

助成番号 0802

## 計算化学的手法による水溶液中でのイオンの溶存状態およびイオンに配位した水の安定性に関する研究

大井 隆夫

上智大学理工学部物質生命理工学科

**概要** 分子軌道計算を用いて、 $Mg^{2+}$  イオンに水和している水の酸素原子、水素原子が、バルクの水の場合に比べて安定化しているか否かを調べた。同位体を置換して計算される換算分配関数比の値が、安定な場合の方が不安定な場合より、大きくなるという理論に基づいている。

全ての分子軌道計算は、Gaussian 98, 03 プログラムを用いて、HF/6-31G(d) レベルで行った。グラフィックスには、Gauss View および Freewheel を用いた。実際の  $Mg^{2+}$  イオン周りの水分子のモデルとして、 $Mg^{2+}$  イオンの周りにいくつかの水分子を配置させたクラスター、 $Mg^{2+}(H_2O)_n$  ( $n=1-90$ )、中の水分子を考えた。まず、 $Mg^{2+}(H_2O)_n$  の構造最適化を行い、最適化構造において振動解析を行った。得られた振動数を補正後、換算分配関数比を計算し、 $Mg^{2+}$  イオンが存在しない水クラスターについて得られている値と比較することにより、酸素原子、水素原子の安定性を評価した。

$Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏の水和数は 6 であった。そこでの酸素原子には第二水和圏の水分子と水素結合しているものと、していないものが存在し、前者の酸素同位体換算分配関数比は、後者の場合より大きな値であった。水素結合することにより、酸素原子はより安定になっていると言える。このように、水素結合の有無により、安定性に差が生じたが、両者の換算分配関数比をバルクの値と比べると、両者ともかなり大きい値を示すことが分かった。すなわち、 $Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏の酸素原子は、 $Mg^{2+}$  イオンと直接結合することにより、強く束縛され、バルクの場合に比べ相当程度安定化していることが分かった。一方、第二水和圏の水の酸素原子の換算分配関数比値はバルクの場合とほぼ同じであり、水の酸素原子の安定化に及ぼす  $Mg^{2+}$  イオンの影響は、その第一水和圏に限られていることが明らかとなった。

$Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏の水の水素原子の水素同位体換算分配関数値はバルクの場合に比べ大きいものも小さいものも存在するが、平均的にみるとバルクの場合と殆ど変わらなかった。すなわち、 $Mg^{2+}$  イオンの存在は、水の水素原子の安定性には殆ど影響していないことが分かった。

### 1. 序 論

海水からの貴重微量元素の捕集等、海水資源の有効利用においては、実際的な実験研究と共に、イオンの溶存状態、あるいはイオン周りの水の状態に関する基礎的研究も重要であると考えられる。これらの基礎研究において、計算化学的アプローチは有効な方法のひとつである。計算対象をうまくモデル化できれば、実験的に測定が難しい各種の物理量、化学量を推定することができ、また、実験結果に対する理論的裏付けともなりうる。水中のイオンの溶存状態、イオン周りの水の水和状態等は、その好

例であるといえる。

計算化学的手法は、分子動力学(MD)的方法と分子軌道(MO)的方法に大別できる。本研究では、対象として  $Mg^{2+}$  イオンを取り上げ、MO 法を用いた研究を行う。具体的には、1) 水中での  $Mg^{2+}$  の溶存状態(水合数)、2)  $Mg^{2+}$  イオン周りの水(水素、酸素)の安定性に焦点を当てる。

### 2. 理論と計算方法

#### 2.1 水の水素、酸素安定性の評価法

イオン周りに存在する水分子の水素原子、酸素原子が

バルクの水の水素原子、酸素原子に比較して安定化しているか、不安定化しているか、あるいはあまり変わらないかの判定は、それら元素の換算分配関数比  $(s/s')f$  を計算することにより行うことができる。ある化学種の換算分配関数比は、ボルン-オッペンハイマーおよび調和振動近似が成り立つ場合、

$$(s/s')f = \prod_{i=1}^p \frac{u_i \exp(-u_i/2) / \{1 - \exp(-u_i)\}}{u'_i \exp(-u'_i/2) / \{1 - \exp(-u'_i)\}} \quad (1)$$

で与えられる<sup>[1]</sup>。ここで、 $u_i = hc\omega_i/(kT)$ 、 $u'_i = hc\omega'_i/(kT)$ 、 $h$  プランク定数;  $c$  真空中での光速;  $\omega_i$ 、 $\omega'_i$  重い同位体化学種、軽い同位体化学種の  $i$  番目の波数;  $k$  ボルツマン定数;  $T$  絶対温度;  $p$  振動の自由度、である。すなわち、換算分配関数比は、二つの同位体化学種について、それらの全ての振動数が分かれば、計算することができる。さらに、二つの異なる状態にある元素について、それぞれの状態で換算分配関数比を計算して結果を比較することにより、その値の大きな方がその元素にとってより安定な状態であると判断することができる。本研究の場合、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの水の水素、酸素と水クラスター中の水の水素、酸素について換算分配関数比を計算し、それら数値の大小関係を比較することにより、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの水の水素、酸素の相対的安定性を評価することができる。

