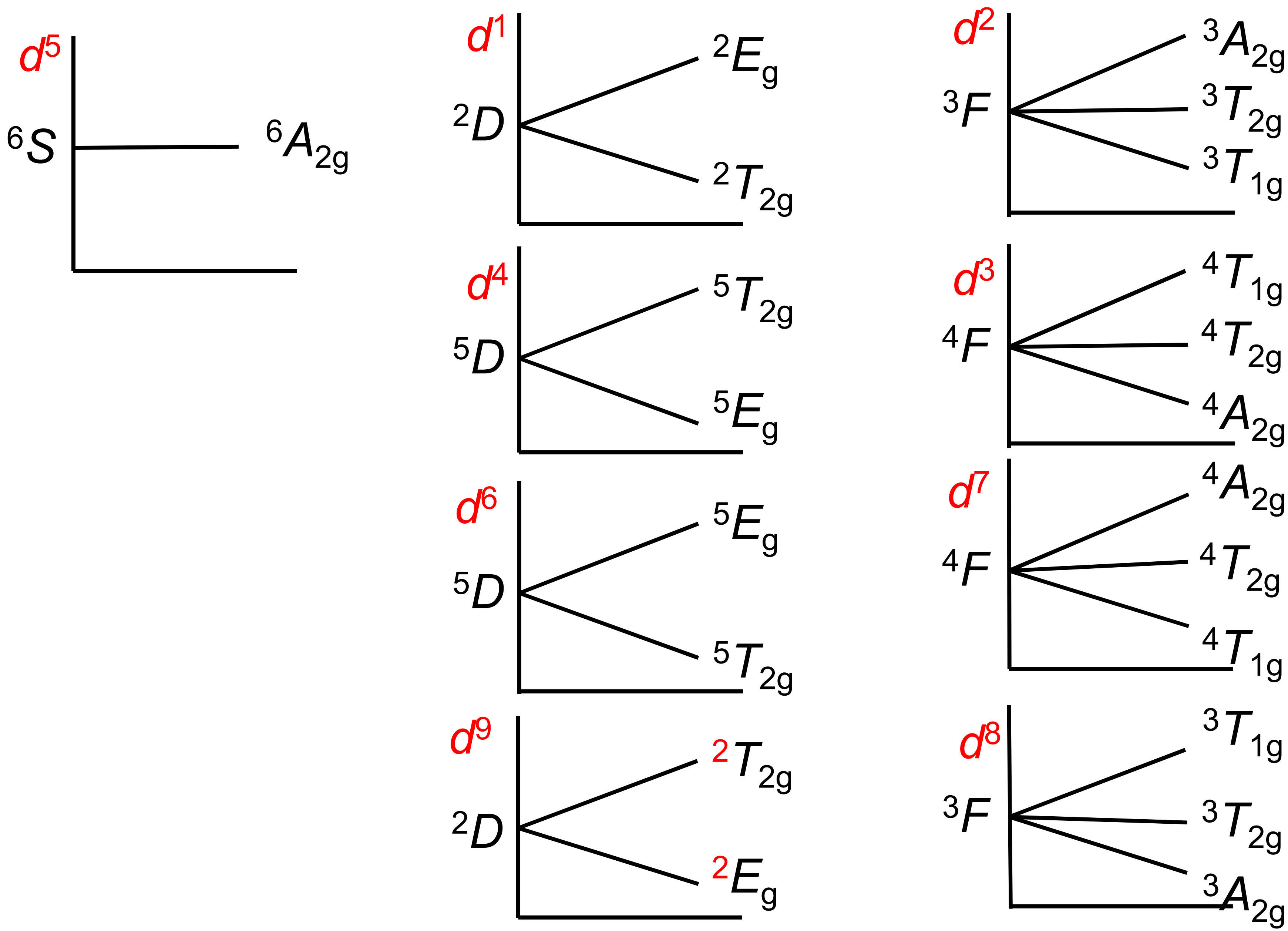
d^9





