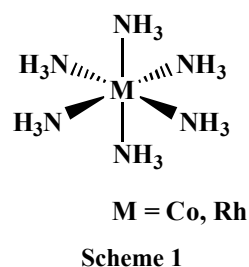


六配位八面体型錯体の Laporte 禁制 d-d 遷移: 振動子強度の理論的評価

(京大院工¹、京大福井センター²) ○齋藤 健¹、榮代 良典¹、中尾 嘉秀¹、佐藤 啓文¹、榎 茂好^{1,2}

【諸言】遷移金属錯体の d-d 遷移は、錯体の構造、電子状態、配位子場分裂の性質を反映する重要な電子励起であるが、その強度に関する理論的研究はあまり行われていない。これは、d-d 遷移の多くが Laporte 禁制であり、平衡構造のみに注目した理論的研究では振動子強度を評価できないためである。我々は、平衡構造を中心とした分子構造の分布を振動波動関数によって記述し、Laporte 禁制 d-d 遷移の振動子強度を評価する方法を提案した。この方法を六配位八面体型錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 及び $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Scheme 1) に適用し、 ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 励起と ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 励起の 2 種類の d-d 遷移に関して各振動モードの振動子強度への寄与を明らかにした。



【方法】基底状態 (${}^1\text{A}_{1g}$ 状態) にある錯体の構造を DFT(B3PW91)法で最適化した。得られた構造に対して振動解析を行い、基準振動 i に関する振動波動関数 $\chi_{i,n}(Q_i)$ を求めた。ここで n は振動の量子数である。温度 T において量子数 n の振動状態に分子が占有する確率を $P_i(T,n)$ とし、Boltzmann 分布で記述した。この $P_i(T,n)$ と $\chi_{i,n}(Q_i)$ を用いて基準振動 i に関する分子構造の分布 $G_i(T,Q_i)$ を次の式で表した。

$$G_i(T,Q_i) = \sum_n P_i(T,n) |\chi_{i,n}(Q_i)|^2$$

基準振動 i の方向に分子構造を変位させ、TD-DFT(B3PW91)法により ${}^1\text{T}_{1g}$ 及び ${}^1\text{T}_{2g}$ 励起状態への振動子強度 $f_{dist,i}$ を計算し、座標 Q_i に対する関数 $f_{dist,i}(Q_i)$ を得た。この $f_{dist,i}(Q_i)$ と分子構造の分布 $G_i(T,Q_i)$ を用いて基準振動 i に由来した振動子強度 $f_i(T)$ を求めた。

$$f_i(T) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{dist,i}(Q_i) G_i(T,Q_i) dQ_i$$

全ての基準振動 i に関して $f_i(T)$ を求め、和をとることにより、錯体の振動子強度 $f(T)$ を得た。

【結果と考察】 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の 293 K における振動子強度は ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 11.1×10^{-4} 、 ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 8.1×10^{-4} と計算され、実験値である 11×10^{-4} 及び 9×10^{-4} [1] とよく一致した (Table 1)。また、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の振動子強度は ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 22.7×10^{-4} 、 ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 13.0×10^{-4} と計算され、実験値 (前者で 36×10^{-4} 、後者で 27×10^{-4}) [2] よりも過小評価された。しかし、 ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移の振動子強度が ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移よりも大きいという傾向、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の振動子強度が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ よりも大きいという傾向は再現された。

0 K における振動子強度の値を Table 1 に示した。この温度では、全ての振動モードで基底振動状態 (零点振動状態) のみを分子が占有する。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の振動子強度は ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 4.6×10^{-4} 、 ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ 遷移で 4.1×10^{-4} と計算され、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ では 11.7×10^{-4} 及び 7.6×10^{-4} と計算される。どちらの錯体の振動子強度も 293 K の場合と比べると小さいが、明らかに意味のある値を持っている。したがって、零点振動による比較的小さな分子構造の変位であっても、Laporte 禁制 d-d 遷移は十分に起きることが分かる。各振動モードが与える振動子強度に注目すると、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の双方で、錯体の八面体構造を大きく歪める振動モードである $\text{H}_3\text{N}-\text{M}-\text{NH}_3$ 非対称縮重変角振動の寄与が大

きい。一方、八面体構造を大きく歪める振動モードであっても、M-NH₃ 非対称縮重伸縮振動の振動子強度への寄与は小さい。また、八面体構造をあまり歪めない振動モードであるが、M-NH₃ wagging 振動 (Scheme 2a) は振動子強度に大きく寄与する。

