千葉工業大学
博士学位論文

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

平成２８年３月

石橋　千晶

概　　要

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 $LiAl_n^-$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 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）が大きくなるとき、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。

目　次

第 1 章　序論 ―――――――――――――――――――――――――――――――――― 1
1-1　クラスターの幾何構造，電子状態，結合エネルギーに関する理論研究
1-1-1　単一成分からなるクラスター
1-1-2　二成分からなるクラスター
a.　リチウム–アルミニウムクラスター
b.　ハロゲン化物イオン–水クラスター
1-2　ハロゲン化物イオン–水クラスターの幾何構造と水素結合ネットワークの関係
1-3　本研究の目的

第 2 章　本研究で用いた理論の概要と計算手法 ―――――――――――――――― 16
2-1　水素結合の量子論的解釈
2-2　Mulliken の電荷移動理論の概要
2-3　基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）の補正
2-3-1　基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）とは
2-3-2　基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）の補正法
2-4　BSSE を正確に評価できる局所射影分子軌道法（LPMO PT 法）の適用
2-5　本研究で用いた計算手法のまとめ

第 3 章　LPMO PT 法を用いたハロゲン化物イオン–水クラスターの異性体に
おける幾何的特徴と水素結合ネットワークの関係 ――― 32
3-1　水 5 量体の特徴
3-2　水 6 量体の特徴
3-3　水 7 量体の特徴
3-4　クラスターの幾何的特徴と水素結合ネットワークの関係のまとめ

第 4 章　電荷移動理論を用いた塩化物イオン–水クラスターの水素結合
エネルギーの評価 ―――――― 44
4-1　塩化物イオン–水間の水素結合の評価
4-1-1　塩化物イオン–水間の水素結合パターンと電荷移動項との関係
4-1-2　電荷移動理論を用いた塩化物イオン–水間の水素結合の評価
4-2　水分子間の水素結合の評価
4-3　第 4 章のまとめ

第 5 章　電荷移動理論を用いた 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 ―――――― 54
5-1　Cube 型構造の Schlegel Diagram と異性体間の安定性の比較
5-2　隣接水分子に着目したハロゲン化物イオン–水間にはたらく水素結合ネットワークの評価
5-2-1　配位水分子とハロゲン化物イオンの間の電荷移動が水素結合ネットワークに及ぼす影響の評価
5-2-2　配位水分子と隣接水分子の間の電荷移動が水素結合ネットワークに及ぼす影響の評価
5-3　第５章のまとめ

第 6 章　結論 ―――――― 74

参考文献 ―――――― 75

研究業績 ―――――― 80

謝辞 ―――――― 84

Appendix ―――――― 85

第 1 章　序論

1-1　クラスターの幾何構造，電子状態，結合エネルギーに関する理論研究

1-1-1　単一成分からなるクラスター

クラスターとは原子・分子の有限個の集合体として定義され、取り扱う物質によっては、固体・液体のいずれにも属さない性質を示すことから、現在に至るまで非常に多くの実験研究・理論研究報告が存在する。また、バルク固体内のような大きな系の中の分子間の相互作用および分子内相互作用といったミクロな振る舞いを調べる際には、クラスターを“モデル”として取り扱うことで、詳細な物質の諸性質を明らかにすることができる。

主にクラスターは金属クラスターと分子クラスターに大別される。金属クラスターの中でも、特に多くの研究報告が存在するものが、アルミニウムクラスター（Al_n）である。アルミニウムの数が 25 個未満の中性クラスターを質量スペクトルで測定しても、特に安定なピークは得られないが、アニオンクラスターにすることで､アルミニウムの数が 13 および 23 個の時に大きな安定性を示す。金属クラスターの場合、電子殻モデル（Shell model）に従う安定性を示し、アルミニウムのアニオンクラスター（Al_n^-）では、アルミニウムの数 n が 13 と 23 の時にそれぞれ 2S および 3S shell を閉殻にするため安定化する。加えて、アルミニウムの数が 13 個の時のアニオンクラスター、Al_{13}^-の安定構造を理論計算で探索すると、正 20 面体の高い対称性をもった幾何構造であることが明らかになった。このように、Al_{13}^-クラスターは電子の閉殻構造に加えて、幾何的構造の原因の重なりによって非常に安定した状態で存在する。アルミニウムの数が 13 個の時の中性クラスター､Al_{13} でも､アニオンと同様に 20 面体構造を形成するが、歪んだ幾何構造となる。また、酸素と反応させた場合、瞬時に酸化物となってしまう。一方､アルミニウムのアニオンクラスター､Al_{13}^-は酸素と反応しない。このことは、たった一個の電子がこのように劇的な変化を及ぼすことを示唆する。すなわち、イオン化エネルギーや電子親和力の解析はクラスター科学において非常に重要である。

1-1-2　二成分からなるクラスター

a.　リチウム–アルミニウムクラスター

電子がたった１個多いか、少ないかによって金属クラスターの性質が大きく変わることを、アルミニウムクラスターを例に挙げ説明をした。では、このアルミニウムクラスターに、s軌道に電子を１つもつアルカリ金属を配位した場合、アルミニウムクラスターの安定構造や電子状態の変化が生じるか非常に興味深く、現在に至るまで多くの実験および理論研究報告が存在する。アルカリ金属–アルミニウムクラスターの中でも特にリチウム–アルミニウムアニオンクラスター（以後、$LiAl_n^-$クラスター）の安定構造探索がRaoら[1-1)]によって行われ、更に、負イオン光電子スペクトル（anion PES）の測定がThomasら[1-2)]によって行われ、$LiAl_n^-$クラスターの安定性に関する知見が得られた。しかし、幾何構造の変化とanion PESのピーク形状の変化、すなわち、電子状態の変化との関係性や、異種原子であるLi原子がAlクラスターに与える影響については明確にはなされていなかった。

そこで、著者は、理論化学的手法を用いて、$LiAl_n^-$ (n=3–13)クラスターの幾何構造と電子状態および負イオン光電子スペクトル（anion PES）の関係を解明した。$LiAl_n^-$ (n=3–13)クラスターの安定構造を密度汎関数法（DFT 法）の１つである B3LYP 法を用いて構造最適化して求めた。この研究によって、アルミニウムのサイズ n=6, 8–11,および 13 では、以前報告された幾何構造[1-1), 1-3)]とは異なる構造が得られた。クラスターサイズ n=6–8 の最安定構造では、６個のアルミニウム原子による八面体構造が、クラスター構造の中心となっている。n=8 および 9 では、Figure 1-1 にあるように、n=8 の最安定構造が 8-a となり、準安定構造である 8-b は、8-a よりも 4.81 kcal mol^{-1} 高いエネルギーをもった。この 8-b は、リチウム原子をホイール骨格の中に含み、車軸となる Al−Al 結合をもつ wheel-like 構造を形成する。一方、n=9 の最安定構造 9-a では、９個のアルミニウム原子による wheel-like 構造が形成され、その外側にリチウム原子が配位するような構造になっている。しかし、最安定構造よりも 7.04 kcal mol^{-1} 大きなエネルギーをもつ準安定構造 9-b では、アルミニウムの八面体骨格が存在し、その周りに他の Al 原子や Li 原子がドープされている。したがってクラスターの幾何構造が *n*=8 と 9 で大きく変化することがわかった。

この研究では、Thomas ら[1-2)]によって測定された、$LiAl_n^-$ (*n*=3–13)クラスターの anion PES のピークと、本研究によって求めた垂直脱離エネルギー（VDE）を

比較した。Figure 1-2 に anion PES のピークと VDE のピークを示す。主に anion PES のスペクトルの形状は安定構造をもつクラスターからの電子脱離によって形成される。Figure 1-2 で示したように、VDE の計算値（stick diagram）は、anion PES のピーク（実験値）によく一致していることがわかる。Anion PES のピーク形状は、n=6–8 までは２つに分裂しているが、n=9 以降は１つのピークに形状が変化する。これに伴い、VDE の計算値も n=6−8 は、それぞれ離散的に分布しており、$LiAl_8^-$の 8-a（最安定構造）では、anion PES の first peak と second peak を構成する VDE は、0.67eV のエネルギー差をもっている。$LiAl_9^-$の 9-a（最安定構造）では、VDE 値は 2.7~3.1eV の幅しかない。つまり、anion PES のピーク形状より、n=8 と 9 がクラスターの電子状態の変化の境目であることが理論的にも示された。ここで、*n*=8 および 9 の準安定構造の VDE 値にも注目した。Wheel-like 構造を形成する $LiAl_8^-$ の 8-b（準安定構造）では、first peak と second peak を構成する VDE には 0.30eV のエネルギー差があり、8-a よりも 0.37eV だけギャップが小さくなる。一方、Al 原子の八面体骨格をもつ $LiAl_9^-$の 9-b（準安定構造）では、VDE 値は 2.7~3.3eV の間に、9-a よりも広く分布していることがわかった。このことから、8-b は 9-a に近く、9-b は 8-a に近い電子状態をもっていることがわかった。

そこで、この研究では、8-a、8-b、9-a、9-b の分子軌道を構成する原子軌道の成分を解析することによって、クラスターの幾何構造と電子状態の関係を調べた。Figure 1-3 に 8-a、8-b、9-a、9-b の分子軌道図を示し、Table 1-1 にそれぞれのクラスターにおける分子軌道を構成する Al および Li 原子の原子軌道成分を示す。八面体構造を形成する 8-a では、Figure 1-3 および Table 1-1 に示すように、3a” MO と 4a” MO は Al 原子の 3p 軌道のみによって構成されているが、HOMO である 9a’ MO では、Al 原子による八面体骨格部分は、Al 原子の 3p 軌道によって形成され、八面体骨格の外側の Al 原子 Al(7), Al(8)および Li 原子は、s 軌道成分で構成されており、いわゆる *s–p* 混成が形成されていることがわかる。9-b でも、8-a の 3a” MO と 4a” MO に酷似した軌道である 3a” MO と 4a” MO がそれぞれ存在し、これらの分子軌道は Al 原子の 3p 軌道によって形成されている。また、9-b の 10a’ MO と 9a’ MO は、八面体骨格となる Al 原子[Al(1)~Al(6)]が、主に Al 原子の 3p 軌道成分を含み、八面体骨格以外の Al 原子や Li 原子では、s 軌道成分が多いことから、やはり *s–p* 混成軌道を形成していると言える。この 9-b の 10a’ MO と 9a’ MO の軌道成分は、8-a の 9a’ MO の軌道成分に酷似している。

したがって、9-b は 8-a と同様に、八面体骨格がクラスター構造の中心となっていることがわかる。そして、8-a および 9-b の *s–p* 混成している軌道には、Li 原子の s 軌道が含まれることがわかった。

次に、wheel-like 構造を形成する、9-a と 8-b の原子軌道成分について説明する。9-a では、Figure 1-3 および Table 1-1 に示すように、9a MO では２つの車軸 Al 原子[Al(1)と Al(2)]が 3p 軌道成分をもち、車軸を構成しない Al 原子は主に 3s 軌道成分をもつ *s–p* 混成軌道を形成する。13a MO と 15a MO でも同様に、車軸 Al 原子の 3p 軌道成分と、車軸を構成しない Al 原子の 3s もしくは 3p 軌道成分をもつ。また、11a MO では、車軸を構成する原子のひとつである Al(2)を除いて、構成成分は、Al 原子 3s 軌道である。この *s–p* 混成軌道は、wheel-like 構造を形成し、車軸となる原子をもつことで初めて生じる。また、11a MO に近いエネルギーをもつ 12a MO は、ほぼ全ての Al 原子の 3p 軌道成分で構成されている。この 9-a では、八面体骨格が完全に崩れて wheel-like 構造を形成されることで、Al 原子の 3s 軌道を成分にもつ MO と 3p 軌道を成分にもつ MO および *s–p* 混成している軌道が、狭いエネルギー準位の中に存在するようになる。Table 1-1 から、8-b の 8a’ MO と 10a’ MO では、Al 原子の 3s 軌道と 3p 軌道成分を同時に含む *s–p* 混成軌道が形成されていることがわかる。これらの MO は、Li 原子の 2s 軌道成分を含んで *s–p* 混成軌道を形成している。このように Li 原子を含むことで、アルミニウムの数が８個であっても、*s–p* 混成軌道が形成されることを明らかになった。

そして、最後に $LiAl_n^-$クラスターの *s–p* 混成における Li 原子の軌道の影響について述べる。Figure 1-4 に Al_9^-クラスターと $LiAl_9^-$クラスターの幾何構造と NBO charge および Al_9^-クラスターの 5b MO と $LiAl_9^-$の 9a MO を示す。また、*s–p* 混成中の Li 原子の軌道成分を詳しく調べるため、Al_9^-クラスターと $LiAl_9^-$の 9-a の部分状態密度（partial density of states；PDOS）解析も行った。Al_9^-クラスターでは、すでに *s–p* 混成が生じていると報告されている [1-3]。しかし、Figure 1-4 で示した Al_9^-の 5b MO では、PDOS 解析の結果、Al の p 軌道は 95%、s 軌道が 5%と、ほとんど混成していない。Li 原子を Al_9^-クラスターにドープすると、Al_9^-の 5b MO と Li 原子の 2s 軌道の相互作用で、$LiAl_9^-$の 9a MO が形成される。この 9a MO は、Al 原子の p 軌道成分が 79%、s 軌道成分が 14%と、Al_9^-クラスターよりも p 軌道成分が減り s 軌道成分が増えて、*s–p* 混成が促進されることがわかった。

以上、リチウム–アルミニウムアニオンクラスターの研究から、幾何構造の変化に伴い、クラスター内の原子軌道の重なり方も変化したため、分子軌道も *s–p* 混成が生じるといった変化を示唆し、さらに、異種原子である Li 原子が隣接する Al 原子に電子を供与することで、より Al 原子の 3s 軌道成分を増加させることも明らかにした。このように、金属のような“固い”クラスター中における詳細な異種原子間の相互作用は、固体系の計算に適した DFT 法等を用いることで、高い精度をもって理論的に解明できる。しかし、水素結合のような、金属結合に比べ非常に弱い結合による“柔らかい”クラスター、すなわち分子クラスターを“固い”クラスターと同様に理論計算で解析することは困難である。

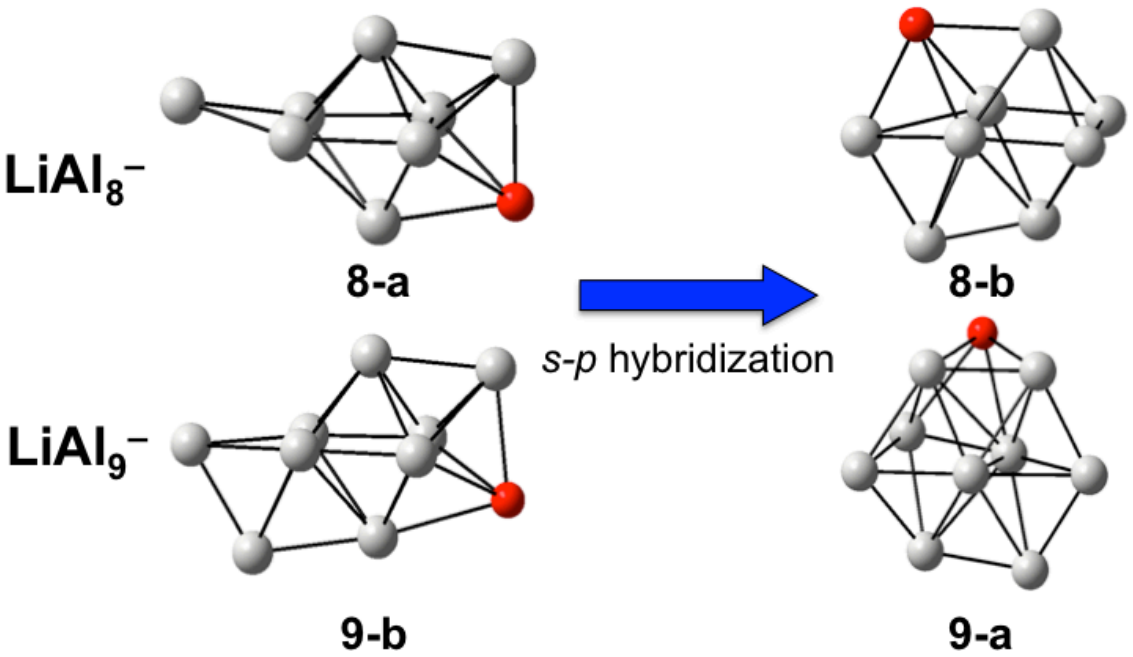

Figure 1-1　$LiAl_8^-$および$LiAl_9^-$クラスターの構造変化と *s–p* 混成の形成 (B3LYP/6-311+G*)

赤色の原子は Li 原子、灰色の原子は Al 原子を表す。8-a は$LiAl_8^-$クラスターの最安定構造、8-b はその準安定構造である。9-a は$LiAl_9^-$クラスターの最安定構造、9-b はその準安定構造である。

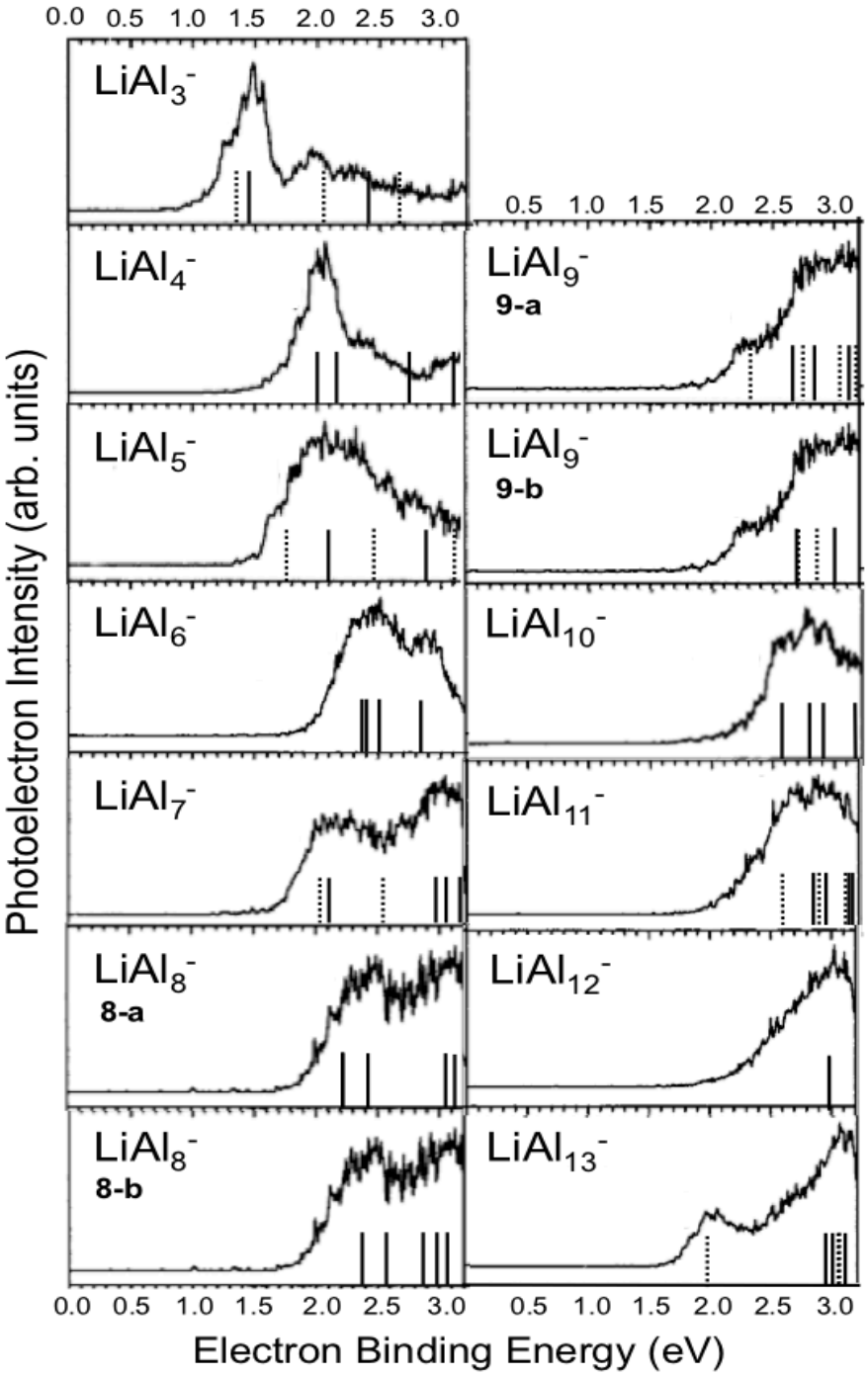

Figure 1-2　$LiAl_n^-$ (n=3-13)クラスターの anion PES と安定構造における VDE 値

VDE の値は stick diagram で示し、破線がα-spin、実線がβ-spin からの電子脱離をそれぞれ示す。PES のピークに付した“S”および“P”, “S-P”は Al 原子の 3s, 3p および 3s-3p 軌道を示している。PES ピークは、参考文献 1-2)から引用した。

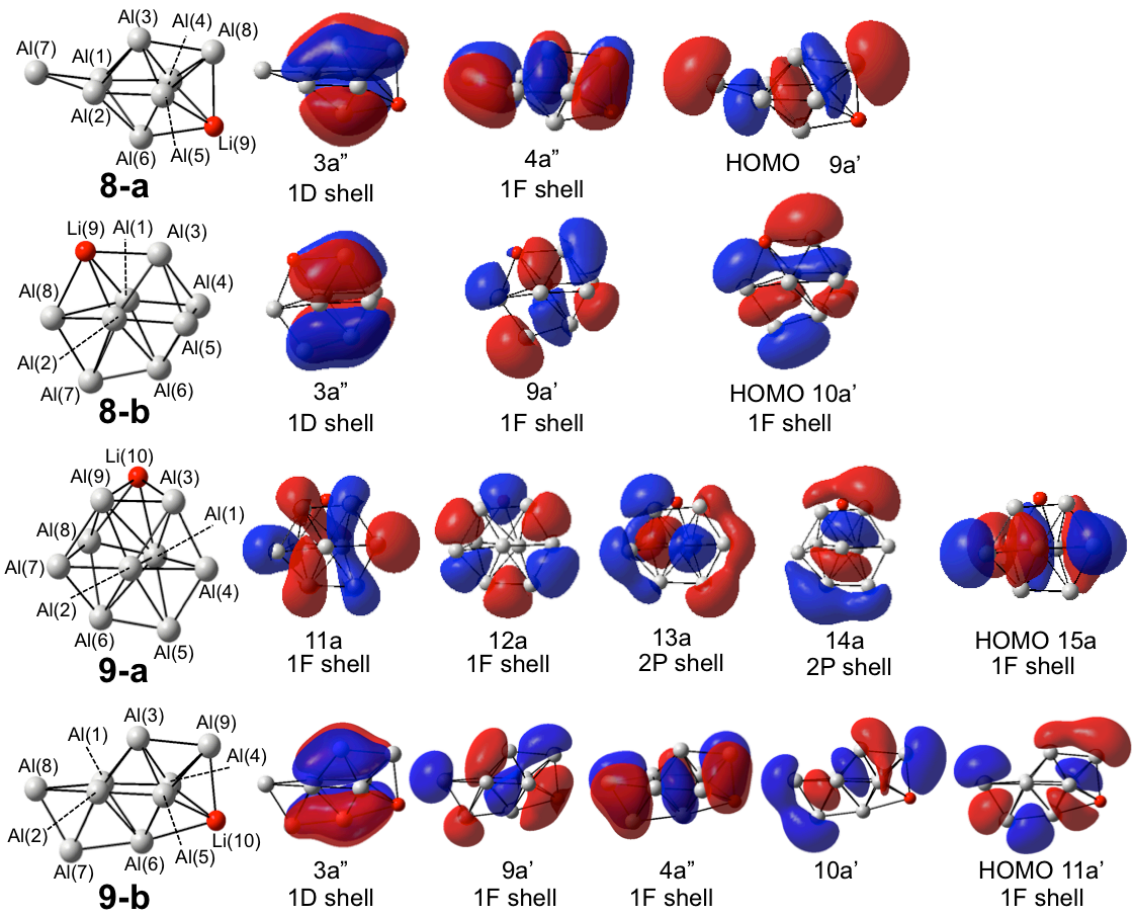

Figure 1-3　8-a, 8-b, 9-a, 9-b の分子軌道図

8-a、8-b、9-a および 9-b のすべての原子に番号を付した。Table 1-1 の原子の番号はこの図で付した番号に対応する。

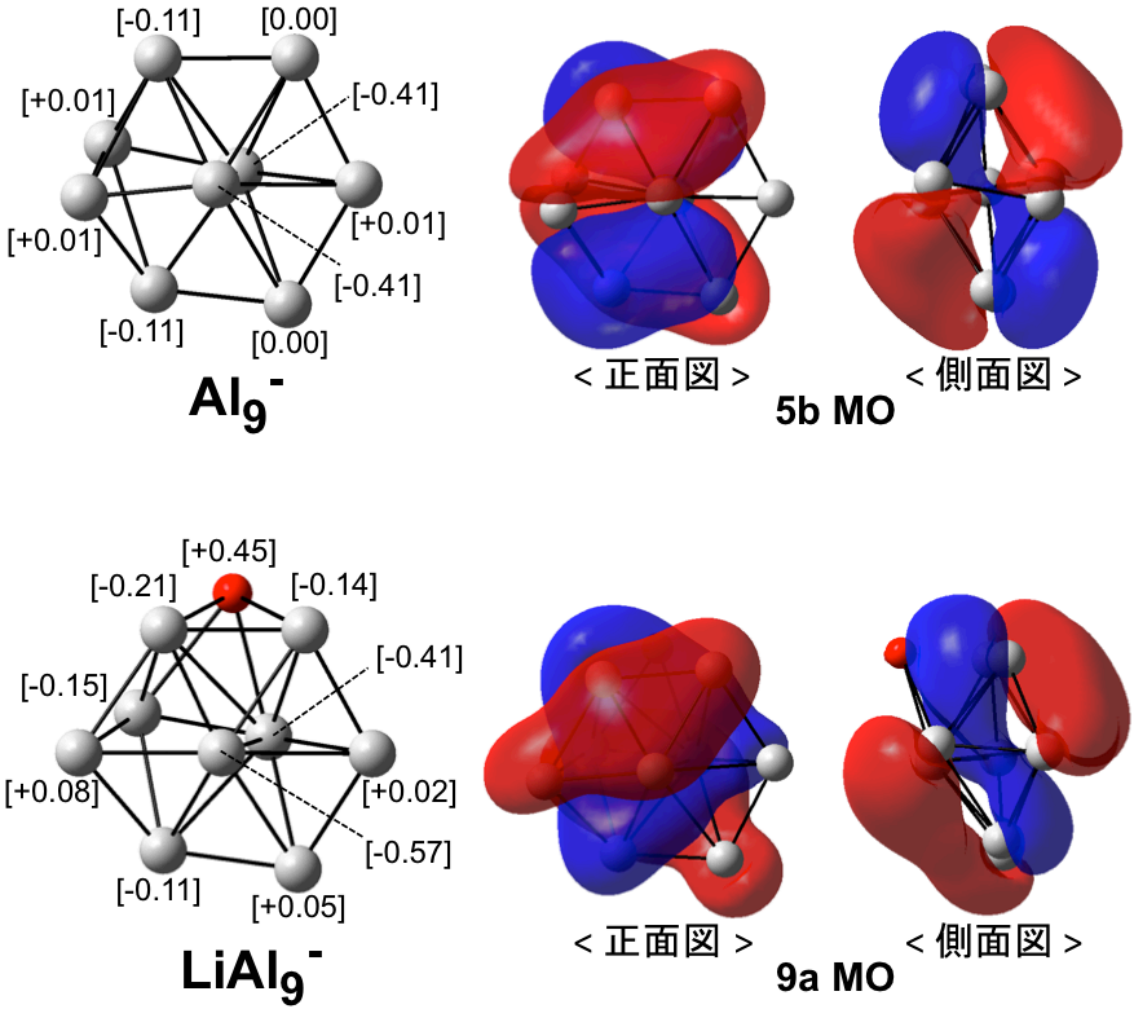

Figure 1-4　$LiAl_9^-$クラスターおよび Al_9^-クラスターの幾何構造と NBO charge および Al_9^-クラスターの 5b MO と $LiAl_9^-$の 9a MO の分子軌道図