## 2.2 計算手順

本研究で用いた分子軌道計算ソフトは Gaussian 98 および Gaussian 03<sup>[2]</sup> であり、グラフィックスには Gauss View および Freewheel を使用した。計算レベルは Hartree-Fock 法、基底関数は 6-31G(d) である<sup>[3]</sup>。

計算手順の概略は以下の通りである。

$\text{Mg}^{2+}$  イオンの周りに  $n$  個の水分子を適当に配置させた構造、 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  を初期値として、まずその構造の最適化を行う。できるだけ多くの水素結合ができるように、かつ  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの周りに水分子ができるだけ球形になるように配置させることが重要である。最適化に要する時間は  $n$  の増大と共に、加速度的に長くなるため、適切な初期構造を選択することは、実用的な面からも重要である。なお、最適化において対称性は特に考慮せず、全ての内部座標(結合距離、結合角、二面角)は独立変数として扱う。構造が最適化されたら、その構造において振動解析を行い、 $9n - 3$  の振動数を得る。続いて、 $3n$  個の水素、酸素原子の一

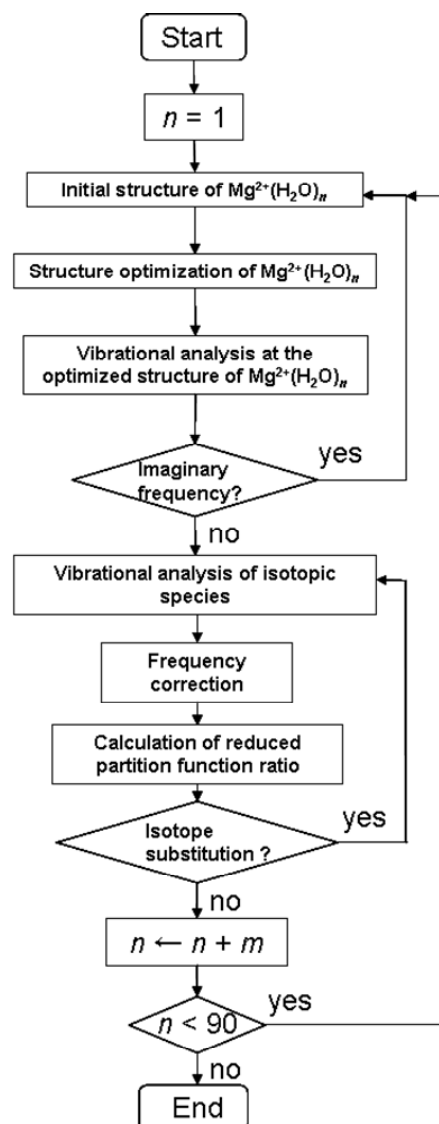


Fig. 1. Flowchart for calculations

つを重い同位体(D,  $^{18}\text{O}$ )に置換して、振動数を計算する。得られた振動数を、水モノマーに対して得られている振動数の実験値と計算値から得られる scale factor を用いて補正する<sup>[4]</sup>。同位体対に対して得られた補正振動数を(1)式に代入すると、その同位体置換種に対する換算分配関数比が計算される。すなわち、本研究で対象としたのは、全て同位体モノ置換についてである。したがって  $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して、最大  $3n$  の同位体対の換算分配関数比を計算することになる。実際には、換算分配関数比の計算対象とした原子は、酸素に関しては水素結合を二つ持つもの、水素の場合は一つ持つものとし、その他の酸素、水素原子については、ある特定なものについてのみ計算

を行う。ただし、第一水和圏の酸素原子については、 $Mg^{2+}$  イオンと直接結合を持つため、水素結合を持たないもの、水素結合を一つ持つものも計算対象とする。また、振動解析で虚数振動数が出た場合は、初期構造を変えて、構造最適化からやり直すということを繰り返す。

$n$  の値として、1 から 90 まで変化させた。 $Mg^{2+}(H_2O)_n$  の最適化をいきなり行うことは難しいので、実際には  $Mg^{2+}(H_2O)_n$  の最適化構造が得られたら、そこにいくつか水分子を加えて次のクラスターをつくり最適化するという方法を取る。具体的には、 $n$  が 40 以上では、 $n = 40, 44, 50, 46, 62, 70, 80, 90$  とする。計算フローチャートを Fig. 1 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 $Mg^{2+}$ イオンの第一水和圏での水和数

