トピックス

軟 X 線吸収分光法による液体の分子間相互作用の解明

長坂将成

自然科学研究機構分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

要 旨 軟 X 線吸収分光法(XAS)は、元素選択的に液体の構造を明らかにする有用な手法である。本稿では、液体層の精 密厚さ制御法による液体の XAS 測定法について概説すると共に、液体の構造解析のための、内殻励起計算の2つの アプローチについて説明する。1つめのアプローチは、モデル構造の内殻励起計算を行う方法であり、これにより酸 素 K 吸収端 XAS 測定からジメチルスルホキシド水溶液の水素結合ネットワークを調べた。2つめのアプローチは、 構造ゆらぎを含む小さな液体構造の内殻励起計算を多数行う方法であり、これにより液体エタノールの炭素 K 吸収 端 XAS スペクトルを再現した。開発した液体の XAS 測定法を、溶液中の様々な化学現象のオペランド計測に展開 する将来展望についても述べる。

1. はじめに

軟X線吸収分光法(Soft X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) は、 軟 X 線の試料への透過吸収を計測す る手法であり、内殻電子が非占有軌道へ遷移する過程を観 測するため、元素選択的な電子状態解析が可能である。特 に、2 keV 以下の光エネルギー領域では、Li, B, C, N, O などの軽元素の K 吸収端と, Mn, Fe, Co, Ni などの遷移 金属のL吸収端が存在するため,化学現象を調べるうえ でXAS法は有用な手法である。しかしながら、軟X線は 大気や水に強く吸収されるため、試料を真空下に置く必要 があり、これまでは気体や固体試料の測定に限られてい た。有機合成反応や触媒反応など多くの化学現象が溶液中 で進行するため, XAS 法の化学研究全般への適用はこれ まで困難であった。そのため、赤外吸収分光法、可視紫外 吸収分光法などの他のエネルギー領域の分子分光手法が, 新規化学物質の同定における標準的な分析手法として確立 しているのに対して,XAS 法の進展は非常に遅れていた。

近年,軟X線を透過する窒化シリコン (Silicon Nitride, Si₃N₄) 膜の利用や液体ジェット法の開発などの様 々な技術開発により,XAS 測定の液体試料への適用が進 んできている¹⁾。我々も液体層を2枚のSi₃N₄ 膜で挟んだ 液体セルを開発すると共に,液体層の精密厚さ制御法 (20~2000 nm)を独自に考案することで,透過法による 液体試料のXAS 測定を実現した^{2,3)}。本稿では,液体試料 の様々なXAS 測定手法について概説した後,化学研究を 行ううえで,我々の開発した透過XAS 法の利点について 述べる。

一方,XAS法の液体試料への適用が進むにつれて, XASにより液中の分子の電子状態解析だけでなく,その 分子間相互作用を精密に明らかにできることが分かってき た。例えば,水の酸素K吸収端XASスペクトルから,水

の4a1 軌道に対応するピークが水素結合の変化を反映する ことが分かった4,5)。また、液体アルコールの疎水性相互 作用や^{6,7)},液体ベンゼンの芳香環のπ-π相互作用を⁸⁾, XAS のピークシフトから明らかにしている。XAS スペク トルから液中の分子間相互作用を明らかにするには、内殻 励起計算を行い、実験結果と比較することが有効である。 ここで、内殻励起計算には2つのアプローチが考えられ る。一つは分子動力学(Molecular Dynamics, MD)計算 を基にして、動径分布関数(Radial Distribution Function, RDF)を得て、そこから考えられる様々な分子間相互作 用ごとにモデル構造を作成する方法である。モデル構造ご とに内殻励起計算を行えば、水素結合や疎水性相互作用な どの異なる分子間相互作用ごとに、XAS スペクトルへの 寄与を議論できる利点がある。しかしながら,1つのモデ ル構造の内殻励起計算だけでは、液体試料の XAS スペク トルを完全に再現できない問題もある。もう一つのアプ ローチとしては, MD 計算で得られた多数の分子配置の内 殻励起計算を行い,得られたスペクトルの平均をとる方法 である。この方法では異なる分子間相互作用を分離して議 論することはできないが、液中の構造ゆらぎも取り入れた 内殻励起スペクトルが得られるため、より実験結果を再現 できると考えられる。本稿では、液体の内殻励起計算の様 々な方法について概説した後,上記の2つのアプローチ の特長について議論する。そして, モデル構造を基にした 分子間相互作用の研究例として、酸素 K 吸収端 XAS 測定 によるジメチルスルホキシド (DMSO) 水溶液の水素結 合ネットワークの解明について報告する⁹⁾。そして,構造 ゆらぎを考慮した液体の構造解析研究の例として、液体エ タノール(EtOH)の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルの再 現について報告する10)。

2. 液体の軟 X 線吸収分光測定の原理

液体の XAS スペクトルを得るうえで、液体試料を透過 した軟X線の強度を収量する透過法が最も基本的な測定 方法である。しかしながら,液体層の厚さを1μm以下に しなくては,軟X線が液体試料を透過できないため¹¹⁾, 透過法による XAS 測定は困難であった。そのため、これ までは軟X線吸収後の緩和過程で発生する蛍光やオージ ェ電子を収量することで、液体の XAS 測定は行われてき た。蛍光は100 nm 厚の Si₃N₄ 膜を透過できるため,1枚 の Si₃N₄ 膜で構成した液体セルが開発されている¹²⁾。Si₃ N4 膜を通して、軟 X線を液体試料に照射して、同じ Si3 N₄膜を透過した蛍光を収量するが、蛍光が液体試料に吸 収される自己吸収の効果があるため、透過法による XAS スペクトルとは一致しない。オージェ電子は100 nm 厚の Si₃N₄膜を透過できないため、真空中の液体ジェットを用 いて、電子収量による液体の XAS 測定が行われてい る¹³⁾。液体が真空下であるため、Si₃N₄膜を用いた大気圧 下の液体とは異なる状態であることに注意する必要があ る。硬X線による電子ラマン散乱過程を用いて、液体の XAS 測定を行う方法もある¹⁴⁾。また、軟 X 線照射後の液 体中のイオン電流を計測する方法や15),電気化学セルの 作用極の電流変化を計測する方法もある¹⁶⁾。

