

1P001

AgOH, AgSH のフーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大院・理) 橋本壽・久保田裕文・岡林利明

Fourier transform microwave spectroscopy of AgOH and AgSH

(Shizuoka Univ.)

Hisashi Hashimoto , Hirofumi Kubota , Toshiaki Okabayashi

【序】金属の水酸化物や水硫化物は、金属の種類によりその構造が大きく変化する。水酸化物については、イオン性の高いアルカリ金属(Li-Cs)とアルカリ土類金属(Ca-Ba)では直線構造をとるが、Mg と Al では疑似直線分子となり、イオン性の小さな貨幣金属(Cu, Ag)では明確な折れ曲がり構造をとることが知られている。一方、これまでに知られているすべての金属水硫化物の結合角は 90° であり、明確な折れ曲がり構造をとる。このような構造変化については、これまで通常のマイクロ波分光を用いて系統的に調べられてきた。ところが金属の違いが O-H 結合、S-H 結合に与える影響については、これまでほとんど調べられていない。これは、この効果は非常に小さく通常のマイクロ波分光法では知見を得ることが難しいためである。そこで、本研究では極めて分解能の高い超音速分子線フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用い、金属の違いによる O-H 結合、S-H 結合のわずかな変化を捉えることを目指した。

今回の研究対象としては、電子配置が閉殻構造でありスペクトル構造が単純であること、出発物質である純金属が安定で扱いやすいことなどの理由で銀化合物を選んだ。また、通常の軽水素 ($I_H=1/2$) では目的の情報を引き出せないため、重水素 ($I_D=1$) を用いて、核四極子相互作用を通して重水素原子核周りの電荷分布の情報を引き出すことにした。

【実験・結果】FTMW 分光法における AgOH および AgSH の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。まず H 同位体種については、Nd:YAG レーザーの

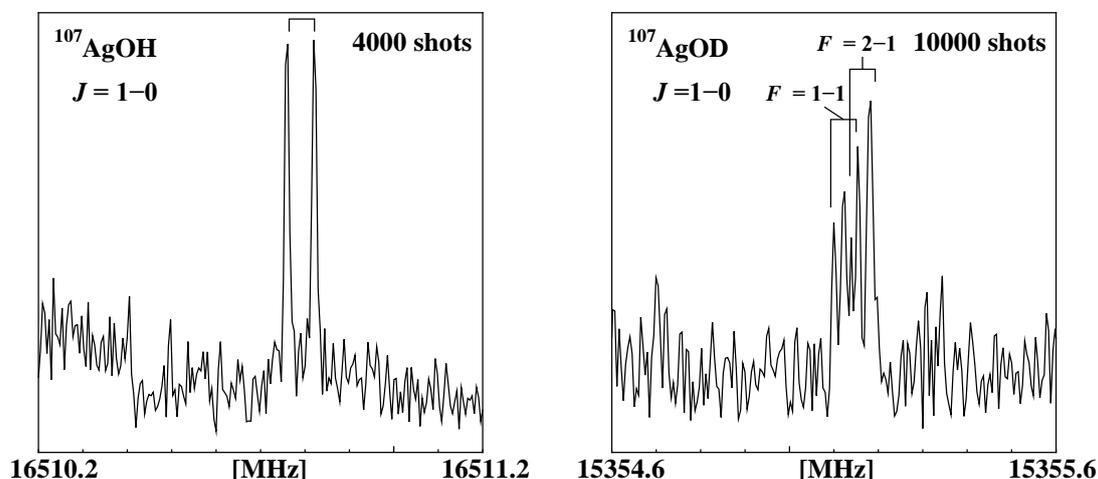


図 1: $^{107}\text{AgOH}$ および $^{107}\text{AgOD}$ の $J=1-0$ 回転遷移

2倍波(532 nm)の照射により気化させた銀原子を、パルス放電プラズマ中で H_2O (0.3% in Ar) または H_2S (0.3% in Ar)と反応させることで生成した。生成条件を最適化したのち、 D_2O , D_2S を用いて D 同位体種の測定を行った。これまでに 15~33 GHz の範囲で AgOH, AgOD, AgSH および AgSD の $J=1-0$ と $J=2-1$ 回転遷移を観測した。一例として AgOH と AgOD のスペクトルを図 1 に示す。

【解析・考察】得られた遷移周波数をミリ波分光のデータ^{[1],[2]}と共に Watson の *S-reduced Hamiltonian* を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。得られた核四極子定数 $\chi_{aa}(\text{D})$ の値を一次変換して結合軸成分の値である $\chi_{zz}(\text{D})$ の値を算出し、他の分子の $\chi_{zz}(\text{D})$ と比較した。予備的な解析では AgOD の $\chi_{zz}(\text{D})$ の値は 56 kHz ほどであり、共有結合性の C-D 結合を持つ AgCCD の eQq の値、170 kHz^[3] よりかなり小さい。これは AgOD の O-D 結合が比較的イオン性が高いことを反映すると思われる。現在、AgSD についても同様の解析を進めている。

[1] C. J. Whitham, H. Ozeki, S. Saito, J. Chem. Phys. **110**, 11109 (1999)

[2] T. Okabayashi, T. Yamamoto, D. Mizuguchi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett. **551**, 26 (2012)

[3] T. Okabayashi, H. Kubota, M. Araki, N. Kuze, Chem. Phys. Lett. **577**, 11 (2013)