

## 塩水溶液の構造: 軟 X 線発光分光法による実験と計算

高橋 修

広島大学放射光科学研究所

### 概要

水溶液中においてイオンと水との相互作用により水のミクロな構造はどのように変化するのだろうか？気体分子は基本的には単分子、固体系は整然と整列しており結晶構造や不規則であればアモルファス構造を形成する。では液体はどうか？また塩が水に溶解するとイオンになるが、イオン周りの水和構造はどのようになっているか？本研究では、塩の水和構造および周囲の水の構造を第一原理による理論計算によってモデル化し、マイクロ描像を明らかにすることを目的とする。

本研究では分子動力学(MD)コード GROMACS を用いて、1 M から 4 M の NaCl, MgSO<sub>4</sub> 水溶液に対しシミュレーションを NPT アンサンブル(粒子数, 圧力, 温度一定)にて行った。動径分布関数, 拡散係数は先行研究の値とよく一致した。イオン周りの水の構造を理解するため, 秩序因子 Tetrahedrality を適用した。もとの水の構造に比べ, イオンに対する第一水和圏は大きく乱れているのに対し, 第二水和圏以上はバルクの水とほぼ同様の傾向を示した。

MD シミュレーションで得られた構造を用いて XES スペクトル計算を行った。ランダムに選んだ水分子を中心とし, 20 分子程度のクラスターを構築し, 中心分子を内殻励起させた場合のスペクトルを作成した。第一水和圏のスペクトルは陽イオン, 陰イオンともに低エネルギー側の  $1b_1'$  状態のピークがたってくる傾向が見られた。これは  $X...H-O$  ( $X$  は陽イオンもしくは陰イオン) がバルクの水の水素結合より直線的になっていて, 水素原子の内殻正孔の生成によって誘起されるダイナミクスが加速されているためである。

さらに応用研究として, 液晶膜細孔中の水の XES スペクトル計算を行った。トリエチルアンモニウム系, イミダゾリウム系の 2 種類の液晶膜に対して検討した。膜中の水において, 2 つのピークの相対強度は水の濃度(実験的には膜中の水圧に対応)によらない。トリエチルアンモニウム系の場合, 3 M の方が 2 つのピーク間の強度が高くなる傾向がある。これは様々な水素結合様式に由来するダイナミクスの違いを反映している。得られた計算スペクトルは官能基の親水性の違いを反映したスペクトルが得られた。

我々の XES スペクトル計算により, XES スペクトルは励起分子周りの分子配向を如実に反映していることが明らかになった。

### 1. 研究目的

水溶液中においてイオンと水との相互作用により水のミクロな構造はどのように変化するのだろうか？気体分子は基本的には単分子、固体系は整然と整列していれば結晶構造を形成し、不規則であればアモルファス構造を形成する。液体はどうか？また塩が水に溶解したのち、イオン

周りの水和構造はどのようになっているか？さらに水を含んだイオンの機能発現機構は？本研究では、塩の水和構造および周囲の水の構造を第一原理による理論計算によってモデル化し、マイクロ描像を明らかにすることを目的とする。本研究の全体的な流れを Fig. 1 に示す。

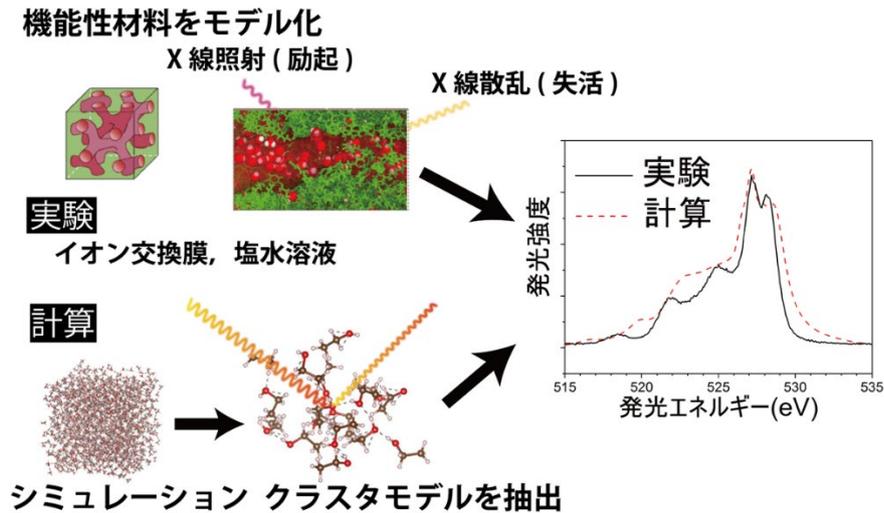


Fig. 1 軟 X 線を用いた分光学的研究: 実験と計算の融合

イオンの水和構造およびその物質との相互作用は古くから非常によく研究されているが、分子レベルではその機能発現機構と合わせいまだよくわかっていない点も多い。1つの例として、イオン交換膜による水の浄化があげられる。イオン交換膜は膜の電荷によってイオンの流れを制御する機能性物質の1つである。最近、東京大学の加藤ら<sup>[1]</sup>により、NaCl, MgSO<sub>4</sub>水溶液の透過能の異なる液晶イオン交換膜が報告された。この膜の特異な点として、イオンサイズが小さいと思われるNaCl水溶液の方がMgSO<sub>4</sub>水溶液より透過能が低いことである。そこで、東京大学の原田ら<sup>[2]</sup>は軟X線発光分光法(XES)を用い、NaCl水溶液の水のスペクトルよりもMgSO<sub>4</sub>水溶液の水のスペクトルの方が開発された膜中の水のスペクトルと類似していることを見出した。スペクトルの類似性は膜の細孔のサイズだけでは説明できない。透過率の高いイオンの方に膜物質となんらかの親和性があることを示唆している。しかしなぜサイズの大きなイオンの方が、透過率が高いのか、背景となる理論が不足している。この謎に挑戦するため、第一段階として、分子レベルにおける塩水溶液の構造解明を行う必要がある。イオンの水和構造、イオン交換機構へと理解が進み、さらにイオン交換膜の分子設計を加速させることができる。