近年,透過法による液体のXAS 測定法の開発が進んで いる。2種類の液体ジェットを組み合わせることで,1µm 以下の薄い厚さのフラットジェットを生成して,XAS 測 定が行われている¹⁷⁾。窓材が必要ないため,信頼性高く 液体のXAS 測定が行えるが,液体層の厚さ制御は困難で ある。一方,液体試料を2枚のSi₃N4 膜で挟んだ液体セル を用いて,透過法による液体のXAS 測定が行われてい る¹⁸⁻²⁰⁾。液体セルを用いた方式では,軟X線照射による 窓材の損傷について注意する必要があるが,液体の温度制 御や,電気化学反応における電位制御など,溶液中の化学 現象のオペランド計測を行う上で有利である。透過法によ るXAS 測定を信頼性高く行うには,軟X線を透過するた めに液体層を薄くするだけでは不十分であり,液体層の精 密厚さ制御が必要不可欠である。

最近,我々は液体層の精密厚さ制御法を独自に開発する ことで,広い濃度領域で溶液のXAS測定を実現した^{2,3)}。 **Fig. 1**に分子研UVSORの軟X線ビームラインBL3Uに おいて開発した,液体の透過XAS測定装置の模式図を示 す。液体セルは常圧のヘリウムを満たした試料槽にあり, 超高真空下の軟X線ビームラインとは,窓サイズ200× 200 μ m²で100 nm厚のSi₃N₄膜で分離している。軟X線 透過の窓材として通常はSi₃N₄膜を用いるが,窒素K吸 収端の測定の時には100 nm厚の炭化ケイ素(Silicon Carbide, SiC)膜を用いている。液体セルにおいて,液体層 は100 nm厚の2枚のSi₃N₄膜で構成している。液体層の 厚さは周りを満たすヘリウムの圧力制御により,精密に制



Fig. 1 The schematics of the XAS measurement system in transmission mode for liquids. The precise thickness control method from 20 to 2000 nm by adjusting helium pressure is also shown.

御できる。Fig.1の挿図に示すように、ヘリウムの圧力を 上げると、2枚のSi₃N4 膜が強く押されることで、液体層 が薄くなる。これにより、溶液が高濃度の時には液体層を 薄くして、低濃度の時には液体層を厚くすることで、常に 最適な軟 X 線吸光度に調整できる。Si₃N₄ 膜は 2×2 mm² の窓サイズのものを用いているため、液体層の位置ごとに 異なる厚さである。液体セルの位置はステップモータによ り高精度に制御できるため、液体層が最も薄くなる中心部 分に軟X線照射位置を合わせることができる。液体試料 を透過した軟X線の強度は、背後に設置されたフォトダ イオード検出器により測定する。液体の XAS 測定は, Si_3N_4 膜だけの軟 X 線透過強度 (I_0) と、 Si_3N_4 膜で挟ま れた液体試料の軟X線透過強度(I)を基にして、Lambert-Beer 則 ln (I_0/I) により求める。溶液における溶質 分子の XAS 測定を行う時には、溶媒だけの状態の軟 X 線 透過強度を I₀にすることで、溶媒の寄与を除いた XAS ス ペクトルが得られる。我々の開発した液体セルでは、液体 試料を送液ポンプにより,液体セルの位置を動かすことな く、随時交換することができる。また、チラーを用いて液 体セル全体の温度を制御する方式で、現時点では-5~80 ℃の範囲で制御できる。電気化学セルも開発していて、電 気化学反応中のオペランド XAS 測定にも成功している²¹⁾。

3. 内殻励起計算による液体の構造解析

液体の XAS スペクトルから,その局所構造解析を行う には,様々な液体構造において内殻励起計算を行うことが 有効である。例えば,Fig.2に示すように,液体 EtOH (CH₃CH₂OH)の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルから,そ の液体構造を明らかにするには2つのアプローチが考え



Fig. 2 Two theoretical approaches for determining the structures of liquid EtOH (CH₃CH₂OH) from C K-edge XAS: One is the inner-shell calculations of model structures determined by RDF. The hydrogen bond structures between EtOH molecules were determined from 2D RDF between oxygen (O) atoms in EtOH molecules, where the horizontal axis is the O-O distance and the vertical axis is the angle θ between O-O and the O-C molecular axis of central EtOH. The intensity plots in 2D RDF becomes higher when the populations of molecular structures are abundant. The other is the summation of inner-shell spectra of several small liquid structures extracted from the snapshots of the MD simulations. Small liquid structures consist of the surrounding EtOH molecules within the CH₂-CH₂ distance of 6 Å from the central EtOH molecule that is excited in the inner-shell calculations.

