HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 溶媒水分子は，溶質によってどの程度変わるのか : アルカリ金属イオンの溶媒和の場合 |
| Author(s) | 相田, 美砂子; 田中, 雅人 |
| Citation | 低温科学, 64, 21-30 |
| Issue Date | 2006-03-22 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/8310 |
| Type | bulletin (article) |
| Note | 1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア |
| File Information | TEION021-30.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 溶媒水分子は，溶質によってどの程度変わるのか
## ～アルカリ金属イオンの溶媒和の場合～

相田美砂子，田中　雅人　広島大学

アルカリ金属イオン水溶液系について，171 個の溶媒水分子を含めた系に対してモンテカルロ法により溶媒水分子の分布を求めた．さらに，イオンおよび 130 個程度までの溶媒水分子に対する非経験的分子軌道法計算により，溶媒水分子に対するイオンの影響を明らかにした．アルカリ金属イオンの影響は，イオンの最外殻軌道と水分子の軌道との軌道間相互作用に起因しており，イオンの種類によって影響範囲が異なる．イオンの種類による電荷分布の違いには，イオン半径ではなく，イオンの最外殻軌道が到達する範囲の違いが重要である．

## 1．はじめに

私達は，いろいろな状態の水集合体（バルクの水も含めて）の性質を理論的に明らかにすることができるようになることをめざして，理論化学的・計算化学的な研究を進めている．ここでは，アルカリ金属イオン水溶液において，イオンの種類によってその周りの水分子の分布がどのように変わるのか，イオンの影響とはどのようなものなのか，またその影響はどの程度の範囲まで及ぶのか，に焦点をあて，これまでに得られた結果を紹介する．

## 2．イオンの水和についてのこれまでのモデルと新しい概念

### 2.1　イオンの水和モデル（イオン半径と価数）

イオンの水和については，歴史的に様々な研究がなされている．イオンの種類の違いに関することとしては，水溶液中におけるイオンの動きやすさ，ストークス半径，粘性率が，結晶イオン半径と必ずしも相関しないことが知られている[1]．

| | 結晶イオン半径（Å） | ストークス半径（Å） | イオン-水分子間結合距離（Å） | 水分子平均相関時間* |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0.90 | 2.40 | 2.18 | 1.9 |
| $Na^+$ | 1.16 | 1.80 | 2.40 | 1.3 |
| $K^+$ | 1.52 | 1.30 | 2.92 | 0.71 |

＊　純水中における値との相対値

この傾向の異常性を解釈するモデルとして，Frank-Wen および Samoilov の水和モデルがある[2]．これらのモデルは，水分子が分子間の水素結合ネットワークにより束縛されていること，またイオンに引き付けられることの程度に基づいている．Frank-Wen のモデルはイオン周囲の水の構造性に着目しており，Samoilov のモデルはイオン近傍の水分子の移動速度に着目している．イオン半径が小さく，価数の大きいイオンの場合，イオン周囲の水分子はイオンに強く引き付けられ秩序高い構造を形成する．そして，これらの水分子はバルクの水分子に比べて動きにくくなっている．これに対して，イオン半径が大きく，価数の小さいイオンの場合は，イオン周囲の水分子は，上記よりは弱いが，バルクの水素結合ネットワークから切り離される程度にイオンに引き付けられ，水の構造は乱される．そして，これらの水分子はバルクの水分子にくらべて動き易くなっている．前者のような場合の水和は構造形成的な水和または正の水和，後者のような場合の水和は構造破壊的な水和または負の水和と呼ばれる．これらのモデルは，イオンの種類によりイオン周囲の水の構造が異なり，水分子の動きやすさが異なることを表現している．アルカリ金属イオンにおいては，$Li^+$，$Na^+$ は正の水和，$K^+$ より周期表で下のイオンは負の水和であると言われている．

### 2.2　イオンの水和において重要なその他の因子

上記 2-1 の記述にあらわれているように，イオンの違いによる水和の違いは，これまで，イオン半径と価数だけによって説明されてきた．しかし，本当にそうであろうか．アルカリ金属イオンは電子が不足している状態であり，一方，周りの溶媒水分子は供与可能な電子雲を持っている．イオンと周りの水分子の間で相互作用が生じ，水分子の電子分布は，バルクの水の状態とはかなり異なっているかもしれない．しかし，これまで実験結果を解釈するために用いられてきたモデルでは，水和による分子の電荷分布への影響はあらわに考慮されておらず重要視されていない．

そこで，イオン半径と価数の違いの他に，溶媒和水分子の状態の違いに関与する因子があるのかどうか，につ

いて，溶液系に非経験的分子軌道法を適用することによって明らかにすることを試みた．その結果，イオンと水分子の電荷分布にも本質的な違いが生じており，イオン半径と価数の違いだけではないその他の効果がある，という新しい知見を得た[3]．本稿は，それについて解説する．

## 3．イオンの周りの水分子の分布をシミュレートするための計算手法

通常，非経験的分子軌道法計算の常套手段としては，ポテンシャル曲面上の stationary points およびそれらのうちの最適化構造をもとめ，それらの構造に対してさまざまな量子化学的解析を加える．しかし，溶液に対して非経験的分子軌道法を適用する場合には，そのような常套的手法は通用しない．なぜならば，溶媒分子の配置には，ただ一つの最適化構造などというものは意味がないからである．非常に多くの配置が存在すること自体が溶媒和の本質といっても過言ではない．観測されるのはその時間平均あるいはアンサンブル平均に相当する．

非経験的分子軌道法を多数の水分子を含む系に適用し，なおかつ，平均を得るために必要な大量の配置の計算をすることは，現在の計算機能力では事実上不可能である．そこで，今の段階では「次善の策」を用いる．すなわち，MM 計算に基づくモンテカルロ（MC）法を用いることによって，まず，大量の配置のアンサンブル平均を出し，その後で，そのうちの代表点として一つの安定構造を求め，その構造に対して非経験的分子軌道法計算をベースとした QM/MM-vib 法を適用する，という二段構えである．QM/MM 法は，重要な部分は量子化学計算（QM）で取り扱い，残りの部分は分子力場（MM）で取り扱う，という手法で，大規模な系について量子化学計算を行うときに適用される．

