

1P036 固体アルゴン中における Sn、Pb 原子及び小クラスターと CO との反応

(産総研¹・神大院自然²) 江 凌^{1,2}, 徐 強^{1,2}

【序】一酸化炭素と遷移金属及び主族元素との反応は、実験と理論の両面から興味を持たれている。特に近年、希ガスマトリックス中において一連の遷移金属及び主族元素と CO との反応について多くの研究がなされ、中性、陽イオン性及び陰イオン性のカルボニル化合物が形成されることが報告されている。これまで希ガスマトリックス中において形成されたカルボニル化合物のほとんどが単核であり、クラスターについての報告例は稀である。また、鉛カルボニル化合物については、存在形態を問わず、いまだに報告例がない。本研究では、レーザーアブレーションによって生成される Sn, Pb 原子と CO との反応について低温希ガスマトリックス単離赤外分光法を用いて研究を行い、SnCO, Sn(CO)₂, Sn₂(CO)₂ と PbCO の他に、M_n(CO) (M = Sn, Pb; n = 2-5)等の Sn, Pb 小クラスターカルボニル化合物が形成されることを明らかにした¹⁾。

【実験】 レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法を用いた。回転金属ターゲットに Nd:YAG レーザー(1064 nm, 10 Hz, 10 ns/pulse; Minilite II, Continuum)を照射することにより蒸発した金属原子を(過剰)アルゴン中の CO とともに 7.0 K の CsI 基盤に沈積させた。生成物同定のために、各種 CO 同位体 (CO(99.95%, Japan Fine Products), ¹³C¹⁶O (99 atom%, ¹⁸O < 1%, ICON) 、 ¹²C¹⁸O (99 atom%, ICON)) を用いた。沈積後の試料、各温度までアニールした試料及び高圧水銀ランプ(Ushio, 100 W, λ > 250 nm)による照射後の試料の赤外分光スペクトル(BIO-RAD FTS-6000e, HgCdTe (MCT), 分解能 0.5 cm⁻¹)を測定した。

【理論】 密度汎関数法(B3LYP)を用いて各種可能な生成物の構造最適化を行い、安定な構造を決定し、振動解析を行った(Gaussian 03)。基底関数としては、C 及び O には 6-311+G(d)を、Sn 及び Pb には LANL2DZ を用いた。

【結果及び考察】 0.2 -2.0%の各 CO 濃度について実験を行った。CO 伸縮振動領域において、2027.7 cm⁻¹ (trapping sites: 2031.7 と 2022.7 cm⁻¹)の赤外吸収ピークは試料アニールにより現れ、水銀灯照射により消失し、またアニールにより再び観測される(図1)。これらのピークは CO 濃度の向上またはレーザーパワーの低下によって増大する。¹³C¹⁶O 及び ¹²C¹⁸O を用いると、2027.7 cm⁻¹ のピークはそれぞれ 1983.9 cm⁻¹ 及び 1978.2 cm⁻¹ にシフトする(図2)。¹²C¹⁶O +

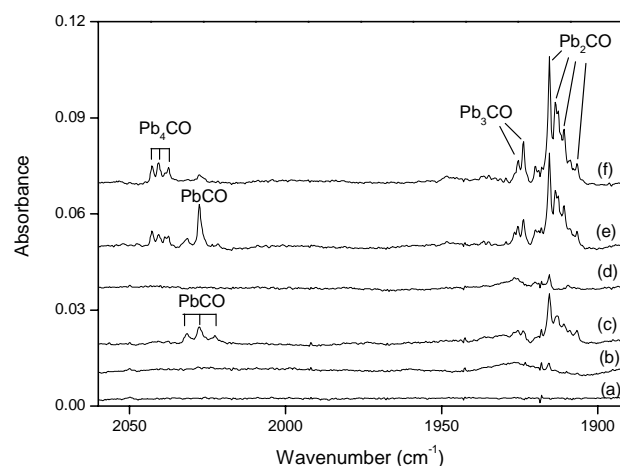


FIG. 1. Infrared spectra in the 2050-1900 cm⁻¹ region from co-deposition of laser-ablated Pb atoms with 0.5% CO in Ar. (a) 1h of sample deposition at 7 K, (b) after annealing to 30 K, (c) after annealing to 34 K, (d) after 15 min of broad-band irradiation, (e) after annealing to 38 K, and (f) after annealing to 40 K.

