

一硫化ニッケル NiS のマイクロ波分光

Microwave spectroscopy of nickel monosulfide NiS

○ 山本拓也, 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.Yamamoto, T.Okabayashi*, E.Y.Okabayashi, M.Tanimoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University

*Center for Instrumental Analysis, Shizuoka University

Diatomic transition metal monosulfide MS is an interesting species as one of the simplest models for the reactant-catalyst interaction on the surface of a catalyst, such as the desulfurization catalyst. In the present work, rotational transitions of diatomic NiS in the $v=0$ and 1 states have been observed with a source-modulated microwave spectrometer. The NiS radical was generated in a free space absorption cell by a DC glow discharge in a mixture of Ar and H₂S with a nickel cathode, from which nickel atoms were supplied by the sputtering reaction. The rotational, centrifugal distortion, and fine-structure constants have been determined by a least-squares method using an effective Hamiltonian for a $^3\Sigma^-$ electronic state.

【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、様々な特異的性質を持つ。例えば、ある種の遷移金属系触媒は原油精製時における脱硫触媒などに用いられている。このような触媒反応中では、遷移金属 - 硫黄 (M-S) 間結合の生成が重要な役割を果たしていると考えられている。このような系に対する最も単純なモデルとして、二原子分子 MS の性質を調べることは興味深い。最近、MnS、FeS、CoS、CuS などに対してはマイクロ波分光法を用いた研究が行われ、それらの詳しい物理化学的性質が明らかになってきた。しかしながら、触媒としての需要が比較的多い金属であるニッケルの硫化物 NiS についてはほとんど何も知られていない。本研究ではマイクロ波分光法を用いて、NiS ($X^3\Sigma^-$) の純回転スペクトルを観測し、詳しい物理化学的性質を明らかにしたので報告する。

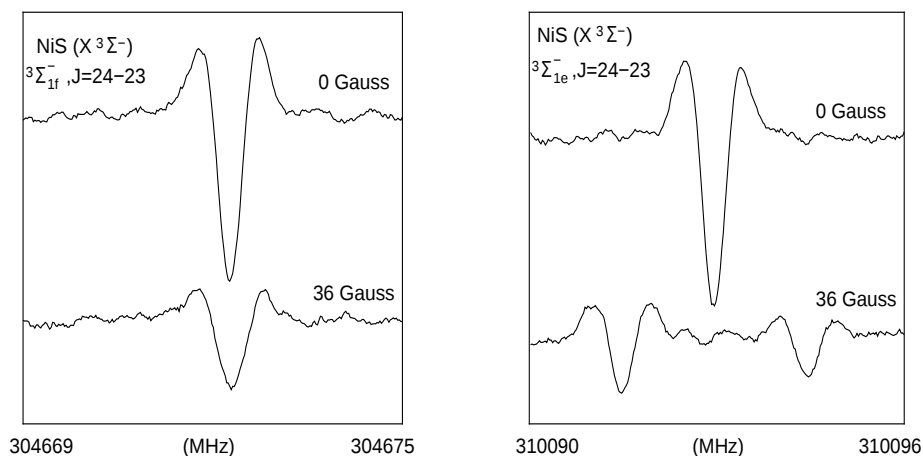


図 1 $X^3\Sigma^-$ 状態における NiS の吸収線

【実験・結果】

実験には光源周波数変調型マイクロ波分光器を用いた。約-130 K に冷却した自由空間セル内の陰極上に Ni 板を置き、微量の H_2S 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い、スパッタリング反応により、NiS を生成させた。既報の電子スペクトル [1] および ab initio 計算 [2] からの予想を参考に、290 ~ 315 GHz の周波数範囲で NiS のスペクトルを探索したところ、何本かの常磁性の吸収線を検出した。それらの一例を図 1 に示す。 ^{58}Ni (約 68 %) 種の他に、 ^{60}Ni (約 26 %) 種の吸収線が観測できたことから、これらを NiS によるものと帰属した。さらに、 ^{58}NiS については振動励起状態 $v=1$ の吸収線も検出した。最終的に 135 ~ 315 GHz の周波数範囲で振動基底状態では 63 本 (^{58}NiS 32 本、 ^{60}NiS 31 本)、振動励起状態では 30 本 (^{58}NiS のみ) の吸収線を観測した。

【解析・考察】

得られた周波数データを Hund の case (a) における $^3\Sigma^-$ 有効ハミルトニアンを用い、最小二乗法解析し、分子定数を決定した。決定した回転定数 B_e と遠心力歪定数 D_e から平衡核間距離 r_e 、伸縮振動数 ω_e および解離エネルギー D_e を得た。これらの値は ab initio 計算の結果を支持したが、Zheng らによる電子スペクトルから求められた値とは大きく異なっていた。彼らが観測した電子遷移の下側の状態はおそらく電子基底状態ではなく、他の電子励起状態であると考えられる。

また、本研究で得られたスピン-スピン結合定数 λ およびスピン-回転結合定数 γ から、 $^3\Pi$ 電子励起状態は $^3\Sigma^-$ 電子基底状態の上 3800 cm^{-1} に、 $^1\Sigma^+$ 電子励起状態は 8700 cm^{-1} に存在すると推定された。これらに対する電子スペクトルや ab initio 計算による今後の検証が期待される。

[1] X.Zheng, T.Wang, J.Guo, C.Chen, Y.Chen, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 137 (2004)

[2] A.J.Bridgeman, J.Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 211 (2000)