XES法は膜中の細孔に存在する水のような非常に狭い領域にある分子の構造を特徴づける極めて有力な実験手段であることがわかる。軟X線は波長が0.1~10 nm(1 nm = 10<sup>-9</sup> m)程度の比較的波長の長いX線である。元素選択的な励起が可能であること、また化学的

環境の異なる元素を区別して励起できるなどの特徴を有する。液体では分子間の水素結合様式が異なるだけでスペクトル形状が変わる。微小な変化をとらえる貴重な分光法である。実は軟X線は空気中で吸収され透過しないため、従来常温大気圧下の測定は困難であった。21世紀に入り、SiC, SiNのような丈夫な薄膜を用い、常温大気圧下の液体と真空状態を仕切る技術が開発された。これを用いることにより液体試料の軟X線分光測定が可能となった。さらに試料を循環させることによって常に新鮮な試料を提供でき、軟X線による試料損傷を気にする必要はない。ただし膜を通過するときにはどうしても光は減衰する。真空内を通過する光が膜を通過し、試料と相互作用し、再度膜を通過した光を検出器で検出することとなるため、もとの光と比べると検出時にはかなり減衰してしまう。よってSPRING-8, NanoTerasuのような高輝度の軟X線光源である大型放射光施設でなければ困難な測定である。いくつかの困難はあるが、我々が直接目にする材料の電子状態測定を直接行うことができる道が開けたと言ってよい。

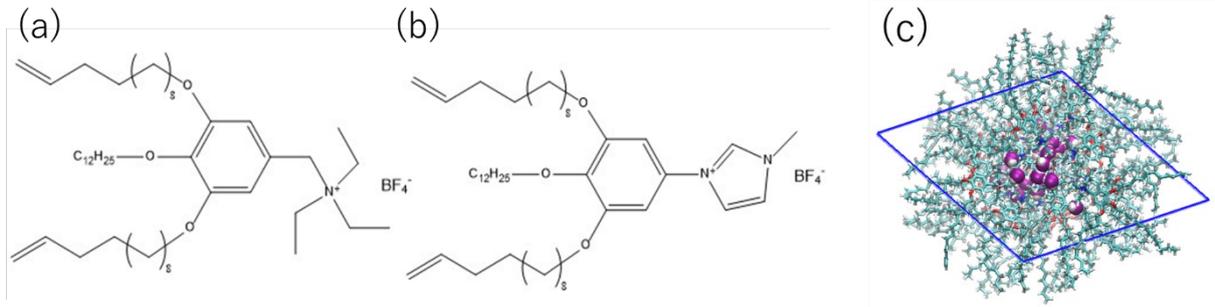
また理論研究は重要である。スペクトル変化を正しく再現するためには、正しいモデル構造の構築と、実験精度に耐える電子状態計算、さらに高精度のスペクトル作成手法が必要である。我々は長年をかけてこれらを準備してきた。1つの研究例として凝縮層の水のXES研究をあげる。凝縮相の水の構造論争は歴史をたどると100年以上に及んでいる。X線の発見者であるレントゲン

は、1982年に氷は氷に似た構造と構造はよくわかっていない未知の構造との2種類の混合物であると提唱している。もう一方の解釈は1933年にバナールとファウラーらによりX線回折のデータより提案されたもので、氷は本来なら正四面体の頂点に配置されている氷が連続的に歪んでいる構造をとっている、というものである。さらに時代は進み、1980年代に理論的には分子動力学(MD)シミュレーションにより水分子同士が熱揺らぎを受けて数ps(1ps =  $10^{-12}$ s)のオーダーの超高速で分子間の結合生成、解離を繰り返すという動画が描き出され、混合状態による理解が支配的となっていた。21世紀に入り軟X線による水の分光研究がなされ、再び水の2状態解釈が脚光を浴びることとなる。放射光軟X線分光(XAS, XES)は分子間結合状態に敏感であり、測定している時間スケールは水素結合の寿命よりはるかに短い。水素結合状態のスナップショットを見ているようなものである。2004年にWernetら<sup>[3]</sup>の水の軟X線吸収分光(XAS)研究が報告された。この報告は2025年現在1700件以上引用されており、非常に広く知られることになったが、彼らの報告した水の水素結合数は約2であり、これは従来の水の水素結合数の約3に比べるとかなり小さいことなど議論の余地が残った。いずれにせよ、この報告が水の構造論そのものに与えた影響は大きく、各種分光法において水の2状態による解釈が進み、2状態解釈が広く認知されるきっかけとなった。2008年ドイツ<sup>[4]</sup>と日本<sup>[5]</sup>からほぼ同時期にXES研究の報告がなされた。XASは分子の空軌道を測定しているのに対し、XESは分子の占有軌道を測定している点が異なる。ドイツ、日本両者の実験スペクトルはほぼ同様であり、水のHOMOにあたる $1b_1$ 状態に対し2つのピークが観測された。しかし実験スペクトルはほぼ同じであるにもかかわらず、その解釈が真っ二つに割れてしまった。ドイツのグループは2つに分裂するのは内殻正孔状態により異なるダイナミクスを反映しており、構造には由来しないとした。一方、日本のグループはスペクトルの温度変化と氷、水蒸気のスペクトルとの比較により、低エネルギー側は氷に似た秩序構造、高エネルギー側は気体の水に由来する水素結合の

歪んだ構造であるとした。レントゲンの2状態解釈と連続体解釈との論争の再燃である。その後実験的には決着がつかず、論争は続くこととなる。2022年、我々<sup>[6]</sup>はMDシミュレーションの構造をもとに、2つのピークを恣意的な構造サンプリングをすることなしに世界で初めて再現することに成功した。また実験で得られていたスペクトルの温度依存性、同位体依存性も再現できた。2つの状態は、それぞれが四面体構造の水(LDL)、水素結合が歪んだ水(HDL)の2種類の構造に起因し、かつそれぞれの構造におけるダイナミクスの違いが2つのピークの分裂に反映している。構造、ダイナミクスのどちらか一方に原因があるのではなく、両者が織りなす複雑なふるまいの帰結として2本のピークが得られていたのであった。

