

A1-03 水圏機能材料の軟X線分光理論計算による水の構造の解明

高橋 修 (広大院先進理工)

分子レベルによる水の構造およびダイナミクスはその物性と直結しており、材料の機能発現を探る鍵の1つである。構造を探るツールとして軟X線は元素選択的励起が可能であり、励起原子周辺の局所構造の情報を獲得できる。さらに理論モデルと組み合わせることにより、溶液内の不均一性に基づく分子レベルの明瞭なモデルを具現化できる[1,2]。本研究課題では水圏機能材料に対しXAS,RIXSで測定された系に対し、直接理論スペクトルを計算する。材料と水との相互作用を分子レベルで解き明かし、機能発現機構を探る。

水の温度依存性についての結果を示す[2]。分子動力学シミュレーションによりいくつかの温度における水のモデル構造を構築し、得られたスナップショットよりクラスタ構造を切り出し、RIXS計算を行った(図1)。我々の理論スペクトルは二状態モデルの証拠の1つである2つの $1b_1$ 状態の温度依存性、さらに同位体効果も再現する。詳細なスペクトル解析により、励起分子周辺の水素結合様式の違いとそれに伴うダイナミクスがスペクトル形状に深く関係していることがわかった。本研究により15年間混乱が続いていたRIXSスペクトルの異なるスペクトル解釈[3,4]に決着をつけることができた。

均一系溶媒に対する研究例としてエタノール水溶液のRIXS計算を行った。いくつかの濃度に対し分子動力学法によりエタノール水溶液を構築し、得られた構造からクラスタモデルを抽出しRIXS計算を行った(Fig.2)。水、エタノールのHOMO準位に対応する530 eV付近のピークに着目する。低濃度においてエタノールの構造変化によるピークシフトが見られる。濃度が濃くなるにつれて徐々に高エネルギー側にシフトし、実験スペクトルの挙動と一致する。エタノール濃度に対する水分子周りの水素結合様式の変化を調べたところ、エタノール濃度の増加に対し、水素受容体の減少に伴う結合様式の切り替わりが見られた。

軟X線発光分光先端計測を第一原理理論計算と結びつけることにより、分子レベルにおける水と材料との協奏過程を明確に示すことができた。我々の手法は一般的であり、今後様々な応用が期待できる。

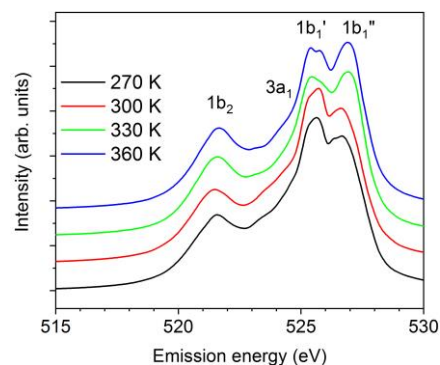


Fig.1. Temperature dependence of XES spectra of liquid water.

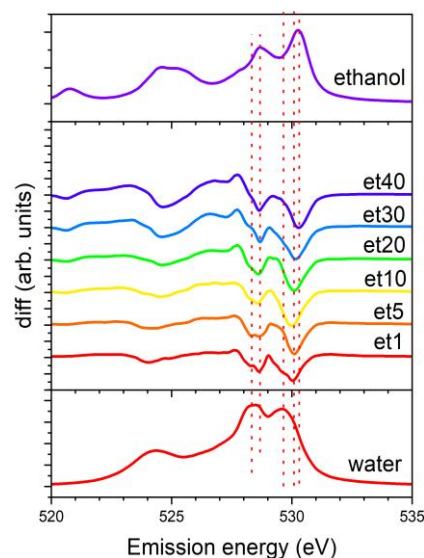


Fig. 2. RIXS spectra of various aqueous ethanol solutions.

- 1) R. Yamamura *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2022**, 126, 1101. 2) O. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 128, 086002. 3) T. Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460, 387. 4) O. Fuchs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 027801.

PROFILE

高橋 修 (広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授)

1992年広島大学大学院理学研究科博士前期課程修了、1993年理学研究科助手、2013年同大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター 講師、2018年同大学大学院理学研究科 准教授、2019年同大学先進理工系科学研究科 准教授、現在に至る。計算化学、軟X線光科学、最近では水および水と相互作用する凝縮相の化学に従事。連絡先：shu@hiroshima-u.ac.jp