

NiCO および PdCO の  $\nu_2$  振動励起状態のミリ波分光

(静岡大理) 山本拓也, 岡林恵美, 岡林利明, 谷本光敏

【序】触媒金属の表面に吸着した有害分子の処理過程については、古くから多くの関心を呼び、様々な研究が行われてきた。例えば、CO ガスが触媒表面で CO<sub>2</sub> に酸化される反応では、表面に吸着した CO が触媒金属と形成する M-CO 間結合の性質が、その反応性を決める大きな要因の一つであると考えられている。この M-CO 結合に対する最も単純なモデルが金属モノカルボニル種 MCO であり、その詳しい性質については、特に理論・計算化学の分野などで興味を持たれてきた。MCO を理論的に取り扱う場合に問題になるのが、 $\pi$  逆供与結合の存在である。これは金属原子上の電子が配位子側の空軌道に流れ込む現象であり、金属カルボニル、特に 10 族金属においてその影響が顕著に現れる。また、その 10 族金属モノカルボニルは単純な  $^1\Sigma^+$  閉殻構造を持つため、絶好のベンチマーク分子種として非常に多くの理論計算の対象となってきた。しかしながら、これらの分子種は化学的にきわめて活性が高いため、これまでに Matrix-IR 法以外で実験的に捕らえることが難しく、基本的な物理化学的情報すら満足に得られていなかった。最近、Gerry らのグループはレーザーアブレーションと組み合わせた FTMW 法を用いて PdCO, PtCO を [1, 2]、我々のグループではスパッタリング反応と組み合わせたミリ波分光法を用いて NiCO を検出し [3]、10 族金属モノカルボニル種の詳しい物理化学的性質を明らかにした。また、我々は PtCO の  $\nu_2$  振動励起状態の回転遷移を観測し [4]、過去の Matrix-IR 法と理論計算との間にあった  $\omega_2$  振動数に関する矛盾点を解決した。今回、NiCO と PtCO についても  $\nu_2$  振動励起状態の遷移を観測し、10 族遷移金属モノカルボニル種 MCO に対する新しい知見を得ることを目的として実験を行った。

【実験・結果】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。液体窒素により約-150 K に冷却した自由空間セル内の陰極上に 10 族金属 (Ni, Pd) 板を設置し、そこに Ar/CO 混合ガスを流しながら直流グロー放電を行い、スパッタリング反応により MCO を生成させた。この条件下で NiCO と PdCO の  $\nu_2$  振動励起状態の吸収線を探したところ、両分子種ともに  $l$  型二重項により 2 本に分裂した吸収線を観測することができた。NiCO に対しては  $^{58}\text{Ni}$  (存在量約 68 %) 種のみ、PdCO に対しては  $^{105}\text{Pd}$  (約 22 %) 種、 $^{106}\text{Pd}$  (約 27 %) 種、 $^{108}\text{Pd}$  (約 27 %) 種を観測した。最終的に 135 ~ 315 GHz の周波数範囲で、NiCO は 27 本、PdCO は 115 本の吸収線を観測した。観測した吸収線の一例を図 1 に示す。

【解析・考察】得られた両分子の遷移周波数を最小二乗法解析し、 $\nu_2$  振動励起状態における分子定数を決定した。決定した分子定数の一部を表 1 に示す。また、これらの定数から力場計算を用いて変角振動数  $\omega_2$  および M-C 伸縮振動数  $\omega_3$  を見積もった。それらの値を過去の Matrix-IR 法および理論計算の結果の一部と共に表 2, 3 に示す。本研究による  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  振動数は近年報告された理論計算による値とよく一致している。ところが、Matrix-IR [10] による PdCO の  $\omega_2$  振動数の値は本研究の値と全く一致しない。これは、Filatov [12] により指摘されているように、Matrix-IR 法は  $2\nu_2$  状態を  $\nu_2$  状態と帰属ミスしていると考えられる。同様の現象は PtCO について既に指摘されており [4, 14]、低エネルギー振動に対する

