

## 1P093

酢酸水溶液から得られる軟 X 線発光スペクトルの pH 依存性についての研究

(広島大院・理<sup>1</sup>, 山口大院・理<sup>2</sup>, 理研 SPring-8 センター<sup>3</sup>, 広島大・ISSD<sup>4</sup>)

○西田尚大<sup>1</sup>, 堀川裕加<sup>2</sup>, 徳島高<sup>3</sup>, 高橋修<sup>4</sup>

pH dependence analysis of X-ray emission spectra for aqueous acetic acid

(Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, Yamaguchi Univ.<sup>2</sup>, RIKEN SPring-8 Center<sup>3</sup>, Hiroshima Univ. ISSD<sup>4</sup>)

○Naohiro Nishida<sup>1</sup>, Yuka Horikawa<sup>2</sup>, Takashi Tokushima<sup>3</sup>, Osamu Takahashi<sup>4</sup>

【序】分光学的な手法による物質の価電子の構造の解明は主に固体、気体に限られてきたが、近年では軟 X 線分光法の発展に伴い液体状態における分子の価電子状態の観測も可能となってきた。その代表例として、大型放射光施設 SPring-8 では軟 X 線発光分光(XES)による液体状態での軟 X 線発光スペクトル(XES スペクトル)が得られている。軟 X 線発光は、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よって放出される軟 X 線領域の発光であり、そ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。軟 X 線発光による電子状態の観測を溶液中の分子の電離の観測に用いた例として酢酸分子の観測がある。この観測は、液体酢酸における 2 つの酸素( $O_{C=O}$ ,  $O_{OH}$ )の選択的励起による XES スペクトルの違い[1]を応用したもので、水溶液中においては pH の値が大きいときは電離が起こり、酢酸イオンとなるため  $O_{C=O}$  端励起から得られる XES スペクトルの形状が大きく異なることが報告されている[2]。本研究では酢酸水溶液を対象とした電離反応を第一原理分子動力学計算(ab initio MD 計算)から再現し、ab initio MD 計算から得られた電離前と後のスナップショットを元に XES スペクトルの算出を行うことで、理論的にもこの現象を確認することに成功した。

