

## イオン水溶液における集団的回転運動の理論研究

<sup>1</sup>総研大, <sup>2</sup>神戸大院・理, <sup>3</sup>分子研, <sup>4</sup>神戸大・分子フォト  
○森次宣文<sup>1</sup>, 奈良隆史<sup>2</sup>, 甲田信一<sup>1,3</sup>, 富永圭介<sup>2,4</sup>, 斉藤真司<sup>1,3</sup>

### Theoretical study of collective rotational motion in ionic aqueous solutions

○Norifumi Moritsugu<sup>1</sup>, Takahumi Nara<sup>2</sup>, Shin-ichi Koda<sup>1,3</sup>, Keisuke Tominaga<sup>2,4</sup>,  
Shinji Saito<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Functional Molecular Science, SOKENDAI, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Kobe University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>4</sup> Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

**【Abstract】** Extended hydrogen bond (HB) network plays an important role in the structure and thermodynamics of water. The dynamics of water are also affected by the HB network; for example the collective rotational relaxation is slow, approximately 10 ps, due to the large positive correlation among individual dipole moments. Recently Nara et al., have examined the complex dielectric spectra in the sub-GHz to THz frequency region of various aqueous solutions and found that the collective rotational relaxation depends on ionic species; the relaxation in tetramethylammonium ionic solution is slower than that in water, whereas that in guanidium ionic solution is almost the same as that in water. In the present study, by exploiting molecular dynamics simulations, we reveal how the collective rotational relaxation is determined in the ionic solutions by examining local structures and dynamics of water molecules near ions.

**【序】** 水分子は、周囲の水分子との四面体的な水素結合により、水素結合ネットワーク構造を形成する。このような水の構造および大きな双極子モーメントにより、水は特徴的な集団的回転運動をテラヘルツ領域に示す。この集団的回転運動はイオン水溶液にもみられる。一般に、イオンが水中に存在する場合、水-イオン間の相互作用が生じるため、イオン周囲における水分子の振る舞いは、バルクの水とは異なったものになる。奈良らは、グアニジウムイオンおよびテトラメチルアンモニウムイオン水溶液などのサブ GHz から THz におよぶ複素誘電率スペクトルを解析し、イオン種により水の集団的回転運動のイオン濃度依存性が大きく変化することを明らかにした[1]。本研究では、分子動力学計算を用い、イオン種による水の水素結合ネットワーク構造やダイナミクスの変化、スペクトルの差異の分子起源を解明することを目的とする。

**【方法】** 本研究では、分子動力学 (MD) 計算を用い、テラヘルツスペクトルや液体構造等の解析を行った。まず、水、グアニジウムイオン ( $\text{Gdm}^+$ )、テトラメチルアンモニウムイオン ( $\text{TMA}^+$ )、セシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) 水溶液に対して、それぞれ 300 K, 1 気圧の  $NPT$  条件で 500 ps の MD 計算から平均密度を求めた。得られた密度において、300 K の  $NVT$  条件で MD 計算を行い、全 50 ns のトラジェクトリデータを求めた。水分子に対しては SPC/E モデル、 $\text{Gdm}^+$ ,  $\text{TMA}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  およびカウンターイオン  $\text{Cl}^-$  に対しては、文献[2][3]のパラメータを使用した。MD 計算には、Amber14 を使用した。

**【結果・考察】** 誘電スペクトルは、系の全双極子モーメントの揺らぎにより表される。MD 計算により得られた軌跡から、系の全双極子モーメントの時間相関関数を計算し、サブ GHz から遠赤外領域のおよぶスペクトルを求めるとともに、水の集団的回転運動の時定数を求めた(Fig. 1)。計算で得られた水の集団的回転運動の緩和時間は、実験値に比べ約 1.4 ps だけ系統的に遅いが、Gdm<sup>+</sup>、TMA<sup>+</sup>、およびアルカリ金属イオン水溶液におけるイオン濃度依存性の実験結果をよく再現している。