水での成功をもとに応用研究を開始する。塩水溶液は我々の身近に存在する物質の1つであり、古くから関心を持たれている系である。水と均一に混合する典型的な例である。しかし、その水和構造および周囲の水の構造はいまだ分子論的メカニズムが十分に解明されているとは言えない。我々はXASおよびXESと理論計算の両輪でこの謎を解き明かしていく。さらにここで得られる知見は冒頭で述べた機能性イオン交換膜の機能発現機構の理解につながる。本研究では、液晶イオン膜中の水和構造を調べる上で重要となる、塩水溶液でのイオンの挙動や水の構造について理解するものである。このために、NaCl, MgSO<sub>4</sub>水溶液に対し、MDシミュレーションおよびXESスペクトルの計算を行った。

さらに応用研究として、液晶膜の典型例としてトリエチルアンモニウム基、イミダゾリウム基を有する2種類の液晶イオン膜(**Fig. 2**)の膜モデルをMDシミュレーションにより構築した。さらに細孔内の水の構造を探るため、XES計算を行った。



**Fig. 2** 液晶膜の分子構造

(a) ベンジルトリエチルアンモニウム系, (b) ベンジルイミダゾリウム系, (c) 細孔を形成する膜分子の集合体  
青線はシミュレーションボックスを表す。

## 2. 研究方法

### 2.1 分子動力学シミュレーション

本研究では MD コード GROMACS<sup>[7]</sup>を用いて, NaCl, MgSO<sub>4</sub> 水溶液の構造を構築した。濃度は飽和水溶液までとし, NaCl 水溶液は 1~4 M, MgSO<sub>4</sub> 水溶液は 1, 2 M とした。分子数はそれぞれ水溶液中の水分子を一定のボックス内に 500~5000 分子をランダムに配置した。使用した水モデルは TIP4P 2005<sup>[8]</sup>であり, イオンの力の定数および電荷は 2019 年 Madrid モデル<sup>[9]</sup>を使用した。まずエネルギーの最小化を行い, 次に NVT アンサンブル(粒子数, 体積, 温度一定)で温度が一定になるまで, そして NPT アンサンブル(粒子数, 圧力, 温度一定)で密度が一定になるまで周期境界条件のもとでシミュレーションを実行した。なお, 温度 300 K, 1 気圧, 0.1 fs (1 fs = 10<sup>-15</sup> s)ごとに時間発展し, また全シミュレーション時間は 200 ps であった。得られた構造から, 動径分布関数 (RDF)  $g(r)$ , 各イオンの配位数, 自己拡散係数を算出したについて算出した。ある粒子  $i$  の動径分布関数  $g_i(r)$  は第 1 式で定義することができる。

$$g_i(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (1)$$

ここで  $n(r)$  はある粒子が距離  $r$  と  $r+dr$  の球殻の間にある粒子の数を表す。また自己拡散係数  $D$  は物質が拡散することで自己混合する現象を数値化したもので, MD では平均 2 乗変位の時間に対する傾きとして算出できる。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

ここで  $\mathbf{r}(t)$  は時刻  $t$  における粒子の位置を表す。

### 2.2 水素結合解析

次節で説明する XES スペクトルには励起分子周りの構造がスペクトル形状に大きく影響する。MDシミュレーションで作成した構造を分類するため, 各水溶液の水素結合の数, また水の構造に対する秩序因子として Tetrahedrality<sup>[10]</sup>を採用した。なお, 水素結合のしきい値は Wernet の定義<sup>[3]</sup>を用いた。つまり第 3 式で表される  $r(\theta)$  と酸素-酸素間距離  $r_{00}$  を比較し,  $r_{00}$  が小さければ水素結合を形成しているとみなす。

$$r(\theta) = -0.00044\theta^2 + 3.3 \quad (3)$$

ここで  $\theta$  は水素結合を形成している水分子間の H-O...O 間の角度 (単位 degree) を表す。 $\theta$  がゼロの場合, 閾値は 3.3 Å であり, 角度が大きくなればこの閾値はだんだん小さくなっていく。他にもいくつか水素結合の有無を判定する方法があるが, 水素結合の数のような物理量の絶対値は多少評価方法によって依存するものの, 大きく議論が変わることはない。

また  $i$  番目の水分子の Tetrahedrality  $Q_i$  は四面体構造を有する結合の四面体性を表す指標であり,  $i$  番目の酸素原子に近接する 4 つの酸素原子を用いて次式で定義される。

$$Q_i = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (4)$$

$\theta_{jik}$  は  $i$  番目の酸素原子と結合する  $j, k$  番目の酸素原子とのなす角を示す。完全な正四面体形を形成する場合, 全ての  $\cos \theta_{jik}$  は  $-1/3$  であるため  $Q_i$  は最大値の 1 となる。またランダム配置をとる場合は 0 をとり, 液体の場合は 0 と 1 の値をとるのがほとんどである。今回の系では問題になら

