

# PdS のマイクロ波分光

(静岡大理) ○清瀬玄・岡林利明

## Microwave spectroscopy of PdS

(Shizuoka Univ.) Shizuka Kiyose, Toshiaki Okabayashi

### Abstract

The rotational spectrum of PdS in the  $^3\Sigma^-$  electronic ground state was observed by employing a source-modulated microwave spectrometer. The PdS radical was generated in a dc glow discharge through the mixture of H<sub>2</sub>S and Ar gases by a sputtering reaction with palladium sheets on a cathode. Rotational transitions of  $^{104}\text{PdS}$ ,  $^{106}\text{PdS}$ ,  $^{108}\text{PdS}$ , and  $^{110}\text{PdS}$  were measured in the 187-315 GHz region. Molecular constants were determined by a least-squares analysis. Molecular parameters derived from the molecular constants were compared with those of related molecules.

【序】遷移金属を含む分子種はその d 電子の影響により、典型元素のみからなる分子種には見られない様々な特異的性質をもつ。そのため、遷移金属化合物は古くから触媒や感光材など様々な用途に利用されてきた。なかでも、Pd、Pt が属する 11 族元素は、自動車の排ガス処理に用いられる三元触媒など、数多くの化学反応において触媒として利用されている。しかし、これら遷移金属触媒を運用する際には、硫黄化合物の存在下で触媒能を失活する現象（硫黄被毒）という問題点に注意しなければならない。この現象は金属表面に形成される金属-硫黄 (M-S) 間結合が触媒機能を阻害するために起こると考えられており、その理解のために様々な方面からの研究が行われてきた。そのような研究の一つに、M-S 間結合をもつ最も単純なモデル分子の性質を調べることで、間接的に触媒表面の結合の理解を目指すものがある。当研究室においても、マイクロ波分光法を用いて NiS[1]、PtS[2]、AgS[3]などの二原子硫化物の結合性についての詳しい物理化学的研究を行ってきた。しかしながら、硫黄との親和性が高く、硫黄被毒の問題が深刻なパラジウムと硫黄との結合のモデル分子である PdS の性質についてはほとんど知られておらず、わずかに理論計算による研究が一報あるのみである[4]。今回、マイクロ波分光法を用いて PdS の詳しい分光学的知見を初めて得たので報告する。

【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-150°Cに冷却した自由空間セル内の陰極上に Pd 板を置き、微量の H<sub>2</sub>S と 3 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 PdS を生成させた。類似分子の分子構造をもとに PdS の回転定数を予想し、それをもとに 300 GHz 帯で PdS のスペクトルを探索したところ、数本の常磁性の吸収線を検出した。これら吸収線が Pd の同位体比 ( $^{104}\text{Pd}$ :11%,  $^{106}\text{Pd}$ :27%,  $^{108}\text{Pd}$ :26%,  $^{110}\text{Pd}$ :12%) に対応するスペクトルパターンを示したことから、これらを PdS の最低のスピン状態 ( $\Omega=0$ ) による吸収線と帰属した。この状態を使って生成条件を最適化し、さらに詳しく探索したところ  $\Omega=0$  状態の半分程度の強度の常磁性吸収線 ( $\Omega=1^e$  状態)、およびそれと同程度の強度の反磁性吸収線 ( $\Omega=1^f$  状態) を検出した。得

られたスペクトルの一例を図1に示す。最終的に187~315 GHzの周波数範囲で計82本の吸収線を観測した。 $^{105}\text{PdS}$  ( $^{105}\text{Pd}$ :22%) については、核スピン  $I=5/2$  に起因する不完全な超微細分裂による強度低下のために、現在のところ十分なデータが得られていない。

