

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様々な研究が行われてきた。理論計算では、これまでに様々なイオン - 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、その構造や性質が議論されてきた。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や軌道相互作用等の量子化学的な効果は考慮されていない。イオン 溶媒水分子間では、静電的な相互作用が主として考えられるが、軌道相互作用等の影響はどれくらいあるだろうか。本研究では、水溶液中のイオン - 溶媒水分子間の相互作用について量子化学的な観点からの解析を行う。イオン 溶媒水分子間の相互作用はどの範囲まで広がっているのか、また、イオンが異なる事で相互作用にどのような違いが現れるのかを明らかにすることを目的とする。本研究では、ab initio MO法を用いてアルカリ金属イオン  $M^+$  ( $M=Li, Na, K$ ) 水溶液系について解析を行った。

計算方法

はじめにQM/MM法を用いてイオンから半径約 10Å までの水分子(171 個)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、得られた最適化構造を用いて、半径 9Å までのMM水分子(130 個程度)をQM分子に置き換えた計算を行い、電荷分布および軌道相互作用の解析を行った。軌道相互作用は、溶媒分子をイオンからの距離によって水和層Iに分割して、次のような平均overlap population  $W_k(I)$  を定義することによって解析した。

$$W_k(I) = \frac{1}{N_I} \sum_{i \in I} \sum_{\mu \in k} \sum_{\nu \in i} Q_{\mu\nu}$$

ここで、 $k$ はイオンの軌道を表し、 $I$ は水和層、 $N_I$ は水和層Iに含まれる水分子の数、 $i \in I$ は水和層Iに含まれる水分子を表している。また、 $Q_{\mu\nu}$ は軌道 $\mu, \nu$ 間のoverlap populationである。

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a}^* C_{\nu a}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} dr$$

計算レベルは、QM 部分に HF/6-31G\*を用い、MM 部分に TIP3P に振動ポテンシャルを付加したものを用いた。計算プログラムはQM/MM 法計算には HONDO を用い、MM 水分子をQM 分子に置き換えた計算には Gaussian98 を用いた。

結果と考察

イオンからの距離に対して $\Delta r = 0.52\text{\AA}$ ごとに溶媒水分子を水和層に分割した。このように分割した時のイオンの周囲の溶媒水分子の分布をFig.1 に示す。棒グラフは最適化構造について

の分布を表し、実線は 298KにおけるMC法計算によって得られた動径分布関数である。また、溶媒分子の累積数を右の軸に対してプロットしてある(点線:最適化構造、実線:MC法計算)。横軸はイオン - 溶媒水分子の酸素原子間距離を、縦軸は動径分布関数 $g(r)$ をとっている。解析の結果、イオン - 溶媒水分子間のoverlap populationへの寄与は、イオンの最外殻軌道( $\text{Li}^+ : 2sp$ ,  $\text{Na}^+ : 3sp$ ,  $\text{K}^+ : 4sp$ )が主であり、他の軌道の寄与は小さいことが分かった。Fig. 2 に各イオンについての、イオンの最外殻軌道と溶媒水分子間の平均overlap population  $W_n(r)$  ( $n=2,3,4$ )を最外殻軌道のs, p軌道の寄与についての和を取って示した。各イオンともに最近接水分子に対応するピークが最も大きく、その大きさは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ となっている。また、イオンからの距離に対して指数関数的に減少しており、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ の順に遠方まで広がっている。その距離は $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ に対して、それぞれ約 6 Å, 7 Å, 9 Å程度である。一般に波動関数は主量子数が増えるにしたがって、 $\psi(r)$ のピーク位置が中心から遠方へずれ、減衰の仕方もゆるやかとなる。すなわち、軌道は  $2sp < 3sp < 4sp$ の順に広がり、この順にピークは減少する。Fig. 2 の結果はこの傾向に一致している。現在、この軌道相互作用がエネルギー的にはどの程度の大きさになるのかについて解析を行っている。

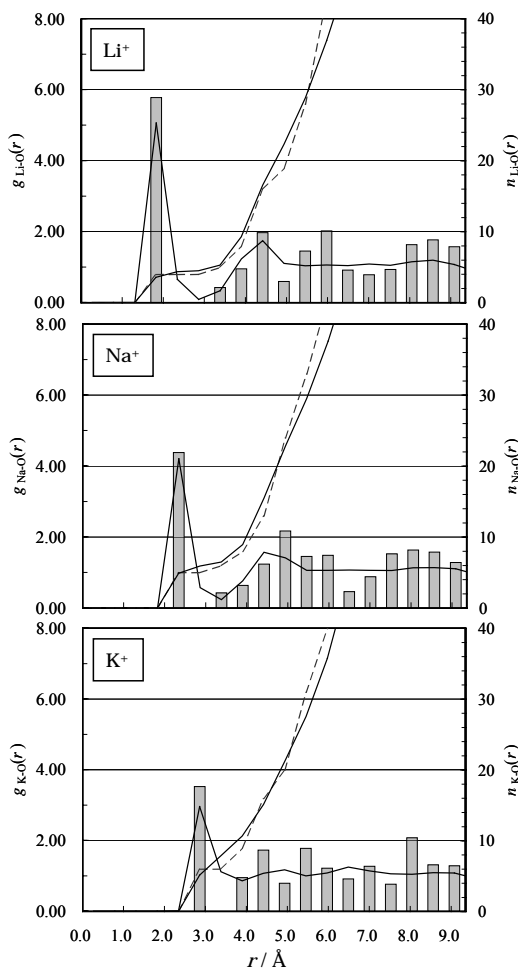


Fig.1. Radial distribution functions and integration numbers for M-O by QM/MM optimization (bar graph and dashed line) and MM/MM-MC calculation (solid lines).

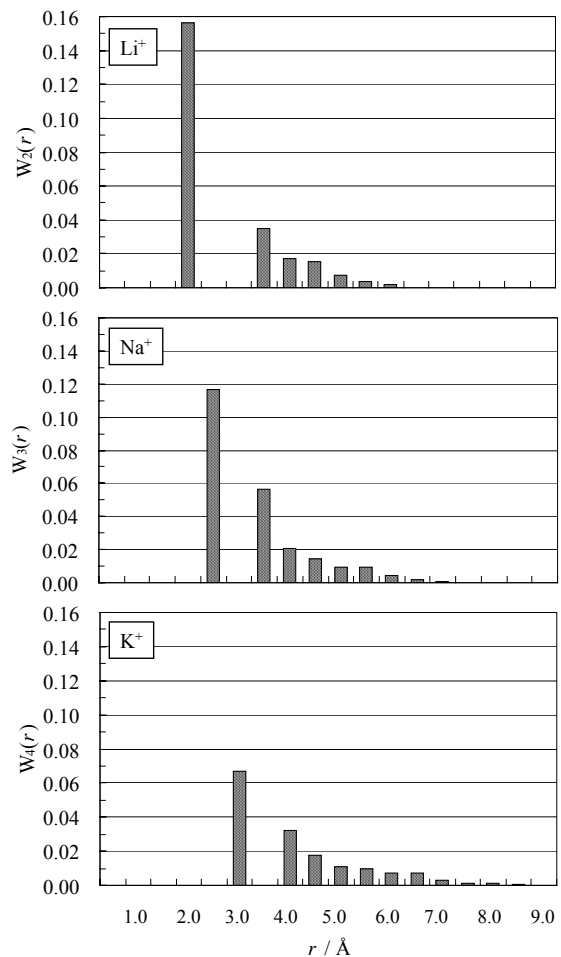


Fig. 2. Average overlap population between an ion and water molecules in the layer at  $r$  ( $r=0.52$  Å).