

金八核錯体の光学的性質の理論的研究

(阪大院・理) 林 祥生, 三木 瑞穂, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

Theoretical Study for Optical Properties of Au₈ complexes

(Osaka Univ.) Sachio Hayashi, Mizuho Miki, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】金クラスターは原子数や立体構造によって化学反応性や光学的・電子的特性が大きく変化するため、触媒やナノ材料の分野において注目されている。その立体構造を制御するために多配座配位子であるジホスフィンが金ナノクラスター合成によく用いられている。金八核クラスターにジホスフィンが配位した金錯体は四面体型の金ユニットがエッジを共有した形をしており、今までにない八核金錯体の立体構造を有している。そのために特異な立体構造を持つ八核金錯体の物性は非常に興味を持たれ、研究がなされている。そこでこの八核金錯体の光学的性質を理論的に解明するために、量子化学計算によって検討することとした。

【計算したモデル】金八核錯体[Au₈(dppp)₄]²⁺ (dppp : 1,3-bis(diphenylphosphino)propane) の X 線結晶構造から金クラスターのみを取り出したものをモデル 1, その金クラスター配位子の P 原子を加えて結晶場理論を考慮した構造をモデル 2, [Au₈(dppp)₄]²⁺のフェニル基をメチル基に置換した構造をモデル 3, [Au₈(dppp)₄]²⁺フルモデル構造をモデル 4 としている (図 1)。

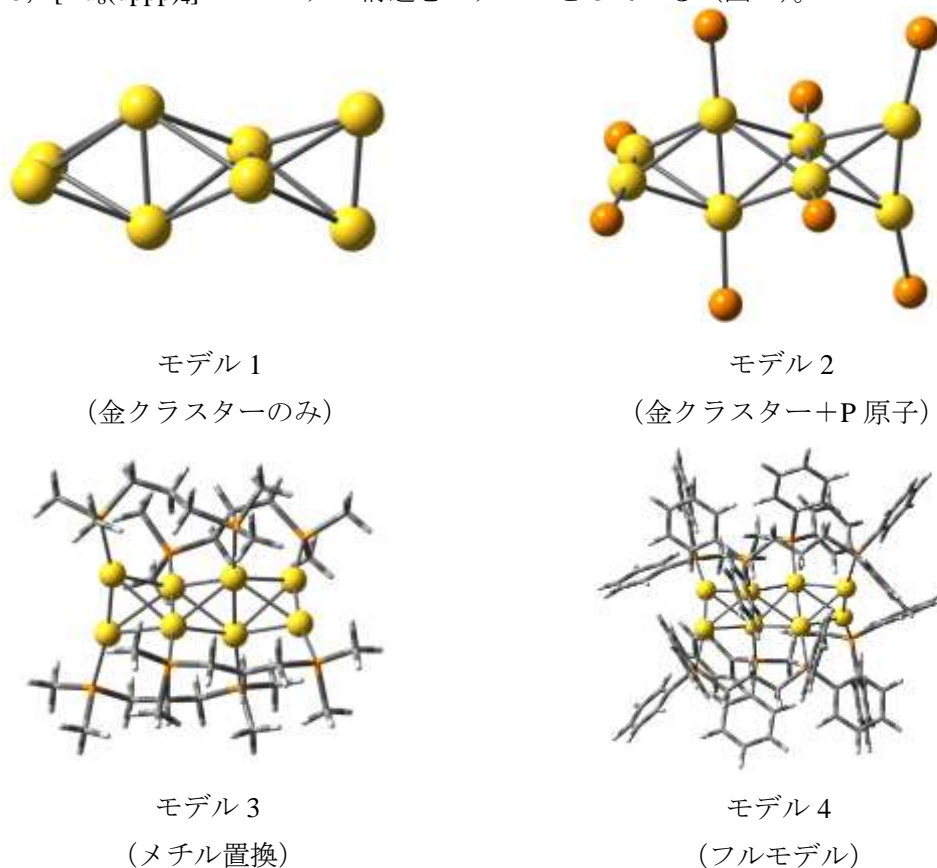


図 1. 計算したモデル

【計算】すべての量子化学計算には hybrid 密度汎関数 B3LYP を用いた。閉殻系に対して制限法、開殻系に対して非制限法を用いて計算した。励起状態の計算には時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を使用した。また、金の基底に LANL2DZ, 配位子に 4-31G 及び 6-31+G*を用いて計算した。これらの計算は全て GAUSSIAN09 を用いた。

【結果と考察】モデル 1, 2 に対して TD-DFT 計算を行ったところ、この錯体の吸収スペクトルを評価するには配位子の存在が重要であることが分かった。

そこでまず、モデル 3, 4 それぞれについて一重項状態と三重項状態の構造最適化を行い、得られた最適化構造に対して TD-DFT 計算をして吸収エネルギーと発光エネルギーを調べた。その結果、最大吸収スペクトル (ϵ_{\max}) はモデル 4 のほうがモデル 3 に比べて長波長側に現れ、実験値に近い吸収波長を示した。また、電子励起の軌道の寄与について調べることで、モデル 3, 4 いずれも HOMO→LUMO の電子励起であり、モデル 4 のフロンティア軌道は金クラスター部分の軌道の広がりを示し (図 2), モデル 3 もこれに似たフロンティア軌道を示すことから、この錯体の電子励起は金クラスターの metal-metal (MM) CT が主に関与していることが分かった。発光エネルギーに関してはモデル 4 のけい光エネルギーが最も実験値に近い値を得ることができ、この錯体の発光はけい光によるものではないかと考えられる。

次に配位子に対する基底依存性を調べるために分散関数と分極関数を取り入れた 6-31+G*基底で 4-31G 基底での最適化構造に対して TD-DFT 計算を行い、吸収スペクトルを調べた。その結果、6-31+G*基底のほうが長波長側に ϵ_{\max} が現れ、実験値に近づいた。

さらに溶媒効果を調べるために、実験に用いられた CH_2Cl_2 溶媒を雰囲気条件として加えて構造最適化を行い、TD-DFT 計算により ϵ_{\max} を調べた。その結果、溶媒を考慮したほうが ϵ_{\max} は長波長側に現れ、実験値に近づくことが分かった。

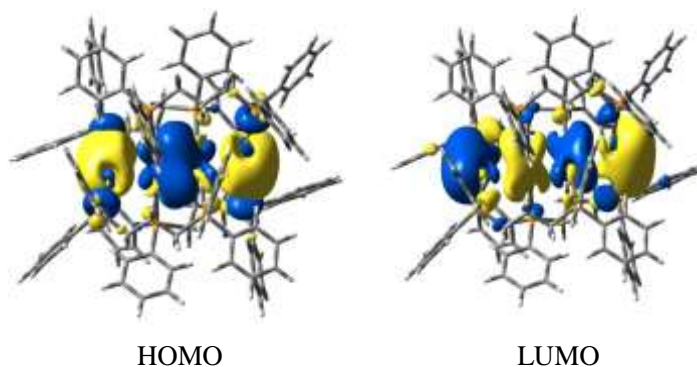


図 2. 一重項状態モデル 4 のフロンティア軌道

表 1. 最大吸収スペクトル (ϵ_{\max})

	モデル 1	モデル 2	モデル 3	モデル 4	モデル 4 + 溶媒効果	実験値	
基底関数	4-31G	4-31G	4-31G	4-31G	6-31+G*	4-31G	
ϵ_{\max} (nm)	365 - 412	741 - 732	481.84	502.91	520.32	519.34	520

【参考文献】

[1] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 7442