られる。一つ目は MD 計算により液体 EtOH の RDF を 計算して,代表的なモデル構造を得る方法である。我々 は,液体 EtOH の二次元(2D) RDF を基にして,EtOH の水素結合のモデル構造と,EtOH のエチル基同士の疎水 性相互作用を含むモデル構造を得た⁷⁾。Fig. 2 に 2D RDF の例を示すが,横軸は EtOH 分子の酸素(O) 原子同士の 距離 r であり,縦軸は EtOH の O-C 分子軸に対する O-O

の傾きθを表す。該当する分子配置が多いほど、2D RDF の強度が大きくなるが, r=2.78 Å, θ=109°で最大値を示 すことが分かった。ここから, EtOH 分子同士が水素結合 するモデル構造が得られた。そして、それぞれのモデル構 造の内殻励起計算から,気体から液体状態への変化による 幾つかのピークのエネルギーシフトが、どの分子間相互作 用により起因するかを明らかにした。これにより、どの分 子間相互作用により, XAS スペクトルのエネルギーシフ トが起きるのかを議論できる。しかしながら、液体構造を 幾つかのモデル構造で分離するため、実験で得られた液体 EtOH の XAS スペクトルを再現できない。もう一つのア プローチとしては、MD 計算で得られた多数の分子配置を 基にして、内殻励起計算を行う方法が考えられる。XAS スペクトルのピークシフトは、内殻励起した EtOH 分子 の主に第一配位した EtOH 分子の分子間相互作用を反映 するため, Fig. 2 の挿図に示すように, 内殻励起する中心 の EtOH 分子を含む小さな液体構造の内殻励起計算を多 数行い、その結果を平均化することが有効である。ここで は、内殻励起する EtOH 分子と、CH₂-CH₂ 距離が 6 Å 以 内の EtOH 分子を含む小さな液体構造を抽出している。 これにより、構造ゆらぎを含む液体 EtOH の内殻励起ス ペクトルが得られるため、実験で得られた XAS スペクト ルの再現が期待される。ただし,異なる種類の分子間相互 作用を分離して、スペクトルのピークシフトを詳細に議論 することはできない。XAS スペクトルから、液体構造の どのような情報を得たいかにより、上記の2つのアプ ローチを使い分けるのが必要だと考える。

MD 計算により得られた液体構造を基にして、内殻励起 計算が精力的に行われている。我々はピリダジン水溶液の 溶媒効果を,100個の分子配置の窒素 K 吸収端の内殻励起 計算から調べると共に22)、水溶液中のセロビオースの構 造を,1000個の分子配置の炭素K吸収端の内殻励起計算 から調べている²³⁾。また、時間依存密度汎関数法(Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) を基に した Quantum Mechanics / Molecular Mechanics (QM / MM)法により、液体水の酸素 K 吸収端の内殻励起計算 を行っている²⁴⁾。ここで,32個のQM領域の水分子と30 ÅのMM領域を含む水分子のクラスター構造を,100個 計算することで内殻励起スペクトルを得ている。一方, 128個の水分子による第一原理バンド計算から、液体水の 酸素 K 吸収端の内殻励起計算を行っている25)。また,16 個のメタノール分子による第一原理バンド計算から炭素 K吸収端の内殻励起スペクトルを得ることで、メタノー ルの気体から液体への状態変化を調べている26)。液体の クラスター構造の内殻励起計算よりも第一原理バンド計算 の方が少ない分子数で液体の内殻励起計算を行える傾向に ある。一方,液体のクラスター構造を多数計算する方が, 液体の構造ゆらぎをより詳細に議論できると考えられる。 本研究では、ハートリー・フォック法を基にした内殻励起 計算パッケージである GSCF3^{27,28)}を用いて,液体のモデ ル構造や,液体の構造ゆらぎを含むクラスター構造の内殻 励起計算を行った。この計算では,目的の内殻正孔を凍結 した状態で量子化学計算することにより,非占有軌道や Rydberg 軌道の電子状態を得ることができる。これによ り,ベンゼン²⁹⁾や窒素³⁰⁾のクラスター構造の内殻励起ス ペクトルを精度よく求めている。一方,本研究で提案する 内殻励起計算の2つのアプローチは,TDDFT などの様々 な量子化学計算に適用できるため,XAS による液体の構 造解析を推進するうえで重要だと考える。

ジメチルスルホキシド水溶液の水素結合 ネットワークの解明

MD 計算による RDF 解析から得たモデル構造を基にし た,液体の分子間相互作用の研究例として,酸素 K 吸収 端 XAS 測定による DMSO ((CH₃)₂S=O) 水溶液の水素 結合ネットワークの解明について報告する⁹⁾。DMSO 分 子のS=O基が水(H₂O)分子のドナーサイトと水素結合 するが, S=0 基が二重結合性と双性イオン性(S+-O-) の両方を有するため31),水素結合ネットワークは複雑と なる。そのため、DMSO 水溶液 $(DMSO)_{x}(H_{2}O)_{1-x}$ にお いて、密度や粘度などの物性値が x=0.35を極値とする非 線形な挙動を示す³²⁾。DMSO水溶液の水素結合ネット ワークは、赤外分光法により精力的に調べられていて³³⁾、 S=O 基の伸縮振動モードにx=0.35とx=0.9を境に3つ の濃度領域を見出した。また、ラマン分光34)、中性子回 折35), 核磁気共鳴36)などの実験手法からも, DMSO 水溶 液の非線形な濃度依存性を観測している。MD 計算から は、低濃度では DMSO-2H₂O が優勢で³⁷⁾, 高濃度では 2DMSO-H₂O が優勢となることを見出した³⁸⁾。また, x >0.1で DMSO が凝集しだして, x>0.3で DMSO の凝集に より水の水素結合ネットワークが崩壊することが示され た³⁹⁾。本研究では、酸素K吸収端XAS測定により DMSO 水溶液の水素結合ネットワークを調べることを目 的とする。過去に、限られた濃度領域で DMSO 水溶液の 酸素 K 吸収端 XAS 測定が行われていて、中間の濃度領域 で DMSO-H₂O 混合クラスターの形成が示唆された⁴⁰⁾。 本研究では、DMSO 水溶液の広い濃度領域で、水のサイ ト選択的な水素結合の解析により、その水素結合ネット ワークを詳細に調べる。