$Mg^{2+}$  イオンの周りに水分子の酸素原子が直接  $Mg^{2+}$  イオンと結合するようにその数を 1, 2, 3, ... と増やしてゆき、最適化構造において結果的に何個の水が  $Mg^{2+}$  イオンと直接結合しているかを調べた。その結果、 $Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏における水和数は 6 であると判断した。

具体的には、第一水和圏の水和数として5または6の可能性が考えられた。 $n = 5$  以下の場合、水分子が全て  $Mg^{2+}$  イオンと直接結合する構造をとることができる。 $n = 7$  以上では、7 番目以降の水分子は、初期構造で第一水和圏に置いたとしても、最適化された構造ではいずれの場合も第一水和圏から閉め出され、第二水和圏(あるいは更にその外側)に押し出された。 $n = 6$  の場合には、6 個の水分子が全て第一水和圏に存在する構造と、5 個が第一水和圏で、1 個が第二水和圏に存在するという二通りの最適化構造が得られた。そこで、 $n = 6, 8, 10$  の場合について、第一水和圏の水和数が 5 の場合と 6 の場合について電子エネルギーを計算し、水素結合の数に関する情報と共に Table 1 にまとめた。また、 $n = 6$  の場合の二つの最適化構造を Fig. 2 に示した。本研究で用いた計算レベルでは、数 kJ/mol 程度の差は、誤差範囲と考えられ、安定性の区別はつかない。したがって、 $n$  が 8 と 10 の場合の構造安定性に関しては殆ど差がないとみることができる。ここでは、 $n = 6$  の時の結果から、第一水和圏の水和数が 6 の方がより安定であると判断した。なお、この結果は、溶液 X 線回折および分子動力学で得られた結果と一致する<sup>[5]</sup>。

Table 1. Number of hydrogen bonds and electronic energy at  $n = 6, 8, 10$ <sup>a</sup>

$n$	Number of hydrogen bonds		Electronic energy		Energy difference
	Coordination number		Coordination number		
	5	6	5 (A)	6 (B)	A - B
6	2	0	-1720368	-1720391	23
8	6	4	-2119560	-2119564	5
10	9	8	-2518715	-2518716	1

<sup>a</sup> Energies in kJ mol<sup>-1</sup>

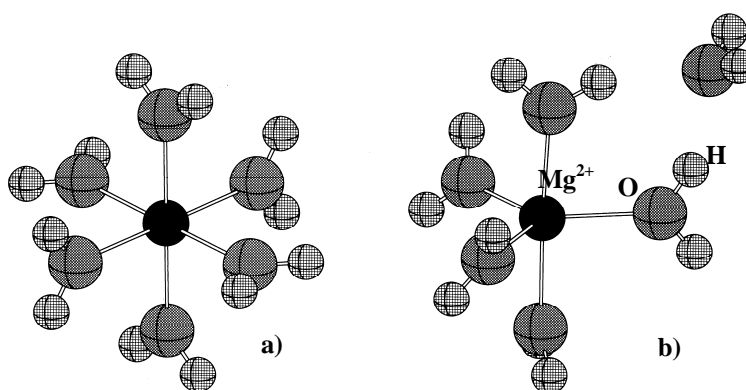


Fig. 2. Optimized structure of  $Mg^{2+}(H_2O)_6$ . Coordination number: a) 6, b) 5.

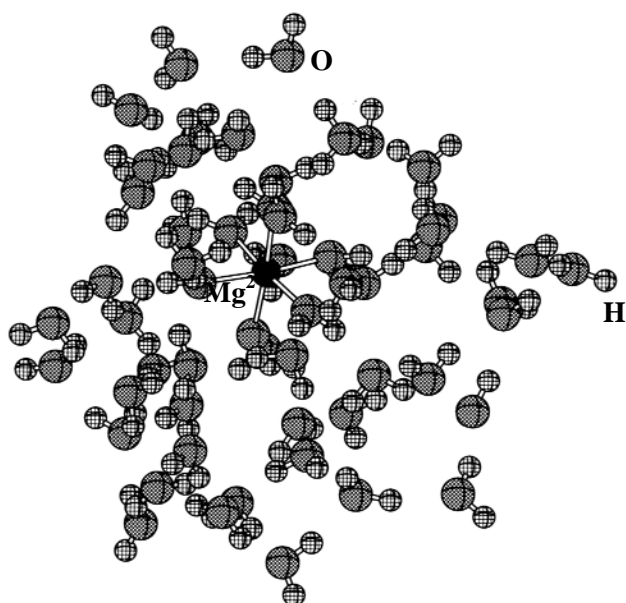
### 3. 2 $Mg^{2+}(H_2O)_n$ の基本構造

3. 1で、第一水和圏の水和数が6であることが分かったので、以下の計算ではその数を維持した上で、水分子の総数を少しずつ増やし、 $n = 90$ までのクラスターについて、構造最適化、振動解析、換算分配関数計算を行った。解析に用いたクラスターについては、いずれの最適化構造でも振動解析において虚数振動数は得られておらず、それらの構造がポテンシャルエネルギー表面の極小あるいは最少の点に位置していることが分かる。 $n = 50, 90$  の最適化構造をそれぞれ **Figs. 3a, 3b** に示す。