括弧の中の数値は、それぞれの原子の NBO charge を示す。また、Al_9^-の 5b MO と $LiAl_9^-$の 9a MO の正面図と側面図をそれぞれ示す。

Table 1-1　8-a, 8-b, 9-a および 9-b における分子軌道中の Al および Li 原子の原子軌道成分

8–a	3a" 1D Shell		4a" 1F Shell		9a'	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
Al (1)		0.12		0.21		0.16
Al (2)		0.12		0.21		0.16
Al (3)		0.2		0.11	0.13	
Al (4)		0.2		0.18	0.14	0.14
Al (5)		0.2		0.18		0.15
Al (6)		0.22			0.26	
Al (7)				0.11	0.34	
Al (8)		0.1		0.12	0.21	0.21
Li (9)						0.1

8–b	3a" 1D Shell		9a' 1F Shell		10a' 1F Shell	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
Al (1)		0.2	0.16			0.1
Al (2)		0.2	0.16			0.1
Al (3)				0.18		0.16
Al (4)		0.15		0.13	0.15	
Al (5)		0.15		0.13	0.15	
Al (6)		0.22	0.19			0.15
Al (7)		0.12	0.28			0.2
Al (8)		0.18			0.21	
Li (9)			0.2		0.12	

9–a	11a 1F Shell		12a 1F Shell		13a 2P Shell		14a 2P Shell		15a 1F Shell	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
Al (1)	0.12				0.25			0.18		0.27
Al (2)		0.11				0.24		0.2		0.21
Al (3)	0.35			0.17				0.22		
Al (4)	0.38			0.19		0.17		0.15		0.19
Al (5)	0.33			0.17	0.15			0.15		
Al (6)	0.36			0.17	0.12			0.2		
Al (7)	0.24			0.15		0.11			0.3	
Al (8)	0.14			0.11	0.21				0.19	
Al (9)	0.28			0.17		0.15	0.13	0.13	0.16	
Li (10)			0.15							

9–b	3a" 1D Shell		9a' 1F Shell		4a" 1F Shell		10a'		11a' 1F Shell	
	s	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*	*s*	*p*
Al (1)		0.16		0.1		0.21		0.16		
Al (2)		0.16		0.1		0.21		0.16		
Al (3)		0.21		0.18				0.14	0.17	
Al (4)		0.18	0.13			0.17	0.15		0.22	
Al (5)		0.18	0.13			0.17	0.15		0.22	
Al (6)		0.2	0.31					0.29		0.21
Al (7)			0.31			0.12		0.18		
Al (8)			0.31			0.17		0.17		0.2
Al (9)			0.17			0.15		0.2		0.19
Li (10)			0.3				0.21			

b.　ハロゲン化物イオン−水クラスター

金属結合やイオン結合のような化学結合よりも遥かに弱い結合である、分子間相互作用によって形成されるクラスターは分子クラスターと呼ばれる。分子クラスターのなかでも、水素結合によるクラスターモデルは古くより提唱されており、今日に至るまで、様々な種類の水素結合を含むクラスターの実験・理論研究が行われている。Némethy と Scheraga によって、液体の水のクラスターモデルが世界で初めて提唱された[1-4]。彼らは、液体の水の中では、水分子同士が結合して様々な大きさのクラスターを形成し、そのクラスターの構造は常に動的な状態である、「flickering cluster」であることを示した。現在では、コンピューター科学の発展により、これらクラスターにおいて適切な分子間ポテンシャルを用いて各分子の Newton の運動方程式を数値的に解く分子動力学シミュレーションが可能になり、系全体のエネルギーが最小になるような平均配置や、ある温度における分子がどのように運動するか調べることが可能になった。ミクロな時間領域で見ると、液体の水分子による水素結合ネットワークが絶えず切れたり付いたりして結合の組み替えが生じている。このなかの水分子間の結合力同士は互いに強い相関があるため、“水素結合ネットワークを形成する数十個の水分子の集団”の単位を液体中のクラスターとしてとらえることが出来る。クラスターの中の水分子は１個のみで単独に存在することはごく僅かで、多くの分子が２から４個の複数の分子と結合しネットワークを形成し、クラスター構造を形成している。

また、この水クラスターに異種原子を含ませた、多成分分子クラスターも大変興味深い研究対象である。身近なものとして、海水に含まれる Na^+Cl^-は大量の水に溶けている状態、すなわち、水クラスター中に内包される異種原子の代表的な一例である。塩化物イオンは negative な電荷を持つため、多くの水分子へ電子を供与し、水素結合ネットワークを形成する。水素結合系は、このような、水−イオン水素結合だけでなく、水−メタノール、水−アンモニア、ハロゲン化水素−水のような分子と水の相互作用から、ベンゼン−水クラスターのようなベンゼン環のπ電子と水分子による、π水素結合まで多種多様な異種原子・分子との結合が存在する。*Ab initio* 分子軌道計算の一つである、MP2 法で basis set limit での水素結合エネルギーの値はそれぞれ、水二量体は-4.9 kcal mol^{-1}、水−メタノールは-5.4 kcal mol^{-1}、水−アンモニアは-6.2 kcal mol^{-1}、ベンゼン-水は-2.6 kcal mol^{-1}、塩化物イオン−水は-15.2 kcal mol^{-1} である。このことから、中でもイオン−

水間の水素結合は、特に強い相互作用を形成することが、*ab initio* 分子軌道計算の観点からも明確に示唆されている。しかし、*ab initio* 分子軌道計算によって分子間相互作用エネルギーを見積もる場合は金属結合のような化学結合と異なり、後述する“誤差”が生じるため弱い結合ほど正確な相互作用エネルギーの算出が困難である。そこで、水素結合の中でも特に相互作用エネルギーの大きいハロゲン化物イオン–水クラスターの研究は現在に至るまで、非常に多くの理論研究が存在する。

1-2　ハロゲン化物イオン–水クラスターの幾何構造と水素結合ネットワークの関係

分子内相互作用および分子間相互作用のひとつである水素結合による分子クラスターの幾何構造や安定性などの性質の探索を行うことは、重要な物理化学の研究課題の一つである。ハロゲン化物イオンを含む水クラスターも水素結合による分子クラスターのひとつである。20 年以上前から、ハロゲン化物イオン–水クラスターの分子動力学（Molecular Dynamics ; MD）およびモンテカルロ（Monte Carlo ; MC）シミュレーションが行われ、結合距離や結合角などの構造的パラメーターと熱力学量の温度依存性に関する研究報告が行われている[1-5)~1-8)]。$F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ (n=2–15)クラスターの MD シミュレーションにおいて、経験的なポテンシャルモデルである POL1 ポテンシャルを用いて、これらの構造的パラメーターの探索が Berkowitz らによって行われた[1-5), 1-6)]。また、麻田と西本によって、$M^+Cl^-(H_2O)_n$ (M=Li, Na ; n=1–8)クラスターの経験的に求められたパラメーターを用いた MC シミュレーションが行われ、イオン対(M^+Cl^-)の解離メカニズムが明らかになった[1-7)]。近年、コンピューター技術の発達により、水素結合を含む分子クラスターに対しても電子相関を考慮した *ab initio* 分子軌道計算や密度汎関数法(DFT)を適用した研究報告が存在する[1-9)~1-16)]。Baik ら[1-17), 1-18)]は、$F^-(H_2O)_n$ (n=1–6) クラスターの幾何構造探索を MP2 / 6-311++G** レベルで行い、安定構造を求めた。彼らは、$F^-(H_2O)_n$ (n=1–6) クラスターの結合エネルギーを見積もる際に、基底関数重ね合わせ誤差（basis set superposition error ; BSSE）を取り除くために counterpoise（CP）補正を行った。また、CP 補正した零点エネルギー、エンタルピー（ΔH）、ギブスの自由エネルギー（ΔG）や NBO charge などの物性値や熱力学量の算出を行った。しかし、MP2 法で CP 補正したギブスの自由エネルギーを実験値と比較すると、水分子のサイズ n が増加するほど両者の値にずれが生じた[1-17)]。つまり、CP 補正だけでは取り除けない BSSE が存在することが明らかになった。また、$Cl^-(H_2O)_n$ (n=1–6)クラスターの幾何構造探索および結合エネルギー、零点エネルギーなどの物性値は Masamura[1-19)] によって算出された。さらに、Wang ら[1-20)]によって、小さなハロゲン化物イオン–水クラスターの構造に対する核の量子効果と幾何学的同位体効果について、経路積分分子動力学シミュレーションを用いた解析が行われた。この研究では水素/重水素（H/D）同位体効果に着目して水素結合ネットワーク構造の解析が行われた。フッ化物イオン–水間のイオン性水素結合に比べて、塩化物イオン–水

間の水素結合は弱いため、塩化物イオン−水クラスターでは、水−水間の水素結合が重要であり、また第二水和圏の形成が促進されることまではわかった。

ここ数年、岩田によって、分子間相互作用を理論的に正しく評価するための手法として、局所射影分子軌道法（Locally Projected Molecular Orbital ; LPMO 法）に１電子励起摂動計算（Perturbation Theory）と分散項を加えた方法（LPMO PT 法）が開発されている [1-21)~1-27)]。この方法はハロゲン化物イオン−水２量体のような比較的強い水素結合から、電荷移動錯体（Charge-Transfer complex）のような非常に結合の弱いものまで適用されている。この LPMO PT 法は閉殻系に対しても有効である。第２章でも示すように、分子クラスター内の水素結合ごとの電荷移動（charge-transfer ; CT）項と分散 (dispersion ; Disp)項を１次の波動関数から直接求めることができる。この CT 項と Disp 項の大きさは、水クラスターの水素結合距離と大きく関係している。水分子を水素供与と水素受容の観点からタイプ分類を行うと、このタイプごとで水素結合の強さが分類できることがわかった [1-28), 1-29)]。

アニオン−水クラスターは代表的な solvent-solvent model の一つである。特にハロゲン化物イオンの中でも F^-イオンと Cl^-イオンは水分子と非常に強い相互作用を示す。しかし、これらハロゲン化物イオン−水クラスターの結合エネルギーを主に構成しているものは主に静電エネルギー（クーロン力）であるが、クラスターの安定構造は、ハロゲン化物イオン−水間の相互作用および水−水間の相互作用によって決定される。したがって、クラスター内の水素結合対の CT エネルギーと Disp エネルギーを実際に算出できる LPMO PT 計算を、様々な構造をもつ $F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ クラスターにも適用することで、BSSE を排除したハロゲン化物イオン−水間の水素結合および水−水間の水素結合の強さを具体的な数値で評価することができるようになる。その結果をもとに、クラスター内の水素結合の強さとその周りの水素結合ネットワークの関係を理論的に解明することが可能になる。

1-3　本研究の目的

このようにして、クラスター内の水素結合対の相互作用の計算が可能なLPMO PT 法を用いれば、ハロゲン–水クラスターにおいて、ハロゲン–水間およびハロゲンと結合している水分子を含む水–水間の水素結合において、ハロゲン原子が水分子に及ぼす影響を調べることが可能である。そこで、本研究の目的は、LPMO PT 法を用いて、$F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターの中のイオン–水および水–水間における水素結合ネットワークを解析したので報告する。

本論文では、1) $X^-(H_2O)_n$ (X=F, Cl ; n=3−7)クラスターの安定構造を求めるために、MP2 / aug-cc-pvdz レベルで構造最適化計算を行い、結合エネルギーは LPMO PT / aug-cc-pvdz レベルで求めた。この計算の結果、一部のサイズのクラスターにおいて、以前に論文で報告された構造よりも、さらに安定な構造異性体を発見した。2) $X^-(H_2O)_7$ クラスターにおいて、cube 型構造をもつ異性体が複数存在することを発見した。cube 型構造の中には２種類の水分子が存在する。一つは、他の２つの水分子から H 原子を受容し、自身の H 原子を１つだけ他の水分子に供与する、すなわち、dangling OH 対をもつ水分子である。そして、もう一つは、他の１つの水分子から H 原子を受容し、自身の H 原子を２つ他の水分子に供与する、すなわち、dangling OH 対をもたない水分子である。cube 型構造は dangling OH 対をもつ水分子が２つ存在し、この水分子の位置関係と水素結合の向きによって複数の異性体が存在する。Cube 型構造を形成する異性体間の安定性には、dangling OH 対をもつ水分子の位置関係が大きく寄与する。ハロゲン化物イオン–水間水素結合の強さを、LPMO PT 計算によって CT 項を算出することで解析すると、水素結合の強さは、それぞれイオンおよび水分子に配位している水分子（adjacent water）の影響に依存していることがわかった。この adjacent water の水素結合も考慮したハロゲン化物イオン–水間の水素結合をモデル化し、Mulliken の電荷移動理論を適用した。

第 2 章　本研究で用いた理論の概要と計算手法

2-1　水素結合の量子論的解釈

水素結合は、電気陰性度の大きな原子（酸素、窒素など）に結合した水素原子（水素結合供与体、hydrogen bond donor）と、電気陰性度の大きな原子やπ電子（水素結合受容体、hydrogen bond acceptor）の間に働く引力である。水素結合は結晶中の分子の配列や生体分子の分子認識などに影響を与える重要な相互作用である。水素結合の引力の大部分は静電力（クーロン力）が原因だが、分散力の引力への寄与も無視できない。そして、軌道間の相互作用である電荷移動力が水素結合の引力に大きく寄与しており、水素結合の方向依存性の原因になっている。[2-1)]

本節では、分子間相互作用を、米澤 貞次郎ら著「量子化学入門（下)」[2-2)] で著された内容を参考にして解説する。水素結合のような分子間力は共有結合や金属結合、イオン結合のような化学結合力に比べて非常に弱い力の結合である。分子間力には、「クーロン力」、「ファンデルワールス力」、「交換斥力」、「電荷移動力」といった、様々な種類が存在する。クーロン力とは、電荷をもったイオン同士が引き合うような力のことである。

ファンデルワールス力は、中性分子や原子間に働く弱い引力のことであり、一般には配向力、誘起力、分散力の３つの力の総称である。分散力が無極性分子間、極性分子間のいずれにも存在する力に対して、配向力と誘起力は希ガスのような無極性な原子間では存在しない。よって、これらのものでは、ファンデルワールス力という場合、分散力そのものを指す。また、ファンデルワールス力は比較的遠距離でも働く。

配向力の中で最も重要なものは、分子の持つ永久電気双極子間の相互作用である。２つの双極子の相互作用のエネルギーは

$$E = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{R^6}\frac{1}{kT} + \cdots \tag{2-1}$$

で与えられ、永久双極子をもつ分子の間の相互作用エネルギーを求めることができる。

２つの分子があり、一方が永久双極子を持っていると、その双極子が他の分子に分極を起こさせ、その結果誘起双極子ができる。その誘起双極子と永久双極子の相互作用によって生じる力を誘起力という。分極率αをもつ分子に電場 F

がかかったときのエネルギーは次式で与えられる。

$$E = -\frac{1}{2}\alpha F^2 \tag{2-2}$$

この式の F は、一方の分子の永久双極子が他の分子上に作る電場になるため、それを計算し、永久双極子のあらゆる方向に向いた配置について平均かすれば、相互作用のエネルギーが得られる。永久双極子が、距離 R だけ離れている点に及ぼす電場 F は

$$F = -\frac{\mu}{R^3} + \frac{3}{R^5}(R\cdot\mu)R + \cdots \tag{2-3}$$

で与えられる。永久双極子 μ のあらゆる無機に対する F^2 の平均値も考慮し、分子１が分子２を誘起する効果と、分子２の双極子が分子１を誘起する効果を考え合わせると

$$E = -\frac{\alpha_1\mu_2^2}{R^6} - \frac{\alpha_2\mu_1^2}{R^6} + \cdots \tag{2-4}$$

が得られる。ここで、α_1, α_2は分子１、２の分極率、μ_1，μ_2 は永久双極子能率を、R は２つの分子間の距離を表す。この特色は、温度によってその大きさが変化しないことで、これが配向力との大きな相違である。

分散力は、孤立状態で全く電荷分布に歪みのない希ガス間にも働く力である。電子の運動によって瞬間的な電子の位置が中心の原子核に対して非対称となり、その結果、瞬間的な双極子能率が生じ、その双極子によって他の原子に誘起双極子ができ、それらの間に相互作用が働くことによって分散力が生じる。ヘリウム２量体 A…B の基底状態の波動関数は

$$\psi_0 = \psi_A\psi_B \tag{2-5}$$

となる。そこで、摂動論の常法に従って、１次の摂動エネルギーを求めると

$$E' = \int \psi_0^* H' \psi_0 d\tau = \int \psi_A^* \psi_B^* H' \psi_A \psi_B \, d\tau \tag{2-6}$$

であり、２次の摂動エネルギーは

$$E'' = \sum_{k\neq 0} \frac{H'_{0k} H'_{k0}}{E_0 - E_k} \tag{2-7}$$

である。E_0 は無摂動系、すなわち、相互作用のない場合の基底状態のエネルギー、E_k は励起状態 k のエネルギーを示す。式(2-7)の和は、今考えている２つのヘリウム原子の、全ての励起状態 k について考慮する。式(2-7)の分母を書き直

すと、

$$E_0 - E_k = \left(E_0^A - E_k^A\right) + \left(E_0^B - E_k^B\right) \tag{2-8}$$

として表記できる。ここで、E_0^A と E_0^B はヘリウム原子 A、B の基底状態のエネルギー、E_k^A と E_k^B はその励起状態のエネルギーである。そこで、式(2-7)の分母をイオン化ポテンシャル I の２倍（$2I$）と等しいとおく。ヘリウム原子間だけでなく、他の異なる原子間の場合などでも同様に計算ができて、一般に次式のような近似式で表されることが、London によって明らかにされた。

$$E'' = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \tag{2-9}$$

I_A, I_B はそれぞれA、B 原子のイオン化ポテンシャル、αは静的分極率、a_A, a_Bは原子 A、B の分極率、R は２個の原子間の距離である。分散力は、分極率の大きい、つまり、外場によって電子分布の歪みやすい原子･分子の間で大きい。

最後に、交換斥力の量子論的取り扱いを行う。ヘリウム原子の２量体の間の斥力を考える。He-He からなる全系のハミルトニアン

$$H = -\sum_{k=1}^{4}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k + \frac{2e^2}{r_{Ak}} + \frac{2e^2}{r_{Bk}}\right) + \sum_{k>j}\frac{e^2}{r_{kj}} + \frac{4e^2}{R} \tag{2-10}$$

と書ける。r_{Ak}，r_{Bk} は、それぞれのヘリウム原子核(A、B)から k 番目の電子までの距離 r_{kj} は電子 k, j 間の距離 R はヘリウム原子 A, B の原子核間の距離を表す。２つのヘリウム原子は、それぞれ$(1s)^2$ の電子配置を取っていると仮定する。２つの原子間の距離が近づいてくると、電子の交換が起こるということを考慮に入れなければならない。この斥力は分子がある程度以上近づきあって、電子雲の重なりが生じ電子の交換が起こったときに働くために交換斥力と呼ばれる。

このような、分子間相互作用のエネルギー計算をする際、「超分子法（supermolecule method）」という手法を用いることが一般的である。超分子法の考え方では、分子 A と B からなる A…B 錯体を一つの分子（超分子）と考え、この系の全エネルギーE(A…B)を求め、同じ方法で求めた分子 A および B それぞれの全エネルギーE(A)、E(B)との差を相互作用エネルギーΔE とする。ΔE が負なら安定化、正なら不安定化を表す。

$$\Delta E = E(A\cdots B) - E(A) - E(B) \tag{2-11}$$

錯体 A…B、分子 A、分子 B に同一の近似を用いることが大切である。Hartree-Fock 法で計算した相互作用エネルギーの中には分散エネルギーは含まれていない。

分極率の大きい電子系の相互作用や、希ガス原子間の弱い相互作用の場合における、分散エネルギーは別途、摂動論などで評価しておく必要がある。4-31G などの比較的小さい基底関数を使うと、相互作用エネルギーΔEの絶対値を過大評価する場合が多い。この問題は、基底関数重ね合わせ誤差（basis set superposition error；BSSE）が原因となっている。そこで、2-3 節では、この BSSE の原理と、BSSE の補正方法として一般的に用いられている、counterpoise 法の原理について述べる。

分子間相互作用のエネルギーを計算する方法として、古くから行われているものにエネルギー分割法がある。この方法は、HF 法で求めた全相互作用エネルギーΔEをエネルギー成分（静電エネルギー*ES*, 分極エネルギー*PL*, 交換反発エネルギー*EX*, 電荷移動エネルギー*CT*）に分割する方法である。この方法では、いくつかの中間的波動関数を考える。

孤立分子 A, B の HF 波動関数	Ψ_A^0 ， Ψ_B^0
孤立分子 A, B のエネルギー	E_A^0 ， E_B^0
孤立系 A…B のエネルギー	$E_0 = E_A^0 + E_B^0$

とすれば、超分子の波動関数は$\Psi_1 = \Psi_A^0 \cdot \Psi_B^0$（エネルギー$E_1$）と定義できる。この波動関数$\Psi_1$は、孤立系分子の波動関数の積であり、孤立系分子の電子分布間の古典的な静電相互作用を含んでいる。静電エネルギー*ES* は $ES=E_1-E_2$ で与えられる。またΨ_Aを分子 B の存在下での分子 A の HF 波動関数、Ψ_Bを分子 A の存在下での分子 B の HF 波動関数とすると、$\Psi_2 = \Psi_A \cdot \Psi_B$（エネルギー$E_2$）と定義できる。$E_2$ は静電および分極エネルギーを含み、分極エネルギー*PL* は $PL=E_2-E_1$ で与えられる。ここで、反対称化演算子$\hat{A}$を導入することで、$\Psi_3 = \hat{A}\left(\Psi_A^0 \cdot \Psi_B^0\right)$（エネルギー$E_3$）が定義でき、分子 A と分子 B の間で電子の交換が可能になる。E_3 には交換反発エネルギー*EX* と静電エネルギーが含まれるため、交換反発エネルギーは $EX=E_3-E_1$ で求められる。Ψ_1からΨ_3までの波動関数は、軌道間相互作用であり、Ψ_2は分子 A の被占軌道から空軌道への励起および分子 B の被占軌道から空軌道への励起を許すことが本質であり、分極相互作用に対応している。また分子 A と分子 B の被占軌道同士の重なりが、Ψ_3で示した交換相互作用に対応する。この考え方を延長すると、分子 A の占有軌道から B の空軌道への励起は、分子 A から分子 B への電荷移動相互作用と考えることができる。この考えから、$\Psi_4 = \Psi_{A\to B}^* \cdot \Psi_{B\to A}^*$（エネルギー$E_4$）が定義できる。$\Psi_{A\to B}^*$は$\Psi_A^0$に A→B*電

荷移動状態を混ぜることは、A の被占軌道と B の空軌道を混ぜることを意味している。電荷移動エネルギー*CT* は、E_4 と E_1'（E_1 に分子間二電子交換積分の寄与を加えたもの）であるため、$CT=E_4-E_1$'と定義することができる。このように、E_0 から E_4 を計算することによって、分子間相互作用エネルギーの各成分 *ES*、*PL*、*EX*、*CT* が求められる。分子間相互作用を定量的に評価する方法としては、他に SAPT（symmetry-adapted perturbation theory）という方法もあり、エネルギー分割法では求めることができない分散エネルギーの計算が評価できる。

2-2　Mulliken の電荷移動理論の概要

本節は、田附ら編著「電荷移動錯体（下）」[2-3)]に記載されている内容に基づいて執筆した。２種の安定な分子 A と B が弱く結合して錯形成をする現象は古くより知られている。1952 年、Mulliken により分子錯体に対する量子化学的理論に基づいた系統化が行われた。Mulliken の電荷移動錯体に関する理論は、電子を出しやすい分子（electron donor, 電子供与体, D と略記）と電子を引き寄せる力のつよい分子（electron acceptor, 電子受容体, A と略記）が錯形成した際、D から A への電荷の部分的移動が起きることによって安定化するというのが大まかな内容である。そこで、本節ではこの Mulliken の CT 理論の概要について述べる。

今、electron donor（D）と electron acceptor（A）がその電子配置を変えることなく錯体を作り接触した状態を記述する波動関数を ψ_0 とする。

$$\psi_0 \equiv \psi\left(\mathrm{D}\cdots\mathrm{A}\right) \tag{2-12}$$

次に D から A へ電子１個が移った状態の波動関数を ψ_1 とする。

$$\psi_1 \equiv \psi\left(\mathrm{D}^{+}\cdots\mathrm{A}^{-}\right) \tag{2-13}$$

これら２つの電子構造は相互作用して互いに混じりあい、次の２つの波動関数を与える。

$$\begin{cases} \psi_{\mathrm{N}} = \mathrm{a}\psi_0 + \mathrm{b}\psi_1 \\ \psi_{\mathrm{E}} = -\mathrm{b}^{*}\psi_0 + \mathrm{a}^{*}\psi_1 \end{cases} \tag{2-14}$$

a および b は錯体の基底状態 ψ_{N} における(D···A)構造と(D^{+}-A^{-})構造の寄与を表す係数であって規格化条件を満たす。また ψ_{N} と ψ_{E} は直交条件を満たす。系のハミルトン演算子を H とすると、電子構造 ψ_0 と ψ_1 のエネルギーは

$$\begin{cases} \mathrm{W}_0 = \int \psi_0^{*} H \psi_0 \,\mathrm{d}\tau \\ \mathrm{W}_1 = \int \psi_1^{*} H \psi_1 \,\mathrm{d}\tau \end{cases} \tag{2-15}$$

交差項 W_{01} を次式で定義する。

$$\mathrm{W}_{01} = \int \psi_0^{*} H \psi_1 \,\mathrm{d}\tau = \int \psi_1^{*} H \psi_0 \,\mathrm{d}\tau \tag{2-16}$$

そうすると、基底状態および励起状態のエネルギー、E_N、E_E は以下の近似式が成立する。

$$\begin{cases} E_N \simeq W_0 - \dfrac{\left(W_{01} - S_{01}W_0\right)^2}{W_1 - W_0} \\ E_E \simeq W_1 + \dfrac{\left(W_{01} - S_{01}W_1\right)^2}{W_1 - W_0} \end{cases} \tag{2-17}$$

錯体の基底状態において電荷移動構造が少量入り込み、系のエネルギーはこれによって安定化する。この安定化がすなわち錯体の結合エネルギーとなり、Mulliken は電荷移動力と名付けた。電荷移動力は近似的に

$$E_N - W_0 = \frac{\left(W_{01} - S_{01}W_0\right)^2}{I_P(D) - E_a(A) - C} \tag{2-18}$$

で与えられる。$E_N - W_0$が大きいほど電荷移動構造の寄与も大きくなる。式(2-18)の分母$I_P(D) - E_a(A) - C$は D···A 構造と $D^+ \cdots A^-$構造のエネルギー差であり分母$I_P(D) - E_a(A) - C$が小さいほど、電荷移動錯体の結合に寄与する電荷移動力は強く、また、電荷移動の度合いも大きくなる。式(2-18)からも明らかなように$E_N - W_0$は D のイオン化エネルギー$I_P(D)$ が小さく、A の電子親和力$E_a(A)$ が大きいほど小さくなる。よって以下の結果が導かれる。

「電荷移動錯体は donor のイオン化エネルギーが低いほど、また、acceptor の電子親和力が大きいほど強い結合を形成し、基底状態における電荷移動の度合いも増大する。」

この関係性は、特に Mulliken の CT 理論を元に解析を行う 4 章と 5 章の議論の前提条件として用いられている。

2-3　基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）の補正

2-3-1　基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）とは

超分子法の計算では、2-1 節で述べたように、錯体 A…B の相互作用エネルギーを記述する際、分子 A と B の両分子の基底を合わせて使用し、分子 A と B のそれぞれが相手の軌道を取り込んで安定化する。しかし、分子 A と B のそれぞれの基底が悪いと、相手の基底が自分の基底を改良することに使われて、実際以上の安定化をもたらす。これが基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）である。

