

1P103

液体ギ酸の酸素 K 端に対する選択的軟 X 線発光の理論研究

(広島大院・理*, 理研/SPring-8**, 広島大・ISSD***)

○西田尚大*, 徳島高**, 堀川裕加**, 高橋修***

A theoretical study on selective oxygen k-edge soft x-ray emission of liquid formic acid

(Hiroshima Univ.*, RIKEN/SPring-8**, Hiroshima Univ. ISSD***)

○Naohiro Nishida*, Takashi Tokushima**, Yuka Horikawa**, Osamu Takahashi***

【序】ごく最近軟 X 線発光分光の発展により大型放射光施設 SPring-8 では液体状態での軟 X 線発光スペクトルが得られている。軟 X 線発光スペクトルとは、分子中の特定原子上に局在化する内殻電子を励起した後の緩和過程時に放出する光の強度を表すスペクトルでありこのスペクトルから分子の価電子状態密度分布を知ることができる。一例として、液体酢酸での 2 酸素端($O_{C=O}$, O_{OH})を選択的に励起した際の軟 X 線発光スペクトルが観測されている[1]。そこで本研究では最初に最も簡単なカルボン酸である液体ギ酸から得られる実験スペクトルを得た後、理論計算により理論スペクトルを算出し実験スペクトルの再現を図ることを目標とした。理論計算によるスペクトルの再現が成功すれば液体状態におけるギ酸分子の電子状態を推定することができ、さらに各酸素端を励起した際の緩和過程時に生じるダイナミクスについての知見を得ることができる。特定波長の軟 X 線を分子に照射すると緩和過程時のダイナミクスにおいて位置選択的な結合解離が起こることが分かっており、本研究でもそのようなダイナミクスが確認された。

【実験手法】実験には SPring-8 BL17SU a-branch HEPA(High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) [2] を用い、液体試料と真空を仕切る窓材には NTT-ATN 社製の Si_3N_4 薄膜(150nm 厚)を用いた。液体試料は液体セル内で常に循環させることで、照射ダメージを受けたサンプルからの信号の影響を防いでいる。測定サンプルはギ酸とアセトニトリルを混合し 2mol/l ギ酸溶液となるよう調製した。

【計算手法】まず平衡状態における液体ギ酸を再現するため、OPLS-AA 力場を用いた 1000 分子での NPT-アンサンブル下の分子動力学計算をタイムステップ 0.2fs として 20 ps 間行った。この分子動力学計算には分子動力学ソフトウェアパッケージ Gromacs により行った。続いてこの分子動力学計算によって得られた平衡状態の内の 1 つのトラジェクトリーに対しクラスター状に特定分子数をランダムに構造サンプリングし、このクラスターの中心上にあるギ酸 1 分子の 2 酸素端のいずれかに内殻正孔状態を再現する基底関数 IGLO-III を組み込んだ上、タイムステップを 0.25 fs とした 40 fs 間の内殻正孔動力学計算を行った。そしてこの計算によって得られた 0~20 fs 間のトラジェクトリーの構造ごとに発光強度を求めた。これらの計算には密度汎関数プログラム deMon2k を使用した。最終的な軟 X 線発光スペクトルの計算には、各時間のトラジェクトリーで得られた線スペクトルとしての発光エネルギーとその強度を実験スペクトルに似せるため $O_{C=O}$ 、 O_{OH} 端励起によるそれぞれの理論スペクトルで半値幅を共に 0.2eV とした Gauss 型関数でそれぞれコンボリューションを行い適当な発光エネルギーでの発光強度を連続的に求めることができるようにした。続いて内殻正孔動力学計算から得られたタイムステップごとの発光強度を酸素端の内殻正孔寿命時間($\tau = 4.1$ fs)に基づく指数関数型の減衰曲線を用いて時間に

ついでに重みをつけたスペクトルの積算を行い、最終的1つのクラスターに対する理論スペクトルを得た。この操作を約100通りのサンプリングした構造に適用し、個々のクラスターで得られたスペクトルの平均を取ったものを理論計算による軟X線発光スペクトルの理論スペクトルとして実験スペクトルと比較した。

【結果と考察】図1に16分子を構造サンプリングした1クラスターについてクラスター中心上の2酸素端のどちらかに基底関数IGLO-IIIを組み込んだ時に得られたスペクトルの時間変化を示す。共に0~7.5 fs 間にかけて低エネルギー側へのピークシフトが起きていることが分かる。これはいずれの内殻正孔動力学計算でも近接する他のギ酸分子との分子間相互作用によってO-Hの結合解離が起きていることが確認されたことからO-Hの結合解離によるピークシフトであると考えられる。7.5 fs以降のO_{C=O}端励起時の内殻正孔動力学計算では内殻正孔状態を再現したクラスター中心上にあるギ酸分子全体が振動するような構造変化が確認され、それに伴うスペクトルの変化は図1に見られるように少ない。一方、O_{OH}端励起時にはC-O結合が解離するダイナミクスが確認され、それに伴いスペクトルのピークは低エネルギー側へシフトすることが図1から確認できる。図2に最終的に得られた2酸素端での理論スペクトルと実験スペクトルとを比較したものを示す。ともに理論スペクトルは実験スペクトルをよく再現していることが分かる。以上の結果からO_{OH}端励起時に得られる実験スペクトルの方がO_{C=O}端励起時のものよりもブロードとなる理由としてO_{OH}端励起時にC-Oの結合解離が起きたためである、ということが本研究での内殻正孔動力学計算と理論スペクトルの結果から示唆される。

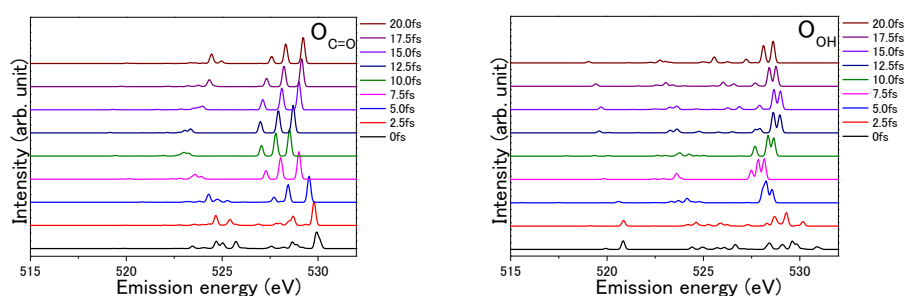


図1：16分子クラスターでの2酸素端における軟X線発光スペクトル（理論スペクトル）

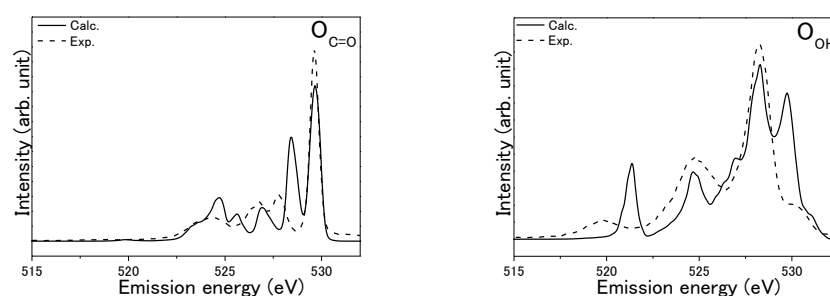


図2：最終的に得られた2酸素端における理論スペクトル(実線)と実験スペクトル(破線)

【参考文献】

- [1] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, and S. Shin
Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1679 (2009)
- [2] T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, and S. Shin
Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006)