

軟 X 線吸収分光法による塩水溶液の水和構造の元素選択的観測

長坂 将成

自然科学研究機構分子科学研究所

概要 粘度, 沸点, 融点などの塩水溶液の物性は, 溶質であるイオンと溶媒の水の間の分子間相互作用により決まる。軟 X 線吸収分光法 (XAS) は, 軽元素の電子状態を元素選択的に観測する手法であり, 塩水溶液中のイオンと水を分離して電子状態解析が行える。最近, 我々は液体層の精密厚さ制御法 (20 ~ 2,000 nm) を開発することで, 液体試料の XAS 測定を実現した。本研究では, 塩化リチウム (LiCl) 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定から, 水溶液中の Li⁺イオンの水和構造における配位水の構造の濃度変化を調べる。一方, 水和構造をイオン側から調べるには, 200 eV 以下の低エネルギー領域 (Li-K: 60 eV, Cl-L: 200 eV) の XAS 測定が必要である。しかしながら, 200 eV の軟 X 線の透過率は極端に小さくて, 目的の一次回折光 (200 eV) の強度変化が高次回折光 (400, 600 eV) の寄与に埋もれてしまうため, これまで溶液の XAS 測定は不可能であった。本研究では, 高次回折光を除去する測定システムを開発することで, LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の実現を目標とする。実験は分子研 UVSOR の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。異なる濃度の LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定から, Li⁺イオンの水和構造を配位水側から調べた。この結果, 配位水のピークは, 8 M までは低エネルギーシフトするのに対して, それよりも高濃度になると高エネルギーシフトすることを見出した。高濃度になるほど, Li⁺イオンの水和構造に Cl⁻イオンの影響がでるため, 2 つの濃度領域が現れたと考えられる。一方, 200 eV 以下の XAS 測定を実現するには, 一次回折光の強度変化が高次回折光に埋もれないようにする必要がある。そのために, 240 eV 以上の高次回折光を除去する軟 X 線透過アルゴン窓の確立と共に, 高強度な一次回折光を得るために超薄型液体セルの開発を行った。これにより, まだ不完全ではあるが, 2 M LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定を実現した。今後は, 透過軟 X 線強度を大きくすることで, より信頼性の高い XAS スペクトルの取得を目指す。これにより, イオンと配位水の両方から電子状態解析を行うことで, LiCl 水溶液の水和構造を総合的に理解することを目指す。

1. 研究目的

粘度, 沸点, 融点などの塩水溶液の物性は, 溶質であるイオンと溶媒の水の間の分子間相互作用により決まる。軟 X 線吸収分光法 (XAS) は, 元素選択的に液体の局所電子状態を調べる手法であり, 硬 X 線領域では観測できない軽元素 (Li, B, C, N, O) の電子状態が分かる。軟 X 線は液体に強く吸収されるため, 液体の XAS 測定は困難であったが, 我々の開発した精密厚さ制御法 (20 ~ 2,000 nm) により実現した^(1,2)。そして, 塩化リチウム (LiCl) 水溶液の O-K 吸収端 (530 eV) の XAS 測定を行い, 水の水素結合を反映した Pre-edge ピークから, Li⁺イオンに配位した水と

バルク部分の水の寄与を分離することに成功した⁽³⁾。ただし, O-K 吸収端では, 水和構造の配位した水分子側しか分からない。

一方, 200 eV 以下の低エネルギー領域には, Li-K (60 eV), Cl-L (200 eV) 吸収端があり, イオン側から水和構造を調べられるので重要である。軟 X 線は回折格子で単色化するため, 目的の一次回折光と共に高次回折光が存在する。低エネルギー領域では軟 X 線透過率が極端に小さくて⁽⁴⁾, 目的の一次回折光 (200 eV) の光強度が, 高次回折光 (400 eV, 600 eV) に埋もれてしまうため, XAS 測定は困難であった。本研究では, 高次回折光を除去する測定

システムを開発することで、LiCl水溶液のLi-K、Cl-L吸収端のXAS測定を実現することを目的とする。これにより、LiCl水溶液の水和構造をLi⁺とCl⁻イオン側から調べて、配位水側(O-K)の情報と合わせることで、水和構造を総合的に理解することを目標とする。

2. 研究方法

Fig. 1(a)に示す溶液XAS測定装置を、分子研UVSORの軟X線ビームラインBL3Uに接続することで実験を行った。液体セルは常圧のヘリウム環境下であり、超高真空下の軟X線ビームラインとは200 × 200 μm²の窓サイズのSi₃N₄膜(100 nm厚)で分離している。ヘリウムは軟X線を透過する特長があり、1 cmの距離の大気圧のヘリウムにおいて、160 eVで11%、190 eVで22%、400 eVで82%、530 eVで93%の軟X線を透過する⁽⁴⁾。液体セルはヘリウム環境下であり、その液体層は2枚のSi₃N₄膜(100 nm厚)で挟み、外側からO-ringで押さえることで構成する。XAS測定は液体層を透過した軟X線の強度を、フォトダイオード検出器で測定することで行う。透過法によるXAS測定を行う上で、液体層の厚さ制御が重要である。我々は、液体セルの周りのヘリウムの圧力を0.12 ~ 0.1 MPaと調整することで、液体層を構成するSi₃N₄膜が押される効果を用い