ないが、表面を有するような場合  $Q_i$  は負の値をとることもあり、最小値は-3である。

### 2.3 XES スペクトル計算

次に実測と直接対応する XES スペクトル計算を行った。今まで述べてきたように、我々のターゲットは液体であり、分子内、分子間の構造揺らぎを本質的に有している。単一の構造では貧しいスペクトル表現にならざるを得ない。また MD シミュレーションによって得られたスナップショットは 1000 分子以上を有している。この構造をスペクトル計算、つまり電子状態計算に直接用いることは、残念ながら現代のスパコンを駆使しても、計算負荷が重すぎて実行するのは現実的ではない。そこで我々は MD で作成したスナップショットから、水分子を 1 つランダムにピックアップし、更にその周りの分子 19 分子を合わせた、計 20 分子で構成されるクラスタでモデル化した。このクラスタの分子数はおおよそ中心分子から第 2 水和圏に含まれる水分子数として十分な数となる。主だったピーク形状の再現はこのサイズでできていると考えている。また個別のクラスタサイズを大きくするよりもクラスタ内の配置依存性の方が、はるかに影響が大きい。つまりさまざまな初期配置に対する統計平均の方が重要である。我々はイオン周辺の構造に着目している。単一のスナップショットからは生成できるクラスタに限りがあるため、複数のスナップショットを利用する。このような初期構造サンプリングを複数回を行い、揺らぎを表現した。スペクトル計算には密度汎関数プログラム deMon2k<sup>[11]</sup>を用いた。使用した基底関数は、内殻励起させる酸素原子は通常の原子に用いる基底関数と比べ内殻部分を強化した IGLO-III<sup>[12]</sup>、水素原子は 3 倍基底関数系である TZVP、その他の原子は有効内殻ポテンシャル RECP|SD である。有効内殻ポテンシャルは化学的に不活性な内殻電子をあらわに計算せず、一体のポテンシャルとして記述する手法である。通常遷移金属のような重原子系に対して計算負荷を抑制するためによく用いられるが、我々の場合、内殻軌道を特定の原子に固定させることが目的である。今回の水クラスタのような同種分子のクラスタの場合、各分子の内殻軌道(酸素 1s 軌道)はそのエネルギー準位が接近している。有効内殻ポテンシャルを用いない場合、電子状態計算の繰り返しの間に内殻正孔の位置がホッピングをおこし、正しい解が得られなくなってしまう危険性がある。

また有効内殻ポテンシャルを用いることによる誤差は極めて小さい。

XES スペクトル計算を行うモデルとして、(1)内殻正孔状態から終状態への電子の組み換えのみを考慮する、(2)始状態(基底状態)から内殻正孔状態を経て終状態へ至るまでの一連のプロセスを記述する、(3)内殻正孔状態における構造変化を考慮する、という 3 つが提唱されている<sup>[13]</sup>。上の 3 つはこの順に複雑になっていく。XES は価電子軌道から内殻の空の軌道への失活過程を調べる方法なので(1)で十分ではないか、と思われるが、水の場合  $1b_1'$ と  $3a_1$  状態の帰属を見誤ってしまい、(1)の手法は適切ではない。そこで我々は(2)の Kramers-Heisenberg (KH) 散乱公式に基づく手法を適用する<sup>[14]</sup>。非共鳴 XES に対する KH 近似における発光強度  $\sigma(\omega')$ は次式で与えられる。

$$\sigma(\omega') \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f | D_{FN}' | n \rangle \langle n | D_{NI} | i \rangle}{\omega' - (E_n - E_f) + i\Gamma} \right|^2 \quad (5)$$

ここで、 $D_{FN}(R) = \langle F | \hat{D} | N \rangle$ であり、大文字は電子状態を、小文字は振動状態を表し、"F"、"N"、"F"はそれぞれ初期状態、中間状態、終状態を表す。 $\Gamma$  は中間状態の寿命に依存するパラメータである。第 5 式には核の運動による効果は含んでいないことを注意しておく。我々のターゲットは水分子であり、第 2 周期元素である酸素を含んでいる。内殻正孔の寿命は約 4 fs 程度あり、また水は水素原子のような軽い原子を含むため、極めて短時間であるにもかかわらず、この間の構造緩和は決して無視できない。よって我々は 3 番目の手法を採用している。実際には時間に依存する振動子強度およびエネルギーを得ておき、それをフーリエ変換することで発光強度を算出する。

ここまでのスキームにより、各電子状態のポテンシャルエネルギーと発光強度は時間の関数として得られており、さらに結果はエネルギーの低い順に格納されている。このままだとポテンシャルエネルギー曲線は交差、非交差を頻繁におこし、このことが原因で時間に対する発光強度曲線は不連続になってしまう。このためスペクトルのブロードニングをおこし、スペクトルの精度低下に直結してしまう。これを避けるために、我々は遺伝的アルゴリズムを用いてポテンシャルエネルギー曲線、発光強度曲線がスムーズに接続されるように並べ替えを行うスキームを

構築した<sup>[15]</sup>。並べ替えを行ったのちにスペクトル作成を行うと、鋭いピークのスペクトルを作成することができる。

XES スペクトル計算の概略を記す。MD シミュレーションの結果からサンプリングしたクラスタ構造に対し、中心の水分子の OH 結合を構造最適化し、さらに振動数を得た。得られた振動数を用いて量子力学的分布に従うように位置、速度に対し 20 種類の初期配置を得た。得られた初期配置より内殻正孔状態の動力学計算を 0.25 fs ごとに時間発展させ、20 fs まで 80 ステップ計算をすすめた。得られた各構造に対し、XES 発光強度を算出した。同様の計算を 60 通りのサンプリング配置に対して行い、平均スペクトルを算出することで、300 K、1 気圧下の XES スペクトルを算出した。つまり、1 枚の計算スペクトルの中には合計で  $60 \times 20 \times 80 = 96000$  個の構造情報を含んでいることとなる。

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 MD シミュレーション

1 M NaCl, MgSO<sub>4</sub> 水溶液の RDF を Fig. 3 に示す。各イオン及び原子の第一ピークの位置を見ると、Cl<sup>-</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は 3.0, 水の酸素間は 3.0 Å でありほぼ同様であった。一方、陽イオンである Na<sup>+</sup>と Mg<sup>2+</sup>に注目すると、第一ピークの位置はそれぞれ 2.3, 1.9 Å であり、Mg<sup>2+</sup>の方が水との距離が近い。これは Mg<sup>2+</sup>イオンが二価、Na<sup>+</sup>イオンが一価であるため、より電荷の大きい Mg<sup>2+</sup>が水を強く引き付けていることに起因する。一方陰イオンの方は電荷の違いとイオンの構成する原子数が異なり、単純ではない。また、この結果はいくつかの先行研究と一致した<sup>[16-19]</sup>。次に RDF より配位数の算出をした。NaCl では、Na<sup>+</sup>が 5.55, Cl<sup>-</sup>が 5.80 であり、先行研究の  $5.8 \pm 0.07$  (Na<sup>+</sup>),  $7.2 \pm 0.06$  (Cl<sup>-</sup>)とおおむね一致した<sup>[16, 17]</sup>。MgSO<sub>4</sub> では、Mg<sup>2+</sup>が 5.96, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が 2.90 であり、先行研究の Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ともに 6 と報告されているものと一致した<sup>[19]</sup>。