イオン種の違いによる水の集団的回転運動の緩和時間の濃度依存性の違いの原因を明らかにするため、まず、水の一分子の回転緩和の時定数を求めた(Fig. 2)。図より、水の一分子の回転緩和は、いずれのイオンについてもイオン濃度とともに遅くなり、しかも TMA<sup>+</sup>から受ける影響が最も大きいことが分かる。

イオン濃度が 1.0 M になると、イオンの第 3 水和圏以遠の水分子数の比率は小さくなる。そのため、特にイオン近傍の局所的な構造・ダイナミクスに注目し、解析を行った。TMA<sup>+</sup>近傍における水分子は、Fig. 3 の赤で示した 4 箇所(TMA<sup>+</sup>の 3 つのメチル基に挟まれる 4 箇所の位置)に存在しやすい。MD 計算において純水の一分子の回転緩和は 4.9 ps であるのに対し、0.05 M における TMA<sup>+</sup>水溶液では、TMA<sup>+</sup>近傍の 4 個の水分子の回転緩和時間は 7.2 ps、1.0 M の TMA<sup>+</sup>水溶液では 8.9 ps と、純水の水分子の回転緩和時間よりも増加していく。水分子の局所構造については、TMA<sup>+</sup>近傍の 4 個の水分子に配位する水分子の数は平均 3.1 個であり、TMA<sup>+</sup>と水分子 3 個の計 4 配位の構造を形成しやすいことが分かった。以上のことから、TMA<sup>+</sup>近傍の水分子は、回転緩和が非常に遅く、さらにその水分子が周りの水分子と秩序高い水素結合ネットワーク構造を形成することにより、TMA<sup>+</sup>近傍の水の運動が鈍化し、集団的回転運動の緩和時間が遅くなっていることが示唆される。

発表では、TMA<sup>+</sup>に加えて、Gdm<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>についても、イオン近傍における局所的な水和構造、水分子の運動について議論する。

### 【参考文献】

- [1] 奈良隆史, et al., 第11回分子科学討論会, 1C04 (2017).
- [2] S. Weerasinghe, and P. E. Smith, *J. Chem. Phys.* **121**, 2180 (2004).
- [3] I. S. Joung, and T. E. Cheatham, III, *J. Phys. Chem.* **112**, 9020 (2008).

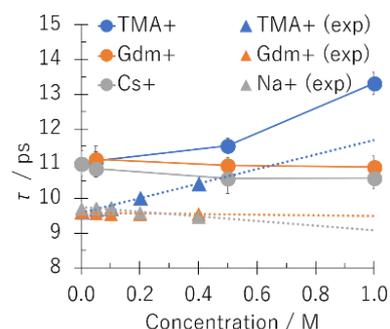


Fig. 1. Relaxation times of collective rotational motion in ionic solutions

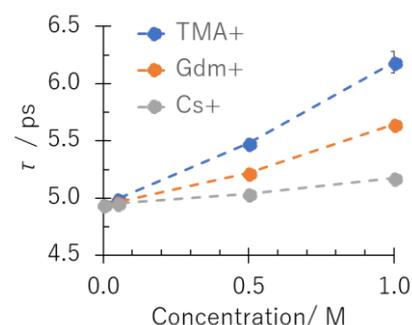


Fig. 2. Relaxation times of single-molecule rotational motion in ionic solutions

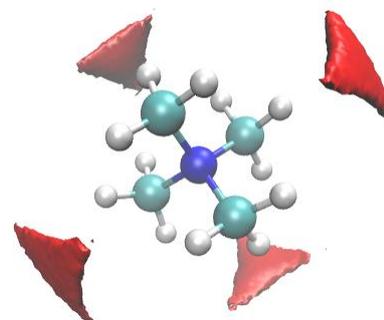


Fig. 3. Spatial distribution of water molecules (red) near a TMA ion