

## 広帯域分光法及び分子動力学シミュレーションによるグアニジウムイオン及びテトラメチルアンモニウムイオンの水和水のダイナミクス

<sup>1</sup>神戸大院理, <sup>2</sup>神戸大分子フォト

○奈良隆史<sup>1</sup>, 奥田真紀<sup>2</sup>, 太田薫<sup>1,2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

### Dynamics of Hydration Water around Guanidinium Ion and Tetramethylammonium Ion Studied by Broadband Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation

○Takafumi Nara<sup>1</sup>, Masaki Okuda<sup>2</sup>, Kaoru Ohta<sup>1,2</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Science, Kobe University, Japan

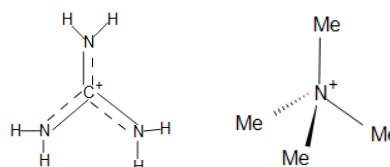
<sup>2</sup>Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

**【Abstract】** Water molecules form characteristic three dimensional network structures via hydrogen bonds, and dynamics of these structures play an important role in biological systems. In this study, we measured the complex dielectric constant (200 MHz ~ 2 THz) and absorption spectra (100 cm<sup>-1</sup> ~ 4000 cm<sup>-1</sup>) of aqueous solutions with guanidinium chloride (GdmCl) and tetramethylammonium chloride (TMACl) in a concentration range of 50 mM to 400 mM. We also conducted the molecular dynamics (MD) simulations of these ions in order to reveal microscopic details of hydration water around these ions. We found that in order to analyze the complex dielectric spectra of water satisfactorily we need six components. It is found that the reorientational relaxation time of hydration water around Gdm<sup>+</sup> is independent of the concentration in the concentration range investigated in this study. In the case of TMA<sup>+</sup>, the relaxation becomes slower as the concentration increases. From these results and the analysis of MD simulation, we constructed a hydration model of these ions.

**【序】**水は水素結合により三次元的なネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造は絶えず生成・開裂、また組み換えを起こし、水分子の集団的な運動を引き起こす。そのため、液体の水は、他の物質では見られない特異な性質を持つ。水はマイクロ波領域から中赤外領域にわたる広い周波数領域に水素結合が関連する特徴的な運動成分を持つ。我々は、近年、複数の分光装置を用いて、

MHz 帯から中赤外領域における液体の複素誘電率スペクトルの“完全”測定を行っている。すなわち、全ての周波数帯での測定が可能で、切れ目なくスペクトルを得ることができる。特に、サブテラヘルツ (THz) 帯では、スパイラル型の光伝導アンテナを用いた時間領域分光装置を用いて、30 GHz を最低周波数とする複素誘電率の精密測定が可能である。これにより、水の複素誘電率の完全な解析を行うことができる。

本研究では、有機イオンを含む水溶液に注目する。イオンが水素結合ネットワークに与える影響の大きさの序列として、Hofmeister 系列が知られており、その分子論的な解釈については多くの水和水モデルが提唱されてきた。本研究では、親水基を持つグアニジウムイオン (Gdm<sup>+</sup>) 及び疎水基を持つテトラメチルアンモニウムイオン (TMA<sup>+</sup>) を溶質として選び (Figure 1)、広帯域 (200 MHz ~ 4000 cm<sup>-1</sup>) における分光測定を行い、濃度変化から有機イオン周辺の水和水の挙動を調べ、さらに分子動力学 (MD) シミュレ



**Figure 1.** Structures of (a) guanidinium ion (Gdm<sup>+</sup>) and (b) tetramethylammonium ion (TMA<sup>+</sup>).

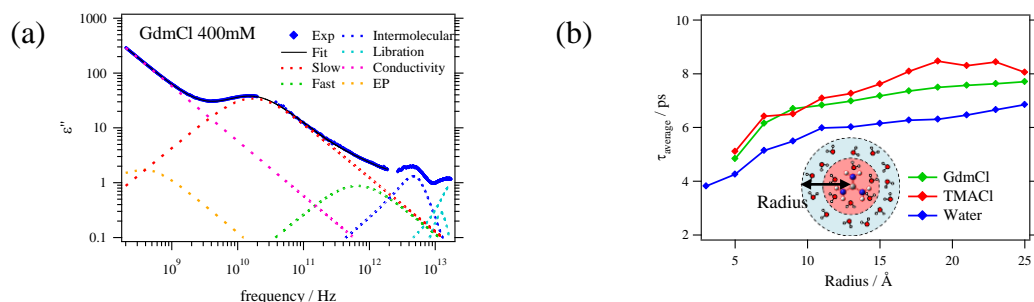
ーションを行い、有機イオンの水和構造や動的挙動について分子論的な観点から議論することを目的とした。

