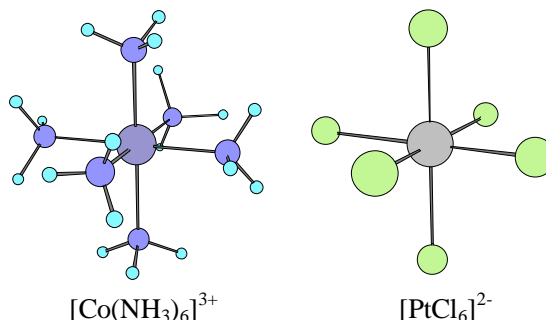


白金(IV)及びコバルト(III)錯体の対称禁制 d-d 吸収の振動子強度に関する理論的研究

(京大院工) 榮代 良典, 中尾 嘉秀, 佐藤 啓文, 榊 茂好

【序】

遷移金属錯体は可視領域に d-d 吸収を持つことが知られている。平面四角型や八面体型の錯体では d-d 吸収は対称禁制であり、振動子強度を理論化学計算により求めると 0 となってしまう。これは核の波動性を無視しているからであり、これを考慮した振動子強度の理論的研究はほとんど行われていない。本研究では八面体形錯体である $[\text{PtX}_6]^{2-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 及び $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ について核の振動を考慮して振動子強度及びスペクトルの形状について検討を行った。



【計算】

計算方法は DFT 法を、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。Pt の内殻電子を LANL2DZ の ECP で置き換え、原子価電子には(541/541/111/1)を用いた。Cl, Br には 6-31+G(d)を、Co, N, H には 6-31G(d)を用いた。励起状態計算には TDDFT 法を用いた。金属-配位子間距離には実験値を用い、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の水素原子の位置は構造最適化により決定した。

まず d-d 吸収の振動子強度の計算を行った。振動計算によって得られた各振動モードに沿って錯体の構造を変化させ、TDDFT 法により吸収エネルギーと振動子強度を計算した。振動モードごとに得られたポテンシャル曲線を調和振動子近似し、エルミート多項式とガウス関数で調和振動子の波動関数を作った。各構造の振動子強度とその構造の分布から加重平均をとることにより、錯体の振動子強度を求めた。フランク - コンドン因子は励起状態のポテンシャル曲線を調和振動子近似して求めた。

【結果と考察】

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ では 2.69, 3.73eV に d-d 吸収が計算され、実験と良く一致している (Table 1)。計算で求めた 2 つの d-d 吸収の振動子強度は実験値に比べて絶対値は小さいが、実験結果と同様に相対的にはほぼ同じ値を示している。 T_{2u}, T_{1u} の振動が 1 つずつ、この振動子強度に寄与していることが明らかとなった。当然ながら偶対称振動は振動子強度に寄与しない。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は正八面体ではないので、今回考慮した振動以外にも振動があり、その寄与を含んでいないため実験値より小さな値を示しているものと考えられる。

Table 1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の帰属と吸収エネルギー (eV) と振動子強度 ($\times 10^4$)

帰属	calcd.	obsd.
d-d(${}^1T_{2g}$)	2.69 (5.4)	2.64 (9)
d-d(${}^1T_{1g}$)	3.73 (4.6)	3.65 (9)

[PtX₆]²⁻で 2.96, 3.23eV に d-d 吸収が計算され、実験とは異なっている (Table 2)。また、実験では 2 つの d-d 吸収の振動子強度は大きく異なっているが、計算では同程度の大きさとなっている。よってこの 2.74eV の吸収は d-d 吸収ではないと考えられる。

[Co(NH₃)₆]³⁺は、実験では 2 つの d-d 吸収が完全に分離した形のスペクトルとなっている。一方 [PtCl₆]²⁻ は CT 吸収が d-d 吸収の領域まで広がっており、d-d 吸収の詳細な形を知るのは困難である。これを詳しく解析するためにフランク - コンドン因子を、最も吸収幅に影響すると考えられる全対称振動について求め、Figure 1,2 に示した。[Co(NH₃)₆]³⁺ は 2 つの d-d 吸収が完全に分離した形になっているが、[PtCl₆]²⁻ は重なっていることが分かる。よって、計算された振動子強度の値を考慮すると、実験で 3.51eV に見られた d-d 吸収は、2 つの d-d 吸収および CT 吸収が重なったものと考えられる。