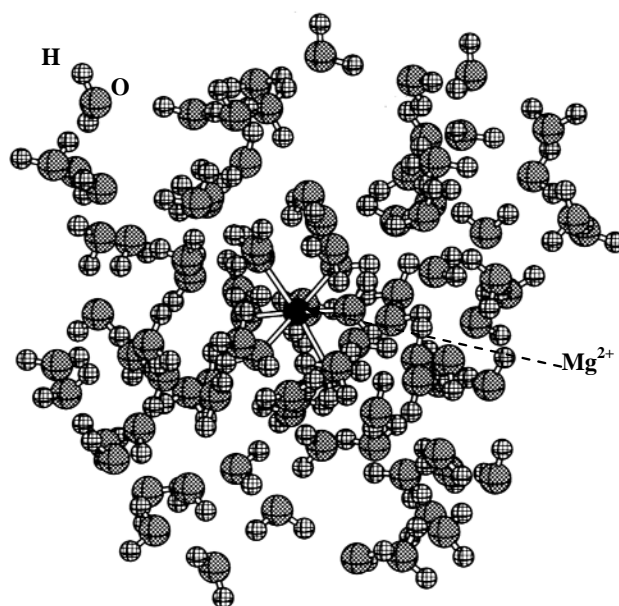
$Mg^{2+}(H_2O)_n$  の構造は、基本的には二つの部分に分けることができる。すなわちクラスターのコアの部分と表面の部分である。コアとは周りを他の水分子で囲まれた水分子(と  $Mg^{2+}$  イオン)から構成される部分であり、表面部分とはコアの周りを囲んでいる水分子からなる部分である。当然であるが、 $n$  が小さいうちは、コア部分は存在せず、 $n$  が大きくなるにしたがって、その領域は広がる。コア中の水分子の水素原子は、基本的に水素結合を一つ持ち、クラスター表面の水の水素原子は、水素結合を一つものと、水素結合をしていないものがある。どちらにおいても、水素結合を二つ以上持つ水素原子は存在しない。クラスター表面の水の酸素原子には、水素結合を一つ持つものと二つ持つものが存在する。水素結合を持たない酸素原子は一般的に不安定であり、そのような酸素原子が存在すると

最適化構造における振動解析において虚数の振動数が得られることがしばしば起こる。第一水和圏の水を除き、コア中の水の酸素原子は二つの水素結合を持つ。まれに、三つの水素結合を持つものも存在する。水素結合を一つしか持たないもの、あるいは水素結合をしていないものは得られていない。第一水和圏の水の酸素原子は、 $Mg^{2+}$  イオンとの直接結合を一つ持つため、水素結合を一つ持つと考えられるが、実際には、水素結合を一つ持つものと持たないものが存在する。これは、 $Mg^{2+}$  イオンと水の相互作用が強く、 $Mg^{2+}$  イオンと水分子の3原子が全て同一平面上に存在するとき最も安定な配置となるため、水素結合を構造的に造り難いことに起因すると考えられる。第一水和圏の水分子の酸素原子で、水素結合を持つものと持たないものの例を **Fig. 4** に示す。

水素結合距離は、多くの場合  $1.8 \sim 2.1 \text{ \AA}$  であるが、それより長いものも短いものも存在する。水素原子が、隣の水分子の酸素原子の方向を向いている場合、どの距離までを水素結合と考えるかは微妙な問題であるが、ここでは、 $2.3 \text{ \AA}$  を目安とした。一般に、表面における水素結合距離は、コア部分における水素結合距離に比べて、長短の差が大きい。これは、表面の方がクラスターの構造のひずみが大きいため、極端に長い水素結合や極端に短い水素結合ができやすいためである。



**Fig. 3a.** Optimized structure of  $Mg^{2+}(H_2O)_{50}$



**Fig. 3b.** Optimized structure of  $Mg^{2+}(H_2O)_{90}$

$\text{Mg}^{2+}$  イオンと酸素原子の結合距離(Mg-O 距離)を  $n$  に対してプロットした図を Fig. 5 に示す。Mg-O 距離は、 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$  の場合、 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$  が高い対称性を有するため、全て 2.105 Å である (Fig. 5 の破線)。  $n$  の増加と共に、クラスターの対称性が悪くなり、Mg-O 距離もばらつきが大きくなる。しかし、平均で見ると、Mg-O 距離の  $n$  依存性は小さいようである。なお、 $n$  の増加と共に、Mg-O 距離が大きくなることを示す 2 本の線は、水素結合を有する酸素原子のものである。  $\text{Mg}^{2+}$  イオンとの結合の他に、水素結合を持つようになると、Mg-O 距離は長くなる傾向がある。

