

## ナトリウムイオン-水クラスター及び塩化物イオン-水クラスター 中の水-水間の水素結合の強さに対するイオンの影響

<sup>1</sup>千葉工大工, <sup>2</sup>慶大理工

○古川 千紗<sup>1</sup>, 石橋 千晶<sup>1</sup>, 岩田 末廣<sup>2</sup>, 松澤 秀則<sup>1</sup>

### Effects of hydrated ions on the hydrogen bond between water and water In the sodium ion-water and chloride ion-water clusters

○Chisa Furukawa<sup>1</sup>, Chiaki Iahibshi<sup>1</sup>, Suehiro Iwata<sup>2</sup>, Hidenori Matsuzawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Life and Environmental Sciences, Chiba Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Keio University, Japan

**【Abstract】** Effects of the hydrated ions on the hydrogen bond network in  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ ) and  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-7$ ) were examined with the MP2 and LPMO PT methods. The Charge-Transfer (CT) contribution to hydrogen bond strengths between water molecules was analyzed based on the CT theory. It is strongly influenced by the hydration to the ions, because of the large changes in electron accepting and donating abilities of the coordinated water. The ion-induced dipole interaction between  $\text{Na}^+$  and coordinated waters also changes the large electron accepting ability of the water. In the case of  $\text{Cl}^-$ , it is the electron transfer from  $\text{Cl}^-$  that causes the change in the electron donating ability of the hydrating waters. It is also found that the induction term between  $\text{Na}^+$  and water influences on the  $\text{Na}^+\dots\text{O}$  distance and on the geometric features of the hydrogen bond network.

**【序】** これまで局所射影分子軌道法に基づく摂動論 (LPMO PT)を用いて、ハロゲン化物イオンの水和クラスター中の水素結合の強さを正確に評価してきた[1]。今回はナトリウムイオンの水和クラスター  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  における水-水間の水素結合を解析し、塩化物イオンの場合と比較することで、水素結合ネットワークに対する水和陽・負イオンの影響を調べた。

**【方法】**  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )の構造最適化は、MP2(full)/aug-cc-pVDZ で Gaussian09 を用いて行い、その後 LPMO PT 法を用いてクラスター内の水-水間の水素結合の電荷移動 (CT)項と分散(Disp)項を求めた。得られた  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )の結合エネルギー、CT 項及び Disp 項と、構造パラメーターや水-水間の水素の授受との関係を解析し、 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-7$ )の結果と比較することで、イオンが水-水間の水素結合に及ぼす影響を明らかにした。

**【結果・考察】** 1)  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )中の  $\text{Na}^+$ に配位している水分子と、それに結合している水分子の間にはたらく CT 項と Disp 項を解析した。Fig. 1 は水分子同士の  $\text{O}\dots\text{O}$  間距離  $R(\text{O}\dots\text{O})$ と CT 項の相関を示す。図中の記号は関与している水分子の属性を示す。d はその水分子が水素を供与し、a は水素を受容し、M は水分子が  $\text{Na}^+$ イオンに配位していることを意味する。水素結合の強さは水素結合を形成している水分子に隣接する分子から影響を受けるので、隣接水分子の属性を下付きで示す。 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )の中で  $\text{O}\dots\text{O}$  間が短く、CT 項が大きいのは Fig. 1 の(1)の結合様式である。 $\text{Na}^+$ に配位している水分子( $d_aM$ )は、 $\text{Na}^+$ との間に強いイオン-誘起双極子間相互作用が働き、電子受容能が大きくなる。この水分子 ( $d_aM$ ) が、これ以外の分子に電子を供与していない水分子( $a_{dM}$ )と水素結合を形成すると、 $d_aM$  型の水分子は、 $a_{dM}$  型の水分子からより多くの電子を受容し、CT 項が大きくなり、強い水素結合を形成する。一方、 $\text{Na}^+$ に配位した水分子同士の水素結合タイプ(3)では、構造的制限のため  $\text{O}\dots\text{O}$  距離は広く分布しているが、 $\text{O}\dots\text{O}$  距離に依存せずに CT 項は小さくなる。水素を受

容する側の水分子は、 $\text{Na}^+$ と水分子間に電子が局在するために、電子供与能が小さくなる。また分散項はこの場合、 $\text{O}\dots\text{O}$  距離に依存している。Fig. 1 の(2)の CT 項は、(1)と同様に  $\text{O}\dots\text{O}$  距離に依存している。これは、ひとつの水分子( $a_{\text{dM}}a_{\text{dM}}$ )が、電子受容能の大きい2つの  $d_{\text{aaM}}$  型水分子と結合し、この2つの分子に、電子を分散させて供与するためである。一方、塩化物イオン-水クラスター  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-7$ )の場合、 $\text{Cl}^-$ と水分子間にイオンとの水素結合が形成され、 $\text{Cl}^-$ から水分子に電子が移動するため、水分子の電子供与能は大きくなる。したがって、この水分子が隣接する水分子から水素を受容する場合は、水素結合が強くなる。 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-7$ )の中で最も強い水素結合の CT 項は、 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-5$ )で最も強い CT 項よりも  $10\text{kJ/mol}$  ほど大きくなる。