Table 2. [PtCl₆]²⁻ の帰属と吸収エネルギー (eV) と振動子強度 (× 10⁴)

帰属	calcd.	obsd.
d-d(¹ T _{2g})	2.96 (68)	2.74 (9)
d-d(¹ T _{1g})	3.23 (55)	3.51 (70)
CT(¹ T _{1u})	4.22 (3300)	4.74 (5700)

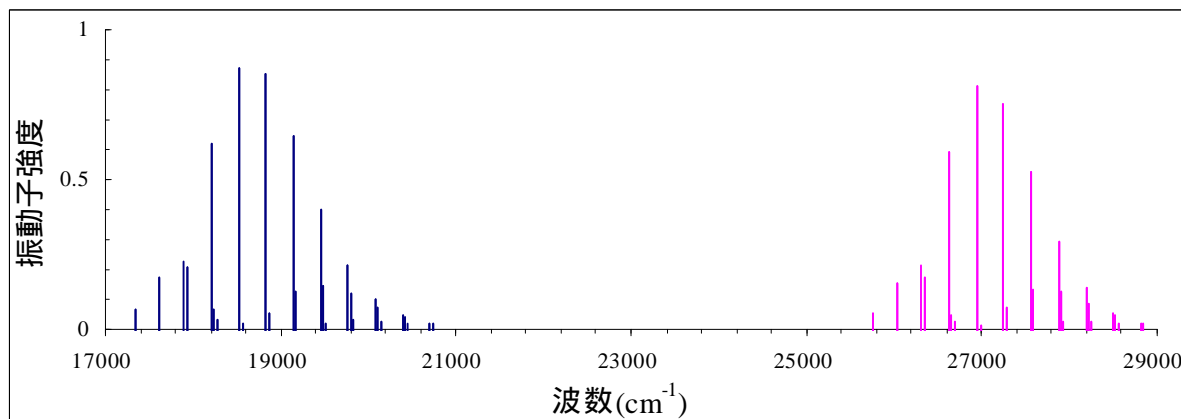


Figure 1. フランク - コンドン因子を考慮した [Co(NH₃)₆]³⁺ の振動子強度

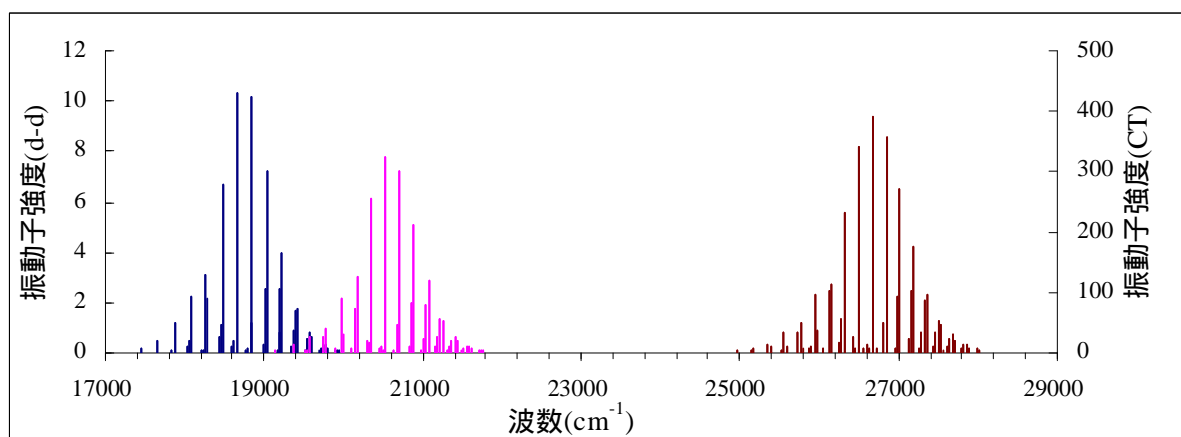


Figure 2. フランク - コンドン因子を考慮した [PtCl₆]²⁻ の振動子強度