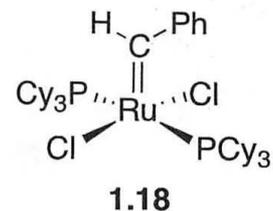
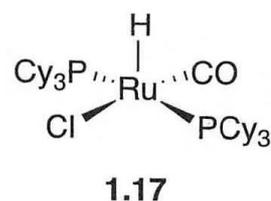
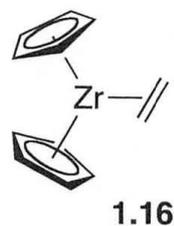
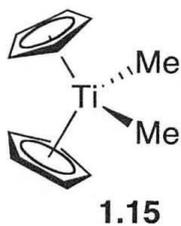
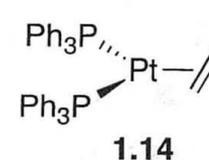
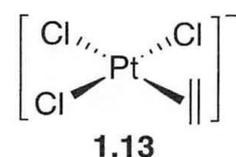
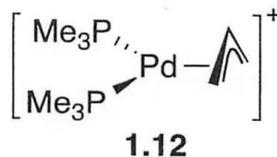
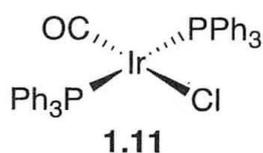
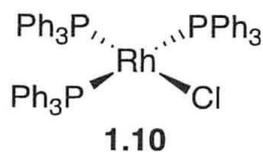
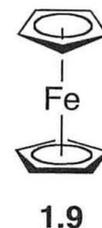
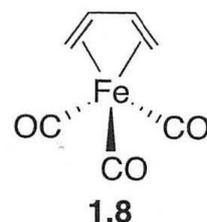
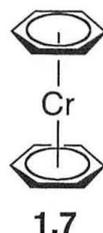
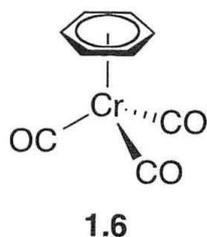
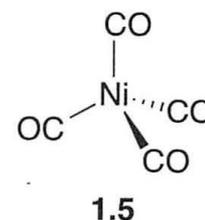
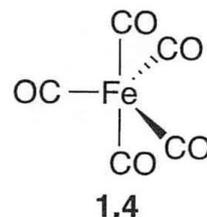
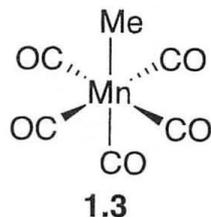
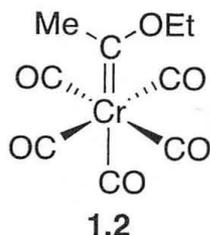
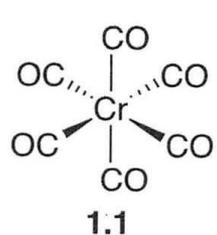


有機金属錯体 : 金属-炭素結合を有する化合物

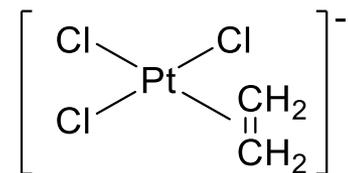
有機遷移金属錯体 organotransition metal complex 遷移金属-炭素結合

主要族元素 (main-group element) アルキルリチウム、Grignard 反応剤

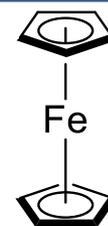


有機金属化合物

- 1760 $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ 初の有機金属錯体 (Cadet)
- 1827 $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ Zeise 塩 最初のオレフィン錯体
- 1849 ZnEt_2 不安定化合物の合成(水素雰囲気下実験) (Frankland)
- 1868 $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ 初のカルボニル錯体の合成 (M. P. Schutzenberger)
- 1899 マグネシウム反応剤($\text{Mg} + \text{CH}_3\text{I}$) の発見 (P. Barbier)
- 1909 $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ 初の遷移金属アルキル錯体の合成 (W. J. Pope)
- 1917 LiCH_3 トランスメタル化によるアルキルリチウムの合成 (W. Schlenk)
- 1931 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ 初の遷移金属ヒドリド錯体 (W. Hieber)
- 1938 **ヒドロホルミル化(オキシ法)の発見** (O. Roelen)
- 1951 **アルケン錯体の結合理論** (M. J. S. Dewar, J. Chatt, L. A. Duncanson)
- 1951 **Cp_2Fe フェロセンの合成** (P. Pauson, S. A. Miller)
- 1953 $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ 有機銅錯体 (organocuprate) の合成 (H. Gilman)



アルケン、CO、 H_2 から
アルデヒド合成 (Co触媒)



有機金属化合物

- 1955 **オレフィン重合触媒** (K. Ziegler, G. Natta) Nobel Prize 1963
- 1956 **ヒドロホウ素化** (H. C. Brown) Nobel Prize 1963
- 1959 **π -アリルパラジウム錯体** $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ (J. Smidt, W. Hafner)
- 1961 Vitamin B₁₂ の結晶解析 (D. Crwofood Hodgkins) Nobel Prize 1964
- 1964 初のカルベン錯体 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (E. O. Fischer) Nobel Prize 1973
- 1965 **均一系水素化触媒** $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (G. Wilkinson, R. S. Coffey) Nobel Prize 1973
- 1965 パラジウム触媒による**炭素-炭素結合カップリング** (J. Tsuji)
- 1969 Pt触媒によるC-H結合活性化の先駆的研究 (A. E. Shilov)
- 1981 Si=Si結合 $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$ (R. West)
- 1982 遷移金属錯体によるアルカンの分子間C-H活性化 (R. G. Bergman)
- 1986 アルキル亜鉛の不斉カルボニル付加 (R. Noyori)
- 2001 Noble Prize (**不斉触媒**) K. B. Sharpless, W. S. Knowles, R. Noyori
- 2005 Noble Prize (**メタセシス**) Y. Chauvin, R. R. Schrock, R. H. Grubbs
- 2011 Noble Prize (**パラジウム触媒**) Heck, Suzuki, Negishi

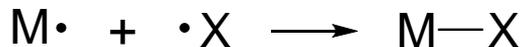
Co-Me結合

配位子と結合様式

(1) 共有結合性配位子 (covalent ligand)

配位子と金属から1電子を供与

1電子供与配位子: X型配位子



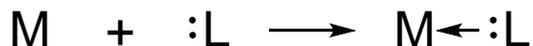
ヒドリド H^- 、ハライド F^- , Cl^- , Br^- , I^-
 アルキル CH_3^- 、アルケニル $CH=CH_2^-$
 アルキニル $C \equiv CR^-$ 、フェニル $C_6H_5^-$
 シアノ $C \equiv N^-$ 、ニトロシル(bent) NO^-

アニオン性配位子

(2) 供与性配位子 (dative ligand)

配位子から供与される2電子で結合を形成
 (配位結合、dative bond)

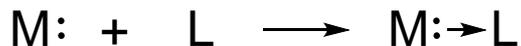
2電子供与配位子: L型配位子



カルボニル	CO	π 結合
アミン	NH_3	アルケン $R_2C=CR_2$
ホスフィン	PR_3	アルケン $RC \equiv CR$

中性配位子

(3) 金属から供与される2電子で結合を形成: Z型配位子

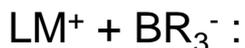


L...Lewis酸 BR_3

酸化数

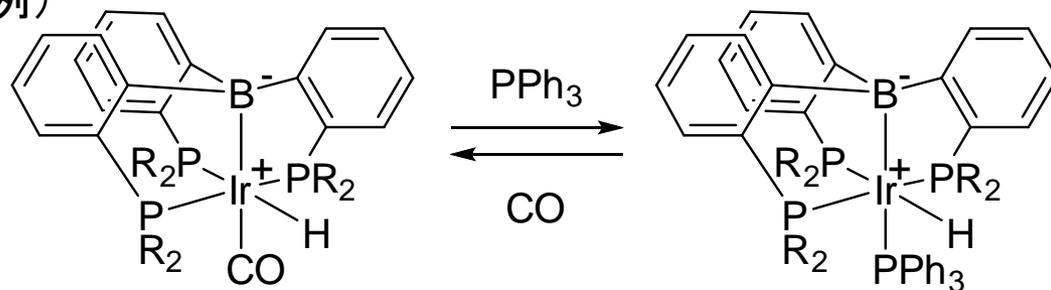


金属の酸化数は変化しない



金属の酸化数は+2

(例)



Ir(I) or Ir(III)の寄与

COとホスフィンの交換が容易に進行...Ir(I)の方がCOと強く結合
 八面体構造 Ir(III)の d_6 錯体...Ir(III)の寄与が大きい。

(Ir(I)は d_8 で平面構造をとる)

中心金属の形式酸化数、錯体の価電子数

… 錯体の幾何構造に影響

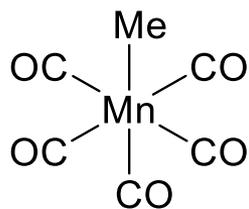
金属と配位子の結合

σ結合、π結合、δ結合

形式酸化数: 金属中心の電子密度を示してはいない

形式酸化数、価電子数の数え方

共有結合モデル

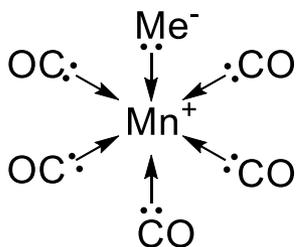


Mn (d ⁷)	7e
Me	1e
CO (x5)	10e
価電子数	18e

金属—配位子間を実線で結ぶ
(共有結合を表す)

Mn-Me : 中性のMnとMe[•]が1電子ずつ
出し合って結合を形成
Mn-CO : CO配位子から2電子

イオン結合モデル

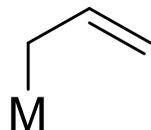


Mn(I) (d ⁶)	6e
Me ⁻	2e
CO (x5)	10e
価電子数	18e

結合に必要な電子対が配位子側から供与
M ← :L
Mn-CO : CO配位子(中性配位子)
Mn ← :CO (酸化数は変化しない)
Mn-Me : 共有電子を配位子に割り当てる
Mn⁺ ← :Me⁻
Mnの形式酸化数は「1」

1電子はMn-Me結合に使用…6電子がMn(I)のd軌道に分布
d⁶と表記、

配位子と結合様式



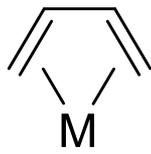
η^1 -allyl

X



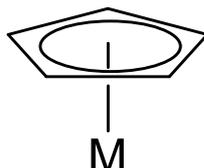
η^3 -allyl

LX



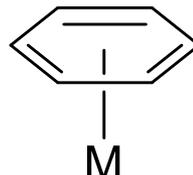
η^4 -butadiene

L_2



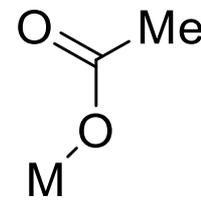
η^5 -Cp

L_2X



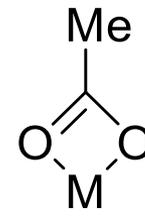
η^6 -benzene

L_3



κ^1 -acetate

X



κ^2 -acetate

LX

η 金属との結合に関与する原子数(連続した配位原子)

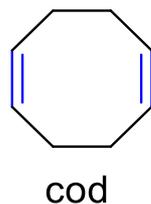
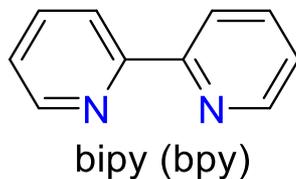
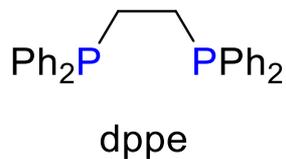
κ 配位数 (η の制限はない)

Ligand	Type	Covalent Model	Ionic Model
Me, Ph, H, Cl, η^1 -allyl, NO (bent)	X	1e	2e
Lone pair donors : CO, NH ₃ , PPh ₃	L	2e	2e
π -Bond donor	L	2e	2e
σ -Bond donor	L	2e	2e
μ -Cl bridging	L	2e	2e
η^3 -allyl, κ^2 -acetate	LX	3e	4e
NO (linear)		3e	2e
η^4 -butadiene	L_2	4e	4e
=O (oxo)	X_2	4e	2e
η^5 -Cp	L_2X	5e	6e
η^6 -benzene	L_3	6e	6e

