

多核金クラスター錯体の光学的性質に関する理論的研究

(阪大院・理) ○林祥生, 多田幸平, 坂田晃平, 北河康隆, 川上貴資, 山中秀介, 奥村光隆

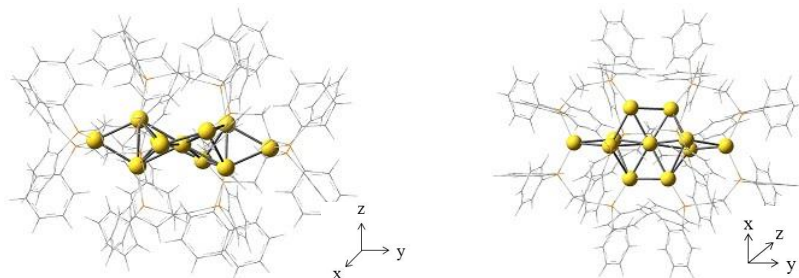
Theoretical study for optical properties of polynuclear gold cluster complexes

(Osaka Univ.) ○Sachio Hayashi, Kohei Tada, Kohei Sakata, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】金ナノ粒子や金ナノクラスターは、特有の触媒特性や光学的性質を持つことから盛んに研究されている物質である。金ナノ粒子は高い発色性を有することから触媒、センサーやプローブなどの応用に使用されている。

多核金クラスターは核数や立体構造によって光学的・電子的性質が大きく変化することが知られており、立体構造を選択的に合成するためにしばしば多座配位子が用いられている。

Au_{11} クラスターは Au コアを Au_{10} が囲んだ球型のクラスター構造が多く報告されているが[1], $\text{Au}_2(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) から生成される $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$ 錯体は 12 配位 Au_{11} クラスターを持ちそのクラスター構造は今までの球型とは違い $[\text{Au}_9 \text{コア} + \text{Au}_2 \text{エキソ}]$ 型の構造をしている (図 1) [2]。また, $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$ 錯体は 663 nm に強い吸収スペクトルと, 460 nm と 390 nm に弱い吸収スペクトルを持つ (図 2)。これは球型の Au_{11} クラスターには見られなかった光吸収特性である。そこで $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$ 錯体の新たなクラスター構造と光学的性質の関係には非常に興味を持たれ、量子化学計算によってこの関係を検討した。

図 1. $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$ 錯体の構造

【計算】計算手法には hybrid 密度汎関数 B3LYP を使用した。励起状態を検討するために、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を実行した。基底関数は Au に対して LANL2DZ を用い、配位子に 4-31G を用いた場合 (基底関数 I) と、H, C に対して 6-31G, P に対して 6-31+G* を組み合わせて用いた場合 (基底関数 II) で計算した。溶媒効果には PCM モデルを用い、 CH_2Cl_2 を雰囲気条件とした。分子の吸収ペクトルは基底状態の構造最適化を行った後に TD-DFT によって励起状態計算を行うことで求めた。計算プログラムには GAUSSIAN09 を用いた。

表 1. 用いた基底関数

	Au	H	C	P
基底関数 I	LANL2DZ	4-31G	4-31G	4-31G
基底関数 II	LANL2DZ	6-31G	6-31G	6-31+G*

【結果と考察】TD-DFT 計算によって得られた結果は、基底関数 I, II いずれの場合も実験の吸収スペクトルの形を定性的に再現できている (図 2)。基底関数 I に比べ II の方が吸収スペクトルは長波長側にシフトし、より実験値に近い励起エネルギーを示した。

電子遷移の軌道の寄与を調べることで、実験値に見られた 663 nm の吸収は HOMO→LUMO 電子遷移が 97% 寄与していることが分かり、その電子状態から metal to metal charge transfer (MMCT) が主に関与していることが分かった (図 3)。460 nm の吸収も MMCT であることが分かった。390 nm の吸収は主に MMCT が関与しているが、配位子のフェニル基への電子遷移も僅かに関与することが分かった。HOMO→LUMO 電子遷移は短波長側の 460 nm や 390 nm の吸収にも大きく寄与していることから、フロンティア軌道のエネルギーギャップが可視光吸収スペクトル全体に関与してくることが示唆される。溶媒効果を考慮した場合の吸収スペクトルは若干長波長側にシフトした。

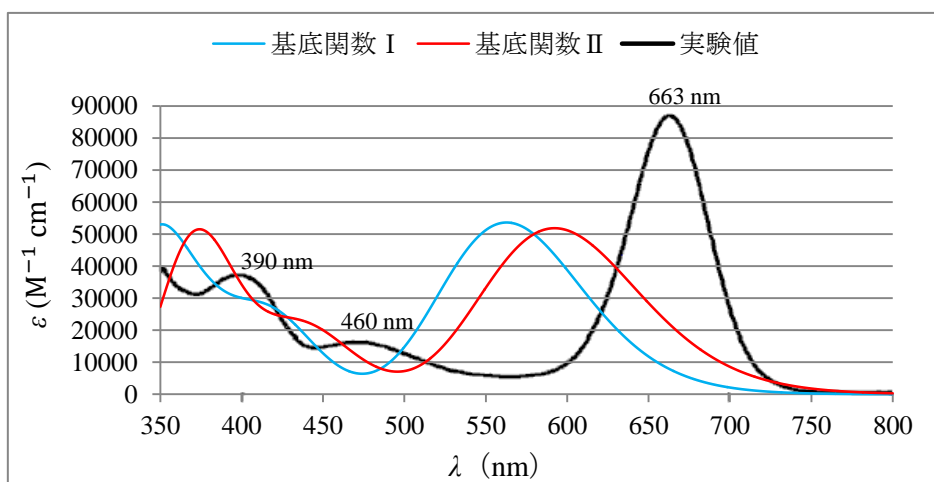


図 2. 吸収スペクトル

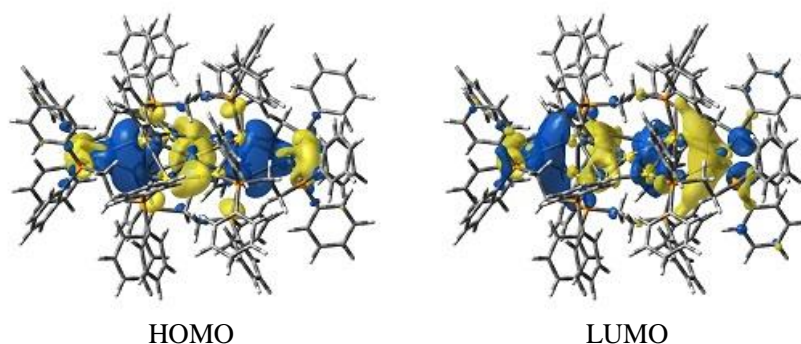


図 3. フロンティア軌道の電子状態

【参考文献】

- [1] P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1481.
 J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1983, **13**, 355.
 W. Bos et al., *J. Organomet. Chem.* 1986, **307**, 385.
 R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 479.
- [2] Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* 2012, **48**, 7559.