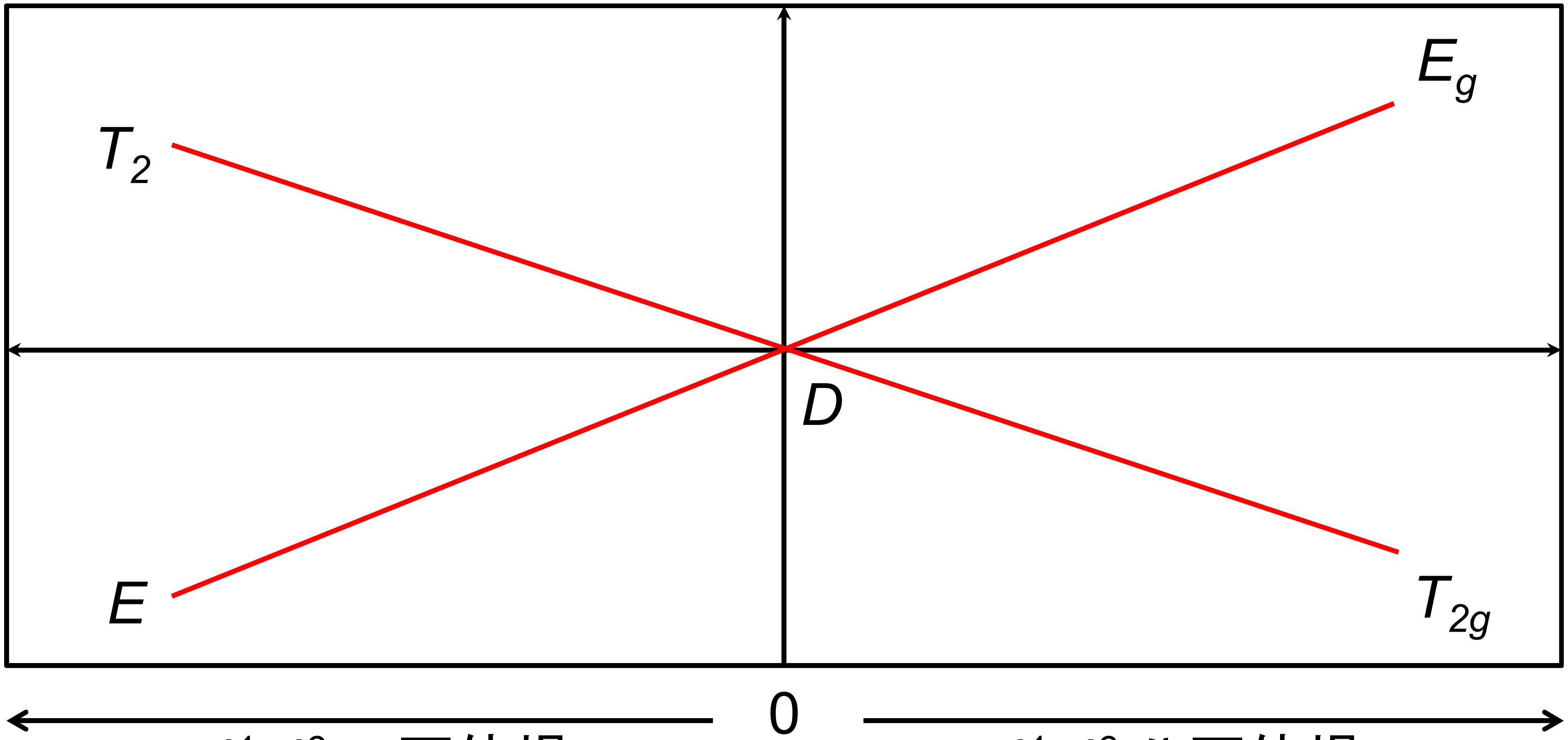
3つのt_{2g}軌道のどこに
入ってもエネルギーは同じ
→三重縮退(T項)

