

# 鉄族錯イオンの二色性の可能性について

飯 田

武 (北大理)

(4月11日受理)

## § 1 Introduction

錯イオンの二色性について次のような実験<sup>(1)</sup>がある。 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  の  $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$  軸を近似的に Z 軸にとることが出来て、その軸にそつた偏光に対しては  $16000\text{ cm}^{-1}$  附近で著しい吸収が観測され、その軸に垂直な平面内の偏光に対しては  $22000\text{ cm}^{-1}$ ,  $16000\text{ cm}^{-1}$  附近に吸収が観測された。以上の事実は錯イオンの electronic な性質からだけでは説明することは出来ないが central ion とまわりの ion の振動を考慮することにより説明出来る。<sup>(2)</sup>

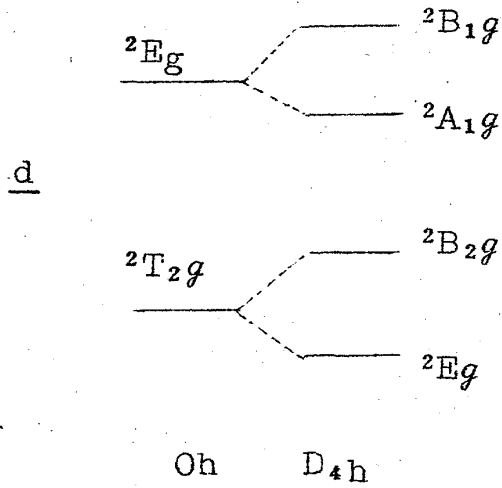
ここでは特に  $\text{D}_{4h}$  の対称性を持つ錯イオンにおいて一般に d-電子 1 個から 9 個の場合の二色性の可能性について議論する。但し二色性という言葉は軸にそつた偏光とその軸に垂直な平面内の偏光とに対する吸収スペクトルが異なることを意味する。

## § 2 Electronic State について

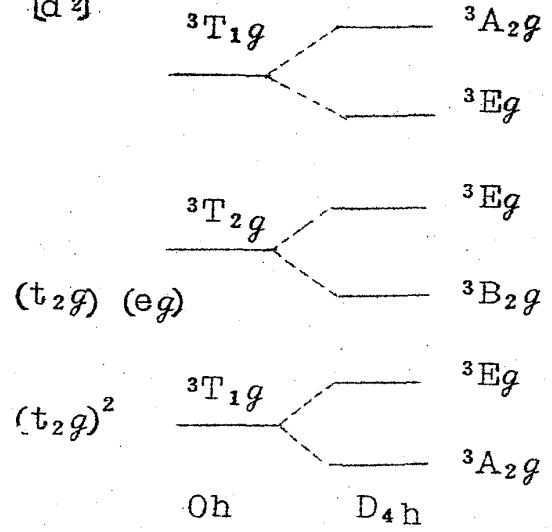
Central ion がまず  $\text{O}_h$  の対称性をもつた結晶場の影響をうけて、次に Z 軸方向に伸びあるいはちじんで  $\text{D}_{4h}$  に対称性が低下した結晶場の影響を受けると考える。結晶場の強さによつていくつかの近似法があるが、ここでは  $\text{O}_h$  の対称性を持つ結晶場において  $10\text{D}_q$  が電子間相互作用に比較して十分大きいことを仮定し、さらに  $d^4 \sim d^7$  では low spin を仮定して strong field の近似を使う。以上の方法でエネルギー準位の対称性を求めた結果をまとめれば次のようになる。但しエネルギー準位は定量的な尺度になつていない。又議論に必要なところだけを書いた。

