

氏名（本籍）	石橋 千晶（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 192 号
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	電荷移動理論を用いたハロゲン化物イオン-水クラスターにおける水素結合の理論的解明
論文審査委員	(主査) 教授 尾上 薫 (副査) 教授 松澤 秀則 教授 柴田 充弘 教授 筑紫 格 横浜市立大学 教授 立川 仁典

## 学位論文の要旨

### 電荷移動理論を用いたハロゲン化物イオン-水クラスターにおける水素結合の理論的解明

本論文は、電荷移動理論を用いたハロゲン化物イオン-水クラスターの水素結合エネルギー、および cube 型ハロゲン化物イオン-水 7 量体クラスターの水素結合ネットワークの評価について記述したものであり 6 章で構成される。

第 1 章は序論であり、最初に異種原子として Li を含む Al クラスターの理論研究を総括し、その成果をもとに、多成分の分子クラスターであるハロゲン化物イオン-水クラスターの理論研究に至る経緯・発想および本研究の目的を述べている。

クラスターは数個～数百個の原子または分子の集団で、固体・液体とも、気相の原子や分子系とも異なる新しい物質系と考えられる。クラスターは金属と分子の各クラスターに大別され、さらに、単一成分と多成分のクラスターに分けられる。多成分クラスターは、異種原子（分子）の影響で、単一成分クラスターとは異なる物性を発現し、中でも異種原子を付加した Al クラスターは、特異的な幾何構造と電子状態を示すため、触媒などへの工学的な応用が期待されている。

そこで、最初に  $\text{LiAl}_n^-$  クラスターの Li の付加による、幾何構造と電子状態の変化を理論的に調べた。その結果 Li の付加により Al 骨格の構造が大きく変化し、バンド形成の初期状態である s-p 混成が形成され、その原因が Li と  $\text{Al}_n^-$  間の軌道相互作用や電荷移動であることを理論的に示した。この研究で金属結合の強い相互作用と電荷移動に関する有用な知見を得た申請者は、その成果を弱い相互作用を持つハロゲン化物イオン-水クラスターに適用し、イオン-水間および水-水間にお

ける水素結合の強さを決める要因を解明することを目的とした。本論文の第2章以降では、このハロゲン化物イオン-水クラスターの水素結合に対する、研究成果を詳細に報告する。

第2章では、まず分子クラスターにおける分子間相互作用を概観し、この相互作用を理論的に扱う際に避けられない基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)を解説した。次に、本研究で用いた計算手法である局所射影分子軌道法(LPMO PT 法)が、BSSE を原理的に排除した方法であること、および LPMO PT 法をハロゲン化物イオン-水クラスターに適用して、水素結合の結合エネルギー、電荷移動 (CT) 項および分散 (Disp) 項が得られることを示した。

第3章では、 $F^-(H_2O)_n$  および  $Cl^-(H_2O)_n$  ( $n=5-7$ ) クラスターの安定構造の探索を行い、その特徴について議論を行った。 $F^-(H_2O)_n$  の最安定構造では、 $F^-$  イオンがクラスター構造内部の中心に位置し、このとき  $F^-$  イオンと直接結合している水分子は **dangling OH** 結合を持つことを明らかにした。クラスターサイズ ( $n$ ) が大きくなる時、付加する水分子が  $F^-$  イオンとだけ結合する傾向がある。 $Cl^-(H_2O)_n$  の最安定構造では、 $Cl^-$  イオンは水クラスターユニットの表面に水和した状態で位置する。水分子がさらに付加する場合は、 $Cl^-$  イオンと水分子の両方と水素結合を形成する傾向がある。

第4章では、 $Cl^-(H_2O)_n$  ( $n=3-7$ ) クラスターの水素結合の強さの要因を、クラスターサイズごとに調べ、水素移動の際に起こる  $Cl^-$ -水分子間および水分子間の電荷移動を、Mulliken の電荷移動理論を用いて説明した。 $Cl^-$  イオンとその配位水分子(L)の間の水素結合では、L が他の水分子から水素を受容すると、反結合性軌道がより安定化し、L の電子親和力が大きくなるため、 $Cl^-$  イオンと L の間の電荷移動量が大きくなり、水素結合が強くなる。また、水分子間の水素結合では、水分子 D から水素を受容する水分子 A が、自身の水素を周りの水分子に供与すると、A のイオン化エネルギーが小さくなり、D との水素結合が強くなることを明らかにした。

第5章では、cube 型  $X^-(H_2O)_7$  をモデルとして、ハロゲン化物イオン  $X^-$  と水分子 L 間の水素結合の CT 項の大きさを、 $X^-$  および水分子 L のそれぞれに近接する水分子を考慮して解析した。 $X^-$  に近接する水分子 (L) が、他の水分子に水素を供与するときは、そうではない時よりも、 $X^-$  の電荷がより負になる。その結果  $X^-$  のイオン化エネルギーが小さくなり、水素供与体である水分子 L との電荷移動相互作用は大きくなることを、電荷移動理論を用いて示した。また、L に近接する他の水分子が、その隣の水分子から水素を受容するとき、L の電荷がより正に帯電する。その結果 L の電子親和力が大きくなり、 $X^-$  との電荷移動相互作用が大きくなることを示した。

第6章は結論である。ハロゲン化物イオン-水クラスター  $X^-(H_2O)_n$  ( $X=F$  および  $Cl$ ,  $n=3-7$ ) クラスターのアニオン-水間および水-水間に形成される水素結合ネットワークの強さを決める要因を理論的に解明した。BSSE を原理的に排除でき、分子間相互作用を高精度で見積もることが出来る LPMO PT 法を用いて、クラスターの構造と電荷移動相互作用との関係を調べた。その結果に Mulliken の電荷移動理論を適用して、実際に水素結合している系と、その周囲に存在する水分子との間で起こる水素移動は、電荷の移動を引き起こすことを示した。この電荷移動によって、電荷移動相互作用の強さが変化し、その結果、水素結合の強さが変わることを明らかにした。