カチオン性

多座配位子

二座配位子 bidentate

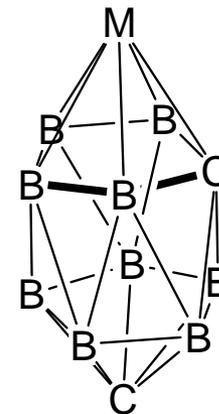
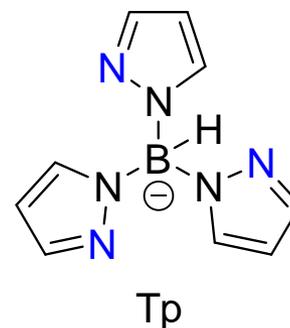
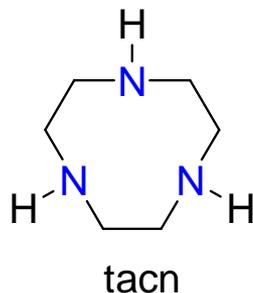
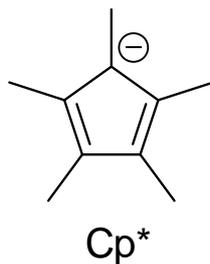
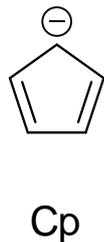
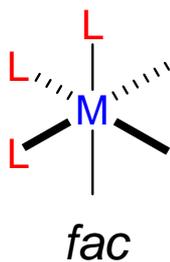


dppe : 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
 bipy : 2,2'-Bipyridine
 cod : 1,5-cyclooctadiene

三座配位子 tridentate

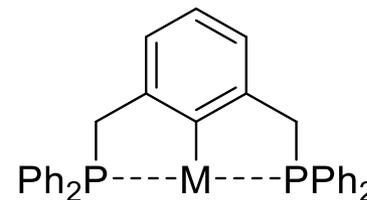
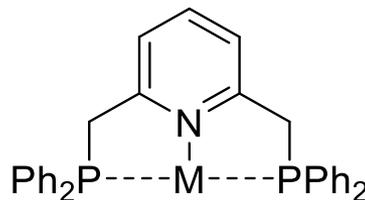
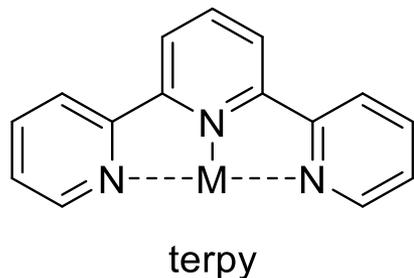
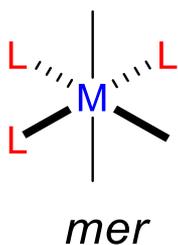
Carbaborane $[RCB_{10}H_{10}]^{-3}$ $[R_2C_2B_9H_9]^{2-}$

facial



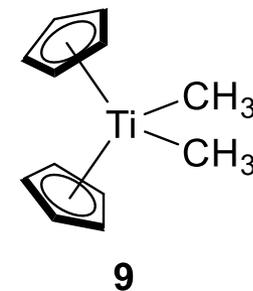
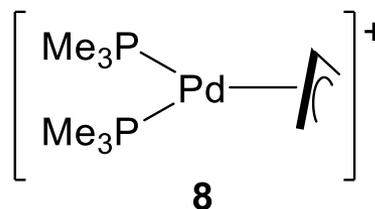
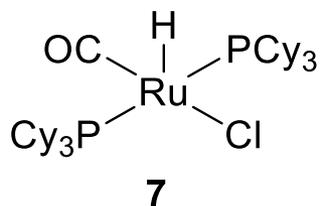
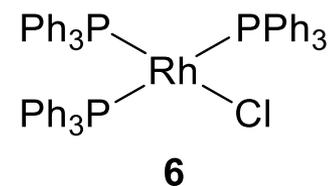
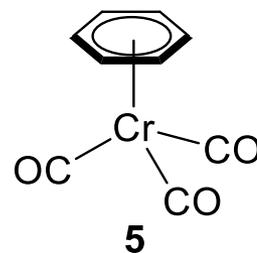
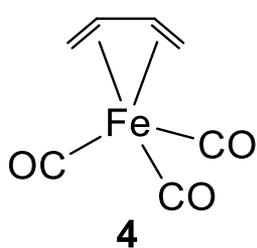
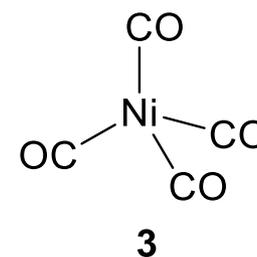
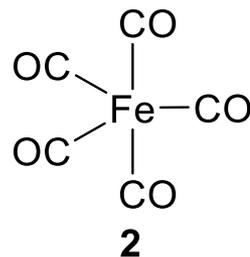
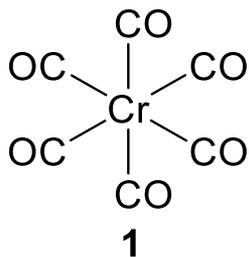
Cp : cyclopentadienyl
 Cp* : 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl
 tacn : 1,4,7-triazacyclononane
 Tp : tris(pyrazolyl)borate

meridional



問題 形式酸化数、価電子数

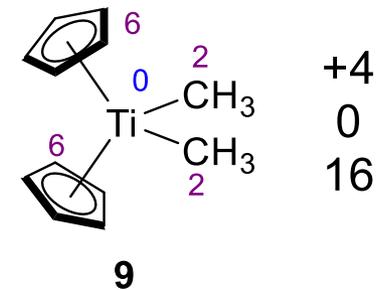
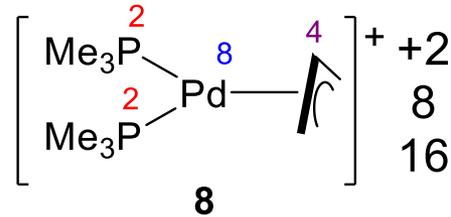
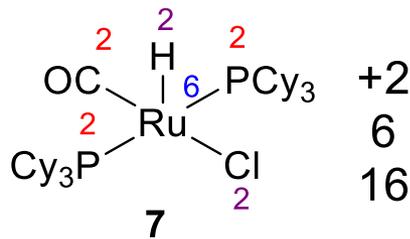
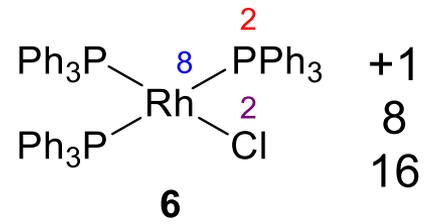
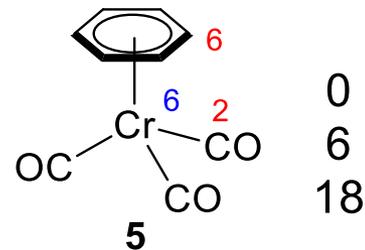
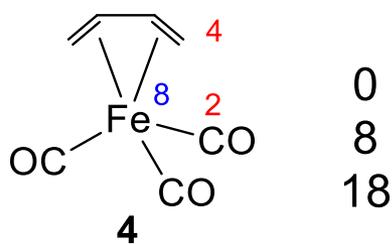
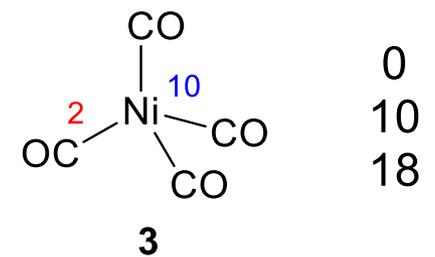
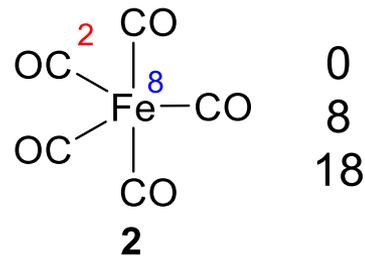
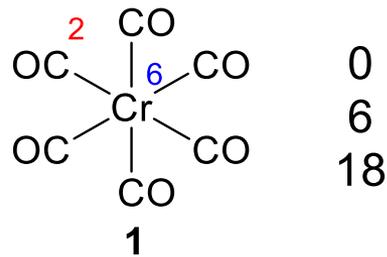
形式酸化数
d電子数
価電子数



Ti(0) d^4 , Cr(0) d^6 , Fe(0) d^8 , Ru(0) d^8 , Rh(0) d^9 , Ni(0) d^{10} , Pd(0) d^{10}

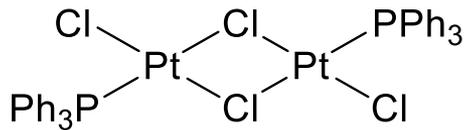
問題 形式酸化数、価電子数

形式酸化数
d電子数
価電子数



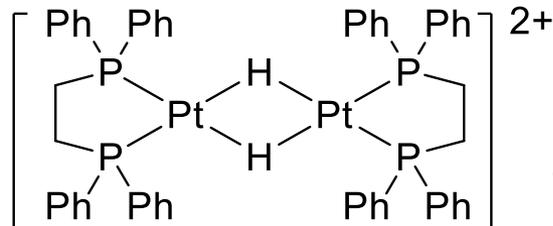
Ti(0) d^4 , Cr(0) d^6 , Fe(0) d^8 , Ru(0) d^8 , Rh(0) d^9 , Ni(0) d^{10} , Pd(0) d^{10}

形式酸化数、価電子数



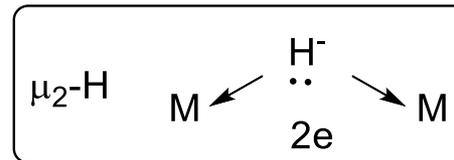
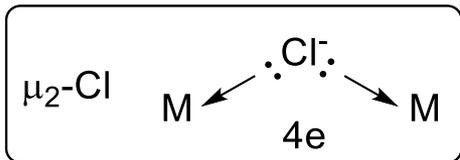
イオン結合モデル

Pt(II) (d^8) x 2	16e
$\mu\text{-Cl}^-$ x 2	8e
Cl^- x 2	4e
PPh_3 x 2	4e
<hr/>	
	32e

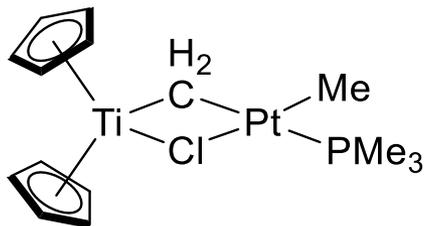


イオン結合モデル

Pt(II) (d^8) x 2	16e
$\mu\text{-H}$ x 2	4e
dppe x 2	8e
<hr/>	
	28e

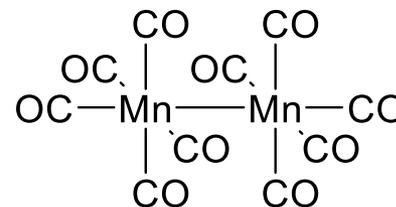


三中心二電子結合



イオン結合モデル

Ti(IV) (d^0)	0e
Pt(II) (d^8)	8e
Cp^- x 2	12e
$\mu\text{-Cl}^-$	4e
$\mu\text{-CH}_2^{2-}$	4e
Me^-	2e
PMe_3	2e
<hr/>	
	32e



イオン結合モデル

Mn(0) (d^7) x 2	14e
CO x 10	20e
<hr/>	
	34e

18電子則

遷移金属の原子価軌道

$(n-1)d$ 軌道 x 5、 ns x 1、 np x 3 ... 価電子18: 閉殻構造

→ 18電子則 (eighteen electron rule)