鉄族錯イオン

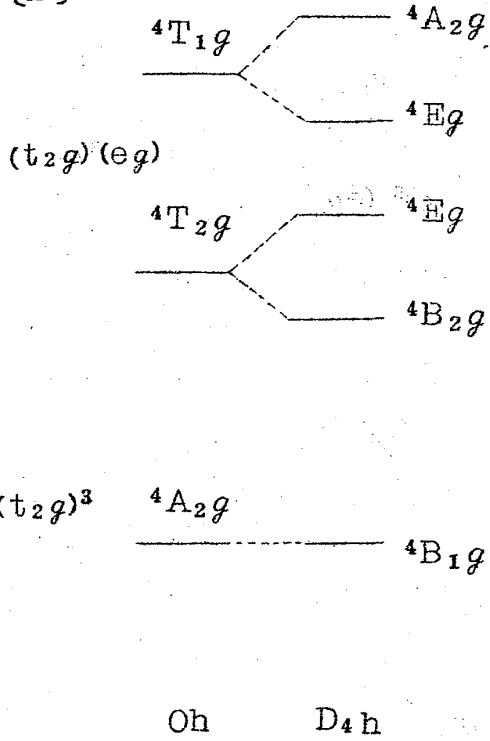
$[d^1]$



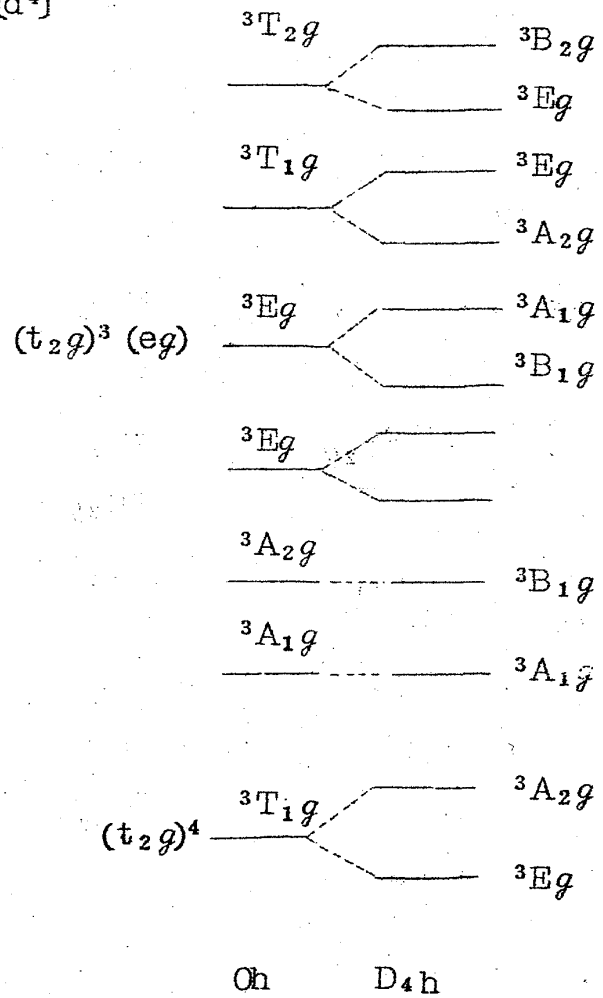
$[d^2]$

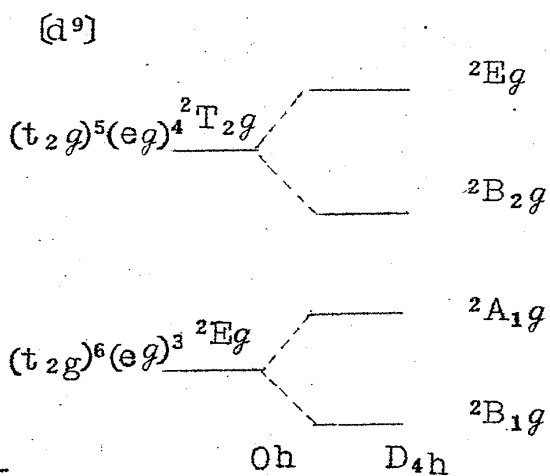
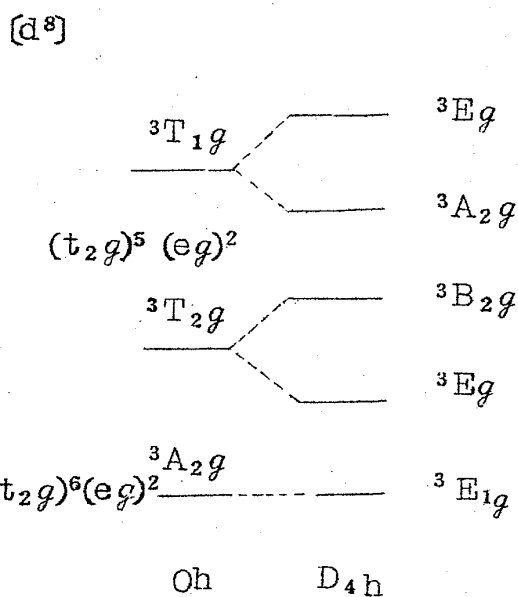
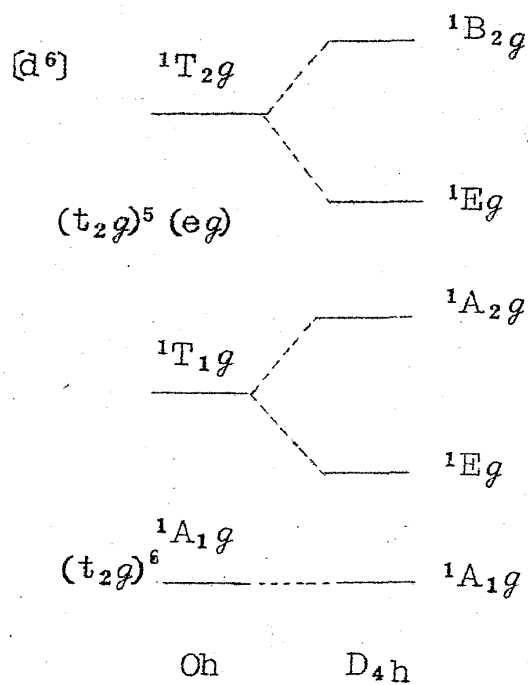