分類



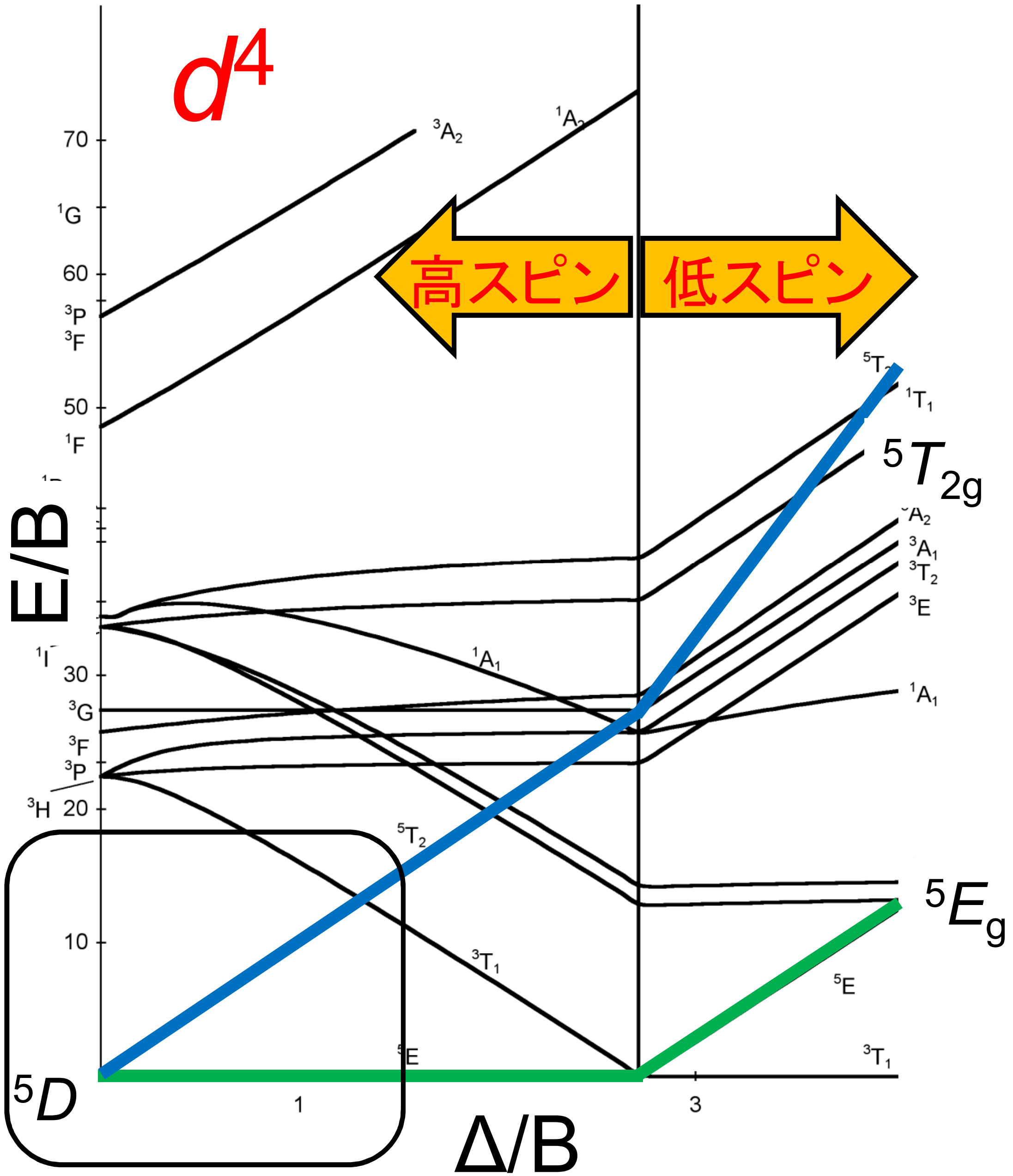
d^5
^6S
$^6A_{2g}$
d^1
^2D
^2E_g
$^2T_{2g}$
d^4
^5D
$^5T_{2g}$
^5E_g
d^6
^5D
^5E_g
$^5T_{2g}$
d^9
^2D
$^2T_{2g}$
^2E_g
d^2
^3F
$^3A_{2g}$
$^3T_{2g}$
$^3T_{1g}$
d^3
^4F
$^4T_{1g}$
$^4T_{2g}$
$^4A_{2g}$
d^7
^4F
$^4A_{2g}$
$^4T_{2g}$
$^4T_{1g}$
d^8
^3F
$^3T_{1g}$
$^3T_{2g}$
$^3A_{2g}$

