

PtCl のマイクロ波分光

Microwave spectroscopy of PtCl

蔵原卓・岡林利明・谷本光敏
静岡大学理学部化学科

T. Kurahara , T. Okabayashi , M. Tanimoto
Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University

Abstract

The pure rotational spectrum of platinum monochloride in the $^2\ 3/2$ electronic ground state was observed by employing a source-modulated microwave spectrometer. The PtCl radical was generated in a dc glow discharge through the mixture of Cl_2 and Ar gases by a sputtering reaction with a platinum target. Rotational transitions of PtCl were measured in the 150-315 GHz region. Molecular constants determined by a least-squares method using a Hund's case (c) effective Hamiltonian. These constants were compared with values of theoretical calculations reported in literature.

【序】遷移金属を含む分子種は、遷移金属の持つ d 電子の影響により複雑な電子構造を持ち、典型元素化合物には見られない特異な性質を持つ。このような遷移金属化合物の性質を理解するための一つの方法として、それらに対する単純なモデルの一つである二原子遷移金属化合物に対する詳しい研究が挙げられる。特に水素化物やハロゲン化物は、遷移金属 非金属間結合の最も単純な例であることから、以前より理論・実験の両面から数多くの研究が行われてきた。例えば、触媒などで広く利用される Ni のハロゲン化物についてはマイクロ波分光を始め詳しい研究が行われており、配位子の違いによる電子構造の変化などが系統的に明らかにされている [1]。ところが Ni と同じ 10 族金属である Pt のハロゲン化物についての研究はほとんど行われていない。最近、Liu らにより PtCl に関する理論計算が行われ、その基底状態が $^2\ 3/2$ であることが示された程度である [2]。本研究ではマイクロ波分光法を用いて、PtCl の分子スペクトルを初めて観測し、物理化学的知見を得たので報告する。

【実験】実験には通常の光源周波数変調型マイクロ波分光器を用いた。約 - 100 K に冷却したセル内の陰極上に Pt 板を設置し、そこに微量の塩素と Ar ガス 4 mTorr を流しながら放電電流 300 mA で直流グロー放電を行い、スパッタリング反応により PtCl を生

成した。PtClの分光学的情報はほとんど知られていないため、理論計算による結合距離 [2] と類似分子であるNiCl [1] などの分子定数を参考にして遷移周波数を予想した。 $J=31.5$ - 30.5 遷移が現れると考えられる 234 GHz付近でPtClの回転スペクトルを探したところ、予想の 2 GHzほど下に約 2 MHz幅で 2 本に分裂した 4 組の常磁性の吸収線群を観測した。相対強度から、それらは 型二重項分裂を起こしている 4 つの Pt^{35}Cl 同位体種 ($^{194}\text{Pt}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{195}\text{Pt}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{196}\text{Pt}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{198}\text{Pt}^{35}\text{Cl}$) の回転遷移であると推測した。そこで、これらの遷移周波数を元に換算質量比から ^{37}Cl 同位体種を探したところ、ほぼ予想通りの位置に 3 組の吸収線群 ($^{194}\text{Pt}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{195}\text{Pt}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{196}\text{Pt}^{37}\text{Cl}$) が観測できたため、これらをPtClの回転遷移に帰属した。また、240 GHz帯では ^{195}Pt の核スピン ($I=1/2$) に起因した超微細分裂も観測されたが、 J の増加と共にその分裂幅が大きくなるという異常が見られた。得られた回転遷移の一例を下図に示す。最終的に $J=21.5$ - 20.5 から $J=42.5$ - 41.5 の範囲で計 87 本の吸収線を観測した。

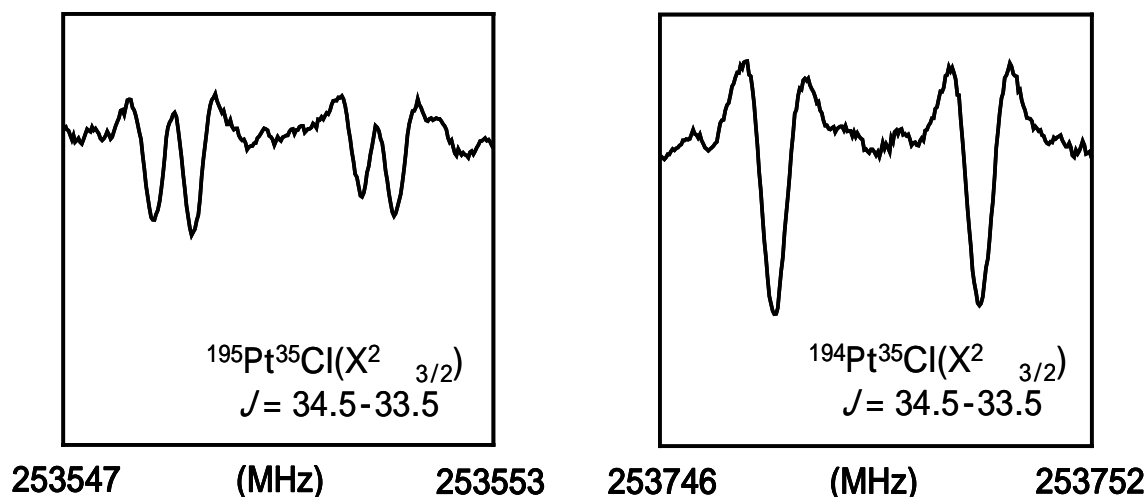


図 PtCl の回転遷移

【解析・考察】 型二重項分裂の分裂幅の J 依存性から、観測した吸収線が $= 3/2$ 状態の遷移であることが分かった。そこで得られた遷移周波数を $= 3/2$ 状態に対する Hund's case (c)ハミルトニアンを用いて最小二乗法解析した。得られた分子定数から核間距離と振動数を求めたところ $r_0=2.153$ 、 $\nu_e=390\text{ cm}^{-1}$ ほどとなり、Liuらによる計算値 $r_e=2.158$ 、 $\nu_e=398\text{ cm}^{-1}$ を支持する。また、上で述べた超微細構造の異常はPtClが非常に大きな核スピン - 回転相互作用定数を持っているためと分かった。このことは、同じ 10 族金属塩化物であるNiClと同じく、PtClが低エネルギー状態を持つことを反映していると考えられる。

[1] E.Yamazaki, T.Okabayashi, M.Tanimoto , *Astrophys. J.* **551**, L199 (2001)

[2] W.Liu, R.Franke , *J. Comput. Chem.* **23**, 564 (2002)