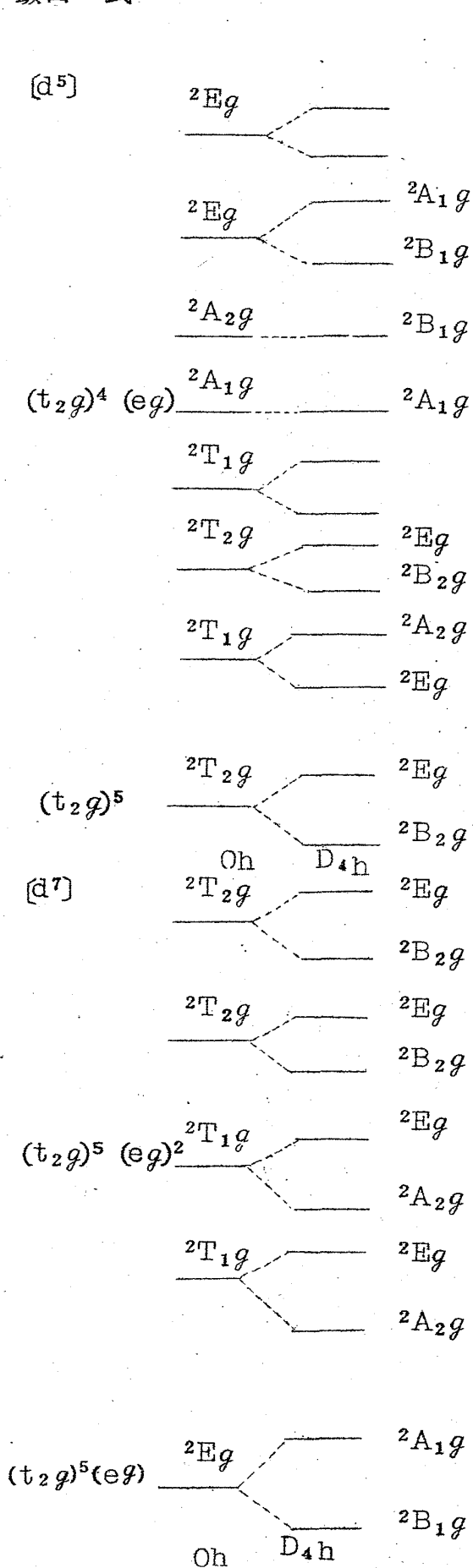


$[d^3]$



$[d^4]$





## §3. 振動モードの対称性

$j$  th-site の  $\alpha$  方向の変位を  $u_j^\alpha$  とすれば振動に関する永年方程式は下の様になる。

$$[-\omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \alpha_{jj'} + A_{jj'}^{\alpha\alpha'}] = 0$$

