

軟 X 線吸収分光法による塩水溶液の水和構造の濃度依存性の解明

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 (20~2000 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ことを目的とする。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。この 2 つの濃度領域を明らかにするために, 異なる濃度の LiCl 水溶液の分子動力学 (MD) 計算を行った。 Li^+ イオンと水の間の動径分布関数は, 高い濃度ほど低距離側にシフトする。動径分布関数 $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ は, 高い濃度ほど高距離側にシフトする。一方, 動径分布関数 $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ は, 8 M まではほとんど距離が変化しないが, 8 M 以上で高距離側にシフトする。以上の動径分布関数の距離の変化が, XAS における 2 つの濃度領域に対応すると考えられる。今後は, イオンの水和構造の様々な構造モデルごとに内殻励起計算を行うことで, より詳細に濃度依存性について議論する。また, イオンの水和構造を, 配位水側から調べるだけでなく, イオン側から調べるのが重要である。しかしながら, Li-K, Cl-L 吸収端の存在する低エネルギー領域は軟 X 線透過率が極端に小さいため, 測定が困難であった。我々は, Si を含まない窓材を用いた超薄型液体セルの開発を続けていて, 将来的に異なる濃度の LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の実現を目指している。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今後の目標とする。

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 (20~2000 nm) により実現した⁽¹⁻³⁾。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⁽⁴⁾。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⁽⁵⁾, 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。最近、我々はアルゴンが60~240 eVにおいて有効な軟X線透過窓となることを発見した⁽⁶⁾。また、低エネルギー領域の溶液のXAS測定のための条件探索を行った。その結果、アルゴンの光路長を2 mm程度に抑えれば、低エネルギー領域において溶液のXAS測定を行えることを見出した。

本研究ではLiCl水溶液のO-K吸収端XAS測定を異なる濃度で行うと共に、分子動力学(MD)計算により、イオンと水の間分子間距離の濃度依存性を調べた。これにより、LiCl水溶液の水和構造の濃度依存性について議論した。本研究では、LiCl水溶液のLi-K吸収端XAS測定の実現のために、超薄型液体セルの開発を続けている。現在、Siを含まない窓材を組み込んだ液体セルの開発を行っていて、その進捗についても報告する。

2. 研究方法

2.1 溶液のXAS測定

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にあり、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⁽⁵⁾。液体セルはヘリウム環境下にあり、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20~2000 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。また、液体層を極限まで薄くすることで、固液界面を強調したXAS測定も可能である。

2.2 MD計算

MD計算は、計算パッケージGROMACSを用いて行った⁽⁷⁾。イオンのポテンシャルには、OPLS-AA力場を用いて⁽⁸⁾、水のポテンシャルにはTIP-5Pを用いた。温度はNosé-Hoover法を用いると共に、圧力にはParrinello-Rahman法を用いた。計算は1 fsの時間ごとに行う。ユニットセルに400~500個の水分子と幾つかのイオンをモル濃度に応じて配置する。温度一定(100 K)のカノニカルアンサンブルで100 psのMD計算を行った。その後で、温度と圧力一定(200 K, 1 atm)のNPTアンサンブルで100 psの計算を行い、25°C, 1 atmのNPTアンサンブルで2 nsの計算を行うことで、塩水溶液の平衡構造を得た。そして、25°C, 1 atmの条件で100 nsの間計算して、1 psごとに分子配置を取り出すことにより、動径分布関数を求めた。