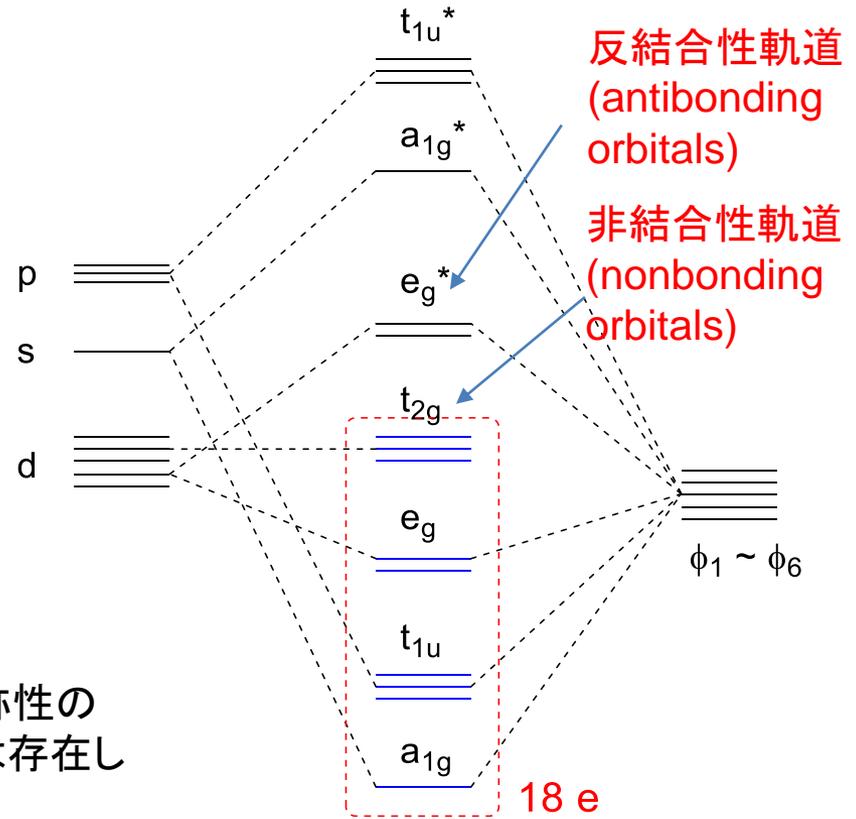
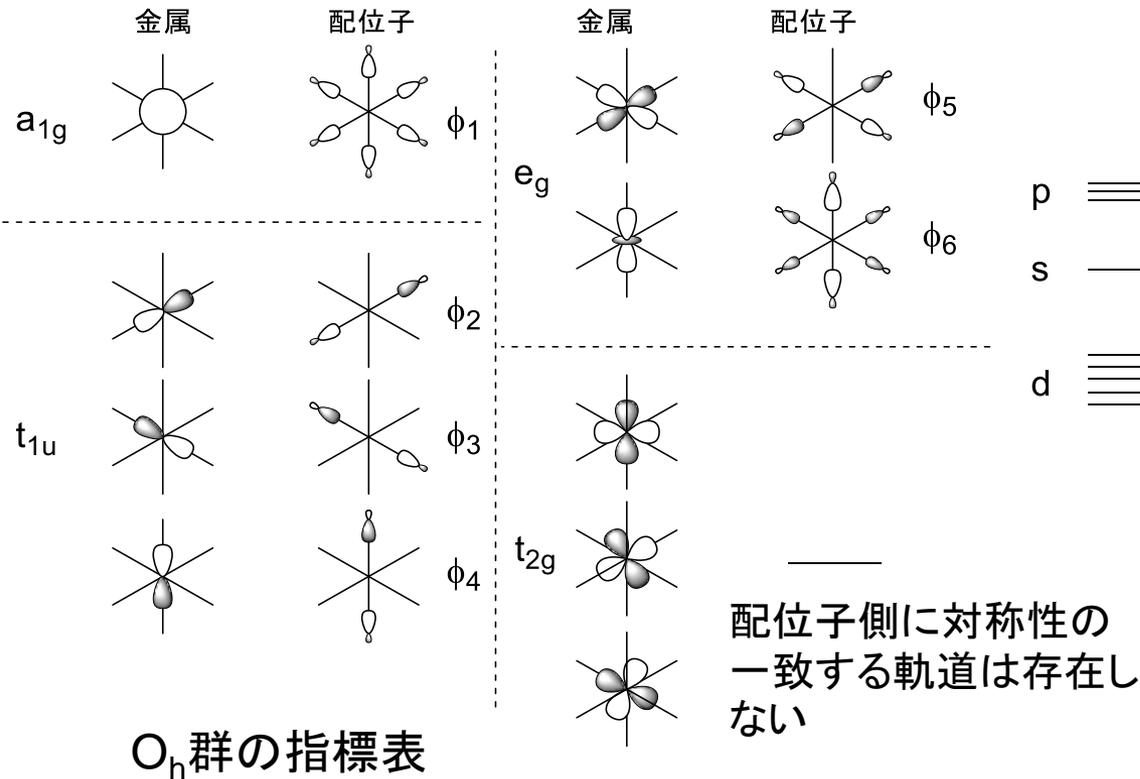
有効原子番号則 (effective atomic number, EAN, rule)

配位子場分裂

e_g^* と t_{2g} のエネルギー差 Δ_o

配位子場分裂パラメーター

八面体型錯体の例

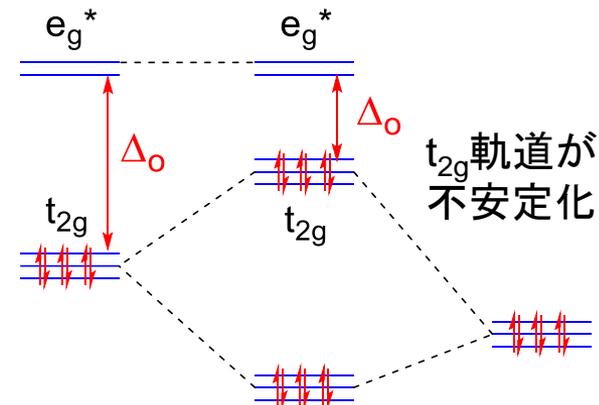
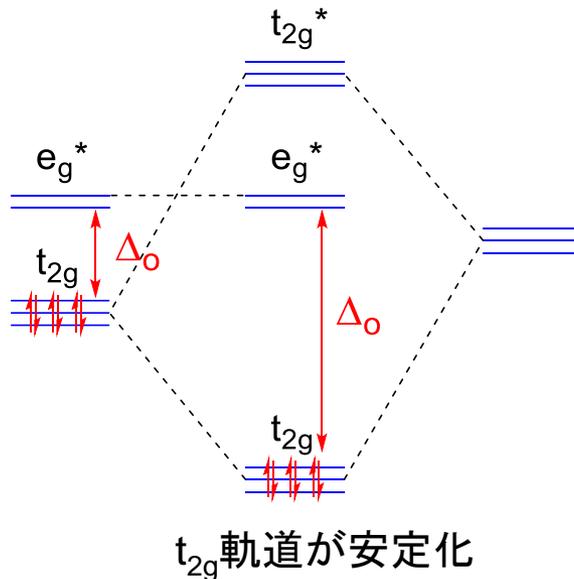
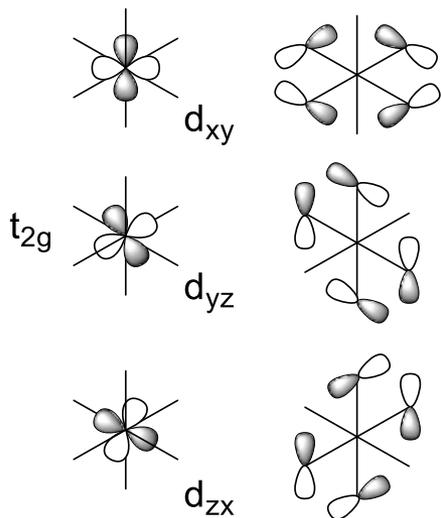


Cp_2Fe (18 e) 反磁性

Cp_2Ni (20 e) 常磁性

提唱: 1927年 N. V. Sidgwick (シジウイック)

金属 t_{2g} 軌道と配位子の軌道相互作用



金属 t_{2g} 軌道と空の π 対称性軌道の相互作用
 …… Δ_o 増加

例: カルボニル配位子 CO
 π 受容性配位子
 π -acceptor ligand

金属から配位子への電子供与
 π 逆供与 (π -back donation)

金属 t_{2g} 軌道と π 対称性軌道の相互作用
 …… Δ_o 減少

例: ハロゲン配位子 Cl⁻, Br⁻
 π 供与性配位子
 π -donor ligand

配位子場分裂の大きさ

配位子場分裂の大きさ



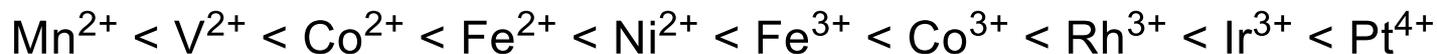
← low Δ

High Δ →

← π -donor / weak σ donor

π -acceptor / strong σ donor →

6配位錯体のd-d
遷移吸収波長から
分光化学系列



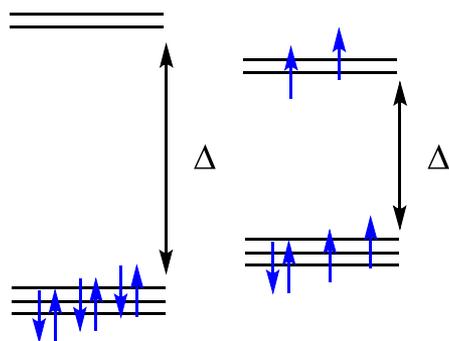
← low Δ

High Δ →

配位子場分裂パラメーター Δ_o の大きさ

- (1) 中心金属が同一の場合 高酸化状態の方が Δ_o が大きくなる
- (2) 同族元素の場合 $3d < 4d < 5d$ の順に Δ_o が大きくなる
- (3) 中心金属が同じであれば、配位子によって変化

高スピン錯体 (high-spin complex)、低スピン錯体 (low-spin complex)



有機金属錯体・・・ Δ_o が大きく、18電子以下の錯体が形成する。
炭素配位子、リン配位子の結合では共有結合性が大きい
 σ^* 軌道である e_g^* 軌道の不安定化の度合いが大きい

Werner型錯体・・・ Δ_o が小さく、高スピン錯体になりやすい
18電子以上の錯体の形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
M-Lのイオン結合性が大きい

反結合性相互作用による e_g^* 軌道の不安定化が小さい

低スピン錯体
 $K < \Delta_o$

高スピン錯体
 $K > \Delta_o$

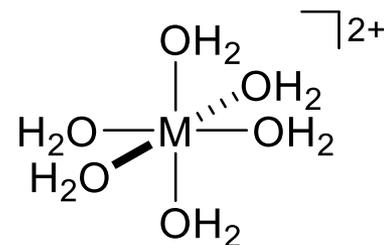
K: 交換相互作用

Jahn-Teller 効果

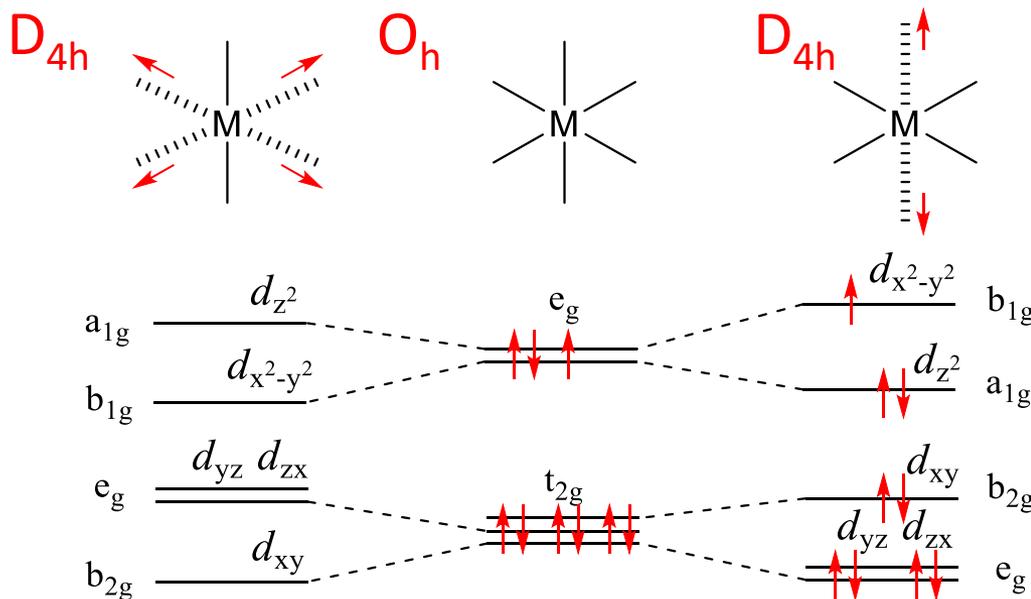
6配位のCu²⁺のd⁹錯体は八面体構造から歪む傾向にある。
高スピンd⁴錯体、低スピンd⁷錯体も同様な歪を示すことがある。

