

## 溶媒和による電子状態変化～イオン化ポテンシャル～

(京大院工) 飯田健二 横川大輔 佐藤啓文 榊茂好

**【緒言】** 軌道エネルギーは分子の電子状態を特徴付ける重要な量であり、化学反応、イオン化ポテンシャル、酸化還元など多くの化学現象に直接関連している。溶媒和により軌道エネルギーが変化することは理論計算<sup>1</sup>や溶液中でのイオン化ポテンシャルの測定結果<sup>2,3</sup>から示唆されている。しかし理論計算の結果は複雑な計算の後に初めてわかるものであり、その変化がどのように起こるのか十分な理解はされていない。そこで本研究ではPCM及びRISM-SCF-SEDD法から得られた軌道エネルギー変化について、連続誘電体論を用いて統一的な理解の方法を提案する。さらにハロゲン、カチオンについて、近年実験から得られた水溶液中のイオン化ポテンシャルについて、溶媒和の果たす役割を明らかにする。

**【計算方法】** 軌道エネルギー変化の計算では構造最適化も含めて全て HF で行った。イオン化ポテンシャルの計算では UMP2 を用いた。基底関数は主に 6-311++G\*\*を用いた。溶媒効果は RISM-SCF 及び PCM を用いて取り込んだ。

**【理論】** 溶液中の分子の軌道エネルギーは気相中から変化する。これは、(a)溶媒和により溶質分子が周囲から反作用場を受け、(b)それに伴い溶質の電子状態が分極し、(c)さらにその分極により反作用場が変化するという一連の溶媒和過程からなる。

そこで溶媒和による軌道エネルギー変化を以下のように分割した。

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i^{UV} + \varepsilon_i^{ee} + \varepsilon_i^{rlx} + \varepsilon_i^{wf}. \quad (1)$$

$\varepsilon_i^{UV}$ ,  $\varepsilon_i^{ee}$ ,  $\varepsilon_i^{rlx}$ , はそれぞれ過程(a),(b),(c)の一次の変化に対応する。 $\varepsilon_i^{wf}$ は残りの二次の微小量であり、無視することが出来る。 $\varepsilon_i^{UV}$ ,  $\varepsilon_i^{ee}$ ,  $\varepsilon_i^{rlx}$ は連続誘電体論によれば、

$$\varepsilon_i^{UV} \approx -\frac{2(e-1)}{2e+1} \frac{\mu_i^0 M}{a^3}, \quad \varepsilon_i^{ee} \approx \frac{\mu_i^0 \cdot \Delta M}{2\alpha}, \quad \varepsilon_i^{rlx} \approx \mu_i^0 \cdot \Delta R \approx -\frac{2(e-1)}{2e+1} \frac{\mu_i^0 \cdot \Delta M}{a^3}, \quad (2)$$

と近似できる。 $\mu_i^0$ は*i*番目の軌道の気相中での双極子モーメント、*M*は気相中での溶質の双極子モーメント、 $\Delta M$ ,  $\Delta R$ は溶質の分極に伴う溶質の双極子モーメント及び反作用場の変化、 $\alpha$ は溶質の分極率、*a*は溶質の半径、*e*は溶媒の誘電率である。また、 $\Delta M$ は*M*を用いて

$$\Delta M = \frac{2}{3} \frac{(n^2-1)(e-1)}{2e+n^2} M, \quad (3)$$

と近似できる。ここで *n* は溶質の屈折率であり典型的な有機分子ではおよそ 1.4 である。 $\varepsilon_i^{ee}$ ,  $\varepsilon_i^{rlx}$  の  $\varepsilon_i^{UV}$  に対する比は結局 *n* と *e* のみで決まる定数とみなす事ができる。溶媒が水の場合、neutral の分子については、(1),(2),(3)から

$$\Delta\varepsilon_i \approx 0.66\varepsilon_i^{UV}, \quad (4)$$

が得られる。図 1 は 19 個の分子の 265 個の軌道について横軸に RISM-SCF 及び PCM で計算さ

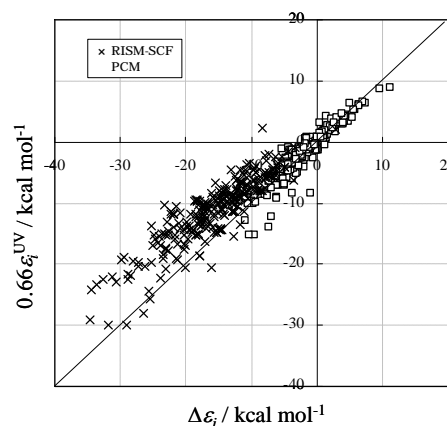


図 1. 溶媒和による軌道エネルギー変化の計算値(横軸)と近似値(縦軸)の比較

れた $\Delta\varepsilon_i$ を、縦軸に $0.66\varepsilon_i^{UV}$ をとった結果である。気相における分子の電子状態から得られる静電相互作用 $\varepsilon_i^{UV}$ で軌道エネルギー変化がある程度予測できることがわかる。また、ハロゲン、カチオンは $M=0$ であることから、Bornの式を用いて、

