

1P071

液体エタノールの X 線発光分光に対する理論計算

(広島大・ISSD¹, Stockholm 大²)

○高橋 修¹, Lars Pettersson²

(緒言) 最近の軟 X 線分光技術の発展はめざましいものがある。従来軟 X 線は光源の性質により超高真空下での試料がターゲットであったが、観測技術の向上により大気圧下での観測が可能となり、一挙に研究対象が広がった。実際観測される軟 X 線分光スペクトルは励起原子近傍の分子内および分子間の構造変化を如実に反映し、非常に豊かな情報を提供する。さて構造論のうち 1 つの重要なテーマが液体の局所構造である。特に Wernet らによる水の局所構造の二状態モデル[1]はセンセーショナルであり、彼らの論文が報告されて 10 年余り立つがいまだに議論が絶えない。

我々はこの度液体アルコールの構造に着目した。アルコールは分子中に 1 つ水酸基を有し、水の一方の水素をアルキル基に置換した化合物である。水と比較すると、ひとつの OH 基による水素結合しか形成できないため、水とは異なる水素結合ネットワークをとることが予想される。以前 Guo ら[2]は水-メタノールの系において環状、直鎖状のクラスタによる混合モデルを提案しているが、単純化しすぎているきらいがある。液体メタノールについての軟 X 線発光スペクトル(XES)スペクトルについては本年度日本コンピュータ化学会春季年会ですでに報告させていただいた。本研究ではエタノールをとりあげ、実験 XES の再現を試みる。

(方法) ここでは XES スペクトル計算の方法についてのみ述べる。液体エタノールの構造は Lehtola ら[3]により分子動力学計算によって得られたものを参照した。ユニットセル中の分子のうち 1 つをランダムに選択し、その近傍の 16 分子をとり出すことで溶液中での選択分子近傍の結合様式をモデル化した。選択した分子の酸素原子の XES 計算を行う。次に選択した分子の OH 結合に着目し、他の原子配置は固定して構造最適化および振動数計算を行った。得られた結合長および振動数を用いて、選択した分子の OH 結合長に対し 2 点、OH 結合の初期速度として 4 点、合計 8 種類の初期状態を選択した。これら初期条件に対し、酸素 1s 軌道をイオン化した内殻正孔状態を求めた。得られたポテンシャル上で内殻正孔状態動力学計算を時間幅 0.25fs, 160 ステップ、つまりトータルで 40 fs 実行した。各スナップショットに対し XES 計算を行った。以上の計算は拡張した密度汎関数プログラム deMon を用いた。また XES は Kramers-Heisenberg 公式に基づき算出した

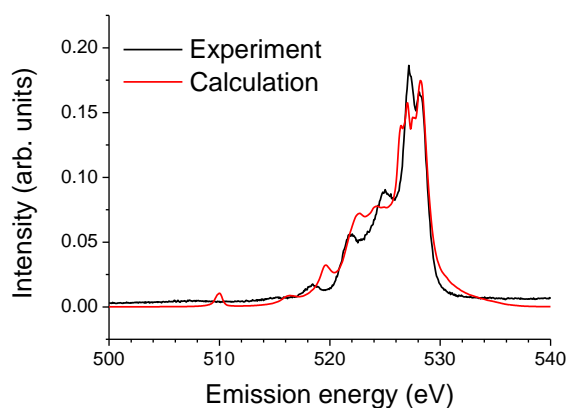


図 1 : 液体エタノールの XES スペクトル

[4]。同様の計算を 50 の初期構造に対して行った。計算スペクトルの積算数を増やしていくと次第にスペクトルの形状が収束することを確認した。

(結果) 図 1 に液体エタノールの XES スペクトルを示す。なお実験スペクトルは Föhlisch ら[5]によって行われたものである。計算スペクトルは実験スペクトルを全般的によく再現している。低エネルギー側で徐々に誤差が大きくなるのは高い励起状態に対する精度が徐々に悪くなるためであるが、実験スペクトルピークの帰属を行うには問題はない。Guo らは 529eV 付近の 2 つのピークに対し環状、直鎖構造のような特別な構造を仮定していた。それに比べ我々は特別な構造は仮定していないにもかかわらずこの 2 つのピークを再現できた。また各ピークはエタノールの原子価軌道に帰属できる。

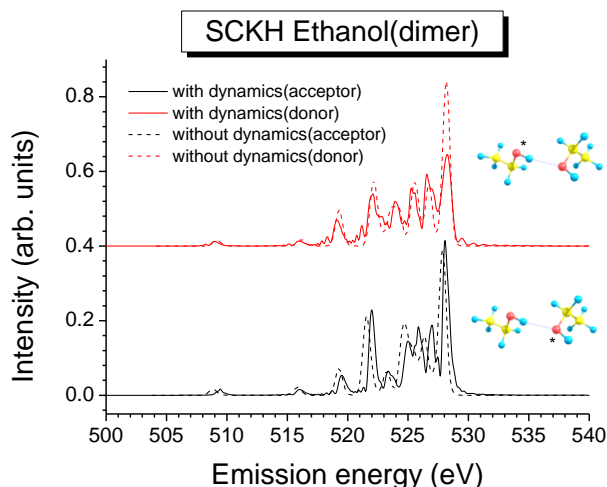


図 2 : エタノールダイマーモデルの XES スペクトル

次に XES スペクトルに対する内殻正孔ダイナミクスの影響を調べるため、2種類のダイマーモデルに対して同様の計算を行った。結果を図 2 に示す。水素結合様式は水素供与体か水素受容体かの 2 種類に大別できる。水素供与体の酸素を内殻励起した場合、OH 結合伸縮がはげしく励起される。スペクトルには酸素原子の lone pair に帰属される 529eV 付近のピークが大きく減少することに反映される。一方、水素受容体を励起した場合はそのような変化は見られない。このように XES スペクトルに内殻正孔状態での分子変形が如実に反映されることがわかる。

- (参考文献) [1] P. Wernet et al, *Science*, **304** (2004) 995.
[2] J. H. Guo et al, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 157401.
[3] J. Lehtola et al, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 6426.
[4] M. P. Ljungberg et al, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 044513.
[5] A. Föhlisch et al, private communication.