Table III. Bond Distances (Å) and Angles (deg) for the M(H₂O)₆ Units of the Tutton Salts^a

M	M-O(1)	M-O(2)	M-O(3)
V	2.133(1)	2.136(2)	2.116(1)
Cr	2.122(1)	2.327(1)	2.052(1)
Mn	2.185(3)	2.191(3)	2.149(3)
Fe	2.143(2)	2.136(2)	2.098(2)
Co	2.1054(9)	2.102(1)	2.0699(9)
Ni	2.065(1)	2.064(1)	2.039(1)
Cu	2.222(1)	2.070(1)	1.964(1)
Zn	2.109(2)	2.105(2)	2.061(2)



Inorg. Chem. **1993**, *32*, 4861



縮退した軌道を占有する電子数が異なる場合



縮退を解消して低エネルギーになるように構造が歪む

酸化数と配位子 (ソフト、ハード)

Hard: 電荷密度大 F^- , H^+

Soft: 電荷密度小 I^- , Hg^+

Hard acid

高酸化状態の遷移金属

Hard base

H_2O , NH_3 , F^- , Cl^-

Soft acid

低酸化状態の遷移金属

$Ni(0)$, $Re(I)$, $Pt(II)$, $Ti(II)$

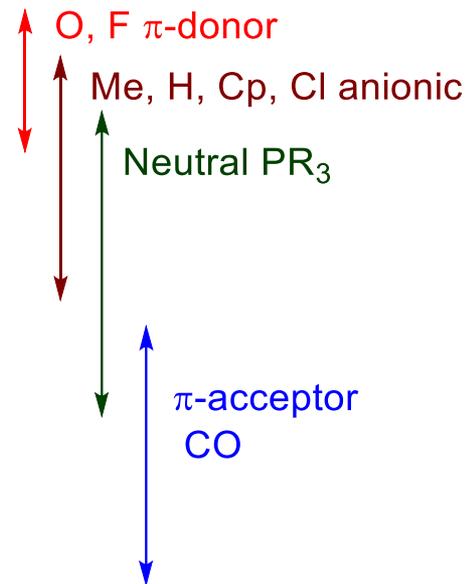
Soft base

Br^- 、ホスフィン、 CN^- 、
アルケン、ベンゼン

Re錯体のd電子数と配位子

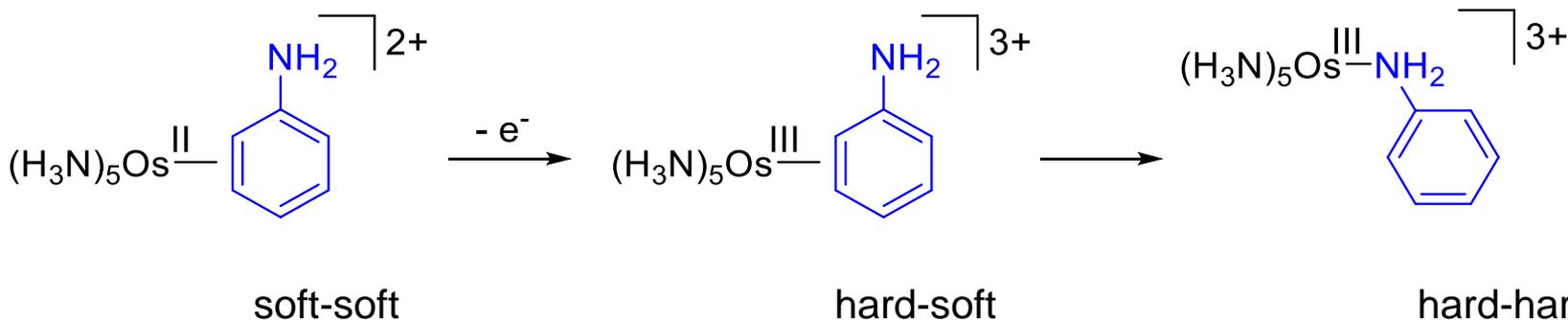
d^0	7	Cp^*ReO_3
d^1	6	$ReOF_4$
d^2	5	Cp^*ReMe_4
d^3	4	$ReCl_4(PPh_3)_2$
d^4	3	Cp_2ReH
d^5	2	$[ReCl(CO)(PMePh_2)_4]^+$
d^6	1	$ReCl(CO)_3(PPh_3)_2$
d^7	0	$Re_2(CO)_{10}$
d^8	-1	$[Re(CO)_5]^-$
d^9	-2	
d^{10}	-3	$[Re(CO)_4]^{3-}$

hard ligand set

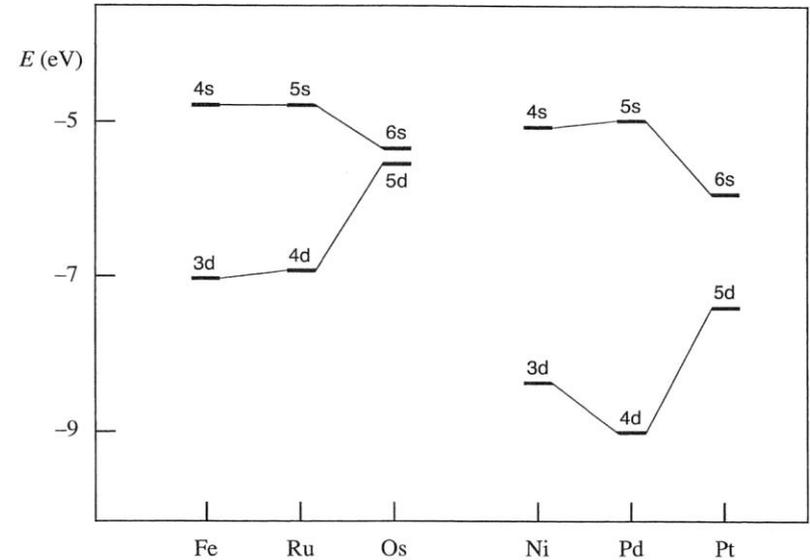
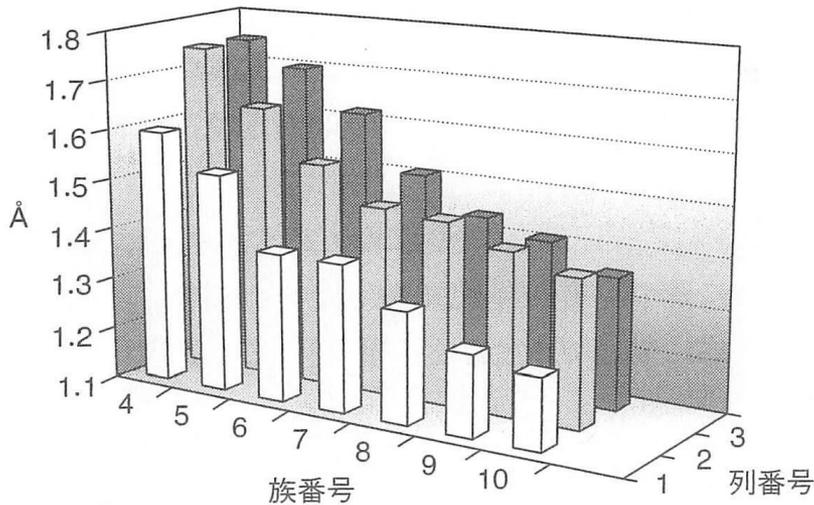


soft ligand set

高酸化数側ではハード配位子、低酸化数側ではソフト配位子が結合



dブロック元素のサイズの傾向



共有結合半径

左から右に向かって減少

有効核電荷の増加が大きくなるため
d軌道エネルギーが低下する

周期表の縦

第一遷移系列 < 第二遷移系列

主量子数が大きいため
内殻のd軌道との重なりを避けるため

第二遷移系列と第三遷移系列はほぼ同じ

ランタノイド収縮のため

f電子効果(遮蔽効果が小さい)により
主量子数の増加による効果を打ち消す

相対論効果

重元素では、1s電子の速度 v が増加する(式1)。
電子質量の増加(式2)とBohr半径の減少(式3)。

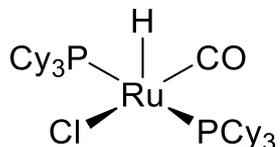
$$(1) v = \frac{cZ}{137} \quad (2) m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3) a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$$

1s軌道の収縮・・・6s軌道の収縮とエネルギー準位の低下
核遮蔽効果の増加による有効核電荷の減少
・・・5d軌道の拡大



5d金属では、結合エネルギーが増大
s軌道収縮による内殻電子と配位子の反発が低下
5d軌道と配位子軌道の重なりが増大

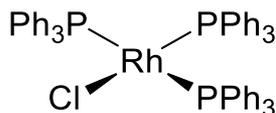
18電子則の適用範囲



Ru(II) (d^6)	6e
Cl^-	2e
H^-	2e
PCy_3 ($\times 2$)	$2e \times 2$
CO	2e
<hr/>	
	16e

d^6 の16電子錯体

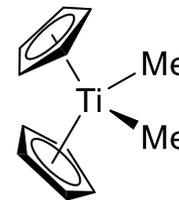
立体的要因: 嵩高い配位子のため



Rh(I) (d^8)	8e
Cl^-	2e
PPh_3 ($\times 3$)	$2e \times 3$
<hr/>	
	16e

d^8 の16電子錯体

平面四角形
電子的要因



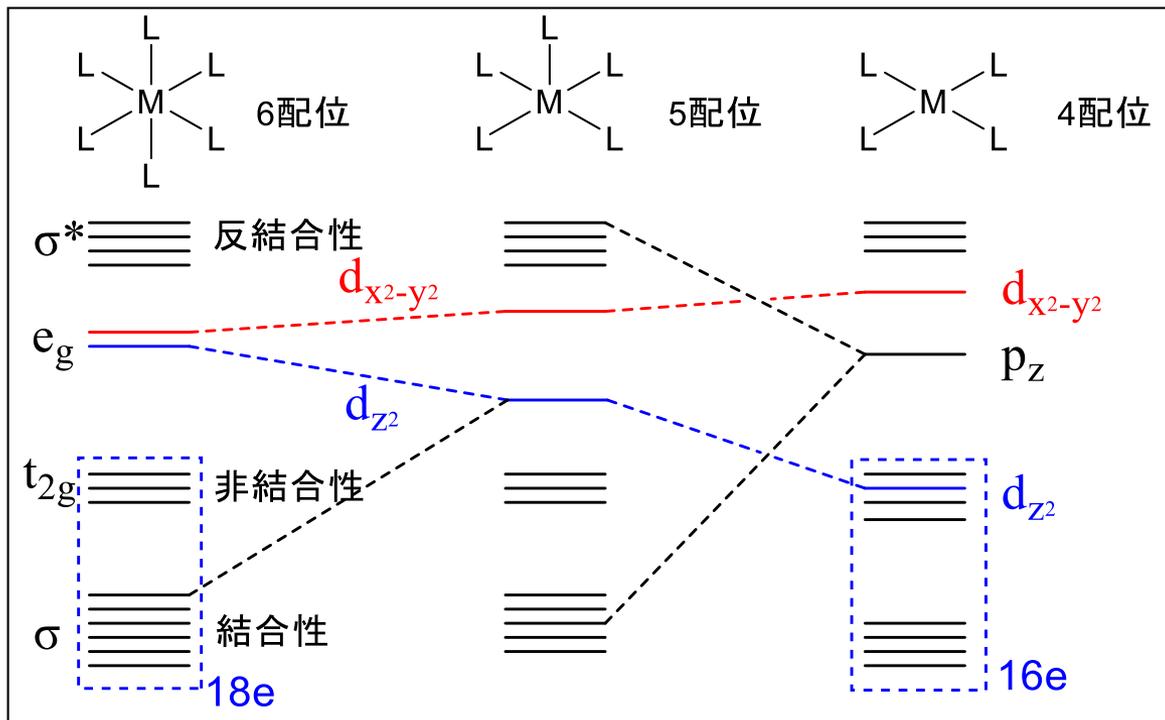
Ti(IV) (d^0)	0e
Cp^- ($\times 2$)	$6e \times 2$
Me^- ($\times 2$)	$2e \times 2$
<hr/>	
	16e