て、液体層の20 ~ 2,000 nmの範囲での精密厚さ制御に成功した⁽¹⁾。**Fig. 1(b)**に異なる厚さの液体水のO-K吸収端XASスペクトルを示す。異なる厚さの液体水のXASスペクトルが高精度で測定できていることが分かる。これにより、希薄な溶液では液体層を厚くして、高濃度の溶液では液体層を薄くすることで、最適な吸光度に調整できるため、広い濃度領域での溶液のXAS測定を実現した。

3. 研究結果

本研究では、(3.1)異なる濃度のLiCl水溶液のO-K吸収端XAS測定を行い、Li⁺イオンの水和構造を水分子側から調べた。その後、LiCl水溶液と比較するために、(3.2)固体LiClのLi-K、Cl-L吸収端XAS測定を行った。そして、(3.3)様々な技術開発を行うことで、2 M LiCl水溶液のLi-K、Cl-L吸収端XASスペクトルを得た。以下にその詳細を述べる。

3. 1. LiCl水溶液のO-K吸収端XAS測定

まずは、LiCl水溶液中のLi⁺イオンの水和構造を配位水側から調べた。**Fig. 2(a)**に異なる濃度のLiCl水溶液のO-K吸収端XASスペクトルを示す。XASスペクトルにおいて、535.5 eV、536.8 eV、538.8 eV、543.5 eVにおいて等吸収点が確認された。

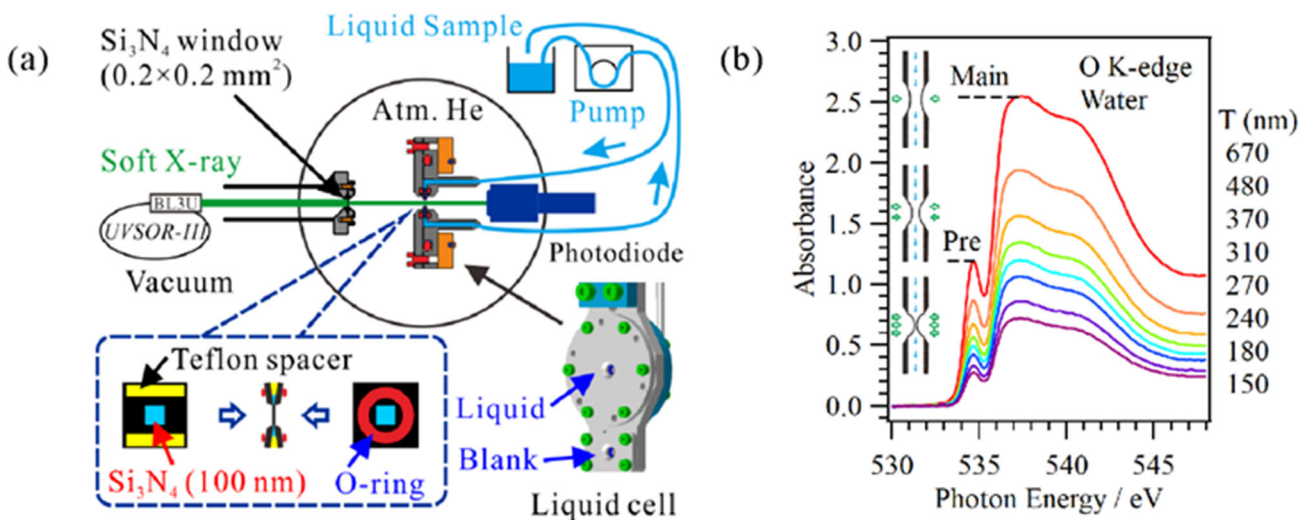


Fig. 1. (a) Schematics of an XAS measurement system for liquid samples. (b) O K-edge XAS spectra of liquid water at different thicknesses. The inset shows a schematic of the liquid layer whose thickness is controlled by adjusting helium pressure.