次にイオンの流動性を調べるために、自己拡散係数を算出した。結果を Fig. 4 に示す。NaCl 水溶液について、得られた値は文献<sup>[17]</sup>と一致する。どのイオン、原子も濃度が高くなるにつれ、値が減少し、イオン濃度の増加に伴い流動性が悪くなることがわかる。また、Mg<sup>2+</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は電荷が大きいことや分子サイズが大きいため、流動性は悪くなり、自己拡散係数は他のイオンよりも圧倒的に小さな値を

取った。以上より我々の MD シミュレーションは妥当であると思われる。

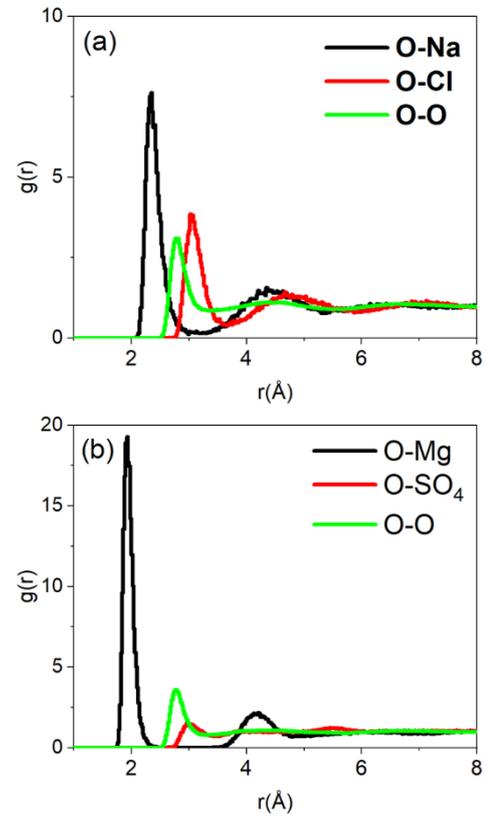


Fig. 3 (a) NaCl 水溶液, (b) MgSO<sub>4</sub> 水溶液の動径分布関数

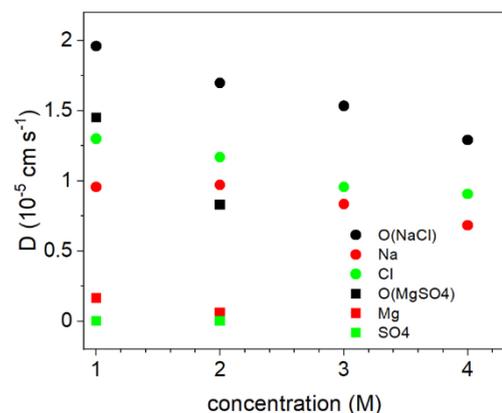


Fig. 4 NaCl 水溶液, MgSO<sub>4</sub> 水溶液の拡散係数

### 3. 2 水素結合解析

1 M NaCl 水溶液, MgSO<sub>4</sub> 水溶液, 水における水素結合の数について調べた。結果を Fig. 5 に示す。水では 4 配位の割合が最も大きいのにに対し, 塩水溶液ではその割合が低下し, 1~3 配位の割合が増加する。これによりイオンが水に溶けることで, 水同士の四面体構造ネットワークが崩されることが示唆される。

次に, Na<sup>+</sup>イオンの水和圏ごとの水素結合様式 D<sub>m</sub>A<sub>n</sub> に対する変化を調べた。ここで *m*, *n* は水素結合の水素供与体, 受容体の数をそれぞれ表す。結果を Fig. 6 に示す。第一水和圏が最も純粋な水との相違が現れた。陽イオンのため, 周りの水分子は水素供与が多い。

Fig. 7 に Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>周りの第一水和圏の水素結合様式を示す。Na<sup>+</sup>と Mg<sup>2+</sup>を比較すると, Mg<sup>2+</sup>の方は水素供与体が支配的となった。これは動径分布関数の結果から確かめた通り, 水との距離は Mg<sup>2+</sup>の方が Na<sup>+</sup>より

短い。このため, Na<sup>+</sup>ではスペース的な余裕があり, 水素供与体に加え, 水素受容体も存在した。陰イオン周りについて, Cl<sup>-</sup>周りでは Na<sup>+</sup>の場合と反対に水素受容体の割合が大きくなった。S<sup>2-</sup>周りでは, D2A2, つまり 4 配位が最も多く, その割合は純粋な水より大きい。これには二つの要因が考えられる。一つは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を構成する酸素によるものである。もう一つは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>自体の分子サイズによるものである。他のイオンと違い, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は四つの原子で構成されており分子半径が大きい。そのためイオンの周りにはスペースが生まれ, 水素供与体, 受容体どちらも存在すると考えられる。

また, 第一水和圏の水和構造が最も水の構造と相違があることは, Tetrahedrality の解析とも一致する。図のようにどのイオン周りでも第一水和圏での変化が大きく, 第二水和圏以降はバルク水とそんなに大きく変わらない。