d^0 の16電子錯体

(前期遷移金属)

d 電子が少ない

複数の配位子の結合が立体的に困難



Z軸方向の配位子の解離

d_{z^2} 軌道の反結合性相互作用が緩和される

- 閉殻構造の安定化エネルギー < d 軌道の安定化エネルギー
- 第5, 6周期の金属で有利
 d 軌道分裂の大きさ $3d < 4d < 5d$

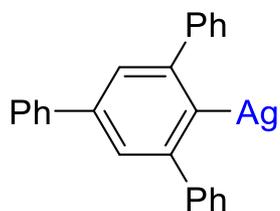
錯体の幾何構造

中心金属の種類、酸化数、d電子数、配位子に影響を受ける

錯体	配位数	価電子数	幾何構造
d ⁶ 錯体	6	18	八面体形
d ⁶ 錯体	5	16	四角錐形
d ⁸ 錯体	5	18	三方両錐形、四角錐形
d ⁸ 錯体	4	16	平面四角形
d ⁸ 錯体	3	14	T字形
d ¹⁰ 錯体	4	18	四面体形
d ¹⁰ 錯体	3	16	D _{3h} 対称形
d ¹⁰ 錯体	2	14	直線形

錯体の幾何構造

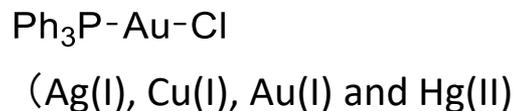
配位数1 特殊



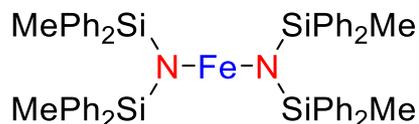
Lingnau, R.; Strähle, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 436

配位数2

直線形 Linear (d^{10})

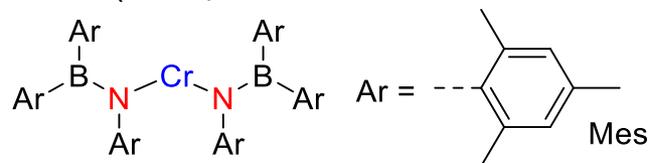


立体的要因



Bartlett, R. A. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7563

屈曲形 (Bent)

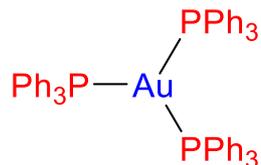


Bartlett, R.A.; Chen, H.; Power, P.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 88, 316.

配位数 3

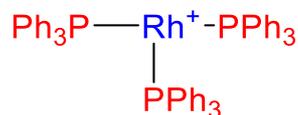
平面三角形

Trigonal Planar (d^{10})



T字形

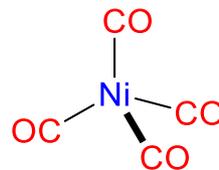
T-Shaped (d_8)



配位数 4

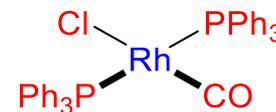
四面体形 Tetrahedra

(d^0) ($d^5 \text{hs}$) (d^{10})



平面四角形

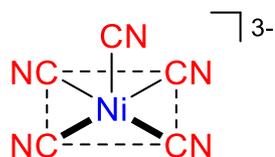
Square Planar (d^8)



配位数 5

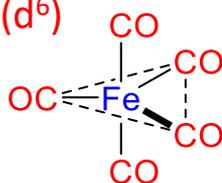
四角錐形

Square Pyramidal (d^6)



三角両錐形

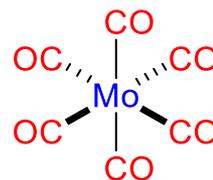
Trigonal Bipyramidal
(d^8) (d^6)



配位数 6

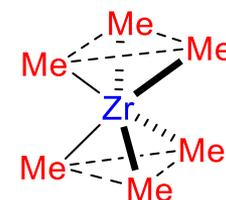
八面体形

Octahedral
(d^0) (d^3) ($d^5 \text{ls}$) (d^6)



三角プリズム形

Trigonal Prismatic



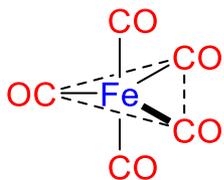
錯体の幾何構造

配位数 5

三方両錐形

Trigonal Bipyramidal

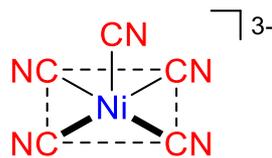
(d^8) (d^4)



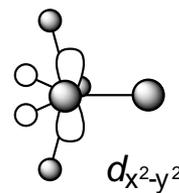
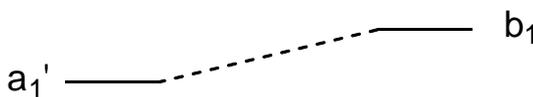
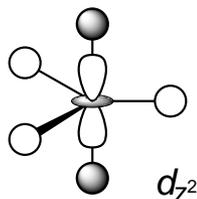
四角錐形

Square Pyramidal

(d^8) (d^6)

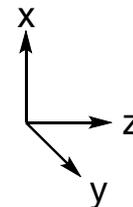
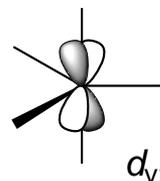
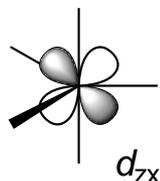
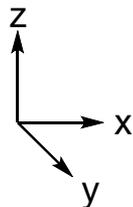
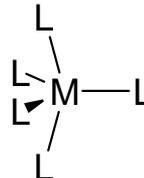
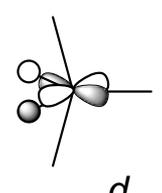
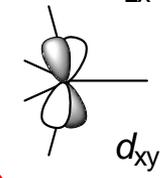
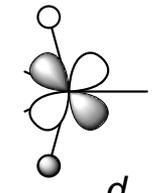
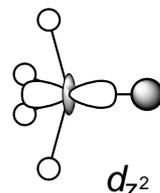
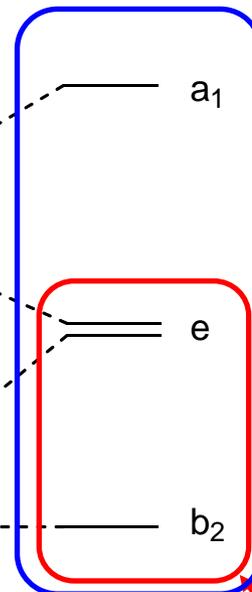
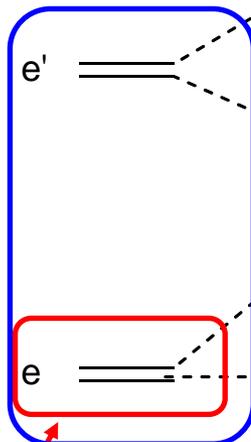
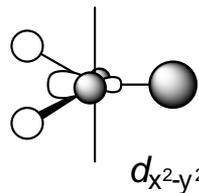
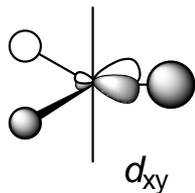
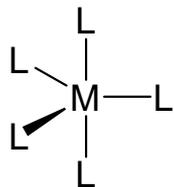


π 受容性配位子(CO)
e, e'軌道安定化
 d^8 錯体は三方両錐形



π 受容性配位子(CO)
e, b_2 軌道安定化
 d^6 錯体は四角錐形

反結合性軌道



配位子側に対称性の一致する軌道は存在しない
非結合性軌道

d^4 14電子錯体
三方両錐型

d^8 18電子錯体
三方両錐形、四角錐形

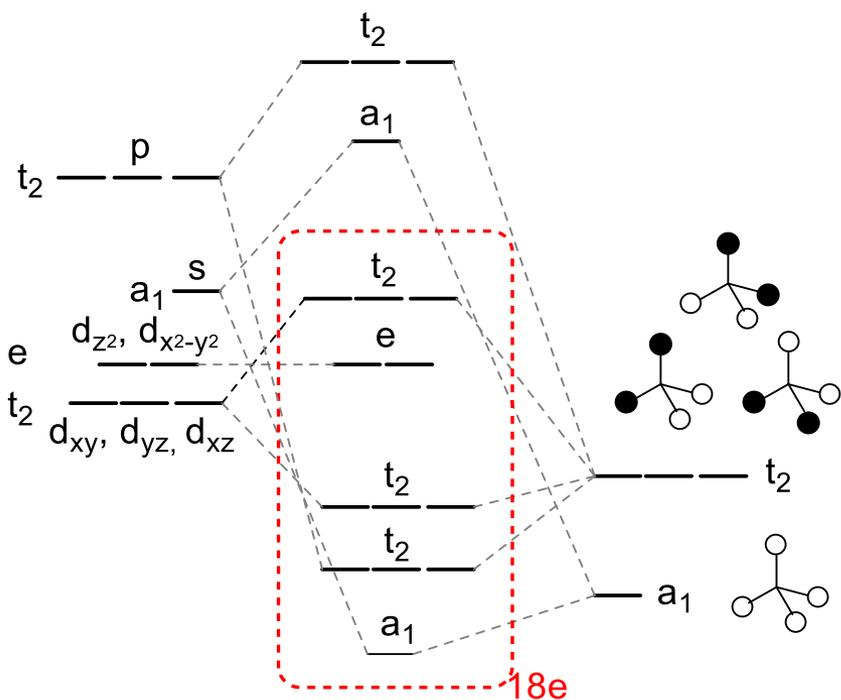
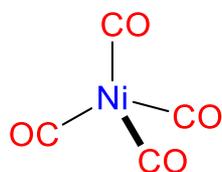
d^6 16電子錯体...
四角錐形

錯体の幾何構造

配位数 4

四面体形(T_d)

Tetrahedral (d^0) (d^5 hs) (d^{10})

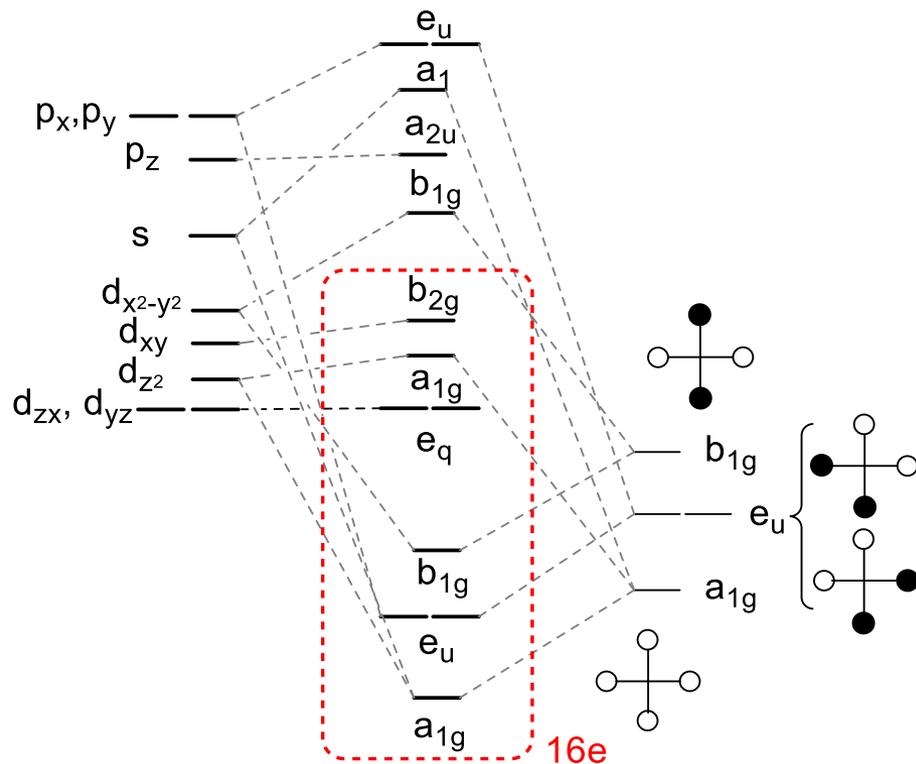
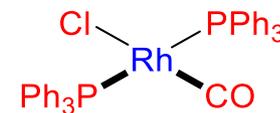


