

AuOH の FTMW 分光

(静岡大院理) ○岡林利明・橋本壽・岡林恵美

FTMW spectroscopy of AuOH

(Shizuoka Univ.)

Toshiaki Okabayashi, Hisashi Hashimoto, Emi Y. Okabayashi

Abstract

The pure rotational spectrum of AuOH in the X^1A' electronic ground state was observed in the 15–34 GHz region by employing Fourier–transform microwave (FTMW) spectrometer. The AuOH molecule was generated by a discharge–assisted reaction of laser–ablated Au with H₂O diluted with Ar. Effective molecular constants were determined by a least-squares analysis. Molecular parameters derived from the molecular constants were compared with those of related molecules.

【序】金属–水酸化物は、金属–酸素間結合の性質によって構造が大きく異なることが知られている。イオン性の大きなアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) やアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) の化合物では直線構造をとるが、イオン性が少し小さな Mg や、13 族金属 (Al, In) の化合物になると擬似直線構造に変わる。さらにイオン性が小さな貨幣金属 (Cu, Ag) の化合物では、金属–酸素間結合の共有結合性が大きくなり、水分子のような折れ曲がり構造となるが、その結合角は 110° (CuOH)、107° (AgOH) と水分子の値 (103°) よりも依然として大きな値をとる。さらに共有性が小さいと思われる AuOH については、実験的には光電子分光[1,2]により anion 種がとらえられたのみである。また、理論計算についても過去に 3 報 [2-4]あるのみであり、AuOH の物理化学的性質はほとんど明らかになっていない。

当研究室では 10 年ほど前、金–酸素間結合の詳しい物理化学的理解のために、スパッタリング法と組み合わせたミリ波分光により AuO と AuOH の検出を目指した。この際、AuO の検出には成功したが[5]、AgOH が生成する条件下でも AuOH のスペクトルを捉えることができなかった。しかし今回、放電支援型レーザーアブレーション装置と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器を用い、AuOH を分光学的に初めて検出することに成功したので報告する。

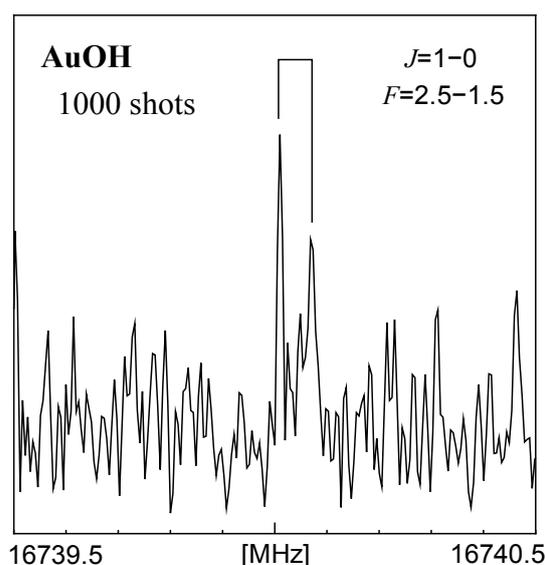


Fig. 1 Rotational spectrum of AuOH in the X^1A' state

【実験】FTMW 分光法を用いて AuOH のスペクトルの検出を行った。AuOH 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 H₂O (0.3% in Ar) とを放電プラズマ中で反応させた。まず、分光器の感度が比較的高い 16 GHz 帯で AuOH 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 AuOH のものと帰属した。さらに、D₂O を用いて AuOD を観測することで帰属の確認を行った。最終的に、超微細分裂した $K_a=0$ 成分のスペクトル線を 15~34 GHz の範囲で AuOH について 6 本、AuOD について 10 本観測した。

【結果・考察】観測された遷移周波数を直線分子のハミルトニアンを用いて最小自乗法解析し、AuOH の分子定数を決定した。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 $K_a=0$ 成分のデータしか無いため、結合角を理論計算値[3]の結合角 103.7° 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-O 伸縮振動の振動数を見積もったところ約 560 cm⁻¹ となった。これらを一酸化金 AuO [5]の値と比較すると、AuOH の Au-O 振動数は約 60 cm⁻¹ 小さい値となり、Au-O 結合は約 0.1 Å 長い。これは AuOH の Au-O 結合がほぼ単結合であるのに対し、AuO での Au-O 結合は若干二重結合性を帯びているためと考えられる。結合距離に関しては、同様の傾向が既報の銅と銀の化合物でも見られた。一方、振動数に関しては銅化合物とは類似の傾向を、銀化合物と異なる傾向を示した。今回の結果を CCSD(T)計算[3]と比較すると、Au-O 距離は 0.02 Å ほど、 ω_3 は 10 cm⁻¹ ほどの差でよく一致した。また、AuOH の $\chi_{aa}(\text{Au})$ はほぼ AuI の値と等しく、銅化合物における傾向と一致した。これは Au と Cu の水酸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ミリ波分光による観測を行う予定である。

Table1 Structural parameters of AuOH and related species

	AuOH		AgOH	CuOH	AuO	AgO	CuO
	MW(r_0)	CCSD(T)(r_e)	MW(r_z)	MW(r_z)	MW(r_e)	UV(r_e)	UV(r_e)
$r(\text{M-O})/\text{\AA}$	1.941	1.963	2.018	1.772	1.847	1.998	1.726
$r(\text{O-H})/\text{\AA}$	0.982	0.977	0.964	0.965			
θ/degree	103.7(fixed)	103.7	107.8	110.1			
Ref.	This work	[3]	[6]	[6]	[5]	[7]	[8]

- [1] W. Zheng, X. Li, S. Eustis, A. Grubisic, O. Thomas, H. de Clercq, K. Bowen., Chem. Phys. Lett. **444**, 232 (2007)
 [2] B. R. Visser, M. A. Addicoat, J. R. Gascooke, X. Zhang, K. Bowen, W. D. Lawrance, G. F. Metha, Chem. Phys. Lett. **625**, 164 (2015)
 [3] S. Ikeda, T. Nakajima, K. Hirao, Mol. Phys. **112**, 641 (2003)
 [4] A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, Chem. Phys. Lett., **370**, 765 (2003)
 [5] T. Okabayashi, F. Koto, E. Yamazaki, M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett., **403**, 223 (2005)
 [6] C. J. Whitham, H. Ozeki, S. Saito, J. Chem. Phys., **112**, 641 (2000)
 [7] M. J. Griffiths, R. F. Barrow, J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **10**, 925 (1977)
 [8] O. Appleblad, Ph.D. Thesis, University of Stockholm, Institute of Physics, (1981)