

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 村 岡 梓

本論文は 4 章から成り、第 1 章では本論文の主題となる「水和した二酸化炭素分子クラスターアニオン $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造と安定性に関する研究」が、当該研究分野において学問的にどのように位置付けられるかが総括的に述べられている。続く第 2 章から第 4 章には、上記のテーマに沿って行われた研究の成果が記述されている。概説すると、第 2 章では $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1 - 3, m = 1, 2$)の構造と安定化メカニズム、第 3 章では $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n = 2 - 14$)における溶媒和構造のサイズ依存性、第 4 章では $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ ($n = 2 - 8$)および $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_2]^-$ ($n = 1 - 3$)の溶媒和構造に関する研究成果が述べられている。

第 2 章では、構成分子数(サイズ)の比較的小さな二酸化炭素 - 水混合クラスターアニオン $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1 - 3, m = 1, 2$)に着目し、実験面では赤外光解離スペクトルの測定、理論面では Møller-Plesset 摂動法による電子相関を考慮した大規模な非経験的(*ab initio*)計算を行うことによって、クラスターアニオン内で余剰電子をトラップしているイオン芯 CO_2^- , C_2O_4^- の周囲に形成される溶媒和構造を明らかにした。 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ には多くの構造異性体が存在すると予想されるが、本章では $m = 1$ については MP2/6-311++G**, $m = 2$ については MP2/6-31+G* レベルの *ab initio* 計算を行い、 $(n, m) = (2, 1)$ に 9 種、 $(3, 1)$ に 21 種、 $(1, 2)$ に 8 種、 $(2, 2)$ に 25 種、 $(3, 2)$ に 28 種の多数の安定構造を系統的に推定した。更に、赤外光解離スペクトルの $3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ 領域に観測される OH 伸縮振動バンドの実測波数を *ab initio* 計算の推定振動スペクトルと比較することにより、クラスタービーム中に実在する $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造異性体を同定した。これらの結果から、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ 内の H_2O 分子は CO_2^- , C_2O_4^- イオン芯に直接に水素結合し、サイズ固有の基本骨格(イオン芯と水分子で構成された構造単位)を形成することが示された。この成果は、二酸化炭素・水などの基本的な分子を対象にして、アニオン種の安定化における水和の役割を分子レベルで明らかにするものであり、二酸化炭素超臨界流体中での余剰電子の束縛メカニズム等にも新たな知見を与えるものである。

第 3 章では、さらに大きなサイズをもつ $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n = 2 - 14$)について赤外光解離分光と *ab initio* 計算を行い、溶媒和構造のサイズ依存性を明らかにした。この章は前章の単なる拡張ではなく、 $n \geq 4$ において赤外光解離スペクトルの $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ 領

域に大きな振動子強度をもつバンドが新たに出現することを見出し、大規模な *ab initio* 計算との比較によって、そのバンドが single ionic hydrogen-bonding (SIHB)構造をもつ $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ に由来することが示されている。これらの結果を踏まえ、本論文の著者は $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ の安定化メカニズムがサイズと共に変化すると結論した。すなわち、サイズが小さい場合には、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ は電荷を非局在化させることによって安定化エネルギーを獲得する。一方、サイズが大きい場合には、溶媒和エネルギーの獲得が構造を決定する第一の要因となり、より多くの溶媒分子がより電荷が局在したイオン芯と相互作用できる溶媒構造が実現される。この成果は、アニオン種の安定化メカニズムのサイズ依存性を実験・計算の両面から捉えた希少な研究例である。

第4章では、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ ($n = 2 - 8$) および $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_2]^-$ ($n = 1 - 3$) について第2, 3章と同様の研究手法を用いて溶媒和構造を推定し、 H_2O を共溶媒分子とした結果との比較・検討が行われている。ここでは、 H_2O 分子が double ionic hydrogen bonding (DIHB)構造を形成し得る特殊な溶媒分子であるのに対し、SIHB構造のみが可能な CH_3OH 分子を導入することによって、溶媒和によるイオン種の安定化における水素結合の役割を明らかにすることを目指している。赤外光解離スペクトルの測定と *ab initio* 計算による振動解析の結果、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$ 内では、 CH_3OH との SIHB 構造を形成することによって大きな安定化エネルギーを獲得するために、より電荷が局在した CO_2^- イオン芯の形成が促進されるとの結論が得られた。この結果は、既に報告されている光電子分光スペクトルの解釈を補強するのみならず、OH基をもつ共溶媒分子が特定のイオン芯をもつ構造異性体を選択的に安定化させる要因を明らかにし、凝縮相における共溶媒(エントレーナー)効果に対して、ひとつの分子論的解釈を与えるものである。

上述の章に加えて、本論文の巻末には大規模な *ab initio* 計算によって求められた $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ および $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ の安定構造、安定化エネルギー、垂直電子脱離エネルギー、結合解離エネルギーが付録として纏められている。それら安定構造の総数は160に及び、本論文各章の考察を裏付けるデータ集となっている。

以上のように、本論文の内容は、分子クラスターアニオンの溶媒和構造と安定性に関して、実験と計算を併用して系統的に行なわれた研究の成果を纏めたものであり、サイズや組成を1分子単位で制御できるというクラスターイオン系の性質を巧みに利用して、アニオンの周囲に形成される溶媒和構造とその安定化のメカニズムを分子レベルで解明したものである。これらの成果は、凝縮相でのイオン種の安定化における溶媒分子の役割に関して、通常の溶液中の研究では得ることのできない分子論的な知見を与えるものである。なお、本研究は複数名の共同研究者との協力のもとに、あるいはYale大学との共同研究によって論文提出者が主体となって遂行したものであり、その寄与は十分であると判断する。

よって、本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。