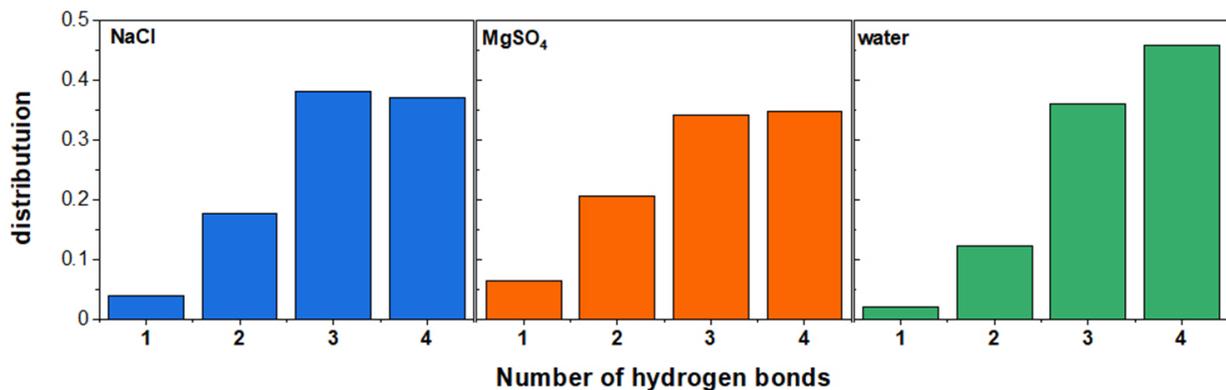


Fig. 5 1 M NaCl 水溶液, MgSO<sub>4</sub> 水溶液, および純水の水素結合数

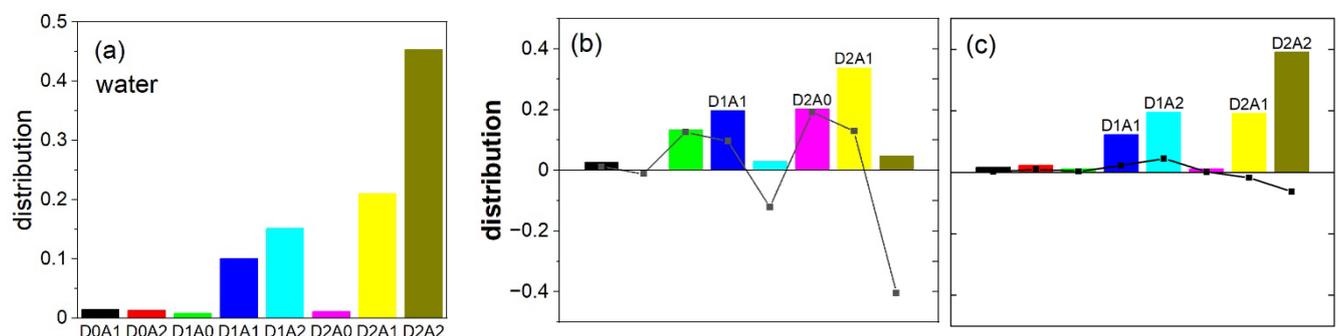
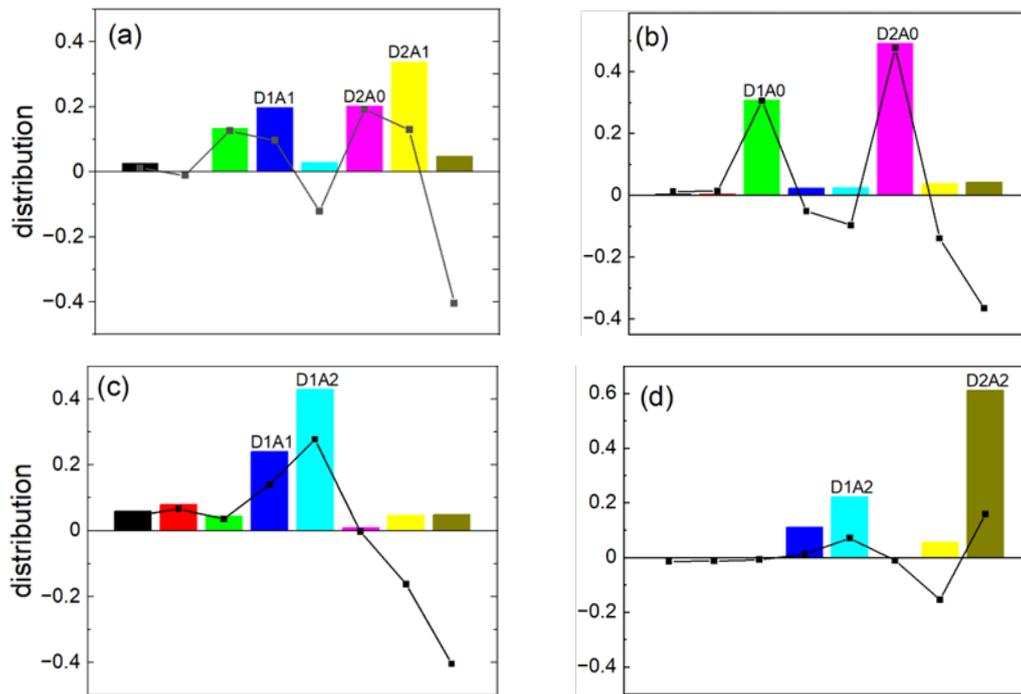


Fig. 6 (a) 純水における水素結合様式 D<sub>m</sub>A<sub>n</sub> に対する分布。*m*, *n* はそれぞれ水素供与体, 水素受容体の数を表す。  
 (b) Na<sup>+</sup>イオン周りの 1 M NaCl 水溶液第一水和圏におけるの水素結合様式の分布。黒線は純水との差分。  
 (c) Na<sup>+</sup>イオン周りの 1 M NaCl 水溶液第二水和圏におけるの水素結合様式の分布。黒線は純水との差分。



**Fig. 7** (a)  $\text{Na}^+$ イオン周りの 1 M NaCl 水溶液第一水和圏におけるの水素結合様式の分布。  
 (b)  $\text{Mg}^{2+}$ イオン周りの 1 M  $\text{MgSO}_4$  水溶液第一水和圏におけるの水素結合様式の分布。  
 (c)  $\text{Cl}^-$ イオン周りの 1 M NaCl 水溶液第一水和圏におけるの水素結合様式の分布。  
 (d)  $\text{S}^{2-}$ イオン周りの 1 M  $\text{MgSO}_4$  水溶液第一水和圏におけるの水素結合様式の分布。  
 黒線は純水との差分。

