

## AuSH のマイクロ波分光

(静岡大院理)○久保田裕文・内田将太・岡林恵美・岡林利明

### Microwave spectroscopy of gold hydrosulfides

(Shizuoka Univ.)

Hirofumi Kubota, Shota Uchida, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

#### Abstract

The pure rotational spectrum of AuSH in the  $X^1A'$  electronic ground state was observed in the 7–37 and 137–311 GHz regions by employing Fourier–transform microwave (FTMW) and source–modulation millimeter–wave spectrometers, respectively. For the FTMW experiment, the AuSH molecule was generated by a discharge–assisted reaction of laser–ablated Au with H<sub>2</sub>S diluted with Ar. For the millimeter–wave experiment, it was generated in a dc glow discharge through the mixture of H<sub>2</sub>S and Ar gases by a sputtering reaction with an Au target. Molecular constants were determined by a least-squares analysis. Molecular parameters derived from the molecular constants were compared with those of related molecules.

【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である AuS と AuSH に注目し、マイクロ波分光による物理化学的性質の研究を行ってきた。AuS に関しては、昨年の当会においてミリ波分光法を用いた検出と得られた物理化学的知見について報告を行った[3]。今回新たに、フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法とミリ波分光法により AuSH を分光学的に初めて検出し、その物理化学的知見を明らかにしたので報告する。

【実験・結果】まず、FTMW 分光法を用いて AuSH のスペクトルの検出を行った。AuSH の生成には、パルス放電と組み合わせたレーザーアブレーション装置を用いた。Nd:YAG レーザーの 2 倍波(532 nm, 50 mJ/pulse)を金箔上に集光し、気化させた金原子と H<sub>2</sub>S(0.2% in Ar)とを放電プラズマ中で反応させた。初めに、分光器の感度が比較的高い 14 GHz 帯で AuSH のスペクトル線を探索したところ、図 1 の様なスペクトル線を検出した。さらに、そのまわりで金原子核( $I=3/2$ )に起因する超微細構造を捜したところ、予想通り観測することができたので、得られたスペクトルを AuSH のものと帰属した。最終的に、超微細分裂した  $K_a=0$  成分のスペクトル線を 7~37 GHz の範囲で計 15 本観測した。

続いて、ミリ波分光法を用いて  $K_a > 0$  成分の観測を行った。AuSH の生成にはスパッタリング反応を利用した。液体窒素で約  $-150^\circ\text{C}$  に冷却したセル内の陰極板上に静置した金板を用い、微量の  $\text{H}_2\text{S}$  と 3 mTorr の Ar ガスを流しながら放電電流 200 mA で直流グロー放電を行った。AuSH のスペクトルを捜す際には、同時に生成する AuS の吸収線が強くなるように生成条件を調節した。最終的に 137~311 GHz の範囲で AuSH の  $K_a=0\sim 7$  の吸収線を計 114 本観測した。

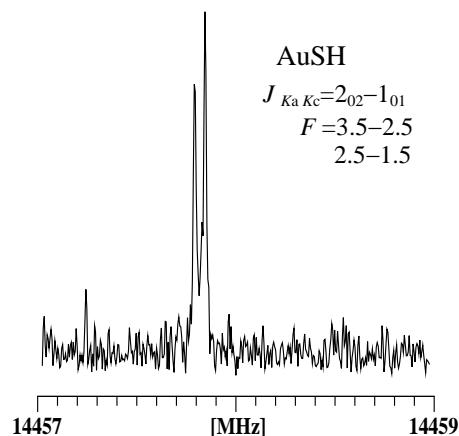


Fig. 1 Rotational spectrum of AuSH in the  $X^1A'$  state

【解析・考察】観測された遷移周波数を最小自乗法解析し、AuSH の分子定数を初めて決定した。さらに、得られた回転定数をもとに表 1 に示す  $r_0$  構造を得た。ただし、現段階では同位体種のデータが無いいため、結合角を AgSH, CuSH[4]の結合角  $93^\circ$  に固定した。また、二原子分子近似  $\omega = [4\{(B_0 + C_0)/2\}^3/D_0]^{1/2}$  を用いて Au-S 伸縮振動の振動数を見積もったところ約  $380\text{ cm}^{-1}$  となった。これらを硫化金 AuS[3]の値と比較すると、AuSH の Au-S 振動数は約  $20\text{ cm}^{-1}$  小さい値となり、Au-S 結合は約  $0.05\text{ \AA}$  ほど長い。これは AuSH の Au-S 結合がほぼ単結合であるのに対し、AuS での Au-S 結合は若干二重結合性を帯びているためと考えられる。同様の傾向は既報の銅と銀の化合物でも見られる。Gaussian 09 を用いた MP2 (aug-cc-pVTZ-pp/cc-pVTZ) 計算結果と比較すると、結合距離は  $0.04\text{ \AA}$  ほど、 $\omega_3$  は  $30\text{ cm}^{-1}$  ほどの差で一致しており、これらは実験結果と矛盾しない。また、AuSH の  $\chi_{\text{aa}}(\text{Au})$  は AuH と AuI の間の値となり、銅化合物の場合の傾向と一致した。これは Au と Cu の水硫化物は共に単結合から形成されており、ハロゲン化物や水素化物における結合と傾向が良く似ていることを意味する。今後は、より精密な構造決定を行うために重水素化物の観測を行う予定である。

Table1 Structural parameters of AuSH and related species

	AuSH		AgSH	CuSH	AuS	AgS	CuS
	MW( $r_0$ )	MP2( $r_e$ )	MW( $r_z$ )	MW( $r_z$ )	MW( $r_0$ )	MW( $r_e$ )	MW( $r_e$ )
$r(\text{M-S})/\text{\AA}$	2.214	2.181	2.314	2.093	2.159	2.288	2.050
$r(\text{S-H})/\text{\AA}$	1.381	1.343	1.347	1.351			
$\theta/\text{degree}$	93(fixed)	94.4	93.1	93.7			
Ref.	This work	This work	[4]	[4]	[3]	[5]	[6]

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

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

[3] 水野翔平, 徳元美春, 岡林利明, 分子分光研究会 (2012)

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

[5] 岡林利明, 大矢篤志, 山本拓也, 水口伝一郎, 岡林恵美, 谷本光敏, 分子分光研究会(2008)

[6] J. M. Thompsen and L. M. Ziurys, Chem. Phys. Lett., **344**, 75 (2001).