これは、過去の我々の研究で分かったように⁽³⁾, XAS スペクトルが Li^+ イオンに第一配位した水 (O_{fw})と、それ以外のバルク水 (O_{bw})の寄与の重ね合わせで説明できることを表す。一方、水の水素結合の情報を反映する Pre-edge 領域では、534.6 eV 付近において等吸収点になっていないことが分かった。これは、 Li^+ イオンの第一配位水の構造に濃度依存性があることを表す。そこで、Fig. 2(b)に示すように、Pre-edge 領域において、 O_{fw} と O_{bw} の寄与をフィッティングにより分離した。 Li^+ イオンへの水の配位数が4であることを用いて⁽⁵⁾, O_{fw} と O_{bw} の存在比率を固定した。Fig. 2(c)にフィッティング解析により求めた、2 M LiCl 水溶液からの Li^+ イオンへ第一配位した水 (O_{fw})のエネルギーシフトの濃度依存性を示す。塩濃度を上げると、8 M まではピークが低エネルギーシフトすることが分かる。一方、8 M 以上では、濃度が大きくなるほど、高エネルギーシフトすること

を見出した。このように、8 M を境にして、 Li^+ イオンの第一配位水のピークシフトには2つの濃度領域があることが分かった。

3. 2. 固体 LiCl の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定

LiCl 水溶液中の Li^+ と Cl^- イオンの水和構造と固体 LiCl との違いを調べるために、固体 LiCl の XAS 測定を行った。固体 LiCl は真空中にカーボンテープで設置した。XAS 測定は軟 X 線を照射したときの試料電流を観測することで行った。Fig. 3(a)に固体の塩化リチウムの Li-K 吸収端 XAS スペクトルを示す。このスペクトル形状は過去の結果⁽⁶⁾を良く再現する。一方、Fig. 3(b)には固体の塩化リチウムの Cl-L 吸収端 XAS スペクトルを示す。このスペクトルでは、 $\text{Cl L}_3, \text{L}_2$ 吸収端の領域が重なっている。

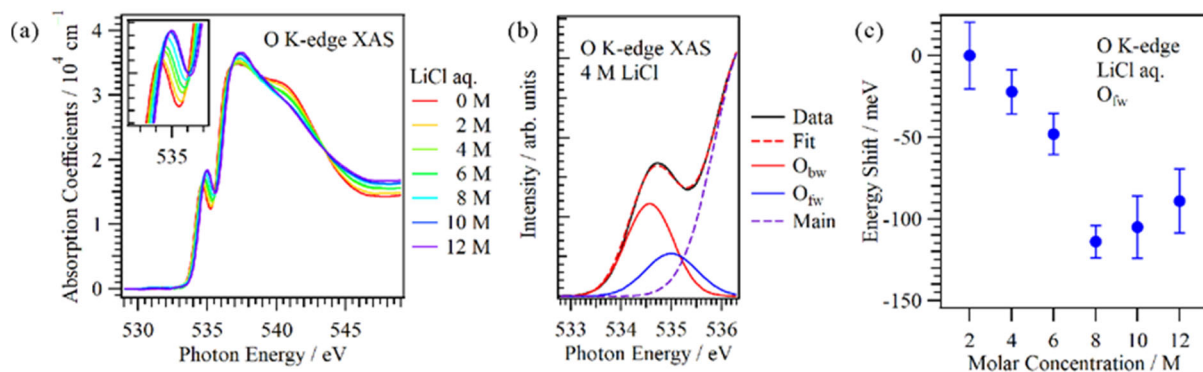


Fig. 2. (a) O K-edge XAS of aqueous LiCl solutions at different concentrations. (b) Fitting analysis in the pre-edge region of O K-edge XAS for 4 M LiCl solution. (c) The shift of first hydration shells of Li^+ ions (O_{fw}) relative to the peak of 2 M LiCl solutions as a function of concentration.

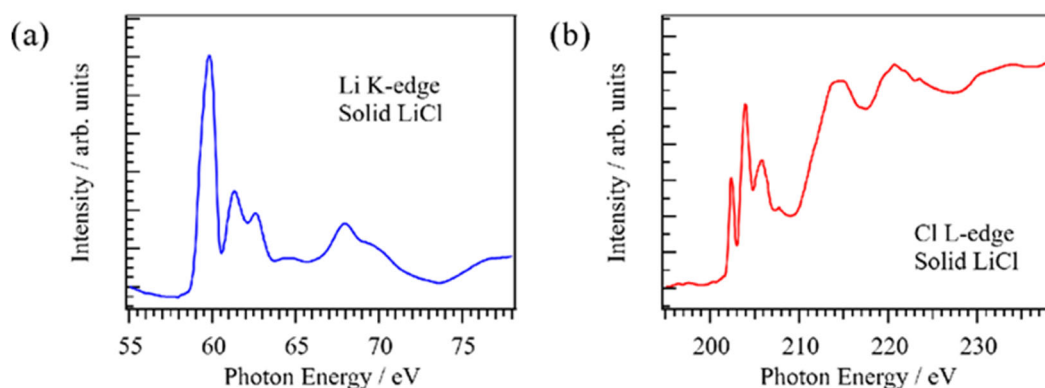


Fig. 3. XAS spectra of solid LiCl. (a) Li K-edge, and (b) Cl L-edge.

