

アセトンクラスタの軟 X 線分光に関する理論的研究

(広島大院・理¹, JASRI/SPring-8², 兵庫県立大³) 山下 和子¹, ○高橋 修¹, 山崎 勝義¹, 為則 雄祐², 岡田 和正¹, 田林 清彦¹, 下條 竜夫³, 本間 健二³

[序] 軟 X 線による光化学反応の研究はサイト選択的励起が可能であるなどの特徴を利用して、特異な化学反応機構の開拓が期待されている。気相単分子では分子全体への分子内エネルギー緩和が速やかにおこりサイト選択的結合解離の観測が困難であるのに対し、凝縮系表面吸着分子は余剰エネルギーをうまく緩和できるパスの存在のため選択的結合解離が顕著であると考えられている[1]。クラスタは両者の中間に位置し、気相単分子ではみられない新規化学反応の探索が期待される。最近 SPring-8 においてアセトンクラスタの軟 X 線による光解離過程の研究が行われた。アセトン分子はEberhardtら[2]によって軟 X 線光分解反応によりサイト選択的化学反応の可能性が指摘された記念すべき分子である。本研究ではアセトンクラスタの内殻励起化学反応機構解明を目指し、クラスタの安定な構造の探索及び X 線吸収スペクトルの理論計算を行った。

[方法] クラスタの安定構造探索のため Gaussian03 を用いた。各クラスタの構造は MP2/cc-pVDZ レベルを用いて構造最適化および振動数計算を行った。得られた構造を用いて、X 線吸収スペクトルの計算を行った。X 線吸収スペクトルの詳しい計算方法は文献[3]などに記す。さらに軟 X 線吸収後の解離過程を追跡するため、内殻正孔動力学計算を行った。軌跡計算の time step を 0.5 fs として Newton の運動方程式を 20 fs 時間発展させた。なお吸収スペクトル計算と内殻正孔動力学計算には StoBe-DeMon を用いた。

[結果] 図 1 にアセトンモノマー、ダイマー、トライマーの最安定最適化構造を示す。ダイマー、トライマーの結合エネルギーはそれぞれ 15.7, 45.8 kJ/mol であり、弱い水素結合によって凝集していることを示す。また今回ダイマー、トライマーはそれぞれ 3, 5 種の構造を求めることができた。得られた構造を詳細に調べることにより、CH...O 水素結合距離、結合数とクラスタの安定化に相関があることがわかった。つまり水素結合の数が多いほど、また CH...O 結合距離が短いほどクラスタはより安定となる傾向を示す。