BSSE の補正が結合エネルギー計算に与える影響は、相互作用の強さによって異なる。弱い相互作用の場合には、結合エネルギーの中に含まれる BSSE の割合は大きくなる。一方、強い相互作用の場合には、分子間相互作用エネルギーに含まれる BSSE の割合は小さくなる。BSSE を含む割合が大きくなる例として、CH/π相互作用による結合を形成する、ベンゼン–メタン錯体が挙げられる。MP2 / aug-cc-pvdz 計算における、ベンゼン–メタン錯体間の BSSE 補正しない結合エネルギーは 3.13 kcal mol^{-1} だが、BSSE 補正を行った後は-1.48 kcal mol^{-1} に大幅に減少する。すなわち、ベンゼン–メタン錯体間の結合エネルギーの中には、BSSE が 50%以上も含まれている。このように、分子間相互作用による結合エネルギーを正しく評価するためには、BSSE を補正する必要がある。この BSSE を補正するための方法として一般的に用いられている方法が、counterpoise（CP）法である。CP 法は分子 A と B のそれぞれの孤立分子の計算も A+B 系の基底で行う手法だが、取り扱いに注意しなければ過度の補正を行ってしまうことになる。

化学結合のエネルギーと比べて、分子クラスターの生成エネルギーは小さいので、計算方法に対する配慮がより一層重要になる。2-1 節でも述べたように、相互作用エネルギーは各項で同一の近似、すなわち、「首尾一貫した（consistent）」近似に基づいているかの検証が不可欠である。まず、一電子関数Γが、全系と、それを構成する分子との間で釣り合いが取れていなければならない。この不釣り合いを Orbital Basis Inconsistency（OBI）という。多電子関数の記述の仕方Ωの不釣り合いを Configuration Basis Inconsistency（CBI）という。多電子関数の近似方法Ω としては Hartree-Fock 法、Møller-Plesset 法、coupled cluster 法などの *ab initio* 計算が広く用いられている。Hartree-Fock 法は、与えられた 1 電子関数の空間の中で、超分子に対しても、構成分子に対しても、変分的に波動関数とエネルギーを決めているので、CBI を含む余地がなく、OBI による誤差が生じる。しかし、電子相関を取り入れるためによく利用される MP2 法や CCSD(T)法で計

算した分子間相互作用エネルギーには CBI を含んでいるため、CBI による誤差が生じる。OBI だけによる誤差は基底関数を大きくすることによって収束するが、CBI による誤差は、基底関数を大きくしても収束しにくいことが報告されている。

2-3-2 基底関数重ね合わせ誤差（BSSE）の補正法

分子錯体のエネルギー期待値を計算する多電子関数 Ω が、孤立系の Ω^f と同じであるとみなせる場合であっても、通常の *ab initio* 計算で行われる基底関数展開法において、孤立系分子と分子集合体の一電子基底関数は、互いに等しくはならない。その結果生じるのが、BSSE であるが、一電子基底関数の不釣り合いから生じるため、BSSE は Orbital Basis Inconsistency error とも呼ぶことができる。この不釣り合いを修正する手順が counterpoise 補正（CP 補正）である [2-4)]。

錯体 A…B における CP 補正した結合エネルギーは、

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) - E_A(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) - E_B(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) \tag{2-19}$$

のように計算される。ここで、$E_{AB}(\Gamma_A \oplus \Gamma_B)$ は錯体 A…B を A 上の基底関数 Γ_A と B 上の基底関数 Γ_B の和集合で計算した全エネルギーである。この式は以下のように書き直すことができる

$$\begin{aligned} E_{BindE}^{CP} &= E_{AB}(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) - E_A(\Gamma_A) - E_B(\Gamma_B) \\ &+ \left[\left\{ E_A(\Gamma_A) - E_A(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) \right\} + \left\{ E_B(\Gamma_B) - E_B(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) \right\} \right] \end{aligned} \tag{2-20}$$

となる。右辺の第 1 行目 $E_{AB}(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) - E_A(\Gamma_A) - E_B(\Gamma_B)$ は補正前の結合エネルギーの計算式で、第 2 行目の $\left\{ E_A(\Gamma_A) - E_A(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) \right\} + \left\{ E_B(\Gamma_B) - E_B(\Gamma_A \oplus \Gamma_B) \right\}$ が counterpoise 補正項である。

BSSE はおもにクラスター全系とクラスターを構成する分子との不釣り合いが一電子関数によるもの（OBI）と多電子関数によるもの（CBI）によって構成される。Hartree-Fock（HF）法では、与えられた 1 電子関数空間の中で、超分子に対しても、構成分子対しても変分的に波動関数とエネルギーを決めており、CBI を含まないため、基底関数を大きくすると CP 補正は精度よく行われる。しかし、分子間相互作用の理論研究によく用いられる、MP2 法や Coupled Cluster 法などで結合エネルギーを計算する際、CBI による誤差の影響により、基底関数を大きくしても BSSE を取り除くことは現状困難である。MP2 法や CCSD(T) 法では、HF 法で計算した電子状態（分子軌道）とエネルギーに加え、電子相関

を補正する。つまり電子相関を考慮した方法では、エネルギーは、HF エネルギー部分と電子相関補正項部分に分割することができ、それぞれに BSSE が含まれる。前述のように、HF エネルギー部分の BSSE は主に OBI によるものだが、電子相関補正項部分の BSSE は CBI に起因する。CP 法では、HF エネルギー部分と電子相関補正項部分を区別せず、一義的に BSSE として取り除いてしまうため、基底関数を大きくしても、電子相関補正項部分の補正が十分に行われないという問題点がある。

2-4　BSSE を正確に評価できる局所射影分子軌道法（LPMO PT 法）の適用

岩田によって開発された局所射影分子軌道法（LPMO 法）を用いると、希ガス分子間のファンデルワールス結合や、水クラスターの水素結合の結合エネルギーを精度良く算出することができる。LPMO 法では、超分子法に基づきながらそれぞれの分子の軌道成分を strictly monomer centered basis set（SMBS）で展開し、absolutely local molecular orbital を作る [2-5]。そのため BSSE を含まない SCF 展開が高速で可能となり、また開殻系のみならず多量体にも適用ができる。しかし、そのままでは分子にかけている制限が厳しすぎて、電子の非局在化を取り込む事ができない [2-6]。そこで摂動論を用いて一電子励起項も加え、さらに分散項の計算も考慮した LPMO 2&3SPT + Dispersion 法を本研究で用いた [2-7]。この手法において求められる波動関数 Ψ は分子 X および Y の間で

$$\Psi_{1st} = \sum_{Mol=X}^{X} \left|LE_X\right\rangle + \sum_{Mol=X,Y}^{X\neq Y} \left|CT_{X\rightarrow Y}\right\rangle + \sum_{Mol=X,Y}^{X<Y} \left|Disp_{X-Y}\right\rangle \tag{2-21}$$

が成立する。式(2-21)の第 1 項は局在励起項と呼ばれ、分子 X の中での一電子励起を示し、第 2 項は分子 X から Y への電荷移動を、第 3 項は分子 X と Y の間の分散力を示す。

LPMO 2&3SPT+Disp 法による結合エネルギーの算出は、以下の式(2-22)から(2-24)で行った。

$$E_{BindE}^{LPMO+2\&3SPT+Disp} \equiv \left(E_{HF}(\Psi_{LPMO}) - \sum_{mol=X}^{n} E_{HF}^{X}\right) + \left(E^{2SPT} + E^{3SPT}\right) + E^{2DPT_Disp} \tag{2-22}$$

$$\equiv E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT\&LE}^{2\&3SPT} + E_{Disp} \tag{2-23}$$

$$\equiv E_{BindE}^{LPMO_2\&3SPT} + E_{Disp} \tag{2-24}$$

式(2-22)の第 1 項は LPMO 計算による結合エネルギー、第 2 項は電荷移動エネルギー、第 3 項は分散エネルギーである。結合エネルギーは誘起相互作用（分極相互作用）や交換反発相互作用に加えて、クラスター構造を形成の際に生じる分子の構造変化に伴う「不安定項」も含まれる。本研究の場合、$X^-(H_2O)_n$ クラスターの結合エネルギーを求めており、具体的には以下の式のように計算を行った。

$$E_{BindE}^{LPMO}\left(X^-(H_2O)_n\right) = E^{LPMO}\left(X^-(H_2O)_n\right) - \left\{E^{HF}\left(X^-\right) + n * E^{HF}\left(H_2O\right)\right\} \tag{2-25}$$

式(2-23)の第 2 項以下は

$$E_{CT+LE}^{2\&3SPT} = \sum_{Mol=X,Y}^{X<Y} \left(E_{CT}^{X\to Y} + E_{CT}^{Y\to X} \right) + \sum_{Mol=X}^{X} E_{LE}^{X} \qquad (2\text{-}26)$$

で示され、一電子励起は２次と３次の摂動計算によって算出され、クラスターを構成する分子 X および Y の結合対ごとの電荷移動および局在励起エネルギーの和である。式(2-26)の第２項の局在励起エネルギーは、第１項の電荷移動エネルギーに比べ非常に小さい。

LPMO PT 計算の精度を説明するため、Figure 2-1 に、CP 補正した MP2 法、LPMO PT 法および実験値による Ne_2 のポテンシャルエネルギー曲線を示す。実験値は経験的なポテンシャルを用いた値である [2-8]。LPMO PT 計算における結合エネルギーの極小値は、結合距離 R(Ne···Ne)が 3.075Å のとき-0.275 kJ mol^{-1} である。CP 補正した MP2 計算における極小値の結合エネルギーは、結合距離 R が 3.250 Å のとき-0.191 kJ mol^{-1} である。実験値の結合エネルギーの極小値は、結合距離 R が 3.100 Å のとき-0.351 kJ mol^{-1} である。このことから、LPMO PT 計算によって算出した極小値の結合エネルギーの方が、CP 補正した MP2 計算よりも実験値に近く、実験値との差は、わずか 0.076 kJ mol^{-1} しかなく、また結合距離は、0.025 Å の違いしかない。これは LPMO PT 計算が CP 法よりも高精度に、分子間相互作用エネルギーを計算することができることを意味している。

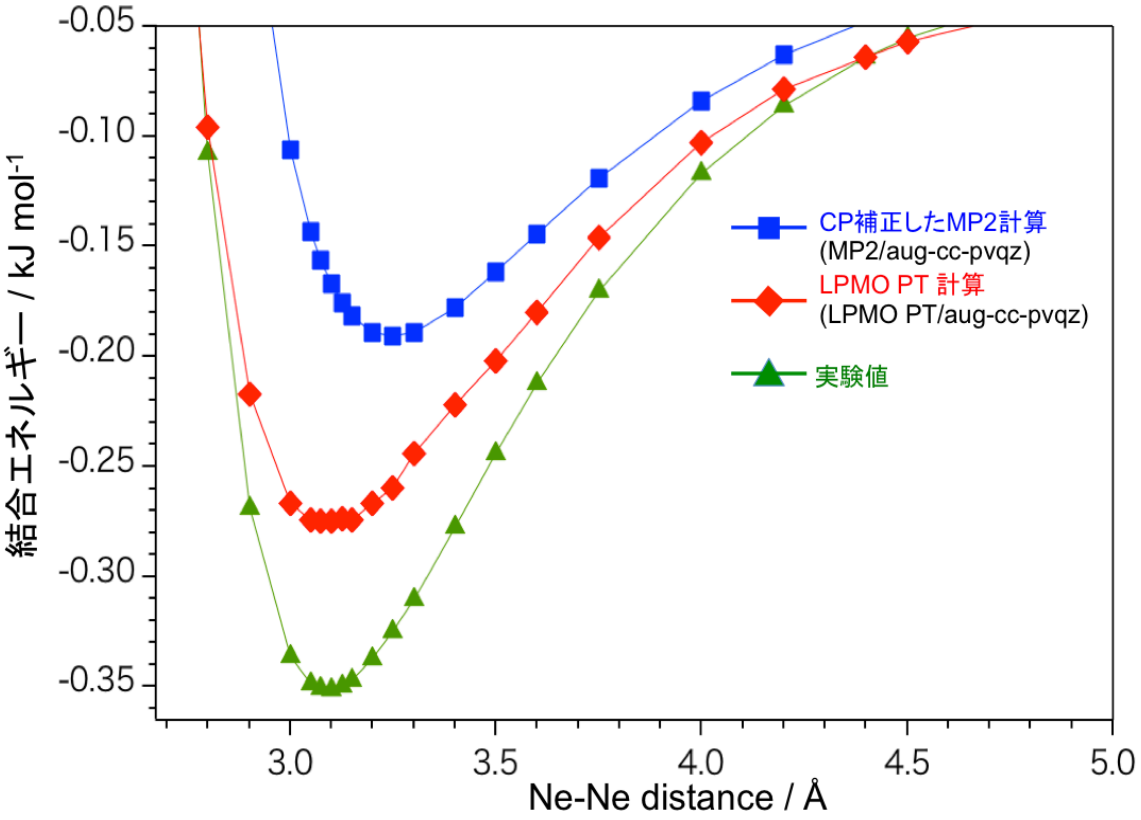

Figure 2-1　Ne_2 のポテンシャルエネルギー曲線 [1-26)]

青色の曲線が CP 補正した MP2 / aug-cc-pvdz 計算、赤色の曲線は LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算、緑色の曲線は実験によって得られた Ne_2 のポテンシャルを用いた値である。[2-8)]

2-5　本研究で用いた計算手法のまとめ

ab initio 分子軌道計算もしくは密度汎関数法を用いた、ハロゲン化物イオン–水クラスターの研究報告は数多く存在する。例えば、Ignaczak らは HF/6-31G* および 6-31G レベルの計算で $F^-(H_2O)_n$ (n=1–10)クラスターの複数の安定な構造の構造最適化計算を発表した[2-9]。また、Baik ら[1-17), 1-18)]は、$F^-(H_2O)_n$ (n=1–6)クラスターの構造を MP2/6-311++G**レベルで、Masamura[1-19)]は $Cl^-(H_2O)_n$ (n=1–6)クラスターの構造を MP2/6-31++G(2d,2p)レベルで構造最適化し、複数の安定構造の報告を行った。加えて、Berkowitz ら[1-6)]は、半経験的なポテンシャルに基づいた分子動力学計算によって、$F^-(H_2O)_{11}$ および $Cl^-(H_2O)_{11}$ クラスターの幾何構造の内部エネルギー依存性について報告を行った。

本研究では、これらの先行研究で報告された幾何構造を初期構造とし構造最適化計算と振動解析を行い、さらに小さいサイズの $F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ クラスターに水分子を付加して、新たな安定構造の探索も行った。構造最適化計算に用いたプログラムは Gaussian 09M[2-10)]、計算方法は MP2 法で基底関数は aug-cc-pvdz レベルで行った。$F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターの構造最適化の後、BSSE を含まない結合エネルギーの計算、電荷移動エネルギーおよび分散エネルギーの算出を LPMO PT (LPMO 2&3SPT+Disp) 計算にて算出した。LPMO PT 計算は Molyx プログラムにて行った。n=6 および 7 のような大きなサイズのクラスターは、一部、分子科学研究所の計算科学研究センター(RCCS)のスーパーコンピューター(SGI UV2000)を用いて上述の計算を行った。

構造最適化の手順を Figure 2-2 に示す。$X^-(H_2O)_n$ (X=F, Cl ; n=3−7)クラスターの初期構造は以前より報告されている幾何構造を参考にした。更に、初期構造を決める際、水クラスターにイオンが配位するような構造や、イオンの周りに水分子が配位するような構造など、様々な初期構造を作成した。このような初期構造を基に、各原子に働く力(force)を計算し、その force の方向に各原子を動かし、更に動かした後の構造で各原子に働く force を計算し、また繰り返しその force のベクトル方向に原子を動かし、全ての原子上の force がゼロになるまで繰り返すことが構造最適化計算の手続きである。

Hartree-Fock レベルにおける、近似的に BSSE を除いた結合エネルギーは aug-cc-pvXZ (X=D,T,Q)基底を用いた LPMO PT 計算を行うことで算出することができる[1-21)~1-27)]。２量体 X…Y の間の、Hartree-Fock 計算のレベルでの近似的 CP 補正した結合エネルギーは、

$$\Delta E^{approxBSSE_HF} \equiv E_{BindE}^{LPMO+2\&3SPT}(XY) - E^{HF}(X) - E^{HF}(Y) \tag{2-27}$$

と定義できる。MP2 で計算される種々のエネルギーは、Hartree-Fock 計算によるエネルギーE^{HF}と、電子相関エネルギーε^{MP2}に分割することができる。

$$E^{MP2}(X) \equiv E^{HF}(X) + \varepsilon^{MP2}(X) \tag{2-28}$$

したがって、MP2 法での結合エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{BindE}^{MP2}(XY) &= \left[E^{HF}(XY) + \varepsilon^{MP2}(XY)\right] - \left[E^{HF}(X) + \varepsilon^{MP2}(X) + E^{HF}(Y) + \varepsilon^{MP2}(Y)\right] \\ &= \left[E^{HF}(XY) - E^{HF}(X) - E^{HF}(Y)\right] + \left[\varepsilon^{MP2}(XY) - \varepsilon^{MP2}(X) - \varepsilon^{MP2}(Y)\right] \\ &= E_{BindE}^{HF}(XY) + \Delta\varepsilon^{MP2}(XY) \end{aligned} \tag{2-29}$$

のように定義される。aug-cc-pvXZ (X=D,T,Q)基底系を用いた場合、BSSE 誤差は主に Hartree-Fock エネルギーによる結合エネルギーに含まれていることが報告されている [1-23), 1-25), 1-26), 2-7), 2-11)]。(2-29)式を(2-28)式に代入すると、MP2 レベルでの近似的 CP 補正した結合エネルギーは

$$E_{BindE}^{ApprocCP_\mathrm{HF+MP2}}(\mathrm{XY}) = E_{BindE}^{approxCP_\mathrm{HF}}(\mathrm{XY}) + \Delta\varepsilon^{\mathrm{MP2}}(\mathrm{XY}) \tag{2-30}$$

のように表記することができる。

水分子のクラスター形成による構造変化率は以下の式で定義される

$$\Delta_i^{def} \equiv \frac{1}{3}\sqrt{\frac{\left(R_{OH1}^i - R_{OH}^f\right)^2}{\left(R_{OH}^f\right)^2} + \frac{\left(R_{OH2}^i - R_{OH}^f\right)^2}{\left(R_{OH}^f\right)^2} + \frac{\left(R_{HH1}^i - R_{HH}^f\right)^2}{\left(R_{HH}^f\right)^2}} \times 100 \tag{2-31}$$

ここで、R^i_{OH1}、R^i_{OH2}、R^i_{HH1}はそれぞれ水分子 i の原子間距離であり、R^f_{OH1}、R^f_{OH2}、R^f_{HH1}は孤立系の水分子 f の原子間距離である。孤立系水分子の構造パラメーターは MP2(full)法の aug-cc-pvdz 基底を用いて求めた。

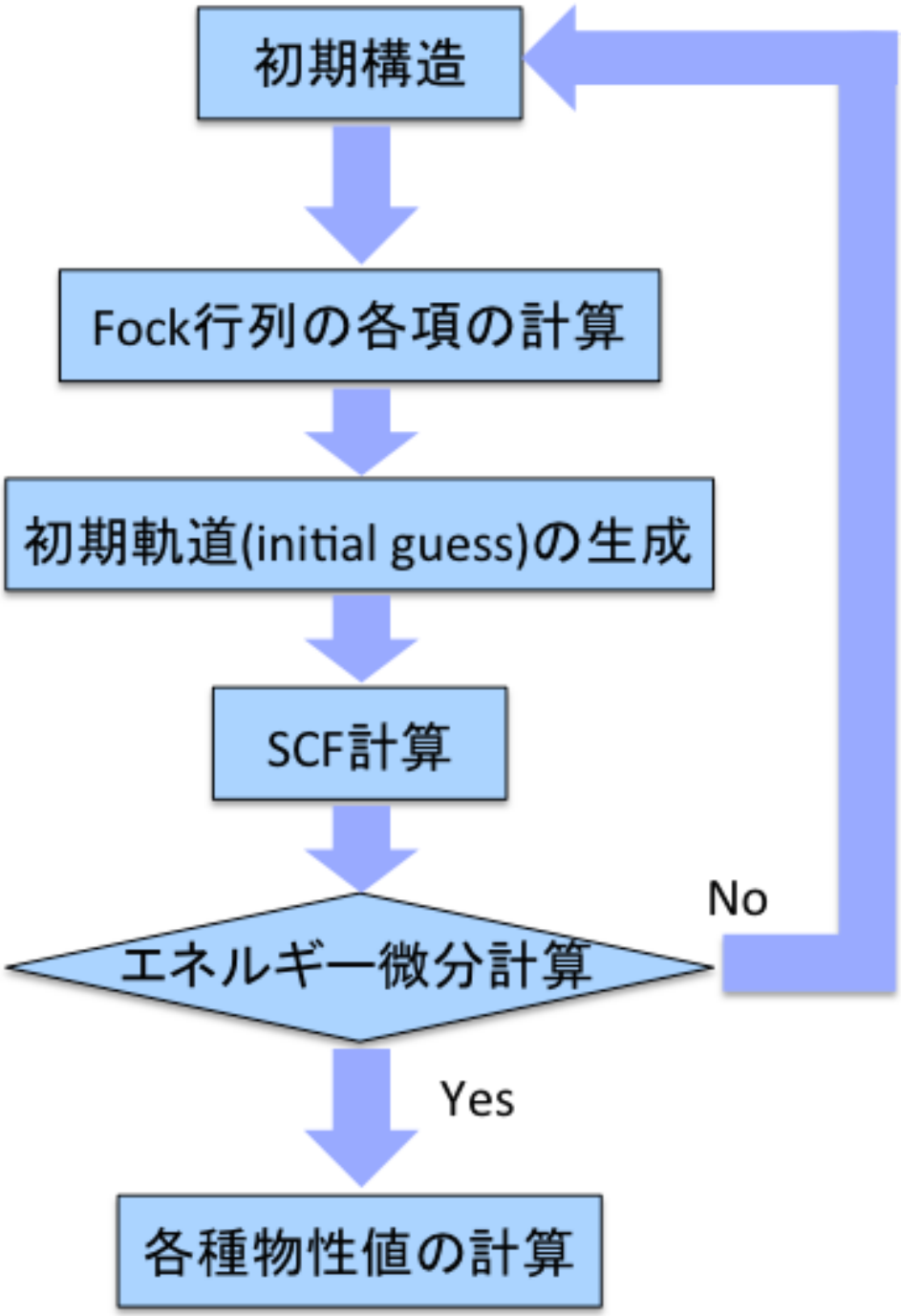

Figure 2-2　構造最適化計算の手順

第 3 章　LPMO PT 法を用いたハロゲン化物イオン–水クラスターの異性体における幾何的特徴と水素結合ネットワークの関係

3-1　水 5 量体の特徴

Table 3-1 に $F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの異性体間の相対エネルギーΔE (kJ mol^{-1})を示す。Table 3-1 の第２列と第３列の相対エネルギーが本研究で得られた値、第４列と第５列の $F^-(H_2O)_5$ は Baik ら [1-17]によって、$Cl^-(H_2O)_5$ は Masamura[1-19]と Gora [1-18]によって報告された相対エネルギーの値である。第２列の相対エネルギーは式(2-15)から式(2-17)で定義される LPMO PT 計算によって得られたもので、第３列は MP2 / aug-cc-pvdz レベルで計算したものである。また、第４列の $F^-(H_2O)_5$ は MP2 / 6-311++G(d,p)、$Cl^-(H_2O)_5$ は MP2 / 6-31++G(2d,2p)、第５列の $F^-(H_2O)_5$ は BLYP / 6-311++G(d,p)、$Cl^-(H_2O)_5$ は MP4 / 6-311++G(2d,2p) レベルで計算された。第３列の[ ]の中は、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した値である。第４列と第５列の $F^-(H_2O)_5$ の[ ]の中は、Baik らによって CP 補正して求められた相対エネルギーの値である。LPMO PT 法で得られた結合エネルギーは、基底関数に aug-cc-pvXz (X=D, T and Q)を用いると、HF 計算で CP 補正した結合エネルギーに非常に近くなることが、岩田によって報告されている [1-22), 1-23), 1-25)~1-29)]。全体的に、第４列目の MP2 法 CP 補正した文献値と、第２列目で示す LPMO PT 計算で算出した値($E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}} + E_{\mathrm{CT}} + E_{\mathrm{Disp}}$)の傾向は同じである。したがって、LPMO PT 計算では、$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターにおいて高い精度をもって計算が行われていることがわかる。

次に、Table 3-1 で示した $F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの幾何構造の特徴を調べる。$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの異性体について、LPMO PT 計算によって得られた相対エネルギーの順に幾何構造を Figure 3-1 に示す。また、$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの LPMO PT 計算によって算出した、近似的 CP 補正した結合エネルギー$E^{\mathrm{apprCP+HF}}$、LPMO 結合エネルギー$E^{\mathrm{LPMO}}{}_{\mathrm{BindE}}$、CT エネルギー$E_{\mathrm{CT}}$、分散エネルギー$E_{\mathrm{Disp}}$ を本論文の巻末に記載した Appendix の Table A-1 に示す。水分子は、酸素を赤、水素を白とする stick で示した。また、青色の球は F^- イオンを、緑色の球は Cl^- イオンをそれぞれ示す。Figure 3-1 のそれぞれの幾何構造の下に n_d/n_h を記した。n_h はハロゲン化物イオンと結合している水分子の数で、n_d はその中でも、dangling OH 対（他の水分子と結合を形成し

ない OH 対）をもつ水分子の数を示す。なお、いくつかの異性体は、文献[1-17)~1-19)]で報告されている幾何構造を初期構造として、MP2/aug-cc-pvdz レベルの計算で構造を再度最適化した。

$F^-(H_2O)_5$ の場合、CP 補正しない場合は最安定構造が F-5-c となるが、LPMO PT 計算のような BSSE を含まない手法を用いることで、最安定構造は、F-5-a となった。F-5-a や F-5-b のように安定なクラスターは n_d/n_h=3/4 であるが、F-5-c のような準安定構造では n_d/n_h=1/3 と、n_d/n_h の値が小さいことがわかる。このように、n_d の数が小さいことは、水分子のクラスターによってハロゲン化物イオンが水和していることを意味する。F^-イオンが非常に強い水素受容体であるため、F-5-c や F-5-b では $(H_2O)_2\cdots F^-\cdots (H_2O)_3$ および$(H_2O) \cdots F^-\cdots (H_2O)_4$ という構造を形成する。F^-イオンが中心になり、その周りに水クラスターが配位している場合に安定化する。一方、$Cl^-(H_2O)_5$ の最安定構造である Cl-5-a や、$F^-(H_2O)_5$ の準安定構造である F-5-c では、$(H_2O)_5$ クラスターにハロゲン化物イオンが水和した状態である。$Cl^-(H_2O)_5$ では、既に報告されている[1-19)]最安定構造 Cl-5-c よりも 10 kJ mol^{-1} 以上も安定な異性体 Cl-5-a を発見した。$F^-(H_2O)_5$ と $Cl^-(H_2O)_5$ の n_d/n_h の値を比較すると、水分子間の水素結合ネットワークは F^-系よりも Cl^-系の方がより重要であることがわかる。F-5-b、F-5-e や Cl-5-d、Cl-5-e のようなクラスターでは n=4 の安定なクラスターがベースにあり、１つの水分子が直接ハロゲン化物イオンに配位している。$F^-(H_2O)$クラスターの場合は-129.6 kJ mol^{-1} であるため、$Cl^-\cdots H_2O$ 間の水素結合の-57.4 kJ mol^{-1} よりも大きい。したがって、Cl^-イオンよりも F^-イオンの方が、水分子と親和性があるため、F^-イオンの周りに水分子が配位するのではないかと考えられる。

