

NaCl(H₂O)_n (n=1-7) クラスターのイオン-水間の CT 項がイオン結合に及ぼす影響

(千葉工大工) ○大矢 悠喜・工藤 翔慈・松澤 秀則

The effects of the ion-water CT interactions on the ionic bond in NaCl(H₂O)_n (n=1-7) clusters
(Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Yuki Oya, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa

The investigation of the effect of the interaction between ions and coordinated waters on the ion bond is important for the understanding of the resolution and hydration process of the salt. We have studied the effect of the charge-transfer (CT) term between the ion-water and water-water on the hydrogen bond systems. In this study, the CT term between ion-water in NaCl(H₂O)_n (n=1-7) clusters were examined in order to investigate the effect of the coordinated water on the resolution and hydration process of the NaCl salt. Sums of the CT terms of Na⁺-H₂O are about 1.0-3.5 kJmol⁻¹. On the other hand, Those of Cl⁻-H₂O (Total E_{CT}(Cl)) are 10.0-40.0 kJmol⁻¹. Figure 1 shows the relation between Total E_{CT}(Cl) and Na-Cl distance for the coordination number (N) in the cluster. It is found that the Na-Cl distance becomes long with the increasing of the Total E_{CT}(Cl).

Keywords : Charge Transfer Interaction; hydrogen clusters; NaCl

塩の溶解や水和現象を理解するには、イオンと配位した水の間にはたらく相互作用がイオン結合に及ぼす影響を明らかにすることが重要であり、当研究室ではハロゲンイオン-水間や水-水間の水素結合の強さを決める要因である電荷移動(CT)項を結合対ごとに定量的に求め、またアルカリ金属イオン-水間のイオン-（誘起）双極子間相互作用を定量的に評価し、イオンの水和に対する相互作用の影響を調べてきた。本研究では、NaCl(H₂O)_n (n=1-7) クラスターを選び、イオン-水間の結合 1 本 1 本の CT 項を求め、その強さと Na-Cl 間距離との関係を調べた。Na⁺と Cl⁻への水分子の配位数ごとに、イオン-水間の CT 項の合計と Na-Cl 間距離の関係を調べた。Na⁺-H₂O 間の CT 項の合計は約 1.0~3.5 kJmol⁻¹ と小さく、一方 Cl⁻-H₂O 間の CT 項の合計は約 10.0~40.0 kJmol⁻¹ であった。Cl⁻-H₂O 間では、Cl⁻が水素を受容して電子を配位水に供与することが CT 項の要因である。図 1 に Cl⁻への水分子の配位数 N(Cl)ごとの Cl⁻-H₂O 間の CT 項の合計(Total CT(Cl))と Na-Cl 距離の関係を示す。総じて N(Cl)が大きいと Total CT(Cl)が大きくなり、Na-Cl 距離も伸びる傾向にある。なお、図中の黒枠の領域では、CT 項が特に大きくなる結合が含まれており、その原因は、Cl⁻...HO のイオン-双極子間相互作用や配位水に隣接した水分子との水素結合の影響が考えられる。

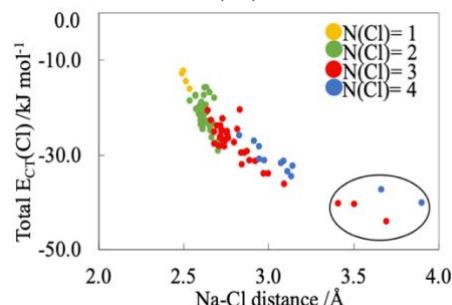


図1 配位数N(Cl)ごとのTotal E_{CT}(Cl)とNa-Cl距離の関係

1) C. Ishibashi et al. *J. Phys. Chem. A*. 119, 10241(2015)