多電子原子の電子状態の記号

合成角運動量 $J = L+S$ は max. $L+S$ / min. $L-S$

${}^{2S+1}L_J$ により表記する。

非等価な電子について（電子項）
（2p 3p など）

ss	${}^1S$ ${}^3S$
sp	${}^1P$ ${}^3P$
sd	${}^1D$ ${}^3D$
pp	${}^1S$ ${}^1P$ ${}^1D$ ${}^3S$ ${}^3P$ ${}^3D$
pd	${}^1P$ ${}^1D$ ${}^1F$ ${}^3P$ ${}^3D$ ${}^3F$
dd	${}^1S$ ${}^1P$ ${}^1D$ ${}^1F$ ${}^1G$ ${}^3S$ ${}^3P$ ${}^3D$ ${}^3F$ ${}^3G$

等価な電子について（電子項）

s^2	${}^1S$
p^2	${}^1S$ ${}^1D$ ${}^3P$
d^2	${}^1S$ ${}^1D$ ${}^1G$ ${}^3P$ ${}^3F$

一般則
- S max が安定
- L min 安定
- less than half elec. → J 大 安定
  More than → J 小 安定

例）$3d^2$ の場合。 $L = 2+2 = 4$ である

	$L=0$ S	1 P	2 D	3 F	4 G
$S=0$	${}^1S_0$	${}^1P_1$	${}^1D_2$	${}^1F_3$	${}^1G_4$
$S=1$	${}^3S_1$	${}^3P_0$	${}^3D_1$	${}^3F_2$	${}^3G_4$

群論による結晶場中の3d軌道分裂の考察

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y^{l}_{m}(\theta,\phi) = R_{nl}(r)P_{lm}(\cos\theta)\Phi_m(\phi) \longrightarrow \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

O点群では、ϕのみ変化

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) \xrightarrow{\omega\text{回転}} \Psi_{nlm}(r,\theta,\phi+\omega)$$

$$\Phi_m(\phi) \longrightarrow R_\omega \Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi+\omega)$$

mについて回転対称操作 R_ω

$$\begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\omega)} \\ e^{i(\phi+\omega)} \\ e^{0} \\ e^{-i(\phi+\omega)} \\ e^{-2i(\phi+\omega)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{2i\omega} & & & & \\ & e^{i\omega} & & & \\ & & 0 & & \\ & & & e^{-i\omega} & \\ & & & & e^{-2i\omega} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix}$$

指標は、$\chi(\omega) = e^{2i\omega} + e^{i\omega} + e^{0} + e^{-i\omega} + e^{-2i\omega}$

一般化して、$\chi(\omega) = e^{il\omega} + e^{i(l-1)\omega} + \cdots + e^{-i(l-1)\omega} + e^{-il\omega} = e^{-il\omega}\sum_{j=0}^{2l}\left(e^{i\omega}\right)^j$

$$= \frac{\sin\left[\left(l+\frac{1}{2}\right)\omega\right]}{\sin\left(\frac{\omega}{2}\right)}$$

$l=2$のとき、$\chi(C_2) = \dfrac{\sin\frac{5}{2}\pi}{\sin\frac{\pi}{2}} = \dfrac{1}{1} = 1 \quad (\omega = \pi)$

$\chi(C_4) = \dfrac{\sin\left(\frac{5}{2}\cdot\frac{\pi}{2}\right)}{\sin\frac{\pi}{4}} = \dfrac{1}{-1} = -1 \quad \left(\omega = \frac{\pi}{2}\right)$

$\chi(C_3) = -1 \quad \left(\omega = \frac{2}{3}\pi\right)$

O点群	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
	5	-1	1	1	-1

$\xrightarrow{\text{指標の表と比べて}}$ $\Gamma(d) = E + T_2$ となる。

O_hは O群 + 対称心 i である。d軌道は gerade なので $O_h \longrightarrow E_g + T_{2g}$

各軌道を基底とする回転操作

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
s	1	1	1	1	1
p	-1	0	1	$2\cos 36^\circ$	2
d	1	-1	-1	0	1
f	-1	1	-1	$-2\cos 36^\circ$	-1
g	1	0	1	-1	-2

$\Rightarrow$

O点群での各軌道の表現

	E	C_3	C_2	C_2'	C_4	
s	1	1	1	1	1	A_1
p	3	0	-1	-1	1	T_1
d	5	-1	1	1	-1	$E+T_2$
f	7	1	-1	-1	-1	$A_1+T_1+T_2$
g	9	0	1	1	1	$A_1+E+T_1+T_2$