Table 3-1　$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの異性体間の結合エネルギーの相対エネルギー (kJ mol^{-1})

isomer	$E^{LPMO}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]	MP2 / aug-cc-pvdz	MP2 / 6-311++G(d,p)[b]		BLYP / 6-311++G(d,p)[b]	
F-5-a	0.0	8.3 [-1.6] [c]	2.1 [-3.3] [d]		4.6 [2.9] [d]	
F-5-b	2.0	4.2 [2.8]	-	-	-	-
F-5-c	3.2	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]		0.0 [0.0]	
F-5-d	6.3	8.4 [7.2]	-	-	-	-
F-5-e	6.5	11.7 [10.8]	6.7 [0.0]		14.2 [13.0]	
F-5-f	7.1	13.0 [11.3]	-	-	-	-
F-5-g	8.1	14.3 [12.5]	10.0 [1.3]		15.1 [13.8]	
F-5-h	21.4	28.7 [27.5]	26.4 [10.5]		35.1 [28.0]	
isomer	**$E^{LPMO}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]**	**MP2 / aug-cc-pvdz**	**MP2 / 6-31++G(2d,2p)[e]**		**MP4 / 6-311++G(2d,2p)[e]**	
Cl-5-a	0.0	0.0 [0.0] [c]	-	-	-	-
Cl-5-b	6.7	7.0 [6.8]	-	-	-	-
Cl-5-c	10.5	12.5 [12.1]	0.0	-	0.0	-
Cl-5-d	11.5	14.9 [14.9]	7.0	-	8.7	-
Cl-5-e	11.7	15.8 [15.0]	7.7	-	8.6	-
Cl-5-f	13.8	16.3 [16.0]	6.3	-	6.5	-
Cl-5-g	14.1	15.3 [14.9]	-	-	-	-
Cl-5-h	14.9	17.7 [16.5]	-	-	-	-

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での結合エネルギーの相対エネルギーの値

b　MP2 / 6-311++G(d,p)計算での結合エネルギーの相対エネルギー。参考文献 1-17)で報告された値

c　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの相対エネルギーの値

d　MP2 / 6-311++G(d,p)および B3LYP / 6-311++G(d,p)による CP 補正した結合エネルギーの相対エネルギー。参考文献 1-17)で報告された値

e　参考文献 1-19)で報告された結合エネルギーの相対エネルギーの値

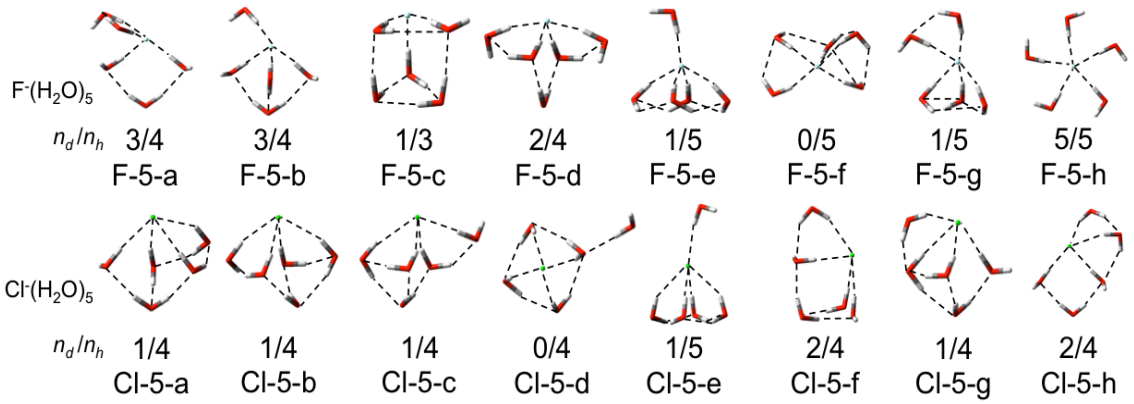

Figure 3-1　　$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの安定構造

水分子を棒で示し、酸素原子は赤色で、水素原子は灰色で示す。ハロゲン化物イオンは球体で示し、F^-イオンは青色、Cl^-イオンは緑色で示す。破線はハロゲン化物イオン–水間および水–水間の水素結合を示す。

3-2　水 6 量体の特徴

Table 3-2 に $F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの異性体間の相対エネルギー ΔE (kJ mol^{-1})を示す。Table 3-2 の第２列と第３列の相対エネルギーが本研究で得られた値、第４列と第５列の $F^-(H_2O)_6$ は Baik ら [1-17]によって、$Cl^-(H_2O)_6$ は Masamura[1-19]によって報告された相対エネルギーの値である。第２列の相対エネルギーは式(2-15)から式(2-17)で定義される LPMO PT 計算で算出したもの、第３列は MP2/aug-cc-pvdz、第４列の $F^-(H_2O)_6$ は MP2/6-311++G(d,p)、$Cl^-(H_2O)_6$ は MP2/6-31++G(2d,2p)、第５列の $F^-(H_2O)_6$ は BLYP/6-311++G(d,p)、$Cl^-(H_2O)_6$ は MP4/6-311++G(2d,2p)レベルで計算されている。第３列の[ ]の中は、式(2-30)で示した式で求めた近似的に BSSE 補正を行った値である。第４列を第５列の $F^-(H_2O)_6$ の[ ]の中は、Baik らによって CP 補正を行って得られた相対エネルギーの値である。n=5 と同様に、n=6 でも全体的には第４列目に示した MP2 法で CP 補正した文献値と、第２列目に示す LPMO PT 計算で算出した値($E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}} + E_{\mathrm{CT}} + E_{\mathrm{Disp}}$)の傾向は同じである。したがって、LPMO 計算の結果は $F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターでも十分に高い精度をもって得られたことがわかる。

次に、Table 3-2 で示した $F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの幾何構造の特徴を調べる。$F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの幾何構造を Figure 3-2 に示す。水分子は酸素を赤色、水素を白色とする stick で示す。また青色の球は F^- イオンを、緑色の球は Cl^- イオンをそれぞれ示す。Figure 3-2 のそれぞれの幾何構造の下に n_d/n_h 値を記した。また、$F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの LPMO PT 計算によって算出した、近似的 CP 補正した結合エネルギー $E^{\mathrm{apprCP+HF}}$、LPMO 結合エネルギー $E^{\mathrm{LPMO}}{}_{\mathrm{BindE}}$、CT エネルギー E_{CT}、分散エネルギー E_{Disp} を本論文の巻末に記載した Appendix Table A-2 に示す。$F^-(H_2O)_6$ の最安定構造である F-6-a では、F^- イオンと水分子の間に４本の水素結合が存在し、F^- イオンは２つの水３量体クラスターで水和されている。一方、$Cl^-(H_2O)_6$ の最安定構造である Cl-6-a には Cl^- イオンと水分子の間に５本の水素結合が存在し、６つの水分子が、Cl^- イオンを含んでケージを形成している。この Cl-6-a は、以前報告された [1-19]最安定構造である Cl-5-b よりも約 2 kJ mol^{-1} 安定である。

$F^-(H_2O)_6$ の F-6-b と $Cl^-(H_2O)_6$ の Cl-6-a は、結合距離は異なるものの、同じ水素結合様式を持つクラスターであり、それぞれ互いに安定な構造として存在する。F-6-b の $F^-\cdots O$ 距離は 2.675 – 2.783 Å であり、O…O 距離は 2.920 – 3.084 Å

となる。一方、Cl-6-a の Cl^-…O 距離は 3.192 – 3.336 Å であり、O…O 距離は 2.822 – 2.945 Å である。したがって、ハロゲン化物イオンと水分子の結合距離は、Cl^-系の方が F^-系よりも長くなり、水分子間の水素結合は、Cl^-系の方が F^-系よりも若干短くなることがわかる。次に結合角に着目すると、F-6-b の結合角 O-H…F^-は 156.3 – 179.9°、O-H…O は 130.3 – 161.6°である。Cl-6-a の O-H…Cl^-は 148.3 – 176.4°、O-H…O は 146.5 – 164.4°である。したがって、ハロゲン化物イオン X^-と水分子間の水素結合角 O-H…X^-は、水分子間の結合角 O-H…O に比べてより 180°に近いことがわかる。なお、F-6-b と Cl-6-a は互いに似た幾何構造であるため、結合角に関しては大きな違いはない。次に、不安定な構造の特徴に着目する。$F^-(H_2O)_6$ の不安定な構造である F-6-j は、F^-イオンと水分子の間に５本の水素結合を持ち、$Cl^-(H_2O)_6$ の不安定な構造である Cl-6-j は６本の水素結合を持っている。また、F-6-j の F^-イオンは、２つの水３量体の中心に位置する、すなわち、クラスターは$(H_2O)_3$…F^-… $(H_2O)_3$ という構造を形成し、２つの水３量体は互いに水素結合を形成していないことがわかる。一方、$Cl^-(H_2O)_6$ の Cl-6-j では、Cl^-イオンがクラスターの中心になり、水分子間の水素結合ネットワークの規模が他の安定な構造に比べて小さい。

Figure 3-2 より、n=6 の異性体では、小さなサイズのクラスターの幾何構造が元となり、そこに水分子が付加した構造となっているものがいくつかある。F^-系では、F-6-e が、n=5 の F-5-c に水分子が F^-イオン側へ１つ付加した構造となっていることがわかる。この F-5-c から F-6-e に水分子１つを付加したときの安定化エネルギー $E_{stab} = E_{F-6-e} - (E_{F-5-c} + E_{H_2O})$ は-51.2 kJ mol^{-1} である。また、F-6-i も同様に、F-5-c へ、１つの水分子が F^-イオンと結合するように付加した構造となっている。ただし、F-6-i の場合は、F-6-e と異なり、付加した水分子は、ハロゲン化物イオンと結合している水分子とも水素結合を形成するように配位している。

Table 3-2 から、F-6-i の安定化エネルギーは F-6-e よりも 11.6 kJ mol^{-1} だけ不安定になっていることがわかる。Cl^-系の Cl-6-g では、Cl-5-c の構造がベースになり、１つの水分子が Cl-5-c のハロゲン化物イオンと結合している１つの水分子にのみ付加した構造となっている。Cl-6-g 構造になる際の安定化エネルギーは -32.8 kJ mol^{-1} である。同様に、Cl-6-b も Cl-5-c の構造がベースになっており、Cl-5-c のハロゲン化物イオンと結合している水分子に、水分子が付加した構造であることがわかる。ただし、Cl-6-b の場合は、付加した水分子は他の水分子とより多

くの水素結合ネットワークを形成するように配位している。Cl-6-b 構造になる際の安定化エネルギーは-45.6 kJ mol^{-1} である。$Cl^-(H_2O)_{n+1}$ クラスターにおいて、新たに付加する水分子は、ベースの水クラスターの中で周りの水分子と多くの水素結合を形成するように配位することがわかる。

Table 3-2　$F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの異性体間の結合エネルギーの相対エネルギー (kJ mol^{-1})

isomer	$E^{LPMO}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]	MP2 / aug-cc-pvdz	MP2 / 6-311++G(d,p) [b]	BLYP / 6-311++G(d,p) [b]
F-6-a	0.0	0.0 [0.0] [c]	0.0 [0.0] [d]	0.0 [0.0] [d]
F-6-b	5.8	9.0 [8.3]	- -	- -
F-6-c	7.4	4.6 [4.9]	5.0 [6.3]	6.7 [7.5]
F-6-d	8.0	8.5 [8.3]	- -	- -
F-6-e	8.3	10.3 [9.9]	7.5 [5.4]	5.9 [4.2]
F-6-f	11.3	10.4 [10.3]	- -	- -
F-6-g	11.8	16.7 [23.2]	- -	- -
F-6-h	12.7	19.8 [18.2]	15.1 [9.2]	12.6 [8.8]
F-6-i	15.9	14.2 [14.6]	10.0 [12.6]	5.4 [5.0]
F-6-j	17.7	25.1 [23.4]	19.3 [11.7]	21.8 [19.7]
isomer	**$E^{LPMO}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]**	**MP2 / aug-cc-pvdz**	**MP2 / 6-31++G(2d,2p) [e]**	**MP4 / 6-311++G(2d,2p) [e]**
Cl-6-a	0.0	0.0 [0.0] [c]	- -	- -
Cl-6-b	1.4	1.8 [2.4]	0.0 -	0.0 -
Cl-6-c	9.9	10.1 [10.6]	- -	- -
Cl-6-d	12.3	12.3 [13.7]	- -	- -
Cl-6-e	13.3	16.9 [16.1]	- -	- -
Cl-6-f	14.7	15.3 [15.0]	14.7 -	12.6 -
Cl-6-g	19.7	23.1 [23.0]	- -	- -
Cl-6-h	20.3	24.8 [24.3]	35.2 -	34.3 -
Cl-6-i	21.5	22.0 [22.8]	- -	- -
Cl-6-j	23.5	28.5 [27.3]		

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での結合エネルギーの相対エネルギーの値

b　MP2 / 6-311++G(d,p)計算での結合エネルギーの相対エネルギー。参考文献 1-17)で報告された値

c　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの相対エネルギーの値

d　MP2 / 6-311++G(d,p)および B3LYP / 6-311++G(d,p)による CP 補正した結合エネルギーの相対エネルギー。参考文献 1-17)で報告された値

e　参考文献 1-19)で報告された結合エネルギーの相対エネルギーの値

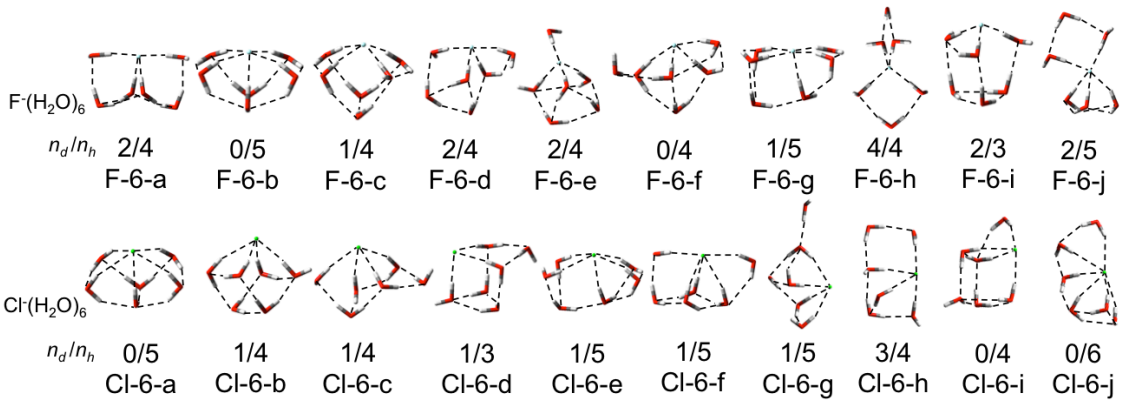

Figure 3-2　$F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの安定構造

水分子を棒で示し、酸素原子は赤色で、水素原子は灰色で示す。ハロゲン化物イオンは球体で示し、F^-イオンは青色、Cl^-イオンは緑色で示す。破線はハロゲン化物イオン–水間および水–水間の水素結合を示す。

3-3　水 7 量体の特徴

$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの幾何構造の特徴を調べる。$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの幾何構造を Figure 3-3 に示す。水分子は酸素を赤色、水素を白色とする stick で示す。また青色の球は F^- イオンを、緑色の球は Cl^- イオンをそれぞれ示す。Figure 3-3 のそれぞれの幾何構造の下に n_d/n_h 値を記した。ΔE は LPMO PT 計算で算出した最安定構造 F-7-a と異性体間における結合エネルギーの相対エネルギー (kJ mol^{-1})を示す。また、$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの LPMO PT 計算によって算出した近似的 CP 補正した結合エネルギーを $E^{apprCP+HF}$、LPMO 結合エネルギーを $E^{LPMO}{}_{BindE}$、CT エネルギーを E_{CT}、分散エネルギーを E_{Disp} として本論文の巻末に記載した Appendix Table A-3 に示す。最安定構造である 2-A は 7 つの酸素原子とハロゲン化物イオンを頂点とする cube 型構造を形成している。他にこの cube 型構造は、F^- 系では F-7-a と F-7-d、Cl^- 系では Cl-7-a と Cl-7-b で見られる。cube 型構造を形成する異性体は全部で１１種あり、これらの構造は、dangling OH 対をもつ水分子のクラスター内の配置や水素結合の向きによって区別され、その詳細は第５章で報告する。

Cube 型構造では、ハロゲン化物イオンと結合している水分子は３つある。一方、他の大部分の $X^-(H_2O)_7$ クラスター、例えば F-7-b、F-7-c、Cl-7-c および Cl-7-d では、ハロゲン化物イオンと結合している水分子は４つから５つである。Cube 型構造に似た F-7-g では、ハロゲン化物イオンと結合している水分子は３つあるにも関わらず、他の異性体より不安定である。これは、F-7-g が dangling OH 対をもつ水分子が１つしかないため、cube 型構造が歪んでいることが原因であると考えられる。

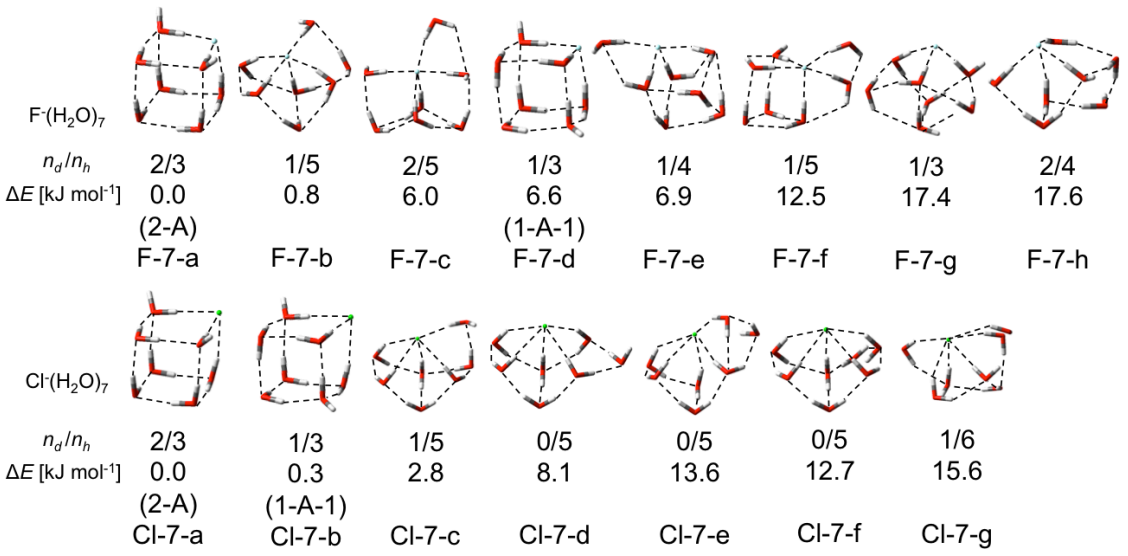

Figure 3-3　$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの安定構造

LPMO PT 計算で求めた最安定構造と準安定構造とのエネルギー差 ΔE (kJ mol^{-1})も示す。水分子を棒で示し、酸素原子は赤色で、水素原子は灰色で示す。ハロゲン化物イオンは球体で示し、F^-イオンは青色、Cl^-イオンは緑色で示す。破線はハロゲン化物イオン−水間および水−水間の水素結合を示す。

3-4　クラスターの幾何的特徴と水素結合ネットワークの関係のまとめ

$F^-(H_2O)_n$ および $Cl^-(H_2O)_n$ (n=5–7)クラスターの安定な異性体を探索した。得られた異性体の相対的な安定性は、LPMO PT 法で BSSE を排除したクラスターの結合エネルギーを比較することで評価した。また、安定なクラスターの幾何構造の特徴について議論した。

$F^-(H_2O)_n$ (n=5–7)の安定構造では、F^-イオンがクラスターの中心に位置しており、水クラスターのユニットは F^-イオンに配位する。F^-イオンと結合している水分子は dangling OH 結合対を持っている。新たに水分子が付加する場合、その水分子は F^-イオンに直接配位し、その際には、付加した水分子は、他の水分子と水素結合を形成しない傾向がある。

$Cl^-(H_2O)_n$ (n=5–7)の安定構造では、Cl^-イオンは水クラスターのユニットの表面に位置する。新たに水分子が付加する場合、その水分子は Cl^-イオンに直接配位し、また、この水分子は他の水分子とも水素結合を形成する傾向があることがわかった。

第 4 章　電荷移動理論を用いた塩化物イオン–水クラスターの水素結合エネルギーの評価

4-1　塩化物イオン–水間の水素結合の評価

4-1-1　塩化物イオン–水間の水素結合パターンと電荷移動項との関係

$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスター内に複数ある Cl^-イオンと水間の水素結合の全てについて、距離 R(Cl^-…O)と、式(2-22)で定義した水素結合対の電荷移動（CT）項および分散（Disp）項の、それぞれとの相関を Figure 4-1 に示す。CT 項は $E_{CT}^{Y\leftarrow W}+E_{CT}^{W\leftarrow Y}+E_{LE}^{Y}+E_{LE}^{W}$ である。$E_{CT}^{Y\leftarrow W}+E_{CT}^{W\leftarrow Y}$ は Y（＝ハロゲン化物イオン X^- もしくは水分子）と水分子 W の間の電荷移動エネルギーを示す。また、$E_{LE}^{Y}+E_{LE}^{W}$ は Y と W、それぞれの局在励起エネルギーの和である。E_{LE}^{Y} と E_{LE}^{W} は CT 項に比べて非常に小さいため、Figure 4-1 の CT 項で大部分を占めているのが $E_{CT}^{Y\leftarrow W}+E_{CT}^{W\leftarrow Y}$ となる。また、$F^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターの CT 項と Disp 項のグラフはいずれも、$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターのグラフと似た傾向を示す。F^-イオンと水分子の間の水素結合に対する CT 項および Disp 項は、Cl^-イオンと水分子の間の水素結合の場合よりも大きな値をもつ。

Figure 4-1 では、ハロゲン化物イオンに配位している水分子を水素受容･供与という観点で分類し、 LD^nA^m という記号で示す。L はハロゲン化物イオンに配位している配位子を表す。D は水素供与体（hydrogen donor） を意味し、n は配位子である水分子が、隣接する他の水分子へ供与する水素原子の数である。また、A は水素受容体（hydrogen acceptor）を意味し、m は配位子である水分子が、隣接する水分子から受容する水素原子の数を表している。このとき、水素結合対は $Cl^-\Leftarrow LD^nA^m$ とあらわす。また、隣接する水分子に水素を全く供与しない D^0や隣接する水分子に水素を全く受容しない A^0は記述を省略する。したがって、LD^0A^0 は、L のみで表記（$L=LD^0A^0$）され、近接する水分子との水素原子の授受（水素結合）が一切ない状態であるため、Cl^-イオン–水間の水素結合の CT 項および Disp 項の指標となる。たとえば、このタイプの結合は、Figure 3-1 の Cl-5-e で見られる。Figure 4-1 から、Cl^-イオン–水間の水素結合の CT 項は、-20.0 − -4.0kJ mol^{-1} の間で偏りなく分布していることがわかる。また、Cl^-イオン–水間の水素結合の種類 $Cl^-\Leftarrow LD^nA^m$ ごとに、CT 項および Disp 項の分布領域が別れていることがわかる。CT 項と Disp 項が最も大きく、かつ Cl^-イオン–水間の水素結合距離 R(Cl^-…O)が短いのは、$Cl^-\Leftarrow LA^2(=LD^0A^2)$型である。逆に、CT 項と Disp 項が

最も小さく、かつ水素結合距離 R(Cl^-…O)が長いのは、$Cl^- \Leftarrow LD^1$(=LD^1A^0)型である。LA^2 タイプの水分子は、隣接する他の水分子に水素原子を供与しないため、dangling OH 対をもつ（以後、LA^2 タイプの水分子を dangling water と表記することがある)。$Cl^- \Leftarrow LA^2$ 型の中でも最も大きな CT 項の値は-21.5 kJ mol^{-1} であり、このときの距離 R(Cl^-…O)は 2.75 Å である。一方、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ 型の中で最も小さい CT 項の値は-12.0 kJ mol^{-1} であり、このときの距離 R(Cl^-…O)は 3.10 Å である。このように、同じ $Cl^- \Leftarrow LA^2$ 型であるにも関わらず、CT 項の値に大きな広がりが見られることが分かる。Figure 4-2 中に、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ 型の中で最も大きな CT を持っている結合対を特に 02-s(s=strong)、小さいものを 02-w(w=weak)と表記している。02-s 結合対は第 5 章で議論する cube 型構造をもつ異性体の中の水素結合対にて現れる。

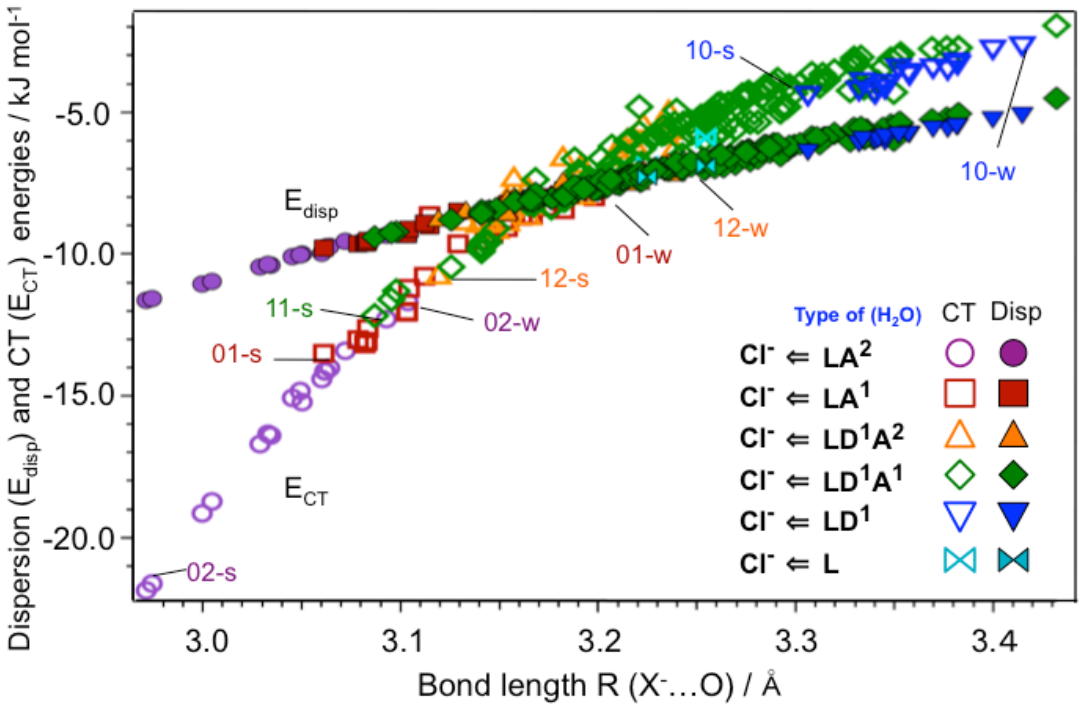

Figure 4-1　$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターの電荷移動項（E_{CT} / kJ mol^{-1}）および分散項（E_{Disp} / kJ mol^{-1}）と結合距離 R(X^-…O)の相関図

水素供与体である水分子の種類をそれぞれ分類した。中抜きの記号は E_{CT} を、塗りつぶした記号は E_{Disp} をそれぞれ示す。

4-1-2　電荷移動理論を用いた塩化物イオン–水間の水素結合の評価

前節では、Cl^-イオン–水間の水素結合対について、CT 項の大きさは、ハロゲン化物イオンに配位している水分子の種類 LD^nA^m と強い相関があることを示した。そこで、この節では塩化物イオンに配位している水分子と隣接した水分子(以下 adjacent water)との水素結合を、古典的な Mulliken の電荷移動理論[4-1)]を用いて解析する。

電荷移動理論を用いるため、最も単純な Cl^-と水分子 $\underline{\underline{L}}$（ハロゲン化物イオンに対する配位子の意である L に二重下線を施し、前節の分類 LD^nA^m と区別する）の水素結合の基底状態である $Cl^- \Leftarrow \underline{\underline{L}}$は以下のように記述する。

$$\Psi\left(Cl^- \Leftarrow \underline{\underline{L}}\right) \cong \Phi\left(Cl^- \cdots \underline{\underline{L}}\right) - \lambda\Phi\left(Cl \cdots \underline{\underline{L}}^-\right) \tag{4-1}$$

ここで、Cl^-イオンに配位した水分子 $\underline{\underline{L}}$は、隣接する水分子（adjacent water）と水素結合しているとする。また、λは mixing coefficient であり、以下の通り定義される。

$$-\lambda = \frac{-\left|\beta^{Cl^- \underline{\underline{L}}}\right|}{I_n^{Cl^-}(\delta) - A_\sigma^{\underline{\underline{L}}}(\delta) - \Delta C^{Cl^- \underline{\underline{L}}}} \tag{4-2}$$

