

2P114

テトラヘドラル型 Au_4 二量体をコアにもつ、セレナート-金ナノクラスター $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$ の電子構造

(京大 触媒・電池元素戦略ユニット¹、分子研²、理研 AICS³、
京大 福井謙一記念研究センター⁴)

○高木 望¹、石村和也²、松井正冬¹、福田良一^{1,2}、松井亨³、
中嶋隆人³、江原正博^{1,2}、榎 茂好^{1,4}

Electronic structure of selenate-protected Au nanocluster $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$. A Theoretical Study
(ESICB Kyoto Univ.¹, IMS², RIKEN AICS³, FIFC Kyoto Univ.⁴)

○Nozomi TAKAGI, Kazuya ISHIMURA, Masafuyu MATSUI, Ryoichi FUKUDA,
Toru MATSUI, Takahito NAKAJIMA, Masahiro EHARA, Shigeyoshi SAKAKI

【緒言】配位子により保護された金ナノクラスターは、触媒、フォトニクス、分子エレクトロニクスなどの新規な機能性物質のビルディングブロックとして注目されている。最近報告された $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$ **1** は、テトラヘドラル型の Au_4 二量体と見なせる Au_8 コア構造に、2 種類 4 本の金-セレナート鎖が取り巻く特徴的な構造を有し、分子構造や電子構造的に興味深い (Fig. 1)。^[1]しかしながら、DFT 法による構造最適化計算では、Au-Au および Au-Se 間の相互作用の記述が不十分であることが示された。本研究では、DFT 法および MP2 法を用いて $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$ **1** の分子構造と電子構造の解析、および類似の Au_8 コア構造をもつ金-チオレートナノクラスター $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{16}$ との比較を分子構造と安定性の点からおこなった。さらに、Au 以外の金属でも類似のクラスター構造を取りうる可能性があるか、予測をおこなった。

【計算方法】構造最適化は、実在化合物 $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$ **1** について、DFT 法 (B3PW91, B3LYP-D, B3LYP-D3, PBE, TPSSh, M06, M06L) でおこなった。基底関数は、金には内核電子を ECP で置き換えた LANL2DZ を、セレンに LANL2DZP、それ以外の原子には 6-31G(d) を用いた (BS-1)。エネルギー評価と電子構造の解析には MP2 法を用い、基底関数は、金に内核電子を Stuttgart-Dresden-Bonn

の ECP で置き換えた (311111/22111/411) を、セレンに (31/3111/1) を、それ以外の原子には 6-311G(d) を用いた (BS-2)。計算プログラムは、DFT 計算に *Gaussian09* を、MP2 計算には *SMASH* および *NTChem* を用いて京コンピュータ上でおこなった。

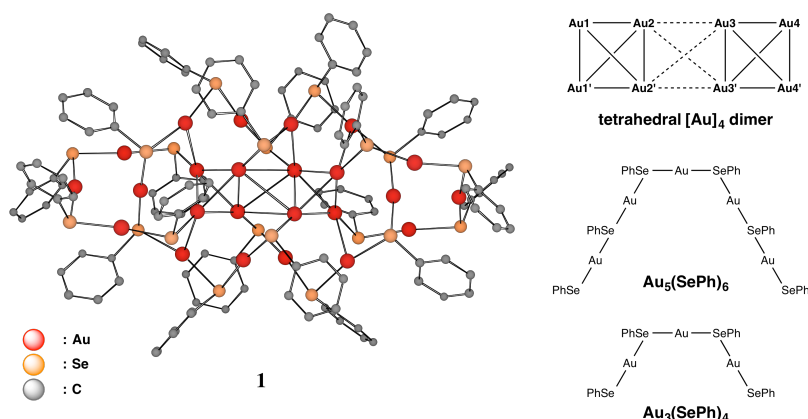


Fig. 1. Crystal structure and schematic representation of building blocks of $\text{Au}_{24}(\text{SePh})_{20}$ **1**.