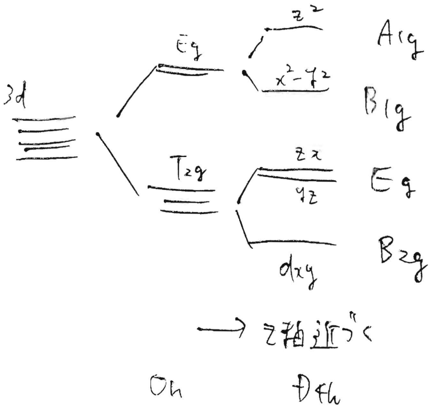
Oh, Td, D4h 中での軌道の表現

	O_h	T_d	D_{4h}
s	A_{1g}	A_1	A_{1g}
p	T_{1u}	T_2	$A_{2u}+E_u$
d	E_g+T_{2g}	$E+T_2$	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$
f	$A_{2u}+T_{1u}+T_{2u}$	$A_2+T_1+T_2$	$A_{2u}+B_{1u}+B_{2u}+2E_u$
g	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$	$A_1+E+T_1+T_2$	$2A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+2E_g$

d^2 の場合、電子項は ^3F ^3P ^1D ^1G ^1S となる

	O_h	T_d	D_{4h}
^1S_g	$^1A_{1g}$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$
^1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$ ^1E_g $^1T_{2g}$	$^1A_1$ $^1T_2$ ^1E $^1T_1$	$2\,^1A_{1g}$ $^1B_{2g}$ $^1A_{2g}$ $2\,^1E_g$ $^1B_{1g}$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$	$^3A_{2g}$ ^3E_g
^1D	^1E_g $^1T_{2g}$	^1E $^1T_2$	$^1A_{1g}$ ^1E_g $^1B_{1g}$ $^1B_{2g}$
^3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$	$^3A_2$ $^3T_1$ $^3T_2$	$^3A_{2g}$ $2\,^3E_g$ $^3B_{1g}$ $^3B_{2g}$

Oh群からz方向に歪んでD4h群となる場合.



強い結晶場中のd²状態

E_g, T_{2g} に分裂している. T_{2g}^2, $T_{2g}E_g$, E_g^2 の3通りがある.

直積を考える

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
T_{2g}^2	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1
$T_{2g}E_g$	6	0	0	0	-2	6	0	0	-2	0
E_g^2	4	1	0	0	4	4	0	1	4	0

→ 簡約すると. $T_{2g}^2 = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

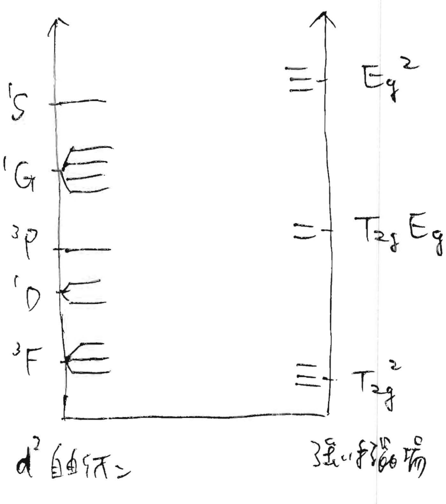
$T_{2g}E_g = T_{1g} + T_{2g}$

$E_g = A_{1g} + E_g + A_{2g}$

これだけではスピン自由度を決められない.
→ Betheの対称性化法が必要.

自由イオンのd²状態にOh結晶場を入れる場合

$d^2 \rightarrow$ ${}^3F\begin{cases}{}^3A_{2g}\\ {}^3T_{1g}\\ {}^3T_{2g}\end{cases}$, ${}^1D\begin{cases}{}^1E_g\\ {}^1T_{2g}\end{cases}$, ${}^3P\{{}^3T_{1g}$, ${}^1G\begin{cases}{}^1A_{1g}\\ {}^1E_g\\ {}^1T_{1g}\\ {}^1T_{2g}\end{cases}$ ${}^1S\{\,{}^1A_{1g}$