式(5-2)の$\beta^{Cl^- \underline{\underline{L}}}$は共鳴積分、$I_n^{Cl^-}(\delta)$は Cl^-イオン（ハロゲン化物イオン）のイオン化エネルギー、$A_\sigma^{\underline{\underline{L}}}(\delta)$は水分子 $\underline{\underline{L}}$の電子親和力である。Koopmans の定理により、ハロゲン化物イオンから電子を受け取る水分子 $\underline{\underline{L}}$の軌道 σ *の軌道エネルギーは負の値となる。イオン化エネルギー$I_n^{Cl^-}(\delta)$と電子親和力$A_\sigma^{\underline{\underline{L}}}(\delta)$は、$Cl^-$イオンと水分子 $\underline{\underline{L}}$（ハロゲン化物イオン$X^{-1+\delta^{X^-}}$と配位している水分子$L^{\delta^L}$）の effective net charge であるδの関数になる。ΔC は $Cl^- \cdots \underline{\underline{L}}$のクーロン項と $Cl \cdots \underline{\underline{L}}^-$のクーロン項の差である。

係数λの２乗（$\lambda^2 = \delta^{X^-}$）が電荷移動量に相当する。式(4-1)はモデルハミルトニアンに対する式であり、δ^{X^-}は Mulliken の電荷移動理論を用いて数値的に求められる訳ではない。しかし、非経験的分子軌道法である LPMO PT 計算を用いて、式(2-21)の１次の波動関数を求めることによって、分子間の電荷移動量は分子間

の結合対ごとの CT 項とともに得られる。例えば、基底関数に aug-cc-pvdz を用いた LPMO PT 計算では、$F^-(H_2O)$および$Cl^-(H_2O)$の電荷移動量δは、それぞれ 0.0075 および 0.0026 と極めて少ないにも関わらず、$F^-(H_2O)$では全結合エネルギー -141.3 kJ mol^{-1} のうち、CT 項は-36.10 kJ mol^{-1} となり、また$Cl^-(H_2O)$では全結合エネルギー -64.7 kJ mol^{-1} のうち、CT 項は-11.7 kJ mol^{-1} である。したがって、電荷移動量はわずかであっても、クラスター全体の結合エネルギーに対して CT 項が占める割合は大きく、電荷移動相互作用が、水素結合の結合力に重要な役割を果たしていることがわかる。

Figure 4-1 における $Cl^- \Leftarrow LD^1A^m$ と $Cl^- \Leftarrow LA^m$(m=2–0)を比較すると、"D^1"を含む場合、Cl^-イオン−水素結合対に対する CT 項の値が小さいことがわかる。この理由を説明するため、電荷移動理論を$Cl^- \Leftarrow LD^1A^m$および$Cl^- \Leftarrow LA^m$に適用する。そのため、式(5-1)中の水分子$\underline{\underline{L}}$を LA^m と LD^1A^m へ拡張する。

ハロゲン化物イオンの配位子である水分子と、それに隣接する水分子の関係を明らかにするため、まず Mulliken の波動関数を一般的な水の２量体に適用すると、

$$\Psi\left(\underline{\underline{A}} \Leftarrow \underline{\underline{D}}\right) = \Phi\left(\underline{\underline{A}} \cdots \underline{\underline{D}}\right) - \eta\Phi\left(\underline{\underline{A}}^+ \cdots \underline{\underline{D}}^-\right) \tag{4-3}$$

となる。式(4-1)の波動関数は電荷移動（電子の授受）を表現していたが、式(4-3)は水素移動（水素の授受）を表現していることに注意する。つまり、$\underline{\underline{A}}$ は水素を受容する水分子（hydrogen acceptor）であり、$\underline{\underline{D}}$ は水素を供与する水分子（hydrogen donor）である。さらに注意すべきは、水素の移動が電子の移動をともなうことである。つまり、水素を受容する水分子は、同時に電子を供与することになる。また水素を供与する水分子は、同時に電子を受容する。水素の授受と電子の授受は、お互いに逆の関係にある。したがって、水素を受容する水分子 $\underline{\underline{A}}$の electron donor orbital は、non-bonding orbital であり、水素を供与する水分子 $\underline{\underline{D}}$の electron acceptor orbital は、anti-bonding orbital となる [4-1)~ 4-3)]。そして、この時の mixing coefficient は以下のように表記できる。

$$-\eta = \frac{-\left|\beta^{AD}\right|}{I_n^A\left(\delta^{\underline{\underline{A}}}\right) - A_\sigma^D\left(\delta^{\underline{\underline{D}}}\right) - C^{A^+D^-}} \tag{4-4}$$

$I_n^A\left(\delta^{\underline{\underline{A}}}\right)$は水分子 $\underline{\underline{A}}$の non-bonding orbital のイオン化エネルギーであり、$A_\sigma^D\left(\delta^{\underline{\underline{D}}}\right)$

は水分子 D の anti-bonding orbital の電子親和力をそれぞれ示す。また、$I_n^{\mathrm{A}}\left(\delta^{\underline{\mathrm{A}}}\right)$と

$A_\sigma^{\mathrm{D}}\left(\delta^{\underline{\mathrm{D}}}\right)$は、水分子 A と D の net charge δの関数になる。水素供与体 D と水素受容体 A は、隣接する水分子（adjacent water）と水素結合を形成することができるので、A および D の net charge はゼロにはならない。Adjacent water と水素結合を形成することによって、水素供与体 D は$-\eta^2$だけ、わずかに負となり、水素受容体 A は$+\eta^2$だけ、わずかに正になる。正に帯電した水分子 A の軌道はより安定化し、逆に負に帯電した分子 D の軌道は不安定化する。

$Cl^- \Leftarrow LD^1A^m$の場合、式(4-1)中の L がLD^1A^mとなる。水分子LD^1A^mは、隣接した水分子に水素を 1 つ供与し、同時に電子を受容する。したがって、水素を供与しないLA^mに比べて、より負に帯電する。そのため、LD^1A^mとLA^mの電子親和力の大きさは、

$$A^{\mathrm{D}}_{\underline{\mathrm{L}}\mathrm{A}^m} > A^{\mathrm{D}}_{\underline{\mathrm{L}}\mathrm{DA}^m} \tag{4-5}$$

という大小関係になる。電子親和力が大きい方（LA^m）が、式(4-2)で示す Mixing coefficient の分母の値は小さくなる。よって、$Cl^- \Leftarrow LA^m$の CT 項は$Cl^- \Leftarrow LD^1A^m$よりも大きくなる。換言すれば、”D^1”を含む場合には、CT 項は小さくなることが理論的に証明された。

次に、水分子 L が受容する水素の数 m と CT 項の大きさの関係を調べる。水分子 L をLD^n（$=LD^nA^0$）、LD^nA^1、LD^nA^2とする。これらは、隣接する水分子から水素を受容し、自身の電子を失うため、正に帯電する。受容する水素の数が多いほど、失う電子の数も多くなり、より正に帯電する。その結果、電子親和力について以下の関係が成り立つ。

$$A^{\mathrm{D}}_{\mathrm{LD}^n\mathrm{A}^2} > A^{\mathrm{D}}_{\mathrm{LD}^n\mathrm{A}^1} > A^{\mathrm{D}}_{\mathrm{LD}^n} \tag{4-6}$$

$A^{\mathrm{D}}_{\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}^n\mathrm{A}^2}$が最も大きな値となるため、$Cl^- \Leftarrow LD^nA^2$のとき式(4-2)の右辺の分母が最も小さくなり、$Cl^- \Leftarrow LD^nA^2$タイプの CT 項が最も大きくなると考えられる。実際に Figure 4-2 においても、一部の例外を除いて、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプが最も大きな CT 項を持つ結合対である。なお、cube 型構造については、5-2 節以降でさらに詳細な議論を行う。

4-2　水分子間の水素結合の評価

本節では、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）に配位している水分子と、それに隣接する水分子の間（水−水間）の水素結合の強さの要因を電荷移動理論に基づいて明らかにする。$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスター内でハロゲン化物イオンに配位している水分子と隣接する水分子の間の水素結合距離 R(O…O)と、式(2-22)で定義した水素結合対のCT項、およびDisp項のそれぞれとの相関をFigure 5 に示す。Figure 4-2 では、水−水間の水素結合対は$(Cl^-)D^n\underline{A^m} \Leftarrow \underline{D^n}A^m(Cl^-)$と表記され、水分子が Cl^-イオンに配位している場合は D^nA^m に“Cl^-”を付加する。水分子間の水素の授受の役割を明確にするため、水素供与 D および水素受容 A に下線を引いて役割を明確にした。例えば、$D^n\underline{A^m} \Leftarrow \underline{D^n}A^m$ の場合、矢印の左側が水素受容体、右側が水素供与体を意味する。

Figure 4-2 では、figure 4-1 に示した Cl^-イオン−水分子間の水素結合よりも、結合距離 R(O…H-O)が 0.4Å ほど短いことがわかる。そして、CT 項および Disp 項のおよその分布範囲は、それぞれ -22.0 – -12.0 および -10.0 – -4.0kJ mol^{-1} であることがわかる。CT 項と Disp 項の値がともに大きい水–水間の水素結合の場合、その分子同士の組み合わせは $Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^1A^2$ タイプである。次に CT 項と Disp 項の値が大きいのは、$Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^2A^1$ タイプである。水のみのクラスター中の水−水間の水素結合対に対しても、同様の解析が行われており、その結果、最も大きな CT 項と Disp 項の値をもつタイプは、$D^2\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^1A^2$ であることが報告されている [1-28, 1-29]。矢印の左側にある $D^2\underline{A}^1$ 分子は、D^2 ということで、他の水分子に水素を２つ供与している。このうち１つの水素を塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）に供与すると、$Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^2A^1$ タイプの水素結合になる。4-1 節では、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）−水間の水素結合対を Mulliken の電荷移動理論で解析した。ここでは、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）に配位している水−隣接した水間（水−水間）の水素結合対を、電荷移動理論に基づいて解析する。

$Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^1A^2$ タイプの水素結合を式(4-4)に適用すると、

$$-\eta = \frac{-\left|\beta^{\underline{A}D}\right|}{I_n^{\underline{A}}\left(\delta^{X^-D^1\underline{A}^1}\right) - A_\sigma^{\underline{D}}\left(\delta^{\underline{D}^1A^2}\right) - C^{\underline{A^+}D^-}} \tag{4-7}$$

と表記できる。$Cl^-D^1\underline{A}^1$ で表される水分子は、Cl^-イオンと隣接した水分子に１つずつ水素を供与している。そのため Cl^-イオンと隣接した水分子の両方から電子

を受容し、より負の電荷を帯びる。よって、A の effective net charge は

$$-\delta^{X^-D\underline{A}} < -\delta^{X^-\underline{A}} < -\delta^{D\underline{A}} \tag{4-8}$$

という関係が成立する。effective net charge の負電荷が大きくなれば、水分子 A のイオン化エネルギーは小さくなるので、

$$I^{A}_{X^-D\underline{A}} < I^{A}_{X^-\underline{A}} < I^{A}_{D\underline{A}} \tag{4-9}$$

という関係が得られる。

一方、$Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^1A^2$ タイプの右側、$\underline{D}^1A^2$ となる水分子 D は、２つの近接水分子のそれぞれから水素を１つずつ受容している。その結果、電子をより多く供与するため、より正に帯電するようになる。よって、D の effective net charge $\delta^{\underline{D}A^2}$ は、$\delta^{\underline{D}D^1A^1}$ や $\delta^{\underline{D}A^1}$ よりも大きな正電荷になり、水分子 D の電子親和力 $A\left(\delta^{\underline{D}A^2}\right)$ は、より大きい値をもつ。したがって、$Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^1A^2$ タイプの水素結合の結合力が非常に強くなる。

次に、CT 項と Disp 項の２番目に大きな値をもつ $Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^2A^1$ タイプについて考察する。これは、純粋な水クラスターにおいても、CT 項と Disp 項の２番目に大きな値を持つ $D^2\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^2A^1$ タイプの水素結合に相当する。Figure 5 に示されるように $Cl^-D^1\underline{A}^1 \Leftarrow \underline{D}^2A^1$ タイプの水素結合距離 R(O…O)は広く分布しており、最も短いもの(X11-21-s)は 2.76Å で、最も長いもの(X11-21-w)は 2.92 Å である。これだけ水素結合距離の範囲が広くなるのは、水クラスターを形成する際の構造的な制約が、その原因の一つではないかと考えられる。また、5-2 節で詳細に議論するが、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）−水分子間の水素結合の強さに対しても、隣接する水分子のタイプが影響する可能性がある。

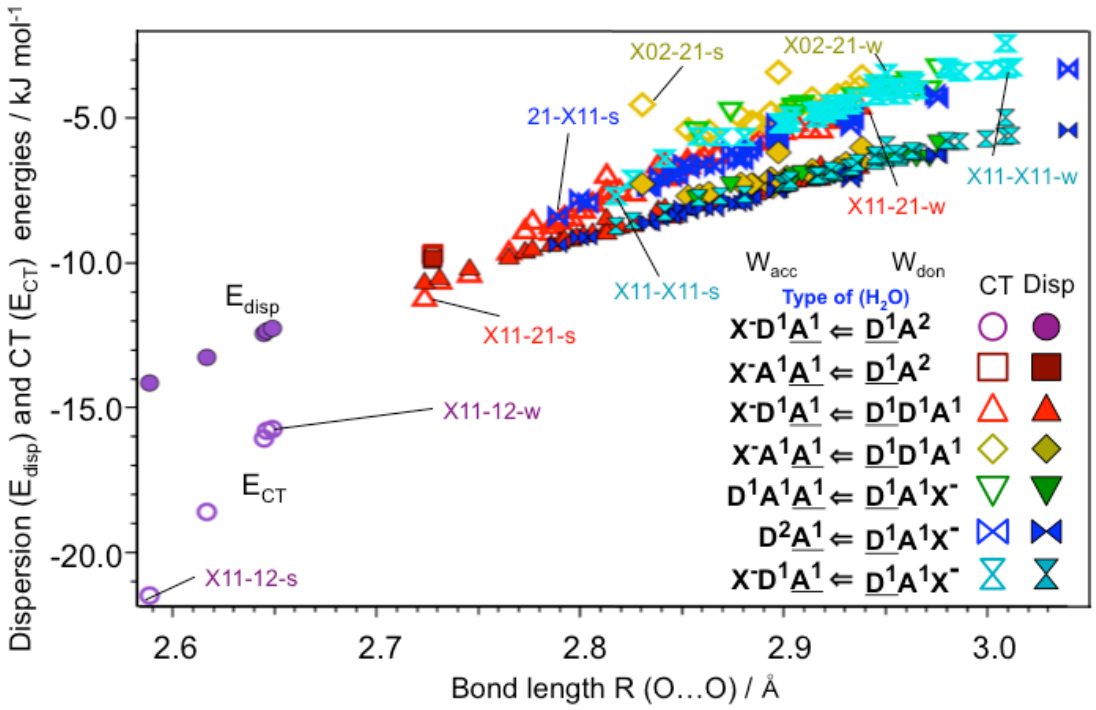

Figure 4-2　$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスターの電荷移動項（E_{CT} / kJ mol^{-1}）および分散項（E_{Disp} / kJ mol^{-1}）と結合距離 R(X^-…O)の相関図

水素供与体である水分子 D の種類と水素受容体である水分子 A はそれぞれ種類ごとで分類した。中抜きの記号は E_{CT} を、塗りつぶした記号は E_{Disp} をそれぞれ示す。

4-3　第４章のまとめ

第４章では、$Cl^-(H_2O)_n$ (n=3−7)クラスター内の水素結合を、水分子の種類ごとで分類し、水素結合の距離と LPMO PT 計算によって得られた水素結合の電荷移動（CT）項および分散（Disp）項との相関関係の解析を行った。塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）と配位水分子 L との間の水素結合では、水分子 L が隣接する水分子から水素を受容する場合、CT 項および Disp 項は大きくなり、水素を供与する場合は CT 項および Disp 項が小さくなることがわかった。したがって、配位水分子 L と隣接する水分子との水素供与・受容の様相によって、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）と水分子 L の間水素結合の強さが異なることが明らかになった。

また、この現象が生じる理由を電荷移動理論の観点から明らかにした。電荷移動理論では、電子を受容する（水素を供与する）側の電子親和力が大きいほど、また、電子供与体（水素を受容する）側のイオン化エネルギーが小さいほど、電荷移動量が大きくなることが知られている。水分子Ｌは隣接する水分子から水素を受容することで、anti-bonding orbital がより安定化するため、水分子 L の電子親和力は大きくなる。その結果、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）との間の電荷移動量が大きくなり、CT 項の値が大きくなる。また、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）に配位した水分子Ｌと同士（水−水間）の水素結合に対しても同様の解析を行った。

さらに、塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）に配位している水分子と、それに隣接する水分子の間（水−水間）の水素結合の強さの要因も、電荷移動理論に基づいて明らかにした。水分子間の場合は、一方が水素を受容する水分子 A、他方が水素を供与する水分子 D となる。水分子 A は自身がもつ水素を、隣接した塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）や水分子D以外の隣接した水分子に与えることで、イオン化エネルギーが小さくなる。また、水分子 D は、水分子 A 以外の隣接した水分子から水素を受容することで、電子親和力が大きくなる。水分子 A のイオン化エネルギーが小さくなり、水分子 D の電子親和力が大きくなるほど、A と D の間の電荷移動量が増えて電荷移動相互作用が大きくなり、その結果、A と D の間の水素結合が強くなることが明らかになった。

第 5 章　電荷移動理論を用いた 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

5-1　Cube 型構造の Schlegel Diagram と異性体間の安定性の比較

本章では、ハロゲン化物イオン−水７量体クラスターのうち、cube 型構造を形成する１１種の異性体をモデルとして、ハロゲン化物イオン−水間および水−水間の水素結合の強さに対する、隣接する水分子（adjacent water）の影響を調べる。

第 4 章では、イオン−水間および水−水間の水素結合を、水素供与および受容の観点で分類し、イオン化エネルギーと電子親和力の関係から水素結合の強さを理論的に説明した。しかし、同じ種類の水素結合でも CT エネルギーの最大値と最小値の差が大きく（$Cl^- \Leftarrow LA^2$ の CT エネルギーは-22 ~ -12 kJ mol^{-1}）、その原因には、注目している水素結合の隣の隣の水分子（第２隣接水分子）の水素供与・受容が関係している。第２隣接水分子の影響を調べるには、水分子の数が多いクラスターでなければならない。ハロゲン化物イオン−水７量体クラスターの最安定構造は、ハロゲン化物イオンを頂角の一つに含む立方体（cube 型）構造を形成しており、この cube 型構造は、第２隣接水分子を含む構造である。また、後述するように、cube 型構造には様々な構造異性体が存在し、様々な水素結合様式をもつため、第２隣接水分子の影響を調べるためのモデルとして最適なクラスターである。

Cube 型構造は、水クラスターでは、基本となる重要な構造で、たとえば水８量体クラスターでは、cube 型構造をもつ異性体が１４種類存在する [5-1)]。ハロゲン化物イオン−水７量体クラスターでは、立方体の１頂点をハロゲン化物イオンが占める。また、cube 型構造では、２つの dangling OH 対をもつ。Cube 型異性体内の水素結合をよりわかりやすく示すために、cube 型構造を Schlegel diagram で Figure 5-1 に示す。ここで示した１１種の cube 型構造の x, y, z 座標を、本論文の巻末に記載した Appendix Table A-4 に示す。

いくつかの cube 型構造には鏡面対称な異性体をもつものがあり、その場合には (R, L)という記号を付けている。Figure 3-3 で示した $X^-(H_2O)_7$ クラスターの安定構造の中には、2-A(X=F では F-7-a、X=Cl では Cl-7-a)と 1-A-1(X=F では F-7-d、X=Cl では Cl-7-b)がそれぞれ含まれている。フッ化物イオン F^-では、cube 型異性体の安定性は、cube 内の水素結合の向きによって大きく異なる。Cube 型異性体間では、酸素原子の配置（各頂点）は互いにほとんど変わらないため、異性

体間の相対エネルギーと水素結合ネットワークの関係について、詳細に解析することにより、異性体間の安定性やハロゲン化物イオン−水間および水分子間の水素結合の強さの要因をより明確にすることができる。

Table 5-1 には、Figure 5-1 で示した $X^-(H_2O)_7$ (X=F, Cl)の cube 型異性体間の相対エネルギーと結合エネルギーならびに CT 項、Disp 項の値を示す。第２列が MP2/aug-cc-pvdz で算出した相対エネルギーで、[ ]の中が式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した値である。第３列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}} + E_{\mathrm{CT}} + E_{\mathrm{Disp}}$ は式(2-22)から(2-24)で定義される LPMO PT/aug-cc-pvdz 計算によって算出した値である。第２列の[ ]の値と第３列の値は良い一致を示している。$F^-(H_2O)_7$ クラスターと $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの異性体間の相対エネルギー値は、互いに似た傾向を示している。第４列の相対エネルギー apprCP + HF は式(2-30)の第１項によって得られた値である。これは、近似的な BSSE 排除した SCF エネルギーである。第３列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}} + E_{\mathrm{CT}} + E_{\mathrm{Disp}}$ と第４列の apprCP + HF との違いは Disp 項の寄与があるか否かであり、第４列の apprCP + HF における相対エネルギーは~40.5kJ mol^{-1} と、第３列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}} + E_{\mathrm{CT}} + E_{\mathrm{Disp}}$ よりも値に広がりがあるものの、異性体間の相対エネルギーの順番に違いはない。第５列の $E^{\mathrm{apprCP+HF}}$ と第６列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}$ は、ともに結合エネルギーである。第５列の $E^{\mathrm{apprCP+HF}}$ は式(2-30)で定義し、第６列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}$ は式(2-25)で定義される。この $E^{\mathrm{apprCP+HF}}$ と $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}$ の差が式(2-23)の第２項で定義される電荷移動項 $E_{\mathrm{CT\&LE}}^{\mathrm{2\&3SPT}}$ に相当し、この値は Table 5-1 の第７列に記載されている。第６列の $E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}$ は静電項、交換斥力項および誘起項を含み、さらにクラスター形成による水分子の構造変化に起因する不安定化エネルギーも含まれる。クラスター全体が負に帯電している状態であるため、静電項が特に大きな割合を占めている。Table 5-1 より、$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの cube 型構造の中で最も安定な構造である異性体 2-A では LPMO 計算での結合エネルギーの絶対値 $\left|E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}\right|$ の値が、他のどの異性体よりも最も大きいことがわかる。しかし、異性体 2-A では、$\left|E_{\mathrm{CT}}\right|$ および $\left|E_{\mathrm{Disp}}\right|$ の値は最も小さい。$\left|E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}\right|$ は $\left|E_{\mathrm{CT}}\right|$ および $\left|E_{\mathrm{Disp}}\right|$ よ

りも大きい値をもつため、$\left|E_{\mathrm{BindE}}^{\mathrm{LPMO}}\right|$の大小関係がそのままクラスターの安定性の関係に対応している。

Cube 型異性体中の水分子は主に４種類に大別できる。Cube 中の水分子は、ハロゲン化物イオンに配位している水分子の場合は LA^2 もしくは LD^1A^1、配位していない水分子は D^1A^2 もしくは D^2A^1 と分類できる。次に dangling OH 対を持っている水分子は LA^2 もしくは D^1A^2、持っていない水分子は LD^1A^1 もしくは D^2A^1 と分類できる。Figure 5-1 で色つきの四角形で示したものが LA^2 水分子、色つきの円形が LD^1A^1 水分子、中抜きの四角形が D^1A^2 水分子、中抜きの円形が D^2A^1 水分子を示す。この cube 型異性体中のハロゲン化物イオン(X^-)−水間の水素結合のパターンは、$X^- \Leftarrow LA^2$ と $X^- \Leftarrow LD^1A^1$ の２通りのみである。また、水−水間の水素結合のパターンは $LA^2 \Leftarrow D^1A^2$ 、 $LA^2 \Leftarrow D^2A^1$ 、 $LD^1A^1 \Leftarrow D^1A^2$ 、$LD^1A^1 \Leftarrow D^2A^1$、$D^2A^1 \Leftarrow LD^1A^1$、$D^2A^1 \Leftarrow D^1A^2$、$D^2A^1 \Leftarrow D^2A^1$、$D^1A^2 \Leftarrow LD^1A^1$、$D^1A^2 \Leftarrow D^1A^2$、$D^1A^2 \Leftarrow D^2A^1$ の１０通りである。全ての cube 型異性体には dangling OH 対をもつ水分子(LA^2 もしくは D^1A^2)が二つ存在する。Figure 4-3 に示すように、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの結合は $Cl^- \Leftarrow LD^1A^1$ よりも明らかに強いことがわかる。それ故、cube 型異性体を主に $Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの結合の数 M に着目して分類した。M=2 の cube 型異性体は唯一つ”2-A”のみであり、この異性体 2-A が最安定構造となる。M=1（$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの結合が１本）の場合は３通りの異性体が存在し、それぞれ LA^2 と D^1A^2 の配置関係によってそれらの安定性が分類される。M=1 の cube 型異性体は安定な順に、1-A、1-B、1-C と表示した。Figure 5-1 に示すように、異性体 1-A では D^1A^2 水分子は LA^2 水分子から最も遠く離れた位置に存在し、それぞれ２つの構造異性体 1-A-1 と 1-A-2 がそれぞれ存在する。異性体 1-B では D^1A^2 水分子は LA^2 水分子と同じ面の対角線上に存在する。異性体 1-B は X=F および Cl において 2-A、1-A に次いで３番目に安定な cube 型異性体である。異性体 1-C は、D^1A^2 水分子が LA^2 水分子に隣接し、水素原子を供与しており、M=1 の中でも最も不安定な構造となっている。M=0（$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの結合が０本）では、２つの異性体が存在し、M=1 と同様に、安定な順から 0-A、0-B と表示した。全ての cube 型異性体の中で最も不安定な構造である異性体 0-B では、M=1 の異性体 1-C と同様に、二つの D^1A^2 水分子が隣り合う構造となっている。X=F では、異性体 1-C の方が 0-A よりも安定であるが、X=Cl では 0-A の方が大きく安定化する。

このように、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの水素結合の数 M が全結合エネルギーを決める因子であることは明らかである。では、なぜ、M=1 と 0 の cube 型異性体の全結合エネルギーの値の大きさに違いが生じるのか？という疑問が残る。

１０通りの水−水間の水素結合の中で、最も強い水素結合は $LD^1A^1 \Leftarrow D^1A^2$ であることを Figure 4-3 で示した。また、ハロゲン化物イオンを含まない水クラスター中の水−水間の水素結合では、最も強い結合が $D^2A^1 \Leftarrow D^1A^2$ であることも報告されている [5-1]。M=1 タイプの異性体の中で最も不安定な異性体 1-C は水素結合対 $LD^1A^1 \Leftarrow D^1A^2$ や $D^2A^1 \Leftarrow D^1A^2$ を持たず、代わりに、これらの結合よりも弱い $LA^2 \Leftarrow D^1A^2$ タイプの結合を持つ。M=0 の不安定な構造である異性体 0-B も 1-C と同様に、水素結合対 $LD^1A^1 \Leftarrow D^1A^2$ や $D^2A^1 \Leftarrow D^1A^2$ を持たず、$D^1A^2 \Leftarrow D^1A^2$ タイプの結合を持つ。

Table 5-1 に示した total E_{CT} からわかるように、cube 型異性体では、total E_{CT} は相対エネルギーを決定する要因ではない。いくつかの不安定な cube 型異性体は、大きな CT 項をもつ水素結合対がクラスター内に存在する。例えば、X=Cl における異性体 0-B-1 は、$LD^1A^1 \Leftarrow D^1A^2$ 結合の中でも、CT 項が-21.4 kJ mol^{-1} と非常に大きな値を持つ。そこで、式(2-31)に示すような水分子の構造変化量 Δ^{def} を導入する。異性体 0-B-1 の水分子 D^1A^2 の構造変化量 Δ^{def} は 2.21 と、他の cube 型異性体中の水分子（他の D^1A^2 の Δ^{def} は 1.00−1.91）の中でも、最も大きな変化量である。同様に、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ 結合の中で最も大きな CT 項をもつ、1-C-1 中の水分子 LA^2 の構造変化量 Δ^{def} は 1.62 と、他の水分子 LA^2 の Δ^{def} （1.14−1.44）よりも大きな値をもつ。このように、水分子の大きな構造変化が生じている場合、水素供与側の水分子内の O-H 結合が、水素受容体側に伸びるだけではなく、水分子内の H-O-H 角が広がる。