Fig. 3に25℃における異なる濃度の DMSO 水溶液の酸素 K 吸 収端 XAS スペクトルを示す。水の $4a_1$ ピーク (~535 eV) は、水分子の酸素原子周りの分子間相互作用 を反映するため、水素結合における水のアクセプターサイト側の電子状態解析が行える。一方、DMSO 分子の S=O π^* ピーク (~532 eV) は、S=O 基と水のドナーサイトの 間の水素結合を反映する。このように、酸素 K 吸収端 XAS 測定により、DMSO 水溶液における、水分子のド



Fig. 3 OK–edge XAS spectra of aqueous DMSO solutions at different molar fractions.

ナーサイトとアクセプターサイトを分離した構造解析が行 える。

得られた XAS スペクトルから、液体 DMSO と液体水 の標準 XAS スペクトルを基にして,異なる濃度領域で DMSO のS=O π^* ピークと水の $4a_1$ ピークのエネルギー 位置を,フィッティング解析により求めた。Fig. 4(a)に DMSO S=O π^* ピークのエネルギーシフトの濃度依存性 を示す。水の割合が増えるほど、S=Oπ*ピークは高エネ ルギーシフトする。また, x=0.4を境にして, 2つの濃度 領域があることが分かる。DMSO が豊富な濃度領域(0.4 < x < 1.0) では,高エネルギーシフトは164 meV/(1-x) の傾きを示すのに対して、水が豊富な濃度領域(0.05<x <0.35)では、271 meV/(1-x)の傾きとなり、より大き な高エネルギーシフトを示す。一方, Fig. 4(b)に示す水の 4a1 ピークのエネルギーシフトの濃度依存性では, x=0.2 とx=0.6を境にして、3つの濃度領域が確認された。水が 豊富な濃度領域(0.0<x<0.15)では、4a1ピークはほと んどエネルギーシフトしない (-2 meV/x)。中間の濃度 領域(0.2<x<0.55)では,DMSOの割合が大きくなる ほど、4a1ピークは低エネルギーシフトを示す(-215 meV/x)。そして, DMSO が豊富な濃度領域 (0.6 < x < 0.95) では,再び4a1 ピークはほとんどエネルギーシフト しなくなることが分かった $(-17 \text{ meV}/x)_{\circ}$

XAS のピークシフトの濃度依存性を調べるために,ま ず MD 計算による RDF 解析から DMSO 水溶液の様々な モデル構造を求めた。MD 計算には,GROMACS⁴¹⁾を用 いた。MD 計算の条件は,過去の文献に詳細を記した⁹⁾。 Fig. 5 に x = 0.5の DMSO 水溶液における DMSO の硫黄 (S) 原子と水の酸素 (O_w) 原子の 2D RDF S-O_w を示す。 これにより,DMSO の S 原子と水の O_w 原子の原子間距 離と共に,DMSO の S = O 基に対する水の傾きについて 求まる。その結果,Fig. 6(a) に示すように,DMSO の S = O 基に1つの水のドナーサイトが水素結合する HB1 構造



Fig. 4 The energy shift of (a) the first peaks of the $S = O \pi^*$ transitions in DMSO and (b) the 4a₁ peaks in H₂O as a function of molar fraction. The energy shifts of the $S = O \pi^*$ peak and the 4a₁ peak are relative to the peak energies of neat DMSO and neat H₂O, respectively. The different concentration regions of the energy shifts are indicated by dashed lines.



Fig. 5 2D RDF between S atoms of DMSO $((CH_3)_2S=O)$ and oxygen (O_w) atoms of water molecules in aqueous DMSO solution at the molar fraction of x=0.5. The horizontal axis is the molecular distance of S-O_w and the vertical axis is the angle θ between S-O_w and the S=O molecular axis of DMSO. The intensity plots in 2D RDF becomes higher when the populations of molecular structures are abundant. The assignments of the peaks such as HB1, HB2, and DP models are described.

を見出した。また, **Fig. 6(b)**に示すように, DMSOのS= O基に2つの水のドナーサイトが水素結合する HB2 構造 があることが分かる。**Fig. 6(c)**に示すように, DMSOのS



Fig. 6 (a) The HB structure of the S=O group in DMSO with the donor site of one H₂O molecule (HB1). (b) The HB structure of the S=O group in DMSO with the donor sites of two H₂O molecules (HB2). (c) The dipole interaction of the S atom in DMSO with the acceptor site of H₂O (DP). The calculated energy shifts of S=O π^* peaks in DMSO shown in (a), (b), and (c) are relative to the peak energy of gas-phase DMSO. The energy shift of the 4a₁ peak in H₂O shown in (c) is relative to the peak energy of liquid H₂O.

