

AuOH のミリ波分光

(静岡大院理)○高橋竜樹・岡林恵美・岡林利明

Millimeter microwave spectroscopy of AuOH

(Shizuoka Univ.)

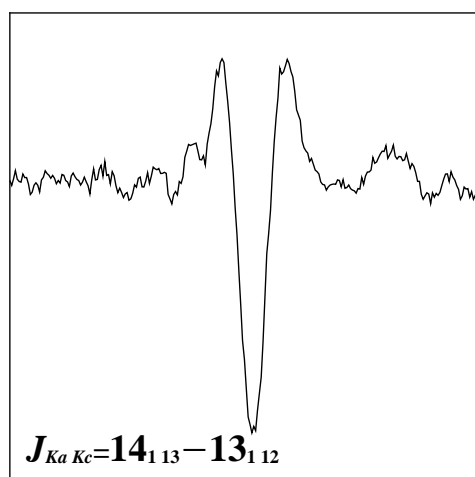
Tatsuki Takahashi, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

【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、近年になって構成原子数 100 個以下の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になり、新しい機能性物質の構成単位として注目されている[1]。その際、金クラスターは単体では不安定であるため、チオラート(RS)などで表面を保護してやる必要がある[2]。このような安定化はセレンラート(RSe)ではより強く発現し[3]、アルコキシド(RO)では発現しないことから、金-16 族元素間の結合性とクラスター安定化との関係に興味もたれている。当研究室では、金-アルコキシド系の最も単純なモデル分子の一つである AuOH に注目し、Au-O 結合に関する詳しい物理化学的知見を得ることを目的として、マイクロ波分光による研究を行ってきた。本年の分子分光研究会において、AuOH と AuOD のフーリエ変換マイクロ波分光について報告したが、 $K_a=0$ 状態の遷移しか観測できなかったために、詳しい分子構造等について議論することができなかった[4]。そこで、今回ミリ波分光法を用いて、 $K_a>0$ 状態の遷移の検出を目指した実験を行った。

【実験・結果】AuOH の観測には、スパッタリング法と組み合わせた光源変調型マイクロ波分光器を用いた。水バブラーを通過させた Ar ガスを 3 mTorr の圧力でセルに導入し、放電電流 200 mA の直流グロー放電を行い、陰極上に置いた金板からのスパッタリング反応によって AuOH を生成した。この際、セルの温度は約-150°Cに冷却した。得られたスペクトル線の一例を図 1 に示す。これまでに、150~301 GHz の領域で、 $J=12-11\sim 18-17$ 、 $K_a=0\sim 4$ の a 型遷移のスペクトル線を計 24 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、非対称コマとしての AuOH の分子定数を初め

て決定した。得られた AuOH の回転定数 A_0 , B_0 , C_0 と FTMW 分光[4]による AuOD の $(B_0+C_0)/2$ を用いて予備的な r_0 構造を得た。その結果を表 1 に示す。得られた結合角は 103.0°であり、理論計算 [DK3-CCSD(T)] [5]の値と非常によく一致する。また、この値は、他の貨幣金属水



235168 [MHz] 235174

図 1. AuOH のミリ波スペクトル

酸化物である AgOH と CuOH の結合角[6]よりも明らかに小さい。金属水酸化物の結合角は金属-酸素間結合のイオン性と密接な関係があることが知られており、イオン性の大きなアルカリ金属などでは直線構造を、イオン性がやや小さいアルミニウムなどでは擬似直線構造をとるが、イオン性が小さく共有性の大きな貨幣金属では折れ曲がり構造をとる。今回の AuOH の結合角はこれまで知られている金属水酸化物の中では最小であり、水の結合角(104.5° [7])よりも小さい。これは金-酸素間結合がほぼ共有結合であると見なしてよいことを意味する。

また、今回求めた Au-O 結合距離は 0.02 Å 程理論計算値よりも長い。金は非常に相対論効果の影響が大きく表れる原子であることから、今回みられる差は理論計算において相対論効果による原子半径の収縮を十分に考慮できていないことが原因である可能性が高い。一方、O-H 結合距離も 0.03 Å 程理論計算値よりも長い。理論計算値は AgOH, CuOH の実験値とよく一致していることから、こちらは実験値の方に問題がある可能性がある。この原因として、現段階では AuOD の回転定数 A_0 , B_0 , C_0 が独立に決まっていなかったことが挙げられる。そこで、現在 AuOD のミリ波スペクトルの観測を進めている。また、O-H 間距離については零点振動の影響を強く受けていることが予想されるので、ミリ波分光により決定できる遠心力歪定数を用いて調和力場解析を行い、振動平均構造(r_z 構造)を用いた議論も行う予定である。

表 1. MOH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

| | AuOH | | AgOH | CuOH |
|----------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | MW(r_0) | DK3-CCSD(T)* | MW(r_z) | MW(r_z) |
| $r(\text{M-O})/\text{\AA}$ | 1.9414 | 1.963 | 2.0185 | 1.7718 |
| $r(\text{O-H})/\text{\AA}$ | 1.002 | 0.977 | 0.9639 | 0.9646 |
| θ/degree | 103.0 | 103.7 | 107.8 | 110.1 |
| Ref. | This work | [5] | [6] | [6] |

*基底関数 Au: (21s17p11d9f)/[13s11p7d4f], O: (10s6p4d)/[5s3p2d], H: (6s4p)/[3s2p]

[1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989)

[2] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, and H. Grönbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3756 (2008)

[3] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2649 (2012)

[4] 岡林利明, 橋本壽, 岡林恵美 分子分光研究会 L11 (2015)

[5] S. Ikeda, T. Nakajima, and K. Hirao, *Mol. Phys.*, **101**, 105 (2003)

[6] C. J. Whitham, H. Ozeki, and S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **112**, 641 (2000)

[7] A. R. Hoy and P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 1 (1979)