Orgelダイアグラム　d^1,d^4,d^8,d^9系列(D項)



高スピン状態のみを想定

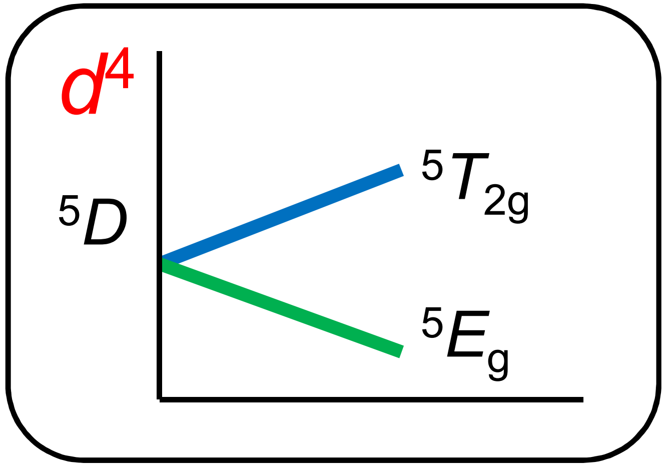
田辺−菅野ダイアグラム



- Orgelダイアグラムの改良版
（のようなもの）

- 基底項からのエネルギー差
（x軸が基底状態）

- 低スピンも考慮



選択則と強度

›››光学遷移:電気双極子遷移

（電気双極子モーメントが変化する遷移のみが許容）

$$\int \psi_f^{\,*} r \psi_i \, dr \neq 0$$

›››ラポルテの選択律

- g→g, u→uは禁制遷移
- u→g, g→uは許容遷移

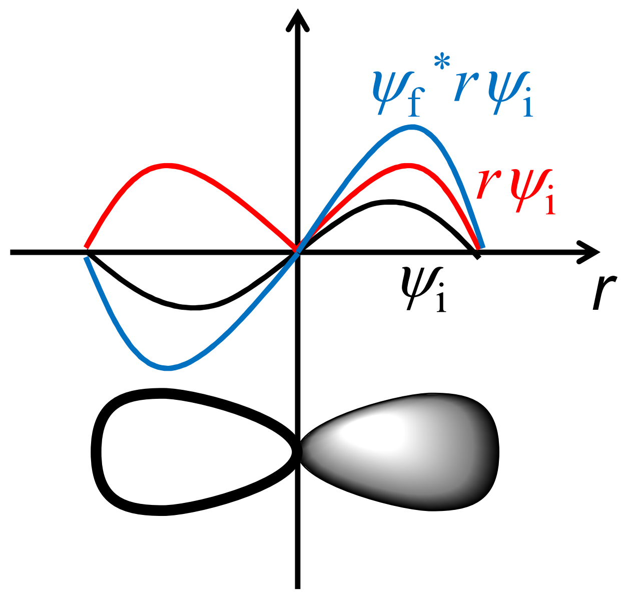
g:偶関数(s軌道, d軌道)

u:奇関数(p軌道, f軌道)