Table 5-1　Cube 型構造を形成する $F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ の異性体間の相対エネルギー、近似的 CP 補正した結合エネルギー、 LPMO 結合エネルギー、電荷移動（CT）エネルギー、分散（Disp）エネルギー（kJ mol^{-1}）

isomer	relative energy ΔE (kJ mol^{-1})			$E^{apprCP\ HF\ b}$	$E^{LPMO_{BindE}\ c}$	$E_{CT}{}^{d}$	$E_{Disp}{}^{e}$
	MP2 / aug-cc-pvdz	$E^{LPMO_{BindE}} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]	$E^{apprCP\ HF\ b}$				
			$F^-(H2O)_7$				
2-A	0.0 [0.0] [f]	0.0	0.0	-409.0	-294.2	-114.7	-114.0
1-A-1	2.9 [3.8]	6.6	11.8	-397.2	-273.0	-124.2	-119.3
1-A-2	4.3 [5.3]	8.5	14.1	-394.9	-270.4	-124.4	-119.7
1-B-1	6.8 [7.8]	11.3	16.9	-392.1	-265.1	-127.0	-119.7
1-B-2	8.1 [9.1]	12.6	18.0	-391.0	-264.1	-126.9	-119.5
0-A-1	13.0 [14.5]	19.7	27.3	-381.6	-250.6	-131.0	-121.7
0-A-2	15.7 [17.3]	22.5	30.3	-378.7	-249.1	-129.6	-121.8
1-C-1	14.5 [14.8]	16.7	17.8	-391.2	-268.6	-122.6	-115.2
1-C-2	15.0 [15.3]	17.2	18.4	-390.6	-267.8	-122.8	-115.2
0-B-1	26.7 [28.1]	33.6	39.3	-369.7	-239.5	-130.2	-119.8
0-B-2	28.0 [29.4]	35.1	40.5	-368.5	-240.4	-128.1	-119.4
			$Cl^-(H2O)_7$				
2-A	0.0 [0.0]	0.0	0.0	-277.6	-184.7	-92.9	-106.7
1-A-1	-2.3 [-1.5]	0.3	6.1	-271.5	-169.7	-101.8	-112.4
1-A-2	-0.8 [0.1]	2.1	8.0	-269.6	-167.5	-102.1	-112.6
1-B-1	1.3 [2.3]	4.4	10.6	-267.0	-162.8	-104.2	-112.8
1-B-2	2.8 [3.7]	6.0	11.9	-265.7	-162.1	-103.6	-112.6
0-A-1	3.1 [4.5]	7.4	16.3	-261.3	-153.0	-108.3	-115.5
0-A-2	5.5 [6.9]	9.7	18.3	-259.3	-152.6	-106.7	-115.2
1-C-1	11.6 [11.9]	12.4	13.0	-264.6	-168.7	-95.9	-107.3
1-C-2	12.0 [12.2]	12.6	13.3	-264.4	-168.3	-96.1	-107.3
0-B-1	16.2 [17.3]	20.1	27.1	-250.5	-143.8	-106.7	-113.7
0-B-2	16.7 [17.9]	21.2	28.4	-249.2	-142.5	-106.8	-113.9

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での相対エネルギーの値

b　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの値

c　式(2-23)の第一項に示す、LPMO 結合エネルギーの値

d　式(2-23)の第二項に示す、CT エネルギーの値

e　式(2-23)の第三項に示す、Disp エネルギーの値

f　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの異性体間における相対エネルギーの値

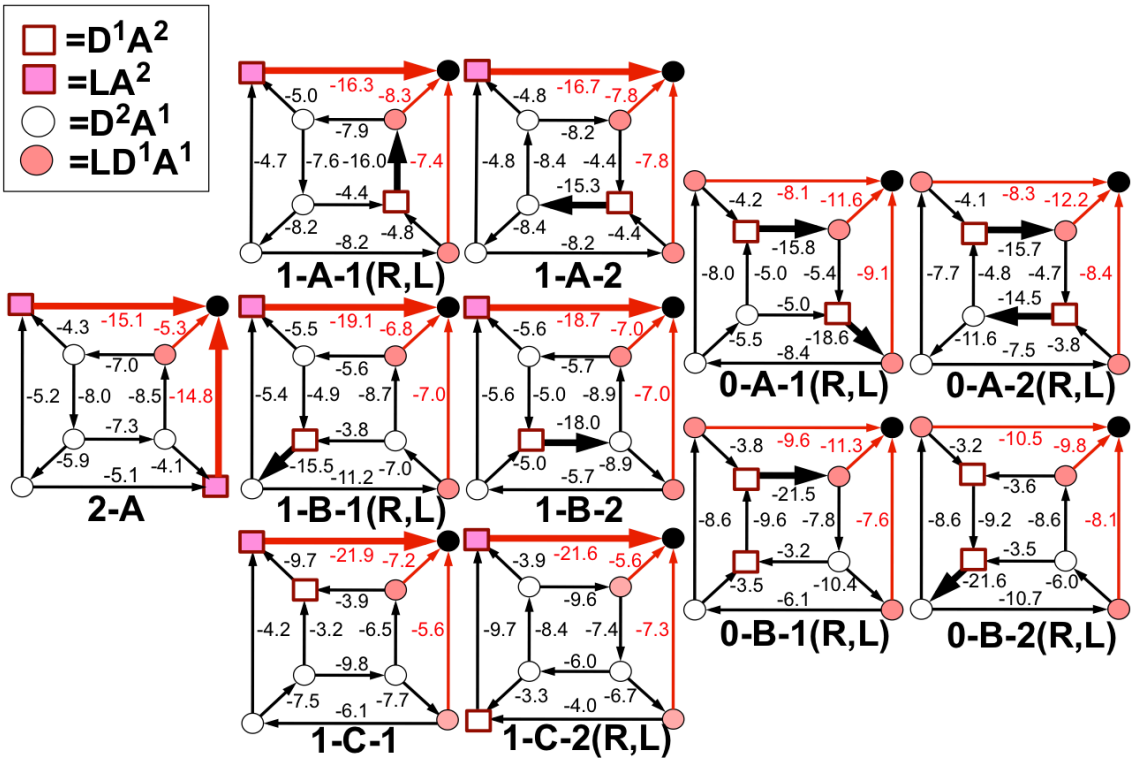

Figure 5-1　$X^-(H_2O)_7$ クラスターの cube 型構造の Schlegel diagram

ハロゲン化物イオン X^- は右上の黒丸で示す。他の記号はすべて水分子を示す。矢印は水素供与体から受容体への水素結合の向きを示す。太い矢印は dangling OH 対をもつ水分子からの水素供与を示す。矢印付近の数値は、X=Cl におけるその結合対の E_{CT} (kJ mol^{-1})である。

5-2　隣接水分子に着目したハロゲン化物イオン−水間にはたらく水素結合ネットワークの評価

5-2-1　配位水分子とハロゲン化物イオンの間の電荷移動が水素結合ネットワークに及ぼす影響の評価

$Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの cube 型異性体内の全ての Cl^-イオン−水間の水素結合 $Cl^- \Leftarrow LA^2$ および $Cl^- \Leftarrow LD^1A^1$ の結合距離 R(X^-…O)に対する CT 項と disp 項の相関を Figure 5-2 に示す。式(4-5)と式(4-6)を合わせると、水分子 LA^2 の電子親和力 $A^{D}_{LA^2}$ は、水分子 LD^1A^1 の $A^{D}_{LD^1A^1}$ よりも大きいため、電荷移動量がより多くなることが示唆される。Figure 5-2 より、LPMO PT 計算によって得られた CT 項の大きさは、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプの結合の方が、$Cl^- \Leftarrow LD^1A^1$ よりも大きいことがわかる。しかし、同じタイプの塩化物イオン（ハロゲン化物イオン）−水間の水素結合であっても、CT 項や結合距離の分布に広がりがあることがわかる。例えば、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ 結合の中で、最も大きな CT 項をもつ 02-s 結合（異性体 1-C-1 中に存在する）の CT 項は-21.5kJ mol^{-1} であるが、最も小さな CT 項をもつ 02-w 結合（異性体 2-A 中に存在する）の CT 項は-15.0kJ mol^{-1} である。このように、同じタイプの水素結合でありながら CT 項や結合距離が大きく変わることがわかる。そこで、ハロゲン化物イオン(X^-)と水分子(L)の間の水素結合に、それぞれ隣接する２つの水分子(adjacent water)も D^nA^m 表記で分類する。Cube 型異性体内の $Cl^- \Leftarrow LA^2$ および $Cl^- \Leftarrow LD^1A^1$ 結合の CT 項と結合距離 R(X^-…O)を、縦に X^-の二つの adjacent water の種類ごとで分類し、横に L（LA^2 および LD^1A^1）の adjacent water の種類ごとで分類して、CT 項と水素結合距離の値を Figure 5-3 に示す。各カラムの上部の数値が CT 項（kJ mol^{-1}）、下部の数値が結合距離 R(Å)である。縦列の左から２番目までの行が $L=LA^2$ における CT 項と距離 R を示しており、それぞれの組み合わせにおいて、CT 項の大きさと距離 R がはっきりと分かれていることがわかる。Figure 5-2 にて示した、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ の中でも最も大きな CT 項をもつ 02-s 結合は、X^-に配位している２つの adjacent waters が LD^1A^1 であり、L に配位している adjacent water が D^1A^2 と D^2A^1 であることから、$\underline{Cl}^-L^2_{LD^1A^1} \Leftarrow \underline{L}A_{D^1A^2}A_{D^2A^1}$ に分類される。また、$Cl^- \Leftarrow LA^2$ の中でも最も小さな CT 項をもつ 02-w 結合は、$\underline{Cl}^-L_{LD^1A^1}L_{LA^2} \Leftarrow \underline{L}A^2_{D^2A^1}$ に分類される。Figure 5-3 の縦列の

左から３番目以降の列が L=LD^{1}A^1 における CT 項と距離 R を示している。Figure 5-2 に示した、$Cl^- \Leftarrow LD^1A^1$ の中で最も強い結合 11-s（異性体 0-A-2 中の結合）は Figure 5-3 における $\underline{Cl}^-L^2_{LD^1A^1} \Leftarrow \underline{L}D_{D^1A^2}A_{D^1A^2}$ に対応しており、最も弱い結合 11-w は $\underline{Cl}^-L^2_{LA^2} \Leftarrow \underline{L}D_{D^2A^1}A_{D^2A^1}$ に対応している。Figure 5-2 の $Cl^- \Leftarrow LA^2$ タイプのプロットからわかるように、ハロゲン化物イオン X^- と水分子 L の adjacent water の種類によって、同じタイプの結合種でも CT 項と距離 R が更に分類されることがわかる。

4 章で用いた Mulliken の CT 理論に adjacent water の水素結合も考慮し、拡張することで、effective net chaege の effective ionization energy と electron affinity への依存性を明確に書き下すことができる。ここで effective net charge は、Mulliken の CT 理論におけるフロンティア軌道のイオン化エネルギーと電子親和力の変化によって導かれる。

$$\Psi\left(\underline{\underline{X}}^- \Leftarrow \underline{\underline{L}}\right) = \Phi\left(\underline{\underline{X}}^- \cdots \underline{\underline{L}}\right) - \lambda\Phi\left(\underline{\underline{X}} \cdots \underline{\underline{L}}^-\right) \tag{5-1}$$

式(6-1)によって定義される波動関数の mixing coefficient は、

$$-\lambda = \frac{-\left|\beta^{\underline{\underline{X}}^- \text{-} \underline{\underline{L}}}\right|}{I^{X^-}\left(\delta^{\underline{\underline{X}}^-}\right) - A^D\left(\delta^{\underline{\underline{L}}}\right) - \Delta C^{\underline{\underline{X}}^- \text{-} \underline{\underline{L}}}} \tag{5-2}$$

と表記できる。式(5-1)と(5-2)における $\underline{\underline{X}}^-$ は、Figure 5-3 中の列に示した $\underline{Cl}^-L^2_{LA^2}$、$\underline{Cl}^-L_{LD^1A^1}L_{LA^2}$、$\underline{Cl}^-L^2_{LD^1A^1}$ にあたり、これらの effective net charge $(-1+\delta^{\underline{\underline{X}}^-})$ はそれぞれ $-1+\delta\left(Cl^-L^2_{LA^2}\right)$、$-1+\delta\left(Cl^-L_{LD^1A^1}L_{LA^2}\right)$、$-1+\delta\left(Cl^-L^2_{LD^1A^1}\right)$ と表記される。また、$\underline{\underline{L}}$ は Figure 5-3 中の列で示した $\underline{L}A_{D^1A^2}A_{D^2A^1}$、$\underline{L}A^2_{D^2A^1}$、$\underline{L}D_{D^1A^2}A_{D^1A^2}$、$\underline{L}D_{D^2A^1}A_{D^1A^2}$、$\underline{L}D_{D^1A^2}A_{D^2A^1}$、$\underline{L}D_{D^2A^1}A_{D^2A^1}$ に対応する。また、I^{X^-} と A^D は effective net charge を含む線形結合として表記される。

$$I^{X^-}(\delta) = I_0^{X^-} + \tilde{p}^{X^-}\delta \tag{5-3}$$

$$A^{D}(\delta) = A_0^{D} + \tilde{a}^{D}\delta \tag{5-4}$$

式(5-3)と(5-4)における線形結合の定数 $\tilde{p}^{X^-}$ および $\tilde{a}^{\mathrm{D}}$ は常に正の値である。式(5-3)および(5-4)を式(5-2)に代入すると、mixing coeffecient は近似的に以下のように示すことができる。

$$\begin{aligned} -\lambda^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}} &\simeq \frac{-\left|\beta^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}}\left[1 - \frac{\tilde{p}^{X^-}\delta\left(\underline{\underline{X^-}}\right) - \tilde{a}^{\mathrm{D}}\delta\left(\underline{\underline{L}}\right)}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}}\right] \\ &\equiv -\left[\frac{\left|\beta^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}} - p^{X^-}_{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}\delta\left(\underline{\underline{X^-}}\right) + a^{\mathrm{D}}_{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}\delta\left(\underline{\underline{L}}\right)\right] \equiv \frac{-\left|\beta^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}} - \Omega_{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}} \end{aligned} \tag{5-5}$$

ここで、２行目の線形定数 $p^{X^-}_{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}$ と $a^{\mathrm{D}}_{\underline{\underline{X^-}}\text{-}\underline{\underline{L}}}$ は常に正の値である。

まずハロゲン化物イオン X^-の adjacent water である LA^2 および LD^1A^1 が、X^-の effective net charge に及ぼす影響を調べる。X^-の adjacent water が LA^2 は、adjacent water のさらに”隣の”２つの水分子から水素を受容している状態である。$L \Leftarrow A$ の水素結合における電荷移動量は、式(4-3)および(4-4)から、

$$\left(\eta^{\mathrm{A-D}}\right)^2 = \left[\frac{\left|-\beta^{\mathrm{A-D}}\right|}{I_n^{\mathrm{A}}(0) - A_\sigma^{\mathrm{D}}(0) - C^{\mathrm{A^+D^-}}}\right]^2 \equiv \left[\frac{\left|-\beta^{\mathrm{A-D}}\right|}{I_0^{\mathrm{A}} - A_0^{\mathrm{D}} - C^{\mathrm{A^+D^-}}}\right]^2 \equiv \zeta_{\mathrm{W2}} \tag{5-6}$$

と示されるので、水分子 L は正に帯電する。２つの水素結合がそれぞれ独立している状態であると仮定すると、X^-の adjacent water の LA^2 の effective net charge は $\delta\left(\mathrm{L}_{\mathrm{LA^2}}\right) = 2\zeta_{\mathrm{W2}}$ と表記できる。一方、X^-の adjacent water が LD^1A^1 であることは、adjacent water のさらに”隣の”水分子へ水素を供与および受容している。このときでも、水素結合が互いに独立しているものとして仮定すると、X^-の adjacent water である LD^1A^1 の effective net charge は、$\delta\left(\mathrm{L}_{\mathrm{LD^1A^1}}\right) \simeq 0$ として表記できる。

次に、式(5-1)と(5-2)をそれぞれ $X^- \Leftarrow \mathrm{L}_{\mathrm{LA^2}}$ および $X^- \Leftarrow \mathrm{L}_{\mathrm{LD^1A^1}}$ に適用する。まず、

$X^- \Leftarrow L_{LA^2}$ における X^-の effective net charge の変化は、

$$-\lambda^{X^-\text{-}L_{LA^2}} = \frac{-\left|\beta^{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right|}{I^{X^-}(0) - A^{D}\left(2\zeta_{W_2}\right) - \Delta C^{X^-\text{-}L_{LA^2}}}$$

$$\simeq -\left[\frac{\left|\beta^{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{X^-\text{-}L_{LA^2}}} + 2a^{D}_{X^-\text{-}L_{LA^2}}\zeta_{W_2}\right] \tag{5-7}$$

と表記することができ、X^-の effective net charge は

$$\delta\left(X^-L_{LA^2}\right) = \left(-\lambda^{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right)^2$$

$$\simeq \left(\frac{\left|\beta^{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{X^-\text{-}L_{LA^2}}}\right)^2 + 2\times 2a^{D}_{X\text{-}L_{LA^2}}\zeta_{W2}\left(\frac{\left|\beta^{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^{D} - \Delta C^{X^-\text{-}L_{LA^2}}}\right)$$

$$\equiv \zeta_{X^-\text{-}L_{LA^2}} + 4a^{D}_{X^-\text{-}L_{LA^2}}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{X^-\text{-}L_{LA^2}} \tag{5-8}$$

となる。次に、$X^- \Leftarrow L_{LD^1A^1}$ における X^-の effective net charge の変化は、

$$-\lambda^{X^-\text{-}L_{LD^1A^1}} = \frac{-\left|\beta^{X^-\text{-}L_{LD^1A^1}}\right|}{I^{X^-}(0) - A^{D}(0) - \Delta C^{X^-\text{-}L_{LD^1A^1}}} \tag{5-9}$$

$\delta\left(L_{LD^1A^1}\right) \simeq 0$ であるため、$X^- \Leftarrow L_{LA^2}$ における式(6-8)における２行目の$\zeta_{X^-\text{-}L_{LA^2}}$と、$a^{D}_{X^-\text{-}L_{LA^2}}$ およびζ_{W_2} は消える。そのため、２つの adjacent water, LD^1A^1 および LA^2 の効果も含めた、X^-の effective net charge は、

$$\delta\left(\underline{X}^-L^2_{LD^1A^1}\right) = 2\zeta_{X^-\text{-}L_{LD^1A^1}} \simeq 2\zeta_{X^-\text{-}W} \tag{5-10}$$

$$\delta\left(\underline{X}^-L_{LD^1A^1}L_{LA^2}\right) = \zeta_{X^-\text{-}L_{LD^1A^1}} + \left(\zeta_{X^-\text{-}L_{A^2}} + 4a^{D}_{X^-\text{-}L_{LA^2}}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{X^-\text{-}L_{LA^2}}\right) \simeq 2\zeta_{X^-\text{-}W} + 4a^{D}_{X^-\text{-}W}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{X^-\text{-}W} \tag{5-11}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{X}}^{-}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}^{2}\right)=2\left(\zeta_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}}+4a_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}}^{D}\zeta_{\mathrm{W}_2}\zeta_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}}^{1/2}\right)\simeq 2\left(\zeta_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{W}}+4a_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{W}}^{D}\zeta_{\mathrm{W}_2}\zeta_{\mathrm{X}^{-}-\mathrm{W}}^{1/2}\right) \tag{5-12}$$

となる。ここで、共鳴積分およびクーロン項は全ての $\mathrm{X}^{-}\cdots\mathrm{L}$ 結合において共通な値を持っていると仮定している。式(6-10)から式(6-12)よりこれらの大小関係は、

$$\delta\left(\underline{\mathrm{X}}^{-}\mathrm{L}_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}^{2}\right)<\delta\left(\underline{\mathrm{X}}^{-}\mathrm{L}_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}\right)<\delta\left(\underline{\mathrm{X}}^{-}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}^{2}\right) \tag{5-13}$$

となる。ここで、X^{-}の effective net charge は $-1+\delta\left(\mathrm{X}^{-}\mathrm{L}\right)$ であるため、より大きな $\delta\left(\mathrm{X}^{-}\mathrm{L}\right)$ は、ハロゲン化物イオンに配位している他の水分子から水素を受容する能力が、より小さくなることを意味する。したがって、式(5-13)において最も大きな係数をもつ $\delta\left(\underline{\mathrm{X}}^{-}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}^{2}\right)$ は、水素を受容する能力が最も小さくなる。これは Figure 5-3 で示した傾向と一致する。

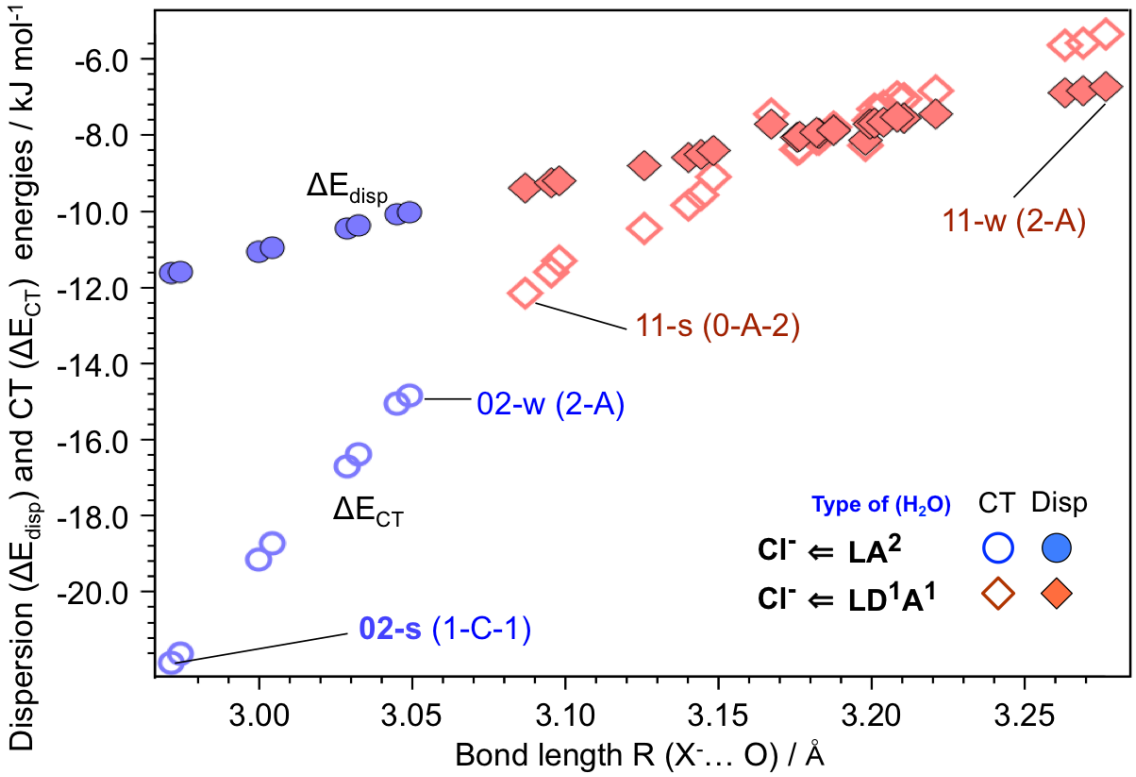

Figure 5-2　$Cl^-(H_2O)_7$の cube 型構造をもつクラスターの電荷移動項（E_{CT} / kJ mol^{-1}）および分散項（E_{Disp} / kJ mol^{-1}）と結合距離 R(X^-…O)の相関図

水素供与体である水分子 D の種類と水素受容体である水分子 A はそれぞれ種類ごとで分類した。中抜きの記号は E_{CT} を、塗りつぶした記号は E_{Disp} をそれぞれ示す。

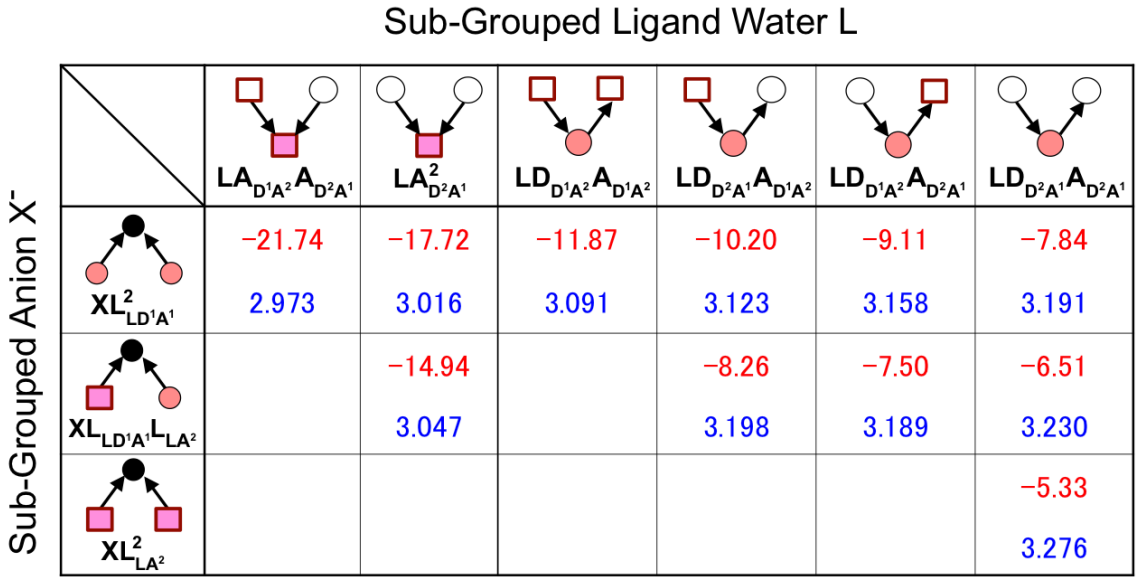

Figure 5-3　ハロゲン化物イオン(X^-)−水分子(L)間水素結合中の X^-および L の adjacent water の種類と電荷移動項（E_{CT} / kJ mol^{-1}）と結合距離 R(X^-…O)の平均値

上段が E_{CT} の平均値、下段が R(X^-…O)の平均値をそれぞれ示す。

5-2-2　配位水分子と隣接水分子の間の電荷移動が水素結合ネットワークに及ぼす影響の評価

前節 5-2-1 では、$\underline{\underline{X}}^{-} \Leftarrow \underline{\underline{L}}$ の水素結合における、$\underline{X}^{-}$イオンに配位している adjacent water の効果を考えたが、本節では水分子 L の effective net charge について、adjacent water の効果まで含めた解析を行う。そこで、前提として水分子の水素結合 $W_{0a} \Leftarrow W_{da} \Leftarrow W_{d0}$、$W_{0d} \Rightarrow W_{aa} \Leftarrow W_{d0}$、$W_{0d} \Rightarrow W_{ad} \Rightarrow W_{a0}$、$W_{0a} \Leftarrow W_{dd} \Rightarrow W_{a0}$ を考える。この 4 種類の水素結合の結合様式を figure 5-4 に示す。例えば、$W_{0a} \Leftarrow W_{da} \Leftarrow W_{d0}$ の水素結合を式(4-3)に代入し、$\underline{\underline{A}}=W_{0a}$、$\underline{\underline{D}}=W_{da} \Leftarrow W_{d0}$ とおくと、各々の ionization energy と electron affinity は、

$$I^{\mathrm{A}}\left(\delta^{W_{0a}}\right) = I_0^{\mathrm{A}}(0) + \tilde{p}^{\mathrm{A}}\delta^{W_{0a}} = I_0^{\mathrm{A}}(0) \tag{5-14}$$

$$A^{\mathrm{D}}\left(\delta^{W_{da}W_{d0}}\right) = A_0^{\mathrm{D}}(0) + \tilde{a}^{\mathrm{D}}\delta^{W_{da}W_{d0}} = A_0^{\mathrm{D}}(0) + \tilde{a}^{\mathrm{D}}\delta^{W2} \tag{5-15}$$