Table 1. Optimized bond length (Å) of inter- and intra-Au₄, Au₄-Se, and Au-Se in chain ligand in **1** with various DFT functionals with the BS-1 basis set.

| | B3PW91 | B3LYP-D | B3LYP-D3 | PBE | TPSSh | M06 | M06L | <i>expl.</i> |
|---------------------------------------|--------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| inter-Au ₄ ^a | 3.637 | 3.386 | 3.220 | 3.401 | 3.170 | 3.296 | 3.173 | 3.223 |
| intra-Au ₄ ^b | 2.820 | 3.000 | 2.927 | 2.831 | 2.811 | 2.899 | 2.857 | 2.741 |
| Au ₄ -Se ^c | 2.545 | 2.524 | 2.543 | 2.561 | 2.572 | 2.595 | 2.610 | 2.512 |
| Au-Se in Au ₃ ^d | 2.488 | 2.503 | 2.505 | 2.497 | 2.493 | 2.528 | 2.516 | 2.402 |
| Au-Se in Au ₅ ^e | 2.499 | 2.496 | 2.503 | 2.512 | 2.510 | 2.540 | 2.534 | 2.422 |

^a average of Au-Au distances in the inter tetrahedral-Au₄ core

^b average of Au-Au distances in the intra tetrahedral-Au₄ core

^c average of Au-Se distances between the tetrahedral-Au₄ core and the Se in chain ligand

^d average of Au-Se distances in the Au₃(SePh)₄ ligand

^e average of Au-Se distances in the Au₅(SePh)₆ ligand

【結果と考察】DFT法による構造最適化の結果、いずれの汎関数も構造の記述が不十分であることが示され、Au₄間のAu-Au距離の記述が不十分なもの(B3PW91)、Au₄内のAu-Au距離の記述が不十分なもの(PBE, M06, M06L)、Au-Se間の距離の記述が不十分なもの(TPSSh, M06, M06L)、Au₄テトラヘドラル構造の記述が不十分なもの(B3LYP-D, B3LYP-D3)等、汎関数による構造の依存性が顕著に表れた(Table 1)。そこで、Au₄-Au₄間の距離以外は良い構造を与えるB3PW91法を用い、Au₄-Au₄距離をパラメータに取ってSCS-MP2法でポテンシャルエネルギー曲線の評価をおこなったところ、Au-Au距離が3.15Å近傍にエネルギー極小点があることが示された(Fig. 2)。この結果から、Au₄間にはaurophilic相互作用が働いており、これに金-セレナート鎖の配位による安定化が加わり、Au₄の二量体構造が保たれていることが示唆された。また、生成熱の計算から、セレナートの場合にAu₂₄(ER)₂₀構造がエネルギー的に有利となり、チオレートの場合はAu₂₀(ER)₁₆構造が有利となることが示された。この結果は、実験事実と一致する。

電荷分布の解析から、Au₄コアは2+の電荷をもつと見なすことができ、この場合に安定な閉殻構造(*s*^{8*p*²⁴*d*¹⁰*s*²)をとることができる。類似の閉殻構造を取りうる同族元素のAgやCuでも同様のクラスター構造が安定になるのか、予測を試みた。詳細は当日報告する。}

ΔE (kcal/mol)

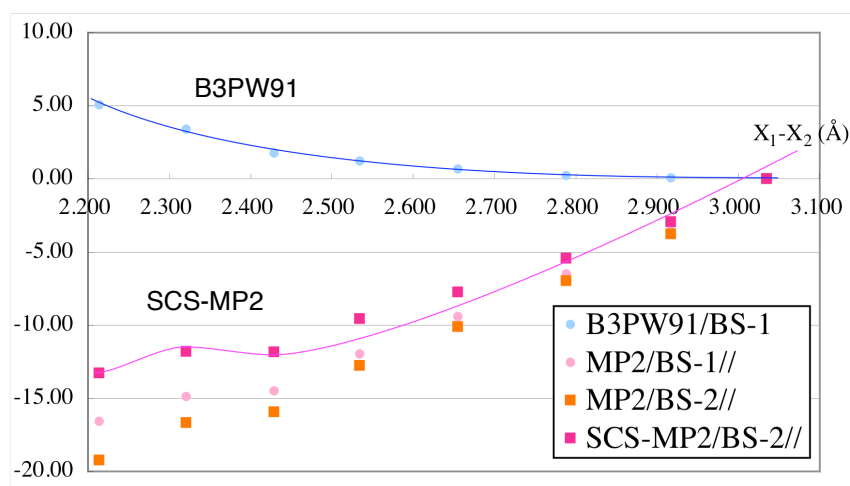


Fig. 2. Potential energy curve for Au₄-Au₄ distance at various computational methods on the B3PW91 geometry.

^a X₁ and X₂ are the center of the Au₂-Au₂' and Au₃-Au₃' bonds respectively.; see Fig. 1.

Reference

[1] Y. Song, S. Wang, J. Zhang, X. Kang, S. Chen, P. Li, H. Sheng, M. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 2963.