原子と水のアクセプターサイトが双極子相互作用する DP 構造があることも分かった。この DP 構造は過去の量子化 学計算でも確かめられている³¹⁾。

次に、得られたモデル構造を基にして、GSCF3を用い た内殻励起計算を行った。内殻励起計算の条件は、過去の 文献に詳細に記した⁹⁾。DMSOのS=O基に水が1つ水素 結合する HB1 構造では、DMSO 分子と比較して、S=O π*ピークは207 meVの高エネルギーシフトを示す。そし て、水素結合する水が2つに増えたHB2構造では、400 meVの高エネルギーシフトを示す。Fig. 4(a) で示した DMSO のS=O π^* ピークのエネルギーシフトの濃度依存 性と比較すると、DMSO が豊富な濃度領域 x > 0.4 では HB1 構造が大部分であり、水が豊富な濃度領域である x< 0.4では、HB2構造が多くなるといえる。また、DMSO 分子のS原子に水が双極子相互作用する DP 構造におい ても、S=O π*ピークは157 meV の高エネルギーシフト を示す。ここから、S=O π*ピークのエネルギーシフトは、 S=O 基と水の水素結合だけでなく、S 原子と水の双極子 相互作用の効果も含むことが分かった。しかしながら、エ ネルギーシフトの大きさから、 $S=O\pi^*$ ピークのエネル ギーシフトの主成分は水素結合であるといえる。

内殻励起計算では、水の4a1ピークのエネルギーシフト も議論できる。Fig. 6(c)に示すように、DP構造における 水の4a1ピークは、液体水と比較して、-382meVの低 エネルギーシフトを示す。ここで、液体水では水のアクセ プターサイトに1つの水が水素結合する構造を用いた。 ここから, DMSOのS原子と水の双極子相互作用により,水同士の水素結合ネットワークが壊されるため, Fig. 4(b)で得られたように, DMSOの豊富な濃度領域で水の 4a₁ピークは低エネルギーシフトを示したと考えられる。

以上の酸素 K 吸収端 XAS スペクトルと様々なモデル構 造の内殻励起計算の比較から、異なる濃度領域における DMSO 水溶液の水素結合ネットワークが明らかになっ た。純水から DMSO の割合が増えると、初めは水素結合 ネットワークの変化はないが, x>0.2において, DMSO のS原子と水の双極子相互作用により、水同士の水素結 合ネットワークの形成が阻害され始める。これは、水の 4a1ピークの低エネルギーシフトがx>0.2から始まること と対応する。DMSOのS=O π*ピークのエネルギーシフ トから、水が豊富な濃度領域では、S=O基に2つの水が 水素結合するのに対して, x>0.4になると, DMSO 同士 が集積するため、S=O基に水素結合する水が1つになる ことが分かる。そして、x>0.6になると、水の水素結合が DMSO と水の双極子相互作用により完全に崩壊するた め,水の4a1ピークの低エネルギーシフトはほとんどなく なる。

以上のように,酸素 K 吸収端 XAS 測定と MD 計算に より得た様々なモデル構造の内殻励起計算の比較により, 異なる濃度の DMSO 水溶液の水素結合ネットワークを求 めた。これにより, x=0.2, x=0.4, x=0.6を境とする特徴 的な水素結合ネットワークの濃度変化を明らかにした。ま た,DMSO の S=O 基と水のドナーサイトの水素結合だ けでなく,DMSO の S原子と水のアクセプターサイトの 双極子相互作用が,DMSO 水溶液の水素結合ネットワー クに重要な役割を果たすことを見出した。これは,様々な モデル構造の内殻励起計算により,水溶液中の分子間相互 作用を分離して,その分子間相互作用を詳細に調べること で明らかになった。そのため,モデル構造を用いた内殻励 起計算の利点を活かした研究例であるといえる。

5. ゆらぎを考慮した液体エタノールの構造 解析

ゆらぎを考慮した液体の構造解析の例として、液体 EtOH の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルの再現について報 告する¹⁰⁾。EtOH分子同士の水素結合と共に、エチル基 の疎水性相互作用により、液体 EtOH の構造は複雑にな る。また, EtOH 分子にはドナーサイトが1つしかないた め、液体 EtOH は 1-2 次元の水素結合ネットワークを形 成することが知られている⁴²⁾。我々は、液体 EtOH の 2D RDF 解析を基にして, EtOH の水素結合のモデル構造 と、疎水性相互作用を含むモデル構造を得た7)。それぞれ のモデル構造の内殻励起計算により、気体から液体状態へ の変化による EtOH の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルの エネルギーシフトを議論した。しかしながら、液体構造を 幾つかのモデル構造で分離するため、実験で得られた XAS スペクトルの形状は再現できなかった。本研究では、 1000個の EtOH 分子を含む液体構造を, MD 計算により 求めた。そして、Fig.2の挿図に示すように、内殻励起す る中心の EtOH 分子と, その CH₂-CH₂ 距離が 6 Å 以内の EtOH分子を含む小さな液体構造を1000個抽出した。そ れぞれの,液体構造で内殻励起計算を行い,得らえた 1000個のスペクトルの平均をとる。これにより、液体 EtOHの内殻励起スペクトルを得て、実験で得られた EtOHのXAS スペクトルにおける、気体から液体状態へ の変化に伴うスペクトル変化の再現を目指す。

Fig. 7(a)に実験で得られた気体と液体状態の EtOH の炭 素 K 吸収端 XAS スペクトルを示す⁷⁾。気体の EtOH では,



Fig. 7 (a) C K-edge XAS spectra of EtOH in gas and liquid phases. (b) Calculated C K-edge inner-shell spectra of EtOH in gas and liquid phases.

