

3P087

## PtS のミリ波分光

(静岡大理, \* 静岡大機器分析セ)

山本拓也, 蔵原卓, 水口伝一郎, 岡林利明\*, 谷本光敏

【序】遷移金属を含む分子種は、d 電子の影響で電子構造が複雑になるため、典型元素のみからなる分子種に比べ様々な特異な性質を持つ。例えば、ある種の遷移金属系触媒は、原油精製時ににおける脱硫触媒などに用いられている。一方、他の触媒では、硫黄の存在により触媒能が失われることも知られている。このような触媒反応において、触媒表面に生成する遷移金属 - 硫黄 (M-S) 結合に対する最も単純なモデルは二原子硫化物 MS であり、その詳しい性質を調べることは触媒機能の理解の点からも大変興味深い。

最近になって、CoS[1]、CuS[2] などのいくつかの 3d-遷移金属硫化物に対して、マイクロ波分光法を用いた研究が報告され、それらの詳しい物理化学的性質が明らかになってきた。当研究室でも、ごく最近、NiS[3] の回転スペクトルをマイクロ波分光法により検出した。しかし、4d-, 5d-遷移金属硫化物に対しての実験的研究は非常に少なく、例えば、Gerry らのグループが PtS[4] と HfS[5] などの FTMW 分光法による研究を報告しているにすぎない。そこで、本研究では PtS( $X^3\Sigma^-$ ) に対して、スパッタリング法と組み合わせたマイクロ波分光法を用いてミリ波領域における回転スペクトルを観測し、より詳しい知見を得たので報告する。

【実験】実験には光源周波数変調型マイクロ波分光器を用いた。液体窒素により冷却した自由空間セル内のステンレス製陰極上に Pt 板を置き、微量の H<sub>2</sub>S と 4 mTorr の Ar ガスを流しながら放電電流 300 mA で直流グロー放電を行うことで、スパッタリング反応により PtS を生成させた。過去の FTMW 分光 [4] をもとに  $\Omega=0$  成分のミリ波領域の遷移周波数を予測し測定を行ったところ、4 種の Pt 同位体種 (<sup>194</sup>PtS, <sup>195</sup>PtS, <sup>196</sup>PtS, <sup>198</sup>PtS) の吸収線を観測することができた。また、PtS の生成温度は、同じ 10 族金属硫化物 NiS(約 -130 ) よりも若干低く、-150 ほどまで冷却する必要があった。また、スペクトル強度も NiS に比べ弱く、これまで知られていない  $\Omega=1$  成分を検出することはできなかった。最終的に 149 ~ 309 GHz の周波数範囲で PtS の  $\Omega=0$  成分の吸収線を 40 本観測した。得られた吸収線の一例として、<sup>195</sup>PtS (存在度 32%) と <sup>198</sup>PtS (存在度 7%) のスペクトルを図 1 に示す。

【解析・結果】得られた遷移周波数を FTMW[4] と MODR[6] のデータとともに、Hund's Case (c) ハミルトニアンを用いて最小二乗法解析した。その結果、4 種の同位体種 <sup>194</sup>PtS, <sup>195</sup>PtS, <sup>196</sup>PtS, <sup>198</sup>PtS について、より精度の高い分子定数を得た。それらを表 1 に示す。また、Hund's Case (a) ハミルトニアンを用いて予備的な解析を行ったところ、 $\Omega = 0$  と  $\Omega = 1$  の間のエネルギー差  $\Delta E = 2\lambda$  の値は、少なくとも  $200 \text{ cm}^{-1}$  以上あることが分かった。同じ 10 族

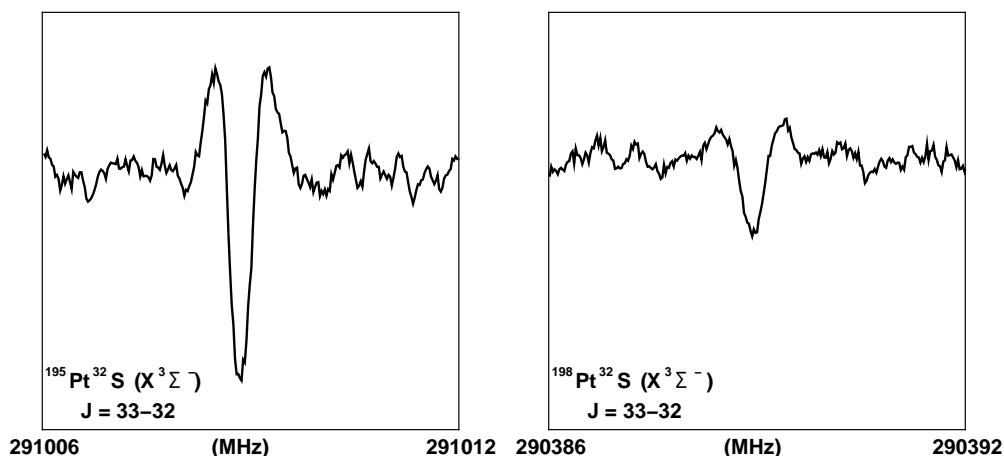


図1 PtSの吸収線

金属化合物であるNiOとNiSの $\Delta E$ の値はそれぞれ $52\text{ cm}^{-1}$ [7],  $72\text{ cm}^{-1}$ [3]ほどであり、おおよそ等しい値をとることが知られている。酸化白金PtOの $\Delta E$ は約 $940\text{ cm}^{-1}$ と報告されており[8]、PtSの $\Delta E$ も大きな値となることが予想される。これは本研究の予想と矛盾しない。

表1 PtSの分子定数

	$^{194}\text{PtS}$	$^{195}\text{PtS}$	$^{196}\text{PtS}$	$^{198}\text{PtS}$	
$B_0$	4415.57577(11)	4412.370456(51)	4409.203224(88)	4402.95869(26)	MHz
$D_0$	1.445106(96)	1.44290(11)	1.440594(80)	1.43740(15)	kHz
$C_I$	—	-66.77(24)	—	—	kHz

## 参考文献

- [1] M.A. Flory, S.K. McLamarrah, L.M. Ziurys, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 137 (2004)
- [2] J.M. Thompson, L.M. Ziurys, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 75 (2001)
- [3] 山本拓也、岡林利明、岡林恵美、谷本光敏 第6回分子分光研究会要旨集 26 (2006)
- [4] S.A. Cooke, M.C.L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **121**, 3486 (2004)
- [5] S.A. Cooke, M.C.L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 122 (2002)
- [6] B.-Z. Li, K.Y. Jung, T.C. Steimle, *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 310 (1995)
- [7] K. Namiki, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 343 (1996)
- [8] U. Sassenberg, R. Scullman, *Phys. Scr.* **28**, 139 (1983)