まず最初に，QM/MM-vib 法の概略を説明する．その次に，私達が水溶液中における溶媒の構造を得るために用いている計算方法を説明する．

### 3.1　QM/MM-vib 法の概略

QM/MM-vib 法の全エネルギーは次のように表わされる[4]．

$$E_{\mathrm{total}} = E_{\mathrm{qm'}} + E_{\mathrm{qm/mm}} + E_{\mathrm{mm/mm}} + E_{\mathrm{vib}} \tag{1}$$

ここで，$E_{\mathrm{qm'}}$ は周りに MM 分子がある状態での構造における QM 部分のエネルギーである．すなわち，QM 部分の分子に対する非経験的分子軌道法計算によって得られる．添え字にプライムをつけてあるのは，MM 分子が存在することによって，QM 分子だけの場合と比べて構造が異なっていることを意味している．

(1)式の右辺第二項 $E_{\mathrm{qm/mm}}$ は QM 部分と MM 部分の相互作用エネルギーである．

$$E_{\mathrm{qm/mm}} = E^{\mathrm{es}}_{\mathrm{qm/mm}} + E^{\mathrm{vdW}}_{\mathrm{qm/mm}} \tag{2}$$

(2)式の右辺第一項は QM 部分と MM 部分の電荷分布との相互作用エネルギーであり，QM-MM 静電相互作用エネルギーを表している．私達は，非経験的分子軌道法計算の枠組みの中に MM 部分の電荷分布を組み込むことによって，この QM-MM 静電相互作用エネルギーを計算する．(2)式の右辺第二項は QM 部分と MM 部分の核間反発と van der Waals 的な相互作用によるエネルギーで，ここでは次の式で表わす．

$$E^{\mathrm{vdW}}_{\mathrm{qm/mm}} = \sum_{s=1}^{S}\sum_{m=1}^{M} 4\varepsilon_{sm}\left[\left(\frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}}\right)^{6}\right] \tag{3}$$

$$\varepsilon_{sm} = (\varepsilon_s \varepsilon_m)^{1/2} \tag{4}$$

$$\sigma_{sm} = (\sigma_s \sigma_m)^{1/2} \tag{5}$$

ここで $\varepsilon$ と $\sigma$ は Lennard-Jones（LJ）ポテンシャルのパラメータであり，添え字の $s$ は QM 部分を，$m$ は MM 部分を表している．QM 部分を「MM もどき」として扱い，MM 部分と同様のパラメータを用いることで，この部分の相互作用エネルギーを計算する．

(1)式の右辺第三項 $E_{\mathrm{mm/mm}}$ は MM 同士の相互作用エネルギーで，静電的な相互作用の項と，核間反発と van der Waals 的な相互作用の項からなっている．

$$E_{\mathrm{mm/mm}} = E^{\mathrm{es}}_{\mathrm{mm/mm}} + E^{\mathrm{vdW}}_{\mathrm{mm/mm}} \tag{6}$$

$$E^{\mathrm{es}}_{\mathrm{mm/mm}} = \sum_{m=1}^{M}\sum_{m'=1}^{M'} \frac{q_m q_{m'}}{R_{mm'}} \tag{7}$$

$$E^{\mathrm{vdW}}_{\mathrm{mm/mm}} = \sum_{m=1}^{M}\sum_{m'=1}^{M'} 4\varepsilon_{mm'}\left[\left(\frac{\sigma_{mm'}}{R_{mm'}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{mm'}}{R_{mm'}}\right)^{6}\right] \tag{8}$$

$$\varepsilon_{mm'} = (\varepsilon_m \varepsilon_{m'})^{1/2} \tag{9}$$

$$\sigma_{mm'} = (\sigma_m \sigma_{m'})^{1/2} \tag{10}$$

ここで，$q_m$ は MM 原子の電荷である．

(1)式の右辺第四項 $E_{\mathrm{vib}}$ は MM 分子の分子内振動エネルギーである．

$$E_{\mathrm{vib}} = \sum_{m}^{M} E_{\mathrm{vib}}(m) \tag{11}$$

ここでは溶媒分子として水分子を想定しており，また，水分子として TIP3P のポテンシャル[5] を用いている．TIP3P の水分子は構造が固定されているので，Bartlett らの水分子の振動ポテンシャル[6] を付加する．$E_{\mathrm{vib}}(m)$ は，この振動ポテンシャルによるそれぞれの水分子の振動エネルギーである．

この QM/MM-vib 法は，非経験的分子軌道法プログラム HONDO に，オプションのひとつとして組み込んだ[4,9]．

アルカリ金属イオン $M^+$ として M = Li，Na，K を扱い，QM/MM-vib 法により水溶液を模した計算を行う．本研究では QM 部分を HF/6-31G* のレベルの非経験的分子軌道法で扱い，MM 水分子は TIP3P に振動のポテンシャルを加えたものを用いた．表 1 に，ここで用いた QM/MM-vib 計算におけるパラメータをまとめる．

**表 1.** QM/MM-vib 計算で用いた Lennard-Jones パラメータ

| | atom | $q$ | $\sigma$[Å] | $\varepsilon$[kcal/mol] |
|---|---|---|---|---|
| QM[a)] | $Li^+$ | | 1.500 | 0.800 |
| | $Na^+$ | | 2.300 | 0.300 |
| | $K^{+}$[b)] | | 3.360 | 0.136 |
| | O | | 3.600 | 0.150 |
| | H | | 1.300 | 0.100 |
| MM[c)] | O | −0.834 | 3.151 | 0.152 |
| | H | 0.417 | 0.000 | 0.000 |

a) ref.[7)], b) ref.[8)], c) ref.[5)]