18電子 d^{10} 錯体

金属-配位子結合に関与する
原子価軌道はs, p軌道

平面四角形(D_{4h})

Square Planar (d^8)



9, 10族遷移金属
16電子錯体となる場合がある

錯体の幾何構造

配位数 3

平面三角形(D_{3h})

Trigonal Planar (d^{10} 16電子錯体)

$Au[PPh_3]_3^+$, $AuCl[PPh_2]$,

$M[PPh_3]_3$ (M = Ni, Pd, Pt)

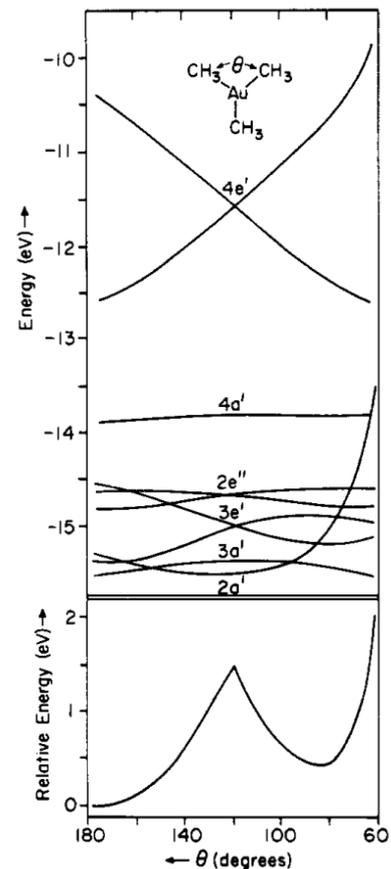
T字形 T-Shaped (d^8)



P-Rh-P : 159°

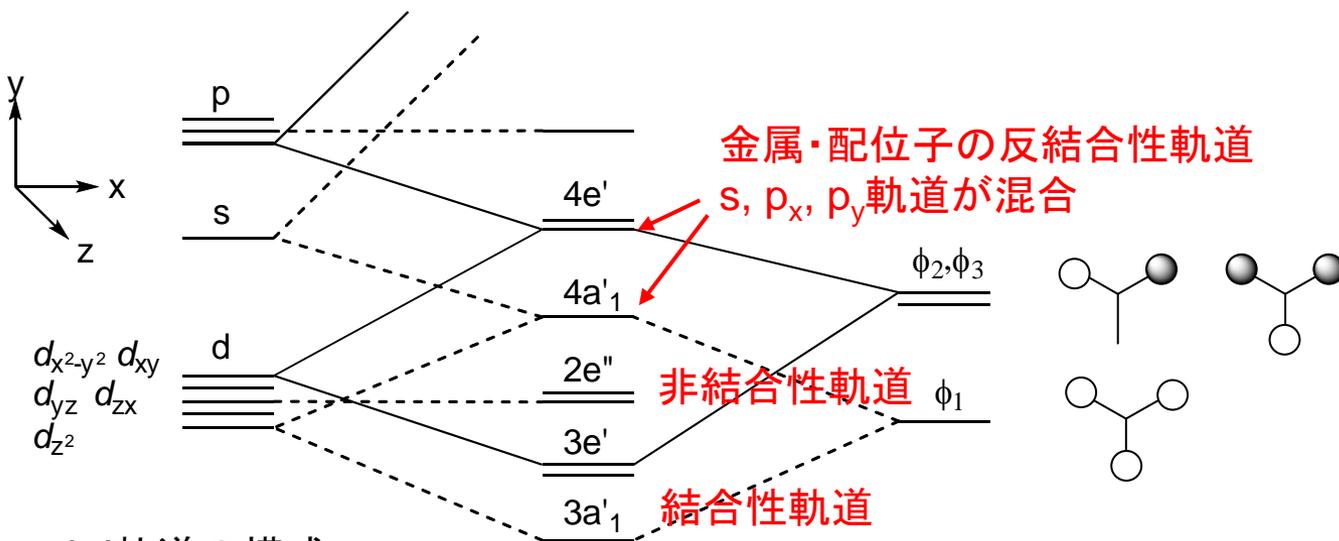
C. A. Reed, et. al. *J. Am. Chem.* **1977**, *99*, 7076.

AuMe₃のWalshダイアグラム

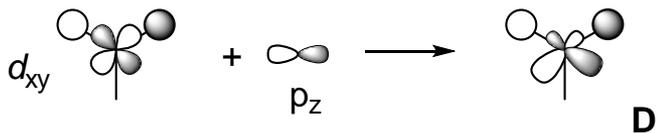
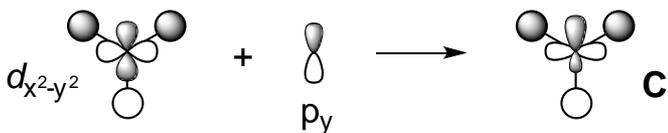


Hoffmann, Kochi, *J. Am. Chem.* **1976**, *98*, 7255.

D_{3h} 対称錯体の分子軌道



4e'軌道の構成



d^{10} 16電子錯体

$3a'_1 \sim 4e'$ の8個の軌道に2電子ずつ収容

d^8 14電子錯体

$3a'_1 \sim 4a'_1$ に2電子ずつ、 $4e'$ に1電子ずつ

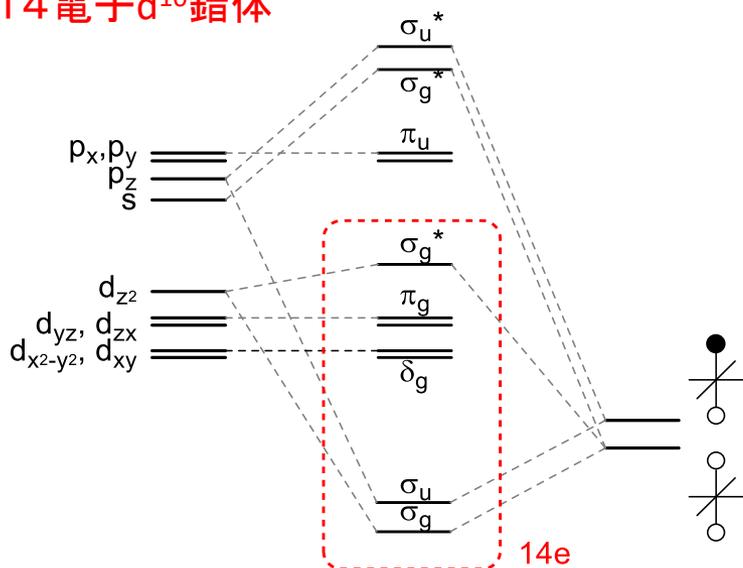
...T字形の閉殻構造が安定となる

(C,Dの縮退が解け、Dが安定化するため)

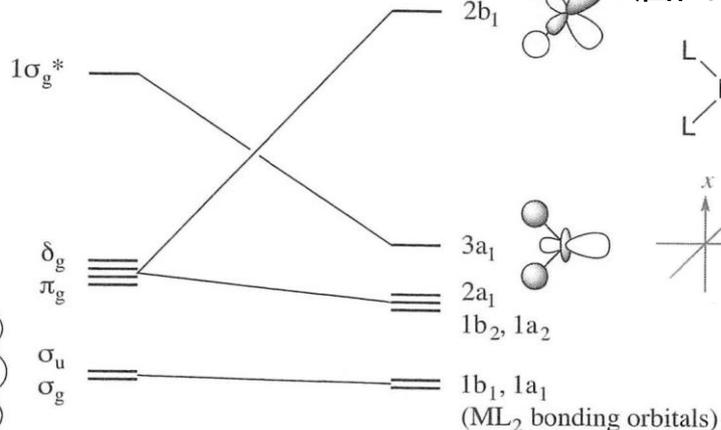
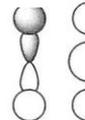
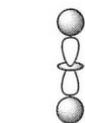
錯体の幾何構造

2配位錯体

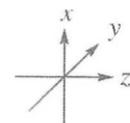
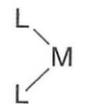
14電子 d^{10} 錯体



直線形



屈曲型

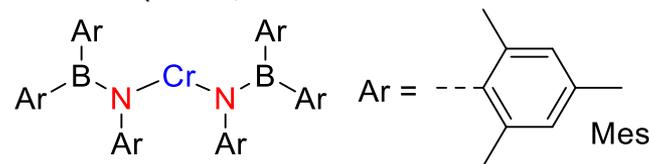


d_{zx} 軌道に由来する $2b_1$ 軌道が大きく不安定化
 …直線形が安定

直線形 Linear (d^{10})

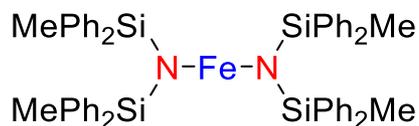


屈曲形 (Bent)

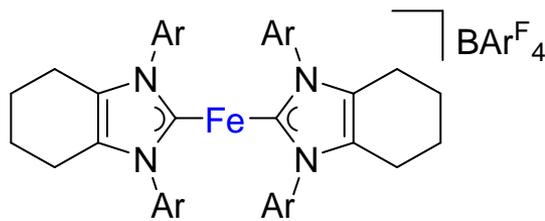


Bartlett, R.A.; Chen, H.; Power, P.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 316.

立体的要因



Bartlett, R. A. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563



Deng, L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8808

(付録1) 対称操作、マリケン記号

対称操作 (symmetry operation)

- (1) 回転; C_n $2\pi/n$ の回転 (n 回回転軸)
- (2) 写像: σ_h 主軸に垂直な対称面、 σ_v 主軸を含む対称面
- (3) 写映(反転): i
- (4) 回映(回反): S_n C_n 軸で回転してから、主軸に直交する対称面に写像 $C_n \times \sigma$
- (5) 恒等操作: E なにもしない

例

C_{nv} C_{2v} : 水、 C_{3v} アンモニア

C_{nh} C_{4h} : $Rh_2(OAc)_4$

D_{nh} : 主軸 C_n に垂直な n 本の2回回転軸を持ち、主軸に垂直な対称面を持つ

D_{6h} : ベンゼン

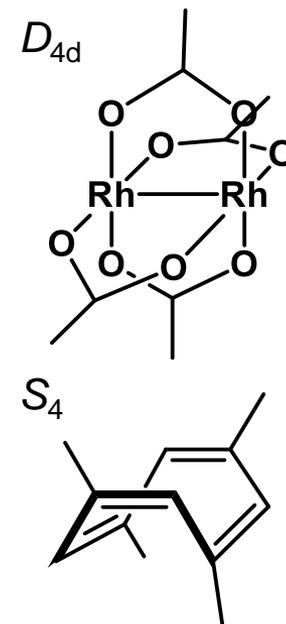
D_{nd} : 主軸 C_n に垂直な n 本の2回回転軸を持ち、2本の2回回転軸の間の角を二等分する対称面 (σ_d 面) を持つ

S_n : S_4 4回回転後に主軸に垂直な面で写映

マリケン記号 (Mulliken symbol) の約束

- (1) 1次元表現 A , B 、2次元表現 E 、3次元表現 T
- (2) 主軸 C_n 軸周りに回転した時に元と重なる場合 A 、反対称になる場合 B
- (3) 主軸に垂直な C_2 軸 (C_2 軸がない場合は主軸を含む対称面)に対称 1 、反対称 2
- (4) σ_h 面に対して、対称 ‘、反対称 “
- (5) 対称心がある場合、反転対称 g (gerade)、反転反対称 u (ungerade)
- (6) E , T の添字は指標表からは決まらないので、一般的には任意の記号