›››ラポルテ選択律の緩和

・分子の対称性の低下

・分子振動（瞬間的な対称性の低下）

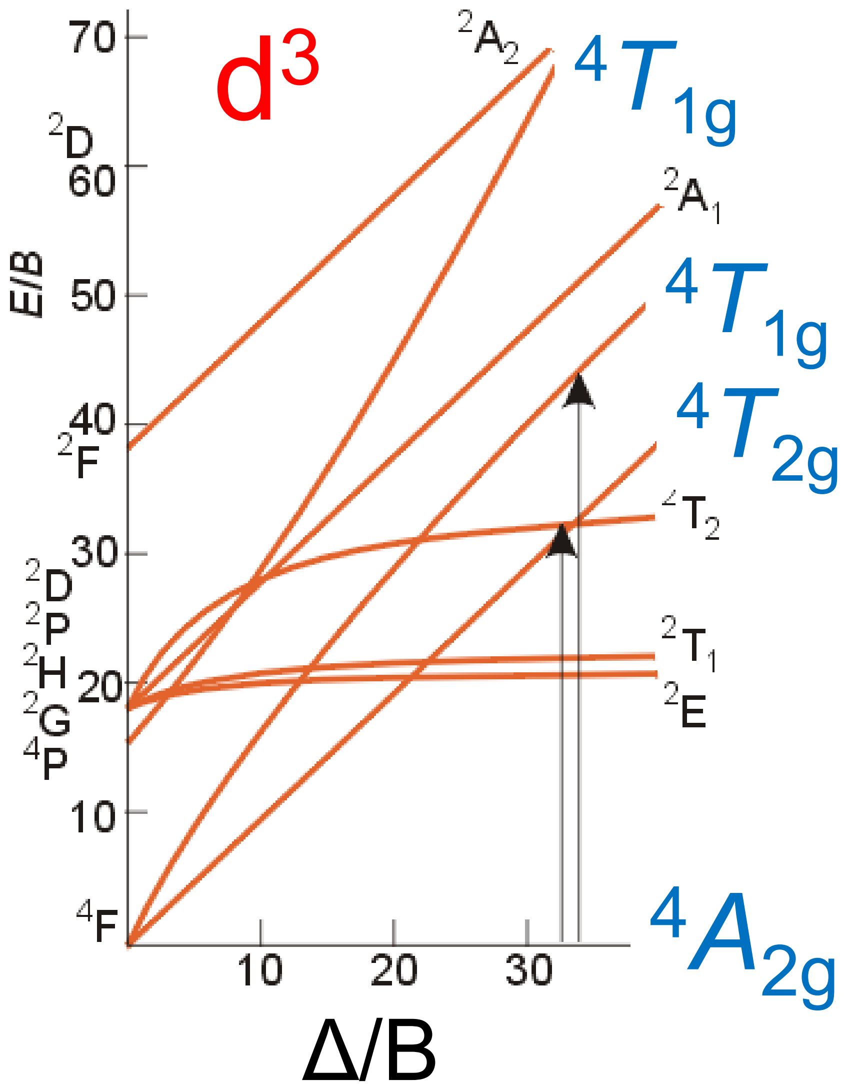


p→p遷移の場合

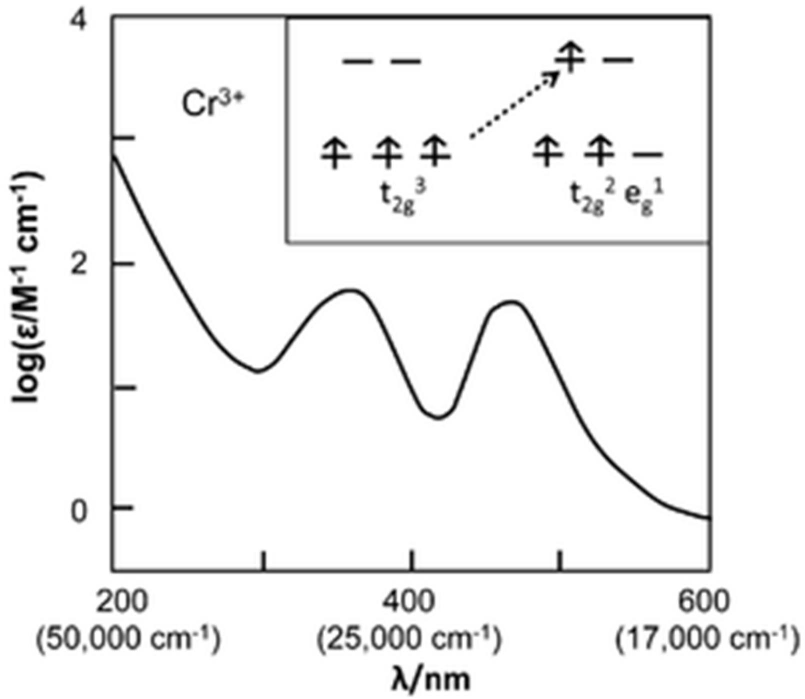
選択則と強度

›››スピンの選択律

スピン多重度の異なる状態間の遷移は禁制遷移



・左肩の数字が同じものだけが許容遷移



$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$の紫外可視吸収スペクトル