レーザー蒸発した希土類金属とシクロペンタジエンの反応生成物

日大生産工 〇宮崎 淳

1. 序論

レーザー蒸発法は、レーザー光を金属ター ゲットなどの沸点が高い物質の表面上に集 光・照射する事により、局所的に高温を達成 し、金属を蒸発させ気相や液相中に金属原子 を取り出す手法である。レーザーのエネルギ ーがターゲット上の一点に集中する事によ り、輻射熱が大きい抵抗加熱による金属蒸発 に比べて、周囲に熱が伝わることなく効率よ く原子が蒸発するため、低温実験では非常に 適した金属導入源となる。また、レーザー蒸 発により生成した金属原子は、高い並進エネ ルギーを持つと同時に高い励起状態にある ので、気相中に混合したガスとの反応により 新奇化学種の生成が期待される。本研究で は、希土類元素の中のSc とYb をターゲット にして、レーザー蒸発した希土類元素とシク ロペンタジエン(C5H6; Cpd) との反応生成物 について検討することを目的として実験を 行った。Sc とYb をターゲットとした理由 は、Sc は希土類元素の中で一番小さな原子 番号であり反応傾向を知ることができ、Yb はf 軌道の効果が期待される一番大きな原 子番号を持つ元素である事から、新奇化学種 の生成が期待できるためである。

2. 実験

レーザー蒸発のターゲットとなるYbとSc は、レアメタリック社の純度99.9%の物を 使用した。Cpd は、ジシクロペンタジエン (C₁₀H₁₂)をクラッキング生成したものを使 用した。実験を行ったチャンバー内の配置図 をFig. 1 に示す。チャンバーの前方に配置さ れたNd: YAGレーザー (Continuum Surelite I-10,532 nm, 200 mJ/pulse, 6 ns)の光を、凹凸 レンズを通してビーム径を2倍に拡げたの ち、平凸レンズ (f = 100)を通して金属ター ゲットに集光照射して金属をレーザー蒸発 した。Cpd は、コック付き試験管に入れて

チャンバー後方に配置した。導入はCpd 自身 の蒸気圧で行うため、試験管をスラッシュバ スに浸し、クラッシュアイスや水ーエタノー ル混合液を用いてサンプルの温度を下げ、さ らにニードルバルブを通すことで、導入時の 蒸気圧を調整した。Cpd 蒸気は、マトリック スガスであるアルゴンと共に、レーザー照射 と同期させた電磁パルスバルブを通して導 入し、閉サイクル型ヘリウム冷凍機で18K に冷却されたCsI 基板上に凝集させた。レー ザー蒸発とガス導入パルスを0.2 Hz で繰り 返し回数を変化させて、低温マトリックス単 離試料を生成した。試料の混合比は、Sc と Yb とCpd は実験前後の重量変化から、アル ゴンは予め体積を測定しておいたガスライ ンの圧力変化からそれぞれmol 数をだして、 比を求めた。

得られた低温マトリックス単離試料を、 FT-IR (Perkin Elmer System 2000, MCT detector, scan-range 4000 cm⁻¹ ~ 750 cm⁻¹)を 使用して赤外吸収スペクトルの測定を行った。

3.結果と考察

レーザー蒸発したSc とCpd の反応生成物 の赤外吸収スペクトルをFig.2 に示す。Fig.2 は、アルゴン希釈をせずにレーザー蒸発によ り生成したSc とCpd を直接反応させた際の 赤外吸収スペクトルである。(a)は、Cpd だ けを24 パルス導入した時のスペクトルであ る。(b) と(c) はそれぞれレーザー蒸発した Sc とCpd を360 パルス、720 パルス導入し た際のスペクトルで、下に行くほど導入量が 増えいる。スペクトル中に'Cpd' で記したピ ークは、低温マトリックス単離したCpd のス ペクトルでも観測された吸収である。そのほ かに、996 cm⁻¹ と1108cm⁻¹ に吸収が観測さ れ、それぞれCpd の環振動の吸収と帰属し た。

Reaction products of laser-evaporated lanthanide atoms with cyclopentadiene

Jun MIYAZAKI



レーザー蒸発したSc とCpd を360 パルス導入した際には(Fig.2 b)、806 cm⁻¹ の低波数側と 996 cm⁻¹ の高波数側に新たな吸収が見られた。さらに導入量を増やしていくと2 つの吸収は増加した (Fig. 2c)。得られたピークと、Sc のシクロペンタジエニル錯体であるトリス(シクロペンタジエニル)スカンジウム (ScCp₃) の赤外吸収位置とピーク強度比を比較したところ、ScCp₃ では、1010 cm⁻¹ 付近に C-H 面内変角の吸収が見られ、790 cm⁻¹ に C-H 面外変角の吸収が面内変角よりも高強度に観測される事から、この2つの吸収を ScCp₃ の吸収と帰属した。

レーザー蒸発したYb とCpd の反応生成物 の赤外吸収スペクトルをFig.3 に示す。Fig.3 は、Cpd をAr で希釈せずにYb と反応させた 際のスペクトルである。(a)は、Yb とCpd を 60 パルス導入した際のスペクトルであり、下 に行くに従って導入量(パルス数)を増やして 示してある。3 つのスペクトル全てで、Cpd の幅広の吸収が観測された。しかし、990 cm⁻¹ より高波数側の1010 cm⁻¹ にCpd と異なる新 たな吸収が見られた。(b) から(c) へと導入量 が増えるに従って、さらに823 cm⁻¹ と760 cm⁻¹ にも新たに吸収が観測された。Sc とCpd の 実験と同様に、Yb のシクロペンタジエニル ず 考慮したが、YbCp₃の低温マトリックス試料の 赤外吸収スペクトルは、779,794cm⁻¹ にC-H 面 外半角の吸収が高強度に見られ、さらに 1013,1017 cm⁻¹ にC-H 面外変角の吸収が観測 されるが、得られたスペクトルのピーク位置と ピーク強度はとは一致しなかった。よって、レ ーザー蒸発したYb とCpd との反応でYbCp₃ は生成せず、新たな化学種の生成が示唆され た。現在、密度汎関数法による構造・振動数開 成により新奇化学種の構造について検討を進 めている。



Fig.2 レーザー蒸発したSc とCpd の反応生成 物の赤外吸収スペクトル(Sc/Cpd = 1/31)



Fig. 3 レーザー蒸発したYb とCpd の反応生成 物の赤外吸収スペクトル (Yb/Cpd = 1/8)