### 3.2 簡略 QM/MM(pc) 法

QM/MM-vib 法の枠組みの中で系を構成する全原子の配置が決定されたとき，QM 部分の電子構造に影響を及ぼすのは，MM 部分の電荷分布のみである．MM 部分の核間反発と van der Waals 的な相互作用を表わす項および振動エネルギーは，全エネルギーに寄与はするが，QM 部分の電子構造には影響を及ぼさない．つまり，QM 部分の軌道相互作用や電荷分布は，MM 部分の電荷分布のみを考慮に入れた計算をすれば，QM/MM-vib 法の計算をした場合と同等である．QM 部分に MM 部分の電荷分布だけを考慮に入れた場合のエネルギーは式(12)で表わされる．系の全エネルギーである(1)式は，(13)式のように書き直すことができる．

$$E_{\mathrm{qm/mm(pc)}} = E_{\mathrm{qm'}} + E^{\mathrm{es}}_{\mathrm{qm/mm}} \tag{12}$$

$$E_{\mathrm{total}} = E_{\mathrm{qm/mm(pc)}} + E^{\mathrm{vdW}}_{\mathrm{qm/mm}} + E_{\mathrm{mm/mm}} + E_{\mathrm{vib}} \tag{13}$$

(13)式の右辺第一項は，QM 計算によって得られる項であり，右辺第二から第四項は，MM 計算によって得られる項である．

そこで，系を構成する全原子の配置を決定した後に QM 部分の電子構造だけに注目する計算をする際は，MM 部分の電荷をそれぞれの原子の位置に配置して非経験的分子軌道法計算をする．得られるエネルギーは，式(12)に相当する．この手法を，ここでは QM/MM(pc) 法とよぶことにする．この計算方法は，従来から行われてきている，分子軌道法計算をする系に点電荷を置いた計算と同等である．

### 3.3 イオンの周りの溶媒水分子の分布

(1) MM/MM-MC 法によって平均的分布を得る

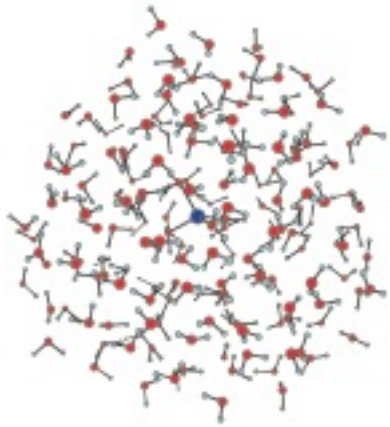
多量の水を含む系に対して，たとえ一部といえども非経験的分子軌道法計算に基づいて MC 計算を行うことは，現時点では不可能である．そこで，QM/MM のパラメータを用いて，系のすべての分子を MM として扱うことによって MC 計算を行う．これを，MM/MM-MC 計算とよぶことにする．ここでは，カチオンおよび溶媒水分子 171 個の系($M^+$-171 水系)に対して，298 K，NVT の条件で MM/MM-MC 計算を行った．溶媒水分子 1 個あたり 80,000 steps（total 13,680,000 steps）で系の平衡化を行い，その後，1,000,000 steps（total 171,000,000 steps)の MC 計算を行い，その結果から，イオンの周りの溶媒分子の平均的分布（動径分布）を求めた．プログラムは HONDO を使用した[9]．

(2) MM/MM-MC＋QM/MM-vib 法によって安定構造を得る

MM/MM-MC 計算により，298 K から約 15 K ずつ冷却していく simulated annealing を行うことにより，溶媒水分子の構造を一つの local minimum に近づける．その構造に対して，$M^+$ のみを QM として扱い，周りの 171 個の溶媒水分子を MM としてあつかう QM/MM-vib 計算によって，系全体の構造最適化を行う．この手順を 3 回繰り返すことによって，系の一つの安定構造を得た．プログラムは HONDO を使用した[9]．

(3) 水和層の定義と QM/MM(pc) 法計算

このようにして得られた一つの安定構造において，171 個の MM 水分子のうち，中心から 3 Å までの水分子を A 層，3～5 Å までを B 層，5～7 Å までを C 層，7～9 Å までを D 層と定義した(図 1)．それらの層に含まれる水分子を MM から QM 分子に置き換え，それらの系に対して，QM/MM(pc)法計算を行った．プログラム



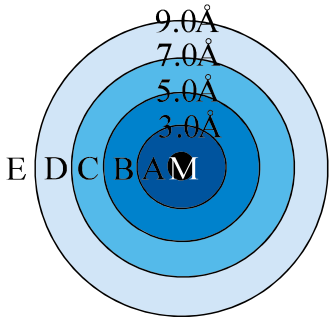



**図 1．** A）$Li^+$ のまわりの 171 個の水の構造　B）水和層の定義

**表 2．** 各層における水分子の数

| $M^+$ | A shell | B shell | C shell | D shell | others (E shell) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 4 | 13 | 37 | 77 | 40 |
| $Na^+$ | 5 | 15 | 32 | 81 | 38 |
| $K^+$ | 6 | 13 | 36 | 75 | 41 |

は Gaussian 98 を使用した[10]．

## 4．イオンの周りの水分子の分布と電荷の分布

### 4.1　動径分布関数

図 2 に，M = Li，Na，K のそれぞれの場合について，MM/MM-MC 計算を行って得られた 298 K における M–O についての動径分布（太く黒い実線）と，一つの安定構造における M–O についての動径分布（青い棒グラフ）を示す．一つの安定構造における水分子の分布は，大まかな特徴としては MC 法による 298 K での分布と似ていることがわかる．

MC 法により多数の溶媒水分子の構造を発生させて得られた平均的描像においても，一つの安定構造においても，$Li^+$ の場合，イオンから約 1.9 Å の距離に直接イオンと水素結合する 4 個の水分子，$Na^+$ の場合，約 2.4 Å の距離に 5 個の水分子，$K^+$ の場合，イオンから約 2.9 Å の距離に直接イオンと水素結合する 6 個の水分子がある，という等しい描像が得られた．また動径分布関数における第二ピークも，ほぼ同じ特徴を示す．

そこで，上記（3.3 (2)）のようにして得られた一つの安定構造を溶液中における代表的な構造とみなす．この構造を使って，MM 溶媒水分子を A 層から順に QM に置き換えることによってアルカリ金属イオンと溶媒分子の間の軌道相互作用を明らかにしていく．

