1E19

分子系の電子状態に対する高圧力の効果 (¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、 ³京大 触媒・電池元素戦略ユニット、⁴パルマ大学) ○福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}、Roberto Cammi⁴

High-pressure effects on the electronic structure of molecular systems (¹Institute for Molecular Science, ²Reserach Center for Computational Science, ³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, ⁴University of Parma) oRyoichi Fukdua^{1,2,3}, Masahiro Ehara^{1,2,3}, Roberto Cammi⁴

数 GPa オーダーの高圧力と光照射を組み合わせることで、これまでにない光化学が展開されている[1]。化学反応に対する圧力の効果は、凝集相における分子構造の自由度に対する制限として考察されることが多いが、多数のポテンシャルエネルギー面が反応メカニズムに関与する光化学反応においては、電子状態に対する圧力の効果が重要になるであろう。

小分子の光解離過程においては、平衡構造における Rydberg 状態が結合解離に従い反結合性 σ* 軌道へと発展する場合があるため、Rydberg 励起が重要となる[2]。一方で、価電子励起と Rydberg 励起では圧力の効果に大きな違いがあるため[3]、高圧力下の光化学反応過程は、標 準状態の反応過程と異なる可能性がある。これは、凝集相や高圧力下の化学を理解する上で 重要な視点である。そこで、我々が最近開発した高圧力下にある分子の励起状態を記述する 理論である PCM XP SAC-CI 法[3]を用いて、光解離過程における高圧力の効果を考察した。

PCM XP SAC-CI では、溶質分子のハミルトニアンに、連続体溶媒との静電的相互作用項(V_e) に加えて、溶質分子の電子とキャビティ表面との間のパウリ反発項(V_e)を考慮している。

$$H^{\text{PCM XP}}(\Psi) = H^0 + V_e(\Psi) + V_r$$
⁽¹⁾

$$H^{\text{PCM XP}}(\Psi_{\text{SAC-CI}})|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle = E|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle$$
(2)

統計熱力学で圧力は、自由エネルギー(G)を系の体積(V)で微分した量に負符号を付して表されるが、PCM XP SAC-CIでは、系の体積とPCM キャビティの体積(V_c)を結び付け、

$$p = -\frac{\partial G_{\text{SAC-CI}}}{\partial V_c} \tag{3}$$

として表す。なお、本研究では、励起状態における静電的相互作用は、corrected linear response PCM SAC-CI 法[4]により考慮した。

フラン分子の光解離過程の断熱的ポテンシャルエネルギー曲線を図1に示す。左が孤立分子の結果、右がシクロヘキサン中、12.3 GPaの圧力下の結果である。孤立分子の最低励起状態は 3s Rydberg であり、 π^* は2番目である。3s Rydberg と π^* 状態は C-O 距離 1.7 Å 付近で交差する。また、解離先で σ^* 励起へと発展し、基底状態と交差するポテンシャル曲線は、平衡構造では、3d Rydberg (3¹A₂)に相当する状態であった。この状態のエネルギーは高く、これを経由する解離過程は、途中でいくつもの交差点を経由することになる。このように、フラン分子

の光解離は、いくつもの電子状態が関わる複雑な過程である。

ー方、圧力をかけると Rydberg 状態が高エネルギーにシフトするため、低エネルギー状態の ポテンシャルエネルギー曲線は非常に単純になる。加えて解離途中の構造が溶媒効果により 安定化するため、π*状態に励起された分子は、ほとんどエネルギー障壁なしに σ*状態へと乗 り替わり、スムーズに解離生成物へと至る。この PCM XP SAC-CI の結果は、高圧力下(3.5 GPa) では、フランの光解離を最低エネルギーの励起状態から起こすことができるという実験事実 [5]を説明でき、圧力により光化学反応を制御することができることを示している。



図1. C-0 結合距離に対する断熱的ポテンシャルエネルギー曲線。(a) 孤立フラン分子(b) シ クロヘキサン中高圧力下のフラン分子。

- [1] R. Bini, Acc. Chem. Res. 2004, 37, 95–101; W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3620–3642.
- [2] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, C. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 1093–1100: M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, M. G. D. Nix, Science 2006, 312, 1637–1640.
- [3] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, J. Chem. Theory Comput. 2015, 134, 2063–2076.
- [4] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, J. Chem. Phys. 2014, 140, 064114.
- [5] M. Santoro, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, J. Chem. Phys. 2003, 118, 8321-8325.