### 3. 3 NaCl, $\text{MgSO}_4$ 水溶液の XES スペクトル計算

各イオン水溶液の XES の計算スペクトルを Fig. 8 に示す。NaCl 水溶液において、イオン水溶液になることで  $1b_1'$  のピークが減少することは、Jeyachandran ら<sup>[20]</sup>による実験データとも傾向が一致する。 $1b_1'$  のピークの減少は、水素結合の数の減少を示す<sup>[6]</sup>。これは水素結合解析の結果とも合致する。イオン水溶液では、水の tetrahedral な構造が崩れていると考えられる。

### 3. 4 液晶膜の XES スペクトル計算

塩水溶液の成果を受け、液晶膜の XES 計算を行った。液晶膜の構造は兵庫県立大学鷺津教授、北里大学石井准教授との共同研究により構築した<sup>[21]</sup>。液晶膜として、陽イオン部分の異なるベンジルトリエチルアンモニウム系とベンジルイミダゾリウム系について検討した。また細孔内の水の量として、1 M, 3 M の場合を検討した。3 M は

ほぼ飽和状態にある水の量に対応する。結果を Fig. 9 に示す。水の  $1b_1$  状態に帰属される 528, 529 eV 付近に見られる 2 つのピークに着目する。文献[6]より、これらのピークは異なるダイナミクスを誘起する 2 種類の構造に由来する。溶液の種類および膜構造により、ピーク構造が異なる。膜中の水において、2 つのピークの相対強度は水の濃度(実験的には膜中の水圧に対応)によらない。ベンジルトリエチルアンモニウム系の場合、3 M の方が 2 つのピーク間の強度が高くなる傾向がある。これは様々な水素結合様式に由来するダイナミクスの違いを反映している。またベンジルイミダゾリウム系の場合スペクトルは水の濃度によらない。これらの違いは官能基の親水性の違いを反映していると思われる。膜中の水は  $\text{MgSO}_4$  水溶液の方に似通っており、膜の透過能に対する定性的な説明を与えることができる。

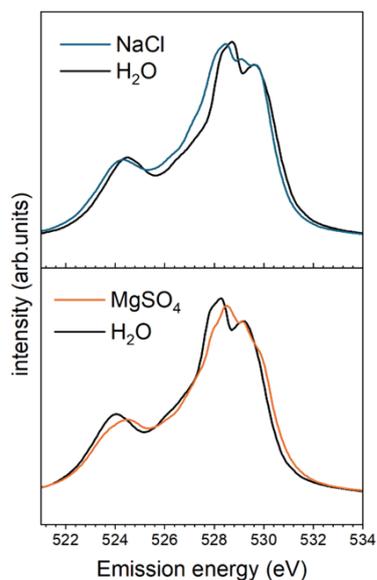


Fig. 8 計算による 1 M NaCl, MgSO<sub>4</sub> 水溶液の XES スペクトル

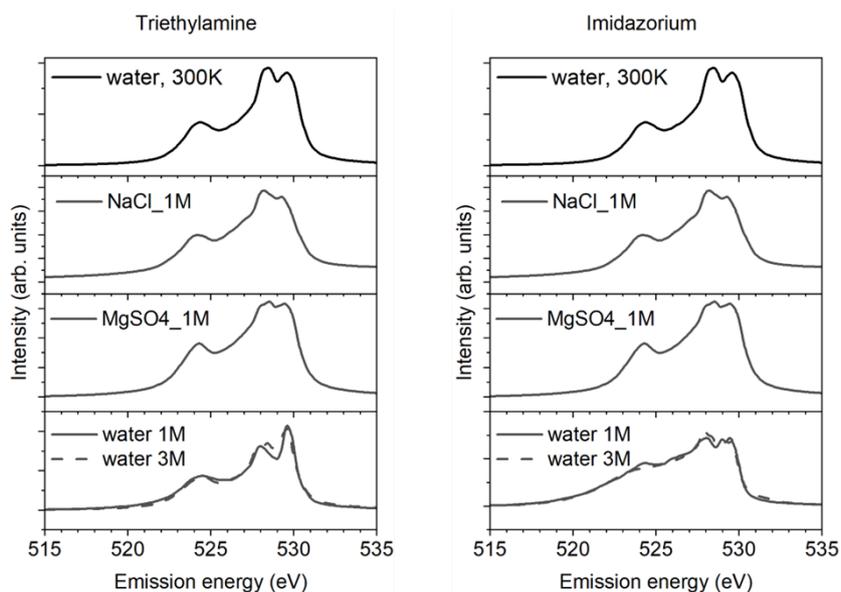


Fig. 9 計算による水, 1 M NaCl 水溶液, 1 M MgSO<sub>4</sub> 液晶膜中の水の XES スペクトル

#### 4. 今後の課題

本研究では、MD シミュレーションを用いて無機塩水溶液の水和構造の理解を深めた。RDF の結果より、水とイオンの距離は Mg<sup>2+</sup>の方が Na<sup>+</sup>よりも短い。これは電荷密度が Mg<sup>2+</sup>の方が大きいからだと考えられる。水素結合解析により、イオンの影響が最も及ぶ第一水和圏の水和構造が水の構造と相違が大きかった。そして Na<sup>+</sup>周りでは水素供与体および水素受

容体の水分子どちらもバルクの水より多くなる。一方、Mg<sup>2+</sup>周りでは水素受容体の水分子の割合が圧倒的に多いという結果が得られた。これは RDF の結果と合わせて考察すると、イオンと水の距離の違いに起因すると考えられる。

またイオンが水に溶けることにより、D2A2 のような正四面体型構造を有する水の構造が大きく崩れていることが分かった。このことは XES スペクトルの

計算でも  $1b_1'$  のピーク強度の低下により示された。今後はこれらの塩周りの水和構造、膜中の水溶液の構造の解明、および自己拡散係数の算出から、イオンの透過率について詳細な研究を行う予定である。

