無機分光化学概論

無機放射化学特論

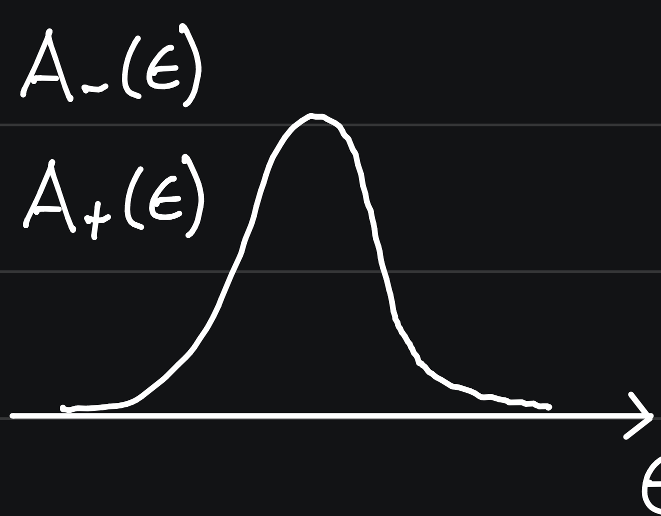
石川 担当 第5回

2-6 MCD の解析

$\Delta A' = A'_- - A'_+$ と定義する

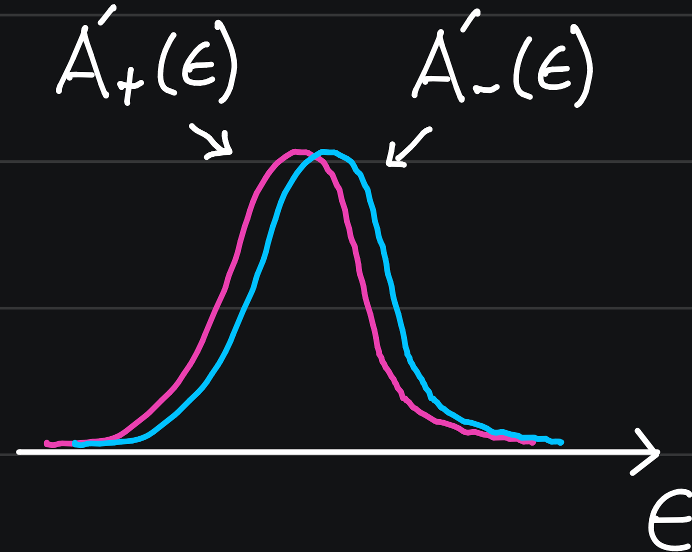
'プライムは磁場下での値

$A_\pm$ は rcp(+) と lcp(−) に対する吸光度



$B = 0$

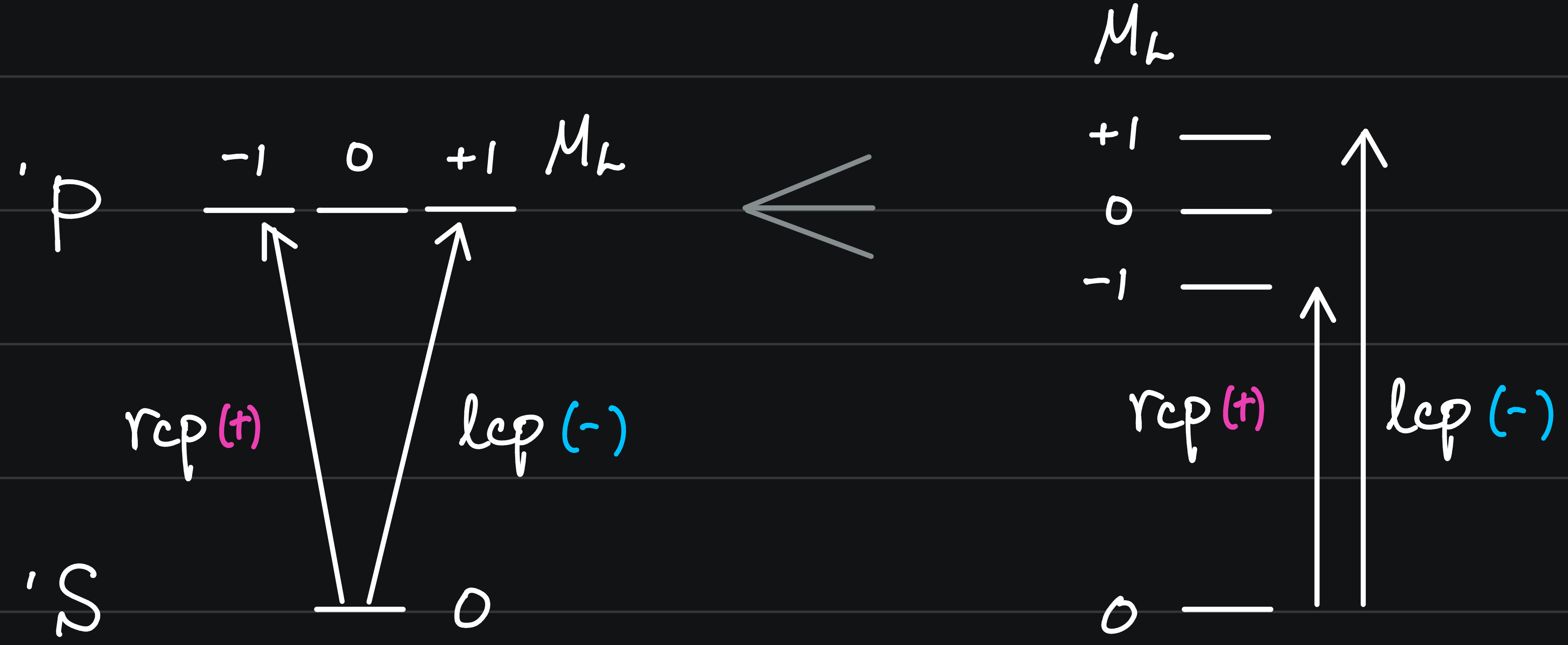
$\longrightarrow$

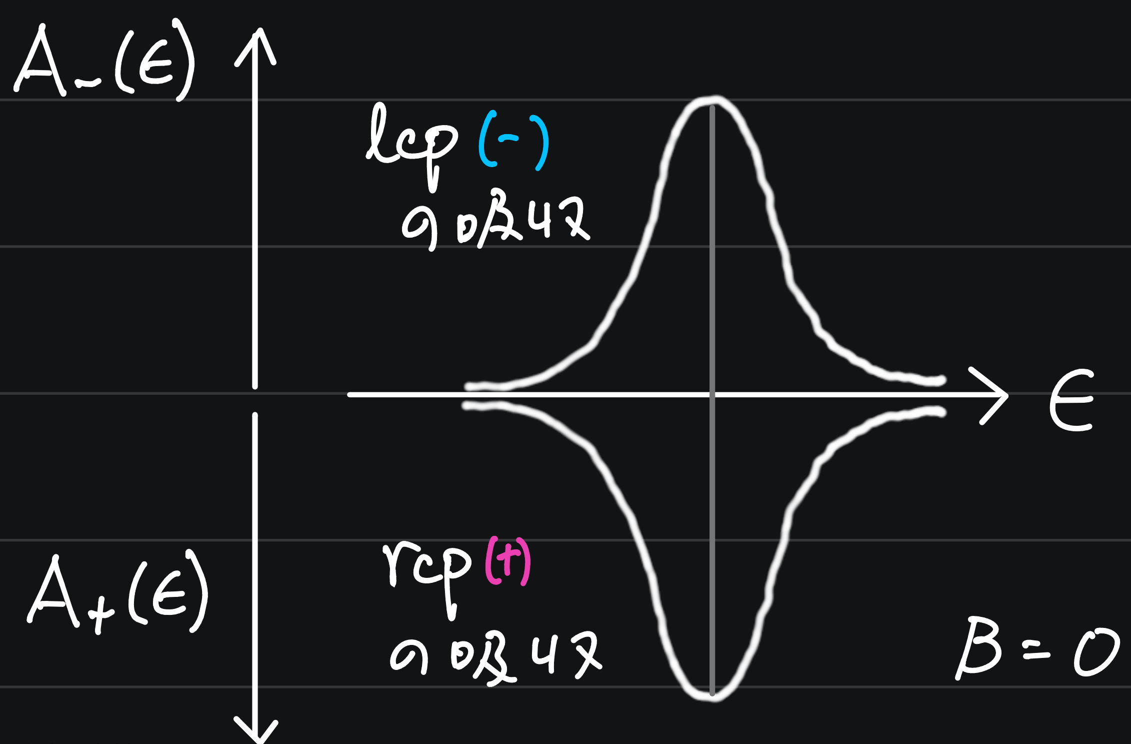


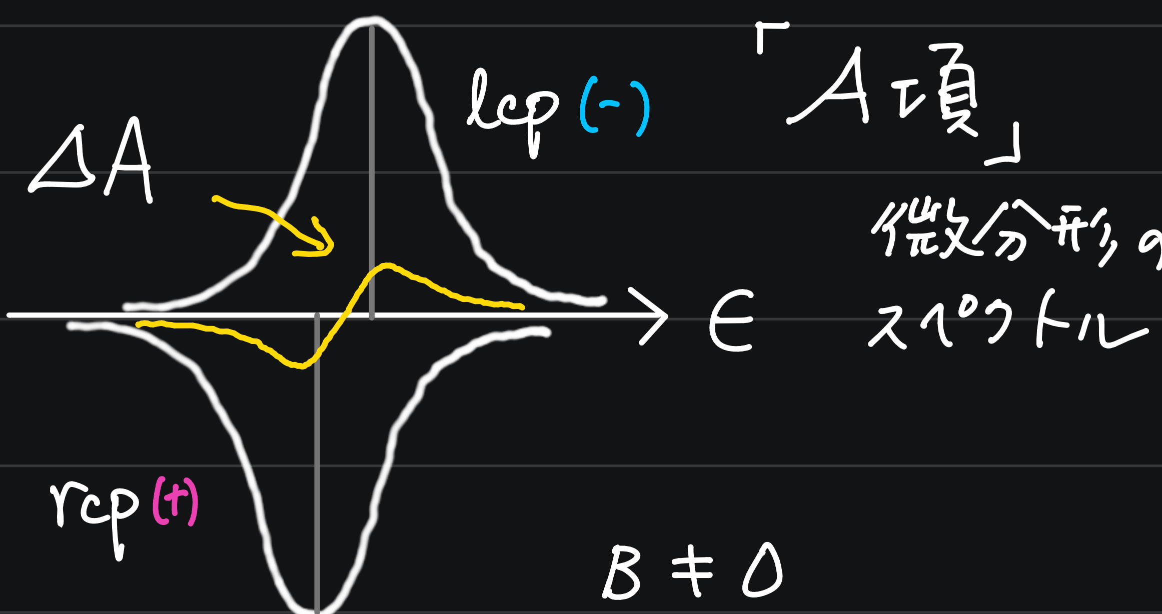
$B \neq 0$
磁場あり

〈例〉 $s^2 \longrightarrow sp$ 遷移

$^1S \qquad ^1P$

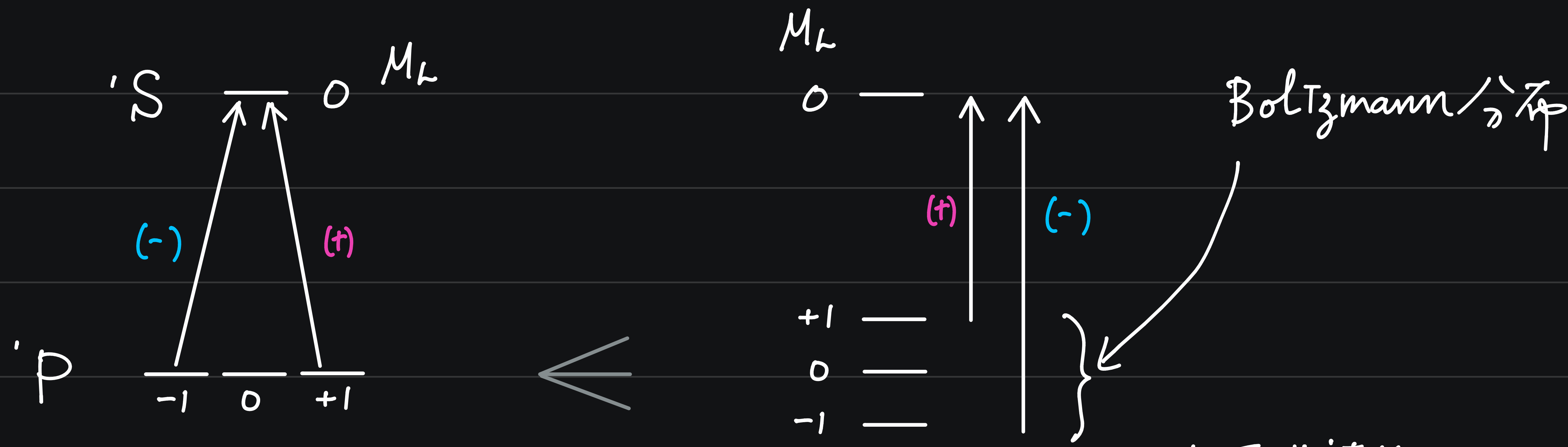


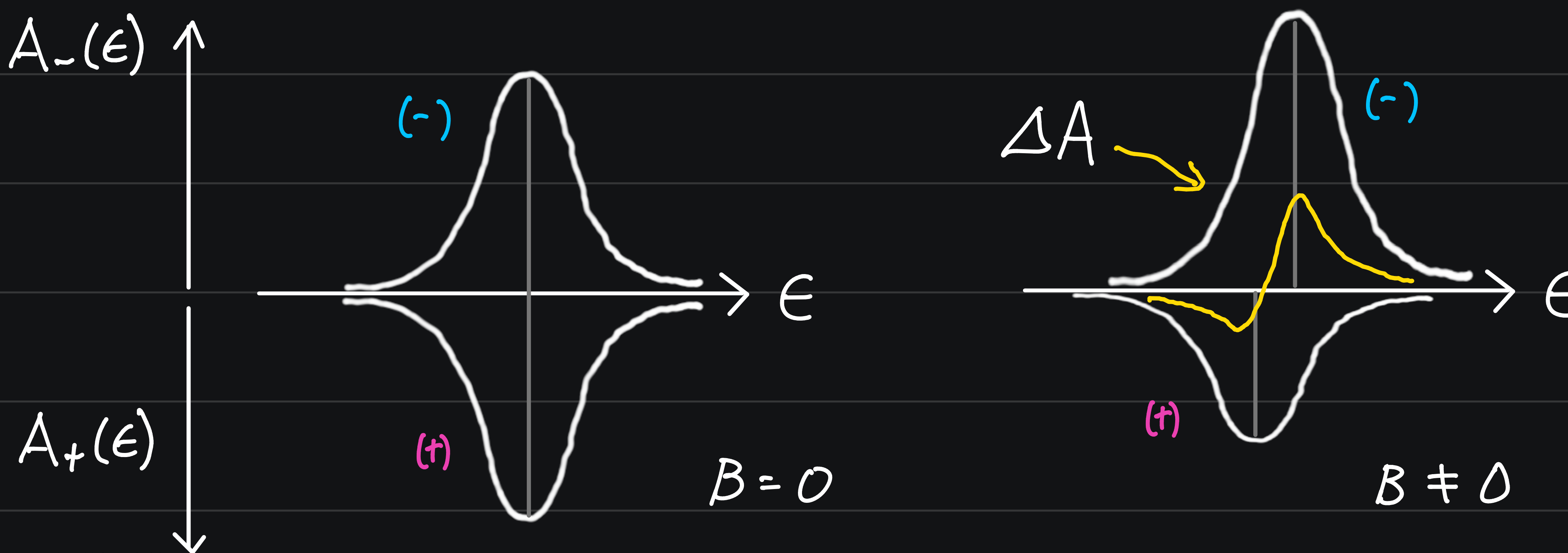




〈例〉 $sp \longrightarrow s^2$ 遷移

^1P 　　 ^1S



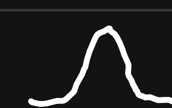


上下非対称なスペクトル

微分形

「A項」 

+

「C項」 

温度低くすると
C項が大きくなる

$$\frac{\Delta A'}{\epsilon} = \frac{\varepsilon'_- - \varepsilon'_+}{\epsilon} C l$$

$\varepsilon_\pm$ はモル吸光係数

C はモル濃度，l は光路長 (cm)

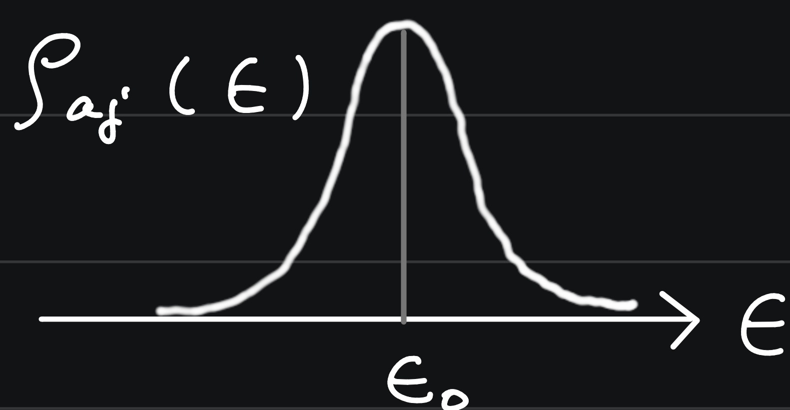
$$= \gamma \sum_{a,j} \frac{N_a' - N_j'}{N} \left(\left| \underbrace{\langle a | m_- | j' \rangle}_{\text{lcpによる遷移モーメント}} \right|^2 - \left| \underbrace{\langle a | m_+ | j' \rangle}_{\text{rcpによる遷移モーメント}} \right|^2 \right) \rho'_{aj'}(\epsilon)$$

a は基底状態，j は励起状態

N_a', N_j' は磁場下での a, j 状態の分子数，N は総数

$\gamma = 326.6\, Cl$

$\rho'_{aj'}(\epsilon)$ は吸収線の規格化された形状関数



面積が 1 に規格化された関数

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{aj'}(\epsilon)\, d\epsilon = 1$$

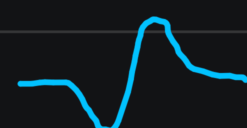
前ページの式を、三つの項の寄与に分割する

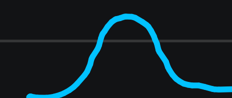
A項, B項, C項

「Rigid-Shift近似」の下で $\Delta A'$ は次のように書ける

規格化された $\rho(\epsilon)$ は形状関数

$$\frac{\Delta A(\epsilon)}{\epsilon} = \gamma \mu_B B \left[A_1 \left(-\frac{\partial \rho(\epsilon)}{\partial \epsilon}\right) + \left(B_0 + \frac{C_0}{kT}\right)\rho(\epsilon)\right]$$





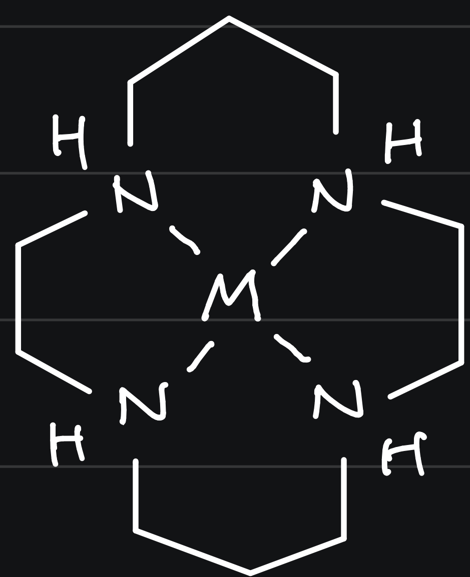
励起状態または基底状態のZeeman分裂による

磁場による他の電子状態との混合による

縮重した基底状態をもつとき現れる。Boltzmann分布による。

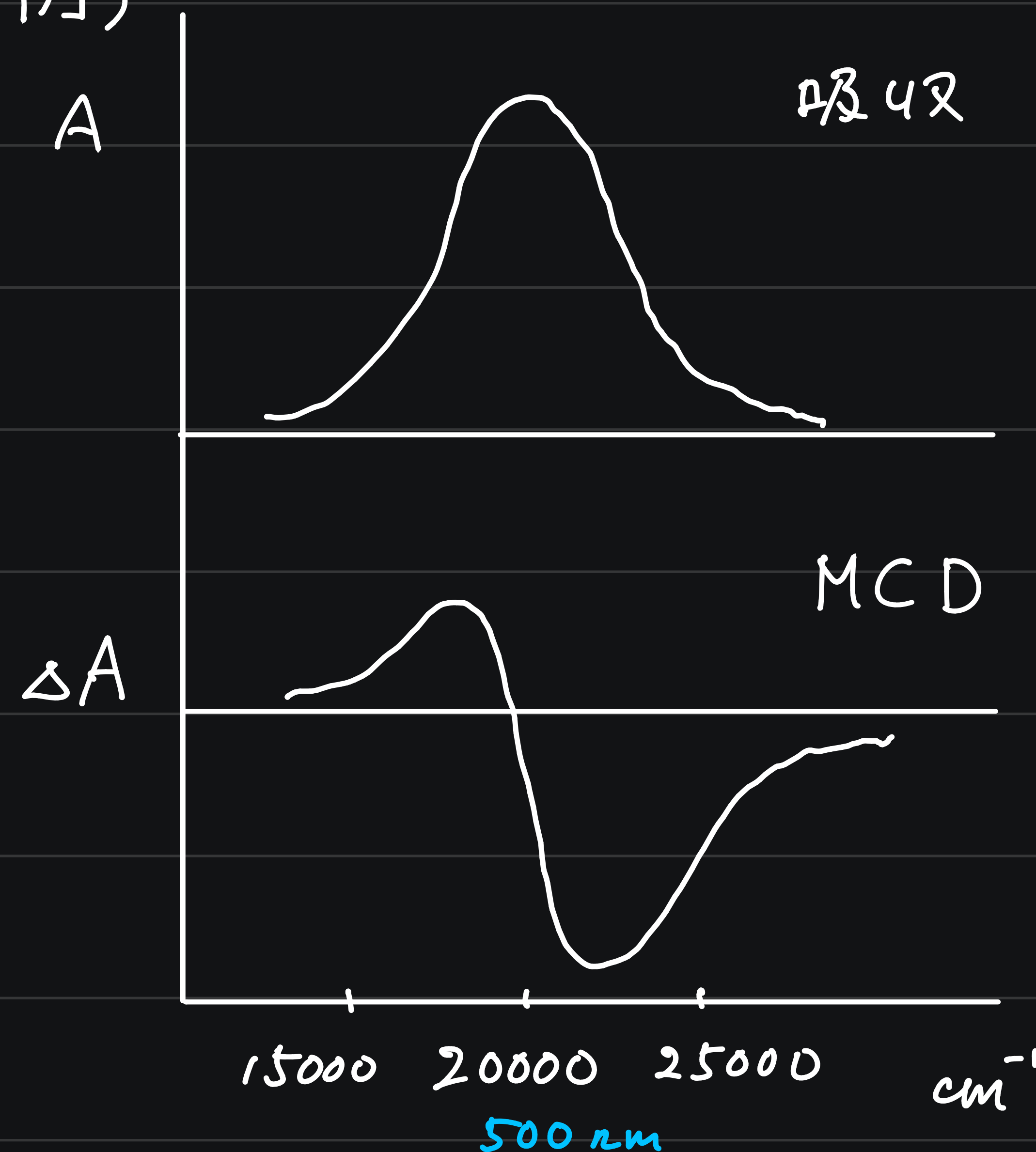
実際の例

Ni(II), Cu(II) 平面型錯体 の MCD スペクトル

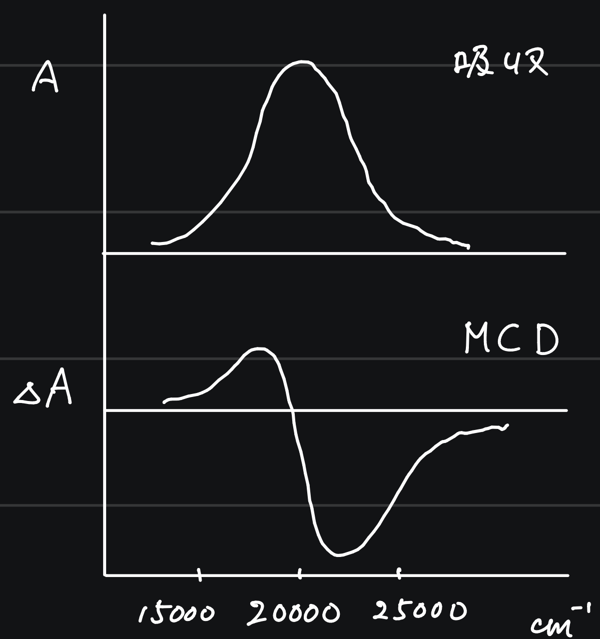


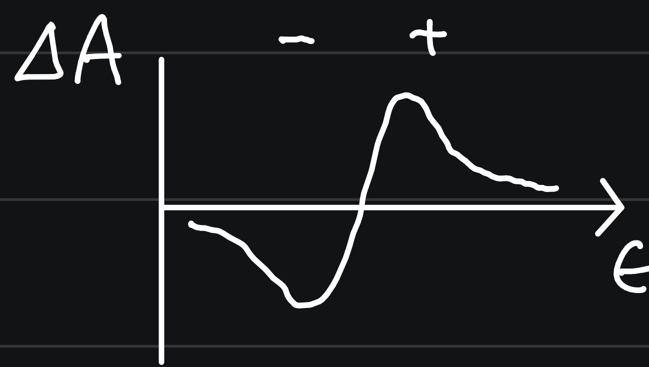
サイクラム錯体

(典型例)



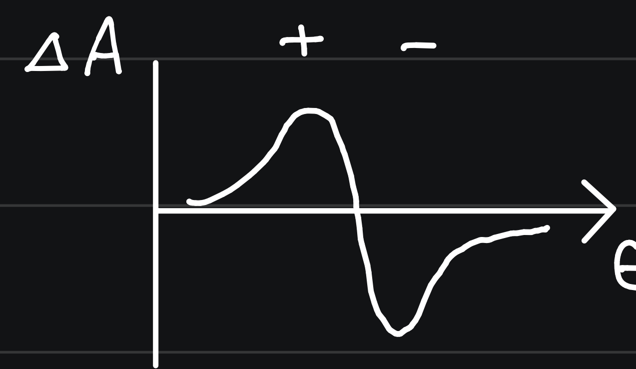
引用：新実験化学講座4 7章5節 磁場下の測定 小林宏





正のA項

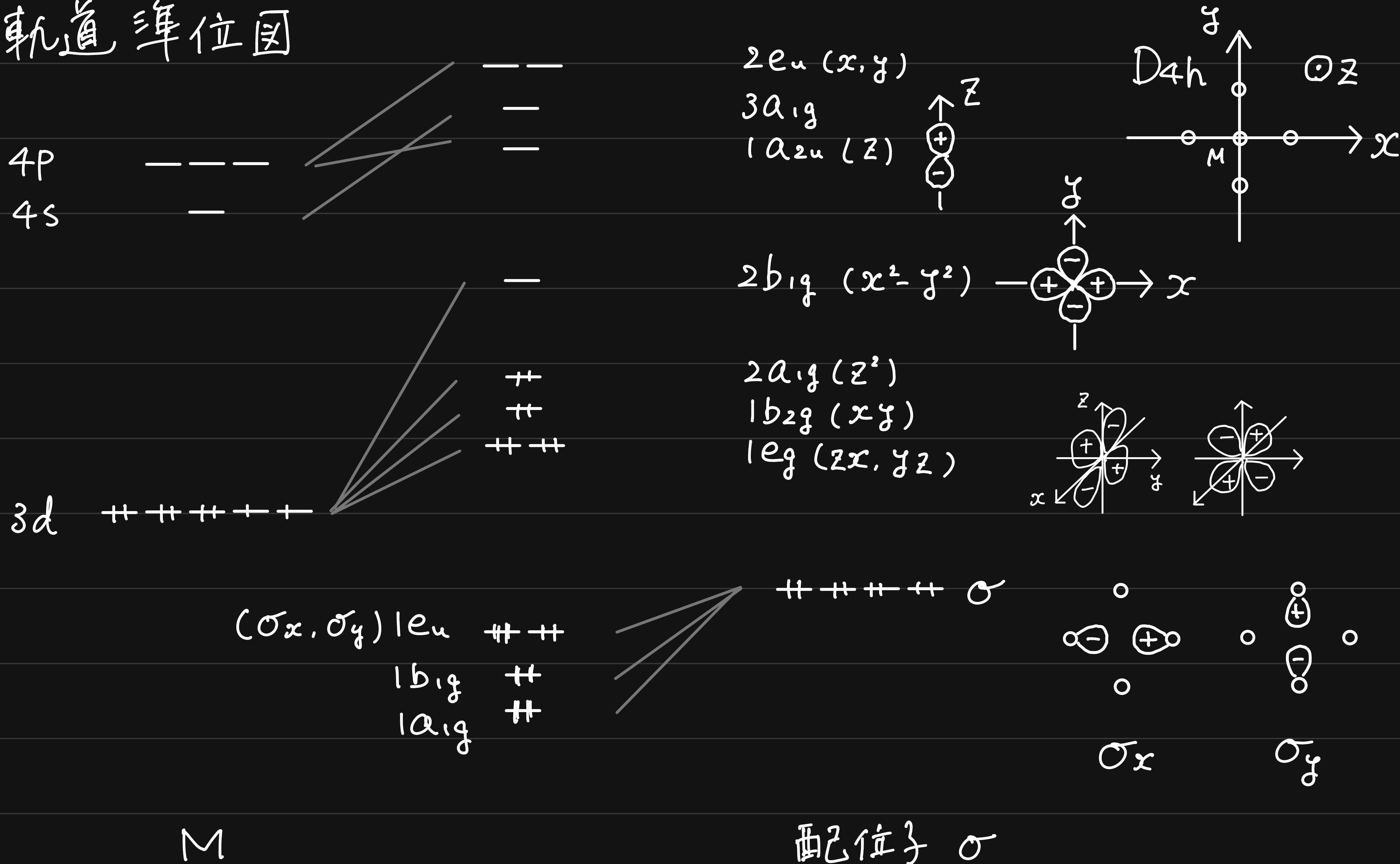
$(\mathcal{A}_1 > 0)$

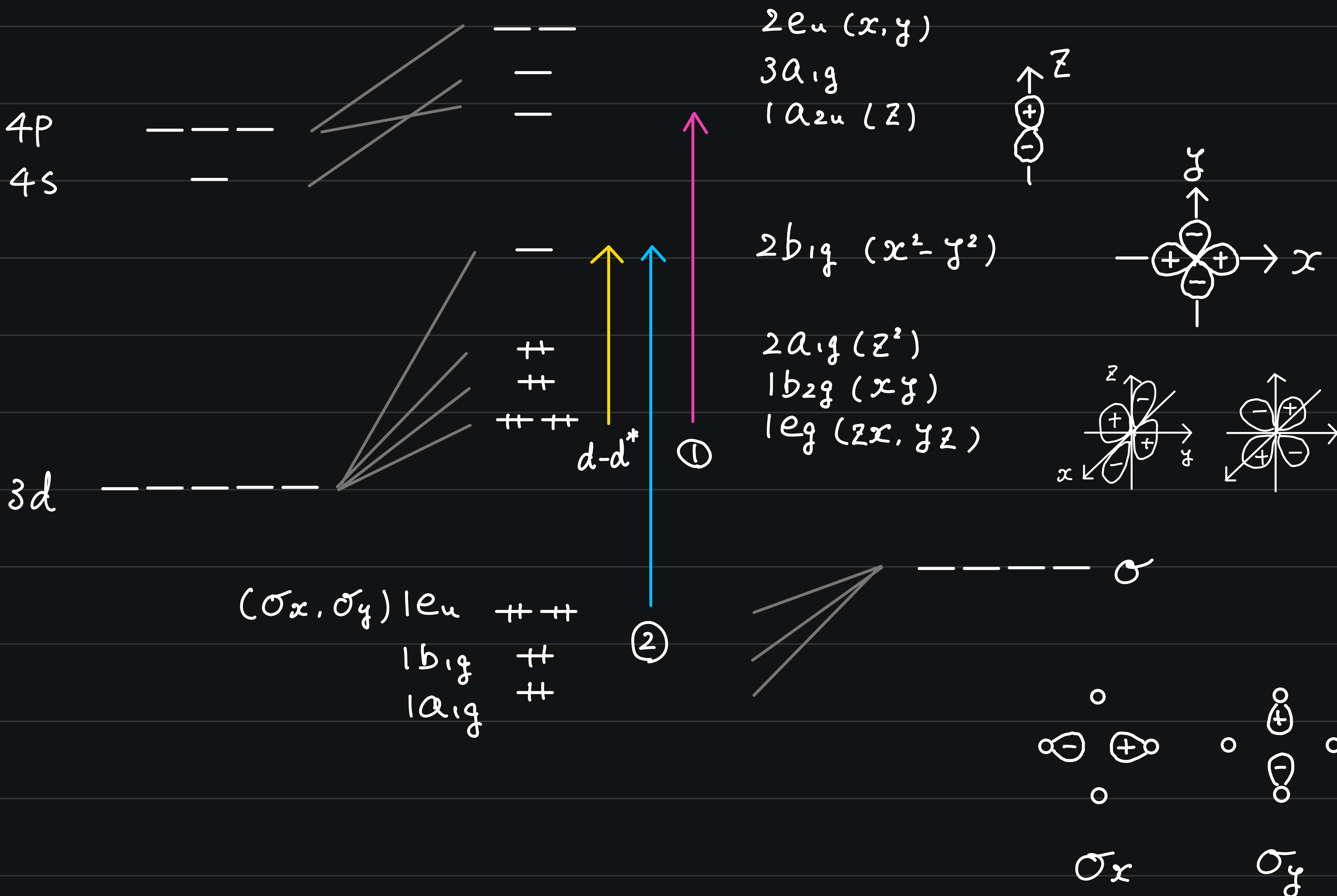


負のA項

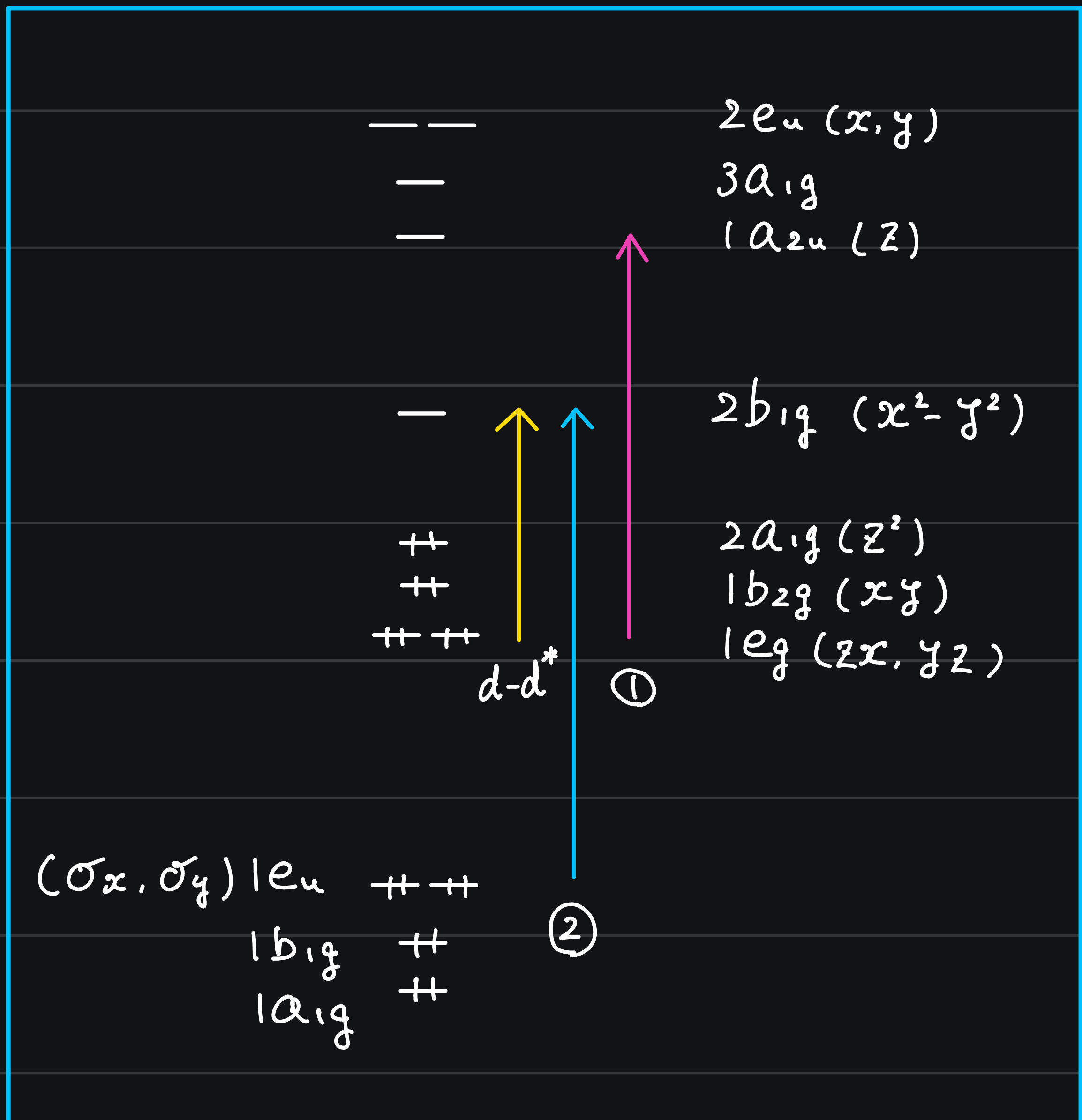
$(\mathcal{A}_1 < 0)$

軌道準位図


4p
4s
3d
M
2eu (x, y)
3a1g
1a2u (z)
2b1g (x2-y2)
2a1g (z2)
1b2g (xy)
1eg (zx, yz)
(σx, σy) 1eu
1b1g
1a1g
σ
配位子 σ
D4h
⊙z
x
y
z
σx
σy



2eu (x, y)
3a1g
1a2u (z)
2b1g (x²-y²)
2a1g (z²)
1b2g (xy)
1eg (zx, yz)
4p
4s
3d
d-d*
①
②
(σx, σy) 1eu
1b1g
1a1g
σ
z
y
x
σx
σy



d-d* 遷移　$1e_g \rightarrow 2b_{1g}$　($A_{1g} \rightarrow E_g$)

ラポルテ禁制　($g \rightarrow g$)

↓

振電相互作用により

吸収強度を得る → どういうこと？

⑨ D_{4h} では E_g 状態への遷移は禁制

↓

中心対称性を失わせるような分子振動により

E_g と E_u が共に E 状態になり、混合する。

(g と u の区別がなくなる)

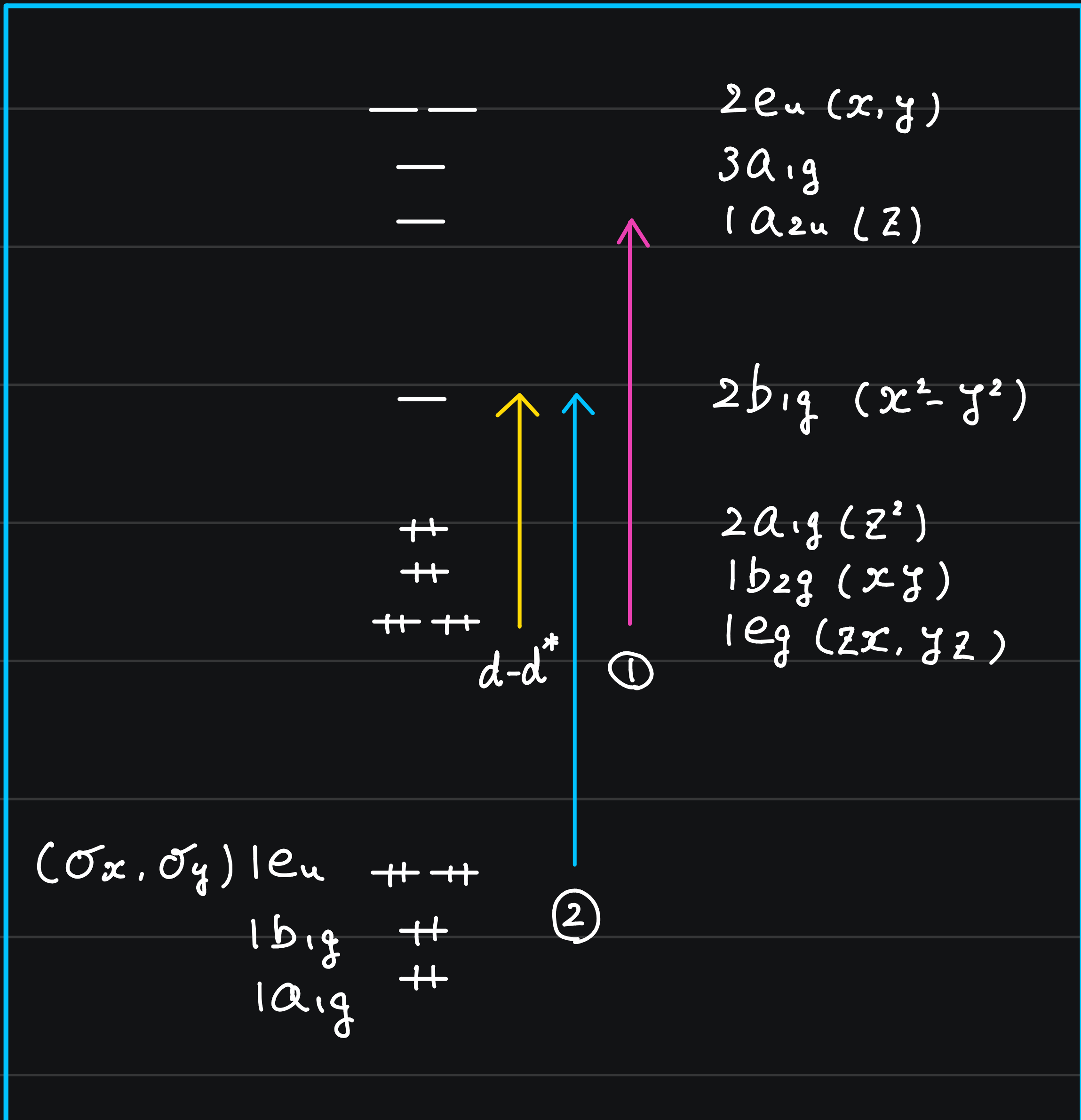
↓

元々遷移が許容の E_u 状態の成分により

吸収強度が現れる。

①と②が $A_{1g} \rightarrow E_u$ 遷移

MCD により、①と②のどちらが混合しているかがわかる。



基底状態

$$|G\rangle \equiv |+\ell\ \overline{+\ell}\ -\ell\ \overline{-\ell}|$$

$+\ell, -\ell$ は $1e_g$ または $1e_u$ 軌道.

ℓ は 軌道角運動量 量子数

励起状態 $(\ell \to 0)$

$$|+\rangle \equiv \{|+\ell\ \overline{+\ell}\ -\ell\ \overline{0}| - |+\ell\ \overline{+\ell}\ \overline{-\ell}\ 0|\}/\sqrt{2}$$

$$|-\rangle \equiv \{|+\ell\ \overline{0}\ -\ell\ \overline{-\ell}| - |\overline{+\ell}\ 0\ -\ell\ \overline{-\ell}|\}/\sqrt{2}$$

0 は $2b_{1g}$ または $1a_{2u}$ 軌道.

$$|G\rangle \equiv |+l\ \overline{+l}\ -l\ \overline{-l}|$$

$$|+\rangle \equiv \left\{ |+l\ \overline{+l}\ -l\ \overline{0}| - |+l\ \overline{+l}\ \overline{-l}\ 0| \right\} / \sqrt{2}$$

$$|-\rangle \equiv \left\{ |+l\ \overline{0}\ -l\ \overline{-l}| - |\overline{+l}\ 0\ -l\ \overline{-l}| \right\} / \sqrt{2}$$

各状態の磁気モーメントは

注

$$\langle \pm | \hat{\mu}_z | \pm \rangle = (\pm l | \hat{\mu}_z | \pm l) = \mp l \mu_B$$

$$\langle G | \mu_z | G \rangle = 0$$

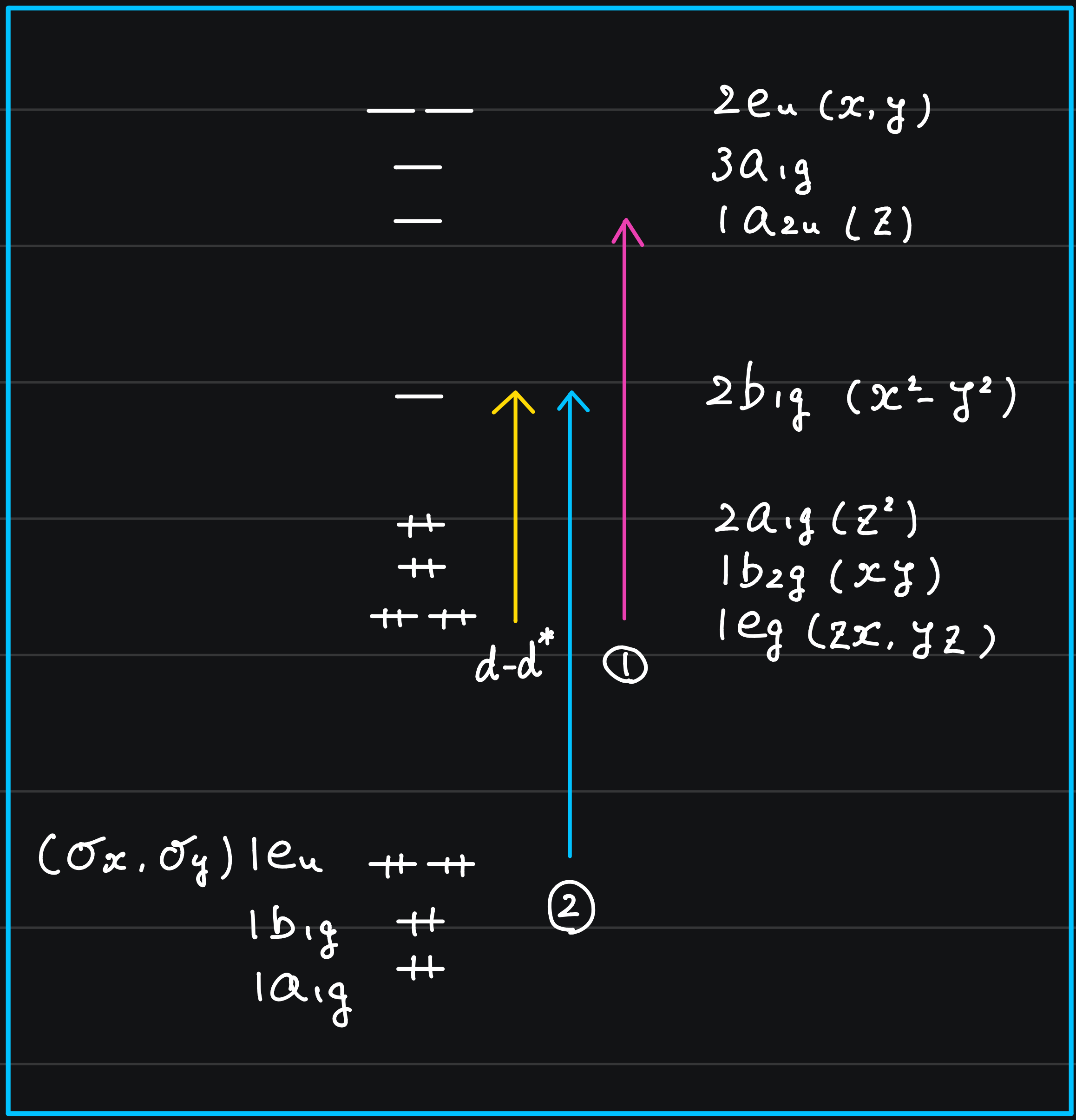
遷移モーメントは

$$\langle \pm | \hat{m} | G \rangle = \sqrt{2} (0 | \hat{m} | \mp l)$$

$$= \sqrt{2} \left\{ (0|\hat{m}_x|\mp l)\, i + (0|\hat{m}_y|\mp l)\, j + (0|\hat{m}_z|\mp l)\, k \right\}$$

$$\langle G | \hat{m} | \pm \rangle = \sqrt{2} (\mp l | \hat{m} | 0)$$

$$= \sqrt{2} \left\{ (\mp l|\hat{m}_x|0)\, i + (\mp l|\hat{m}_y|0)\, j + (\mp l|\hat{m}_z|0)\, k \right\}$$



①の遷移では $\left(1e_g \xrightarrow{\ell \to 0} 1a_{2u}\right)$

$$|\pm\ell) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{zx} \pm i\, d_{yz}\right)$$

$$|0) = p_z$$

対応する遷移モーメントの値は、

$$(\pm\ell|\,\hat{m}_x\,|0) \overset{*}{=} (0|\,\hat{m}_x\,|\pm\ell)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{zx} \mp i\, d_{yz}\,|\,\hat{m}_x\,|\,p_z\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{zx}\,|\,\hat{m}_x\,|\,p_z\right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} m$$

$$(0|\,\hat{m}_y\,|\pm\ell) \overset{**}{=} -(\pm\ell|\,\hat{m}_y\,|0)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z\,|\,\hat{m}_y\,|\,d_{zx} \pm i\, d_{yz}\right)$$

$$= \pm\frac{i}{\sqrt{2}}\left(p_z\,|\,\hat{m}_y\,|\,d_{yz}\right) \equiv \pm\frac{i}{\sqrt{2}} m$$

*

$$(0|\,\hat{m}_x\,|\pm\ell) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z\,|\,\hat{m}_x\,|\,d_{zx} \pm i\, d_{yz}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_z\,|\,\hat{m}_x\,|\,d_{zx}\right) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} m$$

**

$$(\pm\ell|\,\hat{m}_y\,|0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{zx} \mp i\, d_{yz}\,|\,\hat{m}_y\,|\,p_z\right) = \mp\frac{i}{\sqrt{2}}\left(d_{yz}\,|\,\hat{m}_y\,|\,p_z\right) \equiv \mp\frac{i}{\sqrt{2}} m$$

$$\frac{\Delta A(\epsilon)}{\epsilon} = \gamma \mu_B B \left[A_1 \left(-\frac{\partial \rho(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) + \left(B_0 + \frac{C_0}{kT} \right) \rho(\epsilon) \right]$$

一般式は

$$A_1 = \frac{1}{2g} \left\{ \langle j|\hat{\mu}|j\rangle^\circ - \langle a|\hat{\mu}|a\rangle^\circ \right\} \mathrm{Im} \left\{ \langle a|\hat{m}|j\rangle^\circ \times \langle j|\hat{m}|a\rangle^\circ \right\}$$

励起状態，基底状態の磁気モーメント

遷移モーメント

（°は磁場がかかっていない時の波動関数で求めた値。
gは基底状態の縮重度、今は$g=1$）

前ページの一般式は、いまの場合次のように書ける

$$A_1 = \frac{1}{2}\langle \pm|\mu_z|\pm\rangle \, I_m\{\underbrace{\langle G|\hat{m}|\pm\rangle \times \langle \pm|\hat{m}|G\rangle}_{*}\}$$

|+>のときは

$$\left(* = \{2\underbrace{(-l|\hat{m}_x|0)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}m}\underbrace{(0|\hat{m}_y|-l)}_{-\frac{i}{\sqrt{2}}m} - 2\underbrace{(-l|\hat{m}_y|0)}_{+\frac{i}{\sqrt{2}}m}\underbrace{(0|\hat{m}_x|-l)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}m}\}\mathbb{k} = -2im\mathbb{k} \right)$$

$$= (\mp l\mu_B)\, I_m\{2(\mp l|\hat{m}_x|0)(0|\hat{m}_y|\mp l)\}$$

|+> が上の符号
|−> が下の符号

$*$ |+>のときは

$$\langle G|\hat{m}|+\rangle = \sqrt{2}(-l|\hat{m}|0)$$
$$= \sqrt{2}\{(-l|\hat{m}_x|0)\mathbb{i} + (-l|\hat{m}_y|0)\mathbb{j} + \cancel{(-l|\hat{m}_z|0)\mathbb{k}}^{\,0}\}$$

$$\cancel{\langle +|\hat{m}|G\rangle = \sqrt{2}(0|\hat{m}|-l)}$$
$$= \sqrt{2}\{(0|\hat{m}_x|-l)\mathbb{i} + (0|\hat{m}_y|-l)\mathbb{j} + \cancel{(0|\hat{m}_z|-l)\mathbb{k}}^{\,0}\}$$

$|G\rangle \to |+\rangle$ に対して前ページの式を使うと.

$$A_1 = (-l\mu_B)\,\mathrm{Im}\left\{2\,(-l|\hat{m}_x|0)(0|\hat{m}_y|-l)\right\} = l\mu_B m^2$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}m$　　$-\frac{i}{\sqrt{2}}m$

$-im^2$

$|G\rangle \to |-\rangle$ に対して

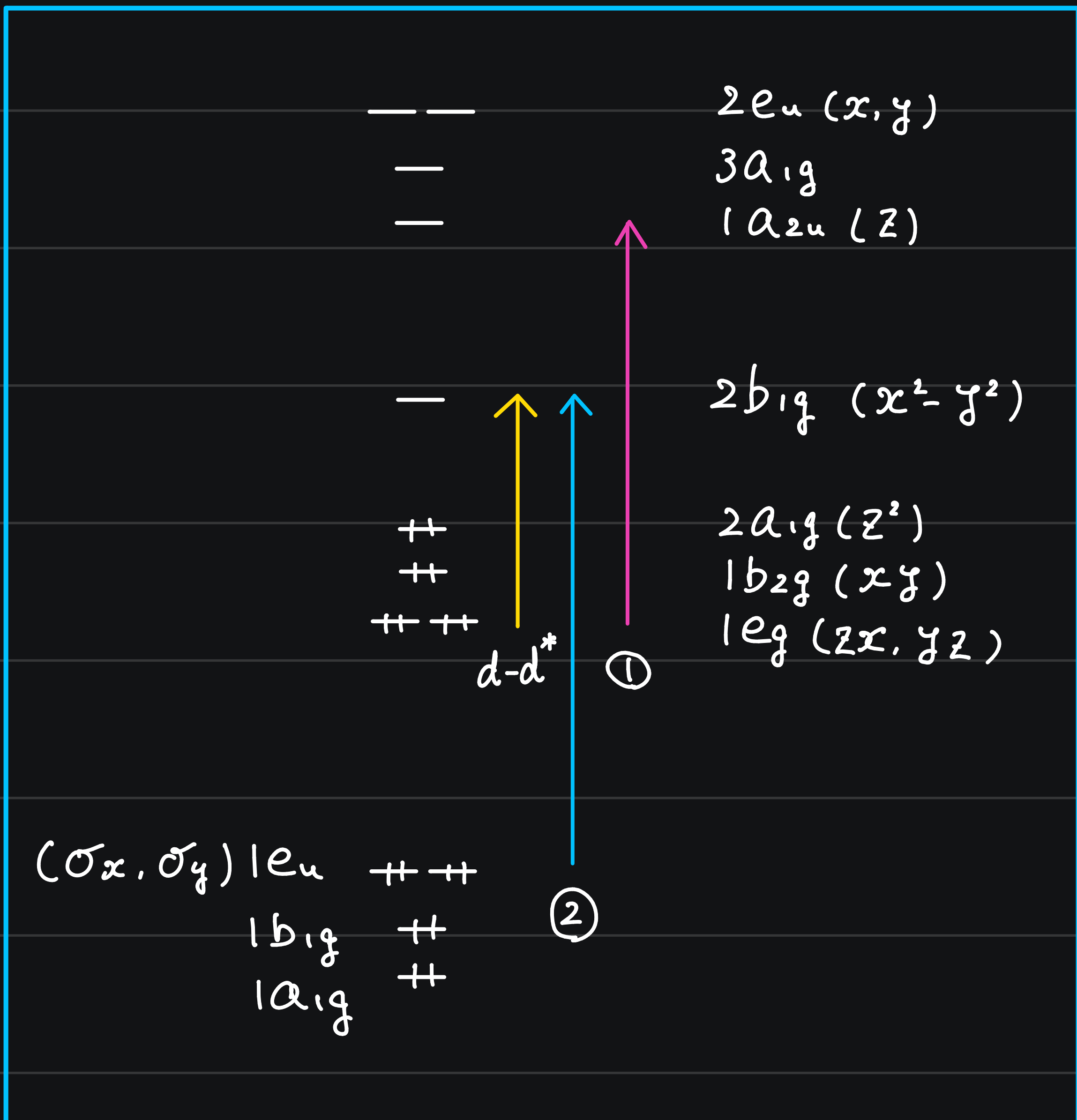
$$A_1 = (+l\mu_B)\,\mathrm{Im}\left\{2\,(+l|\hat{m}_x|0)(0|\hat{m}_y|+l)\right\} = l\mu_B m^2$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}m$　　$+\frac{i}{\sqrt{2}}m$

im^2

$$D = |\langle +|\hat{m}|G\rangle|^2 + |\langle -|\hat{m}|G\rangle|^2 = 4m^2$$

$$A_1/D = \frac{l\mu_B m^2 \times 2}{4m^2} = \frac{l}{2}\mu_B$$ これは正のA項を示す.



② の遷移では $\left(1e_u \xrightarrow{} 2b_{1g}\right)$ 　$l \rightarrow 0$

$$|\pm l'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sigma_x \pm i\sigma_y\right)$$

$$|0\rangle = d_{x^2-y^2}$$

$$\langle \pm l' | \hat{m}_x | 0 \rangle \overset{*}{=} \langle 0 | \hat{m}_x | \pm l' \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle \sigma_x \mp i\sigma_y | \hat{m}_x | d_{x^2-y^2} \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle \sigma_x | \hat{m}_x | d_{x^2-y^2} \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} m'$$

$$\langle 0 | \hat{m}_y | \pm l' \rangle \overset{**}{=} -\langle \pm l | \hat{m}_y | 0 \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle d_{x^2-y^2} | \hat{m}_y | \sigma_x \pm i\sigma_y \rangle$$

$$= \pm\frac{i}{\sqrt{2}}\underbrace{\langle d_{x^2-y^2} | \hat{m}_y | \sigma_y \rangle}_{\text{負値}} \equiv \mp\frac{i}{\sqrt{2}} m'$$

次ページで説明

*

$$\langle 0 | \hat{m}_x | \pm l \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle d_{x^2-y^2} | \hat{m}_x | \sigma_x \pm i\sigma_y \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle d_{x^2-y^2} | \hat{m}_x | \sigma_x \rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} m'$$

**

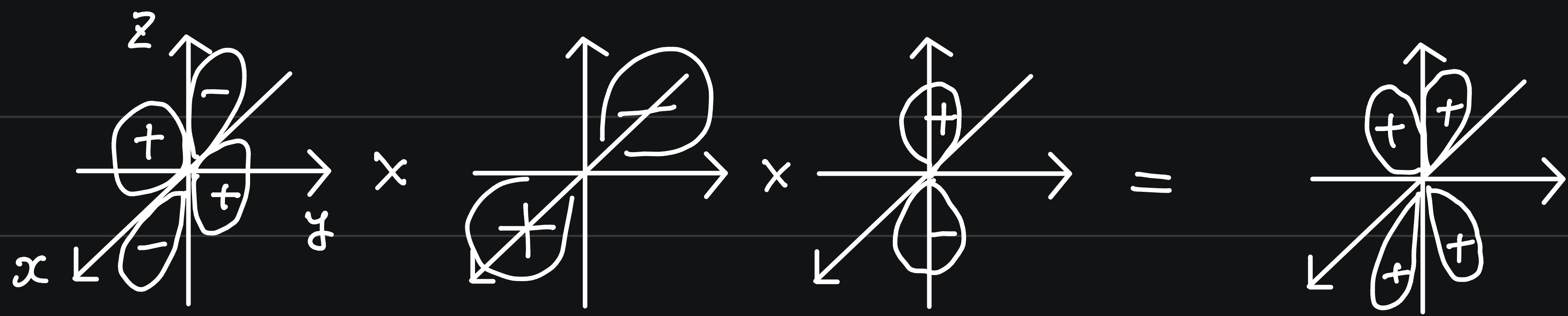
$$\langle \pm l | \hat{m}_y | 0 \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle \sigma_x \mp i\sigma_y | \hat{m}_y | d_{x^2-y^2} \rangle$$

$$= \mp\frac{i}{\sqrt{2}}\underbrace{\langle \sigma_y | \hat{m}_y | d_{x^2-y^2} \rangle}_{\text{負値}} \equiv \pm\frac{i}{\sqrt{2}} m'$$

$$(\phi \mid \hat{m}_{x\,(y)} \mid \psi) = e \iiint \phi \, x_{(y)} \, \psi \; dx\,dy\,dz$$

$(d_{zx} \mid \hat{m}_x \mid p_z)$

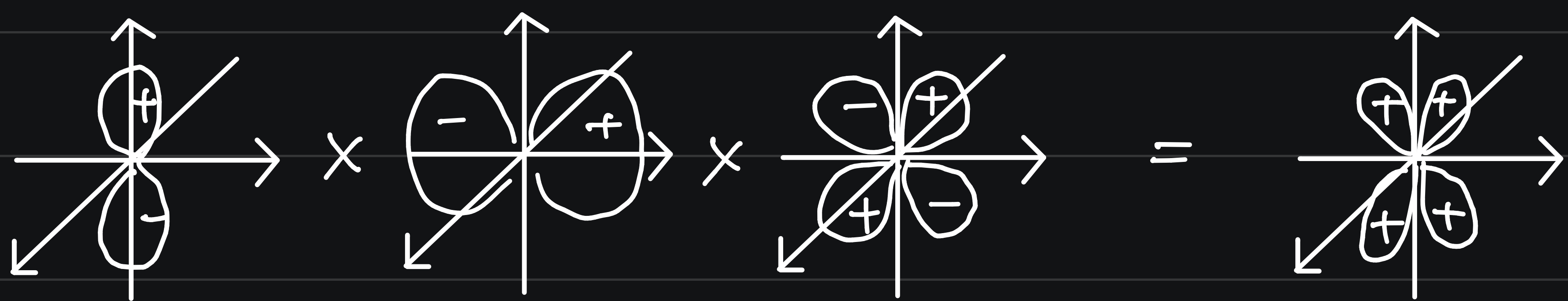


→ m

全空間で積分

同じ値

$(p_z \mid \hat{m}_y \mid d_{yz})$



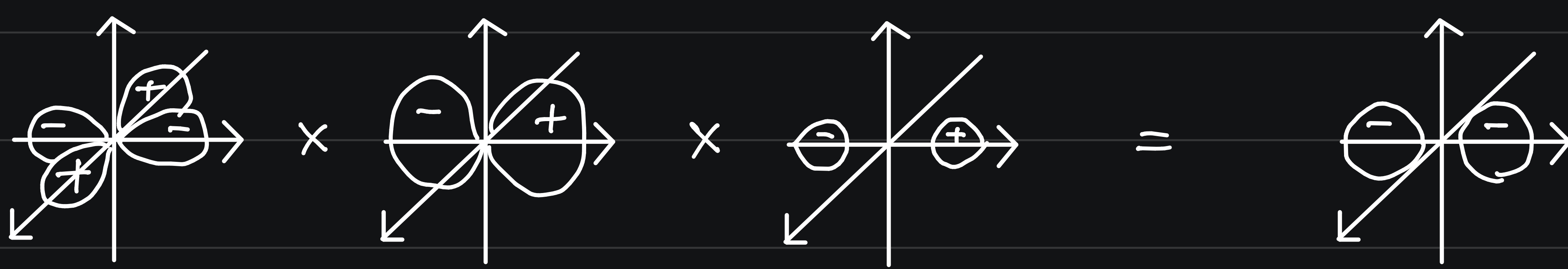
→ m

$(\sigma_x | \hat{m}_x | d_{x^2-y^2})$

$\rightarrow m'$

全空間で積分

$(d_{x^2-y^2} | \hat{m}_y | \sigma_y)$



$\rightarrow -m'$

負値

遷移② では

$|G\rangle \to |+\rangle$ に対して

$$A = (-\ell' \mu_B)\, \mathrm{Im}\left\{ 2\, (-\ell' | \hat{m}_x | 0)(0 | \hat{m}_y | -\ell') \right\} = -\ell' \mu_B\, m'^2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} m \times +\frac{i}{\sqrt{2}} m = +i m^2$$

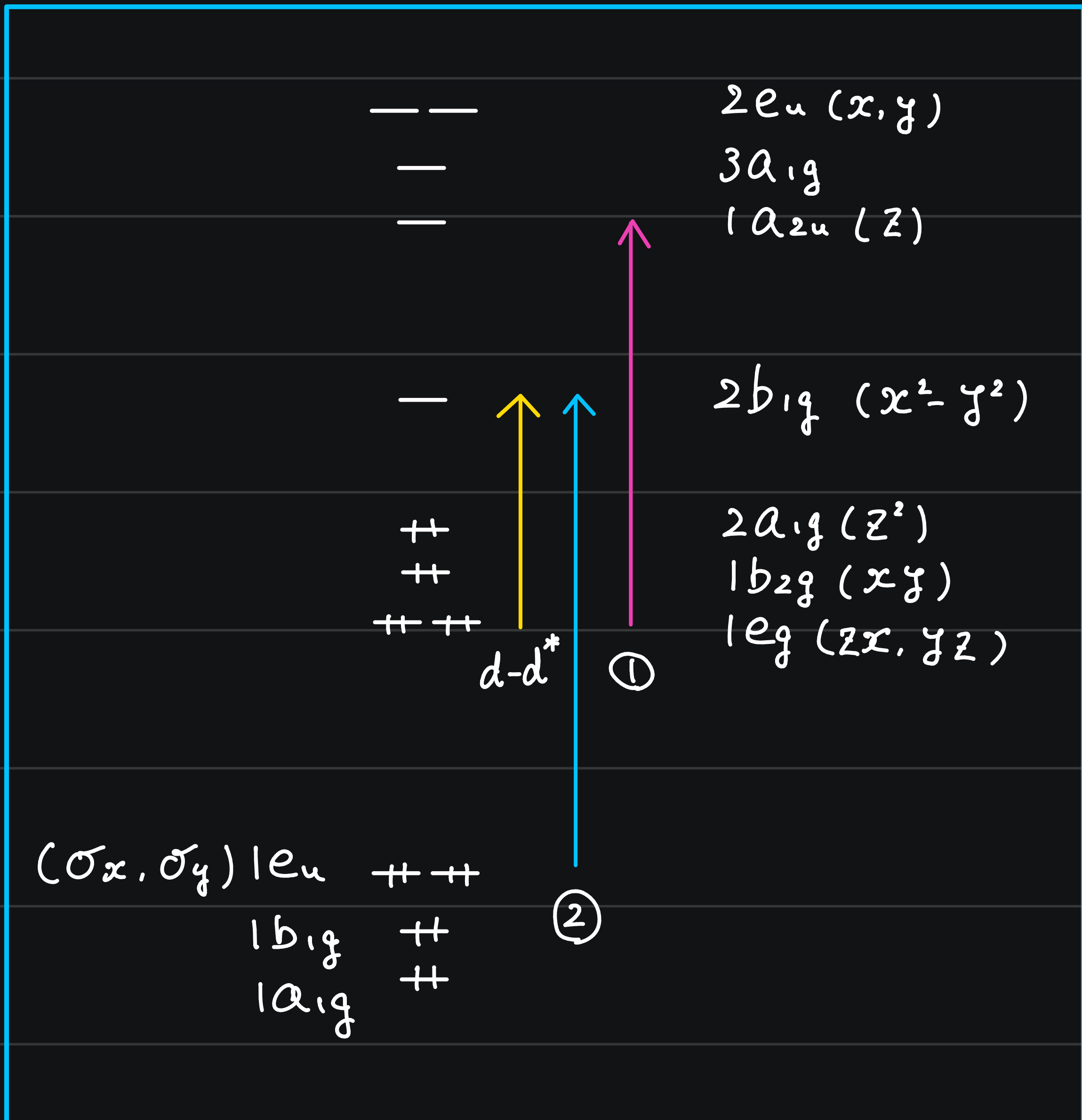
$|G\rangle \to |-\rangle$ に対して

$$A = (+\ell' \mu_B)\, \mathrm{Im}\left\{ 2\, (+\ell' | \hat{m}_x | 0)(0 | \hat{m}_y | +\ell') \right\} = -\ell' \mu_B\, m'^2$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} m \times -\frac{i}{\sqrt{2}} m = -i m^2$$

$$D = |\langle + | \hat{m} | G \rangle|^2 + |\langle - | \hat{m} | G \rangle|^2 = 4 m'^2$$

$$A/D = \frac{-\ell' \mu_B m'^2 \times 2}{4 m'^2} = -\frac{\ell'}{2} \mu_B$$ これは負のA項を示す.

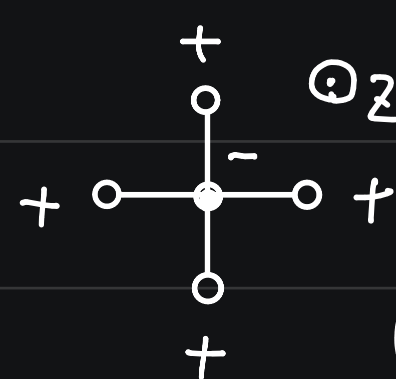


遷移①は 正のA項

遷移②は 負のA項 を示す

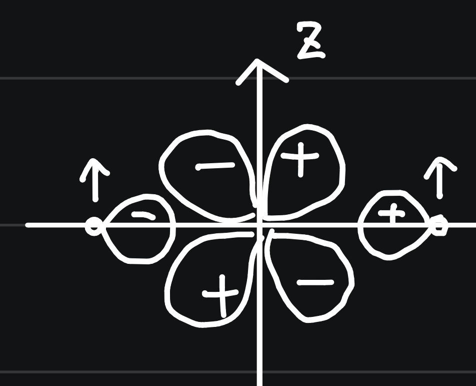
よって d-d* 遷移に振動相互作用で混合しているのは ② と結論できた。

面外振動



(a2u)

→ 1eg 軌道と 1eu 軌道を混ぜる



宿題

「実際の例」で現れた遷移①と遷移②がそれぞれどの種類の電子遷移に属するか答えよ。(「××遷移」などの名称を答えよ)