4 つのピークが確認された。最も低エネルギー側のピーク (287.123 eV) は, CH₃ C 1s 電子が 3s 軌道型の Rydberg 軌道(CH₃ 3s)に遷移したものである。次の2つのピー クは、CH₃ C1s 電子が 3p 軌道型の Rydberg 軌道に遷移 したものであり、それぞれ288.103 eV (CH₃ 3p1) と 288.699 eV (CH₃ 3p2) となる。この2つのピークのエネ ルギー位置は近いため、ブロードな1つのピークとして 観測された。最も高エネルギー側のピーク(289.480 eV) は、CH₂ C 1s 電子が 3s 軌道型の Rydberg 軌道 (CH₂ 3s) に遷移したものである。そして、液体 EtOH では、CH3 3s ピークが0.188 eV の高エネルギーシフトを示す。そし て、CH₃ 3p1 ピークは-0.078 eV の低エネルギーシフト するのに対して、CH₃ 3p2 ピークは0.061 eV の高エネル ギーシフトするため、気体のスペクトルで観測された1 つのブロードなピークは分割されて、2つのピークとして 観測された。CH2 3s ピークは, 0.230 eV の高エネルギー シフトを示した。

Fig. 7(b)に計算で得られた気体と液体状態の EtOH の内 殻励起スペクトルを示す。

内殻励起計算の条件は、

過去の 文献に詳細に記した¹⁰⁾。気体の内殻励起スペクトルから は、実験同様に4つのピークが得られると共に、CH3 3p1 ピークと CH₃ 3p2 ピークのエネルギー位置が近いため,1 つのブロードなピークとなることが再現できた。そして、 気体から液体状態になると、CH3 3s ピークは0.484 eVの 高エネルギーシフトとなり、実験値(0.188 eV)より少し 大きいものの, 高エネルギーシフトを再現した。CH₃ 3p2 ピークは0.922 eVの高エネルギーシフトを示して, CH₃ 3p1 ピークの高エネルギーシフト(0.723 eV)より も,大きなエネルギーシフトとなる。そのため, CH₃ 3p1 ピークとCH₃ 3p2 ピークは気体では1つのブロードな ピークであったのに対して、液体では2つのピークとし て分割される。これは実験で得られた気体から液体状態の 変化による、スペクトル形状の変化を良く再現する。一方、 CH₂ 3s ピークは0.850 eV の高エネルギーシフトを示し, 実験値(0.230 eV)よりも大きくなることが分かった。

以上のように、ゆらぎを考慮した液体 EtOH の内殻励 起計算により、実験で得られた EtOH の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルにおける、気体から液体でのスペクトル 形状の変化を良く再現できることが分かった。一方、現在 の内殻励起計算では、気体から液体状態への変化によるエ ネルギーシフトが大きくなる傾向にあることも分かった。 XAS のピークシフトは、Rydberg 軌道や反結合性の非占 有軌道に励起した電子と近接分子の電子との交換相互作用 により、高エネルギーシフトする効果と共に、内殻ホール により周辺分子自身が誘起分極することで系全体が安定化 されて、それに伴い低エネルギーシフトする効果があ る⁴³⁾。交換相互作用は短距離力であるため、近接する EtOH だけを含む小さな液体構造の内殻励起計算で正しく 含むことができる。一方、誘起分極は r⁻⁴の関数により 表される,比較的長距離の効果であるため,本研究で行っ た小さな液体構造では完全にはその効果を含めなかったと 考えられる。そのため,気体から液体状態への変化による 内殻励起計算の高エネルギーシフトは,実験値よりも大き くなったと考えられる。誘起分極などの長距離力を考慮す るには,QM/MM法²⁴⁾による遠方のEtOH分子の相互作 用の考慮などが有効だと考えられる。長距離力の内殻励起 計算への反映については,今後の課題であるといえる。

6. まとめと今後の展望

本稿では、我々が開発した液体層の精密厚さ制御法 (20~2000 nm)による,液体の透過 XAS 測定法につい て解説した^{2,3)}。そして, XAS スペクトルから液体構造を 明らかにするために、内殻励起計算の2つのアプローチ について議論した。1つめのアプローチは、MD計算を基 にした RDF 解析から、液体構造で考えられる様々な分子 間相互作用ごとにモデル構造を作成する方法である。モデ ル構造ごとに内殻励起計算を行えば、水素結合、双極子相 互作用、疎水性相互作用などの異なる分子間相互作用ごと に、XAS スペクトルへの寄与が議論できる。本稿では、 モデル構造を基にした内殻励起計算を行うことで, DMSO 水溶液の酸素 K 吸収端 XAS スペクトルから、そ の水素結合ネットワークの濃度依存性を明らかにした研究 例を紹介した⁹⁾。2 つめのアプローチは, MD 計算で得ら れた液体構造を,内殻励起する分子とその最近接分子を含 む小さな液体構造に分割して、多数の内殻励起計算を行う 方法である。これにより、構造ゆらぎを含む液体構造の内 殻励起スペクトルを得ることができる。本稿では、気体か ら液体状態への変化に伴う, EtOH の炭素 K 吸収端 XAS スペクトルの内殻励起計算について紹介した¹⁰⁾。これに より、気体から液体への変化に伴う、XAS スペクトルの スペクトル形状の変化を再現することができた。一方、小 さな液体構造では、誘起分極などの長距離力を完全には反 映できないため、気体から液体状態になるときに、内殻励 起スペクトルは実験よりも高エネルギーシフトする傾向に ある。これについては今後の課題であるといえる。構造ゆ らぎを含む内殻励起計算の実現により, XAS による水中 のタンパク質の構造解析など、より複雑な液体系への展開 が期待される。