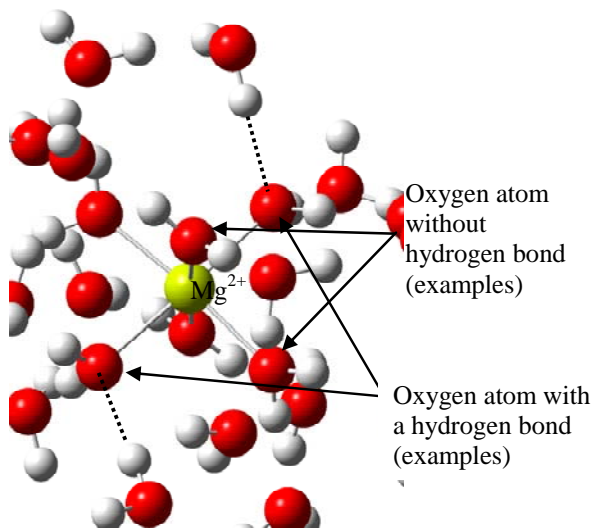


Fig. 4. Examples of oxygen atoms with or without a hydrogen bond in the primary hydrogen sphere ( $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{80}$ )

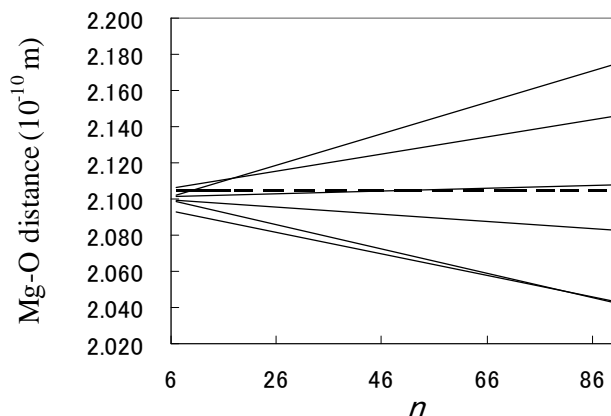


Fig. 5. Mg-O distance as a function of  $n$  (the broken line for  $n = 6$ )

### 3.3 研究対象とする水の選定

Fig. 6 には、第二水和圏に存在する水分子の酸素原子について、その水分子が第三水和圏の水に囲まれている場合 (コアの水) と囲まれていない場合 (表面の水) とに分けて計算した酸素換算分配関数比の対数値を  $n$  に対してプロットした図を示した (当然ながら、対象とした酸素は全て二つの水素結合を持つもののみである)。第三水和圏の水で囲まれた第二水和圏の水は、 $n$  が 70 の時に初めて現れ、 $n$  の増加と共に、その数も増える。残念ながら、その絶対数が少ないために、明確には述べられないが、周りを水に囲まれた水の酸素換算分配関数比は囲まれていない水のそれとは異なり、やや大きい。当然であるが、 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  において、周りを囲まれた水分子は、囲まれていない水分子より現実のイオン周りの水分子のより良いモデルであると考えられる。 Fig. 6 の結果は、第  $m$  水和圏の水を考える場合、第  $m+1$  水和圏の水で囲まれている水分子のみを考えることの重要性を示しており、周りを他の水分子で囲まれているかいないかは、明確に区別して考える必要のあることを示している。以下では、周りを水分子で囲まれた水分子のみを議論の対象としている。

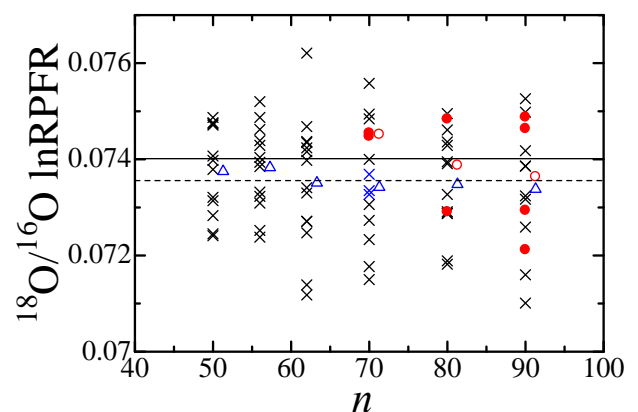


Fig. 6. Plots of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  reduced partition function ratios of waters in the secondary hydration sphere against  $n$ . ●: Waters in the secondary hydration sphere surrounded by waters in the third hydration sphere, ×: Waters in the secondary hydration sphere not surrounded by waters in the third hydration sphere, ○: Averages of ●'s, △: Averages of ×'s, Solid line: Average of ○'s, Broken line: Average of △'s