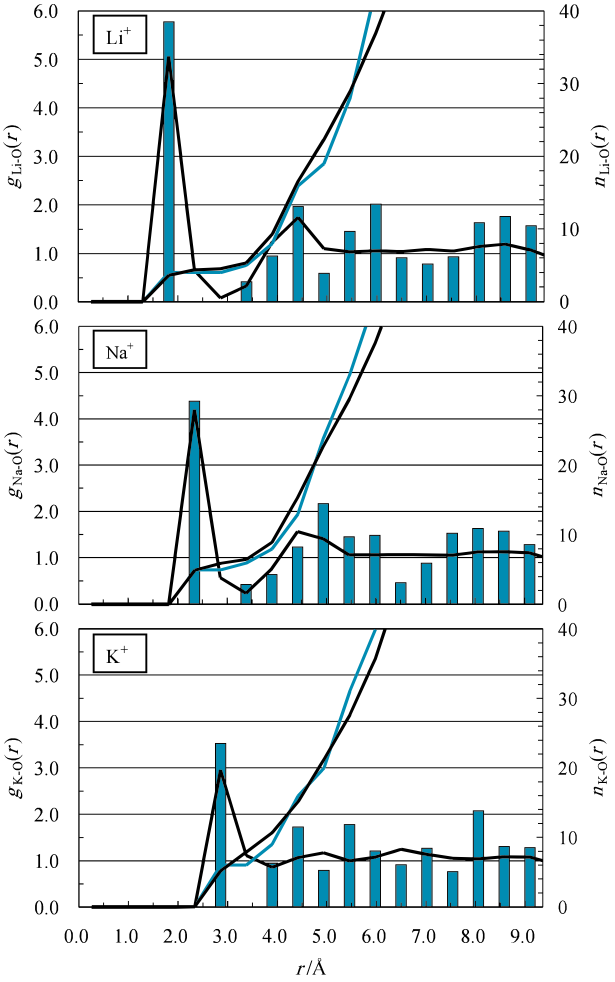



**図 2．** Radial distribution functions and integration numbers for M - O in a local minimum configuration (bar graph and blue thin line) and those in the MM/MM-MC simulation (thick and thin black lines).

### 4.2　イオンのまわりの水分子の配置

M = Li，Na，K のそれぞれの場合について得られた一つの安定構造において，各層における水分子の数を表

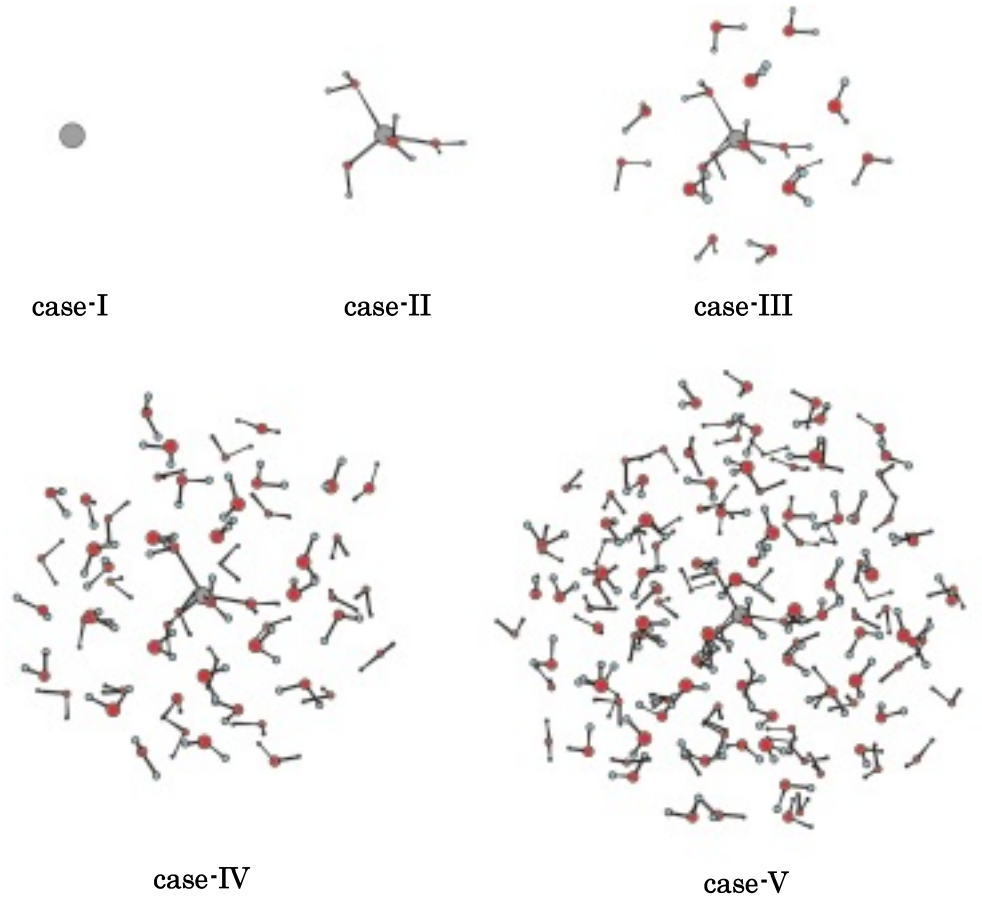



図3．The QM molecules in the 5 cases (cases I-V) of the system of $Li^+$-171 water molecules.

2に示す．A層に含まれている水分子の数は配位数に対応しており，実験的にも理論的にもこれまでさまざまな値が報告されている[1]．本研究で扱う構造においては$Li^+$，$Na^+$，$K^+$のそれぞれについて配位数は4，5，6である．これらはこれまでに報告されている値の幅の中に入っている．

アルカリ金属イオンをQMで扱う場合を，case-Iとする．アルカリ金属イオンとA層までをQMで扱う場合を，case-IIとする．同様に，アルカリ金属イオンとB層まで，C層まで，およびD層までをQMで扱う場合を，それぞれ，case-III，case-IVおよびcase-Vとする．$Li^+$の場合について，QMで取り扱う部分の構造を図3に示す．

### 4.3 イオンの電荷

case-IからcaseーVにおけるイオンの，Mulliken chargeを図4に示す．ここで注意しておきたいのは，電荷の値そのものは，計算手法によって大きく異なる，ということである．したがって，ここで示した数値の，絶対値ではなく，相対的な傾向に注目していただきたい．