3. 3. LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の実現

LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定を実現するために、様々な技術開発を行った。まず、(3.3.1) 低エネルギー領域の軟 X 線を高効率に得るために、新たな軟 X 線透過窓を確立した。次に、(3.3.2) 低エネルギー領域の軟 X 線透過率の計算を行い、どのような測定条件が必要かを探索した。それにより、ガスの光路長を短くする必要が分かったため、(3.3.3) 超薄型液体セルの開発を行った。そして、(3.3.4) 2 M LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定を、超薄型液体セルを用いて行った。以下にその詳細を述べる。

3. 3. 1. 新たな軟 X 線透過窓の開発

ヘリウムは大気圧においても軟 X 線を良く透過するため、大気圧下の試料の XAS 測定に一般的に用いられる⁽⁷⁾。また、C-K 吸収端 (280 eV) から O-K 吸収端 (530 eV) までの軟 X 線を透過する水の窓領域も良く用いられている⁽⁸⁾。しかしながら、ヘリウムを用いると、光エネルギーが低いほど、

軟 X 線透過率が小さくなるため、高次回折光の割合が大きくなる。**Fig. 4(a)**に大気圧ヘリウム環境下における 53 ~ 249 eV までの軟 X 線透過スペクトルを示す。軟 X 線透過スペクトルでは、Si-L 吸収端 (100 eV) に Si_3N_4 膜のピークが観測されるはずである。また、ジメチルスルホキシド (DMSO) ガスを混ぜた状態にも関わらず、S-L 吸収端 (170 eV) に DMSO ガスのピークが観測されない。また、200 eV 付近にピークが観測されるが、これは Si_3N_4 膜の N-K 吸収端 (400 eV) の二次回折光由来である。

一方、**Fig. 4(b)**に大気圧下のアルゴンの軟 X 線透過スペクトルを示す。アルゴンはヘリウムよりも軟 X 線透過率が非常に小さいにも関わらず、Si-L 吸収端の Si_3N_4 膜、S-L 吸収端の DMSO ガスのピークが正しく観測されることが分かった。これは、Ar-L 吸収端 (240 eV) により⁽⁹⁾、高次回折光が除去できたためである。このように、低エネルギー領域での新たな軟 X 線透過窓であるアルゴン窓の確立に成功した⁽¹⁰⁾。

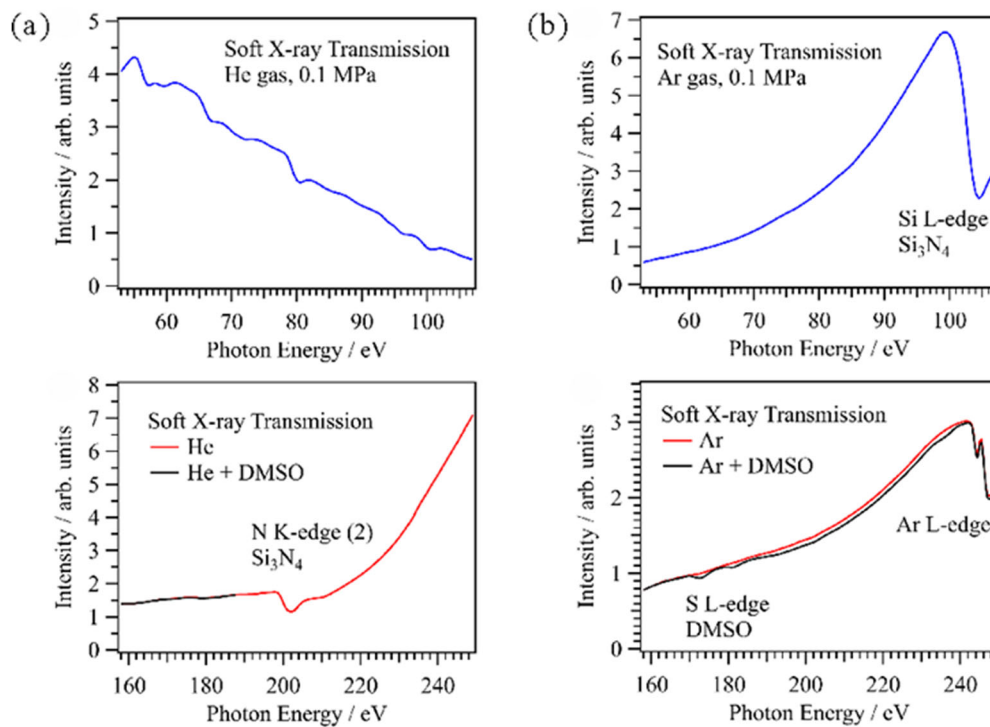


Fig. 4. Soft X-ray transmission of (a) helium and (b) argon gas in the low energy region.