指標表 <https://ja.webqc.org/symmetry.php>



(付録2) 指数表の読み方

水 C_{2v} 群

主軸 z 軸

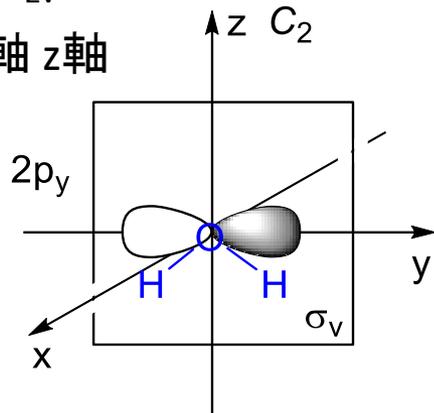


表1

対称操作	$2P_y$	$2P_x$	$2P_z$	$2s$	
E	1	1	1	1	
C_2	-1	-1	1	1	σ_v yz面
σ_v	1	-1	1	1	σ_v' xz面
σ_v'	-1	1	1	1	

各軌道が各対称操作にどのように変換されるかを調べる。
対称性が保持すれば"1"、反転すれば"-1"とする(表1)。
表1をまとめたものが以下の指標表 (character table)となる(表2)。

表2 C_{2v} 点群の指標表

位数

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	位数 $h = 4$	$2p_z$	$2s$
A_1	1	1	1	1	T_z	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	
B_1	1	-1	1	-1	T_y, R_x	y, zx	$2p_y$
B_2	1	-1	-1	1	T_x, R_y	x, yz	$2p_x$

p_z 軌道は C_{2v} 群に属する分子ではすべての対称操作に対して不変

例) s軌道の既約表現は A_1 となる

マリケン記号

x, y, z : 座標軸、 T 各軸の並進運動、 R 各軸まわりの回転

A_1 という表現に含まれる状態や軌道(s, p_z 軌道)は(1, 1, 1, 1)という指標をもつ。

B_1 という表現に含まれる状態や軌道(p_y 軌道)は(1, -1, 1, -1)という指標をもつ。

(付録3) 既約表現と直積

A_1 の指標 (1, 1, 1, 1) } 既約表現 (irreducible representation)
 B_1 の指標 (1, -1, 1, -1) } ...それ以上に分割して他の表現の和や差に分けることができない。

$A_1 + B_1 = (2, 0, 2, 0)$? ← 可約表現 (reducible representation)
 ...既約表現の和で表すことができる表現

(2, 0, 2, 0)に A_2 が含まれるか? ...直積 (direct production)をとる

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
	2	0	2	0	
A_2	1	1	-1	-1	
	2	0	-2	0	←上下を掛け、横に足すと $2 + 0 - 2 + 0 = 0$...「直積をとる」

0の場合、「(2, 0, 2, 0)には A_2 が含まれない」ことを示している。

(2, 0, 2, 0)に A_1 が含まれるか?

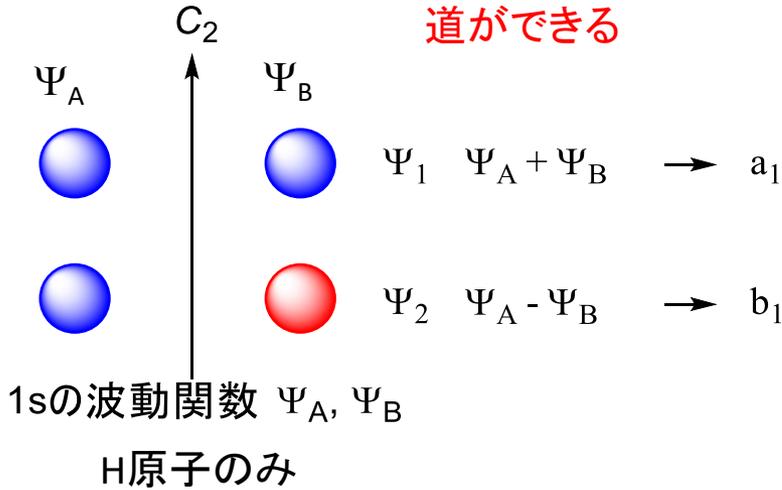
	E	C_2	σ_v	σ_v'	
	2	0	2	0	
A_2	1	1	1	1	
	2	0	2	0	→ 4

C_{2v} 群の位数(全ての対称要素の数)に一致
 直積の各項の和が位数の整数倍 (n) になるとき
 「この表現は○○表現をn回含んでいる」という。
 ... (2,0,2,0)は A_1 表現を1回含んでいる

(付録4)水 (C_{2v} 群) の群軌道

水分子

2つのHから2つの群軌道ができる

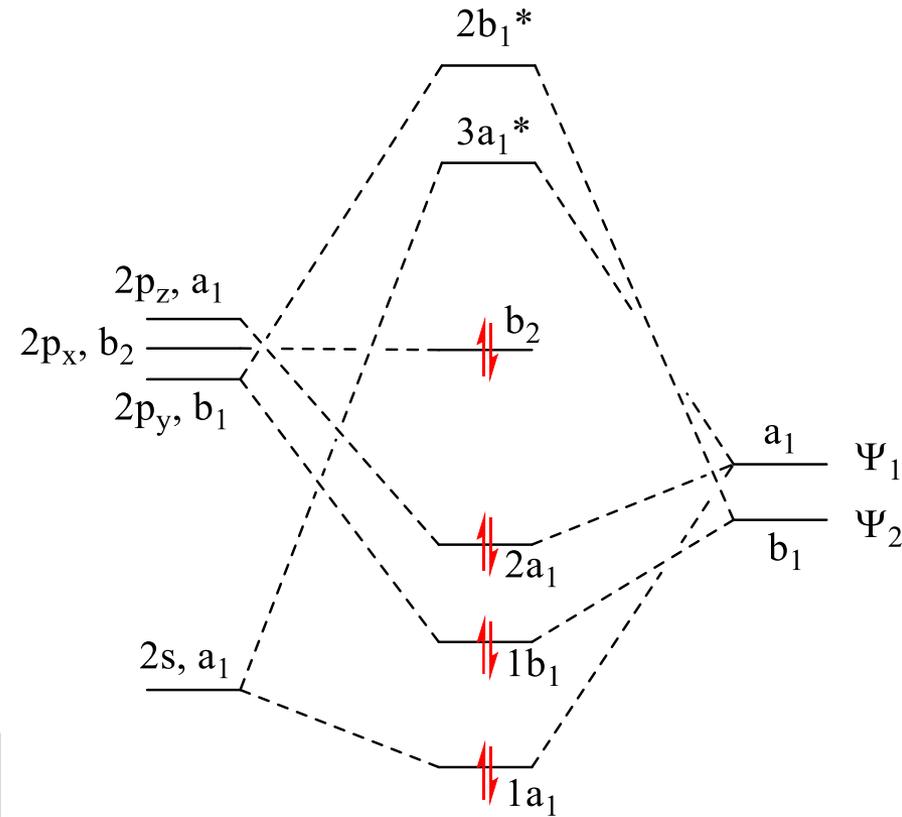


2つのHの1s軌道が作る群軌道がなぜ $\Psi_A + \Psi_B, \Psi_A - \Psi_B$ で表されるのか？

表2 C_{2v} 点群の指標表

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	T_z z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	T_y, R_x y, zx
B_2	1	-1	-1	1	T_x, R_y x, yz

同じ対称性の軌道間で結合性、反結合性軌道ができる



Oの原子軌道 水の分子軌道 Hの群軌道

(付録5)水 (C_{2v} 群) の群軌道の作り方

群軌道の作り方

1. 1つの配位子の軌道 Ψ_A が C_{2v} 群の対称操作によってどのように変換されるかを調べる

E	C_2	σ_v	σ_v'	Ψ_A は $(\Psi_A, \Psi_B, \Psi_A, \Psi_B)$ という表現に変換される
Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B	

2. $(\Psi_A, \Psi_B, \Psi_A, \Psi_B)$ が $A_1 \sim B_2$ の各表現でどのような関数に変換されるかを調べる...直積を求める

(i) A_1 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
A_1	1	1	1	1
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
			$= 2\Psi_A + 2\Psi_B$	$= 0$

(ii) A_2 表現

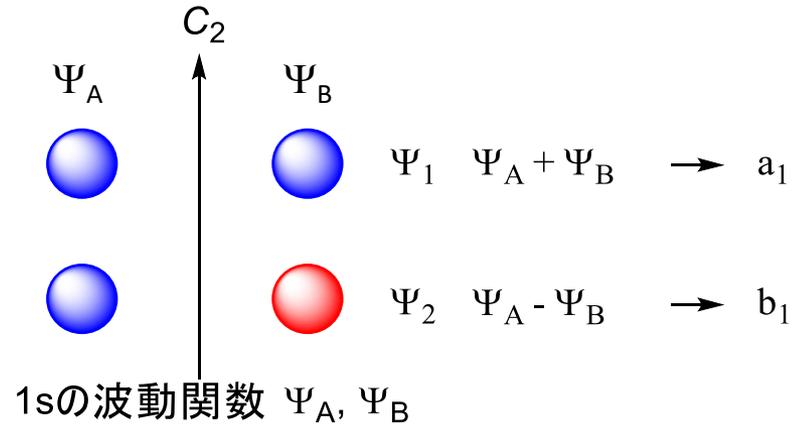
	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
A_2	1	1	-1	-1
	Ψ_A	Ψ_B	$-\Psi_A$	$-\Psi_B$
			$= 0$	$= 0$

(iii) B_1 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
B_1	1	-1	1	-1
	Ψ_A	$-\Psi_B$	Ψ_A	$-\Psi_B$
			$= 2\Psi_A - 2\Psi_B$	$= 0$

(iv) B_2 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
B_2	1	-1	-1	1
	Ψ_A	$-\Psi_B$	$-\Psi_A$	Ψ_B
			$= 0$	$= 0$

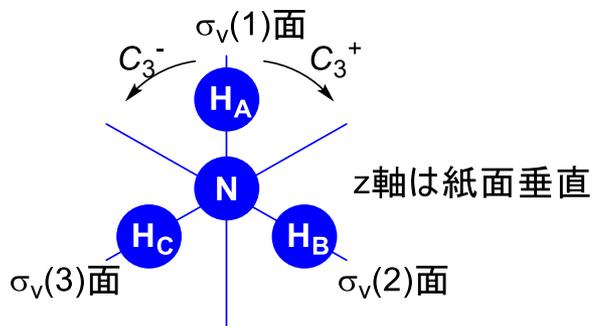


C_{2v} 点群の指標表

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	T_z z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	T_y, R_x y, zx
B_2	1	-1	-1	1	T_x, R_y x, yz

2つの水素原子が作る群軌道は $2\Psi_A + 2\Psi_B$, $2\Psi_A - 2\Psi_B$ であり、これらの群軌道は A_1 、 B_1 に帰属されることが分かる。

(付録6) C_{3v} アンモニア分子の群軌道の作り方



C_{3v} 点群の指標表

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x^2-y^2, xy) (x, y) (xz, yz)$

s, p_z 軌道: A_1

p_x, p_y 軌道: E

$2C_3$: 時計回り C_3^+ と反時計回り C_3^- を区別

(1) 1つの水素原子 H_A が対称操作によってどのように変換されるか

対称操作	E	C_3^+	C_3^-	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
H_A の移動先	H_A	H_B	H_C	H_A	H_C	H_B

C_3 は時計回り C_3^+ と反時計回り C_3^- を考慮し、 σ_v は等価な3つの面を考慮する

(2) 行列関数 (a, b, c, a, c, b) が各表現でどのような関数形になるのか(直積)

(i) A_1 表現

E	C_3^+	C_3^-	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	
a	b	c	a	c	b	
A_1	1	1	1	1	1	
	a	b	c	a	c	b

$= 2(a+b+c)$

Eの状態は2重に縮退
 ...a, b, cの入れ替えも考慮すべき。
 $2b-a-c, 2c-a-b$ も波動関数の候補になる。
 3つあるときは、互いに直交していない。

