

金クラスター Au_6 の構造異性体の安定性と芳香族性

春田直毅¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹

¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

金ナノ粒子の触媒活性が発見されて以来、ナノサイズ以下の金クラスターが数多く研究されてきた [1]。 Au_6 アニオンは、 D_{3h} 対称の平面構造 (Fig. 1 (a)) をとることが光電子スペクトルから推定されている [2]。 一般に、benzene などの Hückel 則を満たす平面環状共役系炭化水素は、芳香族安定性と呼ばれる特異な安定性を持つ。この安定性は、外部磁場に対して $2p_z$ 電子が反磁性環電流を作ることと関係づけられている。実際、芳香族化合物では、反磁性環電流による遮蔽が 1H -NMR における化学シフトとして観測され、芳香族性指標として用いられる。一方、金クラスターは $6s$ 電子を価電子として有しており、外部磁場に対して $6s$ 電子を主とした環電流を作る可能性がある。近年、 $Au_N Zn^+$ ($N=1,2,\dots$) の中で、 $Au_5 Zn^+$ が特異的に安定になることも芳香族性の観点から研究されている [3]。本研究では、 Au_6 の各構造異性体 (Fig. 1) の安定性の違いについて、芳香族性指標として NICS(nucleus-independent chemical shift) 値を計算することにより、検討を行った。

【計算方法】

Au_6 の 3 つの構造異性体 (Fig. 1) について、DFT 計算により構造最適化および振動解析を行った。汎関数は VWN+BP86 を、基底関数は TZP(frozen core: up to 4f) を使い、scalar ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) により相対論効果を考慮した。さらに、各構造異性体に対し、分子平面内の NICS(nucleus-independent chemical shift) 値を計算した。これらの計算には、ADF 2012.01d パッケージを用いた。

【結果】

Au_6 の各構造異性体の全電子エネルギーは、 D_{3h} 対称構造のエネルギーを 0.0000 eV として、 D_{5h} 対称構造では 1.0752 eV、 D_{6h} 対称構造では 1.8919 eV となり、 D_{3h} 対称構造が最安定構造であることが分かった。 Fig. 1 に、各構造異性体に対する分子平面内の NICS 値 σ_{zz} を示す。最安定な D_{3h} 対称構造では、他の構造異性体と異なり、環中心部で大きく負となり環外で正となる特異な振る舞いを示している。これは、反磁性遮蔽の発現を表しており、反磁性環電流の存在を示唆している。

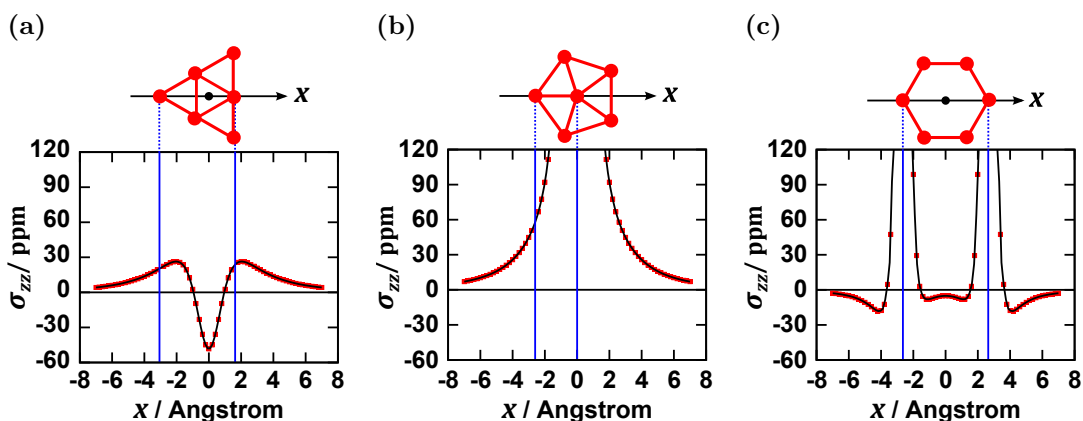


Fig.1 The zz components σ_{zz} of inplane NICS values of (a) D_{3h} , (b) D_{5h} and (c) D_{6h} symmetrical Au_6 clusters (z axis \perp molecular planes).

参考文献

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
- [2] H. Häkkinen *et al.*, *J.Phys. Chem. A* **107**, 6168–6175 (2003).
- [3] H. Tanaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2862–2863 (2003).