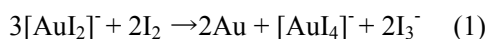


1. はじめに

化学的に安定な金(⁷⁹Au)が王水に溶解することはよく知られている。最近、過剰ヨウ素存在下の有機溶媒系に金が溶解すること、さらには温度を上下させることによって金の溶解と析出を可逆的に繰り返し行えるという興味深い報告がなされた[1]。金の析出時の反応式は、(1)式のように書ける。



2つの溶解系に共通しているのは、金が金ハロゲン化物(AuI_2 , AuI_4 , AuCl_4)の形で関与していることである。この反応の解明は興味深い。本研究では、金溶解系の解析の第一歩として、金の溶解に関わる金ハロゲン化物を中心に、その幾何学構造および電子構造の基礎的理解を目的として、量子化学計算を行った。

化学結合や分子の特徴には、価電子の性質が反映されることが多い。ただし、重い原子では、内殻電子の相対論的効果が重要となる。水銀が常温で液体として存在することや、金が輝くという現象は、相対論的効果によるものである。

本報では、はじめに、有効内殻ポテンシャル (Effective Core Potential: ECP)、および計算方法の比較について述べる。金ハロゲン化物 2 原子分子を対象に行った構造最適化計算の結果を実験値と比較し、相対論的効果の影響を中心に考察する。さらに、金ハロゲン化物の 3 原子系、5 原子系の構造最適化計算を行い、類似のポリハロゲン化物との比較考察を行う。

2. 計算方法

計算方法として、ab initio 分子軌道法(MP2)および密度汎関数法(B3LYP)を用いて、構造最適化計算を行った。選択した ECP を Table 1 に示した。

Table1 Au, I, Br, Cl, F 各原子に対する ECP

| Au | ECP60MHF ²⁾ | ECP60MWB ³⁾ | ECP60MDF ²⁾ | SBKJC ⁸⁾ |
|----|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| I | LANL2DZ ⁷⁾ | ECP46MWB ⁴⁾ | ECP46MDF ⁵⁾ | SBKJC |
| Br | LANL2DZ | ECP28MWB ⁴⁾ | ECP28MDF ⁶⁾ | SBKJC |
| Cl | LANL2DZ | ECP10MWB ⁴⁾ | | SBKJC |
| F | | ECP2MWB ⁴⁾ | | SBKJC |

Stuttgart の ECP には、非相対論的(HF)、準相対論的(WB)、相対論的(DF)なものがあり、比較のためにいくつかの組み合わせで計算を行った。

使用プログラムは、MOLPRO2002 である。

3. 結果および考察

金ハロゲン化物の 2 原子分子について、金原子とハロゲン原子に対して、それぞれ種々の ECP の組み合わせで行った MP2 計算 (および密度汎関数法、B3LYP) により得られた最適化構造のパラメータ (結合長) を Table 2-1~2-4 に示す。

Table2-1 AuI 結合長 MP2 (B3LYP) [Å]

| Au | I | | | |
|--------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | LANL2D Z | ECP46MW B | ECP46MD F | SBKJC |
| ECP60MHF | 2.772 (2.771) | | | |
| ECP60MW B | 2.568 (2.591) | 2.574 (2.597) | | |
| ECP60MDF | 2.572 (2.598) | | 2.550 (2.576) | 2.570 (2.596) |
| SBKJC | | | | 2.551 (2.584) |
| | | | exp. ⁹⁾ | 2.471 |

Table2-2 AuBr 結合長 MP2 (B3LYP) [Å]

| Au | Br | | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | LANL2D Z | ECP28MW B | ECP28MD F | SBKJC |
| ECP60MHF | 2.640 (2.630) | | | |
| ECP60MW B | 2.447 (2.462) | 2.435 (2.449) | | |
| ECP60MDF | 2.458 (2.474) | | 2.435 (2.453) | 2.438 (2.456) |
| SBKJC | | | | 2.419 |

*tika@chem.ocha.ac.jp

(2.443)

exp.¹⁰⁾ 2.318Table2-3 AuCl 結合長 MP2 (B3LYP) [\AA]

| Au | Cl | | |
|----------|------------------|---------------------|------------------|
| | LANL2DZ | ECP10MWB | SBKJC |
| ECP60MHF | 2.521 (2.506) | | |
| ECP60MWB | 2.341 (2.348) | 2.344 (2.352) | |
| ECP60MDF | 2.355 (2.363) | | 2.345 (2.354) |
| SBKJC | | | 2.323 (2.340) |
| | | exp. ¹⁰⁾ | 2.199 |

Table2-4 AuF 結合長 MP2 (B3LYP) [\AA]

| Au | F | |
|----------|---------------------|------------------|
| | ECP2MWB | SBKJC |
| ECP60MHF | 2.181 (2.153) | |
| ECP60MWB | 2.014 (2.003) | |
| ECP60MDF | 2.037 (2.021) | 2.031 (2.018) |
| SBKJC | | 2.003 (1.999) |
| | exp. ¹¹⁾ | 1.918 |

ハロゲン原子に対して同一の LANL2DZ を用い、金原子に対して相対論的效果の異なる ECP を用いることにより、金原子に対する相対論の取り込みの影響を見た。その結果、相対論的效果を取り込むことで、結合長は短くなり、実験値に大きく近づくことがわかった。非相対論的 ECP を用いた計算では、実験値との差が 0.3\AA 程度であるのに対し、金原子にもハロゲン原子にも相対論的 ECP を用いた場合 (ECPnMDF, n=60(Au), 46(I), 28(Br), 10(Cl), 2(F) 又は SBKJC)、実験値との差として、 0.1\AA 程度の一致を得た。相対論的效果により、軌道が収縮するということはすでに報告されており、相対論的效果で結合長が短くなることは、これまでの報告と矛盾しない。

MP2 と B3LYP との差は大きくない。MP2 の方が、わずかに実験値に近い場合が多いという程度である。

金ハロゲン化物 3 原子分子イオン (anion) の直

線型に対する MP2 および B3LYP による構造最適化計算結果を Table 3 に示す。相対論的 ECP (ECPnMDF 又は SBKJC) を用いた。2 原子分子の場合と同様、実験値との差は、 0.1\AA 程度である。

現在 5 原子分子イオンについて、計算している。幾何学パラメータのみでなく、電子構造の特徴について、ポリハロゲン化物との比較も含めて考察する予定である。

Table3 AuI₂⁻ の結合長 MP2 (B3LYP) [\AA]

| Au | I | |
|----------|---------------------|------------------|
| | ECP46MDF | SBKJC |
| ECP60MDF | 2.610 (2.651) | 2.630 (2.672) |
| SBKJC | | 2.623 (2.669) |
| | exp. ¹²⁾ | 2.566 |

参考文献

- [1] Y. Nakao and K. Sone *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1996**, 897-898
- [2] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* 91, 1762 (**1989**)
- [3] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77, 123 (**1990**)
- [4] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 80, 1431 (**1993**)
- [5] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* (in press)
- [6] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* 23, 767 (**2002**)
- [7] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270-283 (**1985**) *ibid.* 284-298, 299-310
- [8] T. R. Cundari and W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 98, 5555 (**1993**)
- [9] L. M. Reynard, C. J. Evans and M. C. L. Gerry *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2001**, 205(2), 344-346
- [10] C. J. Evans and M. C. L. Gerry *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2000**, 203(1), 105-117
- [11] C. J. Evans and M. C. L. Gerry *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1560-1561
- [12] Per H. Svensson, Jan Rosdahl, and Lars Kloo, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 305-311