我々が開発した液体セルでは,液体試料を2枚のSi₃N₄ 膜で挟むことで構成しているため,液体試料の温度や,電 気化学反応における電極電位などを自在に制御することが できる。そのため,液体ジェットを用いたXAS測定法と 比較して,溶液中の化学現象のオペランド測定を行う上で 有利である。実際に我々は,電気化学セルを開発すること で,電気化学反応のオペランドXAS測定に成功した²¹⁾。 これにより,酸素K吸収端XAS測定により酸素発生触媒 であるニッケルホウ素電極触媒の構造を調べている⁴⁴⁾。

また、酸化チタン触媒によるシアノピラジンの水和反応 を、炭素K吸収端と窒素K吸収端のXAS測定から調べ ている⁴⁵⁾。XAS 測定では異なる光エネルギーごとに軟 X 線吸収量を求める必要があるため、1 つの XAS スペクト ルを得るのに数分程度必要である。そのため、触媒反応や 電気化学反応のオペランド計測の時間分解能は数分程度と なる。最近,我々はマイクロ流路の顕微 XAS 法を開発し て、マイクロ流路の混合流路部に生成するピリジンと水の 層流の窒素 K 吸収端 XAS 測定に成功した46)。これによ り、マイクロ流路での2液混合直後に生成するマイクロ 秒スケールの短寿命活性種の XAS 測定の実現が期待され る。また、レーザーと放射光を同期した時間分解 XAS 測 定法を開発することで、鉄フェナントロリン錯体の光励起 後の緩和過程を,窒素 K 吸収端 XAS 測定により錯体の配 位子側の電子状態変化から調べた47)。放射光から発生す る軟X線パルスの時間構造により、百ピコ秒スケールの 時間分解 XAS 測定が可能である。鉄フェナントロリン錯 体の光励起過程は,まず光照射による金属-配位子間電子 遷移により、1 ピコ秒以内に高スピン状態になり、その後 数百ピコ秒の時間スケールで低スピン状態である基底状態 へ緩和する。そのため、放射光を用いた時間分解 XAS 測 定では、高スピン状態から低スピン状態への緩和過程を観 測することになる。より速い過程である基底状態から高ス ピン状態への光励起ダイナミクスを調べるには,X線自 由電子レーザーや高次高調波のように、より短パルスの軟 X線を用いた時間分解 XAS 測定が必要である。現在,我 々は様々な分野に液体の XAS 測定法を展開するために, 分子研 UVSOR の軟 X 線ビームライン BL3U における共 同研究と、KEK-PF に XAS 測定装置を持ち込んで、主 に軟X線ビームラインBL-7A, BL-13Aで多くの共同研 究者の方々と実験を行っている。今後は、様々な研究分野 にまたがる学際的な研究領域に、軟X線 XAS 法によるオ ペランド計測を展開していきたいと考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究は、科学研究費(No. JP19H02680, JP20K21125)の支援により行いました。分子科学研究所 UVSOR 施設利用(No. 19-518, 19-810, 20-719)により, 実験を行いました。また、計算科学研究センター施設利用 (No. 21-IMS-C173, 22-IMS-C187)により、計算を行い ました。内殻励起計算には、小杉信博教授(物質構造科学 研究所)の開発した計算パッケージGSCF3を使用すると 共に、使用方法についてのご指導を頂きました。ここにお 礼を申し上げます。

参考文献

- 1) J. W. Smith and R. J. Saykally: Chem. Rev. 117, 13909 (2017).
- 2) M. Nagasaka, H. Yuzawa and N. Kosugi: Anal. Sci. 36, 95

(2020).