3. 3. 2. 低エネルギー領域の軟 X 線透過率の計算

Fig. 5(a)に現在の液体セル(Si_3N_4 : 400 nm, Water: 300 nm, He 20 mm)における、軟 X 線透過率を示す。液体セルのセットアップは Fig. 1(a)に示した。He 20 mm では、200 eV 以上で大きな軟 X 線透過率を示すが、低エネルギー領域の軟 X 線透過率はほぼゼロとなる。一方、He ガスの光路長を 2 mm とすると、低エネルギー領域にも軟 X 線透過率が増えて、Si-L 吸収端の前の 60 ~ 100 eV の領域と、180 eV 以上のエネルギー領域においても、軟 X 線を透過する。しかしながら、高エネルギー領域の軟 X 線透過率が非常に大きいため、高次回折光の寄与が大きくなるため、目的の一次回折光の強度変化が埋もれてしまうと考えられる。そこで、(3.3.1)の研究成果である軟 X 線透過アルゴン窓を用いた場合の軟 X 線透過率を計算した。バッファガスをアルゴンにすると、60 ~ 100 eV と 180 ~ 240 eV のエネルギー領域に軟 X 線透過率があり、高次回折光が存在するエネルギー領域の軟 X 線を除外できるため、低エネルギー領域の XAS 測定が実現できることが分かる。

Fig. 5(b)に示すように、これまでの液体セル(Si_3N_4 , He 20 mm)では、200 eV 以上において 0.2 程度の軟 X 線透過率を示すことが分かる。一方、低エネルギー領域において、上記の条件(Si_3N_4 , Ar 2 mm)では、軟 X 線透過率が非常に低いことが分かる。これは、 Si_3N_4 膜の Si-L 吸収端(100 eV)により、軟 X 線が強く吸収されるためである。ここで、 Si_3N_4 膜の代わりに Si を含まない高分子膜にすると、低エネルギー領域においても 0.1 程度の軟 X 線透過率をもつことが分かった。更に、アルゴンガスにより高次回折光も除去できるので、低エネルギー領域の液体の XAS

測定を実現できると考えられる。本研究においては、 Si_3N_4 膜を用いて XAS 測定を行ったが、将来的には自立した高分子ナノ膜の調製技術⁽¹¹⁾を用いて、Si を含まない高分子ナノ膜を用いた XAS 測定を計画している。これにより、高強度の軟 X 線が低エネルギー領域でも得られるため、高精度な XAS 測定を実現できると期待される。この将来計画については、(5.1)で述べる。

3. 3. 3. 超薄型液体セルの開発

軟 X 線透過率の計算から、アルゴンの光路長を 2 mm 程度に抑えられるように、超薄型液体セルを開発することが、低エネルギー領域の XAS 測定に必要な不可欠であることが分かった。そこで、Fig. 6 に示す、超薄型液体セルを開発した。Fig. 6(a)は超薄型液体セルを、溶液 XAS 測定システムに設置した模式図である。超薄型液体セル中の液体層は 2 枚の Si_3N_4 膜(100 nm 厚)で挟むことで構成して、周りを常圧のアルゴンで満たしている。 Si_3N_4 膜のフレームと O-ring の厚さを考慮すると、超薄型液体セルは 2.4 mm まで薄くできる。Fig. 6(b)に示すように、超薄型液体セルは液体の導入口があり、シリンジポンプを用いて試料の位置を変えることなく溶液の交換が可能である。また、チラーを用いて、液体セルの背後に設置した銅板の温度を調整することで、溶液の温度制御も可能である。常圧アルゴン下の試料槽は、超高真空下の軟 X 線ビームラインと検出器部分と、前後の Si_3N_4 膜(100 nm 厚)で分離する。この Si_3N_4 膜の窓サイズは $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ であるので、真空と大気圧の差圧に耐えられる。また、この部分のホルダーの厚さを考慮すると、アルゴンの光路長は 2.6 mm まで短くできる。

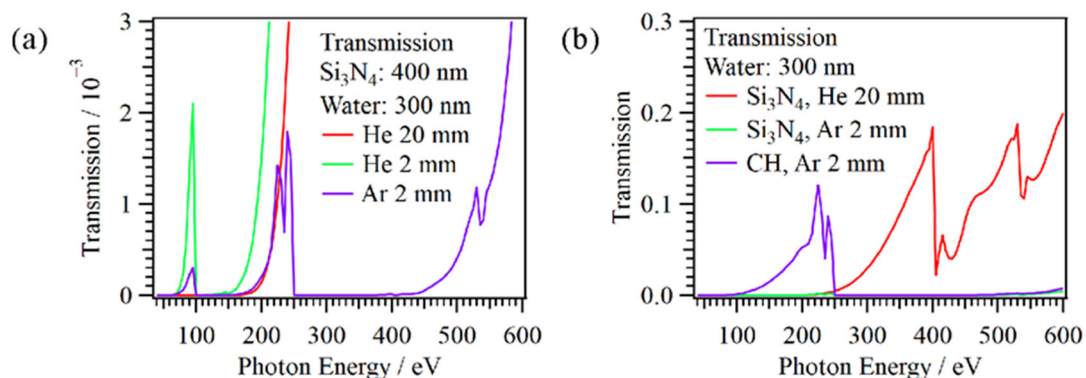


Fig. 5. Calculated soft X-ray transmission of a liquid flow cell with a water layer (300 nm) including (a) Si_3N_4 membranes and (b) polymer membranes.

