

AuS のマイクロ波分光
(静岡大理) ○水野翔平・徳元美春・岡林利明

Microwave spectrum of gold monosulfide AuS
(Shizuoka Univ.) Shohei Mizuno, Miharu Tokumoto, Toshiaki Okabayashi

Abstract

The rotational spectrum of AuS in the $X^2\Pi_{3/2}$ electronic ground state was observed by employing a source-modulation microwave spectrometer. The AuS radical was generated in a dc glow discharge through the mixture of H_2S and Ar gases by a sputtering reaction with an Au target. Rotational transitions of AuS were measured in the 82–311 GHz region. Molecular parameters derived from the observed transition frequencies were compared with those of theoretical calculations previously reported in literature.

【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、古くから貨幣や装飾品として利用されてきた。この様な金のもつ特異な性質にはその大きな相対論効果が大きく関わっていることが知られており、金化合物に関する詳しい物理化学的データは最新の理論化学計算のベンチマークとしてなくてはならないものとなっている[1]。また、構成原子数 100 個以下の金クラスターには高い反応性と優れた触媒活性が発現し、さらにそれらの性質が構成原子数や幾何構造などの構造パラメーターによって顕著に変化することから、新しい機能性物質の構成単位としても注目されている[2]。しかし、金クラスターは単体では不安定で容易に凝集してしまうため、チオラート(RS)などによる保護が必須であり、その際に生成する金-硫黄間結合の理解には大変興味を持たれている。金-硫黄間結合の最も単純なモデルとしては一硫化金 AuS や一水硫化金 AuSH などが挙げられるが、これらの化合物については理論化学計算がいくつか行われているものの、実験的には AuS の光電子スペクトル[3,4]が僅かに知られているだけである。本研究では一硫化金 AuS をスパッタリング反応により生成し、マイクロ波分光を用いて金-硫黄間結合についての物理化学的知見を得たので報告する。

【実験】実験には、光源周波数変調型マイクロ波分光器を用いた。液体窒素で約 -150°C に冷却させたセル内の陰極板上に金板を乗せ、微量の H_2S と Ar ガス 3mTorr を用いて、放電電流 300mA で直流グロー放電を行い、スパッタリング反応により AuS を生成した。このとき、同じく陰極上に設置した銀板から生成する AgS と AgSH を用いてスパッタリング反応の進行を監視した。まず、我々の分光器の感度の高い 296~311 GHz の範囲で実験を行ない、39 本の短寿命種の吸収線を観測した。それら 1 本 1 本について、金板を入れない条件下で

の実験と比較することで、303258MHz に現れる吸収線が金原子を含む分子種であることを見出した(Fig.1)。類似分子の核間距離をもとに AuS の回転定数を見積もったところ、この吸収線が AuS の $J=37.5-36.5$ 遷移である可能性が考えられた。続いて、 $J=36.5-35.5$ に対応する遷移も確認できたため、これらを AuS の吸収線と帰属した。最終的に 82~311 GHz の範囲で AuS の回転遷移を 19 本観測した。それらのうち、 $J=12.5-11.5$ と $J=10.5-9.5$ 遷移には金原子核($I=3/2$)に起因する超微細分裂が観測された。振動励起状態のスペクトルは、強度が弱く観測できなかった。なお、今回の実験条件下では AuSH と思われる吸収線は全く観測されず、AgS と AgSH が同程度の強度をもつ銀板を用いた系とは大きく異なっていた。

【結果・考察】 AuS は大きなスピン軌道相互作用定数 $A=1280\text{cm}^{-1}$ [3]をもつために、今回の実験では最低のスピン状態 $^2\Pi_{3/2}$ のみを検出した。得られた遷移周波数を Hund's case (c)ハミルトニアンを用いて最小二乗法解析し、AuS の振動基底状態の分子定数を決定した。得られた回転定数より AuS の結合距離として $r_0=2.159\text{Å}$ を得た。また、回転定数と遠心力歪定数の値から伸縮振動数を $\omega=408\text{cm}^{-1}$ と見積もった。今回見積もった振動数の値は光電子スペクトルの値(400cm^{-1} [3], 410cm^{-1} [4])とよく一致しており、今回観測した化学種が AuS であることが確認された。本研究の値を過去の理論計算値 ($r_e=2.204\sim 2.331\text{Å}$, $\omega_e=358\sim 383\text{cm}^{-1}$) [5,6]と比較すると、理論計算は結合距離を $0.05\sim 0.17\text{Å}$ 程長く、振動数を $25\sim 50\text{cm}^{-1}$ 程低く見積もっていた。このことは、理論計算において金原子の大きな相対論効果を十分に取り込めていないことを意味する。超微細分裂については $J=10.5-9.5$ 遷移の吸収線の S/N が悪く完全な帰属には至っていないが、予備的な解析では AuO のそれとかなり近い。今後、分解能の高い FTMW 分光器による超微細構造の観測を計画している。

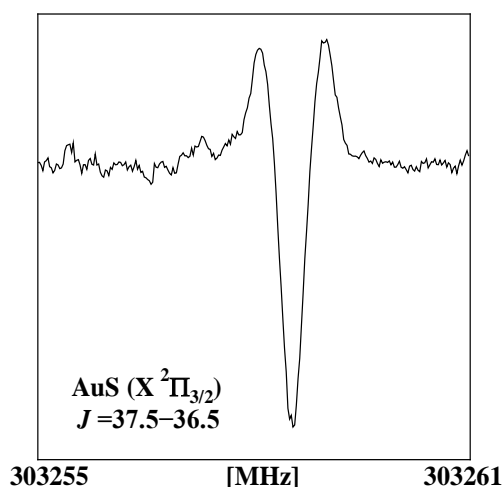


Fig.1 The rotational spectrum of AuS in the $X^2\Pi_{3/2}$ state

- [1] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4421 (2004).
- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- [3] T. Ichino, A. J. Gianola, D. H. Andrews, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **108**, 11307 (2004).
- [4] H. J. Zhai, C. Bürgel, V. Bonacic-Koutecky, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9156 (2008).
- [5] Z. J. Wu, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5951 (2005).
- [6] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 411 (1999).