溶媒水分子を全てMM分子として取り扱っている

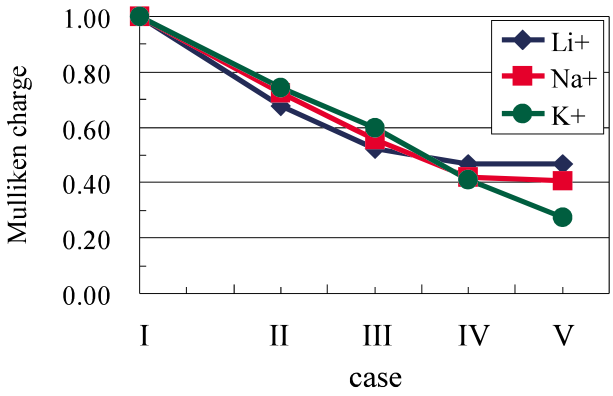



図4．イオンのMulliken charge

case-Iにおいては，当然のことながら，＋1の電荷はイオンに局在している．case-IIからcase-VへとQMとして取り扱う水分子の数が増加するにつれ，イオンの正電荷が減少している．これは，イオンが溶媒水分子に取り囲まれることによって，イオンと溶媒水分子の全体に正電荷が非局在化することによる．QM水分子が増加するほどイオンの正電荷が減少しており，直接水和している溶媒水分子のみではなく，さらに外側の水分子からもイオ

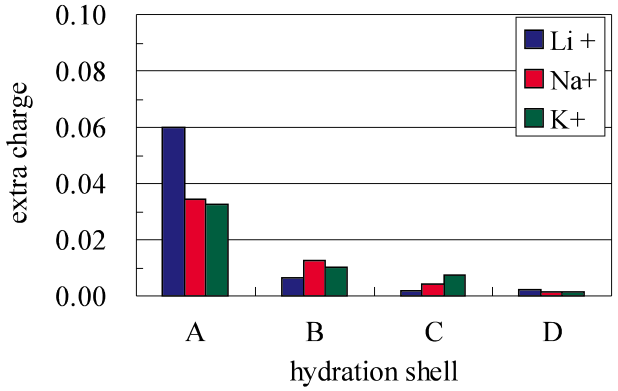



図5．溶媒和している水一分子あたりの extra charge

ンに対して影響が及んでいることを示している．$Li^+$ の場合，case-IV すなわち C 層までを QM に置き換えることで，イオンの Mulliken charge はほぼ収束している．$Na^+$ の場合は，$Li^+$ と同様に case-IV あたりでほぼ収束しているが，$K^+$ では case-V においても完全には収束していない．すなわち，中心のイオンから 6 ～ 9 Å程度の範囲までの溶媒水分子が，イオンの電子構造に影響を与えていると言える．このことは，逆にいえば，少なくともイオンから，$Li^+$，$Na^+$ においては 7 Å程度（C 層），$K^+$ においては 9 Å以上（D 層）の範囲の溶媒水分子を QM として扱わなければ，イオンの周りの溶媒水分子もふくめた電荷分布を正しく表わすことができないことを示している．

### 4.4　溶媒水分子の電荷

アルカリ金属イオンが水和されることによって減少したイオンの正電荷は周りの溶媒水分子に分配されている．この正電荷がイオンの周りの溶媒水分子にどのように分配されているかについて解析した．case-V の場合について，各水和層に含まれる水分子 1 個あたりの extra charge を図 5 に示した．extra charge は，本来は中性である水分子がもつ過剰の正電荷を意味している．$Li^+$，$Na^+$，$K^+$ のどのイオンについても，最近接水分子にあたる A 層の水分子が大きな extra charge を持っており，その大きさは，$Li^+ > Na^+ \sim K^+$ である．また，$Li^+$ は A 層の水分子に集中しているのに対して，$K^+$ では C 層まで広く分布している．すなわち，イオンが溶媒水分子の電荷分布に与える影響の範囲は，$Li^+ < Na^+ < K^+$ であり，イオンによって異なっている．

## 5．電子分布の解析

### 5.1　Average overlap population

中心のアルカリ金属イオン（QM）と溶媒水分子（QM）の軌道間の overlap population を計算し，次のように定義した average overlap population $W_k(I)$ を求めた．

$$W_k(I) = \frac{1}{N_I}\sum_{i_{wat}}^{N_I}\sum_{\mu\in k}\sum_{\nu\in i_{wat}} Q_{\mu\nu} \tag{14}$$

ここで，$N_I$ は水和層 I に含まれている水分子の数であり，$i_{wat}$ はその中の $i$ 番目の水分子を示している．そして，$k$ は，イオンの軌道を表しており，$Q_{\mu\nu}$ はイオンの軌道 $\mu$ と水分子に含まれる原子（O,H）の軌道 $\nu$ との間の overlap population である[11]．

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \qquad (\mu \neq \nu) \tag{15}$$

ここで，$P_{\mu\nu}$ と $S_{\mu\nu}$ はそれぞれ，軌道 $\mu$-$\nu$ 間の密度行列と重なり行列の要素である．

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{N/2} C^*_{\mu a}C_{\nu a} \tag{16}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi^*_\mu \phi_\nu dr \tag{17}$$

式(14)の右辺の内側の二つの和は，イオンの軌道 $k$ と水分子 $i$ の軌道との overlap population の総和を意味している．その外側の和では，I 層に含まれる水分子について和をとって，その層に含まれている水分子数で割っている．すなわち，$W_k(I)$は，イオンの軌道 $k$ と水和層 I に含まれる水一分子の軌道との間の平均的な overlap population を意味している．

### 5.2　アルカリ金属イオンと溶媒水分子との間の電荷分布

M = Li, Na, K のそれぞれの case-V について，average overlap population 解析を行った結果，最外殻軌道からの寄与だけが大きいことがわかった．また，イオンの分極関数（d 軌道）による寄与は非常に小さいことがわかった．イオンの最外殻軌道の $W_k(I)$をまとめて，同じ主量子数をもつ s, p 軌道の寄与について和を取ったものを W(I)とし，case-V の場合の A 層～D 層における値を図 6 に示す．図 6 で示された傾向は，図 5 に示した extra charge の分布と一致している．すなわち，イオンの違いによる溶媒水分子に対する影響の違いは，イオンの最外殻軌道の違いに起因する，ということが示唆された．

