

チオール分子で架橋された双二十面体  $Au_{25}$  二量体クラスターの電子物性予測

(総合研究大学院大学 \*, 分子科学研究所 \*\*) 岩佐豪 \*, 信定克幸 \*\*,\*\*

【序】 ナノメートルサイズ領域における金属クラスターは、バルク状態とは異なり、サイズや形状に強く依存する電子状態を持ち、発光特性、伝導性あるいは磁性など応用上重要な物性を示すことから、ナノデバイスあるいは分子デバイスへの応用が期待され広く研究されている。それらの現象の解明あるいは応用に向けて様々な手法によってナノ粒子が作成されており、金属のみから成るクラスター、金属ナノ粒子が有機分子で覆われた複合系のクラスター、複数の原子層からなる core-shell 型クラスターなど様々な素材を用いた合成が行われ、その物性が調べられている。数多く存在するクラスターの内、金原子を主成分とするクラスターに関しては裸の金クラスター、あるいはこの裸の金クラスターをチオール分子やホスフィン分子などの有機分子によって安定化したクラスターが、高い精度で合成、単離精製されるようになってきた。一方で、これらのクラスターを構成成分とした化合物(多量体)に関しては未解明な部分が少なくない。

金 13 原子からなるクラスター、 $Au_{13}$  は正二十面体構造を持ちその安定性から魔法数クラスターとして実験理論を問わず盛んに研究されてきた。今回、この  $Au_{13}$  の二量体と見なせる化合物、 $[Au_{25}(PPh_3)_{10}(SC_2H_5)_5Cl_2]^{2+}$  が佃らによって合成された [1]。その構造は X 線結晶構造解析により決定されており、二つの  $Au_{13}$  クラスターが一つの頂点を共有し、さらにクラスター間をチオールが架橋する事で二量体化している。この物性として吸収スペクトルが報告されており、長波長側に単量体には見られないピークが出現した。今回、我々は  $Au_{13}$  クラスターから成る多量体を調べる事を目的として、まず二量体を密度汎関数理論 (DFT) に基づいた理論計算によって解析を行った。更に解析を進めた結果、二量体の場合と同様に一つの頂点を共有するという結合用式を持つ三量体が安定に存在する事を、理論的な立場から示唆する結果を得た。

【理論計算】 佃らによって合成された化合物のエタンチオールをメタンチオール  $SCH_3$  で、トリフェニルホスフィンホスフィン  $PH_3$  で近似し、汎関数に B3LYP、基底関数として DZP 相当の関数を用いた電子状態計算による構造最適化と、吸収スペクトルのシミュレーションを行った。二量体は実験と同じ  $2+$  状態、三量体は  $1+$  状態を計算した。

上記モデルにおける二量体  $[Au_{25}(PH_3)_{10}(SCH_3)_5Cl_2]^{2+}$  の初期構造は実験の構造を参照し、対称性として  $C_s$  を仮定した。なお実験から得られた構造はおよそ  $C_5$  対称性を持ち合わせているが、我々の計算精度を確かめる事も目的としており、そのような高い対称性は用いなかった。三量体  $[Au_{37}(PH_3)_{10}(SCH_3)_{10}Cl_2]^+$  は、二量体中の金クラスターの頂点一つを共有するようにもう一つ  $Au_{13}$  クラスターを接続した構造を初期構造として構造最適化を行った。三量体は  $C_i$  対称性を仮定した。

【結果と考察】 図 1(a) に二量体の最適化構造を示す。各原子の色は Au(金色)、S(黄色)、P(紫色)、C(灰色)、H(青色)、Cl(緑色) とした。また、図 2 に吸収スペクトルを (a) 二量体実験、(b) 二量体計算の順に示した。二量体の最適化構造において Au-Au 結合距離は  $2.86\text{-}3.06\text{\AA}$  であり実験値  $2.70\text{-}3.00\text{\AA}$  との良好一致を見せた。一方でチオール架橋された Au-Au 間は  $3.35\text{\AA}$  であり、実験値  $2.94\text{-}3.11\text{\AA}$  に比べて若干長く

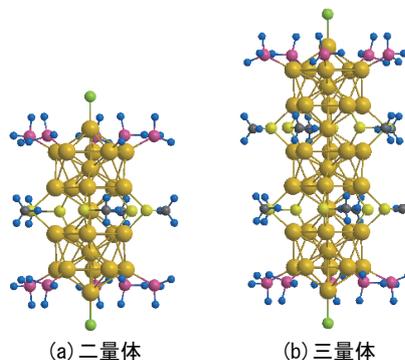


図1: (a) 二量体  $[Au_{25}(PH_3)_{10}(SCH_3)_5Cl_2]^{2+}$ 、  
(b) 三量体  $[Au_{37}(PH_3)_{10}(SCH_3)_{10}Cl_2]^+$  の最適化構造。

