

2P015

AuSD のマイクロ波分光

(静岡大院理)○高橋竜樹・橋本壽・久保田裕文・岡林恵美・岡林利明

Microwave spectroscopy of AuSD

(Shizuoka Univ.)

Tatsuki Takahashi, Hashimoto Hisashi, Hirofumi Kubota, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

【序】金は化学的に非常に安定で極めて反応性に乏しい元素として知られており、古くから貨幣や装飾品として利用されてきた。しかし近年になって、金をナノサイズまで微小化した金クラスターに高い反応性と触媒活性が発現することが明らかとなってきた[1]。この際、金クラスター単独では不安定であるためチオラート(RS)などの有機化合物で表面を保護する必要があり[2]、その安定化にはクラスター表面での金-硫黄間結合が大きく寄与していると考えられている。我々は数年前より金-硫黄間結合に対する最も単純なモデル分子の1つである AuSH に注目し、マイクロ波分光による研究を行ってきた。昨年の分子分光研究会において、我々は AuSH の初めての分光学的検出を報告し、予備的な r_0 構造決定と金原子核に起因する核四極子相互作用に関する議論を行った[3]。今回、新たに重水素化体 AuSD を観測し、AuSH のデータと同時解析を行うことで、さらに詳しい知見を得たので報告する。

【実験・結果】AuSD の観測には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器と、スパッタリング法と組み合わせた光源変調型ミリ波(mmW)分光器を用いた。

FTMW 分光器による実験では、Ng:YAG レーザーの2倍波 (50 mJ/pulse) を金箔上に集光し、気化した金原子を放電プラズマ中で $D_2S(0.3\% \text{ in Ar})$ と反応させることで AuSD を生成した。得られたスペクトル線の例を図1に示す。図に示されているように、Au 原子核だけでなく重水素原子核に起因する超微細分裂が観測された。最終的に、7~35 GHz の領域で、 $J=1-0\sim 5-4$ 、 $K_a=0$ のスペクトル線を計11本観測した。

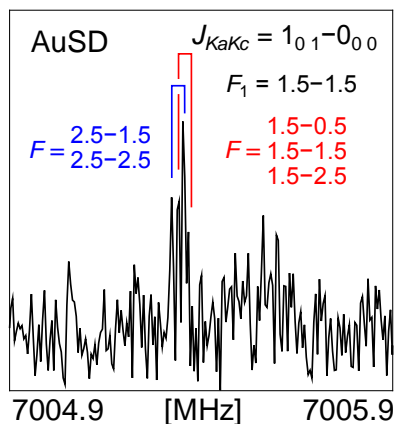


図1. AuSD の FTMW スペクトル

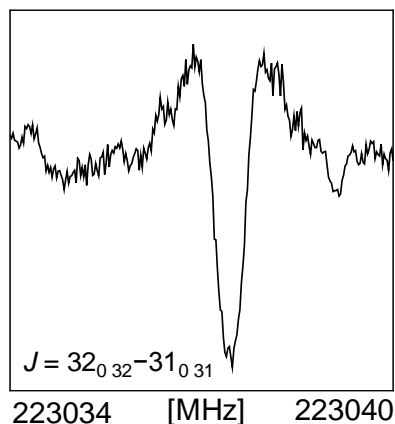


図2. AuSD のミリ波スペクトル

ミリ波分光器による実験では、3 mTorr の Ar で希釈した微量の D_2S を用いて、放電電流 200 mA の直流グロー放電により、 -150°C に冷却したセル内の陰極上に置いた金板からのスパッタリング反応を起こすことで AuSD を生成した。得られたスペクトル線の一例を図 2 に示す。この領域では、どちらの原子核に起因する超微細分裂も観測されなかった。最終的に、145~244 GHz の領域で、 $J=21-20\sim 35-34$ 、 $K_a=0\sim 7$ の a 型遷移のスペクトル線を計 111 本観測した。

【解析・考察】観測された遷移周波数を Watson の S -reduced ハミルトニアンを用いて最小自乗法解析し、AuSD の分子定数を決定した。この際、遠心力歪み定数 D_k の値は調和力場計算による推定値に固定した。求めた AuSD の基底状態の回転定数と先の AuSH [3] の基底状態の回転定数に対して、力場計算から求めた振動回転定数の調和項を補正して、零点振動の効果の大部分を取り除いた回転定数を得た。これら二種類の回転定数に対して最小二乗法解析を行い、AuSH の r_0 構造と r_z 構造を決定した。表 1 にその結果を示す。類似分子である CuSH, AgSH の r_z 構造と比較すると、S-H 結合は 0.01 Å 程、結合角は 1° 程の差でよく一致しており、これらの分子種における金属-硫黄間結合の様式がよく似ていることが確かめられた。

また、得られた分子構造を使って、AuSD の $\chi_{aa}(D)$ の値から結合軸方向成分 $\chi_{zz}(D)$ の値を見積もった。結果を表 2 に示す。得られた $\chi_{zz}(D)$ の値は類似分子である AgSD や HSD の値と大きな差が見られなかった。このことから AuSD の S-D 結合は、金原子核の大きな相対論効果の影響をほとんど受けておらず、その影響は D 原子付近まで到達していないと考えられる。

表 1. MSH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

	AuSH		AgSH	CuSH
	MW(r_0)	MW(r_z)	MW(r_z)	MW(r_z)
$r(M-S)/\text{\AA}$	2.214	2.215	2.314	2.093
$r(S-H)/\text{\AA}$	1.374	1.351	1.347	1.351
θ/degree	94.1	94.6	93.1	93.7
Ref.	This work	This work	[4]	[4]

表 2. MSD (M=Au, Ag) および HSD の $\chi_{zz}(D)$

	AuSD	$^{107}\text{AgSD}$	$^{109}\text{AgSD}$	HSD
$\chi_{zz}(D)$	154	159	178	153.7
Ref.	This work	[5]	[5]	[6]

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal., **115**, 301 (1989)
 [2] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, H. Grönbeck, J. Am. Chem. Soc., **130**, 3756 (2008)
 [3] 久保田裕文, 内田将太, 岡林利明, 分子分光研究会 L6 (2013)
 [4] T. Okabayashi, Y. Yamamoto, D. Mizuguchi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett., **551**, 26 (2012)
 [5] 橋本壽, 久保田裕文, 岡林利明, 分子科学討論会 1P001 (2013)
 [6] R. Viswanathan, T. R. Dyke, J. Mol. Spectrosc., **103**, 231 (1984)