

H₂S-AgSH のフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光

(静岡大院・理) ○白崎隼平, 岡林恵美, 岡林利明

Fourier transform microwave (FTMW) spectroscopy of H₂S-AgSH

(Shizuoka Univ.)

○Jumpei Shirasaki, Emi Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

【序】銀は古くから貨幣や食器などに広く用いられてきており、我々にとって最も身近な金属のひとつである。銀の工業的用途としては、その高い電気伝導率を利用した銀導線が有名であるが、触媒としての利用も行われている。その代表例がエチレンオキド合成触媒であり、これには粒径 5~50 nm まで微小化した銀粒子をアルミナに担持したものが 50 年以上にわたって用いられてきた[1]。近年の研究によると、銀微粒子の粒径をクラスターサイズである 2~4 nm まで小さくすると、エチレンオキドの生成速度が約 4.6 倍に増大することが明らかになり、銀クラスターの触媒利用があらためて注目を浴びている[2]。銀クラスターを触媒として利用する際には、他の金属クラスター触媒と同じく凝集を防ぐための保護剤が必須である。同族金属である金クラスターの保護剤としてはチオラートが有名であるが、チオラートで保護した銀クラスターは劣化しやすく実用には耐えないことが知られている[3]。これはクラスター表面に形成される Ag-S 結合がクラスターの安定化に十分に寄与できていないことを意味する。当研究室では、これまでに Ag-S 系の最も単純なモデルである AgS[4]および AgSH[5]の研究を行い、Ag-S 間結合に関する物理化学的知見を得てきた。本研究では、H₂S-AgSH を分光学的に初めて検出し、S-Ag-S 架橋構造についての知見を得たので報告する。このような架橋構造を持つ分子種については、金原子を含む分子種を当研究室で検出しており[6]、本例で 2 例目となる。

【実験・結果】H₂S-AgSH の生成には放電支援型レーザーアブレーション法と組み合わせた FTMW 分光器を用いた。Ar で 2.0% に希釈した H₂S を、パルスバルブを用いて背圧 4 atm で噴射し、Nd:YAG レーザーの第 2 高調波(532 nm, 50 mJ/pulse)によるアブレーションで気化した銀原子と混合したのちに、1.4 kV のパルス放電を行い、目的分子を生成した。まず、Gaussian 09 の MP2 計算を用いて目的分子の構造を予想し、そこから得られた回転定数をもとに $J=5-4$ 遷移が 13.8 GHz 付近に現れると予想して実験を行った。その結果、予想か

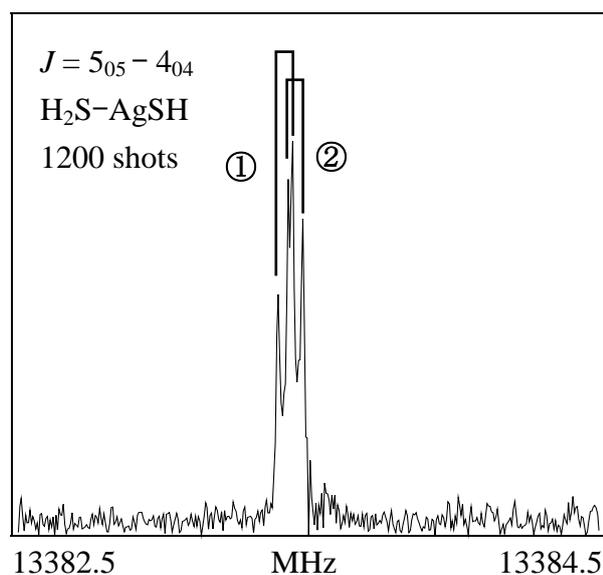
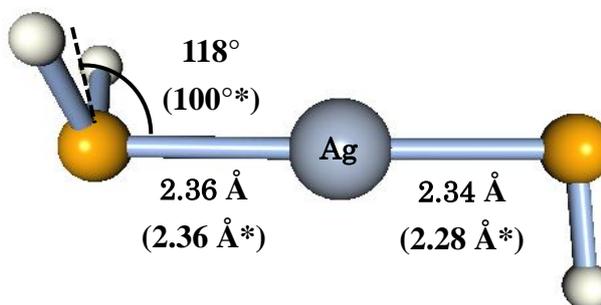


