

AuOD のミリ波分光

(静岡大理)○岡林利明・高橋竜樹・岡林恵美

Millimeter microwave spectroscopy of AuOD

(Shizuoka Univ.)

Toshiaki Okabayashi, Tatsuki Takahashi, Emi Y. 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。昨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]ので、ミリ波分光法を用いて $K_a>0$ 状態の遷移の観測を行った。AuOH の結果については、昨年の分子科学討論会[5]にて報告したが、その後 AuOD についても観測を行ったので報告する。

【実験・結果】AuOD 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。重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 AuOD 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部を図 1 に示す。これまでに、202~311 GHz の領域で、 $J=13-12\sim 20-19$ 、 $K_a=0\sim 4$ の a 型遷移のスペクトル線を計 31 本観測した。

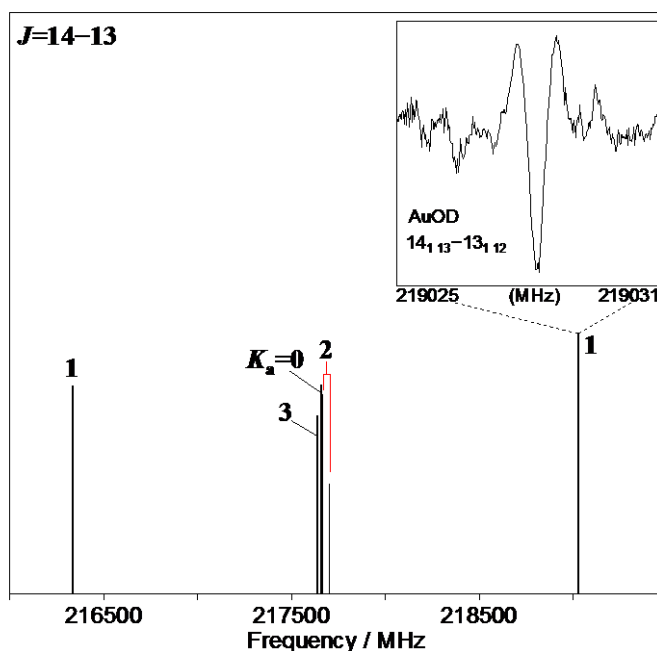


図 1 観測された AuOD のスペクトルパターン

【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 AuOD の分子定数を決定した。昨年報告した AuOH の回転定数 A_0, B_0, C_0 [5]と本研究による AuOD の A_0, B_0, C_0 を用いて r_0 構造を決定した。さらに、両同位体種について得られた遠心力歪定数を再現するように調和力場を設定し、それを用いてゼロ点振動の調和振動成分の影響を取り除いた r_z 構造を決定した。その結果を表 1 に示す。得られた結合角は 104.1° であり、理論計算 [DK3-CCSD(T)] [6]の値と非常によく一致する。また、この値は、他の貨幣金属水酸化物である AgOH と CuOH の結合角[7]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° [8]) 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 \AA 程理論計算値よりも短い。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 結合距離は理論計算値とよく一致する。また、この値は AgOH, CuOH の値ともよく一致しており、水酸基部分の構造はどの貨幣金属水酸化物においても大きくは変わらないことが確かめられた。

表 1. MOH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

	AuOH		AgOH	CuOH
	MW(r_z)	DK3-CCSD(T)*	MW(r_z)	MW(r_z)
$r(\text{M-O})/\text{\AA}$	1.9431(1)	1.963	2.0185	1.7718
$r(\text{O-H})/\text{\AA}$	0.9707(13)	0.977	0.9639	0.9646
θ/degree	104.1(1)	103.7	107.8	110.1
Ref.	This work	[6]	[7]	[7]

*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] 岡利明, 橋本壽, 岡林恵美 L11 分子分光研究会 (2015)
 [5] 高橋竜樹, 岡林恵美, 岡利明 4P006 分子科学討論会 (2015)
 [6] S. Ikeda, T. Nakajima, and K. Hirao, *Mol. Phys.*, **101**, 105 (2003)
 [7] C. J. Whitham, H. Ozeki, and S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **112**, 641 (2000)
 [8] A. R. Hoy and P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 1 (1979)