

H₂S–AuSH の FTMW 分光

(静岡大院理)○岡林利明・久保田裕文

FTMW spectroscopy of H₂S–AuSH

(Shizuoka Univ.)

Toshiaki Okabayashi, Hirofumi Kubota

Abstract

The pure rotational spectrum of H₂S–AuSH was observed in the 8–26 GHz regions by employing Fourier–transform microwave (FTMW) spectrometer. The H₂S–AuSH species was generated by a discharge–assisted reaction of laser–ablated Au with H₂S diluted with Ar. The deuterated species, H₂S–AuSD, HDS–AuSH, HDS–AuSD, D₂S–AuSH, and D₂S–AuSD, were also observed. 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[3,4]。これらの研究の際、未知の金を含む化学種のフーリエ変換マイクロ波(FTMW)スペクトルが見つかり、今回それが H₂S–AuSH に帰属できたので報告する。

【実験】H₂S–AuSH のスペクトル線は、FTMW 分光法を用いた AuSH のスペクトル探索中に見つかった。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 H₂S(0.2% in Ar)とを放電プラズマ中で反応させた。14 GHz 帯で AuSH のスペクトル線を探索したところ比較的強度の大きな 5 本のスペクトル線が見つかり、それらのうちの 1 本を AuSH と帰属することができた[3]。しかし、残りの 4 本は AuSH に帰属することができなかった。

これら 4 本のスペクトル線は反磁性を示し、レーザーまたは放電を停止すると見えなくなったことから、金を含む閉殻不安定分子種によるものと考えられた。また、すべての線が同一の圧力依存性を示し、試料ガスの背圧を 3.0 atm から 4.5 atm に上げると強度が約 2 倍となった。一般に、背圧を上げると超音速ジェット中の断熱膨張の効果が大きくなり、vdW 結合のような弱い結合を含む化学種が生成しやすいことか知られている。これらのことを総合して、これらのスペクトル線は、金を含む短寿命の閉殻錯体分子種によるスペク

トルであると考え、分子の同定を行うことにした。

まず、これら4本が金原子核に起因する超微細分裂によると仮定して、直線分子のエネルギー式を使って最小二乗法フィットを試みたところ、核四極子結合定数 $eQq (= \chi_{aa})$ が -815 MHz であるときの $J=5-4$ 遷移のパターンに帰属できた (図 1)。また、直線構造を仮定したときの回転定数 B_0 は 1433 MHz であった。試料ガスとしてアルゴンで 0.3% 程度に希釈した H_2S を用いていることから、この錯体は $Ar-AuSH$ もしくは $H_2S-AuSH$ のいずれかと推定された。そこで、 H_2S のかわりに D_2S を用いて観測を行ったところ、 $D_2S-AuSD$ の遷移を観

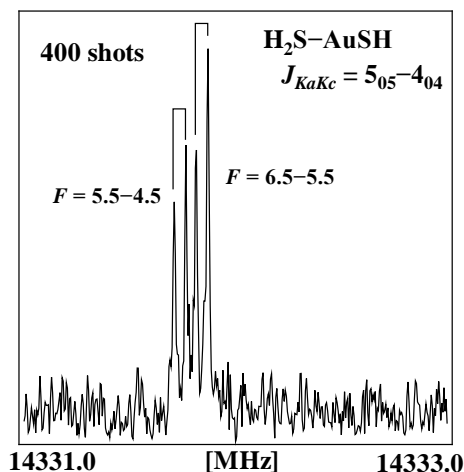


図 1 $H_2S-AuSH$ の FTMW スペクトル

測できたので、今回見つけた分子種は $H_2S-AuSH$ であることが確定した。さらに、 H_2S と D_2S の混合ガスを用いて $H_2S-AuSD$, $HDS-AuSH$, $HDS-AuSD$, $D_2S-AuSH$ の遷移も観測した。

ただ、FTMW 法では $H_2S-AuSH$ の最低の回転準位 $K_a = 0$ のシリーズだけしか観測できなかった。そこで、スパッタリング法と組み合わせたミリ波分光器を用いて観測を試みた。 $AuSH$ の吸収線をモニターしながら実験条件を最適化し、その条件を保ったまま FTMW 法で決定された分子定数からの予想値の近く慎重に観測した。しかし、 $H_2S-AuSH$ の吸収線は全く観測されなかったため、ミリ波スペクトルの観測を断念した。

【解析・考察】観測された遷移周波数を最小自乗法解析し、 $H_2S-AuSH$ の 6 つの同位体種の分子定数を初めて決定した。さらに、得られた回転定数 $(B_0+C_0)/2$ をもとに r_0 構造を得た。ただし、天然存在比においては ^{34}S 同位体種が観測できなかったため、 H_2S 配位子の部分構造と $Au-S-H$ 結合角の値を monomer の構造に固定した (図 2)。二つの $Au-S$ 間距離の値はほぼ等しく $2.27-8 \text{ \AA}$ となり、これは $AuSH$ の値 2.21 \AA [4] よりも明らかに長い。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 $Au-S$ 対称伸縮振動の振動数を見積もったところ約 310 cm^{-1} となり、 $AuSH$ の $Au-S$ 伸縮振動数 380 cm^{-1} [4] より明らかに低い。これらは、錯形成によって生じた H_2S-Au 結合と、元々あった $Au-SH$ 結合の伸縮振動が大きく混合しているためと考えられる。

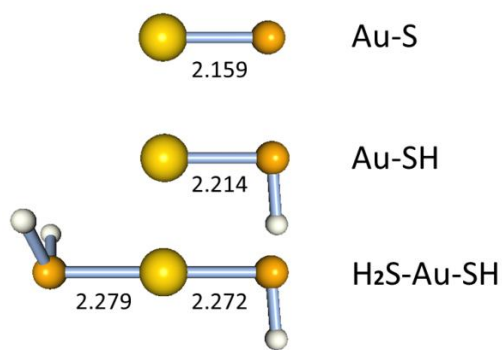


図 2 $H_2S-AuSH$ の r_0 構造 (抜粋)

[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 L4 (2012)

[4] 久保田裕文・内田将太・岡林恵美・岡林利明, 分子分光研究会 L6 (2012).