Fig. 1 観測された H₂S-AgSH のスペクトル

ら 400 MHz ほど低周波数側で Fig. 1 のような 2 本の反磁性的なスペクトル線を検出した。これらのスペクトル線は放電またはレーザーを止めるとスペクトル線が消失したことから、銀を含む不安定分子種によるものと考えられた。また、低周波数側と高周波数側のスペクトル線（以後、それぞれ①および②と呼ぶ）の強度比は常に一定であり、その相対強度比は 1:1 と ^{109}Ag と ^{107}Ag の同位体存在度比にほぼ等しいことから、この分子種に含まれる銀原子の数は 1 個であることが分かった。また、①と②の遷移周波数が非常に近いことから、銀原子は重心のすぐ近くに位置すると判断された。これらを総合的に判断して、これら 2 本のスペクトル線は $\text{H}_2\text{S-AgSH}$ の 2 つの同位体種によるものと結論した。ただし、両者の遷移周波数の差が非常に小さいために零点振動の影響が無視できず、どちらが ^{109}Ag および ^{107}Ag 種であるかについては現段階では判定できていない。この判定を行うために、同位体濃縮された ^{107}Ag 試料を用いた実験の準備を進めている。これまでに 8~26 GHz の範囲で、 $J = 3\text{-}2\text{-}9\text{-}8$, $K_a = 0\text{-}1$ のスペクトル線を ^{109}Ag 種および ^{107}Ag 種についてそれぞれ計 13 本ずつ観測した。

【解析・考察】観測した遷移周波数から、Watson の S-reduced Hamiltonian を用いて最小二乗法解析を行い、 $\text{H}_2\text{S-AgSH}$ の分子定数を決定した。得られた分子定数から二原子分子近似を用いて最低の伸縮振動数を求めると、①と②の同位体種に対して共に 237 cm^{-1} 程となった。これらは ^{107}Ag 種に対する MP2 計算による ν_9 ($\text{H}_2\text{S-Ag}$ 伸縮) 振動数 (245 cm^{-1}) とよく一致している。このことは今回の帰属の妥当性を支持していると考えられる。

今回の回転定数をもとに、一部の構造パラメータを類似分子のものに近似することで、 $\text{H}_2\text{S-AgSH}$ の予備的な r_0 構造を求めた。結果を Fig. 2 に示す。 $r(\text{H}_2\text{S-Ag})$ は $r(\text{Ag-SH})$ よりも 0.02 \AA 程長いことが分かった。この値は対応する MP2 計算値 0.08 \AA よりも若干小さいものの大小関係は同じであり、 $\text{H}_2\text{S-Ag}$ 間は配位結合、 Ag-SH 間は共有結合であることを反映していると思われる。理論計算値との一致が悪い理由は、銀原子の座標がほぼ重心に近く、実験的な構造が正確に求まり難いためと考えられる。同様な現象は $\text{H}_2\text{S-AuSH}$ においても見られる[6]。現在、 $\text{H}_2\text{S-AgSH}$ のより正確な分子構造を求めるために D 同位体種の観測を進めており、当日はそれらも合わせて議論を行う予定である。



*Gaussian 09 MP2 による理論計算値
基底関数 Ag: aug-cc-pVTZ-PP/ S, H: cc-pVTZ

Fig. 2 $\text{H}_2\text{S-AgSH}$ の r_0 構造

[1] 岩倉具敦, 触媒, **40**, 570 (1998)

[2] Y. Shiraishi and N. Toshima, J. Mol. Catal. A Chem., **141** 187 (1999)

[3] Yuichi Negishi, Rio Arai, Yoshiki Niihori, and Tatsuya Tsukuda, Chem. Commun., **47**, 5693, (2011)

[4] 岡林利明, 大矢篤志, 山本拓也, 水口伝一朗, 岡林恵美, 谷本光敏, 分子分光研究会 (2008)

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

[6] 岡林利明, 久保田裕文, 第 14 回分子分光研究会 **L31** (2014)