**【方法 (実験・理論)】** 本研究では 200 MHz から 4000  $\text{cm}^{-1}$  における周波数領域での分光測定及び MD シミュレーションによる理論解析を行った。サンプルとして、塩化グアニジウム水溶液(GdmCl)及び塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)水溶液を 50~400 mM の濃度に調整し測定に用いた。分光実験において、マイクロ波領域(200 MHz から 20 GHz)ではベクトルネットワークアナライザー、サブ THz 領域と THz 領域( $3 \text{ cm}^{-1}$  から  $100 \text{ cm}^{-1}$ )では時間領域分光法を用いて複素誘電率スペクトルを得た。また、透過型 FT-IR 測定を行い、遠赤外領域( $30 \text{ cm}^{-1}$  から  $700 \text{ cm}^{-1}$ )では水分子の分子間振動とライブラレーション運動を、中赤外領域( $600 \text{ cm}^{-1}$  から  $4000 \text{ cm}^{-1}$ )では  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  混合溶媒を用いて水の分子内振動をそれぞれ調べた。これらの測定と合わせて溶液の密度と粘度についても測定を行った。さらに AMBER12 計算プログラムにより 50 mM 相当の各サンプルに対して全 10 ns(NVT 条件、293 K、 $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ )において周期境界条件を課し、古典 MD シミュレーション計算を行った。

**【結果・考察】** 純水のマイクロ波から THz 領域の複素誘電率スペクトルは、2 つの Debye 型緩和及び 3 つの減衰振動によって再現することができる[1]。水溶液においては、伝導率の寄与の他に水と水の成分が加わると考え、その寄与を Debye 型緩和または Cole-Cole 型緩和で表すことを試みた。Cole-Cole 型を用いた場合の結果を Figure 2(a) に示す。この解析において、水と水の回転緩和はバルク水の回転緩和にあたる遅い Debye 型緩和と同程度の緩和時間を持つと考え、それらをまとめて一つの Cole-Cole 型緩和によって表現している(式(1))。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_{Slow}}{1+(i\omega\tau_{Slow})^\beta} + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{1+i\omega\tau_i} + \sum_j \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} + i \frac{\kappa}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_{inf} \quad (1)$$

Cole-Cole 型緩和は Debye 型緩和に線幅の広がりを出すパラメータ  $\beta$  を取り入れることで、不均一に分布している緩和成分を表現することができる。解析の結果、 $\text{TMA}^+$  水溶液は純水よりも遅い 10~11 ps の回転緩和を示す一方で、 $\text{Gdm}^+$  水溶液は純水と同じ回転緩和時間を示し、より緩和成分が不均一な分布を示すことが分かった。 $\text{Gdm}^+$ 、 $\text{TMA}^+$  水溶液における MD シミュレーションにおいて、溶質分子からの距離に対する全双極子モーメントの相関関数の依存性を Figure 2(b) に示す。縦軸は、相関関数の平均の緩和時間である。純水で緩和時間が距離とともに増加するが、これは水素結合ネットワークの集団性を表わしている。また、 $\text{TMA}^+$  と  $\text{Gdm}^+$  はともにその存在により緩和時間が遅くなることがわかるが、 $\text{TMA}^+$  のほうが 15 Å から 25 Å にかけてよりイオンの影響を受けていることがわかる。発表においては、このような  $\text{TMA}^+$  と  $\text{Gdm}^+$  が溶媒に及ぼす微視的な影響の類似点、相違点について、実験、計算の両面から議論を行う。



**Figure 2.** (a) Imaginary part of the dielectric spectrum of GdmCl aqueous solution. (b) Distance dependence of the average relaxation time of the correlation function of the total dipole moment around the ions.

### 【参考文献】

[1] 中塚真梨子, et al., 第 10 回分子科学討論会, 1P026 (2016).