Betheの対称性低下法

d^2系の$E_g{}^2$状態を考える

O_h群 　　　　D_{4h}群

$E_g \longrightarrow A_{1g} + B_{1g}$

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2h}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	B_2
E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	B_2+E	~~A_2~~ $A_1+B_1+B_2$
A_{1u}	A_1	A_1	A_{1u}	B_1	A_2	A_2
A_{2u}	A_2	A_2	B_{1u}	A_1	B_2	A_1
E_u	E	E	$A_{1u}+B_{1u}$	A_1+B_1	A_2+B_2	A_1+A_2
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u}+E_u$	B_2+E	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	B_1+E	$A_2+B_1+B_2$

E_gへの2電子の入り方

	$A_{1g}{}^2$	$A_{1g}B_{1g}$		$B_{1g}{}^2$
B_{1g}	—	↑	↓	↑↓
A_{1g}	↑↓	↑	↑	—

これらの直積をつくり、簡約すると

A_{1g} 　B_{1g} 　A_{1g} 　となる

スピン自由度つけて、$^1A_{1g}$ 　$^1B_{1g}, {}^3B_{1g}$ 　$^1A_{1g}$ 　となる。☆

一方、O_h群での$E_g{}^2$は、 $E_g{}^2 = A_{1g} + E_g + A_{2g}$ と分裂する。

$D_{4h} \rightarrow$ ↓ 　↓ 　↓

A_{1g} 　A_{1g}, B_{1g} 　B_{1g}

☆と比較して、 $^1A_{1g}$ 　$^1A_{1g}$, $^1B_{1g}$ 　$^3B_{1g}$ 　と決定できる。

よって、$E_g{}^2$のスピン自由度が判ったことになる！

$O_h \rightarrow D_{4h}$に歪ませてから$E_g{}^2$のスピンを決める

→ $E_g{}^2$のスピンを決める。

・$T_{2g}E_g$ 状態　$T_{2g}E_g = T_{1g} + T_{2g}$ （O_h群）

別々に電子が入っているので、$T_{2g}E_g \longrightarrow {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$

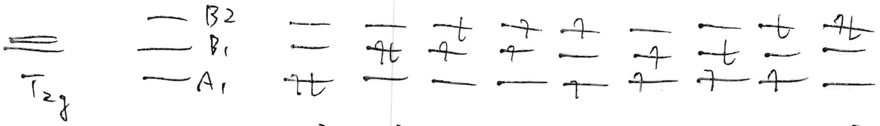
対称性低下は必要なし。

・T_{2g}^2 状態　$T_{2g}^2 = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ （O_h群）

$O_h \to D_{4h}$では、

$T_{2g} \longrightarrow B_{2g} + \underline{\underline{E_g}}$ なので、さらに対称性を下げる $\longrightarrow C_{2v}$まで

$T_{2g} \longrightarrow B_2 + B_1 + A_1$



C_{2v}	A_1^2	B_1^2	B_1B_2	B_1B_2	A_1B_2	A_1B_1	A_1B_1	A_1B_2	B_2^2
	${}^1A_1$	${}^1A_1$	${}^1A_2$	${}^3A_2$	${}^3B_2$	${}^3B_1$	${}^1B_1$	${}^1B_2$	${}^1A_1$

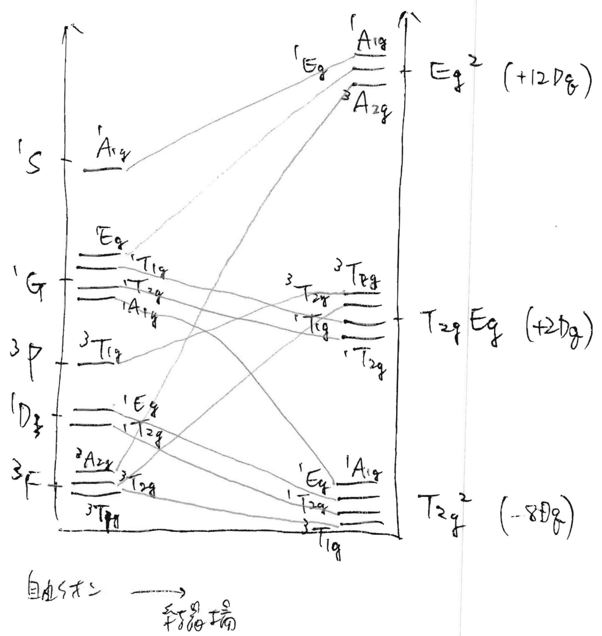
→ 直積を簡約してスピン多重度をつける

	O_h	$\longrightarrow$ C_{2v}	
T_{2g}^2	A_{1g}	A_1	${}^1A_1$
	E_g	$A_1 + A_2$	${}^1A_1 + {}^1A_2$
	T_{1g}	$A_2 + B_1 + B_2$	${}^3A_2 + {}^3B_2 + {}^3B_1$
	T_{2g}	$A_1 + B_1 + B_2$	${}^1A_1 + {}^1B_1 + {}^1B_2$