なっているが、これは配位子の簡略化によるものと考えている。Au-S、Au-P、Au-Cl 結合距離はそれぞれ実験と良く一致した。

二量体における吸収スペクトルの計算結果は実験と良い一致を示しており、その帰属を行ったところ 702 nm のピークが HOMO-LUMO 間の遷移であった。これらの軌道は Au<sub>13</sub> クラスタを結ぶ軸上の金原子と両端の塩素原子に局在しており、Au<sub>13</sub> の多量体化により生じたクラスター間の結合性と反結合性軌道と考える事ができる。特に、HOMO は Au<sub>13</sub> クラスタ間で共有されている金原子の 6p 軌道、LUMO は 6s 軌道が主な成分と見なせる。本計算において得られた二量体の最適化構造は良く実験値を満足しており、また吸収スペクトルも良い一致を見せた事から、金クラスターと有機分子の混合系に対しても DFT 計算を適用することは十分に可能であると考えられる。

我々はさらに三量体に対しても図 1(b) に示すような最適化構造を得る事が出来た。各構造パラメータは二量体とほぼ同じ結果を示しており、理論計算の立場からは三量体構造も安定に存在し得る事を明らかにした。吸収スペクトルの帰属を行ったところ、長波長側から 2 つのピークに対応する軌道は、二量体の場合と同様クラスターの結合軸上に局在し、クラスター間の多量体化によって生じている。1238 nm にあるピークは HOMO-LUMO 間、761 nm のピークが HOMO-1 と LUMO の間の遷移と帰属出来た。また、低波長領域 (<600 nm) の吸収スペクトルを二量体と三量体と比較して見ると、三量体のスペクトルがわずかに長波長側にシフトしているだけであり、そのスペクトル形状はほとんど変わっていない。

二量体中の荷電子数は 16、三量体中の荷電子数は 24 でありどちらも荷電子の総数  $N = 8 \times n_p (n_p$  は頂点を共有する Au<sub>13</sub> クラスタの数) という Mingos の電子則 [2] を満足している。

以上の結果をまとめると、長波長側に見られる孤立した吸収ピーク (二量体:702nm, 三量体:761nm と 1238nm) は、Au<sub>13</sub> クラスタが多量体化することにより Au<sub>13</sub>-Au<sub>13</sub> の相互作用を通じて発現したものである。一方、低波長側 (<600nm) のスペクトル形状が変わらないことは、個々の Au<sub>13</sub> クラスタの電子物性も変わらず保持していることを示している。従って今回示した多量体化のメカニズムは、Au<sub>13</sub> クラスタを”基本ユニット”、チオール分子をユニット間の”架橋配位子”として使うことでボトムアップ的に金クラスターの複合クラスターを構成することが可能であることを示している。これは、機能性を持つクラスターを合成する際の一つの重要な指針を与えると期待できる。今後は、直線状の三量体との比較のために、三角状の三量体の計算を行う事を計画している。

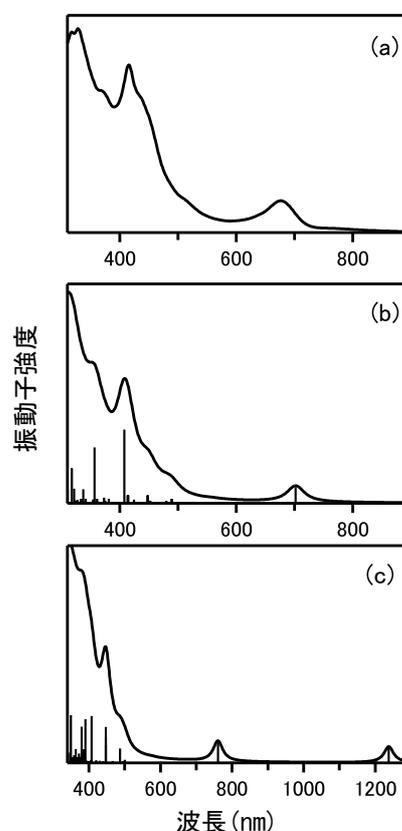


図2: 吸収スペクトル比較。(a) 二量体実験、(b) 二量体計算、(c) 三量体計算による結果。

[1] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N.K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845.

[2] Z. Lin, R.P.F. Kanters, D.M.P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 91, H. Zhang, B.K. Teo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 213.