

3P099

## 2 成分相対論的 DFT 法による CuX、AgX、及び AuX (X = F、Cl、Br、及び I) の NMR 遮蔽定数の理論的研究

(京大・福井セ)○吉澤輝高、榊茂好

NMR shielding constants of CuX, AgX, and AuX (X = F, Cl, Br, and I) investigated by density functional theory based on the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian

(Kyoto Univ.) Terutaka Yoshizawa and Sakaki Shigeyoshi

**【序】** 2007年にDavidとRestrepoは、4成分相対論により、AuF分子のAuのNMR遮蔽定数の常磁性項がAuCl、AuBr、及びAuIの3倍以上の大きさであることを報告した<sup>1</sup>。彼らは、この結果がFの高い電気陰性度によりspin-orbit(SO)効果が増大されたものと議論した。重原子とハロゲンを含むいくつかの分子の物性値、例えば、PbX<sub>2</sub>(X = F, Cl, Br, I)のPbのNMR遮蔽定数、IX(X = F, Cl)の分子磁化率、[Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(X)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(X = F, Cl, Br, I)のゼロ磁場分裂定数などにおいても、Fの高い電気陰性度によるSO効果の増大が見られる。一方、電気陰性度によるSOの増大が見られない場合もある。例えば、PbXH<sub>3</sub>(X = F, Br, I)のPbのNMR遮蔽定数、TlX(X = F, Cl, Br, I)のNMRスピン-スピン結合定数、InX(X = F, Cl, Br, I)の核4極子結合定数などである。SO効果は電気陰性度と直接的な関係があるようには思えないので、ハロゲンの電気陰性度によりAuFでのSO効果がなぜ増大されたのかを解明することは、興味深い。しかしながら、その増大のメカニズムは、まだ解明されていない。

本研究では、2次Douglas–Kroll–Hess(DKH2)ハミルトニアンとDFT法を組み合わせ、CuX、AgX、AuX(X = F, Cl, Br, I)分子のCu、Ag、AuのNMR遮蔽定数の計算に適用した。それらNMR遮蔽定数に対する相対論効果を検討し、ハロゲンの電気陰性度がNMR遮蔽定数に影響するメカニズムを考察した。

**【結果と考察】** AuF分子のAuのNMR遮蔽定数はDavidらの結果と同様、他の分子のそれに比べ非常に大きい(Fig. 1)。金属の遮蔽定数を反磁性項、常磁性項、及びspin-dipolar(SD)項とFermi-contact(FC)項の和(SD+FC)に分解し、各項の寄与を検討したところ、CuFとAuFでは、他のCuX及びAuXに比べSD+FC項だけでなく常磁性項の寄与も著しく大きい(Fig. 1)。AuFから

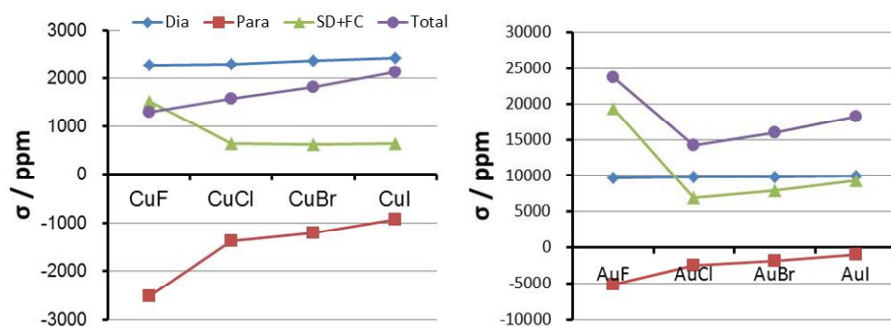


Fig. 1. Diamagnetic, paramagnetic, and SD+FC terms of MX (M = Cu, Au; X = F, Cl, Br, I).

