

氏 名 渡 邊 秀 和

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第227号

学位授与の日付 平成8年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Theoretical Studies of Structures, Reactions, and  
Spectroscopies of Hydrated Clusters

論文審査委員 主 査 助 教 授 青 柳 睦  
教 授 岩 田 末 廣  
教 授 花 崎 一 郎  
助 教 授 鈴 木 俊 法  
教 授 富 宅 喜 代 一 (神 戸 大 学)

## 論文内容の要旨

クラスターとは数個から数100個の原子、または分子からなる集団で、バルクと単独の原子、分子の中間的な存在である。特に中心原子または分子に水が結合したクラスターはバルクの水溶液の一部を切り取ったものと考えることができる。また分子線技術の向上によりクラスター内の分子(原子)数を制御した実験が可能になり、クラスターそのものの性質も意味がある。本研究は、種々の水和物クラスターについてab initio分子軌道法を用いた理論的研究である。これら水和物クラスターの構造、反応性、赤外線吸収スペクトルなどを理論計算で求め、対応する実験結果を解析するものである。

第1部、第2章と3章は2族金属の1価陽イオンの水和クラスター( $Mg^+(H_2O)_n$ ,  $Ca^+(H_2O)_n$ )についての研究である。近年、富宅グループにより、これら2族原子の1価陽イオンの水和クラスターの生成実験が行われている。これらは安定性が類似しており、およそ $5 \leq n \leq 14$ の領域で水素原子が解離した $MOH^+(H_2O)_{n-1}$ が、主生成物として得られる。この安定性を説明するために、非経験的分子軌道法を用いてこれらのクラスターの構造を決定し、水素原子脱離エネルギーを計算した。 $M^+(H_2O)_n$ の構造は $M=Mg$ と $Ca$ で違いがある。 $M=Mg$ では、 $O-Mg-O$ の角度が $90^\circ$ 以下で、 $Mg^+$ の片側に水分子が結合した構造が最安定である。これに対して、 $M=Ca$ は平面正方形に近い配位である。この違いは $Ca$ のd軌道の混成による。水素脱離クラスター $MOH^+(H_2O)_{n-1}$ の構造と安定性は分子イオン $MOH^+$ が大きな役割をになっている。分子イオン $MOH^+$ は $M=Mg, Ca$ のいずれも、中心金属 $M$ が強く酸化され、 $M^{2+}OH^-$ に近いかたちに分極している。したがって $MOH^+$ と水の結合力は $M^+$ より強く、 $M=Mg, Ca$ ともに5分子の水が直接配位する。クラスターサイズ $n$ が1では、水素脱離反応 $M^+(H_2O)_n \rightarrow MOH^+(H_2O)_{n-1} + H$ のエネルギー差は、 $Mg, Ca$ のいずれも正である。しかし、強く分極した $MgOH^+$ ,  $CaOH^+$ の水和エネルギーは $Mg^+, Ca^+$ の水和エネルギーより大きい。したがって $n$ の増加とともに水素脱離のエネルギーは減少し、 $n=4-5$ の付近で解離生成物が安定になり、実験結果に一致する。また、実験では $Mg$ より $Ca$ の場合のほうが、水素脱離側に平衡が動いている。また、 $D_2O$ 置換すると平衡は水素脱離側に動く。これらは計算による平衡定数の見積りにより説明できる。

第2部は、3族原子の水和クラスター $B^+(H_2O)_n$ と $Al^+(H_2O)_n$ についての研究である。4章では、実験、理論ともに研究の少ない $B^+(H_2O)_n$ の平衡構造を非経験的分子軌道法により決定し、安定性を調べた。また $Al^+(H_2O)_n$ について同様の研究を行ない、それぞれを比較した。 $B^+(H_2O)_n$ の系はきわめて反応性に富み、障壁なしでプロトン移動して $BOH(H_3O^+)(H_2O)_{n-2}$ の形になるものや、さらに $HBOH^+(H_2O)_{n-1}$ の形まで異性化するものもある。これに対し、 $M=Al$ では、異性化は障壁なしでは起こらない。ここで見られるプロトン移動は、きわめて小サイズのクラスターが水に溶けて酸を示したことになる。また $B$ と $Al$ の違いは、金属性、混成軌道のつくりやすさ、イオン半径などで理解できる。