### 5.3　Electrostatic potential map

等電子密度面を描くことによって分子の大きさを可視化し，また分子表面の電荷の分布を静電ポテンシャルマップとして可視化する．静電ポテンシャルは，分子表面のある点において生ずる，正の単位電荷との相互作用エネルギーと定義される．ここでは，HF/6-31G* の計算レベルで非経験的分子軌道法によって計算した．マップの計算および表示には，Gaussian プログラムパッケージ

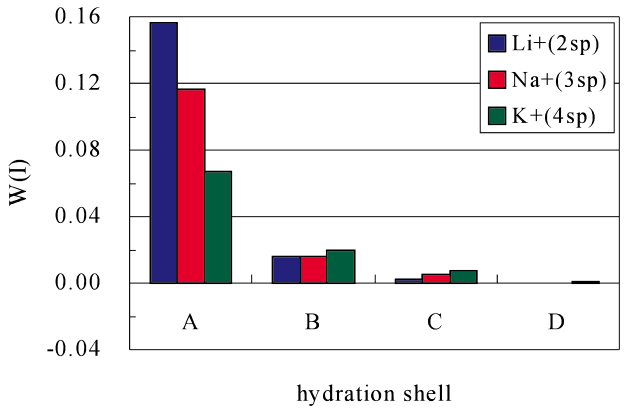



**図6．** イオンの最外殻軌道の水和の各層との間の average overlap population

に含まれているユーティリティプログラム“cubegen”および MOLDEN[12] を用いた．

まず，単独の一つの水分子の静電ポテンシャルマップを図7（左）に示す．静電ポテンシャルマップは，電子密度 $\rho = 0.01\ e/a_0^3$ の等電子密度面に，静電ポテンシャルが−0.15 a.u.（赤）から 0.46 a.u.（青）を 0.153 a.u. 間隔で5色に色分けすることによって描いてある．この等電子密度面は，水の酸素原子の場合，中心から約1.3Åの距離にある．酸素原子のファンデルワールス半径は一般に1.5Å程度とされている．この等電子密度面はファンデルワールス表面より少し小さめに相当する．水分子の表面の赤い部分は，負の電荷をもつ，すなわち electron-rich の領域であることを示している．青い部分は，正の電荷をもつ，すなわち，electron-poor の領域であることを示している．電荷と色との関係は，図7～図9のすべての図で等しく設定している．

水分子の二量体の，$\rho = 0.01\ e/a_0^3$ の等電子密度面における静電ポテンシャルマップを図7（右）に示す．水分子間で形成される水素結合によって，それぞれの水分子の電荷分布は影響を受ける．しかし，その影響の度合いは，ここで描く程度の尺度の静電ポテンシャルマップに顕著な違いとして現れるほどではないことがわかる．

$Li^+$-171 水系の場合について，case-I から case-V における QM 部分の静電ポテンシャルマップを図8に示す．それぞれの場合の QM で扱っている水分子の数は，表3にまとめる．QM で取り扱っていない水分子には，非経験的分子軌道法の枠内での静電ポテンシャルが定義できないので，それらの分子の位置は棒状の分子模型で示している．図8の case-I においては中央の $Li^+$ だけが QM である．核電荷 Z = 3 の核のまわりに2個の電子があり，その周囲に171個の水分子に相当する点電荷が分布している状態に相当する．$\rho = 0.01\ e/a_0^3$ の等電子密度面は，半径 0.72Å でありその表面は正の電荷をもっている，ということをこの図は示している．case-II においては，中央の $Li^+$ とそれに直接水素結合している4つの水分子（A 層）だけが QM である．これらの水分子表面の静電ポテンシャルマップが青色になっていることから，これらの水分子表面は正の電荷をもっていることがわかる．case-III においては，中央の $Li^+$ とそれに直接水素結合している4つの水分子（A 層）およびその次の13個の水分子（B 層）が QM であり，B 層表面の水分子も正の電荷となっていることがわかる．case-IV においては，さらに37個の水分子（C 層）が QM であるが，C 層の水分子は，ほぼ通常の水分子と同じような電荷分布であることがわかる．case-V においては，さらに77個の水分子（D 層）が QM であるが，D 層の水分子は，通常の水分子