【解析・考察】得られた遷移周波数を同位体種ごとに  $^3\Sigma^-$  状態に対する Hund's case (b) ハミルトニアンで最小二乗法解析し、 $^{104}\text{PdS}$ 、 $^{106}\text{PdS}$ 、 $^{108}\text{PdS}$ 、 $^{110}\text{PdS}$  の分子定数を得た。得られた回転定数と遠心力歪定数から振動数を見積もったところ  $\omega=430\text{ cm}^{-1}$  ほどになり、理論計算[4]による計算値  $\omega_e=426\text{ cm}^{-1}$  とよく一致した。また、得られた力の定数  $k$  の値を、類似分子 MO、MS (M=10、11 族遷移金属) と比較すると (図2)、10 族金属硫化物においても相対論効果による 5d 金属種 (PtS) での結合強化が確認された。現在、スピンスピン結合定数  $\lambda$  およびスピンスピン-回転定数  $\gamma$  を用いて、 $^3\Sigma^-$  電子基底状態と  $^3\Pi$  および  $^1\Sigma^+$  電子励起状態の間の相互作用について解析を進めている。また、 $^{105}\text{PdS}$  の超微細構造の観測についても計画している。

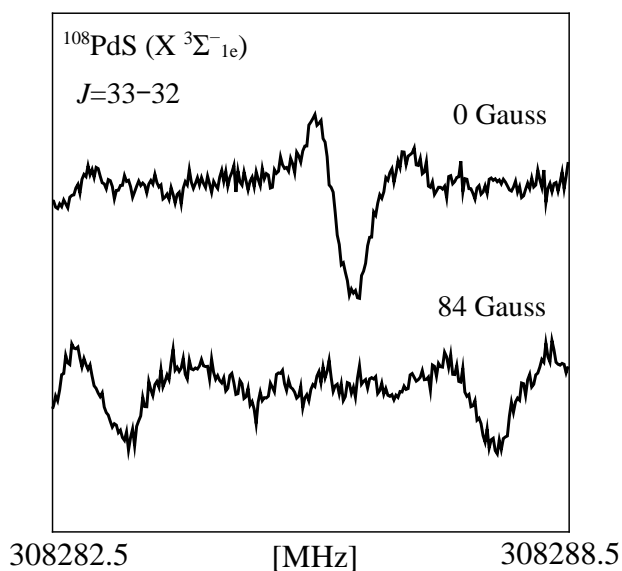


図1.  $X\ ^3\Sigma^-_{1e}$  状態における PdS のスペクトル

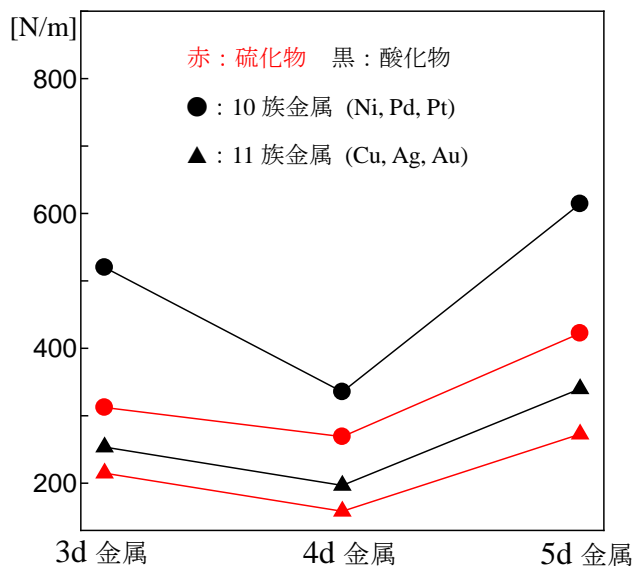


図2. 10、11 族金属硫化物および酸化物の力の定数  $k$  の比較

[1] T. Yamamoto, M. Tanimoto, T. Okabayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3744 (2007)

[2] T. Okabayashi, T. Yamamoto, T. Kurahara, D. Mizuguchi, S. Mizuno, M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **278**, 7 (2012)

[3] T. Okabayashi, A. Oya, T. Yamamoto, D. Mizuguchi, M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **329**, 13 (2016)

[4] B. Liang, X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A.*, **113**, 3336 (2009)