

2P094

QM/MM法を用いた $M^+ \cdots Cl^-$ ($M=Li, Na, K$)の水和構造に関する理論化学的研究

(広島大院理・広島大QuLiS) ○田中雅人, 相田美砂子

はじめに

水溶液中の塩の解離過程においては、イオン同士が隣接しているcontact ionpair (CIP)、溶媒水分子を介して近接しているsolvent separated ion pair (SSIP)、各イオンが単独で水和されたfree ionの状態が存在すると言われている。この過程については実験的・理論的に様々な研究が行われている。理論的には、これまでに種々のイオン-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計算が行われている。しかし、計算結果がポテンシャル関数のパラメータに大きく依存するため、統一的な結果は得られていない。また、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。我々は、これまでにアルカリ金属イオンの水和についてQM/MM法およびab initio MO法を用いた研究を行ってきた。その結果、イオンの最外殻軌道の広がりによって、 Li^+ ではイオンから6Å程度までの範囲の溶媒水分子とイオンとの間に軌道相互作用があることが分った。これは対イオンの影響がない無限希釈の系に相当する。しかし、実際の水溶液系では対イオンが存在している。本研究では、アルカリ金属イオンと対イオンとして塩化物イオンを同一の系内で扱い、QM/MM法を用いて、水溶液中の $M^+ \cdots Cl^-$ ($M=Li, Na, K$)の解離過程についてのエネルギープロファイルを求める。また、イオンが周囲の溶媒水分子に与える影響についての量子化学的な観点からの解析を行う。

計算方法

はじめにQM/MM法を用いて単独のイオンの周りに水分子(171 個)を配置して最適化構造およびMC法計算による 298Kにおけるイオン-溶媒水分子間の動径分布関数を求めた。また、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。こ

$$W_k(I) = \frac{1}{N_I} \sum_{I_{wat}} \sum_{\mu \in k} \sum_{\nu \in I_{wat}} Q_{\mu\nu} \quad \begin{aligned} Q_{\mu\nu} &= 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu) \\ P_{\mu\nu} &= 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \quad S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu dr \end{aligned}$$

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_{wat} 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 μ, ν 間のoverlap populationである。

つぎに、 M^+ および Cl^- を同一系内で扱ったMCl + 342wの系について、QM/MM-MC法を用いて、 $M^+ \cdots Cl^-$ 間距離の変化に対する摂動法による溶媒和自由エネルギー計算を行った。この計算では 298Kにおいて、イオン間の距離を 2.0~7.0 Åまで 0.25 Å間隔で変化させた。各イオン間距離についてイオン周囲の溶媒水分子の分布および電荷分布についての解析を行った。

計算レベルは、QM 部分に HF/6-31G*を用い、MM 部分に TIP3P 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 Gaussian03 を用いた。

結果と考察

$\text{Li}^+\cdots\text{Cl}^-$ の系について、単独のイオンおよびイオン対についての、イオン周囲の溶媒水分子の分布の結果を示す。

i) $\text{Li}^+ + 171\text{w}$ および $\text{Cl}^- + 171\text{w}$:

Fig.1(a), (c)は各イオンにおける最適化構造を示している。この構造におけるの最近接水分子数は、 Li^+ では4であり、 Cl^- では7である。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。この分割によるイオン周囲の溶媒水分子の分布をFig.1(b), (d)に示す。横軸はイオン-溶媒水分子の酸素原子間距離を、左の縦軸は動径分布関数 $g(r)$ をとっている。棒グラフは最適化構造、実線は298KにおけるMC法計算によって得られた結果である。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)。 Li^+ 、 Cl^- ともにイオン周囲の最適化構造における溶媒水分子の分布は、MC法計算による分布と対応している。

ii) $\text{Li}^+\cdots\text{Cl}^- + 342\text{w}$:

気相中およびPCM($\epsilon=78.39$)の計算によるLiClの最適化構造において、核間距離はそれぞれ2.07 Åおよび2.43 Åであった。Fig. 2は溶媒和自由エネルギー計算の結果において最も自由エネルギー的に安定であった、イオン間距離が2.25 Åにおけるスナップショットを示している。この構造における最近接水分子数は Li^+ では3であり、 Cl^- では6である。MC法計算によって得られた平均水和数(ここでは $r_{\text{Li-O}}$ および $r_{\text{Cl-H}}$ が2.1 Å以内に含まれる水分子数とした)は、イオン間距離が3.0, 4.0, 5.0Åにおいて、それぞれ Li^+ の場合は、3.7, 4.7, 5.1、 Cl^- の場合は6.9, 6.7, 6.4であった。

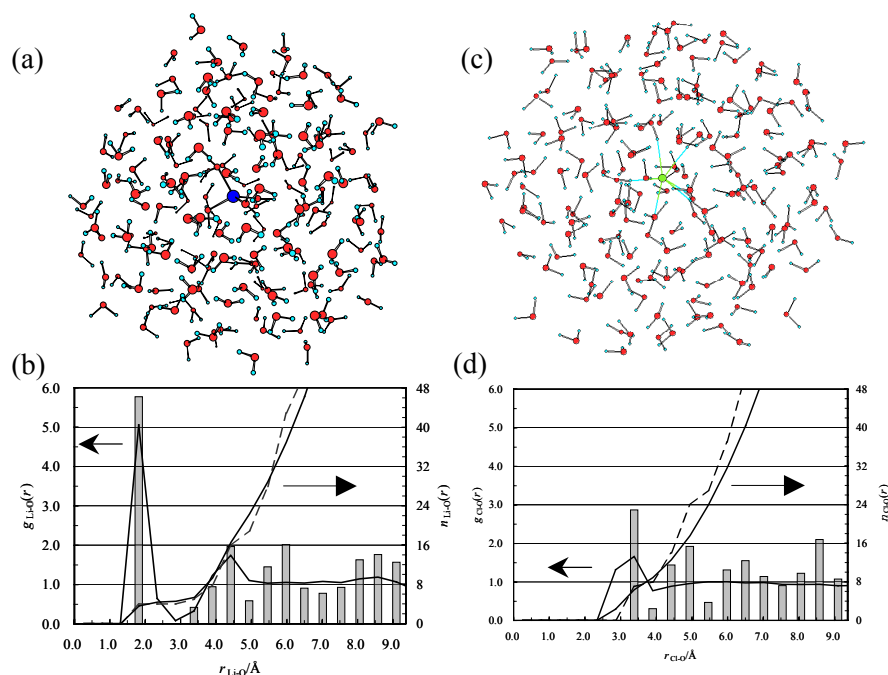


Fig.1. Optimized geometries for (a) $\text{Li}^+ + 171\text{w}$ and (c) $\text{Cl}^- + 171\text{w}$ systems. (b), (d) Radial distribution functions and integration numbers for ion-O by QM/MM optimization (bar graph and dashed line) and MM/MM-MC calculation (solid lines).

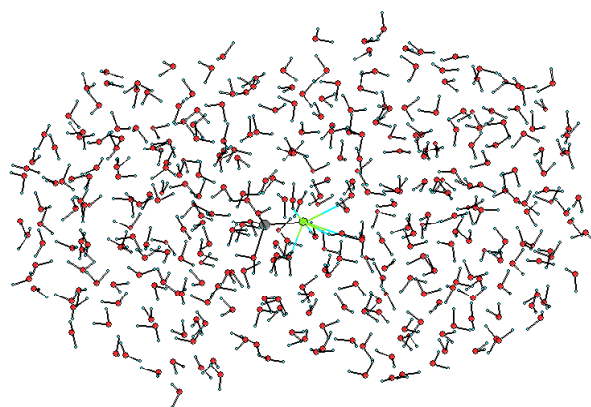


Fig. 2. One snapshot of hydrated ion pair at the distance 2.25 Å between ions.