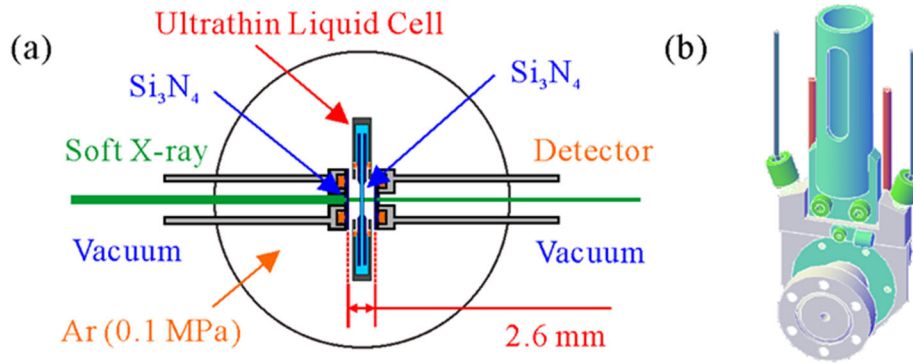


Fig. 6. (a) A schematic of the XAS measurement system in the low-energy region with the ultrathin liquid cell. (b) The image of the ultrathin liquid cell.

Fig. 7 に実際に作製した超薄型液体セルの写真を示す。Fig. 7(a)が超薄型液体セルの内部の写真であり、液体セルのくぼみ部分に2枚の Si_3N_4 膜が設置されているのが分かる。この領域には液体の通り穴が2つあり、液体試料のその場での流通が可能である。Fig. 7(b)が組み立てた液体セルの正面の写真である。先ほどの Si_3N_4 膜の上に押さえ板を置くことで、液体試料がセルから漏れないようにしている。Fig. 7(c)が超薄型液体セルの側面図であり、軟X線照射部分の厚さが2.4 mmとなっている。これにより、2.6 mmのアルゴン光路長を実現することができる。

3. 3. 4. LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 8(a)に2 M LiCl 水溶液の Li-K 吸収端 XAS スペクトルを示す。57 eV 付近に Li^+ イオンのピークが観測された。ただし、光強度が非常に小さいため、S/N 比があまりよくない。56.3 eV 付近のピークはノイズであると考えられる。一方、Fig. 8(b)に2 M LiCl 水溶液の Cl-L 吸収端の XAS スペクトルを示す。203 eV 付近にピークがあるのが分かる。これらの XAS スペクトルは、Fig. 3 に示した固体 LiCl の XAS スペクトルと傾向がよく一致する。

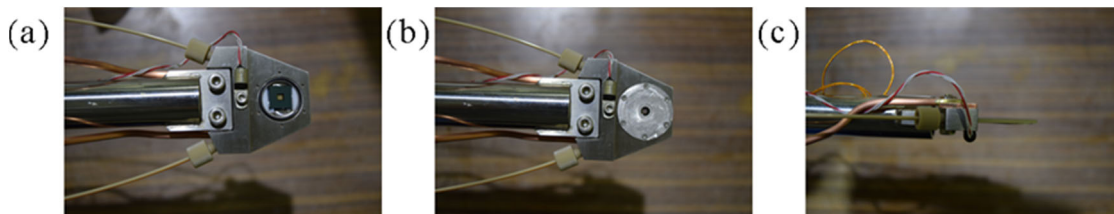


Fig. 7. Photographs of the ultrathin liquid cell. (a) An inside view, (b) a top view, and (c) a side view.

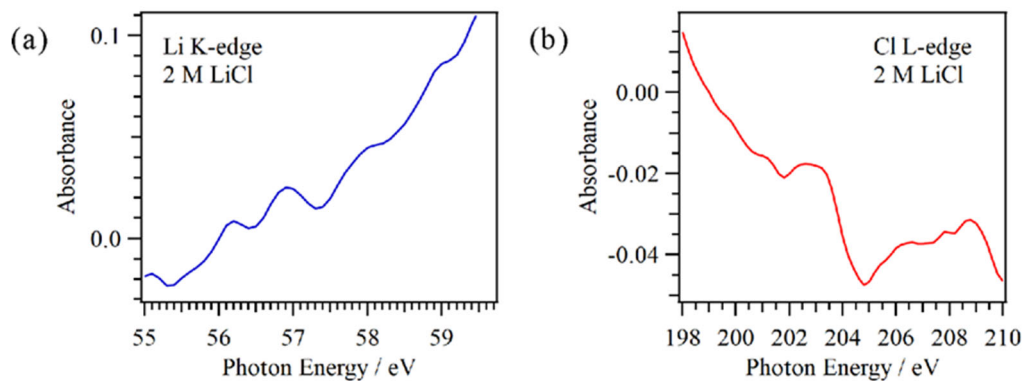


Fig. 8. XAS spectra of 2M aqueous LiCl solutions at (a) the Li K-edge and (b) the Cl L-edge.

