

2A3a

アルカリ金属イオン水溶液系におけるイオン - 溶媒水分子間の相互作用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

イオンの水和については、これまでに様々なポテンシャル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、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。本研究では、イオン - 溶媒水分子間の軌道相互作用はどの範囲まで広がっているのか、また、イオンが異なること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。そのために、*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(QM)から半径約 10Å までの水分子(MM)171 個を含めた系全体の構造最適化を行った。次に、得られた最適化構造を用いて、半径 9Å までの水分子(130 個)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に分割して、次式のように定義した平均overlap population $W_k(I)$ によって解析した。

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

ここで、 k はイオンの軌道、 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。計算レベルは HF/6-31G* を用い、計算プログラムは HONDO, Gaussian98 を用いた。

結果と考察

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が主であることが分かった。Fig. 1 に $\Delta r = 0.52 \text{ \AA}$ ごとに溶媒水分子を水和層に分割した場合の、イオンの最外殻軌道と溶媒水分子間の平均 overlap population $W_n(r)$ ($n=2,3,4$) を示した (n はイオンの最外殻軌道の主量子数)。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 $Li^+ > Na^+ > K^+$ となっている。そして、イオンからの距離に対して指数関数的に減少しており、 $Li^+ < Na^+ < K^+$ の順に遠方まで広がっている。その距離は Li^+, Na^+, K^+ に対して、それぞれ約 6 Å, 7 Å, 9 Å 程度であることが分かった。さらに、この軌道相互作用エネルギーについて解析を行った。

参考文献: M. Tanaka and M. Aida, *J. Solution Chem.* **33**, 887-901 (2004)

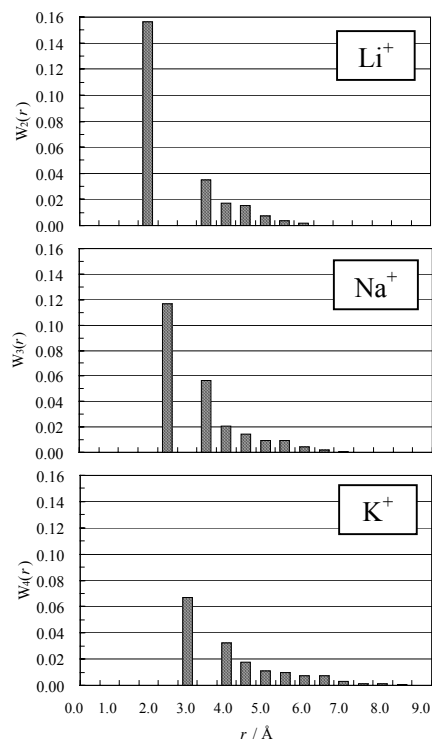


Fig. 1. Average overlap population between an ion and water molecules in the layer at r ($\Delta r = 0.52 \text{ \AA}$).