

能性を調べるために、 MgSO_4 と NaCl の水和水、水処理膜中の水が、それぞれ純水と比べてどの程度構造を変化させるかを軟 X 線発光分光で詳細に調べた[5]。

水の軟 X 線発光分光を測定する場合、O 1s 内殻を軟 X 線で叩き出し、生成された正孔を価電子が埋める際の発光を捉える。液体の水を測定すると、図 2 の青線で示すように、水分子の持つ価電子の 3 つの 2p 軌道 ($1b_1$, $3a_1$, $1b_2$) のうち、 $1b_1$ 軌道のみが分裂する不思議なスペクトルが得られる。この起源については十数年にわたって議論されており、いまだに決着をみていない[6]が、我々は温度や偏光依存性、固液界面の水など、長年蓄積してきた軟 X 線発光のデータから、低エネルギー側の成分 ($1b_1'$) は水素結合の発達した環境にある水、高エネルギー側の成分 ($1b_1''$) は逆に水素結合の切れた、あるいは強く歪んだ成分に対応すると解釈している。価電子が分裂する主な要因は、励起する O 1s 内殻準位のエネルギーが水素結合環境に応じてシフトするためであり、 $1b_1$ のみが分裂して見えるのは、水分子の分極と直交する p_z 軌道 (非共有電子対) であるため水素結合の影響を受けにくく、逆に内殻のシフトを敏感に拾えるためである。水の水素結合環境の変化は、主にこの分裂した 2 つの $1b_1$ ピークの強度比として表れる。図 2 の緑線は、液晶高分子膜の構成要素として含まれるエーテル酸素の価電子成分、黒線は膜中に取り込まれた水の信号を示している。正確には、黒線には液晶高分子膜上に堆積した液体の水の成分も含まれているが、この界面水の寄与はほぼ青線と同じであることを、詳細な湿度依存測定によって確かめている。この結果から、液晶高分子膜中の水は、 $1b_1''$ ピークが $1b_1'$ ピークよりも相対的に強く、全体的に純

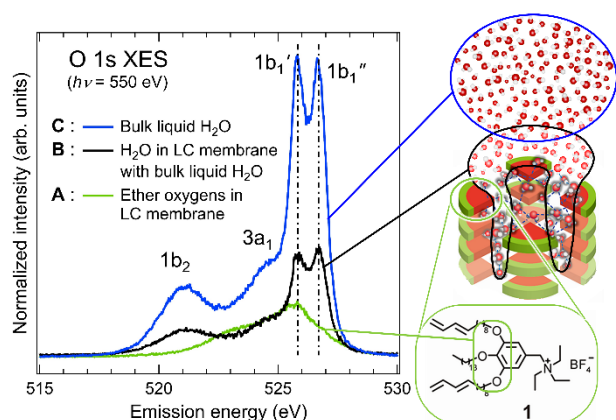


図 2 O 1s 内殻励起発光 (XES) スペクトル (A、緑) 液晶高分子膜中のエーテル酸素原子、(B、黒) 純水 (H_2O) と LC 膜中の H_2O 、(C、青) 純水のみ (H_2O)。各スペクトルに対応する酸素原子を右図に示す。[5]

水よりも水素結合が歪んでいることがわかった。次に、イオン透過率の異なる MgSO_4 と NaCl の水溶液についても同様に軟 X 線発光分光測定を行い、各イオンの水和水が作る水素結合を調べた。これを純水からの変化として捉えるため、液晶高分子膜細孔中の水、 MgSO_4 、 NaCl 水溶液、純水のそれぞれについて、発光スペクトルを積分強度で規格化した上で、液晶高分子膜細孔中の水、 MgSO_4 、 NaCl 水溶液のスペクトルから純水のスペクトルを差し引くという手続きを行った結果を図 3 に示す。この結果から、 MgSO_4 の方が、 NaCl よりもずっと液晶高分子膜細孔中の水に近い水和水の構造を持つこと、すなわち、水和されたイオンが細孔の中で安定に存在できることがわかった。これは、イオンを取り巻く水和水の水素結合構造が細孔中で安定に存在できる場合には、水和水をまとったイオンが透過しやすく、水和水の水素結合構造が細孔中と異なる場合には、イオンもろとも透過しないという可能性を示している。その理由として、細孔中の水とイオンの水和水が混合する際の自由エネルギーが、お互いの水素結合構造が類似している場合に最も安定化することが考えられるが、この解釈の是非は今後の計算科学の進展に委ねなければならない。また実用の観点からは、水和水の水素結合構造は塩の濃度による違いが小さい(図 3)ため、水素結合構造の整合