2) 水和イオンが水分子および水 2 量体の構造に与える影響を調べるため、 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターの構造パラメーターと結合エネルギーの関係を調べた。 $R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ を固定し他の構造パラメーターは最適化してある。Fig. 2 は  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の  $R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ 距離と①結合エネルギー  $E_{\text{bind}}$ 、②水(1)-水(2)間の  $R(\text{O}\dots\text{O})$ 距離、および③水(1)の角度  $\theta$  (HOH) との関係を示す。①と②の曲線は、 $R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ がおおよそ  $3\text{\AA}$  以上でもほとんど重なっており、これは水(1)-水(2)間の水素結合が  $\text{Na}^+$ から強く影響を受けていることを示している。 $R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ が  $3\text{\AA}$  以上では、①、②ともに  $R(\text{Na}^+\dots\text{O})^{-1.32}$  で表すことが出来る。 $\text{Na}^+\dots\text{O}$  間の CT は小さいので、したがって、陽イオンの分極効果による水分子の電子状態の変化が、水-水間の水素結合距離に影響を与えていると考えられる。そこで

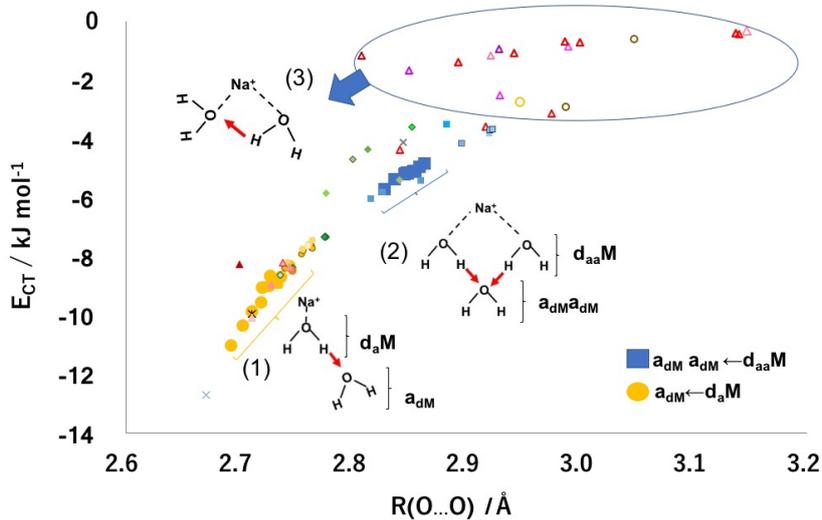


Fig. 1 Correlation between  $R(\text{O}\dots\text{O})$  and  $E_{\text{CT}}$  of hydrogen bond.

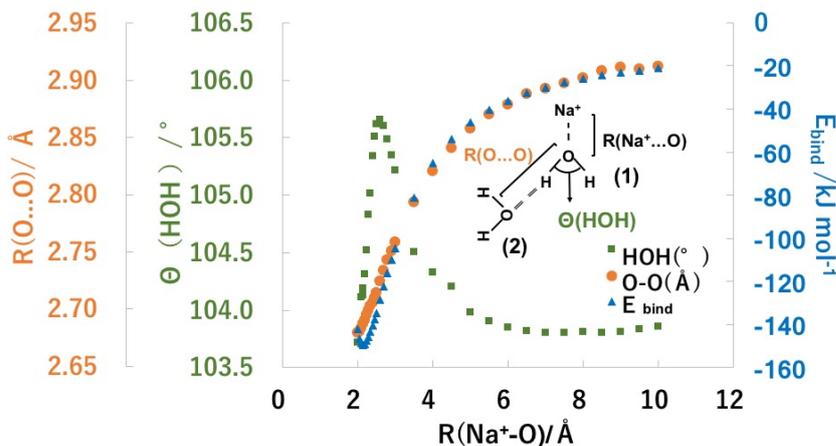


Fig. 2 Correlation between geometric parameters of  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  and binding energy ( $E_{\text{bind}}$ ).

$R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ に対する③角度  $\theta$  (HOH)の変化を調べたところ、孤立水分子より最大  $1.5^\circ$  大きくなる極大値を持つ曲線を得た。これは、陽イオンの分極効果によって、水分子の電子状態が変化することを意味する。なお、角度  $\theta$  ( $\text{Na}^+\text{OO}$ )は、 $R(\text{Na}^+\dots\text{O})$ にほとんど依存しないことがわかった。

$\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$  についても同様に構造パラメーターと結合エネルギーの関係を調べた。しかし  $R(\text{O}\dots\text{O})$ が小さくなると水 2 分子が  $\text{Cl}^-$ との間で水素結合を形成するため、構造が大きく変化し、陽イオンの場合のような議論は出来ないことがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] C. Ishibashi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**(40), 10241 (2015).