

一酸化パラジウム PdO のマイクロ波分光

Microwave spectroscopy of palladium monoxide PdO

蔵原卓・岡林利明*・岡林恵美・谷本光敏

静岡大学理学部化学科

* 静岡大学機器分析センター

T.Kurahara , *T.Okabayashi , E.Y.Okabayashi , M.Tanimoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University

* Center for Instrumental Analysis, Shizuoka University

The rotational spectrum of PdO in the $^3 \Sigma^-$ electronic ground state was observed by employing a source-modulated microwave spectrometer. The PdO radical was generated in a dc glow discharge through the mixture of O₂ and Ar gases by a sputtering reaction with a Pd target. Rotational transitions of ¹⁰⁴PdO, ¹⁰⁵PdO, ¹⁰⁶PdO, ¹⁰⁸PdO and ¹¹⁰PdO were measured in the 150-330 GHz region. Precise molecular constants derived from the observed transition frequencies were compared with values of theoretical calculations reported in literature.

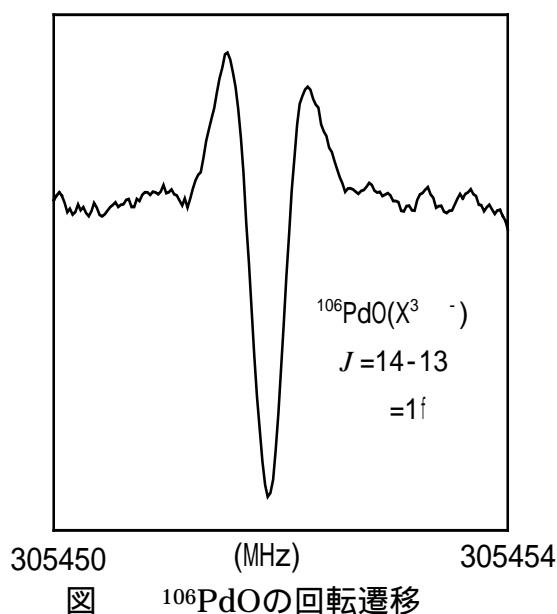
【序】遷移金属を含む分子種は、遷移金属の持つ d 電子の影響により複雑な電子構造を持ち、典型元素化合物には見られない特異な性質を持つ。この性質のため、遷移金属化合物は古くから触媒や感光材などに利用されている。中でも Pd、Pt 等の白金族元素は、自動車の排ガス処理触媒など様々な酸化反応の触媒として広く利用されている。このような触媒の表面では酸素分子が解離吸着すると考えられており、この様な系に対する金属 - 酸素結合の最も単純なモデルとして金属一산화物分子の性質を調べることは興味深い。実際 PtO についてはマイクロ波分光法をはじめとして、詳しい研究が行われている。しかし、PdO については、わずかに光電子スペクトルの観測があるのみで分光学的な研究は行われていない。本研究では一酸化パラジウム PdO をスパッタリング反応により生成し、マイクロ波分光法を用いて、分光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。液体窒素温度に冷却したセル内の陰極上にPd板を設置し、そこにArガス 2 mTorrと微量の酸素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PdOを生成した。PdO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

[1] と類似分子であるNiO [2]、PtO [3] の分子定数を参考にして遷移周波数を予想した。その予想からPdOの回転スペクトルを 245 GHz付近で探したところ、予想から 1 GHzほど上に 5 種のPdO同位体種 (^{104}PdO 、 ^{105}PdO 、 ^{106}PdO 、 ^{108}PdO 、 ^{110}PdO)の吸収線群を観測した。それらのうち ^{105}PdO のスペクトルは ^{105}Pd の核スピン $I=5/2$ に起因する超微細分裂が観測された。最終的に $J=7-6$ から $J=16-15$ の範囲で計 75 本の回転線を観測した。得られた回転遷移の一例を下図に示す。

【解析】得られた遷移周波数をHund's case (a)の $^3 \Sigma^-$ ハミルトニアンを用いて最小二乗法解析し、4 つの同位体種 ^{104}PdO 、 ^{106}PdO 、 ^{108}PdO 、 ^{110}PdO の分子定数を得た。これらの定数から振動数を見積もったところ $\nu_0=640 \text{ cm}^{-1}$ ほどとなった。この値は、理論計算 [1]による計算値 $\nu_0=608 \text{ cm}^{-1}$ とよく一致する。また、10 族金属一酸化物であるNiO、PdO、PtOでの結合距離の変化の傾向は、11 族金属一酸化物であるCuO、AgO、AuOでのものとよく一致した。

^{105}PdO では観測された超微細分裂は通常の $^3 \Sigma^-$ 分子で見られるものと若干違っており、現在まで完全な帰属には至っていない。通常の $^3 \Sigma^-$ 分子では超微細分裂は F_1 、 F_3 成分で大きくなり、 F_2 成分では少なくなる。ところが ^{105}PdO の分裂パターンは F_2 成分で分裂幅が最も大きくなっていた。現在、その帰属と解析を進めている。



- [1] S.Chung, S.Krüger, G.Pacchioni, N.Rösch, *J. Chem. Phys.* **102**, 3695 (1995)
 [2] K.Namiki, S.Saito, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 343 (1996)
 [3] T.Okabayashi, E.Yamazaki, M.Tanimoto, *J. Mol. Spec.* **229**, 283 (2005)