塩水溶液と同様の手法を用い、液晶膜の構造を MD で構築し、XES 計算を行った。NaCl 水溶液、MgSO<sub>4</sub> 水溶液と比較し、後者の方に似ていることがわかった。これは渡辺ら<sup>[2]</sup>によって報告された XES スペクトルの類似性を説明できる。XES スペクトル構造の類似性が塩の透過性に関係することは興味深い。

実験測定について、学外施設による分光測定を計画していたが、ちょうど NanoTerasu の運用開始年と重なり、スケジュールの関係上測定を行うことができなかった。研究代表者は 2025 年 1 月に広島大学放射光科学研究所へ異動した。将来こちらの施設において液体の軟 X 線分光測定、特に吸収分光測定を行うための装置を構築し、実験測定を行っていく予定である。

## 5. 文献

1. T. Sakamoto, T. Ogawa, H. Nada, K. Nakatsuji, M. Mitani, B. Soberats, K. Kawata, M. Yoshio, H. Tomioka, T. Sasaki, M. Kimura, M. Henmi, and T. Kato, *Advanced Science* **5** (1), 1700405 (2018).
2. R. Watanabe, T. Sakamoto, K. Yamazoe, J. Miyawaki, T. Kato, and Y. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (52), 23461 (2020).
3. P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. A. Naslund, T. K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *Science* **304** (5673), 995 (2004).
4. O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. Bar, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske, M. Grunze, and E. Umbach, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2), 027801 (2008).
5. T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **460** (4-6), 387 (2008).
6. O. Takahashi, R. Yamamura, T. Tokushima, and Y. Harada, *Phys. Rev. Lett.* **128** (8), 086002 (2022).
7. M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, *SoftwareX* **1-2**, 19 (2015).
8. J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123** (23), 234505 (2005).
9. I. M. Zeron, J. L. F. Abascal, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **151** (13), 134504 (2019).
10. P. L. Chau and A. J. Hardwick, *Mol. Phys.* **93** (3), 511 (1998).
11. A. M. Köster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M. E. Casida, J. Carmona-Espindola, V. D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J. M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zúñiga-Gutierrez, and D. R. Salahub, *deMon2k*, version 5 ed. (The deMon developers, 2018).
12. W. Kutzelnigg, U. Fleischer, and M. Schindler, *NMR- Basic Principles and Progress*. (Springer-Verlag, Heidelberg, 1990).
13. J.-E. Rubensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **110-111** (0), 135 (2000).
14. M. P. Ljungberg, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *J. Chem. Phys.* **134** (4), 044513 (2011).
15. L. G. M. Pettersson and O. Takahashi, *Theor. Chem. Acc.* **140** (12), 162 (2021).
16. T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Chem. Theory Comput.* **16** (4), 2460 (2020).
17. J. Tong, B. Peng, G. M. Kontogeorgis, and X. Liang, *J. Mol. Liq.* **371**, 121086 (2023).
18. T. Yamaguchi, S.-i. Matsuo, K. Yoshida, T. Kurisaki, S. Ishizaka, and K. Ohara, *J. Solution Chem.* **53** (5), 610 (2024).
19. G. Balasubramanian, S. Murad, R. Kappiyoor, and I. K. Puri, *Chem. Phys. Lett.* **508** (1), 38 (2011).
20. Y. L. Jeyachandran, F. Meyer, A. Benkert, M. Bär, M. Blum, W. Yang, F. Reinert, C. Heske, L. Weinhardt, and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **120** (31), 7687 (2016).
21. Y. Ishii, N. Matubayasi, G. Watanabe, T. Kato, and H. Washizu, *Science Advances* **7** (31), eabf0669 (2021)

## Structure of Salt Water Solutions

Osamu Takahashi

Research Institute for Synchrotron Radiation Science, Hiroshima University

### Summary

How does the interaction between ions and water in aqueous solution change the microstructure of water? Gas molecules are basically single molecules, and solid systems are orderly and well-ordered, forming crystalline structures or amorphous structures if they are irregular. What about liquids? Also, when a salt dissolves in water, it becomes an ion, but what is the hydration structure around the ion? In the present study, we aim to model the hydration structure of salts and the surrounding water structure by first-principles theoretical calculations and clarify the microscopic picture.

Molecular dynamics (MD) simulations were performed in the NPT ensemble using the code GROMACS for 1 M to 4 M NaCl and MgSO<sub>4</sub> aqueous solutions. The radial distribution functions and diffusion coefficients were in good agreement with those of previous studies. To understand the structure of water around ions, the order parameter Tetrahedrality and the diffusion constant were applied. Compared to the structure of bulk water, the first hydration shell for ions is highly disordered, whereas the second hydration shell and above show similar trends to bulk water.

XES spectral calculations were performed using the structures obtained MD simulations. A cluster of about 20 molecules was constructed around a randomly selected water molecule, and spectra were produced when the central molecule was core-excited. In the spectra of the first hydration sphere, both cations and anions tended to peak at the  $1b_1'$  state on the low energy side. This is because the X...H-O (where X is a cation or anion) is more linear than the hydrogen bonds in bulk water, which accelerates the dynamics induced by the formation of the inner-shell hole of the hydrogen atom.

As a further application, XES spectral calculations of water in liquid crystal film pores were performed. The study was performed for two types of liquid crystal membranes: triethylammonium-based and imidazolium-based. In water in the membranes, the relative intensity of the two peaks is independent of the concentration of water (experimentally corresponding to the water pressure in the membrane). In the case of the triethylammonium system, the intensity between the two peaks tends to be higher at 3 M. This reflects the difference in the dynamics derived from the various hydrogen bonding modes. The calculated spectra obtained reflect differences in the hydrophilicity of the functional groups.

Our XES spectral calculations reveal that the XES spectra truly reflect the molecular orientation around the excited molecules.