4. 考察

実験結果の考察として、(4.1) Li⁺イオンの水和構造の濃度依存性に関する議論と、(4.2) Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定で得られた、LiCl の固体から水溶液へのスペクトル変化についての議論を行った。以下に、その詳細について述べる。

4. 1. Li⁺イオンの水和物の濃度依存性

異なる濃度の LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定から、Li⁺イオンの第一配位水には、8 M を境にして 2 つの濃度領域があることが分かった (**Fig. 2(c)**)。この濃度変化の原理を明らかにするには、配位水側だけでなく、Li⁺イオンと Cl⁻イオン側の電子状態解析が必要不可欠である。今後の課題 (5.1) で述べるように、現在 LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定を実現することを目指している。一方、LiCl 水溶液の分子動力学計算を行ったところ、Li⁺イオンと第一配位水の結合距離が高濃度になるほど減少することが分かった。また、Li⁺ - Li⁺ のイオン間距離に着目すると、8 M 付近まではほとんど変化しないのに対して、8 M より高濃度になると、イオン間距離が増大することが分かった。LiCl 水溶液が高濃度になると、Li⁺イオンの第一配位水に Cl⁻イオンの影響がでることが知られている⁽¹²⁾。Li⁺イオンの第一配位水のエネルギーシフトにも、Cl⁻イオンの影響がでたため、2 つの濃度領域を示したと考えられる。

4. 2. 固体から水溶液への XAS スペクトルの変化

Fig. 3(a) に示したように、固体 LiCl の Li-K 吸収端 XAS スペクトルでは、59.8 eV 付近に強いピークを持つ。一方、**Fig. 8(a)** に示したように、2 M LiCl 水溶液では 57 eV 付近にピークがあり、固体から水溶液では -2.8 eV 程度のエネルギーシフトを示す。これは、水溶液になると、Li⁺イオンの周りを水が配位する構造となり、Li⁺が一価イオンとして存在するためであると考えられる。一方、**Fig. 3(b)** と **Fig. 8(b)** で示した、Cl-L 吸収端 XAS スペクトルでは、固体で観測された 3 つのピークが水溶液ではブロードになり、1 つのピークとして観測されていることが分かる。ピークは固体から水溶液では全体的に低エネルギーシフトしているようである。しかしながら、LiCl 水溶液の Cl-L 吸収端 XAS スペクトルはまだ高精度で得られていない。そのため、詳細な議論は XAS スペクトルが高精度に得られてから行う予定である。

5. 今後の課題

本研究により、LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定から、Li⁺イオンの水和物の濃度依存性を水分子側から詳細に調べることに成功した。一方、Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定については、透過軟 X 線強度が弱いため S/N 比が悪い問題があるものの、2 M LiCl 水溶液の XAS 測定が行えることを確認した。今後の課題としては、(5.1) 200 eV 以下の軟 X 線強度を大きくすることで、LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定をより高精度に行うと共に、(5.2) 分子動力学計算と内殻励起計算も行うことで、XAS のピークシフトから Li⁺, Cl⁻イオンの水和構造の濃度依存性を明らかにすることにある。以下に、今後の課題についての詳細を述べる。

5. 1. Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の高精度化

(3.3.2) の軟 X 線透過率の計算で議論したように、液体セルを構成する Si₃N₄ 膜は Si-L 吸収端 (100 eV) の影響で、低エネルギー領域の軟 X 線を強く吸収する。これを解決するには、Si を含まない高分子膜を液体セルの窓材として用いる必要がある。現在、自立した高分子ナノ膜の調製技術⁽¹¹⁾を用いて、**Fig. 9** に示すように、開発した超薄型液体セルに入るよう高分子ナノ膜の調製を行っている。これにより、200 eV 以下の低エネルギー領域において、透過軟 X 線の強度を向上させることで、高精度な XAS 測定を行う予定である。

5. 2. LiCl 水溶液の分子動力学計算と内殻励起計算

我々は、溶液の XAS スペクトルのピークシフトから、溶液中の分子間相互作用を調べる方法を確認している。具体的には、分子動力学計算から、溶液中の分子間の動径分布関数を得ることで、いくつかのモデル構造を得る。そして、それぞれのモデル構造において、量子化学に基づく内殻励起計算を行うことで、内殻励起スペクトルを得る。この計算結果を XAS 実験の結果と比較することで、ピリジン水溶液⁽¹³⁾ やアセトニトリル水溶液⁽¹⁴⁾ の分子間相互作用の濃度依存性を議論した。将来的には、LiCl 水溶液においても、分子動力学計算と内殻励起計算を行うことで、Li⁺ と Cl⁻イオンの水和構造の濃度依存性を詳細に明らかにしたいと考えている。

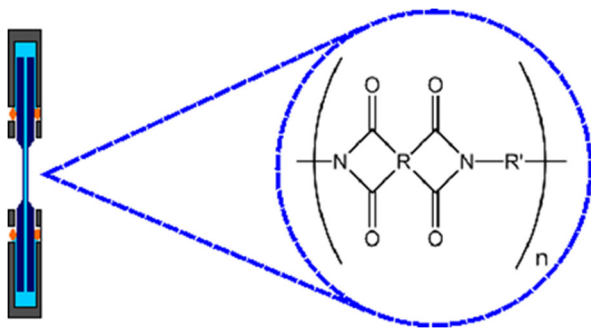


Fig. 9. Schematics of polymer membranes in the ultrathin liquid cell.