(ii) A_2 表現

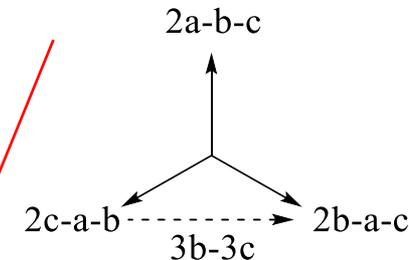
E	C_3^+	C_3^-	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	
a	b	c	a	c	b	
A_2	1	1	-1	-1	-1	
	a	b	c	-a	-c	-b

$= 0$

(iii) E 表現

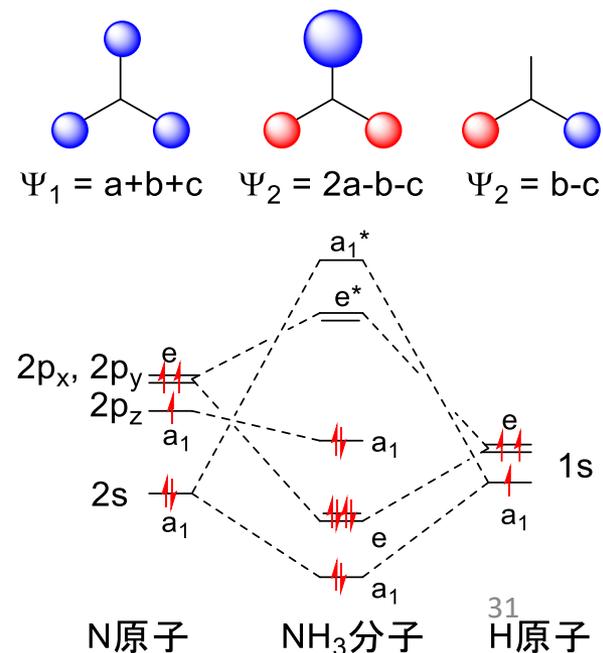
E	C_3^+	C_3^-	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
a	b	c	a	c	b
E	2	-1	-1	0	0
	2a	-b	-c	0	0

$= 2a-b-c$



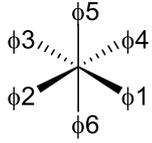
Eでは直交させる必要がある。
 $(2a-b-c)$ と直交する関数は
 $(2b-a-c)-(2c-a-b) = (3b-3c)$ となる。

(3) 以上まとめると以下の群軌道



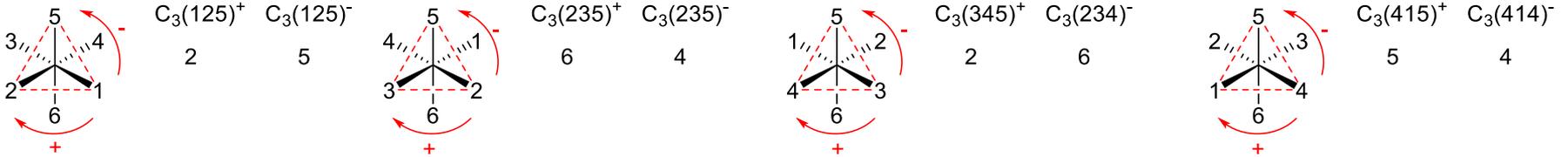
(付録7) O_h の群軌道の作り方

正八面体には48個の対称的な操作がある。“ Φ 1” が対称操作によってどのように変換されるかを調べる。



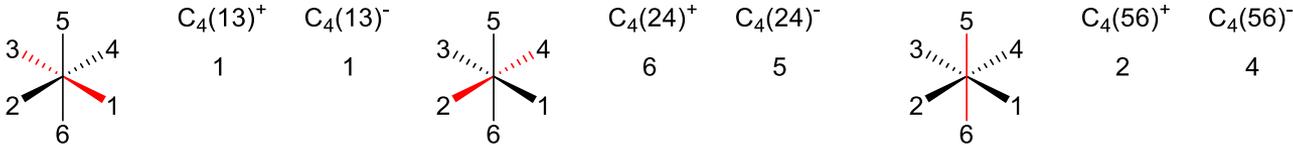
C_3 : 三角形の面の中心から反対の面の中心を結ぶ直線(8個): $2\Phi_2 + 2\Phi_4 + 2\Phi_5 + 2\Phi_6$

$8C_3$



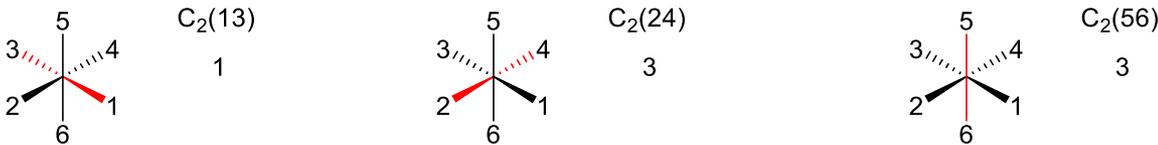
C_4 : 2つの頂点を結ぶ直線(6個): $2\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6$

$6C_4$



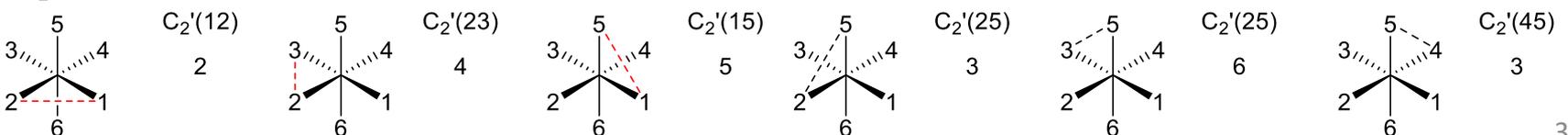
C_2 : 2つの頂点を結ぶ直線(3個): $\Phi_1 + 2\Phi_3$

$3C_2$



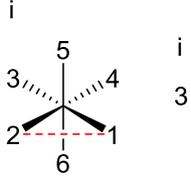
C_2' : 辺の中心から向かい合う辺の中心を結ぶ直線(6個): $\Phi_2 + 2\Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6$

$6C_2'$

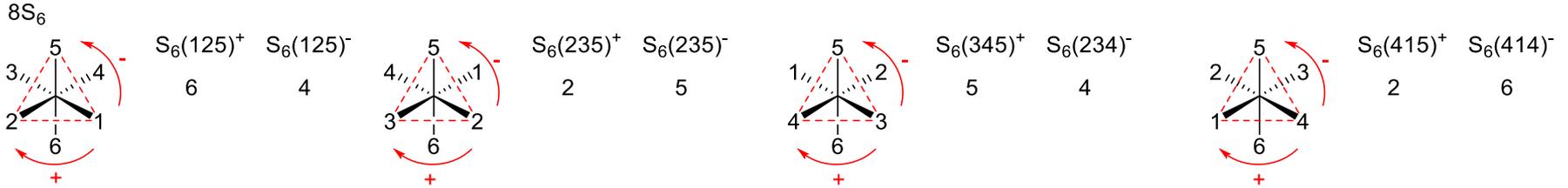


(付録7) O_h の群軌道の作り方

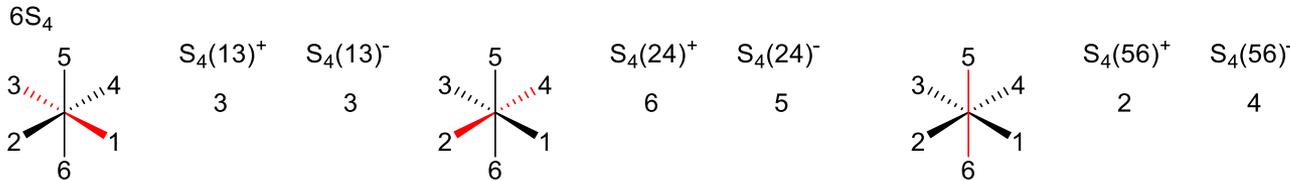
i : 対称中心に関する鏡映(1個): Φ_3



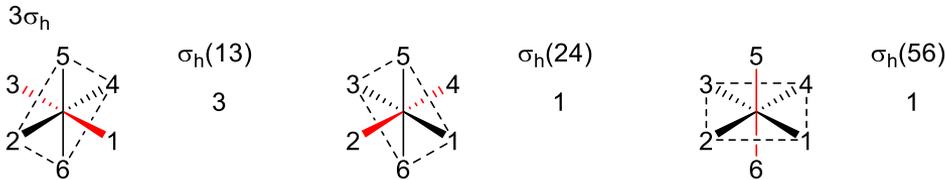
S_6 : C_3 と同じ軸での回転鏡映(8個): $2\Phi_2 + 2\Phi_4 + 2\Phi_5 + 2\Phi_6$



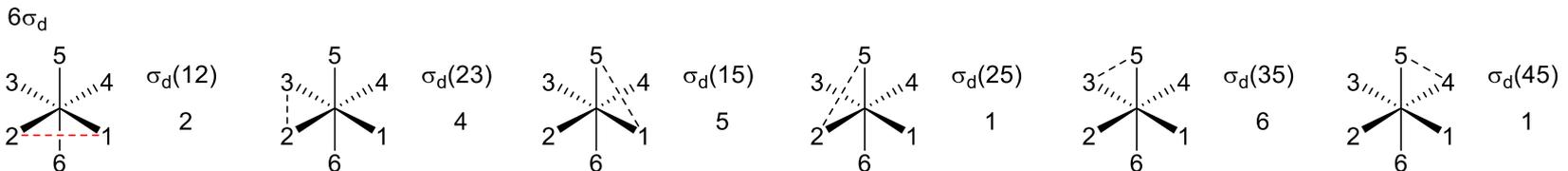
S_4 : C_4 と同じ軸での回転鏡映(6個): $\Phi_2 + 2\Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6$



σ_h : 頂点を結ぶ直線と原点で直交する面(3個): $2\Phi_1 + \Phi_3$



σ_d : 向かい合う2つの辺の中心を結ぶ直線と原点で直交する面(6個): $2\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6$



(付録7) O_h の群軌道の作り方

以下の関数が得られる

- $E: \Phi_1$
 $C_3: 2(\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)$
 $C_4: 2\Phi_1+\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6$
 $C_2: \Phi_1+2\Phi_3$
 $C_2': \Phi_2+2\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6$
 $i: \Phi_3$
 $S_6: 2(\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)$
 $C_4: \Phi_2+2\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6$
 $\sigma_h: 2\Phi_1+\Phi_3$
 $\sigma_d: 2\Phi_1+\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6$

O_h 点群の指標表

O_h	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$ s 軌道
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	$(3z^2-r^2, x^2-y^2)$ d 軌道
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	(xy, yz, xz) d 軌道
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(T_x, T_y, T_z) (x, y, z)$ p 軌道
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	
T_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

それぞれの関数とそれぞれの表現(例えば A_{1g})との直積をとる

$$\begin{aligned}
 A_{1g} &= \{\Phi_1\} + \{2(\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)\} + \{2\Phi_1+\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6\} + \{\Phi_1+2\Phi_3\} + \{\Phi_2+2\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6\} + \{\Phi_3\} \\
 &\quad + \{2(\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)\} + \{\Phi_2+2\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6\} + \{2\Phi_1+\Phi_3\} + \{2\Phi_1+\Phi_2+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6\} \\
 &= 8\Phi_1+8\Phi_2+8\Phi_3+8\Phi_4+8\Phi_5+8\Phi_6 = 8(\Phi_1+\Phi_2+\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)
 \end{aligned}$$

同様に各表現との直積を計算する。 E_g と T_{1u} 以外は0になる

$$\begin{aligned}
 E_g &= 4(2\Phi_1-\Phi_2+2\Phi_3-\Phi_4-\Phi_5-\Phi_6) \\
 T_{1u} &= 8(\Phi_1-\Phi_3)
 \end{aligned}$$

E_g では入替を考慮すると $4(-\Phi_1+2\Phi_2-\Phi_3+2\Phi_4-\Phi_5-\Phi_6)$ と $4(-\Phi_1-\Phi_2-\Phi_3-\Phi_4+2\Phi_5+2\Phi_6)$ も候補になる。
 差を取ると $4(\Phi_2+\Phi_4-\Phi_5-\Phi_6)$ が得られる。

T_{1u} では入替を考慮すると $8(\Phi_2-\Phi_4)$ 、 $8(\Phi_5-\Phi_6)$ が得られる。

O_h の群軌道が得られる。