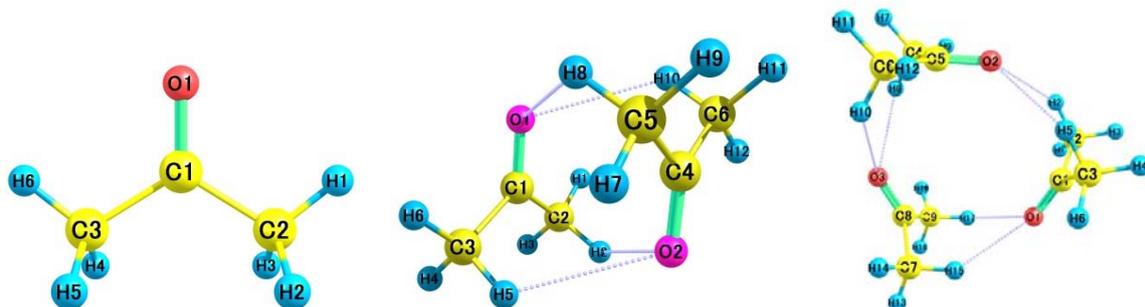


図 1 アセトンモノマー、ダイマー、トライマーの最安定最適化構造

図2にアセトンクラスターC端、O端の吸収スペクトルを示す。この度得られた吸収スペクトルは実験スペクトルの特徴をよく再現する。炭素端では、286.4eV 付近の $C(C=O)(1s) \rightarrow \pi^*(C=O)$ に帰属される第一ピークはクラスターを形成してもピーク位置はほとんど動かないが、288.5eV 付近の $C(CH_3)(1s) \rightarrow \sigma^*(CH)$ に帰属される第二ピークは水素結合の影響を強く受け、吸収強度が減少する。また酸素端では、 $O(C=O)(1s) \rightarrow \pi^*(C=O)$ に帰属される第一ピークはクラスター形成のためわずかながら(100meV 程度)高エネルギー側にシフトする。540eV 付近の強度がクラスターを形成することで増加する。特に $\pi^*(C=O)$ の挙動の違いは、水素結合に直接関与する原子の違いが反映されているものと思われる。

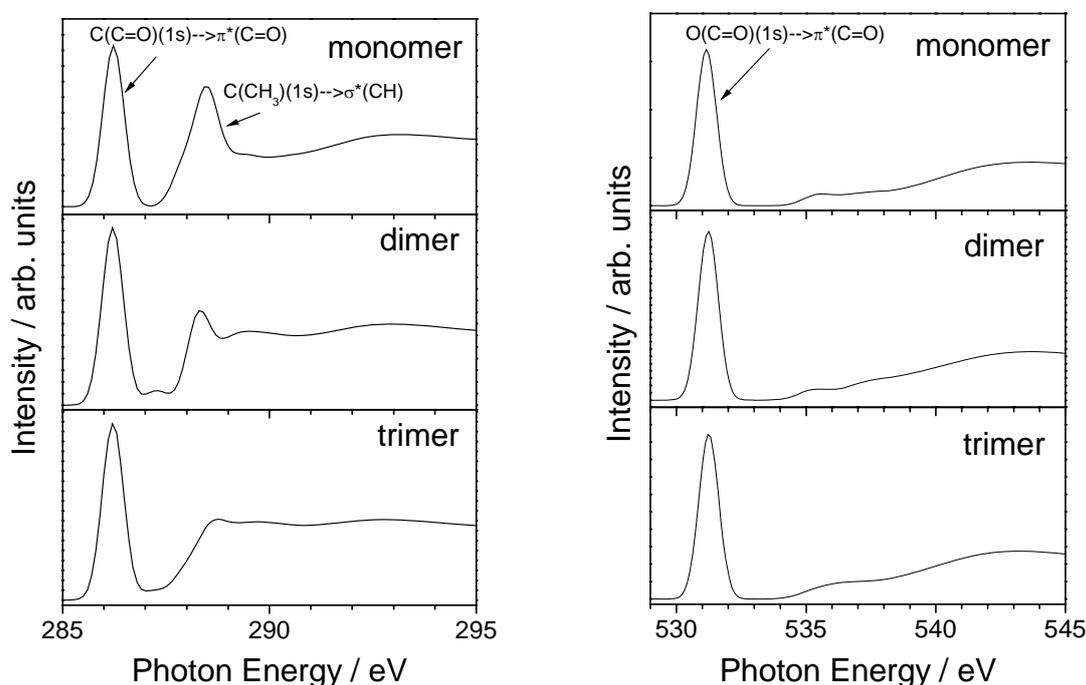


図2 理論計算によるアセトンクラスターC端(左)とO端(右)のX線吸収スペクトル

モノマーに対して内殻正孔動力学計算を行った結果、励起サイト、励起状態を変えても顕著な結合伸長をおこす状態は見つからなかった。今回の計算では内殻正孔状態における結合伸長の加速は期待できない。発表ではダイマー形成によるスペクトル変化、内殻正孔動力学計算の結果の詳細を報告する予定である。

- [1] K. Tanaka et al., J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom., 119, 255, (2001).
- [2] W. Eberhardt et al., Phys. Rev. Lett., 40, 1038, (1983).
- [3] 例えばO. Takahashi et al., Chem. Phys., Lett., 419, 501, (2006).