### 3. 4 Mg<sup>2+</sup>イオン周りの水の水素安定性

第一水和圏に存在する水で、第二水和圏の水に囲まれている水の水素原子の換算分配関数比の対数を  $n$  に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。周りを他の水分子で囲まれた第一水和圏の水分子が出現するのは  $n = 50$  辺りからである。先に述べたように、第一水和圏の水の場合、酸素原子に水素結合を一つ持つものと全く持たないものの2種類あるため、それにしたがって、水素原子も2種類に分類した(●と○)。

Fig. 7 より、水素結合を持つ酸素原子に結合している水素原子と水素結合を持たない酸素原子に結合している水素原子を比較すると、前者の方が大きな換算分配関数比を持つことが見て取れる(●と○の平均値としてそれぞれ▲と△)。すなわち、前者の方がより強く束縛されており、より安定であることが分かる。また、それらとバルクの水の水素換算分配関数比(---)<sup>[6]</sup>を比較すると、「Mg<sup>2+</sup>イオン周りで水素結合を持つ酸素原子に結合している水素原子」>「バルクの水の水素原子」>「Mg<sup>2+</sup>イオン周りで水素結合を持たない酸素原子に結合している水素原子」の順となり、この順で水素原子の安定性が減少していることを示している。しかし、水素結合を持つ酸素原子に結合している水素原子と水素結合を持たない酸素原子に結合している水素原子の換算分配関数比の平均をみるとバルクの水の場合と殆ど変わらない。すなわち、Mg<sup>2+</sup>イオン周りの第一水和圏の水素原子の安定性は、平均的に考えると、バルクの場合と殆ど変わらないと言える。

Fig. 8 に、周りを他の水分子で囲まれた第二水和圏に存在する水分子の水素換算分配関数比を示した。このような水分子は、あまり多くは存在せず、 $n = 70$  辺りから出現するようになる。また、このような水の酸素原子は水素結合を二つ持つ。Fig. 8 から分かるように、個々のデータにはばらつきがあるものの(●)、平均を取ると(▲)、バルクの水の場合と殆ど変わらない。すなわち、Mg<sup>2+</sup>イオン周りの第二水和圏における水の水素の安定性は、バルクの場合と同程度であると言える。

以上まとめると、Mg<sup>2+</sup>イオン周りの水分子の水素原子は、水和圏に依らず、その安定性において、バルクの水と殆ど変わらないということができる。

### 3. 5 Mg<sup>2+</sup>イオン周りの水の酸素安定性

Fig. 9 には、第二水和圏の水で囲まれた第一水和圏の

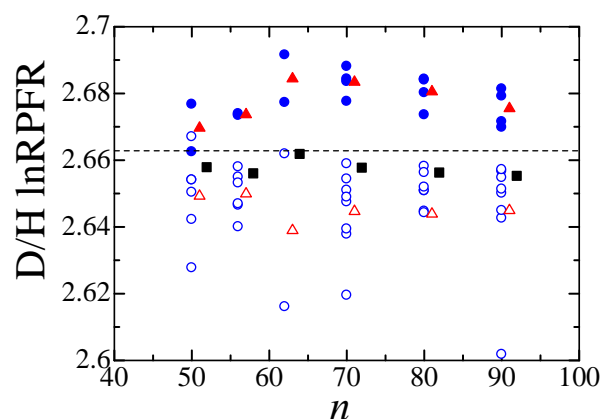


Fig. 7. Plots of D/H reduced partition function ratios in the primary hydration sphere against  $n$ . ●: Hydrogen atoms bonded to an oxygen atom with a hydrogen bond, ○: Hydrogen atoms bonded to an oxygen atom without hydrogen bond, ▲: Average of ●'s, △: Average of ○'s, ■: Average of ▲ and △. Broken line: Hydrogen atoms in bulk water.

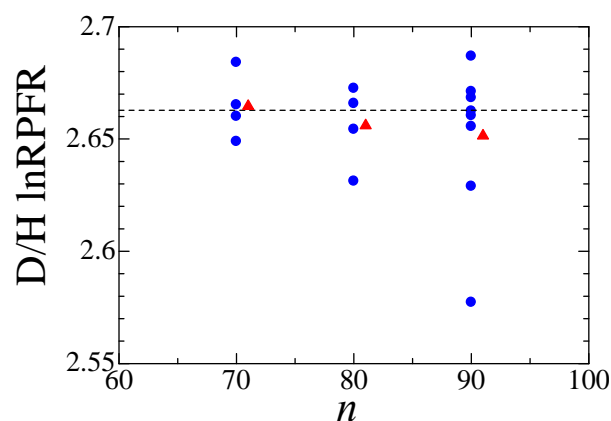
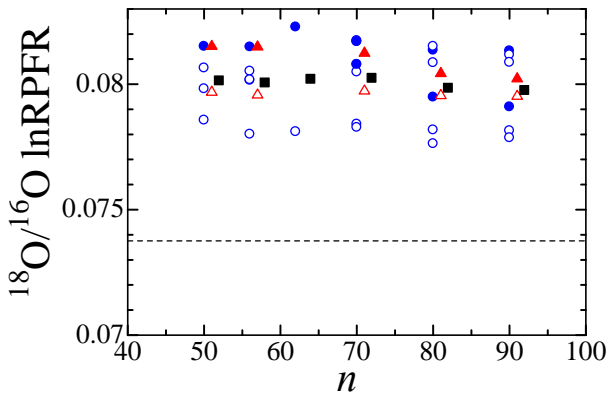