となる。この状態の mixing coefficient を式(4-4)をもとにして求めると、

$$\begin{aligned} -\eta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}} &= \frac{-\left|\beta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right|}{I^A(0) - A^D\left(\delta\left(\underline{W}_{da}W_{d0}\right)\right) - C^{W_{0a}{}^{+}-W_{da}{}^{-}W_{d0}}} = \frac{-\left|\beta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right|}{I_0^A - A_0^D\left(\zeta_{W_2}\right) - C^{W_{0a}{}^{+}-W_{da}{}^{-}W_{d0}}} \\ &\simeq -\left[\frac{\left|\beta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right|}{I_0^A - A_0^D - C^{W_{0a}{}^{+}-W_{da}{}^{-}W_{d0}}} + a^{\mathrm{D}}_{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\zeta_{W_2}\right] \end{aligned} \tag{5-16}$$

となる。よって、effective net charge は

$$\begin{aligned} \delta\left(\underline{W}_{0a} - W_{da}W_{d0}\right) &= \left(-\eta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right)^2 \\ &\simeq \left(\frac{\left|\beta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right|}{I_0^A - A_0^D - C^{W_{0a}{}^{+}-W_{da}{}^{-}W_{d0}}}\right)^2 + 2a^{\mathrm{D}}_{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\zeta_{W_2}\left(\frac{\left|\beta^{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\right|}{I_0^A - A_0^D - C^{W_{0a}{}^{+}-W_{da}{}^{-}W_{d0}}}\right) \\ &\equiv \zeta_{W_{0a}-W_{da}W_{d0}} + 2a^{\mathrm{D}}_{W_{0a}-W_{da}W_{d0}}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{W_{0a}-W_{da}W_{d0}} \end{aligned} \tag{5-17}$$

と得られる。$\underline{\underline{D}}=W_{da} \Leftarrow W_{d0}$ であるため、この式(6-17)は、式(6-8)（X^{-}の adjacent water が LA^2 の時の effective net charge）と似ていることがわかる。

次に、$W_{0d} \Rightarrow W_{aa} \Leftarrow W_{d0}$ において、$\underline{\underline{A}}=W_{0d} \Rightarrow W_{aa}$、$\underline{\underline{D}}=W_{d0}$ としたときの mixing coefficient は、

$$-\eta^{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}=\frac{-\left|\beta^{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}\right|}{I^{A}\left(\delta\left(\underline{\mathrm{W}}_{aa}\mathrm{W}_{d0}\right)\right)-A^{D}(0)-C^{\mathrm{W}_{0a}{}^{+}-\mathrm{W}_{da}{}^{-}\mathrm{W}_{d0}}}=\frac{-\left|\beta^{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{da}\mathrm{W}_{d0}}\right|}{I_0^{A}\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}\right)-A_0^{D}-C^{\mathrm{W}_{0a}{}^{+}-\mathrm{W}_{da}{}^{-}\mathrm{W}_{d0}}}$$

$$\simeq-\left[\frac{\left|\beta^{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}\right|}{I_0^{A}-A_0^{D}-C^{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}}+p^{\mathrm{A}}_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}\zeta_{\mathrm{W}_2}\right] \tag{5-18}$$

ここで、イオン化エネルギーは以下のように表記できる。また、

$$I^{\mathrm{A}}(\delta)=I_0^{\mathrm{A}}+\tilde{p}^{\mathrm{A}}\delta \tag{5-19}$$

なので、式(5-17)と同様に $\mathrm{W}_{0\mathrm{d}}\Rightarrow\mathrm{W}_{\mathrm{aa}}\Leftarrow\mathrm{W}_{\mathrm{d0}}$ における effective net charge を求めると

$$\delta\left(\underline{\mathrm{W}}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}\right)=-\left(\zeta_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}-2p^{\mathrm{A}}_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}\zeta_{\mathrm{W}_2}\zeta^{1/2}_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{aa}\mathrm{W}_{d0}}\right) \tag{5-20}$$

と表記することができる。水素供与体である $\mathrm{W}_{0\mathrm{d}}$ 水分子は、電子受容体であるため、符号はマイナスになる。他の水素結合 $\mathrm{W}_{0\mathrm{d}}\Rightarrow\mathrm{W}_{\mathrm{ad}}\Rightarrow\mathrm{W}_{\mathrm{a0}}$、$\mathrm{W}_{0\mathrm{a}}\Leftarrow\mathrm{W}_{\mathrm{dd}}\Rightarrow\mathrm{W}_{\mathrm{a0}}$ の effective net charge は

$$\delta\left(\underline{\mathrm{W}}_{0d}-\mathrm{W}_{ad}\mathrm{W}_{a0}\right)=-\left(\zeta_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{ad}\mathrm{W}_{a0}}+2p^{\mathrm{A}}_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{ad}\mathrm{W}_{a0}}\zeta_{\mathrm{W}_2}\zeta^{1/2}_{\mathrm{W}_{0d}-\mathrm{W}_{ad}\mathrm{W}_{a0}}\right) \tag{5-21}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{W}}_{0a}-\mathrm{W}_{dd}\mathrm{W}_{a0}\right)=\zeta_{\mathrm{W}_{0a}-\mathrm{W}_{dd}\mathrm{W}_{a0}}-2a^{\mathrm{D}}_{\mathrm{W}_{0a}-\mathrm{W}_{dd}\mathrm{W}_{a0}}\zeta_{\mathrm{W}_2}\zeta^{1/2}_{\mathrm{W}_{0a}-\mathrm{W}_{dd}\mathrm{W}_{a0}} \tag{5-22}$$

となる。Figure 5-3 に示した水分子 L は上記の水素結合のユニットとして考えられる。より簡潔な理論式を作るため、ここで２つの大胆な近似的要素を導入する。

1) 二つの水分子の間の水素結合における共鳴積分 $\beta^{\underline{\mathrm{A}}\text{-}\underline{\mathrm{D}}}$ とクーロン項 $C^{\mathrm{A}^{+}\text{-}\mathrm{D}^{-}}$ は一定である。

2) 水分子は２本の水素結合を持つ場合その結合対同士が影響を及ぼし合うことはない。

例えば、$\mathrm{L}\Leftarrow\mathrm{W}_{daa}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_{d}\right)^{2}$ 結合において、$\underline{\mathrm{A}}$=L、$\underline{\mathrm{D}}$= $\mathrm{W}_{daa}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_{d}\right)^{2}$ とする時の effective net charge は式(5-17)を用いることで、

$$\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D^1A^2}}\right)=\zeta_{\mathrm{W}_2}+4a^{\mathrm{D}}\zeta_{\mathrm{W}2}^{3/2} \tag{5-23}$$

と得ることができる。一方、$\mathrm{L}\Leftarrow\mathrm{W}_{dad}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_d\right)\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)$では、$\underline{\underline{\mathrm{A}}}$=L、$\underline{\underline{\mathrm{D}}}$=$\mathrm{W}_{dad}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_d\right)\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)$とするときの effective net charge は

$$\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D^2A^1}}\right)=\zeta_{\mathrm{W}_2} \tag{5-24}$$

と表記することができる。よって、式(5-21)および(5-22)を合わせることにより、Figure 5-3 の左から２番目の列$\mathrm{LA}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}$ および$\mathrm{LA}_{\mathrm{D^2A^1}}^2$の effective net charge は、

$$\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}\right)=2\zeta_{\mathrm{W}_2}+4a^{\mathrm{D}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2} \tag{5-25}$$

$$\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D^2A^1}}^2\right)=2\zeta_{\mathrm{W}_2} \tag{5-26}$$

となる。同様にして、$\mathrm{L}\Rightarrow\mathrm{W}_{aad}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_d\right)\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)$水素結合では、$\underline{\underline{\mathrm{A}}}$=$\mathrm{W}_{aad}\left(\Leftarrow\mathrm{W}_d\right)\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)$、$\underline{\underline{\mathrm{D}}}$=L であるため、式(6-20)と(6-21)を結合させて、

$$\delta\left(\mathrm{LD}_{\mathrm{D^1A^2}}\right)=-\zeta_{W_2}-2p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}+2p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}=-\zeta_{W_2} \tag{5-27}$$

と表記ができ、$\mathrm{L}\Rightarrow\mathrm{W}_{add}\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)^2$水素結合（$\underline{\underline{\mathrm{A}}}$=$\mathrm{W}_{aad}\left(\Rightarrow\mathrm{W}_a\right)^2$、$\underline{\underline{\mathrm{D}}}$=L）の場合は、

$$\delta\left(\mathrm{LD}_{\mathrm{D^2A^1}}\right)=-\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}+4p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}\right) \tag{5-28}$$

である。そこで、式(5-25)から(5-28)の理論式を、Figure 5-3 の縦の３番目から６番目に示した４種類の水分子、$\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^1A^2}}$、$\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^2A^1}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^1A^2}}$、$\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}$、$\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^2A^1}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}$の effective net charge は、それぞれ

$$\delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^1A^2}}\right)=\left(-\zeta_{\mathrm{W}_2}\right)+\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}+4a^{\mathrm{D}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}\right)=4a^{\mathrm{D}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2} \tag{5-29}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^2A^1}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^1A^2}}\right)=-\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}+4p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}\right)+\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}+4a^{\mathrm{D}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}\right)=4\left(a^{\mathrm{D}}-p^{\mathrm{A}}\right)\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2} \tag{5-30}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^1A^2}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}\right)=\left(-\zeta_{\mathrm{W}_2}\right)+\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}\right)=0 \tag{5-31}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D^2A^1}}\mathrm{A}_{\mathrm{D^2A^1}}\right)=-\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}+4p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2}\right)+\left(\zeta_{\mathrm{W}_2}\right)=-4p^{\mathrm{A}}\zeta_{\mathrm{W}_2}^{3/2} \tag{5-32}$$

と表記できる。ここでも、定数 p^{A} および a^{D} は常に正である。従って、これら式(6-25)から式(6-26)、および式(6-29)から式(6-32)で示した effective net charge の大小関係は、それぞれ

$$\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\right) > \delta\left(\mathrm{LA}^2_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\right) \tag{5-33}$$

$$\delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\right) > \delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\right) \geq \delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\right) > \delta\left(\underline{\mathrm{L}}\mathrm{D}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\right) \tag{5-34}$$

であることがわかる。水分子 $\underline{\mathrm{L}}$ はハロゲン化物イオン−水間の水素結合における電子受容体（水素供与体）であり、水分子 L の effective net charge の増加に伴い、electron affinity も増加するため、式(5-33)および(5-34)で示した大小関係がそのまま、Figure 5-3 で示した LPMO PT 計算で示した CT 項の傾向と一致している。$\delta\left(\mathrm{LA}^2\right)$ には $2\zeta_{\mathrm{W}_2}$ が含まれているため、明確に $\delta\left(\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\right)$ よりも大きな CT 項をもつことが予想され、実際に LPMO PT 計算した傾向と一致する。

Mulliken の理論における CT 項は、$\mathrm{X}^- \Leftarrow \mathrm{L}$ 結合の場合、

$$E^{\underline{\underline{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{L}}}}_{M-CT} = -\left(\lambda^{\underline{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{L}}}\right)^2\left|\beta^{\underline{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{L}}}\right|$$

として表記される。式(6-5)から、

$$E^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}}_{M-CT} = -\left|\beta^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}}\right|\left[\frac{\left|\beta^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}}\right|}{I_0^{X^-} - A_0^L - \Delta C^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}}} - \Omega_{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}}\right] \tag{5-35}$$

$$\Omega_{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1\text{-}\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}} = -p^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}}\delta\left(\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}{}^-\right) + a^{\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}}\delta\left(\mathrm{LA}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\right)$$

となる。したがって、もし共鳴積分とクーロン項が全ての結合において共通であると仮定すると、Figure 5-3 の１行目（$\underline{\mathrm{X}}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}$）と２行目（$\underline{\mathrm{X}}^-\mathrm{L}_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}$）の差は、

$$E^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}^2_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}{}^{\text{-}\underline{\underline{\mathrm{L}}}}}_{M-CT} - E^{\mathrm{X}^-\mathrm{L}_{\mathrm{LD}^1\mathrm{A}^1}\mathrm{L}_{\mathrm{LA}^2}{}^{\text{-}\underline{\underline{\mathrm{L}}}}}_{M-CT} = |\beta|\left[\left(2\zeta_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}}\right) - \left(2\zeta_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}} + 8a^D_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}}\right)\right] = -8|\beta|a^D_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}}\zeta_{W_2}\zeta^{1/2}_{\mathrm{X}^-\text{-}\mathrm{W}}$$

となる。Figure 5-3 より、$\underline{\underline{\mathrm{L}}} = \mathrm{LA}^2_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}$ の時、この値は-2.78 kJ mol^{-1}、$\underline{\underline{\mathrm{L}}} = \mathrm{LD}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}$ の時は、-1.94 kJ mol^{-1}、$\underline{\underline{\mathrm{L}}} = \mathrm{LD}_{\mathrm{D}^1\mathrm{A}^2}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}$ の時は、-1.61 kJ mol^{-1}、$\underline{\underline{\mathrm{L}}} = \mathrm{LD}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}\mathrm{A}_{\mathrm{D}^2\mathrm{A}^1}$ の時は、-1.33 kJ mol^{-1} である。共鳴積分は結合距離に依存しているため、これらの

値は一定ではない。また、$\underline{\underline{L}} = LD_{D^2A^1}A_{D^1A^2}, LD_{D^1A^2}A_{D^2A^1}, LD_{D^2A^1}A_{D^2A^1}$ は互いに近い値でありほぼ等しいといえる。

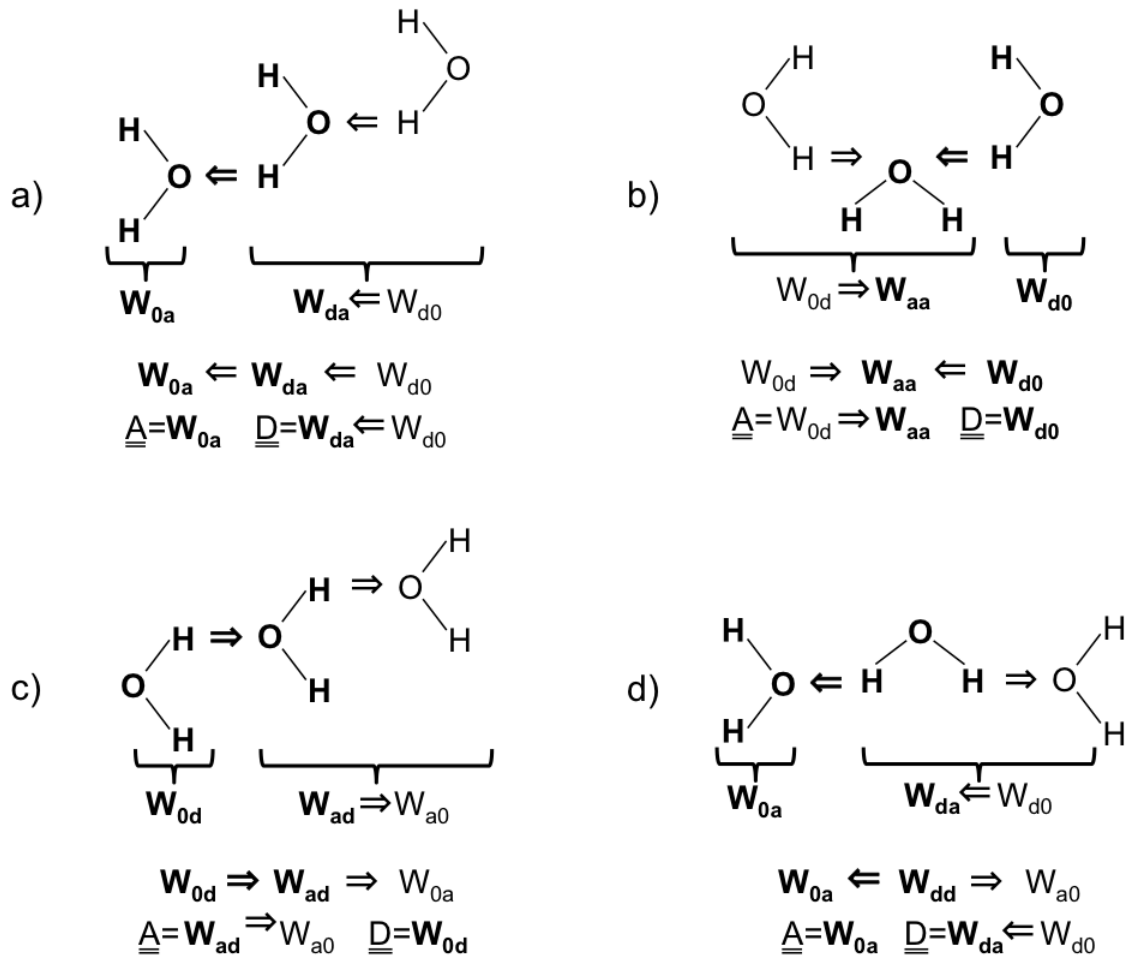

Figure 5-4　水 3 量体の時の 4 種類の水素結合様式の模式図

それぞれ、a) $W_{0a} \Leftarrow W_{da} \Leftarrow W_{d0}$、b) $W_{0d} \Rightarrow W_{aa} \Leftarrow W_{d0}$、c) $W_{0d} \Rightarrow W_{ad} \Rightarrow W_{a0}$、d) $W_{0a} \Leftarrow W_{dd} \Rightarrow W_{a0}$ の水素結合様式を示す。

5-3　第 5 章のまとめ

第 5 章では n=7 にて複数存在する cube 型構造をモデルとしてハロゲン化物イオンと水分子 L 間水素結合の CT 項の大きさを、ハロゲン化物イオンおよび水分子 L それぞれに近接する水分子の水素結合様式も考慮して解析を行った。Mulliken の電荷移動理論を用いて、ハロゲン化物イオン X^-に近接する水分子が LD^1A^1 タイプのような、他の水分子に水素を供与するような水分子であるときは、そうではない LA^2 タイプの時よりも、X^-の net charge がより negative になるため 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示した。また、水分子 L に近接する水分子が D^1A^2 のような、他の水分子から水素をより受容するタイプの水分子である場合、水分子 L の net charge がより positive になるため L の電子親和力が大きくなり、水素受容体であるハロゲン化物イオン X^-との電荷移動相互作用が大きくなることを、理論式を用いて示した。

第 6 章　結論

本博士論文では、リチウムをドープしたアルミニウムクラスターの構造と電子状態が、異種原子間の相互作用と電荷移動によって変化することを理論的に明らかにし、その発展として、電荷移動理論を用いて、分子クラスター $X^-(H_2O)_n$ (X=F および Cl、n=3−7) のハロゲン化物イオン-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。

水和クラスター中の水分子は直接結合している水分子からの水素受容・供与の影響だけでなく、その近接する水分子が他の水分子との水素受容・供与の影響も受けることがわかった。$X^-(H_2O)_7$ における全ての cube 型異性体は水素結合距離と CT 項で判断されるアニオン−水および水−水間結合の強さは、周りの水分子のタイプに依存している。

アニオン(X^-)−水(L)間水素結合 $X^- \Leftarrow LD^nA^m$ で n<m であるとき、他の水素結合に比べてより強い結合を形成する。さらに、cube 型異性体では、必ずアニオン−水間結合は３本であり、アニオン−水間水素結合の強さは X^-および L に近接している２つの水分子のタイプ $D^{n'}A^{m'}$に依存している。この近接している２つの水分子を考慮したアニオン−水間水素結合の CT 量は Mulliken の CT 理論を用いて解析した。今後、この Mulliken の CT 理論を更に大きなハロゲン−水クラスター、例えば、$X^-(H_2O)_{11}$ のような double cube を形成するような、アニオン−水間水素結合が３本以上の系に適用することで、cube 型異性体だけではなく、ハロゲン−水クラスター全般の安定な幾何構造をより予測しやすくなるのではないかと考えられる。また将来的には、水素結合の強さを決める原因（因子）が解明され、水素結合の強さをコントロールすることができれば、スイッチング素子やメモリ素子、磁性体などの材料の分子設計への工学分野への応用が期待できる。したがって本研究は、水素結合系の先端材料の開発につながる工学基礎として重要な役割を果たしている。

参考文献

第 1 章の参考文献

1-1) Rao, B. K.; P. Jena, Alkalization of Aluminum Clusters. *J. Chem. Phys.* **2000,** *113* (4), 1508–1513.

1-2) Thomas O. C.; Zheng W.–J.; Lippa T. P.; Xu S.–J.; Lyapustina S. A.; K. H.Bowen, Jr. In Search of Theoretically Predicted Magic Clusters: Lithium-Doped Aluminum Cluster Anions, *J. Chem. Phys*. **2001**, *114* (22), 9895–9900.

1-3) Khanna, S. N.; Rao, B. K.; Jena, P. Electronic Signature of the Magicity and Ionic Bonding in $Al_{13}X$ (X=Li–K**)** clusters. *Phys. Rev. B* **2002,** *65* (12), 125105.

1-4) Némethy, G.; Scheraga, H. A. A Model for the Physical Properties of Water. *J. Chem. Phys.* **1962,** *36,* 3382–3385.

1-5) Perera, L.; Berkowitz, M. L. Structures of $Cl^-(H_2O)_n$ and $F^-(H_2O)_n$ (n= 2, 3, ... , 15) clusters. Molecular Dynamics Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* **1994,** *100* (4), 3085–3093.

1-6) Sremaniak, L. S.; Perera, L.; Berkowitz, M. L. Thermally Induced Structural Changes in $F^-(H_2O)_{11}$ and $Cl^-(H_2O)_{11}$ Clusters: Molecular Dynamics Computer Simulations. *J. Phys. Chem.* **1996,** *100*, 1350–1356.

1-7) Asada, T.; Nishimoto, K. Monte Carlo Simulations of $M^+Cl^-(H_2O)_n$ (M=Li, Na) Clusters and the Dissolving Mechanism of Ion Pairs in Water. *Chem. Phys. Lett.* **1995,** *232*, 518–523.

1-8) Shevkunov, S. V.; Lukyanov, S. I.; Leyssale, J.-M.; Millot, C. Computer Simulation of Cl^- Hydration in Anion–Water Clusters. *Chem. Phys.* **2005,** *310*, 97–107.

1-9) Xantheas, S. S. On the Importance of the Fragment Relaxation Energy Terms in the Estimation of the Basis Set Superposition Error Correction to the Intermolecular Interaction Energy. *J. Chem. Phys.* **1996,** *104*, 8821–8824.

1-10) Choi, J.-H.; Kuwata, K. T.; Cao, Y.-B.; Okumura, M. Vibrational Spectroscopy of the $Cl^-(H_2O)_n$ Anionic Clusters, n = 1–5. *J. Phys. Chem. A* **1998,** *102*, 503–507.

1-11) Bryce, R. A.; Vincent, M. A.; Hillier, I. H. Binding Energy of $F(H_2O)^-$ and the

Simulation of Fluoride Water Clusters Using a Hybrid QM/MM (Fluctuating Charge) Potential. *J. Phys. Chem. A* **1999,** *103*, 4094–4100.

1-12) Xantheas, S. S.; Burnham, C. J.; Harrison, R. J. Development of Transferable Interaction Models for Water. II. Accurate Energetics of the First Few Water Clusters from First Principles. *J. Chem. Phys.* **2002,** *116*, 1493–1499.

1-13) Chaban, G. M.; Xantheas, S. S.; Gerber, R. B. Anharmonic Vibrational Spectroscopy of the $F^-(H_2O)_n$ Complexes, n = 1, 2. *J. Phys. Chem. A* **2003,** *107*, 4952–4956.

1-14) Xantheas, S. S.; Aprà, E. The Binding Energies of the D_{2d} and S_4 Water Octamer Isomers: High–level Electronic Structure and Empirical Potential Results. *J. Chem. Phys.* **2004,** *120*, 823–828.

1-15) Kita, Y.; Tachikawa, M. Positron Binding Properties for $F^-(H_2O)_n$ and $Cl^-(H_2O)_n$ (n=0–3) Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2009,** *482*, 201–206.

1-16) Kawashima, Y.; Suzuki, K.; Tachikawa, M. *Ab initio* Path Integral Simulations for the Fluoride Ion–Water Clusters: Competitive Nuclear Quantum Effect Between F^-–Water and Water–Water Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2013,** *117*, 5205–5210.

1-17) Baik, J.; Kim, J.; Majumdar, D.; Kim, K. S. Structures, Energetics, and Spectra of Fluoride–Water Clusters $F^-(H_2O)_n$, n=1–6: *Ab initio* study. *J. Chem. Phys.* **1999,** *110*, 9116–9127.

1-18) Gora, R. W.; Roszak, S.; Leszczynski, J. Properties and Nature of Interactions in $Cl^-(H_2O)_n$ n=1,6 Clusters: a Theoretical Study. *Chem. Phys. Lett.* **2000,** *325*, 7–14.

1-19) Masamura, M. Structures, Energetics, and Spectra of $Cl^-(H_2O)_n$ Clusters, n = 1–6: *Ab Initio* Study. *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106*, 8925–8932.

1-20) Wang, Q.; Suzuki, K.; Nagashima, U.; Tachikawa, M.; Yan, S. Geometric Isotope Effects on Small Chloride Ion Water Clusters with Path Integral Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Phys*. **2013**, *426*, 38–47.

1-21) Nagata, T.; Takahashi, O.; Saito, K.; Iwata, S. Basis Set Superposition Error Free Self–Consistent Field Method for Molecular Interaction in Multi–Component Systems: Projection Operator Formalism. *J. Chem. Phys.* **2001,** *115*, 3553–3560.

1-22) Iwata, S. Locally Projected Molecular Orbital Theory for Molecular Interaction with a High–Spin Open Shell Molecule. *J. Theor. Comput. Chem.* **2006,** *5*, 819–833.

1-23) Iwata, S. The Single Excitation Perturbation Expansion Theory Based on the Locally Projected Molecular Orbitals for Molecular Interaction: Comparison with the Counterpoise Corrected Energy. *Chem. Phys. Lett.* **2006,** *431*, 204–209.

1-24) Iwata, S.; Nagata, T. Perturbation Expansion Theory Corrected from Basis Set Superposition Error II. Charge-Transfer, Pair Correlation and Dispersion Terms. *Theor. Chem. Acc.* **2007,** *117*, 137–147.

1-25) Iwata, S. Absolutely Local Excited Orbitals in the Higher Order Perturbation Expansion for the Molecular Interaction. *J. Phys. Chem. B* **2008,** *112*, 16104–16109.

1-26) Iwata, S. Dispersion Energy Evaluated by Using Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction. *J. Chem. Phys.* **2011,** *135*, 094101.

1-27) Iwata, S. Energy Analysis of Weak Electron-Donor-Acceptor Complexes and Water Clusters with the Perturbation Theory Based on the Locally Projected Molecular Orbitals: Charge-Transfer and Dispersion Terms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012,** *14*, 7787–7794.

1-28) Iwata, S.; Bandyopadhyay, P.; Xantheas, S. S. Cooperative Roles of Charge Transfer and Dispersion Terms in Hydrogen–Bonded Networks of $(H_2O)_n$, n = 6, 11, and 16. *J. Phys. Chem. A* **2013,** *117*, 6641–6651.

1-29) Iwata, S. Analysis of Hydrogen Bond Energies and Hydrogen Bonded Networks in Water Clusters $(H_2O)_{20}$ and $(H_2O)_{25}$ Using the Charge-Transfer and Dispersion Terms. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2014,** *16*, 11310–11317.

第２章の参考文献

2-1) 都築 誠二、2015 年、有機分子の分子間力-*ab initio* 分子軌道法による分子間相互作用エネルギーの解析-、東京大学出版会、p.112.

2-2) 米澤 貞次郎、永田 親義、加藤 博史、今村 詮、諸熊 奎治 共著、1983 年、三訂量子化学入門（下）、化学同人、pp.589–612.

2-3) 田附 重夫、坪村 宏、戸倉 仁一郎、三川 礼、電荷移動錯体（下）1975年、化学同人、pp.3–8.

2-4) Boys, S. F.; Bernardi, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.* **1970,** *19*, 553–566.

2-5) Khaliullin, R. Z.; Head–Gordon, M.; Bell, A. T. An efficient self-consistent field method for large systems of weakly interacting components. *J. Chem. Phys.* **2006,** *124*, 204105.