よって、$T_{2g}^2 \longrightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$　と決定できる。

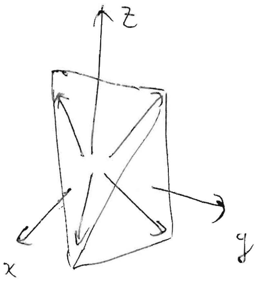
これらをまとめると、d^2系のO_h場での相関図ができる。

対称の同じ状態は交差しない。



混成軌道の群論による考察

四面体　AB_4型 は T_d 群に属する。対称操作を考えると

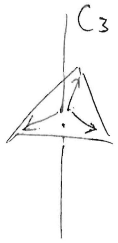


T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	4	1	0	0	2

→ 既約表現では $\Gamma = A_1 + T_2$ ⇒ sp^3 or sd^3 軌道となる。

A_1：s　　T_2：$p_x\ p_y\ p_z$、$d_{xy}\ {}_{yz}\ {}_{zx}$

三方 (trigonal)　BF_3 などは D_{3h} 群に属する。

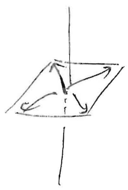


D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1	3	0	1

→ 簡約すると $\Gamma = A_1' + E'$ ⇒ sp^2、sd^2、dp^2、d^3

A_1'：s　　E'：$p_x\ p_y$、$d_{x^2-y^2}\ d_{xy}$

四方 (tetragonal)　$AuCl_4$ など D_{4h}群

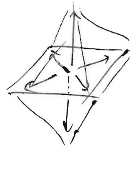


D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

→ $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$ ⇒ dsp^2、d^2p^2

A_{1g}：s、d_{z^2}　　B_{1g}：$d_{x^2-y^2}$　　E_u：p_x, p_y

八面体　$[Fe(CN)_6]^{3-}$ など O_h群



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

→ $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$ ⇒ d^2sp^3

A_{1g}：s　　E_g：d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$　　T_{1u}：p_x, p_y, p_z

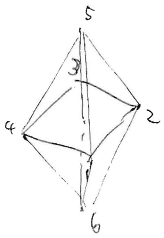
金属錯体の分子軌道

八面体とする $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$, $[FeF_6]^{3-}$

配位子の 2s, 2p. 中心金属 3d 4s 4p を用いる.

$O_h \rightarrow \Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$

A_{1g}: s　　E_g: d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$　　T_{1u}: p_x p_y p_z

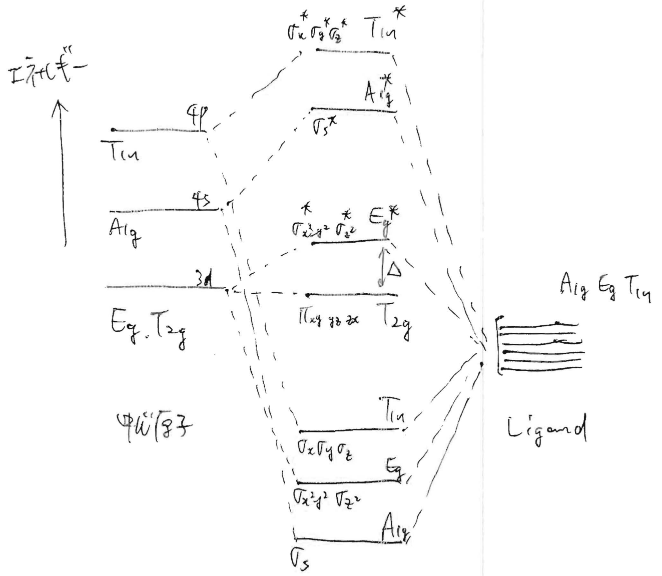


中心原子から見た対称関数をつくる

	中心	リガンド
T_{1u} 表現	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$
E_g	d_{z^2}	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$
	計 6	計 6

これら合計 12×12 の永年方程式を解くことになる

群論により. A_{1g} 2×2, E_g 4×4, T_{1u} 6×6 に分解できる



この図は. Ligand のエネルギーが低いとき.