- 3) M. Nagasaka and N. Kosugi: Chem. Lett. 50, 956 (2021).
- J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen and R. J. Saykally: Science 306, 851 (2004).
- P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: Science **304**, 995 (2004).
- M. Nagasaka, K. Mochizuki, V. Leloup and N. Kosugi: J. Phys. Chem. B 118, 4388 (2014).
- M. Nagasaka, M. Bouvier, H. Yuzawa and N. Kosugi: J. Phys. Chem. B 126, 4948 (2022).
- M. Nagasaka, H. Yuzawa, K. Mochizuki, E. Rühl and N. Kosugi: J. Phys. Chem. Lett. 9, 5827 (2018).
- 9) M. Nagasaka: J. Mol. Liq. 366, 120310 (2022).
- 10) M. Nagasaka: J. Chem. Phys. 158, 024501 (2023).
- 11) C. T. Chantler: J. Phys. Chem. Ref. Data 29, 597 (2000).
- 12) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin: Chem. Phys. Lett. 460, 387 (2008).
- 13) K. R. Wilson, B. S. Rude, T. Catalano, R. D. Schaller, J. G. Tobin, D. T. Co and R. J. Saykally: J. Phys. Chem. B 105, 3346 (2001).
- 14) T. Pylkkänen, A. Sakko, M. Hakala, K. Hämäläinen, G. Monaco and S. Huotari: J. Phys. Chem. B 115, 14544 (2011).
- 15) D. Schön, J. Xiao, R. Golnak, M. F. Tesch, B. Winter, J.-J. Velasco-Velez and E. F. Aziz: J. Phys. Chem. Lett. 8, 2087 (2017).
- 16) L. Kao, X. Feng, Y. Ha, F. Yang, Y.-S. Liu, N. T. Hahn, J. MacDougall, W. Chao, W. Yang, K. R. Zavadil and J.-H. Guo: Surf. Sci. **702**, 121720 (2020).
- M. Ekimova, W. Quevedo, M. Faubel, P. Wernet and E. T. J. Nibbering: Struct. Dyn. 2, 054301 (2015).
- 18) B. X. Yang and J. Kirz: Phys. Rev. B 36, 1361 (1987).
- J. Meibohm, S. Schreck and P. Wernet: Rev. Sci. Instrum. 85, 103102 (2014).
- 20) J. A. Sellberg, S. Kaya, V. H. Segtnan, C. Chen, T. Tyliszczak, H. Ogasawara, D. Nordlund, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: J. Chem. Phys. 141, 034507 (2014).
- 21) M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock and N. Kosugi: J. Phys. Chem. C 117, 16343 (2013).
- 22) S. Tsuru, B. Sharma, M. Nagasaka and C. Hättig: J. Phys. Chem. A 125, 7198 (2021).
- 23) D. Akazawa, T. Sasaki, M. Nagasaka and M. Shiga: J. Chem. Phys. 156, 044202 (2022).
- T. Fransson, I. Zhovtobriukh, S. Coriani, K. T. Wikfeldt, P. Norman and L. G. M. Pettersson: Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 566 (2016).
- 25) Z. Sun, M. Chen, L. Zheng, J. Wang, B. Santra, H. Shen, L. Xu, W. Kang, M. L. Klein and X. Wu: Phys. Rev. B 96, 104202 (2017).
- 26) Y. Matsui, K. Seki, A. Hibara and T. Mizoguchi: Sci. Rep. 3, 3503 (2013).
- 27) N. Kosugi and H. Kuroda: Chem. Phys. Lett. 74, 490 (1980).
- 28) N. Kosugi: Theor. Chim. Acta 72, 149 (1987).
- 29) I. L. Bradeanu, R. Flesch, N. Kosugi, A. A. Pavlychev and E. Rühl: Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 1906 (2006).
- 30) R. Flesch, N. Kosugi, I. L. Bradeanu, J. J. Neville and E. Rühl: J. Chem. Phys. 121, 8343 (2004).
- 31) T. Clark, J. S. Murray, P. Lane and P. Politzer: J. Mol. Model. 14, 689 (2008).
- 32) R. G. LeBel and D. A. I. Goring: J. Chem. Eng. Data 7, 100 (1962).

- 33) K.-I. Oh, K. Rajesh, J. F. Stanton and C. R. Baiz: Angew. Chem. Int. Ed. 56, 11375 (2017).
- 34) Y. Takasu, Y. Miyashita, Y. Kasai and I. Nishio: J. Phys. Soc. Jpn. 72, 2665 (2003).
- 35) A. K. Soper and A. Luzar: J. Chem. Phys. 97, 1320 (1992).
- 36) A. Wulf and R. Ludwig: ChemPhysChem 7, 266 (2006).
- 37) I. I. Vaisman and M. L. Berkowitz: J. Am. Chem. Soc. 114, 7889 (1992).
- 38) I. A. Borin and M. S. Skaf: J. Chem. Phys. 110, 6412 (1999).
- 39) N. Zhang, W. Li, C. Chen and J. Zuo: Comput. Theor. Chem. 1017, 126 (2013).
- 40) N. Engel, K. Atak, K. M. Lange, M. Gotz, M. Soldatov, R. Golnak, E. Suljoti, J.-E. Rubensson and E. F. Aziz: J. Phys. Chem. Lett. 3, 3697 (2012).
- M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess and E. Lindahl: SoftwareX 1-2, 19 (2015).
- 42) A. H. Narten and A. Habenschuss: J. Chem. Phys. 80, 3387 (1984).
- M. Nagasaka, T. Hatsui, H. Setoyama, E. Rühl and N. Kosugi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 183, 29 (2011).
- M. Yoshida, Y. Mitsutomi, T. Mineo, M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi and H. Kondoh: J. Phys. Chem. C 119,

19279 (2015).

- 45) H. Yuzawa, M. Nagasaka and N. Kosugi: J. Phys. Chem. C 119, 7738 (2015).
- 46) M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl and N. Kosugi: J. Chem. Phys. 151, 114201 (2019).
- 47) F. Kumaki, M. Nagasaka, R. Fukaya, Y. Okano, S. Yamashita, S. Nozawa, S. Adachi and J. Adachi: J. Chem. Phys. 158, 104201 (2023).

著者紹介

長坂将成



自然科学研究機構分子科学研究所 助教 E-mail: nagasaka@ims.ac.jp 専門:物理化学 [略歴] 2007年3月東京大学大学院理学系研究科 化学専攻博士課程修了。博士(理学)。 2007年4月より現職。

Intermolecular interactions in liquids revealed by soft X-ray absorption spectroscopy

Masanari NAGASAKA Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Abstract Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an effective method to perform element-selective analyses of liquid structures. In this review, we explain a precise liquid thickness control method for XAS of liquid samples in transmission mode and propose two theoretical approaches for analyzing liquid structures with the inner-shell quantum chemical calculations: One approach is that the liquid structures are determined by the inner-shell calculations of model structures. The hydrogen bond networks in aqueous dimethyl sulfoxide solutions were investigated by the oxygen K-edge XAS measurements with this theoretical approach. The other approach is the summation of the inner-shell spectra of small liquid structures including structural deviations. The carbon K-edge XAS spectrum of liquid ethanol was well reproduced by this theoretical approach. Future aspects of the XAS measurement methods of liquid samples to perform *operando* observations of several chemical phenomena in solutions are also discussed.