【計算手法】まず平衡状態における酢酸水溶液の構造を得るために、OPLS-AA 力場を用いた NVT-MD 計算をタイムステップ 0.1 fs として 100 ps 間行った。この MD 計算は 1.0 mol/L の酢酸水溶液とするため、セルの大きさを 1 辺 11.82 Å として分子数を酢酸 1 分子、水 52 分子とした。この MD 計算には分子動力学ソフトウェアパッケージ GROMACS を用いた。続いてこの MD 計算によって得られた最後のスナップショットを初期構造として ab initio MD 計算をさらにタイムステップ 0.2 fs として 20 ps 間行った。この ab initio MD 計算には VASP を用いた。20 ps 間の ab initio MD 計算の間に酢酸が電離反応を起こすことは非常に稀である。そこで、この ab initio MD 計算にはメタダイナミクス法を適用する事で電離反応を生じさせた。次に電離を起こす前と後のそれぞれのスナップショットから酢酸分子を中心に水 40 分子の構造サンプリングを行った。そしてクラスタの中心にある酢酸 1 分子の  $O_{C=O}$  端又は酢酸イオンの  $O_{C-O}$  端に内殻正孔状態を生成し、タイムステップを 0.25 fs とした 20 fs 間の内殻正孔動力学計算を行った。この計算によって得られた 0-20 fs 間の構造変化に対応して発光強度を求めた。これらの計算には密度汎関数プログラム deMon2k を使用した。XES スペクトルの計算には、発光のエネルギーには得られた線スペクトルとしての発光エネルギーを用い、その強度分布については実験スペクトルを模して半値幅を 0.2 eV とした Gauss 型関数でそれぞれコンボリューションを行うことで、発光スペクトルを模した発光強度のエネルギー分布を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 $\tau (= 4.1 \text{ fs})$ に基づく指数関数型の減衰曲線を用いて時間についての重みをつけたスペクトルの積算を行い、最終的1つのクラスタに対する理論スペクトルを得た。この操作を約 20 通りの酢酸、酢酸イオンの水分子クラスタ構造に適用し、個々のクラスタ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 XES 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 にメタダイナミクス法を用いた *ab initio* MD 計算から得られた酢酸、酢酸イオンの水分子クラスタ構造を初期構造として酢酸の $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ 端、酢酸イオンの $\text{O}_{\text{C}-\text{O}^-}$ 端励起から得られた理論スペクトルと pH を 1.04, 13.2 とした酢酸水溶液において励起エネルギーが 532.1 eV の時に得られた実験スペクトルを示す。又、クラスタ中の励起サイトを持つ分子と分子間相互作用を形成している水分子の 0 fs と 20 fs 時における構造の一例を図 1 中に示す。実験スペクトルでは酢酸から得られる $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ 励起のスペクトルはシャープな外形となる一方で、酢酸イオンから得られる $\text{O}_{\text{C}-\text{O}^-}$ 端励起のスペクトルはブロードな外形を示している。理論スペクトルはこれらの特徴をよく捉えているため、メタダイナミクス法を用いた *ab initio* MD 計算から得られた電離前後のスナップショットは実際の酢酸水溶液の状態を良く再現しており、かつ内殻正孔動力学計算は内殻正孔状態からの緩和過程による分子のダイナミクスを忠実に再現していることが分かった。酢酸の場合での 20 fs 時のクラスタ中の 3 分子構造を見るとプロトンの転位が起きており、この現象は多くのクラスタ構造で確認された。この内殻正孔状態からの緩和過程時に起こるプロトンの転位は既に電離が起きている酢酸イオンでは起こらないため、この現象により $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ 励起のスペクトルはシャープな外形となることが考えられる。この理論計算から内殻正孔状態からの緩和過程においてプロトンのダイナミクスが XES スペクトルの外形を決める大きな要因となることが確認された。当日の講演ではメタダイナミクス法についての詳細と、この理論計算により得られた各酸素端励起から生じる分子のダイナミクスやスペクトルの時間変化についての詳細を説明する。

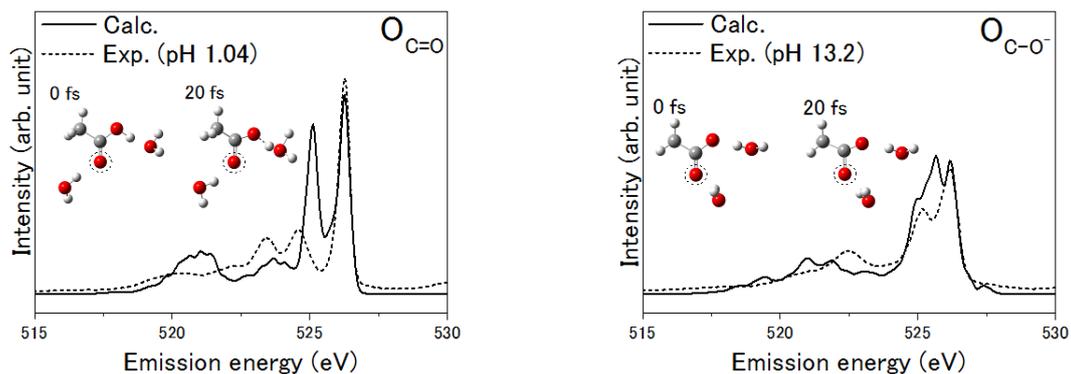


図 1 :  $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ ,  $\text{O}_{\text{C}-\text{O}^-}$  端励起による実験、理論スペクトルとクラスタ中の励起サイトを持つ分子と分子間相互作用を形成している水分子の 0 fs と 20 fs 時における構造の一例

【参考文献】

- [1] T. Tokushima et al., PCCP 11 (2009) 1679.
- [2] Y. Horikawa et al., PCCP 11 (2009) 8676.