

X 線光電子スペクトル法と分子軌道計算法を用いたハロゲン化白金 (II/IV) 錯体の電子状態の解明

田 中 凌

Ryo TANAKA

物質化学専攻修士課程 2023 年度修了

1. はじめに

2023 年 9 月 13～15 日に熊本城ホールにて開催された、分析化学学会第 72 年会に参加し、「X 線光電子スペクトル法と分子軌道計算法を用いたハロゲン化白金 (II/IV) 錯体の電子状態の解明」のタイトルでポスター発表を行った。

2. 研究内容

白金は原子番号が 78 で、銀白色で比較的硬くなく高い展延性がある金属の一つである。白金は原子番号が 50 以上であることから、電子状態を議論する際に相対論効果を考慮する必要があるとされている。そこで本研究では、白金を中心金属とした数種のハロゲン化白金 (II/IV) の XPS 測定と DV-X α 分子軌道計算法を用いた非相対論法と相対論法双方の計算を行い、白金における相対論効果を評価するとともに、それらの電子状態について詳細に議論する。

2.1 実験方法

白金の安定的な酸化数である II 価と IV の化合物として PtCl₂, PtCl₄, PtBr₂, PtBr₄, PtI₂, PtI₄, K₂PtCl₆, K₂PtCl₄ を試料として計算と測定を行った。XPS スペクトル測定では Mg-K α (1253.6eV, 27kV, 15 mA) 線を使用し、10⁻⁶Pa 以下の高真空中下において Pt(4f) と価電子帯 (VB) XPS スペクトルなどを測定した。DV-X α 分子軌道計算を行う際に、分子モデルを SCIGRESS (Fujitsu) というモデリングソフトを使用して作成し、MM3 構造最適化を行

い、座標データを得た。得られた情報から非相対論法と相対論法の双方を考慮した分子軌道計算を行い、計算結果から有効電荷、共有結合性電子数、理論 VB XPS スペクトルなどを求めた。

2.2 結果・考察

2.2.1 実測 XPS スペクトル

すべての化合物の Pt(4f) XPS スペクトルを測定し、それらの結果のピーク位置を Table 1 にまとめた。

Table 1 Pt(4f) XPS data of platinum halides studied

	Pt4f _{5/2} (eV)	Pt4f _{7/2} (eV)
Pt	74.0	71.0
Pt(II)Cl ₂	77.3	74.0
Pt(II)Br ₂	76.6	73.3
Pt(II)I ₂	76.4	73.1
Pt(IV)Cl ₄	79.7	76.7
Pt(IV)Br ₄	77.5	74.2
Pt(IV)I ₄	76.2	73.0
K ₂ Pt(II)Cl ₄	76.3	73.0
K ₂ Pt(IV)Cl ₄	78.7	75.5

白金単体のピーク位置と比較していずれの試料においても高エネルギー側に 2～4eV シフトし、またハロゲンの影響では、Cl→Br→I の順に低エネルギー側にシフトしている。カリウムを含む複塩においては比較的大きいシフトが観測された。いくつかの白金 (IV) 化合物においてはピークの分裂（低エネルギー側に新たなピーク）が認められ、X 線の長時間照射による白金の IV→II 価への還元反応が示唆される。

2.2.2 VB スペクトル

DV-X α 分子軌道計算による理論 VB XPS スペクトルと実際に測定したスペクトルのピーク形状を比較して、計算の妥当性を評価した。Fig. 1 に K₂PtCl₄