6. 文献

- 1) M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, and N. Kosugi, Reliable absorbance measurement of liquid samples in soft X-ray absorption spectroscopy in transmission mode, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **224**, 93-99 (2018).
- 2) M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, Soft X-ray absorption spectroscopy of liquids for understanding chemical processes in solution, *Anal. Sci.* **36**, 95-105 (2020).
- 3) M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, Interaction between water and alkali metal ions and its temperature dependence revealed by oxygen K-edge X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **121**, 10957-10964 (2017).
- 4) C. T. Chantler, Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray ($Z=30-36$, $Z=60-89$, $E=0.1$ keV-10 keV), addressing convergence issues of earlier work, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597-1048 (2000).
- 5) N. Ohtomo and K. Arakawa, Neutron diffraction study of aqueous ionic solutions. I. Aqueous solutions of lithium chloride and cesium chloride, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2755-2759 (1979).
- 6) C. O'Shaughnessy, G. S. Henderson, B. J. A. Moulton, L. Zuin, and D. R. Neuville, A Li K-edge XANES study of salts and minerals, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 543-551 (2018).
- 7) Y. Tamenori, Development of a differential pumping system for soft X-ray beamlines for windowless experiments under normal atmospheric conditions, *J. Synchrotron Rad.* **17**, 243-249 (2010).
- 8) C. Spielmann, N. H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schnürer, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrowschek, and F. Krausz, Generation of coherent X-rays in the water window using 5-femtosecond laser pulses, *Science* **278**, 661-664 (1997).
- 9) O.-P. Sairanen, A. Kivimäki, E. Nömmiste, H. Aksela, and S. Aksela, High-resolution pre-edge structure in the inner-shell ionization threshold region of rare gases Xe, Kr, and Ar, *Phys. Rev. A* **54**, 2834-2839 (1996).
- 10) M. Nagasaka, Soft X-ray absorption spectroscopy in the low-energy region explored using an argon gas window, *J. Synchrotron Rad.* **27**, 959-962 (2020).
- 11) S. Fujikawa, M. Ariyoshi, R. Selyanchyn, and T. Kunitake, Ultra-fast, selective CO₂ permeation by free-standing siloxane nanomembranes, *Chem. Lett.* **48**, 1351-1354 (2019).
- 12) W. Wachter, Š. Fernandez, R. Buchner, and G. Hefter, Ion association and hydration in aqueous solutions of LiCl and Li₂SO₄ by dielectric spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **111**, 9010-9017 (2007).
- 13) M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, Intermolecular interactions of pyridine in liquid phase and aqueous solution studied by soft X-ray absorption spectroscopy, *Z. Phys. Chem.* **232**, 705-722 (2018).
- 14) M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, Microheterogeneity in aqueous acetonitrile solution probed by soft X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **124**, 1259-1265 (2020).

Element Specific Observation of Hydration Structures in Aqueous Salt Solutions by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Masanari Nagasaka

Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Science

Summary

Microscopic properties of aqueous salt solutions such as viscosity, boiling point, and melting point, are influenced by the interaction between solute ions and solvent water molecules. Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element specific method for light elements, where the electronic structures of ions are separately observed from those of solvent water molecules in aqueous salt solutions. Recently, we have realized XAS of liquid samples in transmission mode by developing the precise thickness control method (20 ~ 2000 nm). However, it is impossible to measure XAS of liquid samples in the low energy region below 200 eV including Li K-edge (60 eV) and Cl L-edge (200 eV) since transmitted soft X-rays mostly consist of high order X-rays due to the small transmission of first order X-rays. The experiments were performed at soft X-ray beamline BL3U at the UVSOR-III Synchrotron. From O K-edge XAS of aqueous LiCl solutions, the peak related to water molecules in the first coordination shells of Li⁺ ions shows a lower energy shift by increasing the salt concentration until 8 M, but it shows a higher energy shift above 8 M. This behavior would be caused by the interaction of Cl⁻ ion to the hydration shell of Li⁺ ion at the high concentration region. On the other hand, we have established soft X-ray transmission argon gas window that removes higher order X-rays above 240 eV and have developed an ultrathin liquid cell for obtaining the high photon flux of first order X-rays below 200 eV. By using these techniques, we have obtained XAS spectra of 2 M LiCl solutions at the Li K-edge and Cl L-edge though a signal-to-noise ratio is still not enough. In the future, we will measure XAS of aqueous LiCl solutions with a high precision by increasing the photon flux of first order X-rays. The hydration shell of Li⁺ ions will be investigated from both Li⁺ ions and hydrating water molecules by XAS at the Li and O K-edges.