5章はこの反応性に富む $B^+(H_2O)_n$ クラスターに対してのab initioモンテカルロシミュレーションの研究である。このab initioモンテカルロでは、ポテンシャル関数を使わず直接ab initio法でエネルギーを計算する。これによって原子の組み替えがある化学反応の追跡が可能になる。 $B^+(H_2O)$ は室温では反応が起こらず、安定なクラスターである。 $B^+(H_2O)_2$ は室温で容易に反応が起こる。これは前章で求められた極小構造である $BOH(H_3O^+)$ ,  $HBOH^+(H_2O)$ (sp型)を中間体として経由して、 $HBOH^+(H_2O)$ (sp<sup>2</sup>型)に異性化する。 $B^+(H_2O)_3$ も室温

で反応が起こり、よりエネルギーの低い極小構造へ異性化するほか、 $\text{BOH} + \text{H}_5\text{O}_2^+$ のような解離も見られる。またMCの途中のsnap shotを利用して、反応の遷移状態の構造の決定もできる。さらに、通常のab initio法だけでひとつひとつ探しつくすことの難しい極小構造の検索にも利用できる。

第3部は有機分子と水のクラスターについての理論的研究である。近年、三上、江幡グループによりフェノールの水和クラスター $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外線(IR)吸収スペクトルが観測されている。6章はこのIRスペクトルについての理論的解析である。実験によると、PhOHのOH伸縮 $\nu_{\text{OH}}$ と水の $\nu_1$ 伸縮は低波数側へ大きくシフトするが、水の $\nu_3$ はシフトがごく小さく、“窓領域”が生じる。クラスター $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造をab initio法により求めると、フェノールのOH基と水分子が水素結合で環をつくる構造が最安定である。この構造のIRスペクトルの計算値はウィンドウ領域を持ち、実験結果とよく一致する。他の極小構造は、水分子の枝のある構造、水分子の鎖の末端の水素がベンゼン環 $\pi$ -水素結合したものなどがあるが、IRスペクトルに窓領域がなく、実験のスペクトルと一致しない。水分子の伸縮振動の振動数シフトの規則は、水分子の水素が他の水分子の水素と水素結合しているかによる。水1分子が結合した水は、 $\nu_3$ はほとんどシフトせず、 $\nu_1$ は大きく低波数シフトし、窓領域をつくる。水2分子と結合した水は、 $\nu_1, \nu_3$ ともに若干の低波数シフトをするので窓のないスペクトルとなる。

また $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$ は窓領域のあるものとないものの2種類のスペクトルが得られ、窓領域のないスペクトルに関しては、プロトンがクラスター内で移動して $\text{PhO}^-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{O}^+)$ のようなイオン対ができていた可能性が示唆されていた。7章ではこの可能性を検討する。プロトンが移動した $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$ は、 $\text{PhO}^-(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$ や $\text{H}_3\text{O}^+\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$ などの安定構造は存在するが、最安定構造と比べてはるかにエネルギーが高い。またIRスペクトルも実験結果と大きく異なる。これによって実験で得られたスペクトルは他の可能性、たとえば大きなクラスターからの蒸発が考えられている。

8章は7-アザインドールと水のクラスターについての理論的研究である。7-アザインドール $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ は、ひとつの分子のなかにプロトンドナーとアクセプターをもつ興味深い分子である。この水和物と2量体の構造をab initio法で決定し、すでに行われている実験結果と比較する。水和物 $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  7-アザインドールの-NHと-Nに水が水素結合して外側に環をつくる構造が安定である。また、2量体 $(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$ は互いのNHとNがふたつの水素結合で2量化した平面構造が最安定である。また水和物、2量体の安定構造について回転構造、IRスペクトルをシミュレーションすると茅研の高分解能レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトル、藤井研のIRの実験結果とよくあっている。

このように、本研究では種々の水和物クラスターの構造、反応、分光データを理論的に解析し、実験だけでは得られない情報を与えることができた。バルクの水は室温で $1.0 \times 10^{-14}$ のイオン積で一部が $\text{H}_3\text{O}^+$ と $\text{OH}^-$ に解離するが、本研究の結果、このようなプロトンが移動する反応は比較的小さいクラスターでも起こりうることもわかった。こうした反応を研究する際、ab initio MCの手法はきわめて有用と考えられる。