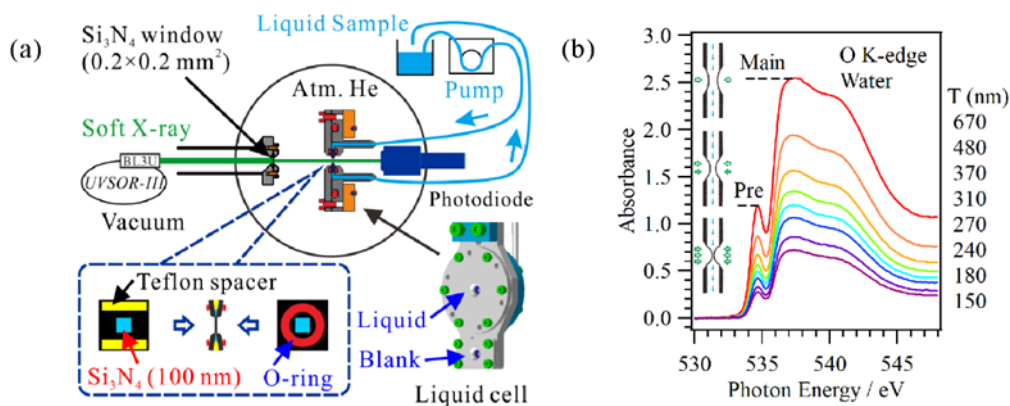


Fig. 1 (a) Schematics of the XAS measurement system for liquid samples. (b) O K-edge XAS spectra of liquid water at different thicknesses. The inset shows a schematic of the liquid layer whose thickness is controlled by adjusting helium pressure.

3. 研究結果

昨年度の研究助成(2020年度 No. 2015)により, (3.1) LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定を異なる濃度で行った。本章では, その研究結果を振り返ると共に, 本年度の研究助成で行った, (3.2) 異なる濃度の LiCl 水溶液の MD 計算の結果を報告する。更に, (3.3) Li-K 吸収端 XAS 測定のための超薄型液体セルの開発の進捗についても報告する。

3.1 LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定

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 において等吸収点を確認された。これは, 過去の我々の研究で分かったように⁽⁴⁾, 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⁽⁹⁾, 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 LiCl 水溶液の MD 計算

LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS スペクトルの濃度依存性を議論するために, LiCl 水溶液の MD 計算を行った。ここで, (3.2.1) リチウムイオン周りの動径分布関数, (3.2.2) 塩化物イオン周りの動径分布関数, (3.2.3) 水分子同士の動径分布関数について報告する。

3.2.1 リチウムイオン周りの動径分布関数

Fig. 3 に異なる濃度の LiCl 水溶液における Li⁺イオン周りの動径分布関数を示す。また, Fig. 4 には, それぞれの第一配位のピーク位置のシフトと強度の濃度依存性を示す。Fig. 3(a)に Li⁺イオンと水(O_w)の間の動径分布関数 Li⁺-O_wを示すが, 2 M LiCl に対して, 高い濃度ほどピーク位置が低距離側にシフトする。また, ピーク強度についてはほとんど変化していなくて, Li⁺イオンへの水の配位数に変化がないことが分かった。Fig. 3(b)に動径分布関数 Li⁺-Cl⁻を示すが, 2 M LiCl に対して, 高い濃度ほどピーク位置が高距離側にシフトする。また, 高い濃度ほどピーク強度が小さくなることが分かり, Li⁺イオンの水和構造周りの Cl⁻イオンの量が減っていることを表している。Fig. 3(c)に動径分布関数 Li⁺-Li⁺を示すが, 2 M LiCl に対して濃度が大きくなると, 8 M まではピーク位置はほとんど変化しないが, それよりも高濃度になるとピーク位置は高距離側にシフトする。また, 第一配位のピーク強度は減少している。第二配位のピーク強度が増えていることから, Li⁺イオンの水和構造周りの Li⁺イオンが減少していることが分かる。

以上の結果をまとめると, Li⁺イオン周りの水和構造の配位数は濃度変化を受けないことが分かる。一方, 濃度が高くなると, Li⁺イオンの水和構造周りに存在する Cl⁻イオンと Li⁺イオンの量は減っていて, Li⁺イオンの水和構造が高濃度では孤立する傾向にあることを表している。これは, 高い濃度になるほど, Li⁺-Cl⁻の第一配位の距離が大きくなることも良く一致する。Li⁺-O_wの第一配位のピーク位置は濃度が高くなるほど, 低距離側にシフトする。これは, Cl⁻イオンの量が増えるほど, Li⁺イオンの水和構造が押されて, その構造が小さくなっていることが示唆される。一方, Li⁺-Li⁺の第一配位の距離は, 8 M までは一定であるが, 8 M を超えると高距離側にシフトする, 2 つの濃度領域があることが示された。