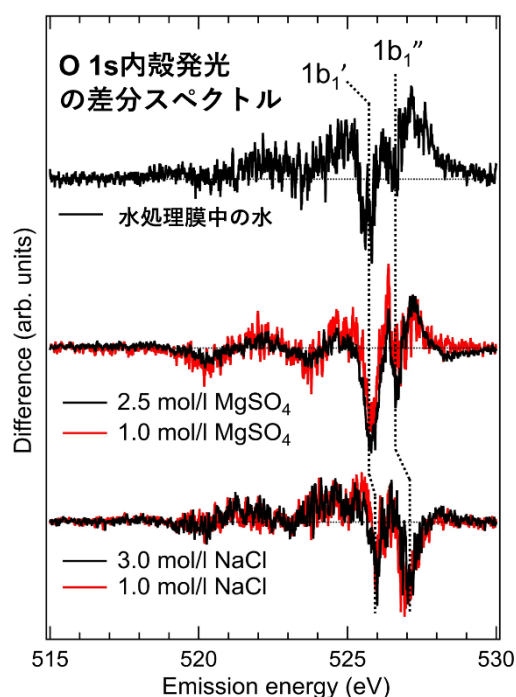


図 3 (上) LC 膜中の H_2O 、(中) MgSO_4 水溶液 (1.0 mol/L、2.5 mol/L) の水和水、(下) NaCl 水溶液 (1.0 mol/L と 3.0 mol/L) の水和水について、それぞれの純水からの水素結合変化を表す差分スペクトルの比較。[5改]

まとめと今後の展望

謝辭

- [1] M. A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. MariÇas, A. M. Mayes, *Nature* 452, 301–310 (2008).
- [2] J. R. Werber, C. O. Osuji, M. Elimelech, *Nat. Rev. Mater.* 1, 16018 (2016).
- [3] M. Henmi, K. Nakatsuji, T. Ichikawa, H. Tomioka, T. Sakamoto, M. Yoshio, T. Kato, *Adv. Mater.* 24, 2238–2241 (2012).
- [4] T. Sakamoto, T. Ogawa, H. Nada, K. Nakatsuji, M. Mitani, B. Soberats, K. Kawata, M. Yoshio, H. Tomioka, T. Sasaki, M. Kimura, M. Henmi, T. Kato, *Adv. Sci.* 5, 1700405 (2018).
- [5] R. Watanabe, T. Sakamoto, K. Yamazoe, J. Miyawaki, T. Kato, Y. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 23461–23465 (2020).
- [6] a) J. Niskanen, M. Fondell, C. J. Sahle, S. Eckert, R. M. Jay, K. Gilmore, A. Pietzsch, M. Dantz, X. Lu, D. E. McNally, T. Schmitt, V. V. da Cruz, V. Kimberg, F. Gel'mukhanov, A. Föhlisch, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 116, 4058 (2019).; b) L. G. M. Pettersson, Y. Harada, A. Nilsson, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 116, 17156 (2019).; c) J. Niskanen, M. Fondell, C. J. Sahle, S. Eckert, R. M. Jay, K. Gilmore, A. Pietzsch, M. Dantz, X. Lu, D. E. McNally, T. Schmitt, V. V. da Cruz, V. Kimberg, F. Gel'mukhanov, A. Föhlisch, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 116, 17158 (2019).