

## 遷移金属錯体の d-d 及び CT 吸収スペクトルの振動子強度に関する理論的研究

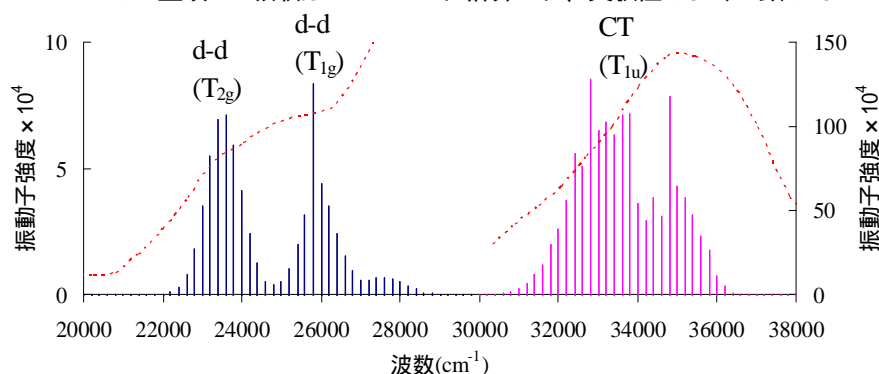
(京大院工) 榮代良典、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

eishiro.yoshinori@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

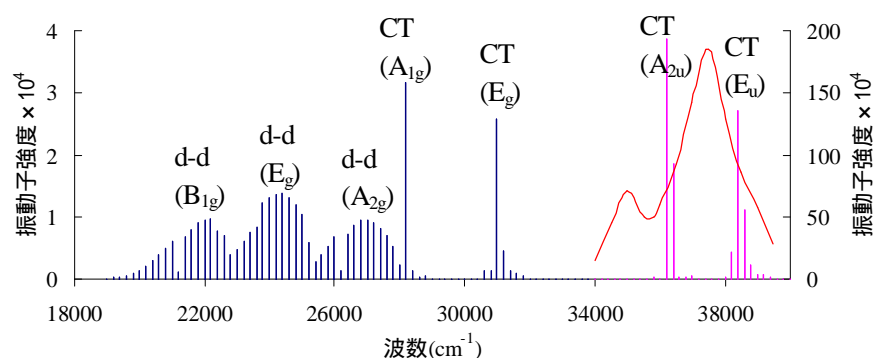
【緒言】遷移金属錯体の d-d 吸収スペクトルの振動子強度に関する理論的研究はほとんど行われていない。本研究では典型的な六配位八面体錯体である  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、及び典型的な平面四配位錯体である  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  の理論的研究を行い、対称禁制 d-d 吸収の振動子強度と d-d 及び CT 吸収スペクトルの形状の支配因子を検討した。

【計算方法】振動計算より基準振動を求め、その方向に歪んだ構造について振動子強度を計算した。得られたポテンシャルを調和振動子近似して、核の波動関数を求めた。核の波動関数を  $v=0$  から  $v=1$  まで考えることにより、基準振動方向に歪んだ構造の probability が求められる。その歪んだ構造に対する振動子強度と probability の積をとることにより、その基準振動の作り出す振動子強度が求められる。この操作を全ての基準振動について行い、禁制吸収の振動子強度を算出した。また、核の波動関数からフランク-コンドン因子を計算し、スペクトルの形状を求めた。吸収エネルギーと振動子強度は TDDFT 法で求め、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。以上の計算は Gaussian03 で行った。

【結果と考察】 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  では 23500 および 26000  $\text{cm}^{-1}$  に一重項 d-d 吸収が、34000  $\text{cm}^{-1}$  に一重項 CT 吸収が計算された。一方、実験では 22100、28300 及び 38200  $\text{cm}^{-1}$  に吸収が見られ、それらは三重項 d-d、一重項 d-d 及び一重項 CT 吸収と帰属されている。28300  $\text{cm}^{-1}$  の一重項 d-d 吸収は 23500  $\text{cm}^{-1}$  に計算され、実験値とよく一致している。26000  $\text{cm}^{-1}$  に計算された d-d 吸収に対応する d-d 吸収は観測されていないが、本来六配位錯体には 2 つの d-d 吸収があるはずであり、26000  $\text{cm}^{-1}$  からの急激なスペクトルの立ち上がりにより隠されていると考えられる。(Fig. 1) CT 吸収の吸収位置および振動子強度は実験とよく一致した。 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  については当日発表する。

Figure 1.  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  の吸収波数および振動子強度

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の吸収位置・振動子強度およびその帰属は実験とよく一致した。(Fig. 2)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の CT 吸収の半値幅は約 2000  $\text{cm}^{-1}$  であるが、d-d 吸収は 4000  $\text{cm}^{-1}$  以上である。また、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  では d-d、CT 吸収双方とも半値幅は約 4000  $\text{cm}^{-1}$  以上にのぼる。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の d-d 励起や  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  の d-d、CT 励起による構造変化は大きいのにに対し、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の CT 励起は非常に小さい。これは d-d 吸収や LMCT は配位子や弱い反結合性 d 軌道から、反結合的な  $d(x^2-y^2)$  軌道への励起であるため、大きな構造変化が誘起される。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の MLCT は反結合性の弱い d 軌道から CN \* への励起のため、構造変化が小さい。このため、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の CT 吸収はその d-d 吸収や  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  の d-d・CT 吸収に比べて吸収幅が小さくなること became clear.  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  については当日発表する。

Figure 2.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の吸収波数および振動子強度