## 審査結果の要旨

本申請論文は、非経験的分子軌道法により種々の水和物クラスターの構造、反応性、赤外線吸収スペクトルなどを理論的に求め、対応する実験結果を解析したものである。第1部、2章と3章は2族金属の1価陽イオンの水和クラスター ( $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n, \text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ) についての研究で、実験的には、 $5 < n < 14$ の領域で水素原子が解離した  $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  が主生成物として得られることが報告されている。申請者はこれらのクラスターの構造を理論的に決定し、水素原子脱離エネルギーの計算結果から、強く分極した  $\text{MgOH}^+, \text{CaOH}^+$  の水和エネルギーは  $\text{Mg}^+, \text{Ca}^+$  の水和エネルギーより大きく、 $n$ の増加とともに水素脱離のエネルギーは減少するため、 $n=4-5$ の付近で解離生成物が安定になることを示した。

第2部、4章では  $\text{B}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の平衡構造を非経験的分子軌道法より決定し、その安定性を  $\text{Al}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と比較している。 $\text{B}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  は反応性に富み、障壁なしでプロトン移動して  $\text{BOH}(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_{n-2}$  の形になるものや、さらに  $\text{HBOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  の形に異性化するものもあることを理論的に示した。ここで見られるプロトン移動は、きわめて小サイズのクラスターが水に溶けて酸を示したことと解釈でき非常に興味深い結果である。5章は4章で取り上げた  $\text{B}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターに対しての *ab initio* モンテカルロシミュレーションの研究である。申請者らはポテンシャル関数を使わず直接に *ab initio* 法でエネルギーを計算する新たなモンテカルロ法を開発している。これを用い  $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2$  では、 $\text{BOH}(\text{H}_3\text{O}^+)$ 、 $\text{HBOH}^+(\text{H}_2\text{O})$  中間体を経て、 $\text{HBOH}^+(\text{H}_2\text{O})$  (*sp*2型) に異性化する経路を見いだした。

第3部は有機分子と水のクラスターについての理論的研究である。6章はフェノールの水和クラスター  $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$  の赤外線(IR)吸収スペクトルについての理論的な解析を行っている。実験的には、 $\text{PhOH}$  のOH伸縮  $\nu_{\text{OH}}$  と水の  $\nu_1$  伸縮は低波数側へ大きくシフトするが、水の  $\nu_3$  はシフトがごく小さく、“窓領域”が生じることが報告されていた。申請者は  $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$  の構造を *ab initio* 法により求め、フェノールのOH基と水分子が水素結合で環をつくる構造が最も安定であることを示した。また水分子の伸縮振動数のシフトについて、水分子の水素が他の水分子と水素結合している構造に起因することを解明した。さらに  $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4$  は窓領域のあるものと無い2種類のスペクトルが得られているが、窓領域のないスペクトルに関しては、プロトンがクラスター内で移動した  $\text{PhO}^-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{O}^+)$  の様なイオン対が生成されている可能性を指示した。7章では  $\text{PhO}^-(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{O}^+)$  についての解析を進め、 $\text{PhO}^-(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$  や  $\text{H}_3\text{O}^+\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$  などの構造はポテンシャル面上の極小構造としては存在するが、最安定構造と比べてエネルギー的にはるかに高いことまた、IRスペクトルも実験結果と大きく異なることを理論的に示した。8章は7-アザインドール  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  と水のクラスターについての理論的研究である。7-アザインドールの水和物と2量体の構造を *ab initio* 法で決定し、実験結果と比較している。水和物  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  では-NHと-Nに水が水素結合して外側に環をつくる構造が安定であること、また2量体  $(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2$  は互いのNHとNがふたつの水素結合で2量化した平面構造が最安定であることを示した。さらに水和物、2量体の安定構造について回転構造、IRスペクトルを理論的に解析し対応する実験結果との比較検討を行っている。

以上のように、本研究では種々の水和物クラスターの構造、反応、分光データを理論的に解析し、実験結果を明快に説明しているだけでなく、水溶液中でのプロトン移動反応が

比較的小さなクラスターでも起こりうることを理論的に示した研究成果は高く評価される。

口述試験では、論文の内容について約1時間口頭発表を行い、更にその内容について質疑応答を行った。口頭発表は研究目的や研究内容についてわかりやすく整理されたもので、続く質疑応答においても論文の詳細な内容や今後の研究の展開についての見解など、幅広い質問に対する的確な回答を行った。なお出願者の博士論文は英文で記述されており、これまでに6報の論文を十分なレベルの英文で発表していることから、出願者の英語能力は十分であると判断できる。また、出願者は、公開の論文発表会において博士論文の主要点を分かりやすく、意欲的に報告するとともに、発表後の質疑応答においても的確な回答を行った。以上の結果、出願者は学位取得に十分な学識を有すると判断した。