の理論と実測の VB XPS スペクトルを示す。

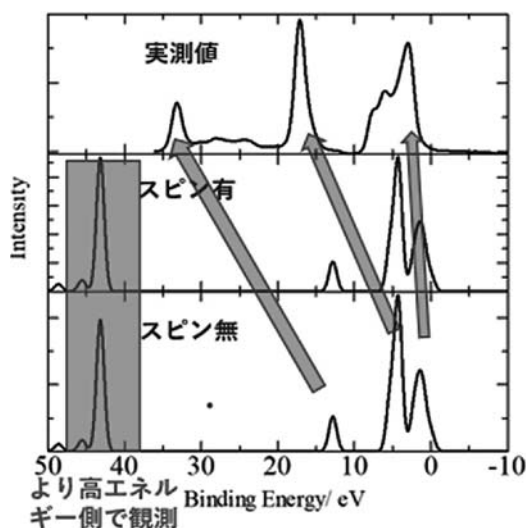


Fig. 1 Measured and calculated VB XPS spectra of $K_2Pt(II)Cl_4$

K_2PtCl_4 の計算によって算出した比較では、スピン考慮の有無ではピーク形状に大きな変化が見られなかった。理論と実測のピーク位置は 10eV 以上のずれが認められるが、スペクトル形状は比較的良好に一致しているといえる。分子モデルの対称性化および計算における 0eV の定義の違いなどを考える必要があるが、ピークの数や形状が比較的に対応していることにより、計算は正しく実行されその結果を検討に値すると考えている。これらのことから DV-X α 分子軌道計算法が有効であることを示すことができた。

2.2.3 白金の有効電荷

まず非相対論法の計算を電子のスピン状態を考慮しない場合と電子のスピン状態を考慮する場合で有効電荷と理論 VB XPS スペクトルを求めた。スピンの考慮の有無による有効電荷の変化は非常に小さく、影響は少ないという結果になった。相対論効果は、原子番号の増加に伴い電子の状態に関する、重い原子核周りの電子に与える影響のことを指す。原子番号（原子核の陽子の数）が大きくなるほど顕著になる。そのため原子番号が 50 以上についての元

素では考慮する必要がある。電子の質量が増加し、電子の運動エネルギーの増加によって、電子が原子核に近づく傾向が強まる。s 軌道と p 軌道は収縮し、エネルギーが低下するのに対し、d 軌道と f 軌道は不安定化するとされている。本研究では双方の計算を行い、白金化合物における相対論効果の程度を評価する。非相対論法および相対論法で求めた中心金属である白金の有効電荷の結果を Fig. 2 に示す。

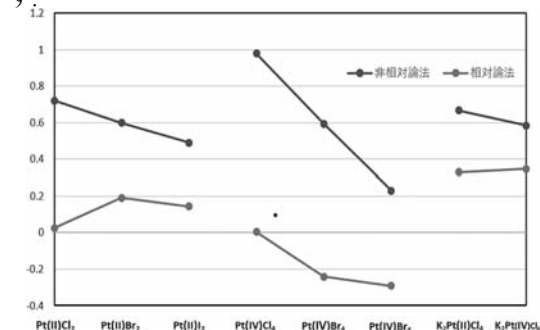


Fig. 2 Effective charges of Pt for platinum (II/IV) halides calculated by non-relativistic and relativistic methods

相対論法では全体的に有効電荷が（白金の有効電荷：0.2～1.0）低下することに加えて IV 価の化合物の方がその違いが大きい。また他のハロゲン化白金は直線的に変化しているが、ヨウ化白金は II 価と IV 価の双方とも傾向が異なっている。これはヨウ素も原子番号が 53 と大きいことから、白金と同様に相対論効果が生じ、影響が大きいことからその他の傾向とは異なると考えられる。

3. 結論

数種のハロゲン化白金錯体化合物の電子状態を調べた結果、白金の場合電子は相対論効果によって有効電荷や配位結合の共有結合性に大きな影響があることが分かった。また、XPS 測定を行う際に、白金が還元されていることが示唆されるため、時間分解スペクトルについても今後研究していく予定である。

4. おわりに

今回の学会発表で様々な発表や質問を聞くことで新たな知識を得ることができ、大変貴重な経験となりました。多方面にわたりご支援いただいた多くの方々に感謝いたします。