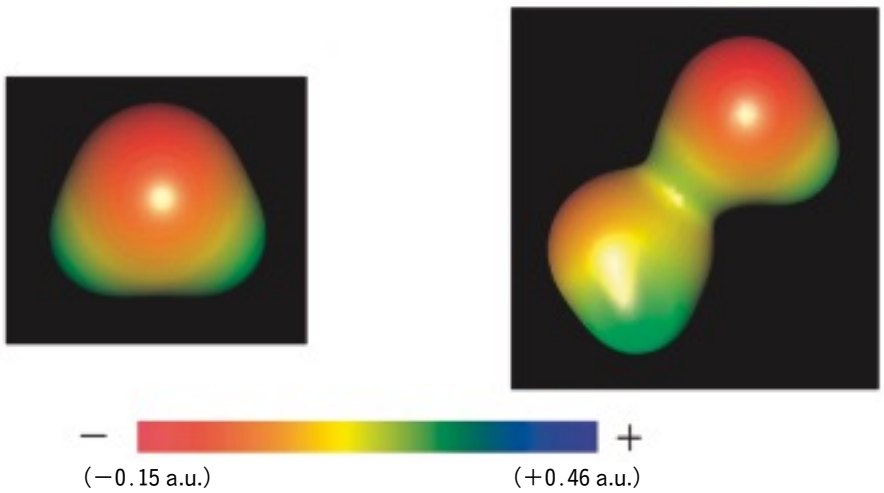



**図7．** 水分子（左）および水分子の二量体（右）の静電ポテンシャルマップ（HF/6-31G*）

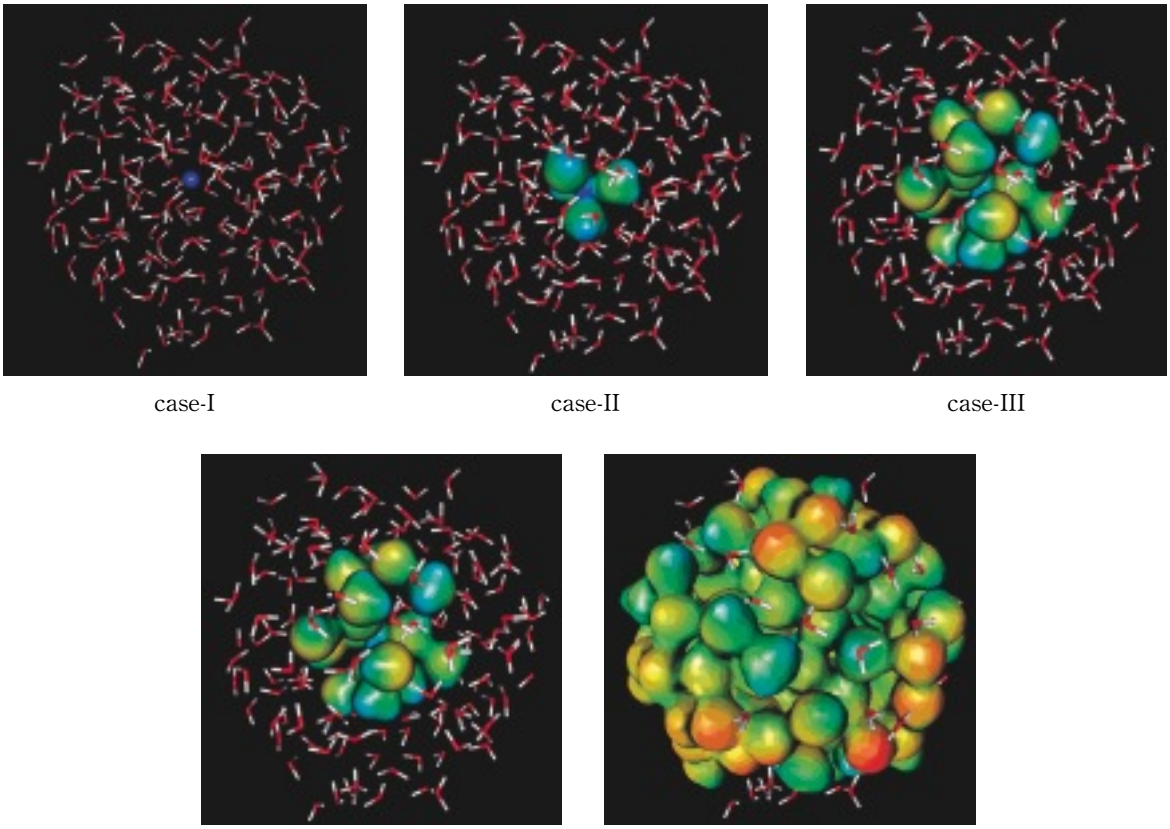



**図 8．** $Li^+$-171 水系の case-I から case-V における，QM 部分の静電ポテンシャルマップ

**表 3．** QM で扱っている水分子の数

| $M^+$ | case-II | case-III | case-IV | case-V |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 4 | 17 | 54 | 131 |
| $Na^+$ | 5 | 20 | 52 | 133 |
| $K^+$ | 6 | 19 | 55 | 130 |

**表 4．** 計算によるイオン半径と結晶イオン半径（Å）

| $M^+$ | $\rho=0.01\ e/a_0^3$ | $\rho=0.004\ e/a_0^3$ | 結晶イオン半径 |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0.72 | 0.81 | 0.90 |
| $Na^+$ | 1.01 | 1.15 | 1.16 |
| $K^+$ | 1.34 | 1.50 | 1.52 |

とほとんど同じ電荷分布であることがわかる．

このように，$Li^+$ のまわりの水分子は，C 層程度になって通常の水と区別できない程度になる．これは，図 5 で示した傾向を可視化したことに相当する．図 5 における $Li^+$ のグラフは，図 8 の case-V の状態において，内側の水分子がどの程度の正電荷を持っているのかを数値で表わしたものである．

$K^+$-171 水系の場合について，case-II から case-V における QM 部分の静電ポテンシャルマップを図 9 に示す．図 9 の case-II を図 8 と比べると，直接水和している水分子（A 層）へのイオンの影響は，$Li^+$ より $K^+$ の方が小さいことがわかる．図 5 の $K^+$ のグラフは，図 9 の case-V の状態において，内側の水分子がどの程度の正電荷を持っているのかを数値で表わしたものである．

$M^+$-171 水系（M = Li，Na，K）の case-II から case-V において，QM で扱っている水の数を，表 3 にまとめる．

$M^+$-171 水系（M = Li，Na，K）の case-I について，イオンのまわりの等電子密度面の半径を，実測で得られているイオン半径と比較した（表 4）．なお，今回の水の計算では，酸素原子のファンデルワールス半径（1.5Å 程度）と同程度の等電子密度面を示すのは，$\rho = 0.004\ e/a_0^3$ に相当する，ということがわかったので，$\rho = 0.004\ e/a_0^3$ での等電子密度面の半径も求めた．

表 4 に示しているように，$Li^+$，$Na^+$，$K^+$のいずれの場合も，$\rho = 0.004\ e/a_0^3$ での等電子密度面の半径は実測の結晶イオン半径とほぼ一致している．このことは，ここで用いた計算手法（HF/6-31G*）によって得られる電子密度の信頼性の程度を示している．

