

金チオラートクラスターの励起状態と発光機構の解明

(北大院総合化学¹, 北大院理², 京大 ESICB³)

○蝦名 昌徳¹, 岩佐 豪^{2,3}, 武次 徹也^{2,3}

【序論】 有機配位子で保護された金クラスターはバルク状態とは異なり、表面保護配位子や金属コアのサイズなどに依存した特異な光物性を示す。中でもチオール分子で保護された 25 量体金クラスターは特異的に安定であり二重発光を示すこと、および構造として金 13 量体のコアが金チオール錯体配位子で保護されていることが実験的に明らかにされており、その光物性に関する研究も広く行われている。二重発光は、金クラスターの Au₁₃ コアと表面保護配位子の部分のそれぞれが関与した機構[1]、および金クラスター内の sp-d バンド間遷移と sp バンド内遷移による機構[2]が報告されているが、いまだ真の発光機構の結論はでない。これまでの理論計算から、金クラスターの安定性や基底状態の詳細、吸収スペクトルに関与する励起状態やその緩和過程が明らかにされている[3]。そこで本研究ではチオール分子で保護された、25 量体金クラスターを対象とし、二重発光の機構解明を行った。

【計算手法】 計算コストを抑えるために配位子を簡略化した [Au₂₅(SMe)₁₈]⁻ (SMe = methanethiolate) を対象に計算を行った。PBE/def-SV(P) の計算レベルで、RI 近似のもと Turbomole7.0.1 で時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を使用することによって励起状態の構造最適化を行った。なお、B3LYP 汎関数で [Au₂₅(SMe)₁₈] を構造最適化した後吸収スペクトルの計算を行ったところ、励起エネルギーがより実験に近い値 (< 0.2 eV) が得られたが PBE 汎関数を用いたときと定性的な描像は変わらなかった。そこで計算コストを考慮し、PBE 汎関数を用いて全ての計算を行った。

【結果と考察】 励起状態の構造を最適化して発光エネルギーを見積もり、実験結果と比較したところ、二重発光はそれぞれ最低励起状態 (S₁) および第 7 励起状態 (S₇) から起きると考えられ、Kasha 則に従わない発光が関与していることが示唆された。これらの遷移はそれぞれ、Au₁₃ コアの超原子状態 D 軌道 (LUMO) から超原子状態 P 軌道 (HOMO) への遷移 (S₁ 状態)、もしくは LUMO から Au とチオール分子の d、p 軌道 (HOMO-3) への遷移 (S₇ 状態) に帰属された。さらに S₁ および S₇ 状態における構造最適化後の DOS から、基底状態では縮退していたバンドが励起状態 (S₁, S₇) において分裂することが観測された。この結果は、励起に伴い結合距離が配位子方向へと伸びて金クラスターの構造が歪むことを示唆する。

[1] S. H. Yau *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 15979.

[2] S. Link *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3410.

[3] i) M. Zhu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883. ii) X. Chen *et al.*, *Phys. Status. Solidi. B*, **2016**, *253*, 458.