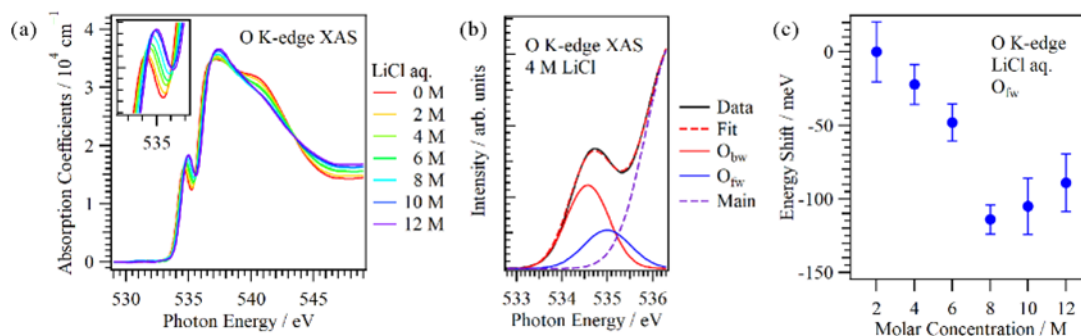


Fig. 2. (a) O K-edge XAS of aqueous LiCl solutions at different concentrations. (b) Fitting analysis in the pre-edge region of O K-edge XAS for 4 M LiCl solution. (c) The shift of first hydration shells of Li⁺ ions (O_{fw}) relative to the peak of 2 M LiCl solutions as a function of concentration.

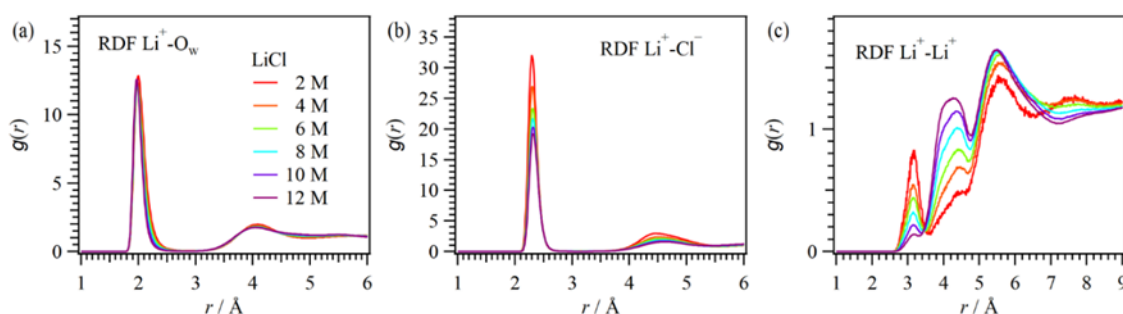


Fig. 3. Radial distribution functions of Li⁺ ions in aqueous LiCl solutions at different concentrations. (a) Li⁺ – O_w, (b) Li⁺ – Cl⁻, and (c) Li⁺ – Li⁺.

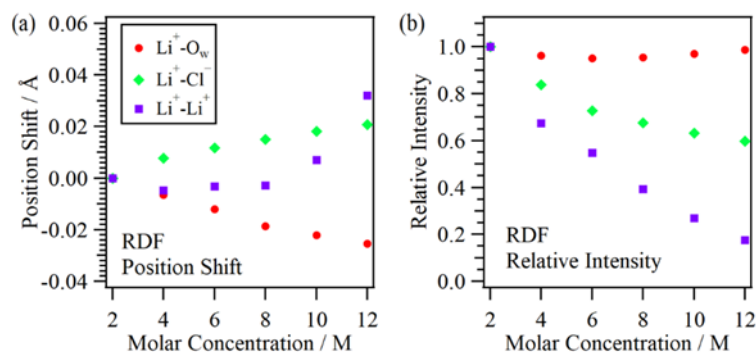


Fig. 4. (a) The position shifts and (b) the intensities of the first peaks in radial distribution functions of Li⁺ ions in aqueous LiCl solutions at different concentrations, which are relative to those in 2 M LiCl aqueous solutions.