$$\Delta\varepsilon_i \approx \varepsilon_i^{UV} + \varepsilon_i^{rlx} + \varepsilon_i^{ee} \approx \varepsilon_i^{UV} \approx (-1) \cdot V \approx (-1) \cdot \left(1 - \frac{1}{e}\right) \frac{-Q}{a}, \quad (5)$$

となる。図2に、横軸にイオン化ポテンシャルの実験値をとり縦軸に軌道エネルギー変化の符号を変えたものを示す。RISM-SCF, PCMだけでなく(5)式の近似も良い一致を与えている事が分かる。

**[イオン化ポテンシャル]** さらにイオン化の詳細を次のように考える。Scheme1に溶液中でのイオン化の過程を示す。はイオン化前の平衡状態であり、

は電子が抜けただけの状態、次ので溶質の電子が緩和し、では溶媒の電子が緩和し、は溶媒和構造も含めたイオン化後の完全な平衡状態である。

以下それぞれの状態の具体的な計算方法について説明する。のエネルギーは通常の溶媒和を取り込んだ量子化学計算から得られる。

はKoopmansの定理に従い、からHOMOの軌道エネルギーを引くことで求めた。のエネルギーはChong, Sato, Yoshidaらにより提案された、Thermodynamics Cycle<sup>4</sup>に従い計算した。の状態の計算には非平衡PCM<sup>5</sup>を用いた。

計算結果をTable 1に示す。は実験値を過小評価している一方、は過大評価する傾向にある。その中間であると

の計算結果は全体としては実験値と良い一致を示している。溶液中のイオン化を考える際には、溶質だけでなく溶媒の電子の分極を考慮することが重要であると分かる。

(1) K. Iida, D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 264 (2007). (2) B. Winter, R. Weber et.al. *J. Phys. Chem. A* **108**, 2625 (2004). (3) B. Winter, R. Weber et.al. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7203 (2005). (4) N. Yoshida, T. Ishida, F. Hirata, *J. Phys. Chem. B* **112**, 433 (2008). (5) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **112**, 2427 (2000).

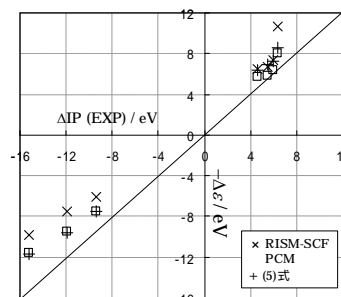


図2. イオン化ポテンシャルの溶媒和による変化<sup>3</sup>と軌道エネルギーの変化(eV)。 (x: RISM-SCF, •: PCM, +: 5式) (横軸の左から順に Li, Na, K, I, Br, Cl, F)

Scheme 1. 電子が飛び出る過程

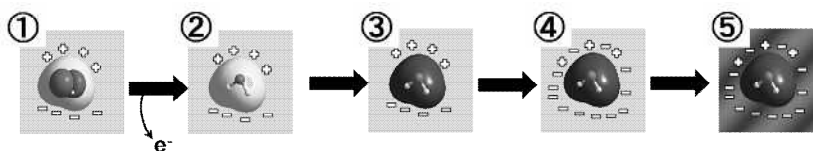


Table 1. 溶液中でのイオン化ポテンシャル

IP / eV		EXP <sup>3</sup>	PCM			RISM-SCF		
Li <sup>+</sup>	Li <sup>2+</sup>	60.4	64.4	60.8	57.6	66.1	65.1	59.5
Na <sup>+</sup>	Na <sup>2+</sup>	35.4	39.4	35.3	32.7	41.4	39.5	35.2
K <sup>+</sup>	K <sup>2+</sup>	22.2	24.4	22.2	20.1	25.8	25.3	21.9
F <sup>•</sup>	F	9.8	12.9	9.5	7.2	15.9	14.4	8.6
Cl <sup>•</sup>	Cl	9.6	10.6	8.2	6.3	11.7	10.9	7.0
Br <sup>•</sup>	Br	8.8	9.7	7.8	6.0	10.9	10.4	6.8
I <sup>•</sup>	I	7.7	9.0	7.3	5.6	9.7	9.3	6.2