このとき. T_{1u}. E_g. A_{1g} 軌道は Ligand に寄っている.

分子軌道法では. このエネルギー準位に電子をつめていく.

$[Ti(OH_2)]^{3+}$ では. Ti^{3+} (d^1) と H_2O 各2コの電子により

合計 13コ となる.

$(\sigma_s)^2(\sigma_{x^2-y^2})^2(\sigma_{z^2})^2(\sigma_x)^2(\sigma_y)^2(\sigma_z)^2(\pi_{yz})^1$

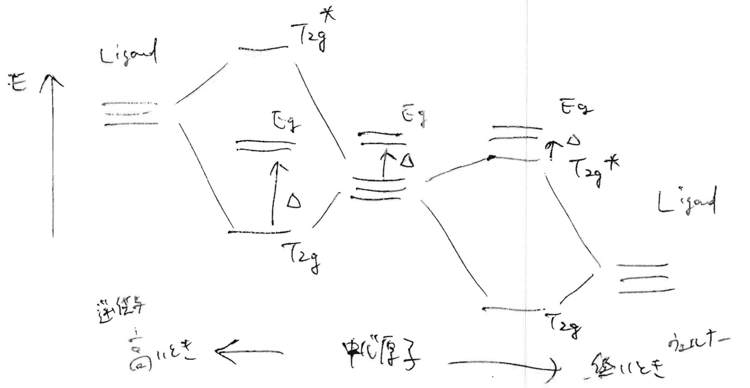
or $(A_{1g})^2(E_g)^4(T_{1u})^6(T_{2g})^1$

光吸収により $T_{2g} \rightarrow E_g^*$ へ励起

$\lambda = 493\,nm$

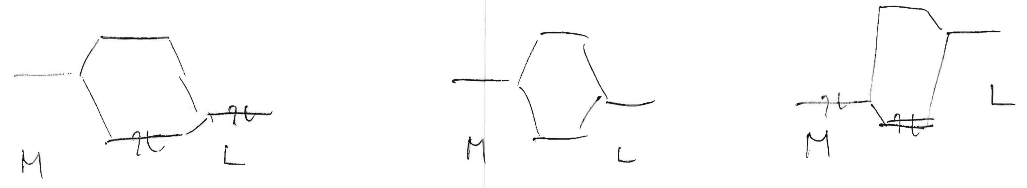
(さらに. Ligand の p軌道との π結合も考える必要がある.
今までは. Ligand の s. p軌道との σ結合を考えていた.

Ligandのエネルギー準位によりΔが異なる.

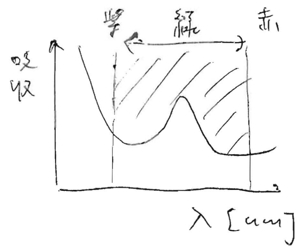


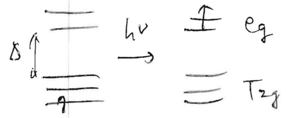
Egの位置変わらず. T_{2g}の位置が
Ligandのエネルギーに依存する
↓
錯体の色を決める

・Werner型　・有機金属　・π逆供与型



錯体の色と吸収スペクトル





$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$

吸収されたエネルギー以外を見ている
(緑以外の色 → 紫色となっている)
d^0, d^5, d^{10}では励起なし. → 色なし
白色光入れて. 白色として見える

- ・d-d遷移 → 本来禁制なので. 強度弱い.
- ・CT遷移 → $KMnO_4$ (濃紫色)
- ・intervalence遷移
- ・配位子の特性吸収

Mn^{7+}なのでd^0 → 色なしのはず

・K_2CrO_4 (黄) Cr^{6+} d^0

・$[Fe(acac)_3]$ (Fe^{3+} d^5) 深赤色

hν $O^{2-} \xrightarrow{e^-} Mn$

光により酸素からMnへ電荷移動
LMCT遷移. これは禁制でないので強度強い.

Δにより. 吸収エネルギーシフトする
→ 分光化学系列がある
spectrochemical series

$CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > OH_2 > \ldots\ldots F^- > Cl^- > Br^- > I^-$