3. 2. 2 塩化物イオン周りの動径分布関数

Fig. 5 に異なる濃度の LiCl 水溶液における塩化物イオン周りの動径分布関数を示す。また、**Fig. 6** には、それぞれの第一配位のピーク位置のシフトと強度の濃度依存性を示す。Cl⁻ – O_w のピーク強度が濃度に対してほとんど変化しないことから、Cl⁻ イオンの水和構造の配位数に変化がないことが分かる。また、Cl⁻ – Cl⁻ のピーク強度は 2M の濃度の時よりも、高い濃度で少し増えたのち、ほぼ一定になっている。これは、Cl⁻ – Cl⁻ 同士

の配位数にも濃度依存性がないことを表している。一方、Cl⁻ – O_w のピーク位置は、2 M LiCl 水溶液と比較して、濃度が高くなるほど、高距離側に大きくシフトしている。これは、Cl⁻ イオンの数が増えることにより、その反発相互作用により、水が高距離側に押し出されていることを表す。Cl⁻ – Cl⁻ のピーク位置は、濃度が高くなるほど、わずかに低距離側にシフトしているが、ほとんど一定である。このことから、Cl⁻ イオンの量が増えても、Cl⁻ – Cl⁻ の構造には大きな変化がないことを表している。

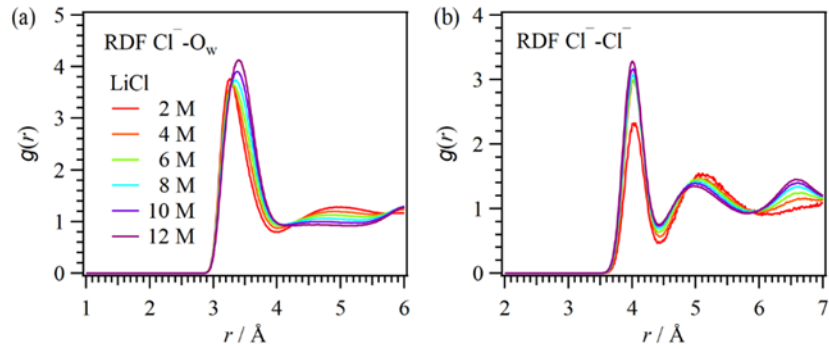


Fig. 5. Radial distribution functions of Cl^- ions in aqueous LiCl solutions at different concentrations. (a) $\text{Cl}^- - \text{O}_w$ and (b) $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$.

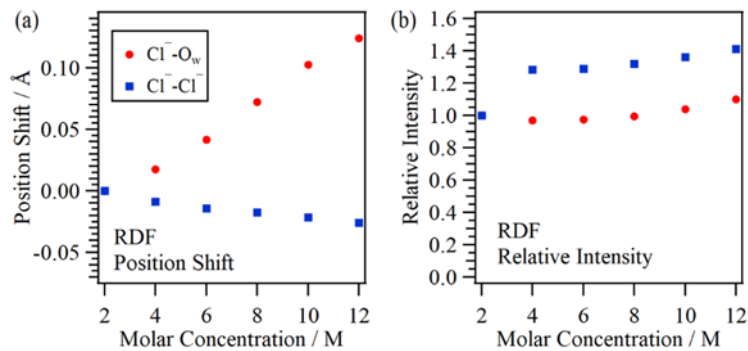


Fig. 6. (a) The position shifts and (b) the intensities of the first peaks in radial distribution functions of Cl^- ions in aqueous LiCl solutions at different concentrations, which are relative to those in 2 M LiCl aqueous solutions.

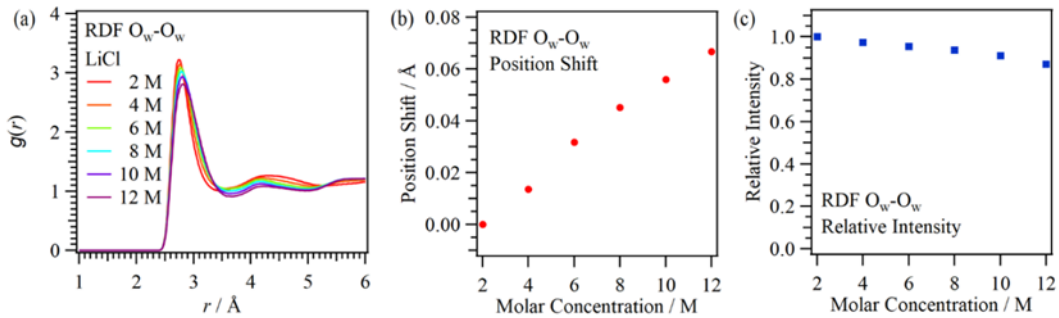


Fig. 7. (a) Radial distribution functions $\text{O}_w - \text{O}_w$ in aqueous LiCl solutions at different concentrations. (b) The position shifts and (c) the intensities of the first peaks in aqueous LiCl solutions at different concentrations, which are relative to those in 2 M LiCl aqueous solutions.