## 審査結果の要旨

本学位論文は、ハロゲン化物イオン-水クラスターの水素結合エネルギー、および cube 型ハロゲン化物イオン-水 7 量体クラスターの水素結合ネットワークの評価とその強さの要因について、電荷移動理論に基づいて解析したものであり、6 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、最初に異種原子として Li を含む Al クラスターの理論研究を総括し、その成果から多成分の分子クラスターであるハロゲン化物イオン-水クラスターの水素結合に関する理論研究に至る経緯・発想・先行研究とその問題点、および本研究の目的を述べている。

申請者は、最初に  $\text{LiAl}_n^-$  クラスターの Li の付加による幾何構造と電子状態の変化を理論的に調べた。その結果 Li の付加により Al 骨格の構造が大きく変化し、バンド形成の初期状態である s-p 混成が形成され、その原因が Li と  $\text{Al}_n^-$  間の軌道相互作用や電荷移動であることを理論的に示した。異種原子の付加によって金属クラスターの幾何構造が変化することと、異種原子間で電荷が移動することで、クラスター電子状態が劇的に変化して、s-p 混成が形成されることを見出した。この金属クラスターの研究成果に加えて、計算機環境の充実・発展にともなって、申請者は、分子クラスターを研究対象に、より複雑な相互作用である「水素結合」の強さに関する理論構築に発展させた経緯を、実験および理論の先行研究を総括しながら詳述している。また、本学位論文の研究目的が、ハロゲン化物イオン-水クラスターにおける、ハロゲン化物イオン-水間および水-水間における水素結合に対して、その強さを決める要因を解明し、その理論を構築することであることを示し、第 2 章以降では、このハロゲン化物イオン-水クラスターの水素結合に対する、研究成果を詳細に報告している。

第 2 章では、まず分子クラスターにおける分子間相互作用を概観し、この相互作用を理論的に扱う際に避けられない基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) を解説した。次に、本研究で用いた計算手法である局所射影分子軌道法 (LPMO PT 法) が、BSSE を原理的に排除した方法であること、および LPMO PT 法をハロゲン化物イオン-水クラスターに適用して、水素結合の結合エネルギー、電荷移動 (CT) 項、分散 (Disp) 項が得られることを示した。

第 3 章では、 $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n$  および  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=5-7$ ) クラスターの安定構造の探索を行い、その特徴について議論を行った。 $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n$  の最安定構造では、F イオンがクラスター構造内部の中心に位置し、このとき F イオンと直接結合している水分子は **dangling OH** 結合対を持つことを明らかにした。クラスターサイズ ( $n$ ) が大きくなる時、付加する水分子が F イオンとだけ結合する傾向がある。 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  の最安定構造では、Cl イオンは水クラスターユニットの表面に水和した状態で位置する。水分子がさらに付加する場合は、Cl イオンと水分子の両方と水素結合を形成する傾向があることを示した。

第 4 章では、 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-7$ ) クラスターの水素結合の強さの要因をクラスターサイズごとに調べ、水素移動の際に起こる Cl-水分子間および水分子間の電荷移動を、Mulliken の電荷移動理論を用いて説明した。Cl イオンとその配位水分子 (L) の間の水素結合では、L が他の水分子から水素

を受容すると、反結合性軌道がより安定化し、L の電子親和力が大きくなるため、 $\text{Cl}^-$ イオンと L の間の電荷移動量が大きくなり、水素結合が強くなる。また、水分子間の水素結合では、水素を供与する水分子 D から水素を受容する水分子 A が、自身の水素を周りの水分子に供与すると A のイオン化エネルギーが小さくなり、D との水素結合が強くなることを明らかにした。

第 5 章では、cube 型  $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_7$  をモデルとして、ハロゲン化物イオン  $\text{X}^-$  と水分子 L 間の水素結合の CT 項の大きさを、 $\text{X}^-$  および水分子 L のそれぞれに近接する水分子を考慮して解析した。 $\text{X}^-$  に近接する水分子 (L) が、他の水分子に水素を供与するときは供与しない場合に比べ  $\text{X}^-$  の net charge がより負になる。その結果  $\text{X}^-$  のイオン化エネルギーが小さくなり、水素供与体である水分子 L との電荷移動相互作用は大きくなることを、電荷移動理論を用いて示した。また、L に近接する他の水分子が、その隣の水分子から水素を受容するとき、L の net charge がより positive になる。その結果 L の電子親和力が大きくなり、 $\text{X}^-$  との電荷移動相互作用が大きくなることを示した。

第 6 章は結論である。ハロゲン化物イオン-水クラスター  $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{X}=\text{F}$  および  $\text{Cl}$ 、 $n=3-7$ ) クラスターのアニオン-水間および水-水間に形成される水素結合ネットワークの強さを決める要因は、実際に水素結合している系と、その周囲に存在する水分子との間で起こる水素移動が誘起する電荷移動相互作用であり、その変化によって水素結合の強さが変わることを理論的に明らかにした。

以上述べたように、本論文は、触媒などへの工学的な応用が期待される金属クラスターの電子状態制御からはじまり、分子素子の配向制御や機能制御に重要な役割を果たす水素結合の強さの要因を、電荷移動理論で解明するという斬新かつ独創的な研究であり、ナノ材料工学・分子工学分野の発展のために極めて重要な知見を含む価値ある業績である。したがって、学位申請者の石橋千晶は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。