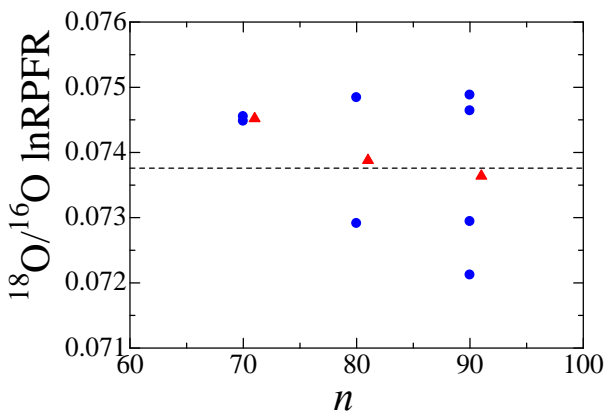
Fig. 8. Plots of D/H reduced partition function ratios in the secondary hydration sphere against  $n$ . ●: Individual data, ▲: Average of ●'s. Broken line: Hydrogen atoms in bulk water.

水分子の酸素換算分配関数比を  $n$  に対してプロットした図を示した。酸素原子は基本的に二つの結合を持つが、第一水和圏の酸素は直接Mg<sup>2+</sup>イオンと結合する以外に、水素結合を持たないものが存在する。それらの数は、水素結合を持つものが2、持たないものが4である。Fig. 9 にはそれら2種類の酸素を区別してプロットしてある。

Fig. 9 から明らかなように、水素結合を持つ酸素原子



**Fig. 9.** Plots of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  reduced partition function ratios in the primary hydration sphere against  $n$ . ●: Oxygen atoms with a hydrogen bond, ○: Oxygen atoms without hydrogen bond, ▲: Average of ●'s, △: Average of ○'s, ■: Average of ▲ and △. Broken line: Oxygen atoms in bulk water.



**Fig. 10.** Plots of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  reduced partition function ratios in the secondary hydration sphere against  $n$ . ●: Individual data, ▲: Average of ●'s. Broken line: Oxygen atoms in bulk water.

(●)と持たない酸素原子(○)とでは、換算分配関数比に差があり、前者の方が後者よりも大きな換算分配関数比値を示す。それは、各  $n$  における平均値(▲と△)を比較しても、明らかである。すなわち、水素結合を持つ酸素の方が、持たない酸素より、より強い力で束縛されており、したがってより安定である。

一方、それらの値をバルクの水(---)の場合と比較すると、明らかにバルクの水より大きな値を取っている。2種の酸素の平均値(■)でみても、それは明らかである。すな

わち、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの第一水和圏の水の酸素分子はバルクの場合に比べてかなり安定化しており、その順序は、「 $\text{Mg}^{2+}$  イオンと結合し水素結合を持つ酸素原子」>「 $\text{Mg}^{2+}$  イオンと結合し水素結合を持たない酸素原子」>「バルクの水の酸素原子」となる。

**Fig. 10** には、周りを他の水分子で囲まれた第二水和圏に存在する水分子の酸素換算分配関数比を示した。このような水分子は、 $n = 70$  辺りから出現するようになり、 $n$  の増加と共に若干増加する。**Fig. 10** から分かるように、個々のデータにはばらつきがあるが(●)、平均を取ると(▲)、バルクの水(---)の場合と殆ど変わらない。データ数があまり多くないので、明確な結論とは言えないかもしれないが、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの第二水和圏における酸素の安定性は、バルクの場合と同程度であると言える。

以上まとめると、水溶液中に  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが存在すると水の酸素原子の安定性が変化し、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンに直接結合している水分子(第一水和圏の水分子)の酸素原子の安定性は大きく向上する。しかし、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンの存在が影響するのは第一水和圏のみで、第二水和圏における水分子の酸素原子は、その安定性においてバルクの場合と殆ど変わらない。

#### 4. 結語

本研究では、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの水の水素・酸素安定性を分子軌道計算に基づき考察した。その原理は、同位体置換させた際の換算分配関数比が、安定な化学種の場合ほど大きいと言うものである。本研究で明らかとなった事項をまとめると次のようになる。