3. 2. 3 水分子同士の動径分布関数

Fig. 7(a)に異なる濃度のLiCl水溶液における水分子同士の動径分布関数 $\text{O}_w - \text{O}_w$ を示す。**Fig. 7(b)**には、2 M LiCl 水溶液に対する、第一配位ピーク位置のシフトの濃度依存性を示す。**Fig. 7(c)**には、第一配位ピークのピーク強度の濃度依存性を示す。ピーク強度については、濃度

に対して、ほとんど変化がない。一方、第一配位のピーク位置は、高い濃度ほど、高距離側にシフトすることが分かった。これは、 Cl^- イオンの数が増えることにより、水分子同士の分子間距離が伸びたことを表している。

3. 3 Li-K 吸収端 XAS 測定のための超薄型液体セルの開発

LiCl 水溶液の水和構造を調べるには、Li⁺イオンの水和構造の水分子側からの情報と共に、Li⁺イオン側からの情報も必要不可欠である。我々は、低エネルギー領域の XAS 測定を行う上で、アルゴンが新たな軟 X 線透過窓として有効であることを発見した⁶⁾。また、低エネルギー領域の XAS 測定のための条件探索を行った結果、アルゴンの光路長を 2 mm 程度に抑えれば、低エネルギー領域において溶液の XAS 測定を行えることを見出した。本研究では、(3.3.1) 昨年度の研究助成(2020 年度 No. 2015)から継続して行っている、超薄型液体セルの開発について報告した後、(3.3.2) Si を含まない窓材の開発の現状について報告する。

3. 3. 1 超薄型液体セルの開発

Fig. 8 に示すように、低エネルギー領域の XAS 測定のための超薄型液体セルを開発した。Fig. 8(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 Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で挟むことで構成していて、周りを常圧のアルゴンで満たしている。Si₃N₄ 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. 8(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 Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で分離する。この Si₃N₄ 膜の窓サイズは 0.2 × 0.2 mm² 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。

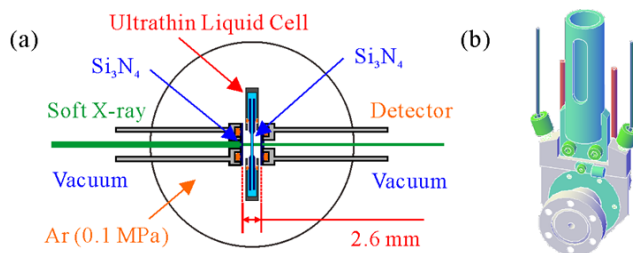


Fig. 8. (a) A schematic of the XAS measurement system in the low-energy region with the ultrathin liquid cell. (b) The image of the ultrathin liquid cell.

Fig. 9 に実際に作製した超薄型液体セルの写真を示す。Fig. 9(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 Si₃N₄ 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. 9(b) が組み立てた液体セルの正面の写真である。先ほどの Si₃N₄ 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. 9(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. 2 Si を含まない窓材の開発

XAS 測定のための液体セルには、これまで Si₃N₄ 膜を用いてきた。一方、低エネルギー領域における軟 X 線透過率の計算から、Si₃N₄ 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、軟 X 線透過率が非常に小さくなることが分かった。そこで本研究では、藤川茂紀教(九州大)に Si を含まない高分子膜を作成して頂いた。これは、自立した高分子ナノ膜の調製技術⁽¹⁰⁾を用いたものである。現在、開発した超薄型液体セルへの組み込みと、赤外分光装置を用いたテスト実験を行っているところである。

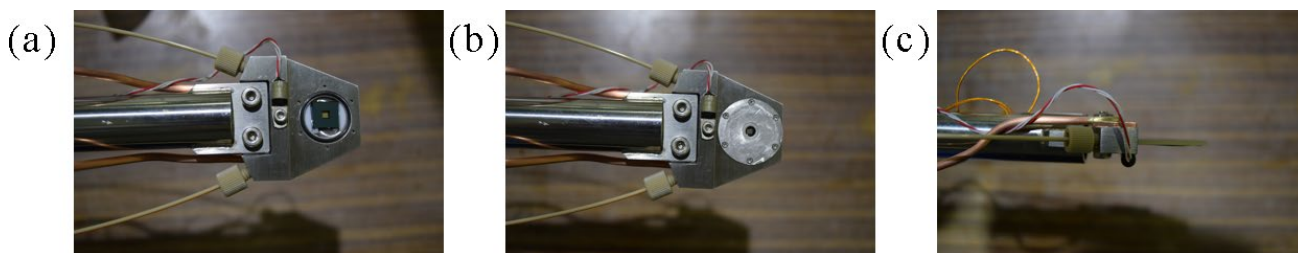


Fig. 9. Photographs of the ultrathin liquid cell. (a) An inside view, (b) a top view, and (c) a side view.

