

はじめに

イオンの水和については、古くから興味もたれており、実験的にも理論的にも盛んに研究が行われてきた。イオンによって水和の違い(正の水和、負の水和)が生じることが知られている。これまで金属イオンやハロゲン化物イオンの水和に関して、様々なイオン-水分子間相互作用ポテンシャルのパラメータや水分子のモデルを用いた MD 法や MC 法による計算が行われている。しかし、これらのイオン・分子を古典的に取り扱った計算では、イオンや水分子の電子構造の変化は考慮にいられていない。

本研究は、イオンの水和に関してイオンや溶媒水分子の電子構造がどのように変化するかを明らかにすることを目的とする。そのために、1 価イオン (アルカリ金属イオン Li^+ , Na^+ , K^+ およびハロゲン化物イオン F^- , Cl^-) の水和について、イオン周囲のどの範囲までイオンの影響が溶媒水分子の電子構造に現れるか、また、どの範囲の溶媒水分子がイオンに影響を与えるかについての知見を得る。

計算方法

QM/MM 法を用いてイオンから半径約 10\AA までの 171 個の水分子をあらわに取り扱った系で計算を行った。はじめに、QM/MM 法を用いてイオン(QM)と溶媒水分子(MM)を含めた系全体の構造最適化を行った。また、MC 法計算により、298K におけるイオン-溶媒水分子間の動径分布関数を求め、最適化構造におけるイオン周りの溶媒水分子の分布との比較を行った。次に最適化構造を用いて、半径 9\AA までの MM 水分子を QM 分子に置き換えた計算を行い、イオンおよび溶媒水分子の電子構造について調べた。さらにイオン-溶媒水分子間の軌道間相互作用について解析を行った。QM/MM 法による計算は、QM 部分に HF/6-31G* の計算レベルを用いて、MM 部分に TIP3P に振動ポテンシャルを付加したものをを用いて行った。計算プログラムは QM/MM 法計算には HONDO を用いた。一部の計算には Gaussian98 を使用した。

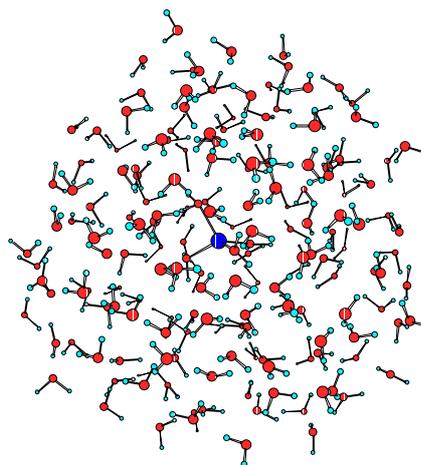


Fig. 1: Optimized structure of $\text{Li}^+(\text{QM})\text{-}171\text{H}_2\text{O}(\text{MM})$.

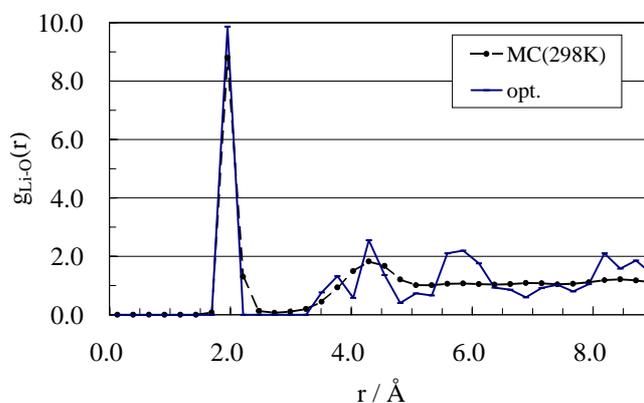
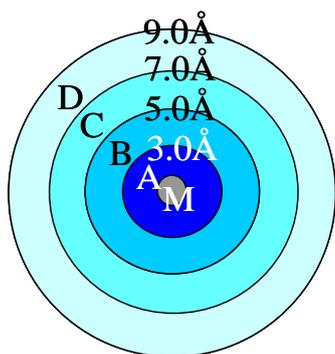


Fig. 2: Radial distribution function for Li-O.



	A	B	C	D	total
Li ⁺	4	14	35	67	120
Na ⁺	5	15	32	76	128
K ⁺	6	13	36	75	130

Fig. 3: Definition of hydration shells and the number of water molecules included in each shell.

結果と考察

Li⁺ (QM)の周りに 171 個の MM 水分子を配置し、構造最適化して得られたものを Fig. 1 に示す。Fig. 2 は、この最適化構造と MC 法計算によって得られた 298K におけるイオン周りの溶媒水分子の分布を、Li-O 間距離に関する動径分布関数によって比較したものである。イオンから近距離の部分については両者に大きな違いは見られない。Na⁺, K⁺についても同様であった。

最適化構造を水溶液中における構造として用い、溶媒 MM 水分子を QM 分子に置き換えた計算を行った。イオンからの距離によって水和層を定義し、各イオンにおいて各水和層に含まれる溶媒水分子の数を Fig. 3 に示す。この水和層単位で QM として扱う溶媒水分子の範囲を増やして計算を行った。QM で置き換える範囲を増やしていった時のイオンの電荷を Fig. 4 に、D 層まで QM で置き換えた時の各水和層に含まれる水分子 1 個あたりの過剰正電荷を Fig. 5 にそれぞれ示す。この結果から、Li⁺, Na⁺の場合について、イオンからそれぞれ半径 5Å, 7Å 程度まで、K⁺においては 9Å 以上の溶媒水分子の電子構造にイオンが影響を及ぼしていることが分かった。イオン 溶媒水分子の軌道間の相互作用を解析した。その結果、主にイオンの最外殻軌道が寄与しており、イオンの最外殻軌道の広がり (Li⁺:2s, 2p < Na⁺:3s, 3p < K⁺:4s, 4p)の違によって影響範囲の差異が生じることが明らかとなった。すなわち、イオンによる水分子の電子構造への影響の差異によって水和の違いが生じる可能性を示唆している。これを検証するために現在 MD 法計算を行っている。ハロゲン化物イオンについても同様に考察を行っている。

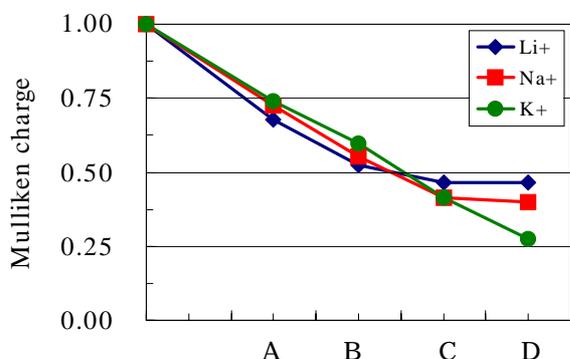


Fig. 4: Mulliken charges of ions surrounded by water molecules.

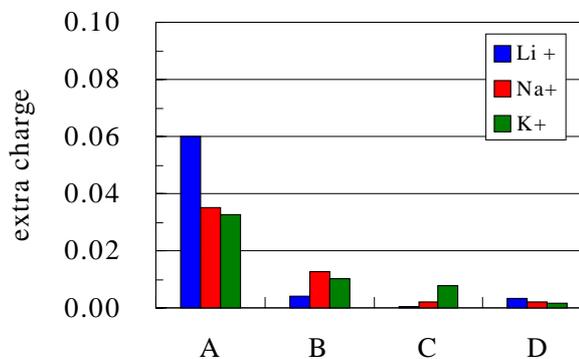


Fig. 5: Extra charge per water molecule in each hydration shell.