次に、温度による振動子強度の変化を検討した。M-NH₃ 結合軸の回転モードは、0 K においては [Co(NH₃)₆]³⁺ と [Rh(NH₃)₆]³⁺ の双方で振動子強度にあまり寄与しない (Table 1)。しかし、293 K においては、[Co(NH₃)₆]³⁺ で 5.2×10^{-4} 及び 2.8×10^{-4} 、[Rh(NH₃)₆]³⁺ で 6.0×10^{-4} 及び 2.3×10^{-4} というように振動子強度に大きく寄与する。これは、M-NH₃ 結合軸の回転モードが 40–120 cm⁻¹ 程度の低エネルギーの振動であり、熱によって多数の分子が振動励起状態を占有するためである。分子が振動励起状態を占有すると、分子構造の変位が大きくなるため、Laporte 禁制 d-d 遷移の振動子強度は大きくなる。H₃N-M-NH₃ 非対称縮重変角振動も、振動エネルギーが 190–290 cm⁻¹ と低いため、振動励起状態を分子が占有し、振動子強度が大きくなる。実際、この振動モードに由来した 293 K での振動子強度は、[Co(NH₃)₆]³⁺ で 3.7×10^{-4} 及び 2.6×10^{-4} 、[Rh(NH₃)₆]³⁺ で 10.6×10^{-4} 及び 6.1×10^{-4} であり、0 K での値と比べて大きくなっている。対照的に、M-NH₃ wagging 振動 (Scheme 2a) は、振動エネルギーが 640–760 cm⁻¹ と比較的高いため、293 K において振動励起状態にある分子はほとんどない。この結果、振動子強度の値は 0 K と 293 K でほとんど変わらない。

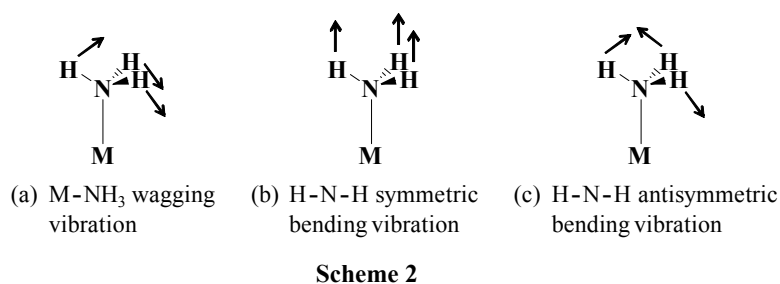


Table 1. Oscillator strengths ($\times 10^{-4}$) evaluated for each vibration mode in the ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ and the ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ transitions

	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺				[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺			
	0 K		293 K		0 K		293 K	
	${}^1T_{1g}$	${}^1T_{2g}$	${}^1T_{1g}$	${}^1T_{2g}$	${}^1T_{1g}$	${}^1T_{2g}$	${}^1T_{1g}$	${}^1T_{2g}$
rotational vibration around M-NH ₃ axis	0.5	0.3	5.2	2.8	0.6	0.3	6.0	2.3
H ₃ N-M-NH ₃ sym deg bending vibration ^a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₃ N-M-NH ₃ asym deg bending vibration ^b	2.0	1.4	3.7	2.6	5.2	3.1	10.6	6.1
M-NH ₃ symmetric stretching vibration	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M-NH ₃ sym deg stretching vibration ^a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M-NH ₃ asym deg stretching vibration ^b	0.0	0.6	0.0	0.7	0.2	0.7	0.3	1.0
M-NH ₃ wagging vibration ^c	1.7	1.4	1.8	1.5	4.1	2.5	4.2	2.6
H-N-H symmetric bending vibration ^c	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H-N-H antisymmetric bending vibration ^c	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3
N-H stretching vibration	0.3	0.3	0.3	0.3	1.2	0.7	1.2	0.7
total oscillator strength	4.6	4.1	11.1	8.1	11.7	7.6	22.7	13.0
experimental oscillator strength			11 ^d	9 ^d			36 ^e	27 ^e

(a) “sym deg” means “symmetric degenerate”. (b) “asym deg” means “antisymmetric degenerate”. (c) See Scheme 2. (d) Ref 1. These oscillator strengths were measured in 5.0 M ammonia water at 293 K. (e) Ref 2. These oscillator strengths were measured in aqueous solution at room temperature.

[1] Kofod, P. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2768. [2] Petersen, J. D.; Ford, P. C. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1144.