$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ または $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 混合気体を用いると、観測されるピークはそれぞれの同位体のピークの和に対応し、この化学種は一つのCOしか含まないことを示す。また、振動数の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 及び $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体比(それぞれ 1.0221 と 1.0250)も、単一のCOの存在を示す。2027.7 cm^{-1} 吸収は PbCO のCO伸縮に帰属される。密度汎関数法(DFT)による理論計算の結果、 $\text{PbCO}(^3\Sigma^-)$ は直線型構造を有し(図3) CO伸縮振動数は 1999.8 cm^{-1} 、 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ と $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体比はそれぞれ 1.0224 と 1.0252 と計算され、実験結果を支持した。

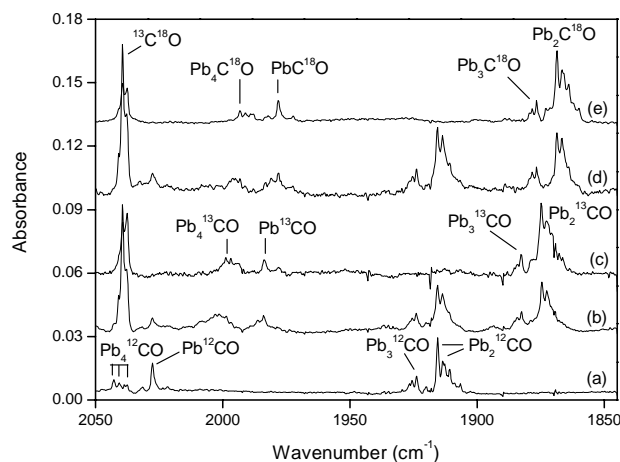


FIG. 2. Infrared spectra in the 2050-1850 cm^{-1} region for laser-ablated Lead atoms co-deposited with isotopic CO in Ar after 15 min of UV irradiation and annealing to 38 K. (a) 0.5% $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, (b) 0.25% $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + 0.25\%$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, (c) 0.5% $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, (d) 0.25% $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + 0.25\%$ $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, and (e) 0.5% $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

$\text{Pb}_4\text{CO}(^1\text{A}_g)$ はそれぞれ半架橋、架橋と末端のCOを持つ。理論計算によるCO伸縮振動数や $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ と $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体比も実験結果と一致し、化学種の同定を支持した。

また、PbとCOとの一連の可能な反応の反応エネルギーについて理論計算を行い、これらの化学種の形成経路について考察した。

Snについても、同様な実験を行った結果、 Sn_nCO ($n = 1-5$)及び $\text{Sn}_2(\text{CO})_2$ に起因する赤外吸収ピークが観測され、また理論計算の結果もこれらの化学種の帰属を支持した。

講演ではこれらの結果を詳しく説明する予定である。

1) L. Jiang, Q. Xu, *J. Chem. Phys.* submitted.

PbCO の他に、Pbの小クラスターカルボニル化合物の形成が確認された。1915.5, 1923.8 と 2042.8 cm^{-1} (それぞれいくつかの trapping sites を持つ) に新しいピークが試料アニールにより現れ、水銀灯照射により著しく減少し、またアニールにより再び回復する(図1)。興味深いことに、低いCO濃度と高いレーザーパワーはこれらの化学種の形成に有利である。同位体及び同位体混合気体を用いた測定の結果、これらの化学種はいずれも1つのCOしか持たず、それぞれ Pb_2CO , Pb_3CO と Pb_4CO に帰属される。密度汎関数法(DFT)による理論計算の結果も Pb_nCO ($n = 2-4$)の帰属を支持した。図3に示すように、 $\text{Pb}_2\text{CO}(^1\text{A}')$, $\text{Pb}_3\text{CO}(^1\text{A}_1)$ と

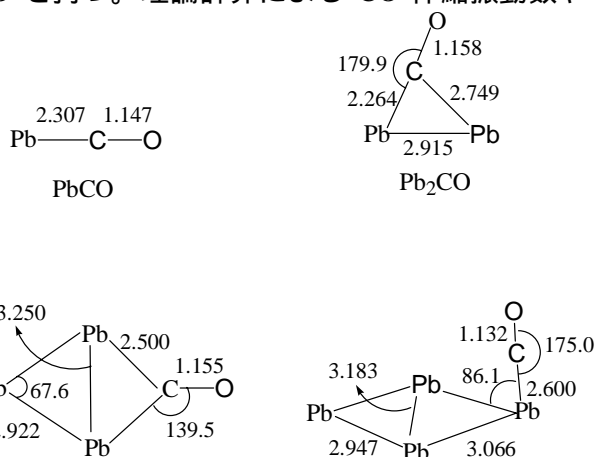


FIG. 3. Optimized structures (bond lengths in angstrom, bond angles in degree) of the reaction products