$\text{Mg}^{2+}$  イオンの第一水和圏の水和数は6である。

原子の安定性を評価する際に用いる換算分配関数比の計算においては、周りを他の水分子で囲まれた水分子を用いることが重要である。

$\text{Mg}^{2+}$  イオンの第一水和圏の水の酸素原子には、水素結合をしているものと、水素結合をしていないものが存在し、前者に共有結合している水素原子の方が、後者に共有結合している水素原子より大きな換算分配関数比を示す。すなわち、前者の水素原子の方が、より強い力で束縛されており、より安定である。しかしながら、両者の平均を取ると、換算分配関数比の値はバルクの水素の場合と殆ど変わらない。すなわち、水素の安定性に関しては、 $\text{Mg}^{2+}$

イオンの影響は殆ど見られない。また、第二水和圏の水の水素安定性は、バルクの場合とほぼ同じである。まとめとして、 $Mg^{2+}$  イオン周りの水分子の水素原子は、水和圏に依らず、その安定性において、バルクの水と殆ど変わらないということができる。

$Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏の水の酸素原子には、水素結合をしているものと、水素結合をしていないものが存在し、前者の換算分配関数比は後者のそれより大きい。すなわち、前者の方が、より強い力で束縛された状態にあり、より安定である。それらをバルクの水の酸素換算分配関数比と比較すると、それよりもだいぶ大きく、 $Mg^{2+}$  イオンの第一水和圏の水の酸素原子はバルクに存在する場合に比べて相当安定化していると言える。しかし、第二水和圏の水の酸素原子の安定性は、バルクの場合と殆ど変わらず、 $Mg^{2+}$  イオンの影響は第二水和圏には及んでいないことが分かる。

#### 謝 辞

本研究の計算の一部は、申請者の研究室の梅村一樹君にお手伝いいただいた。また、計算に際しては、上智大学メディアセンターの計算機を一部使わせていただいた。

ここに、感謝の意を表す。

#### 参考文献

- [1] Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267.
- [2] Frisch, M. J., *et al.* (2004) Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [3] Foresman, J. B. and Frisch, AE. (1993) Exploring chemistry with electronic structure methods, 2<sup>nd</sup> ed., Gaussian Inc., Pittsburgh.
- [4] Oi, T. (2002) *Ab initio* molecular orbital calculations of reduced partition function ratios of small water clusters. *J. Nucl. Sci. Technol.* **39**, 419-425.
- [5] Pálinkás, G., Radnai, T., *et al.* (1982) Hydration shell structures in an  $MgCl_2$  solution from X-ray and MD studies. *Z. Naturforsch.* **37a**, 1049-1060.
- [6] Oi, T. (2003) Vapor pressure isotope effects of water studied by molecular orbital calculations. *J. Nucl. Sci. Technol.* **40**, 517-523; and our unpublished data.



No. 0802

## States of Ions in Aqueous Solutions and Stability of Water Molecules Hydrated to Ions Studied by Computational Methods

Takao Oi (Principal investigator)

Faculty of Science and Technology, Sophia University

### Summary

Stability of hydrogen and oxygen atoms of water molecules hydrated to a magnesium ion relative to that in bulk water was studied by molecular orbital (MO) calculations. The theoretical background is that the isotopic reduced partition function ratio (rpfr) is larger for a more stable species.

All MO calculations were made at the HF/6-31G(d) level of theory using Gaussian 98 and 03 program packages. As model species of water hydrated to a magnesium ion, we considered water molecules in  $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters with  $n$  up to 90. Structures of the clusters were first optimized and, at the optimized structures, the vibrational analysis was carried out and rpfrs were calculated.

The hydration number in the primary hydration sphere around a magnesium ion was six. Oxygen atoms of some water molecules in the primary hydration sphere had one hydrogen bond while those of other water molecules had no hydrogen bond. The oxygen isotopic rpfr values of the former oxygen atoms were larger than those of the latter, and both were substantially larger than that of bulk water. Oxygen atoms in the primary hydration sphere around a magnesium ion were thus more tightly bound and consequently more stable than that in bulk water. Oxygen atoms with two hydrogen bonds in the secondary hydration sphere had rpfr values nearly equivalent to that in bulk water, which meant that their stability was comparable to that in bulk water. The existence of a magnesium ion thus affected the stability of oxygen atoms only in its primary hydration sphere and not those in secondary and higher hydration spheres.

The influence of a magnesium ion on the stability of hydrogen atoms of water molecules was minimal. Although hydrogen isotopic rpfr values of some hydrogen atoms in the primary sphere were slightly larger and those of other hydrogen atoms were slightly smaller than that of a hydrogen atom in bulk water, rpfr values of hydrogen atoms in the primary hydration sphere were, on an average, equivalent to that in bulk water. The stability of hydrogen atoms in the secondary and higher hydration spheres were also not affected by the existence of a magnesium ion.