AuClになると、常磁性項は増大するが、SD+FC項はそれ以上に減少するため、Auの遮蔽定数はAuFで非常に大きくなる。CuFからCuClになると、常磁性項とSD+FC項の変化が互

いに打ち消し合い Cu の遮蔽定数は CuF と CuCl で大差ないことになる。

常磁性項および SD+FC 項は式(1)と(2)で与えられる。

$$\sigma_{tu}^{\text{Para}} = - \sum_i^{\text{Occ}} \sum_a^{\text{Vir}} \frac{\langle \varphi_i | h_i^{(1,0)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_{u,sf}^{(0,1)} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h_{u,sf}^{(0,1)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_i^{(1,0)} | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \quad (1)$$

$$\sigma_{tu}^{\text{SD+FC}} = - \sum_i^{\text{Occ}} \sum_a^{\text{Vir}} \frac{\langle \varphi_i | h_i^{(1,0)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_{u,sd}^{(0,1)} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h_{u,sd}^{(0,1)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_i^{(1,0)} | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \quad (2)$$

CuF と AuF の常磁性項について、式(1)に従い各分子軌道(MO)の遷移ごとの寄与を調べた。CuF では HOMO → LUMO 遷移の寄与が主成分で全 xx 成分の 43%、AuF では HOMO-1 → LUMO 遷移の寄与が主成分で 55%であった。式(1)の分母は CuX 及び AuX で X による差が小さく、AuF と AuCl の相違は分子の項によるものであった。Fig. 2 に示すように、これらの HOMO と HOMO-1 は金属の  $d_\pi$  軌道と F の  $p_\pi$  軌道が反結合性 MO であり(以下  $d_\pi-p_\pi$  と書く)、LUMO は金属の  $s$  及び  $d_\sigma$  軌道と F の  $p_\sigma$  軌道が反結合性 MO である( $sd_\sigma-p_\sigma$  と書く)。CuF と AuF では、 $d_\pi-p_\pi$  MO 中の M (= Cu, Au)の  $d$  軌道成分は F の  $p$  軌道成分よりも大きい、他の CuX、AuX、AgX では X の  $p$  軌道成分の方が大きい(Fig. 2)。

Table 1. Contribution of the  $d_\pi-d_\sigma$  or  $s-s$  pair to the paramagnetic or SD+FC term (in ppm) of the metal shielding constant in the  $d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  or  $sd_\sigma+p_\sigma \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  transition, respectively.

Transition	CuF	CuCl	CuBr	CuI	AuF	AuCl	AuBr	AuI
$\sigma_{xx}^{\text{Para}} (d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma)$	-1595	-553	-264	84	-3923	-1025	-129	884
$d_\pi \rightarrow d_\sigma$ pair only	-1467	-486	-225	68	-3335	-767	-88	562
$\sigma_{xx}^{\text{SD+FC}} (sd_\sigma+p_\sigma \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma)$	2242	681	313	262	14915	6565	7247	6085
$s \rightarrow s$ pair only	2184	659	282	246	14733	6502	7189	6052

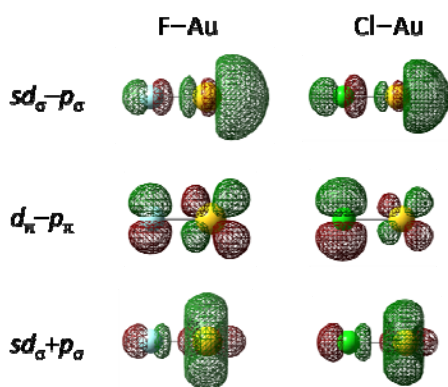


Fig. 2. Frontier MOs of AuX (X = F or Cl).

実際に、 $d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  遷移による NMR 遮蔽定数には、M  $d_\sigma$  - M  $d_\pi$  軌道の組み合わせが主要な寄与を示していた (Table 1)。 $d_\pi-p_\pi$  MO の  $d$  軌道成分の大きさは、M  $d_\pi$  軌道と X  $p_\pi$  軌道の相対的エネルギー即ち X の電気陰性度に主に依存し、それが NMR 遮蔽定数を大きく変化させることが示された。詳細は当日説明する。

AuF の SD+FC 項は式(2)で表され、Fig. 2 に示した  $sd_\sigma+p_\sigma$  MO から  $sd_\sigma-p_\sigma$  MO への遷移が主成分となることが示された (Table 1, Fig. 1)。この遷移では金属の  $s-s$  軌道の組み合わせが最大の寄与を示す (Table 1)。AuF は他の AuX に比べ、 $sd_\sigma+p_\sigma$  と  $sd_\sigma-p_\sigma$  MO の軌道エネルギー差が小さい； 1.78 eV for AuF, 2.71 eV for AuCl, 2.60 eV for AuBr, 2.61 eV for AuI。

このため AuF では SD+FC 項が AuCl に比べて大きい(式(2)参照)。この小さなエネルギー差は F の  $2p$  軌道が Au の  $6s$  軌道より著しく低いエネルギーに位置することから説明できる。当日はより詳細なデータと考察を示す。