4. 考察

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。この 2 つの濃度領域を議論するために、MD 計算を行った。Li⁺ - Li⁺のピーク位置が、8 M まではほとんど変化しないのに対して、8 M より高濃度では高距離側にシフトする、XAS 実験と同じ 2 つの濃度領域を見出した。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⁽¹⁾。O-K 吸収端 XAS スペクトルの Pre-edge 領域は、水分子の酸素原子側に広がっているため、Li⁺イオンの水和構造をよく反映する。一方、高い濃度になると、Cl⁻イオンの影響をうける可能性もある。高い濃度になるほど、Cl⁻ - O_w の第一配位のピーク位置が高距離側にシフトする。このシフトが、8 M 以下における、Pre-edge ピークの低エネルギーシフトの原因の可能性はある。8 M 以上では Li⁺ - Li⁺の距離が大きくなるのが、8 M 以上での Pre-edge ピークの高エネルギーシフトの原因の可能性はある。より詳細な議論を行うには、イオンへの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。そのためには、異なる濃度の LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定を実現する必要がある。また、様々な構造モデルで内殻励起計算を行い、XAS 実験と比較することも重要である。

5. 今後の課題

上述したように、本研究では、異なる濃度の LiCl 水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定と MD 計算を行うことで、8 M を境に観測された 2 つの濃度領域について調べた。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立している。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。今後は、Li⁺イオンと Cl⁻イオンの水和構造の様々な構造モデルごとに内殻励起計算を行うことで、より詳細にイオンの水和構造の濃度依存性について議論する必要がある。

一方、イオンの水和構造を配位水側から調べるだけでなく、イオン側から調べることが重要である。我々は低エネルギー領域の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の実現のため

に、超薄型液体セルの開発を行ってきた。現在、Si を含まない高分子膜のテスト実験を行っているところであり、将来的に LiCl 水溶液の Li-K, Cl-L 吸収端 XAS 測定の実現を目指している。これにより、LiCl 水溶液中の Li⁺イオンと Cl⁻イオンの水和構造の濃度依存性を、より詳細に議論できることが期待される。

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 and N. Kosugi, Soft X-ray absorption spectroscopy for observing element-specific intermolecular interaction in solution chemistry, *Chem. Lett.* **50**, 956-964 (2021).
- (4) 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).
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX* **1-2**, 19-25 (2015).

- (8) W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 6665-6670 (2005).
- (9) 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).
- (10) 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).
- (11) 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).

Concentration Dependence of Hydration Structures in Aqueous Salt Solutions Revealed by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Masanari Nagasaka

Institute for Molecular 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). In this study, we have investigated the concentration dependence of solvation structures of Li^+ ions in aqueous LiCl solutions by using O K-edge XAS. 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 peaks related to water molecules in the first coordination shells of Li^+ ions show lower energy shifts by increasing the salt concentrations until 8 M, but they show higher energy shifts above 8 M. For revealing two concentration regions, we have performed molecular dynamics (MD) simulations of aqueous LiCl solutions at different concentrations. The radial distribution functions (RDF) between Li^+ ions and water molecules show lower distance shifts by increasing the salt concentrations. The RDF $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ shows a higher distance shift by increasing the salt concentration. On the other hand, the RDF $\text{Li}^+ - \text{Li}^+$ is not nearly changed below 8 M and shows higher distance shifts above 8 M. These changes of RDF would be related to two concentration regions observed by XAS. In the future, we will discuss the concentration dependence of solvation structures of ions by using inner-shell calculations. We have also developed the ultrathin liquid cell including membranes with no Si atoms for measuring XAS spectra of aqueous LiCl solutions at Li K-edge and Cl L-edge. 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.