$A$  を対角化するユニタリー変換を  $U$  とすれば  $\omega_s$  に属する normal mode は

$$\xi_s = \sum_{j\alpha} U_{s,j\alpha} u_j^\alpha \quad (s = 1, 2, \dots, 3n)$$

である。従つて  $\{u_j^\alpha\}$  を basis とした molecular group の表現を簡約する事によつて normal mode の属する既約表現を求める事が出来る。そしてその中から genuine vibration だけを取り出す。以上の方法で  $D_{4h}$ -molecular group に関する normal mode の対称性を求めれば

$$2A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, 2A_{2u}, 3E_u, B_{2u}$$

となる。

## §4. 撰択則

electric vector の  $Z$  方向の成分、 $(x-y)$  平面内の成分は各々  $D_{4h}$  の群では  $A_{2u}, E_u$  の既約表現に属する。従つて一次の遷移は禁止される。

$$\sum_{\Gamma_e \cdot \Gamma_v} \frac{\langle \Gamma_e \Gamma_e | x_\beta | \Gamma_e' \Gamma_v' \rangle \langle \Gamma_e' \Gamma_v' | \sum_S w_S(\mathbf{r}) \xi_S | \Gamma_e'' \Gamma_v'' \rangle}{E' - E}$$

但し  $x_\beta$  は electric vector の成分で  $\sum_S w_S(\mathbf{r}) \xi_S$  は電子と分子振動との相互作用である。

遷移確率がゼロでないためには中間状態が ungerade でなければならない。従つて中間状態としては上の 4 p 状態から出て来る状態が取り入れられなければならないから  $E' - E$  は十分大きな値になるはずである。従つて placzek 近似<sup>3)</sup> が使えるから撰択則を考えるべき行列要素は

飯田 武

$$\frac{1}{E'' - E'} \sum_s \langle r'_e | x_\beta \cdot w_s(\mathbf{r}) | r_e^o \rangle \langle r'_v | \xi_s | r_v^o \rangle$$

である。但し  $E'' - E'$  はエネルギー差の平均値を意味する。

故に  $r_e^o \times r_\beta \times r'_e$  の中に §3 で求めた normal mode の既約表現のどれかが含まれていれば  $r_e^o$  から  $r'_e$  への遷移が許されることになる。この撰択則をまとめれば次の様になる。なお spin 許容遷移だけを許した。表の中で A は Allowed F は Forbidden を意味する。

| (d <sup>1</sup> )           |                              | electric vector | <sup>2</sup> E <sub>g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> | <sup>2</sup> A <sub>1g</sub> |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| excited state               | ground state                 | z               |                             | A                            | A                            | A                            |
|                             |                              | (x, y)          |                             | A                            | A                            | A                            |
| <sup>2</sup> E <sub>g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> | z               | A                           |                              | F                            | F                            |
|                             |                              | (x, y)          | A                           |                              | A                            | A                            |

| (d <sup>2</sup> )           |                              |        | <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>3</sup> E <sub>g</sub> | <sup>3</sup> B <sub>2g</sub> |
|-----------------------------|------------------------------|--------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| excited state               | ground state                 | z      |                              | A                           | A                            |
|                             |                              | (x, y) |                              | A                           | A                            |
| <sup>3</sup> E <sub>g</sub> | <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> | z      | A                            | A                           | A                            |
|                             |                              | (x, y) | A                            | A                           | A                            |

| (d <sup>3</sup> )            |              |        | <sup>4</sup> E <sub>g</sub> | <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>4</sup> B <sub>2g</sub> |
|------------------------------|--------------|--------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| excited state                | ground state | z      |                             | F                            | F                            |
|                              |              | (x, y) |                             | A                            | A                            |
| <sup>4</sup> B <sub>1g</sub> |              | z      | A                           |                              |                              |
|                              |              | (x, y) | A                           |                              |                              |

[d<sup>4</sup>]

|                              |        | <sup>3</sup> A <sub>1g</sub> | <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> | <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>3</sup> B <sub>2g</sub> | <sup>3</sup> E <sub>g</sub> |
|------------------------------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> | z      | F                            | F                            | A                            | A                            | A                           |
|                              | (x, y) | A                            | A                            | A                            | A                            | A                           |
| <sup>3</sup> E <sub>g</sub>  | z      | A                            | A                            | A                            | A                            | A                           |
|                              | (x, y) | A                            | A                            | A                            | A                            | A                           |