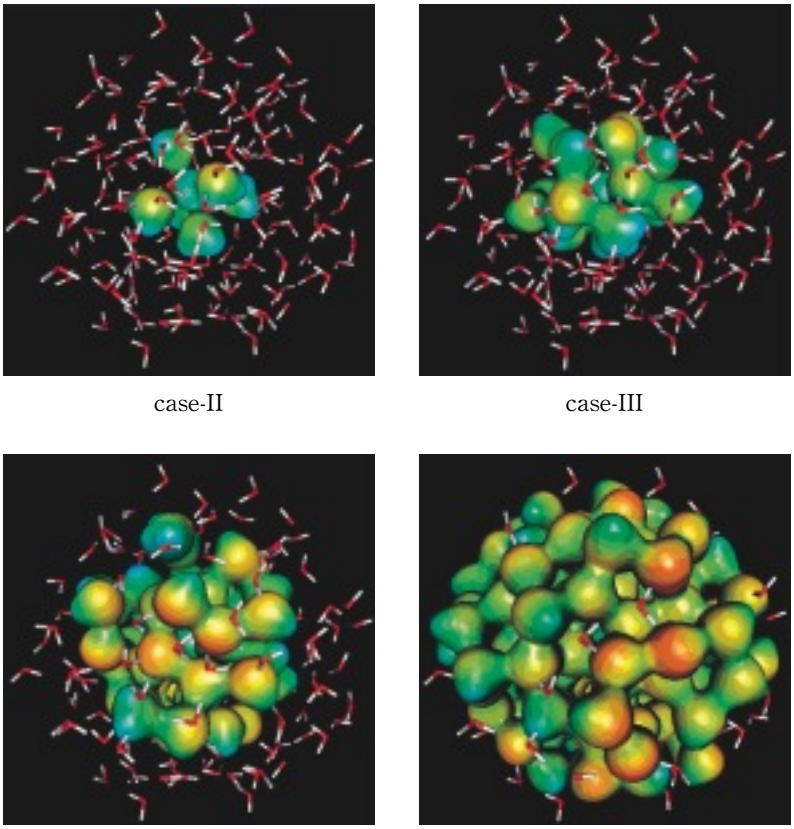



図9．$K^+$－171 水系の case-II から case-V における，QM 部分の静電ポテンシャルマップ

## 6．まとめ

イオンおよび 130 個程度までの溶媒水分子に対して非経験的分子軌道法を適用することによって，$M^+$（M＝Li，Na，K）水溶液系についてイオン－溶媒水分子間の軌道相互作用および電荷分布の計算を行った．その結果，イオンと $Li^+$ の場合，半径～5 Åの水分子まではイオンの影響があり，$Na^+$ の場合，半径～7 Åの水分子までイオンの影響がある．また，$K^+$ の場合，半径～9 Åの水分子までイオンの影響があることが明らかとなった．すなわち，アルカリ金属イオンの影響が，イオンの種類により距離は異なるが，直接水和している水分子だけでなく周囲の水分子にまで及んでいる．この影響は，静電的なものではなく，イオンの最外殻軌道と水分子の軌道との軌道間相互作用に起因している．イオンの種類による影響のおよぶ距離の違いは，イオンによって最外殻軌道が異なることによる．

従来，溶媒効果を説明するために用いられてきたモデルでは，多くの場合，イオンのサイズとイオンの価数だけが考慮に入れられている．このイオンのサイズは，一般に，ファンデルワールス半径に相当するものと考えられる．ファンデルワールス半径はイオンの電子密度に由来するものであるから，電子が占めている軌道の到達範囲に関連する．今回の量子化学計算の結果，イオンのサイズ，すなわち，イオンの被占軌道の到達範囲ではなく，イオンの最外殻軌道が到達する範囲が重要な役割を果たしている可能性があることが示唆された．とくに，$K^+$ の場合は，半径～9 Å程度まで，その影響がおよぶ．これらのことをふまえた上で，シミュレーションを実行する必要がある．

## 参考文献

1）a）H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.* **93** (1993) p.1157.
b）大瀧仁志，「溶液化学」，裳華房，1985.
c）日本化学会編，大瀧仁志，「新化学ライブラリー溶液の化学」，大日本図書，1987.
2）a）H. S. Frank, W.-Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* **44** (1957) p.133.
b）O. Y. Samoilov, *Discuss. Faraday Soc.* **44** (1957) p.141.

3）M. Tanaka, M. Aida, *J. Sol. Chem.* **33** (2004) p.887.
4）M. Aida, H. Yamataka, M. Dupuis, *Int. J. Quant. Chem.* **77** (2000) p.199.
5）W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) p.926.
6）R. J. Bartlett, I. Shavitt, G. D. Purvis, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) p.281.
7）M. Freindorf, J. Gao, *J. Comp. Chem.* **17** (1996) p.386.
8）K. Heinzinger, *Physica B ＋ C* **131** (1985) p.196.
9）M. Dupuis, HONDO-2003, Based on HONDO-95 Available From the Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, IN, USA.
10）M. J. Frisch et al., Gaussian 98 (Revision A.11.3), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
11）W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
12）G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14** (2000) p.123.

（2005 年 12 月 27 日　改訂受付）

---

**Influence of alkali metal ion on the solvent water molecules: solvent distribution and orbital interaction**

Misako Aida
Hiroshima University

Masato Tanaka
Hiroshima University

abstract:
The distribution of solvent water molecules around an alkali metal ion is calculated using Monte Carlo method and compared with the optimal configuration. The analysis of the orbital interaction between an alkali metal ion and the surrounding solvent molecules is performed for aqueous solutions of $Li^+$, $Na^+$ and $K^+$, by means of ab initio MO method, with the aid of QM/MM method. The effect of alkali metal ion orbitals reaches as far as 6 Å, 7 Å and 9 Å for $Li^+$, $Na^+$ and $K^+$, respectively. This effect is caused by the orbital interactions between the valence orbitals of an alkali metal ion and of the surrounding water molecules. Not only the electrostatic interaction but also the orbital interaction must not be neglected. The difference in the effect between the alkali metal ions is originated from the difference in the valence orbital extensions of the alkali metal ions.

## 相田美砂子

〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1
広島大学 大学院理学研究科 化学専攻
広島大学 量子生命科学プロジェクト研究センター
URL: http://home.hiroshima-u.ac.jp/maida/
e-mail: maida@hiroshima-u.ac.jp

## 田中雅人

〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1
広島大学 大学院理学研究科 化学専攻
広島大学 量子生命科学プロジェクト研究センター
URL: http://home.hiroshima-u.ac.jp/aidagr/
e-mail: tanamasa@hiroshima-u.ac.jp