表 1 NiCO, PdCO の分子定数

	$^{58}\text{NiCO}$	$^{106}\text{PdCO}$	
$B_2$	4543.96733(25)	3459.095357(90)	MHz
$D_2$	1.16554(16)	0.833161(33)	kHz
$q_l$	4.71077(51)	3.41746(18)	MHz
$q_{lJ}$	-5.89(32)	-5.633(66)	Hz

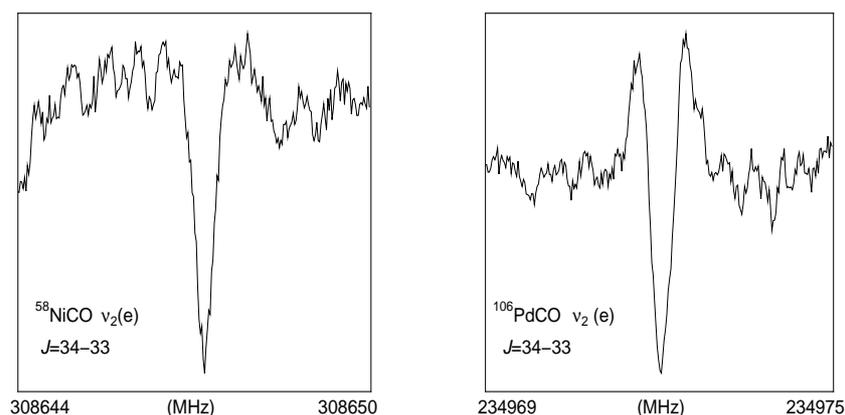


図1 観測した吸収線

Matrix-IR 法の限界を示していると考えられる。

また、PdCO の  $\omega_2$  振動数の値は NiCO の値より  $100 \text{ cm}^{-1}$  ほど低い。これは Pd の原子半径が大きく、Pd-C 結合に対する  $\pi$  逆供与の影響が Ni-C 間のそれに比べて小さいことを反映している。同様の力場計算を PtCO に対して行くと、比較的大きな  $\omega_2$  振動数 ( $412 \text{ cm}^{-1}$ ) が得られる。これは Pt では大きな相対論効果により原子半径が収縮するため、Pt-C 結合が Pd-C 間に比べて大きな  $\pi$  逆供与性を持つものと解釈できる。

表2 NiCO の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	Ref.
<i>Experimental</i>				
MW*		363	593	
matrix-IR	1994.5	409.1	591.1	[5]
<i>Theoretical</i>				
CCSD(T)	2012	369	596	[6]
MPWPW91	2011.3	362.3	609.8	[7]
B3LYP	2083.6	345.0	585.9	[8]
B3PW91	2086.5	355.4	668.8	[9]

\* This Work

表3 PdCO の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	Ref.
<i>Experimental</i>				
MW*		270	470	
matrix-IR	2044.2	615.7	472.4	[10]
<i>Theoretical</i>				
BP86	2023.6	256.6	481.9	[11]
MP4(SDQ)	2086	298	466	[12]
B3LYP	2112.9	242.4	445.3	[8]
MP2	1969.2	343.7	462.0	[13]

\* This Work

- [1] N.R. Walker *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5803 (2002)
- [2] C.J. Evans and M.C.L. Gerry, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9659 (2001)
- [3] E. Yamazaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1028 (2004)
- [4] E. Yamazaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **396**, 150 (2004)
- [5] B. Tremblay and L. Manceron, *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 464 (2006)
- [6] Ľ. Horný *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1412 (2004)
- [7] Y. Ono and T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 85 (2004)
- [8] B. Liang *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3905 (2000)
- [9] R.M. Sosa *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, **69**, 371 (1998)
- [10] L. Manceron *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3750 (2000)
- [11] Z.J. Wu *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 10906 (2004)
- [12] M. Filatov, *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 131 (2003)
- [13] T. Mehner *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 638 (1992)
- [14] 武次ゆり子 他 第7回分子分光研究会 (2007)