[d<sup>5</sup>]

|                              |        | <sup>2</sup> A <sub>1g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> | <sup>2</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>2</sup> E <sub>g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> |
|------------------------------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| <sup>2</sup> E <sub>g</sub>  | z      | A                            | A                            | A                            | A                           | A                            |
|                              | (x, y) | A                            | A                            | A                            | A                           | A                            |
| <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> | z      | F                            | F                            | A                            | A                           | A                            |
|                              | (x, y) | A                            | A                            | A                            | A                           | A                            |

[d<sup>6</sup>]

|                              |        | <sup>1</sup> E <sub>g</sub> | <sup>1</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>1</sup> B <sub>2g</sub> |
|------------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <sup>1</sup> A <sub>1g</sub> | z      | A                           | F                            | F                            |
|                              | (x, y) | A                           | A                            | A                            |

[d<sup>7</sup>]

|                              |        | <sup>2</sup> E <sub>g</sub> | <sup>2</sup> A <sub>2g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> |
|------------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> | z      | A                           | F                            | F                            |
|                              | (x, y) | A                           | A                            | A                            |
| <sup>2</sup> A <sub>1g</sub> | z      | A                           | F                            | F                            |
|                              | (x, y) | A                           | A                            | A                            |

[d<sup>8</sup>]

|                              |        | <sup>3</sup> E <sub>g</sub> | <sup>3</sup> B <sub>2g</sub> | <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> |
|------------------------------|--------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> | z      | A                           | F                            | F                            |
|                              | (x, y) | A                           | A                            | A                            |

[d<sup>9</sup>]

|                              |        | <sup>2</sup> A <sub>1g</sub> | <sup>2</sup> E <sub>g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>2g</sub> | <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> |
|------------------------------|--------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <sup>2</sup> A <sub>1g</sub> | z      |                              | A                           | F                            | A                            |
|                              | (x, y) |                              | A                           | A                            | A                            |
| <sup>2</sup> B <sub>1g</sub> | z      | A                            | A                           | F                            |                              |
|                              | (x, y) | A                            | A                           | A                            |                              |

飯田 武

## §5. Discussions and Conclusions

$d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^7$ ,  $d^9$  においては ground state として二つの可能性が考えられるが Oh から  $D_{4h}$  へ対称性が低下する時の二つの方法に対してどちらかをえらぶ事が出来る。即ち結晶場を点電荷で近似して各状態の電子雲を考える事によりどちらが低いかを決定する。

その結果を軸方向に縮んで  $D_{4h}$  になる場合には  ${}^2B_{2g}(d^1)$ ,  ${}^3E_g(d^2)$ ,  ${}^3A_{2g}(d^4)$ ,  ${}^2E_g(d^5)$ ,  ${}^2B_{1g}(d^7)$ ,  ${}^2A_{1g}(d^9)$  又伸びて  $D_{4h}$  になる場合には  ${}^2E_g(d^1)$ ,  ${}^3A_{2g}(d^2)$ ,  ${}^3E_g(d^4)$ ,  ${}^2B_{2g}(d^5)$ ,  ${}^2A_{1g}(d^7)$ ,  ${}^2B_{1g}(d^9)$ , が ground state になる。

この結果と撰択則とから前者では  $d^1$ ,  $d^4$  が後者では  $d^5$  が、また  $d^3$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^9$  は何れの場合においても §1 で述べた意味での二色性を示す可能性があり、 $d^2$  はどちらの場合にも二色性を示す可能性はないと考えられる。

以上により二色性の実験の可能性に対する極く大ざっぱな comment を与える事が出来たと思う。しかしこの comment をより正確にするために吸収強度の比、吸収スペクトルの温度依存性等について考えなければならない。そのためもし実験データ等について御一報下されれば幸いである。

終りにいろいろ御指導下さった渡辺宏先生に感謝致します。

## Reference

- 1) S. Yamada et.al. Bull. chem. Soc. Japan 28 (1955).
- 2) C.J. Ballhausen and W. Moffitt J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1956).
- 3) Born and Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices.