

無機化学 I

- Inorganic Chemistry I -

第5回 結晶理論

東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

1

結晶場理論

結晶場理論

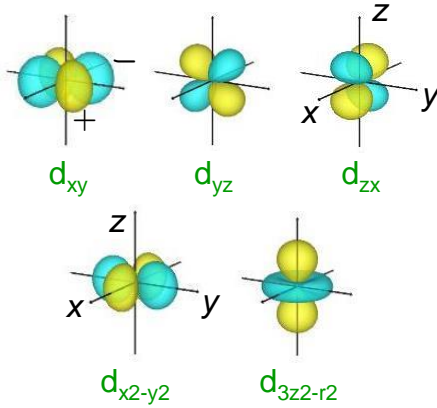
遷移金属のd電子、希土類元素のf電子に関して
軌道の分裂をシンプルに考察したもの
無機化学における最重要項目の一つ

2

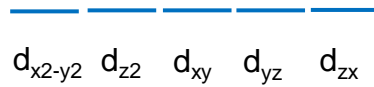
結晶場理論

まずd軌道を復習しよう

特徴は $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道では電子密度がx,y,z軸上で高く、
 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} では低いことである



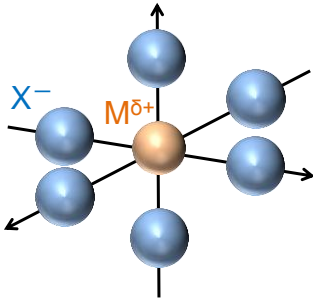
5つに縮退したd軌道



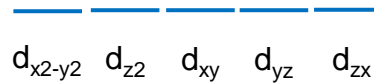
3

結晶場理論

中心金属に6つの原子(陰イオン)が等M-X距離で結合する場合
を考える *6配位、8面体配置とも言う **酸化物中は6配位多い



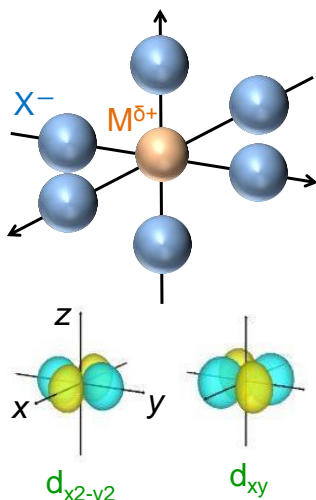
Q. 5つに縮退したd軌道はどうなる?
(を考えるのが結晶場理論)



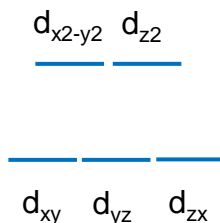
4

結晶場理論

中心金属に6つの原子(陰イオン)が等M-X距離で結合する場合を考える *6配位、8面体配置とも言う **酸化物中は6配位多い



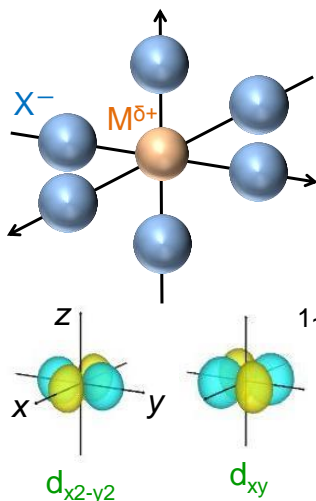
A. 縮退した軌道は結晶場分裂する
 Q. なぜか? キーワード



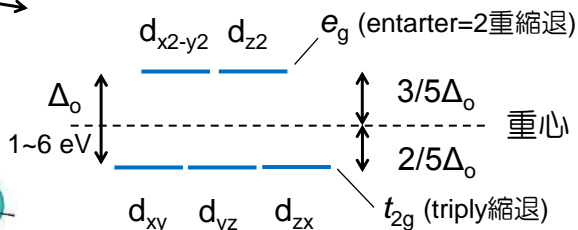
5

結晶場理論

中心金属に6つの原子(陰イオン)が等M-X距離で結合する場合を考える *6配位、8面体配置とも言う **酸化物中は6配位多い



Q. なぜか?
 A. 軸上に電子密度をもつ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} は、Xの負電荷からの反発で e_g 準位が上昇、 t_{2g} が減少した

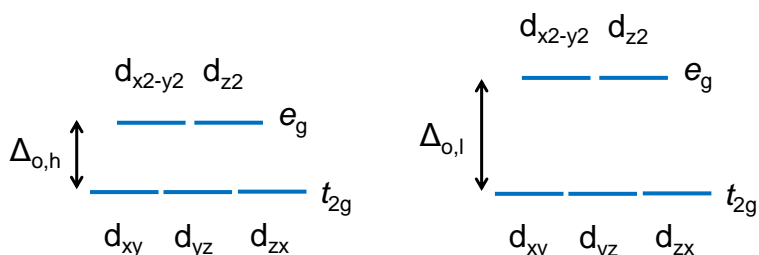


エネルギー重心は変化しない
 e_g 軌道の方が t_{2g} より変化大 S-Note⁶

結晶場理論

結晶場分裂パラメータ Δ_o は配位子と中心金属の種類、
M-X距離によって変化する

キーワード



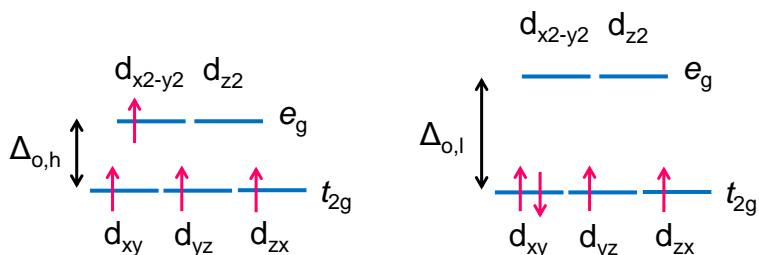
Q. 電子をスピンの表示 ↑ で配置するとどうなるか?
($\Delta_{o,h} < \text{スピン対生成エネルギー}(P) < \Delta_{o,l}$, d^4 を想定)

*P: 同一軌道に2つ目の電子が入るときのエネルギー損(第6回)

7

結晶場理論

結晶場分裂パラメータ Δ_o は配位子と中心金属の種類、
M-X距離によって変化する



$\Delta_{o,h} < P < \Delta_{o,l}$ なので図のようになる

左側を高スピン(high-spin)、弱配位子場

右側を低スピン(low-spin)、強配位子場と呼ぶ

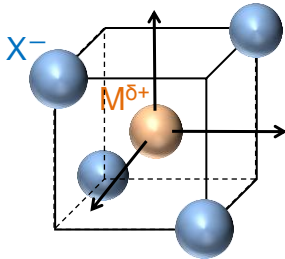
*不対電子があるので、いずれも常磁性(不対電子4と2)

** $d^1 \sim d^3$ にはこのような競合はない

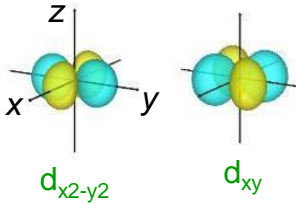
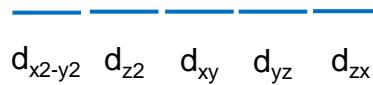
S-Note 8

結晶場理論

中心金属に4つの原子(陰イオン)が等M-X距離で結合する場合を考える *4配位、4面体配置とも言う



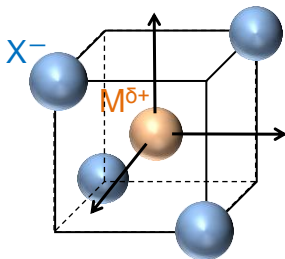
Q. 5つに縮退したd軌道はどうなる?
(を考えるのが結晶場理論)



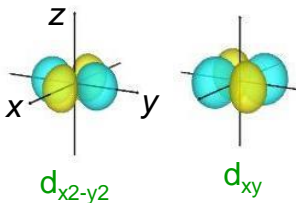
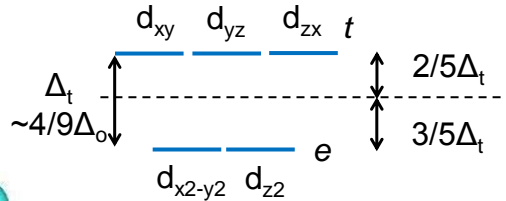
9

結晶場理論

中心金属に4つの原子(陰イオン)が等M-X距離で結合する場合を考える *4配位、4面体配置とも言う



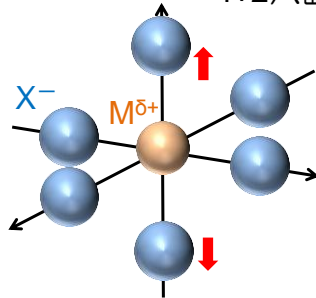
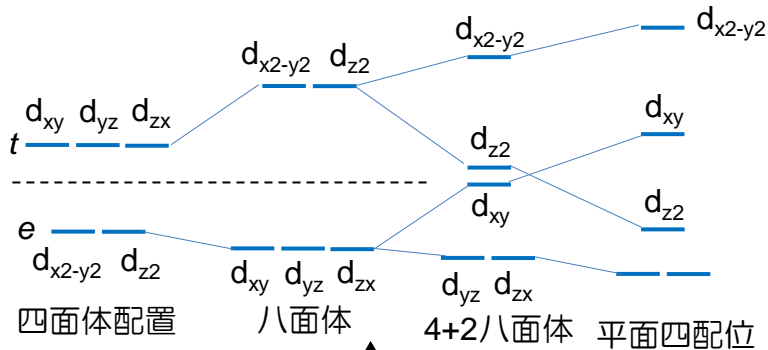
A. 立方体頂点上に電子密度をもつ
 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} はXの負電荷からの反発でt
準位が上昇、eが減少した



軌道の反発は小さく $\Delta_t < \Delta_0$ なので
高スピンになりやすい

S-Note 10

配置による結晶場の変化

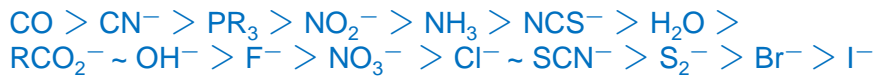


a: 分子軸に対称
b: 分子軸に反対称

Note 11

配位子と結晶場分裂

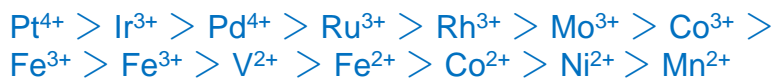
配位子の種類と結晶場の強さ順が提唱されている
(分光化学系列、槌田龍太郎)



COに近いほど Δ_o が大きくなる

*前の方で π 受容性が高い、後ろで π 供与性が高いため

中心金属の種類にも結晶場の強さが依存する

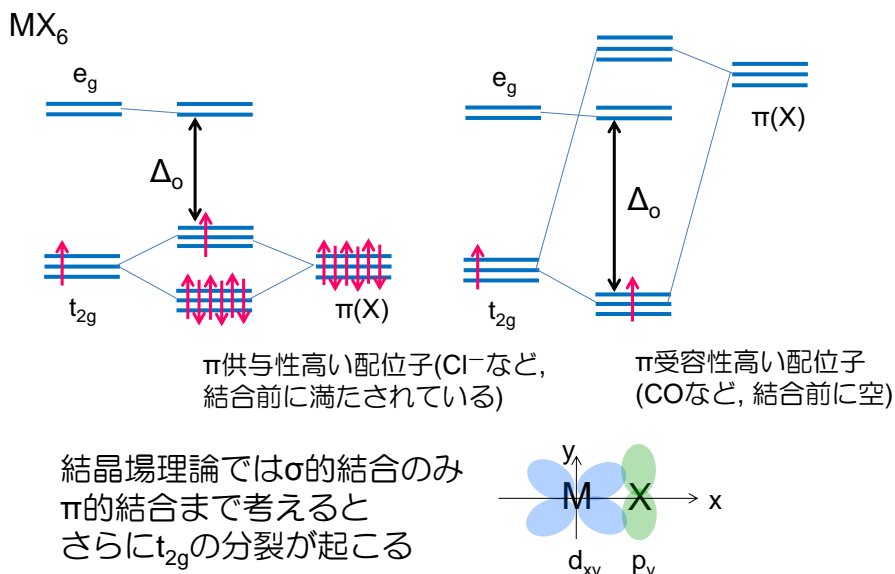


Pt⁴⁺に近いほど Δ_o が大きくなる

*4d, 5dと軌道が広がり相互作用が大きくなり分裂幅大

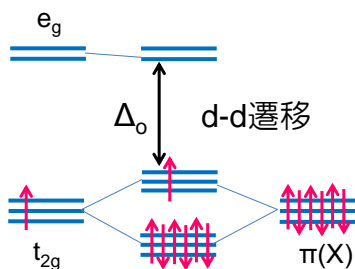
12

配位子と結晶場分裂



13

結晶場分裂と色

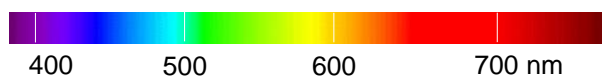


日本分光 紫外可視赤外分光光度計

Cr(CN)₆³⁻: $\Delta_o = 26600 \text{ cm}^{-1} \sim 376 \text{ nm} \sim 3.3 \text{ eV}$ (紫色を吸収)

CrCl₆³⁻: $\Delta_o = 13700 \text{ cm}^{-1} \sim 730 \text{ nm} \sim 1.7 \text{ eV}$ (赤色を吸収)

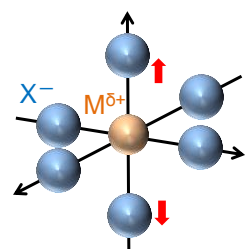
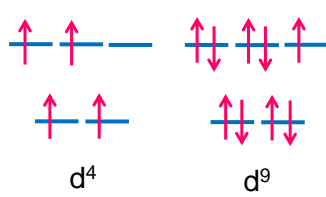
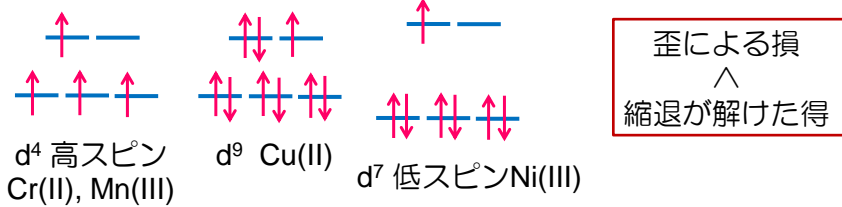
*目に見えるのは補色 ** Δ の分裂幅大 = エネルギーが高い



14

ヤンテラー効果

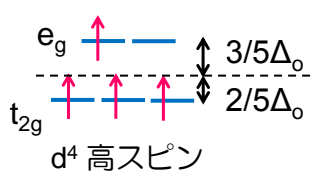
縮退軌道に電子が入る場合に **キーワード**
格子が自発的に歪んで電子を安定化させる現象



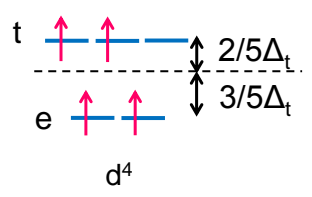
S-Note 15

配位子場安定エネルギー

配位子場安定エネルギー (Ligand-Field Stabilization Energy)



八面体で $(t_{2g})^x(e_g)^y$ のとき
 $LFSE = (2/5x - 3/5y)\Delta_o$
 だけ安定化する
 d^4 高スピンなら
 $LFSE = (2/5 \times 3 - 3/5 \times 1)\Delta_o = 3/5\Delta_o$

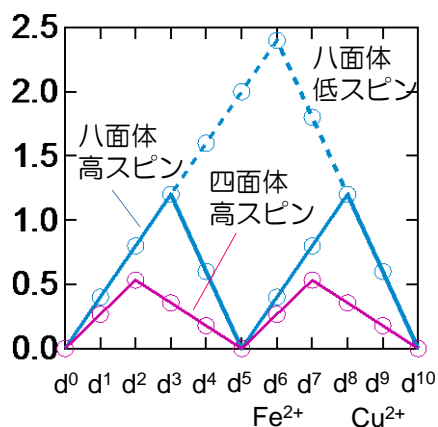
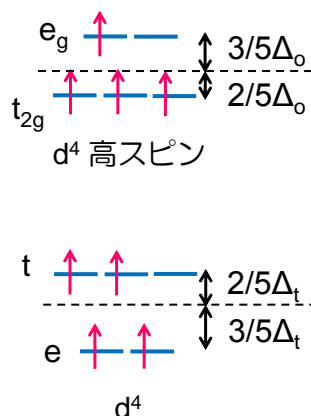


四面体で $(t)^x(e)^y$ のとき
 $LFSE = (-2/5x + 3/5y)\Delta_t$
 だけ安定化する
 d^4 (高)スピンなら
 $LFSE = (-2/5 \times 2 + 3/5 \times 2)\Delta_t = 2/5\Delta_t$
 $= 8/45\Delta_t$ ($\Delta_t \sim 4/9\Delta_o$)

Note 16

配位子場安定エネルギー

配位子場安定エネルギー (Ligand-Field Stabilization Energy)



Note 17

第5回まとめ

- 結晶場による軌道の分裂
- 配位子と結晶場の関係
- ヤンテラー効果
- 結晶場と色の関係

を学んだ

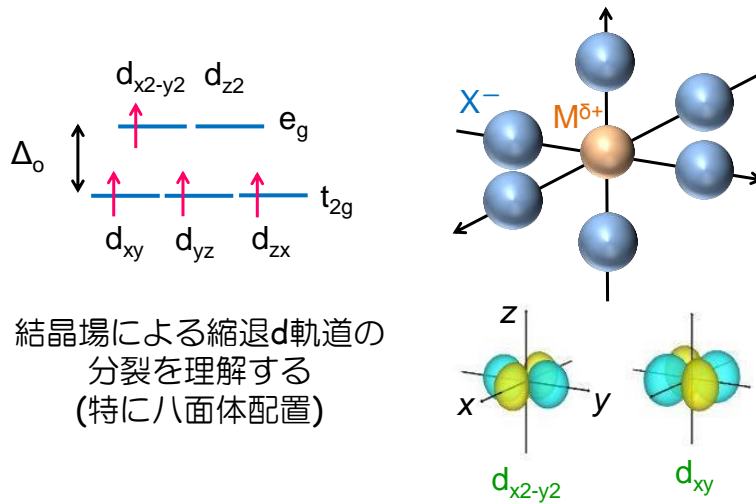
次回は「結晶構造の基本原理」
を学びます

*今回の構造描画、電子軌道描画VESTAを使用

*電子軌道の計算はDV-X α 法 (量子材料化学入門、足立裕彦著)を使用

18

本日の最重要ポイント



19

無機固体化学 第5回小テスト

学籍番号	
氏名	

- Q1. 第5回のキーワードを示しなさい
- Q2. P.6でz方向の2原子をMから離れた八面体結晶場を描いた、z方向の2原子をMへ近づけた場合の結晶場を描きなさい

20