2-6) Nagata, T.; Iwata, S. Perturbation expansion theory corrected from basis set superposition error. I. Locally projected excited orbitals and single excitations. *J. Chem. Phys.* **2004,** *120*, 3555–3562.

2-7) Iwata, S. Absolutely Local Occupied and Excited Molecular Orbitals in the Third–Order Single Excitation Perturbation Theory for Molecular Interaction. *J. Phys. Chem. A* **2010,** *114*, 8697–8704.

2-8) Bytautas L.; Ruedenberg K. Correlation Energy and Dispersion Interaction in the *Ab Initio* Potential Energy Curve of the Neon Dimer. *J. Chem. Phys.* **2008,** *128,* 214308.

2-9) Ignaczak, A.; Gomes, J. A. N. F.; Cordeiro, M. N. D. S. Quantum and simulation studies of $X^-(H_2O)_n$ systems. *Electrochim. Acta* **1999,** *45*, 659–673.

2-10) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; *et al. Gaussian 09*, *revision A.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.

2-11) Iwata, S. Theoretical Studies of Group 1 Metal Complexes with Hydrogen Fluoride, $M(HF)_n$, M = Li, Na, and K: A New Type of Electrides. *J. Phys. Chem. A* **2007,** *111*, 7499–7503.

第４章の参考文献

4-1) Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1952,** *74*, 811–824.

4-2) Nukasawa, K.; Tanaka, J.; Nagakura, S. A Note on the Hydrogen Bond. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1953,** *8*, 792–793.

4-3) Tsubomura, H. The Nature of the Hydrogen-Bond. I. The Delocalization Energy in the Hydrogen–Bond as Calculated by the Atomic–Orbital Method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954,** *27*, 445–450.

第５章の参考文献

5-1) Iwata, S.; Akase, D.; Aida, M.; Xantheas, S. S. Hydrogen-Bonded Networks in Polyhedral Water Clusters of $(H_2O)_n$; n = 8, 20 and 24. *J. Phys. Chem. A*, submitted, 2016.

研究業績

論文発表【査読有】

1) Chiaki Ishibashi, Hidenori Matsuzawa; “Theoretical Study of an Effects of the Alkali Metals on the Electronic Structure of Alkali Metal doped Aluminum Clusters” To be submited.

2) Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Kaoru Onoe, Hidenori Matsuzawa; “Hydrogen Bonded Networks in Hydride Water Clusters, $F^-(H_2O)_n$ and $Cl^-(H_2O)_n$: Cubic Form of $F^-(H_2O)_7$ and $Cl^-(H_2O)_7$”, *The Journal of Physical Chemistry* A, **119(40)**, 10241-10253 (2015).

3) Chiaki Ishibashi and Hidenori Matsuzawa; “Theoretical Study on the Relationship between the Geometric Change and the *s-p* Hybridization Formation of $LiAl_n^-$ clusters (n=3-13) ”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **87(12)**, 1391-1401 (2014).

4) Yumie Kawasaki, Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa; “Quantum Chemical Studies of $M(BH_4)_n$ and $M(AlH_4)_n$, M=Li and Na”, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1043**, 79-89 (2014).

国際会議発表

1) Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Kaoru Onoe and Hidenori Matsuzawa, “The hydrogen Bonded Networks in Hydrated Halogen Anions”, 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Kyushu University, Fukuoka, Japan, September 12 (2014).

2) Chiaki Ishibashi, Kaoru Onoe and Hidenori Matsuzawa, “Theoretical Study on the Geometric and the Formation of s–d Hybridization of Aluminum Cluster Doped

Copper Atom", 26th Canadian Symposium on Theoretical and Computional Chemistry, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada, July 8 (2014).

3) C. Ishibashi and H. Matsuzawa, "Effect of the alkali-metal on the formation of the s-p hybridization in the MAl_n^- (M = Li, Na, K, Cs ; n=8 and 9) clusters", the 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, A60, Leuven, Belgium, July 11 (2012).

4) H. Matsuzawa, C. Ishibashi, "Effects of the donor-acceptor orientation on the triplet excited states in the toluene-TCNB and xylene-TCNB complexes", Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, P4, Rotorua, New Zealand, December 13 (2011).

5) C. Ishibashi and H. Matsuzawa, "Theoretical study of the effect of alkali-metal on s-p hybridization in MAl_n^- (M=Li, Na, K, Cs; n=8, 9) clusters", Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, P2, Rotorua, New Zealand, December 13 (2011).

6) C. Ishibashi and H. Matsuzawa; "Theoretical study on the formation of the 3s-3p hybridization in the Li-Al anion clusters", Symposium on Size Selected Clusters 2011, Davos, Switzerland, March 24 (2011).

7) C. Ishibashi, H. Shimada and H. Matsuzawa; "Theoretical study on the geometric and electronic structures, and the anion photoelectron spectra (PES) of the $LiAl_n^-$ and $CsAl_n^-$ (n=5-12) clusters", Kobe University Molecular Photoscience Research Center International Symposium "New Horizons of Cluster Chemistry", October 11 (2010).

8) C. Ishibashi and H. Matsuzawa; "Theoretical Study on the Geometric and Electronic Structures, and the Anion Photoelectron Spectra (PES) of the $LiAl_n^-$ (n=3-13) Clusters", 17th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, A31, Edmonton, Canada, July 27, (2010).

国内学会発表

1) 石橋千晶，岩田末廣，尾上薫，松澤秀則，「ハロゲン一水クラスター中におけるイオン一水間および水一水間結合の強さを決める因子」，第 18 回理論化学討論会，1P28，大阪大学，2015 年 5 月

2) 石橋千晶，岩田末廣，尾上薫，松澤秀則，「水和クラスターにおける水素結合ネットワークの解析」，第 15 回大つくば物理化学セミナー，城西大学鋸南セミナーハウス，2014 年 11 月

3) 石橋千晶，折笠貴美彦，岩田末廣，尾上薫，松澤秀則，「ハロゲン化物イオンの水和構造：イオン－水および水－水間水素結合ネットワーク」，第 17 回理論化学討論会，3L01，名古屋大学，2014 年 5 月

4) 草間文博，礒貝友佳理，石橋千晶，松澤秀則，「$LiAl_n^-$ (n=1-7)クラスターに対する水素原子吸着の理論研究」，第 7 回分子科学討論会，2P136，京都テルサ，2013 年 9 月

5) 石橋千晶，尾上 薫，松澤秀則，「Cu をドープしたアルミニウムアニオンクラスターの幾何構造と s-d 混成形成に関する理論研究」，第 7 回分子科学討論会，2P135，京都テルサ，2013 年 9 月

6) 石橋千晶, 岩田末廣, 尾上　薫, 松澤秀則, 「$F(H_2O)_n^-$および $Cl(H_2O)_n^-$ (n=1-7) クラスターの水素結合における電荷移動項と分散項の関係」, 第 16 回理論化学討論会, 1P24, 福岡健康つくりサポートセンター, 2013 年 5 月

7) 石橋千晶, 松澤秀則, 「MAl_n^-(M=Li, Na, K, Cs; n=8, 9)クラスターの s-p 混成に対するアルカリ金属の影響」, ナノ学会第 10 回大会, P2-60, 大阪大学, 2012 年 6 月

8) 石橋千晶，松澤秀則，「アルカリ金属－アルミニウムアニオンクラスターの s-p 混成に対するアルカリ金属の影響に関する理論研究」第５回分子科学会討論会，3P115，札幌コンベンションセンター，2011 年 9 月

9) 石橋千晶，松澤秀則，「$LiAl_n^-$(n=3-13)クラスターの構造および電子状態と負イオン光電子スペクトルに関する理論研究」第４回分子科学会討論会，3P060，大阪大学，2010 年 9 月

謝辞

本研究に際して、終始ご丁寧なご指導ご鞭撻賜りました、千葉工業大学 工学部 松澤 秀則 教授、分子科学研究所 岩田 末廣 名誉教授に心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、終始丁寧なご指導を賜りました千葉工業大学工学部 尾上 薫 教授に心から感謝致します。

また、本論文の審査にあたり有益なご助言を賜りました千葉工業大学工学部 柴田 充弘 教授、筑紫　格 教授、横浜市立大学　立川 仁典 教授に深く感謝致します。

本論文の執筆と日頃の研究活動に対し理解を示し、常に心の支えとなってくれた、父石橋節治と母真澄に深く感謝します。

Appendix

Table A-1　$F^-(H_2O)_5$ および $Cl^-(H_2O)_5$ クラスターの異性体間の相対エネルギー、LPMO PT 計算による近似的 CP 補正した結合エネルギー、LPMO 結合エネルギー、電荷移動（CT）エネルギー、分散（Disp）エネルギー（kJ mol^{-1}）

isomer	relative energy ΔE (kJ mol^{-1})		$E^{apprCP\ HF}$ [b]	E^{LPMO}_{BindE} [c]	E_{CT} [d]	E_{Disp} [e]
	MP2 / aug-cc-pvdz	$E^{LPMO}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]				
			$F^-(H_2O)_5$			
F-5-a	8.3 [0.0][f]	0.0	-411.4	-273.6	-68.4	-62.9
F-5-b	4.2 [4.4]	2.0	-407.0	-269.1	-68.0	-65.9
F-5-c	0.0 [1.6]	3.2	-409.8	-244.9	-81.2	-75.6
F-5-d	8.4 [8.7]	6.3	-402.7	-266.8	-65.4	-66.4
F-5-e	11.7 [12.3]	6.5	-399.0	-282.4	-55.7	-60.3
F-5-f	13.0 [12.9]	7.1	-398.5	-282.5	-55.2	-60.3
F-5-g	14.3 [14.0]	8.1	-397.3	-282.1	-55.2	-59.6
F-5-h	28.7 [29.1]	21.4	-382.3	-272.2	-55.2	-56.1
			$Cl^-(H_2O)_5$			
Cl-5-a	0.0 [0.0]	0.0	-312.7	-153.8	-55.2	-71.7
Cl-5-b	7.0 [6.8]	6.7	-305.8	-153.3	-51.6	-69.2
Cl-5-c	12.5 [12.1]	10.5	-300.5	-154.2	-50.3	-65.7
Cl-5-d	14.9 [14.9]	11.5	-297.8	-153.7	-49.7	-65.8
Cl-5-e	15.8 [15.0]	11.7	-297.6	-161.4	-45.0	-62.6
Cl-5-f	16.2 [16.0]	13.8	-296.6	-153.1	-50.3	-63.4
Cl-5-g	15.3 [14.9]	14.1	-297.7	-152.9	-49.9	-63.8
Cl-5-h	17.7 [16.7]	14.9	-296.0	-161.9	-41.9	-61.9

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での相対エネルギーの値

b　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの値

c　式(2-23)の第一項に示す、LPMO 結合エネルギーの値

d　式(2-23)の第二項に示す、CT エネルギーの値

e　式(2-23)の第三項に示す、Disp エネルギーの値

f　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの異性体間における相対エネルギーの値

Table A-2　$F^-(H_2O)_6$ および $Cl^-(H_2O)_6$ クラスターの異性体間の相対エネルギー、LPMO PT 計算による近似的 CP 補正した結合エネルギー、LPMO 結合エネルギー、電荷移動（CT）エネルギー、分散（Disp）エネルギー（kJ mol^{-1}）

isomer	relative energy ΔE (kJ mol^{-1})		$E^{apprCP\ HF}$ [b]	$E^{LPMO}{}_{BindE}$ [c]	E_{CT} [d]	E_{Disp} [e]
	MP2 / aug-cc-pvdz	$E^{LPMO}{}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]				
			$F^-(H_2O)_5$			
F-6-a	0.0 [0.0][f]	0.0	-476.4	-293.6	-84.7	-90.0
F-6-b	9.0 [8.3]	5.8	-468.2	-304.8	-72.3	-85.5
F-6-c	4.6 [4.9]	7.4	-471.5	-283.4	-86.1	-91.4
F-6-d	8.5 [8.3]	8.0	-468.1	-293.0	-82.2	-85.2
F-6-e	10.3 [9.9]	8.3	-466.5	-295.8	-81.5	-82.7
F-6-f	10.4 [10.3]	11.3	-466.1	-282.7	-84.7	-89.7
F-6-g	16.7 [15.3]	11.8	-461.1	-307.6	-69.4	-79.6
F-6-h	19.8 [18.2]	12.7	-458.2	-311.2	-73.8	-70.7
F-6-i	14.2 [14.6]	15.9	-461.9	-273.1	-93.2	-86.1
F-6-j	25.1 [23.4]	17.7	-453.0	-312.9	-65.5	-72.3
			$Cl^-(H_2O)_5$			
Cl-6-a	0.0 [0.0]	0.0	-371.1	-180.0	-64.3	-89.2
Cl-6-b	1.8 [2.4]	1.4	-368.7	-171.6	-71.4	-89.1
Cl-6-c	10.1 [10.5]	9.9	-360.5	-167.3	-69.9	-86.4
Cl-6-d	12.3 [13.7]	12.3	-357.4	-152.9	-79.3	-89.1
Cl-6-e	16.9 [16.1]	13.3	-355.0	-182.9	-56.6	-80.8
Cl-6-f	15.3 [15.0]	14.8	-356.1	-178.8	-59.1	-80.9
Cl-6-g	23.1 [22.9]	19.7	-348.1	-171.2	-62.8	-79.8
Cl-6-h	24.8 [24.3]	20.4	-346.8	-179.5	-59.1	-74.6
Cl-6-i	22.0 [22.7]	21.6	-348.3	-157.7	-69.6	-84.7
Cl-6-j	28.5 [27.3]	23.5	-343.8	-187.6	-48.3	-74.2

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での相対エネルギーの値

b　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの値

c　式(2-23)の第一項に示す、LPMO 結合エネルギーの値

d　式(2-23)の第二項に示す、CT エネルギーの値

e　式(2-23)の第三項に示す、Disp エネルギーの値

f　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの異性体間における相対エネルギーの値

Table A-3　$F^-(H_2O)_7$ および $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの異性体間の相対エネルギー、LPMO PT 計算による近似的 CP 補正した結合エネルギー、LPMO 結合エネルギー、電荷移動（CT）エネルギー、分散（Disp）エネルギー（kJ mol^{-1}）

isomer	relative energy ΔE (kJ mol^{-1})		$E^{apprCP\ HF}$ [b]	$E^{LPMO}{}_{BindE}$ [c]	E_{CT} [d]	E_{Disp} [e]
	MP2 / aug-cc-pvdz	$E^{LPMO}{}_{BindE} + E_{CT} + E_{Disp}$ [a]				
			$F^-(H2O)_7$			
F-7-a	0.0 [0.0][f]	0.0	-417.9	-294.2	-114.7	-114.0
F-7-b	8.4 [6.4]	0.8	-425.8	-331.0	-87.8	-103.3
F-7-c	14.5 [12.6]	6.0	-425.5	-331.6	-86.9	-98.5
F-7-d	2.9 [3.8]	6.6	-406.9	-273.0	-124.2	-119.3
F-7-e	13.1 [11.6]	6.9	-421.6	-318.5	-95.7	-101.9
F-7-f	22.2 [20.0]	12.5	-423.2	-333.6	-82.8	-94.1
F-7-g	17.2 [17.0]	17.4	-401.4	-281.0	-111.6	-113.0
F-7-h	15.8 [16.2]	17.6	-403.4	-277.9	-116.3	-111.2
			$Cl^-(H2O)_7$			
Cl-7-a	0.0 [0.0]	0.0	-286.0	-184.7	-92.9	-106.7
Cl-7-b	-2.3 [-1.5]	0.3	-280.7	-169.7	-101.8	-112.4
Cl-7-c	1.9 [0.5]	2.8	-283.9	-198.8	-78.3	-104.5
Cl-7-d	8.2 [6.9]	8.1	-279.2	-193.6	-78.6	-103.9
Cl-7-e	13.2 [12.3]	13.6	-273.7	-184.1	-82.2	-104.3
Cl-7-f	15.1 [12.8]	12.7	-278.8	-204.5	-68.4	-98.7
Cl-7-g	17.0 [14.9]	15.6	-276.4	-201.5	-68.6	-98.6

a　式(2-23)で示した、LPMO PT / aug-cc-pvdz 計算での相対エネルギーの値

b　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの値

c　式(2-23)の第一項に示す、LPMO 結合エネルギーの値

d　式(2-23)の第二項に示す、CT エネルギーの値

e　式(2-23)の第三項に示す、Disp エネルギーの値

f　MP2 / aug-cc-pvdz 計算による、式(2-30)で算出した近似的 BSSE 補正した結合エネルギーの異性体間における相対エネルギーの値

Table A-4　Figure 5-1 に示した $Cl^-(H_2O)_7$ クラスターの cube 型構造をもつ構造異性体の x,y,z 座標。

Table A-4-1.　2-A isomer

	X	Y	Z
O	2.819162	-0.054536	0.352616
H	2.414058	-0.816968	-0.116253
H	2.262042	0.016013	1.154032
Cl	-2.559051	-0.001052	-0.297794
O	-0.712888	-1.937570	1.164620
H	-1.288434	-2.604579	1.556858
H	-1.344965	-1.338752	0.682594
O	1.311210	-2.069140	-0.949930
H	0.655854	-2.213562	-0.244750
H	0.833578	-1.457008	-1.556692
O	-0.056231	-0.115830	-2.409204
H	-0.894047	-0.077024	-1.907368
H	0.445311	0.654415	-2.064259
O	-0.679299	2.084481	0.880912
H	-1.240194	2.803891	1.193486
H	-1.324086	1.438992	0.483189
O	0.821832	0.158404	2.416509
H	0.314920	0.895591	2.026622
H	0.302939	-0.620511	2.139478
O	1.443606	1.920857	-1.107845
H	0.763694	2.148129	-0.448946
H	2.024065	1.295937	-0.616908

Table A-4-2. 1-A-1 isomer

	X	Y	Z
O	2.781432	0.376081	0.139657
H	2.503170	-0.557366	0.122004
H	2.219119	0.757118	0.852274
Cl	-2.583375	-0.339820	-0.060719
O	-0.919455	2.194395	-0.131780
H	-1.556793	2.917461	-0.159909
H	-1.493512	1.378176	-0.110778
O	0.898083	1.357157	1.968997
H	0.453476	0.492864	2.126844
H	0.282783	1.793617	1.351445
O	-0.325343	-1.157887	2.050758
H	0.258265	-1.634826	1.432271
H	-1.113740	-0.968498	1.496711
O	-0.164015	-1.215816	-1.907436
H	0.248446	-0.334061	-2.054804
H	-0.996396	-0.999965	-1.429528
O	1.113301	1.279610	-1.953410
H	0.436812	1.742578	-1.424389
H	1.787231	1.033506	-1.281308
O	1.421091	-2.189263	-0.027815
H	1.630413	-3.107994	-0.228633
H	0.817345	-1.889869	-0.771747

Table A-4-3. 1-A-2 isomer

	X	Y	Z
O	2.218487	1.508027	0.000000
H	1.613641	1.631457	0.768523
H	1.613641	1.631457	-0.768523
Cl	-2.161630	-1.410571	0.000000
O	-1.781796	1.594058	0.000000
H	-2.675191	1.957292	0.000000
H	-1.934737	0.606768	0.000000
O	0.291867	1.558317	2.017338
H	-0.483061	1.706743	1.443771
H	0.269631	0.582481	2.147910
O	0.291867	-1.242893	2.028110
H	-0.507798	-1.400480	1.479393
H	1.022018	-1.378441	1.397585
O	0.291867	-1.242893	-2.028110
H	1.022018	-1.378441	-1.397585
H	-0.507798	-1.400480	-1.479393
O	0.291867	1.558317	-2.017338
H	0.269631	0.582481	-2.147910
H	-0.483061	1.706743	-1.443771
O	2.374374	-1.144867	0.000000
H	3.294833	-1.428942	0.000000
H	2.405687	-0.143457	0.000000

Table A-4-4. 1-B-1 isomer

	X	Y	Z
O	-2.372711	1.426421	0.000000
H	-3.303423	1.675147	0.000000
H	-2.365862	0.417614	0.000000
Cl	2.147431	-1.513593	0.000000
O	-0.295121	-1.233275	2.064948
H	-0.249601	-0.263978	2.189448
H	0.506606	-1.421842	1.531086
O	-0.295121	1.662851	1.990821
H	-1.060885	1.715219	1.389106
H	0.467636	1.709430	1.382440
O	1.746116	1.463820	0.000000
H	1.905396	0.474419	0.000000
H	2.636022	1.835583	0.000000
O	-0.295121	-1.233275	-2.064948
H	-0.249601	-0.263978	-2.189448
H	0.506606	-1.421842	-1.531086
O	-2.145246	-1.188141	0.000000
H	-1.543688	-1.319686	-0.771751
H	-1.543688	-1.319686	0.771751
O	-0.295121	1.662851	-1.990821
H	0.467636	1.709430	-1.382440
H	-1.060885	1.715219	-1.389106

Table A-4-5. 1-B-2 isomer

	X	Y	Z
O	-2.799396	0.252405	-0.187577
H	-3.681597	0.437582	-0.527543
H	-2.182319	0.399928	-0.963082
Cl	2.631706	-0.176188	-0.006977
O	0.383643	-0.714719	2.235895
H	-0.071023	0.148655	2.168481
H	1.157478	-0.600467	1.644210
O	-1.075083	1.711831	1.628807
H	-1.776328	1.288914	1.099765
H	-0.436563	2.003987	0.950010
O	0.792409	2.141832	-0.498412
H	1.431431	1.387644	-0.327500
H	1.371623	2.884586	-0.705435
O	0.322987	-1.726694	-1.606980
H	-0.222048	-2.021184	-0.844819
H	1.126412	-1.363678	-1.175792
O	-1.358068	-2.184417	0.634165
H	-0.748680	-1.750255	1.276432
H	-1.990775	-1.475095	0.427369
O	-0.996670	0.603507	-2.101683
H	-0.372841	1.240095	-1.701533
H	-0.502337	-0.255494	-2.035675

Table A-4-6. 1-C-1 isomer

	X	Y	Z
O	-2.801589	0.139767	0.042178
H	-2.363689	0.965438	0.305619
H	-2.361228	-0.537746	0.612189
Cl	2.593994	-0.207185	0.049217
O	0.443093	0.390332	2.347248
H	-0.007733	1.101275	1.859874
H	1.199349	0.180778	1.757159
O	-0.899864	2.356331	0.569616
H	-0.291511	2.188422	-0.189197
H	-0.771356	3.285031	0.792625
O	0.733873	1.550303	-1.460559
H	1.379015	0.949372	-0.972136
H	1.305783	2.077838	-2.030851
O	0.244819	-2.338642	-0.741150
H	-0.244703	-1.768480	-1.368982
H	1.040370	-1.807900	-0.533838
O	-1.323106	-1.684760	1.504066
H	-0.780125	-2.039449	0.764518
H	-0.706448	-1.053358	1.930176
O	-1.271137	-0.421511	-2.269336
H	-0.604545	0.279544	-2.162557
H	-1.899780	-0.233180	-1.537788

Table A-4-7. 1-C-2 isomer

	X	Y	Z
O	2.835817	0.310197	-0.143868
H	2.309437	0.196590	-0.968584
H	2.365298	1.030977	0.306120
Cl	-2.596157	-0.286650	0.062365
O	-0.364645	-0.112586	2.350342
H	0.039620	0.706293	2.014932
H	-1.135791	-0.224144	1.753086
O	1.521751	-1.895876	1.181020
H	0.880817	-1.363398	1.697865
H	2.089888	-1.207690	0.778769
O	-0.181543	-2.169332	-1.065592
H	-0.993808	-1.726261	-0.746909
H	0.386021	-2.200619	-0.263973
O	-0.855167	1.818886	-1.112694
H	-1.463799	2.431138	-1.543103
H	-1.464419	1.111543	-0.732805
O	0.848316	2.219332	0.978697
H	0.213216	2.198970	0.223196
H	0.749851	3.097452	1.363243
O	1.082328	-0.042094	-2.298929
H	0.430456	0.649650	-2.091689
H	0.633018	-0.855677	-1.962169

Table A-4-8. 0-A-1 isomer

	X	Y	Z
O	2.822790	0.079950	-0.000983
H	2.395685	-0.639700	-0.502561
H	2.363646	0.876296	-0.327611
Cl	-2.647192	-0.076750	-0.072293
O	-0.388599	-2.067578	0.847996
H	0.105021	-1.501717	1.487020
H	-1.180233	-1.524871	0.622188
O	1.140544	-1.885480	-1.267102
H	0.543429	-2.027563	-0.464549
H	1.254565	-2.759812	-1.655425
O	-0.405370	0.342926	-2.164739
H	-1.202864	0.223282	-1.589805
H	0.094412	-0.483078	-2.016487
O	-0.590418	1.768775	1.507003
H	-0.080448	2.068756	0.733730
H	-1.321571	1.256634	1.093850
O	1.140128	-0.275778	2.341709
H	0.533121	0.480654	2.175112
H	1.827312	-0.148803	1.657958
O	1.039219	2.163989	-0.900583
H	1.129242	2.943340	-1.460023
H	0.474581	1.526906	-1.430834

Table A-4-9. 0-A-2 isomer

	X	Y	Z
O	2.632525	0.050996	0.356012
H	2.261404	0.941938	0.214686
H	2.079619	-0.309474	1.099348
Cl	-2.602044	-0.075582	-0.265326
O	-0.267800	0.901757	-2.033243
H	0.274378	0.093095	-2.087400
H	-1.083377	0.603685	-1.554998
O	1.033717	2.356462	-0.242887
H	1.095931	3.266426	-0.553112
H	0.525237	1.869686	-0.956908
O	-0.735987	1.342787	1.878713
H	-0.179557	1.823085	1.240599
H	-1.421819	0.941652	1.297653
O	-0.475219	-2.387286	0.202504
H	0.127401	-2.166298	-0.528284
H	-1.225685	-1.765587	0.064224
O	1.534890	-1.304830	-1.661320
H	2.213943	-1.740777	-2.187297
H	2.027055	-0.827916	-0.933480
O	0.885242	-0.929810	2.195733
H	0.289692	-0.147634	2.230517
H	0.391579	-1.537594	1.600909

Table A-4-10. 0-B-1 isomer

	X	Y	Z
O	-2.836987	-0.009946	0.065911
H	-3.763033	-0.224018	0.223243
H	-2.352779	-0.862333	0.177729
Cl	2.680832	-0.171300	-0.029945
O	0.358071	-1.419283	-1.655873
H	-0.100875	-0.606769	-1.970598
H	1.175788	-1.068832	-1.220831
O	-1.170865	-2.158865	0.297346
H	-0.551444	-1.929562	-0.477637
H	-1.320300	-3.108310	0.227084
O	0.515153	-0.653324	2.198086
H	1.285126	-0.502940	1.600108
H	-0.013462	-1.294470	1.692688
O	0.636605	2.245957	-0.493079
H	0.126760	2.166342	0.339402
H	1.360460	1.592732	-0.369689
O	-1.093230	0.920227	-2.162912
H	-1.812212	0.739413	-1.535329
H	-0.471321	1.478875	-1.631455
O	-1.025404	1.632925	1.769949
H	-0.464361	0.865655	2.030336
H	-1.739235	1.204796	1.268602

Table A-4-11. 0-B-2 isomer

	X	Y	Z
O	2.690107	0.103287	-0.336130
H	3.562049	0.115404	-0.746369
H	2.030844	0.083521	-1.111929
Cl	-2.648778	-0.165304	0.097311
O	-0.414922	0.143818	2.282662
H	0.129581	-0.620339	2.028976
H	-1.194986	0.064475	1.683644
O	1.465360	-1.844183	1.151795
H	2.029436	-1.200262	0.663105
H	2.080124	-2.396058	1.647352
O	-0.497021	-2.109150	-1.069054
H	-1.264354	-1.584190	-0.733893
H	0.049128	-2.223701	-0.273981
O	-0.694368	1.999358	-1.175070
H	-0.152150	2.202101	-0.385272
H	-1.405985	1.424838	-0.812195
O	1.088390	2.166234	1.085744
H	1.762157	1.599285	0.674333
H	0.549834	1.519807	1.598759
O	0.886840	0.019387	-2.193206
H	0.368046	-0.775010	-1.922268
H	0.290400	0.770282	-1.938464