

3P018

## 水溶液中のジカルボン酸の選択的軟X線発光分光

<sup>1</sup>広大院理, <sup>2</sup>理研RSC, <sup>3</sup>広島大学・ISSD  
○山村涼介<sup>1,2</sup>, 末永大河<sup>1,2</sup>, 徳島高<sup>2</sup>, 高橋修<sup>2,3\*</sup>

### Site-selective soft X-ray emission study of dicarboxylic acids in aqueous solutions

○Ryousuke Yamamura<sup>1,2</sup>, Taiga Suenaga<sup>1,2</sup>, Takashi Tokushima<sup>2</sup>, Osamu Takahashi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> RIKEN SPring-8 Center, RIKEN, Japan

<sup>3</sup> ISSD, Hiroshima University, Japan

#### 【Abstract】

We measured electronic structure of dicarboxylic acids in aqueous solution at the O K-edge using soft X-ray emission spectroscopy (XES) and performed theoretical calculations to reproduce obtained spectra. We compared cluster models with single molecular models. Cluster models of dicarboxylic acids including water molecules were sampled from ab initio molecular dynamics simulations with meta-dynamics procedure. Relative XES intensities including the core-hole excited state dynamics simulations were calculated using density functional theory. We found that the theoretical XES spectra of cluster models reproduced the experimental spectra with respect to emission energy compared with single molecular models and that these calculations give us electronic and molecular structure information about dicarboxylic acids in aqueous solution.

【序】物質の電子状態は、その性質、反応性などを決定する要素の一つであり、分子構造とその周辺の化学的環境から大きな影響を受ける。したがって、電子状態を観測することで、対象の物質の性質を知ることが原理的には可能である。近年、放射光の軟 X 線を用いた、吸収や発光分光法が元素-サイト選択的に電子状態を調べる手法として注目を集めている。このような電子状態に関する直接的な情報と理論計算を組み合わせることで、励起原子近傍の電子構造を再現し、詳細な構造情報を浮かび上がらせることができる。以前堀川らは酢酸の酸素 1s 発光スペクトルを観測し、カルボキシル基の 2 個の酸素原子の内殻電子をそれぞれ共鳴励起することにより、2 つの酸素原子を区別して全く異なる XES スペクトルを得た[1]。本研究では水溶液中の分子中にカルボキシル基を 2 つ有し、酸素 1s 発光スペクトルは酢酸と比べより複雑となることが予想されるジカルボン酸をターゲットとし、酸素原子付近の電子状態を軟 X 線分光実験と理論計算を組み合わせることで解析した。水溶液中の 0,1,2 価のジカルボン酸の酸素端の XES スペクトルを測定した。また、理論的手法による解析として、第一原理動力学(AIMD)シミュレーションにより、水溶液中の 0,1,2 価のジカルボン酸の状態を再現し、得られた構造に対し密度汎関数法を用いスペクトル計算を行った。本要旨ではシュウ酸((COOH)<sub>2</sub>)についての結果を示す。

【実験】軟 X 線発光分光実験は SPring-8 BL17 ビームラインで行った。試料溶液は、シュウ酸二水和物（純度 99.5%・ナカライテスク）を用い 0.2M のシュウ酸水溶液をつくり、水酸化ナトリウムを使用して pH を 1.4,2.72,12.94 に調製した。これらがそれぞれ 0,1,2 価の状態に相当し、それぞれ異なる状態にあることを FT-IR によっても確

認した。入射光のエネルギーは 531.7eV ( $O(C=O)\rightarrow\pi^*$ ) を用い、軟 X 線発光分光を行った。このエネルギーでは水の吸収はほとんど無く、シュウ酸を選択的に励起することが可能である。

**【理論計算】** 水溶液中での平衡状態におけるシュウ酸の構造を得るために、Figure 1 に示した孤立分子としての安定構造を初期構造とし、NVT アンサンブルによって MD 計算をタイムステップ 0.2 fs として 10 ps 間行った。セルの大きさを 1 辺 12.1 Å として分子数をシュウ酸 1 分子、水 55 分子とした。MD 計算には第一原理分子動力学ソフトウェアパッケージ VASP を用いた。続いて、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シュウ酸分子を中心に水 16 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シュウ酸 1 分子の 4 つの 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。実験によって得られた XES スペクトルとの直接比較のため、計算によって得られた線スペクトルを実験装置の装置分解能に相当する半値幅 0.4 eV の Gauss 型関数でコンボリューションを行った。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ての重みをつけた足し合わせを行い、最終的 1 つのクラスタに対する理論スペクトルを得た。この操作を複数のシュウ酸、シュウ酸イオンの水分子クラスタ構造に適用し、個々のクラスタのスペクトルの平均を取ったものを理論計算による軟 X 線発光スペクトルとして実験結果と比較した。

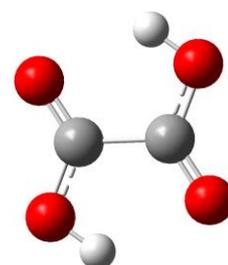


Figure1:Optimized geometry of Oxalic acid.

**【結果・考察】** Figure 2 にシュウ酸水溶液の実験による XES (黒線) とシュウ酸-水クラスタに対する理論計算による XES(赤線),比較のための 1 分子の理論計算による XES(青線)を示す。クラスタモデルを採用することで、1 分子の計算ではずれを生じていた最も高いエネルギーのピークが低エネルギー側にシフトしており、実験によるスペクトルをより精度よく再現できている。しかし、高エネルギー側のピーク強度が二つ目に高いエネルギー側の強度と比べて低く、強度に関しては再現できていない。今後、計算手法、手順を検討し強度の再現性を高めていく予定である。

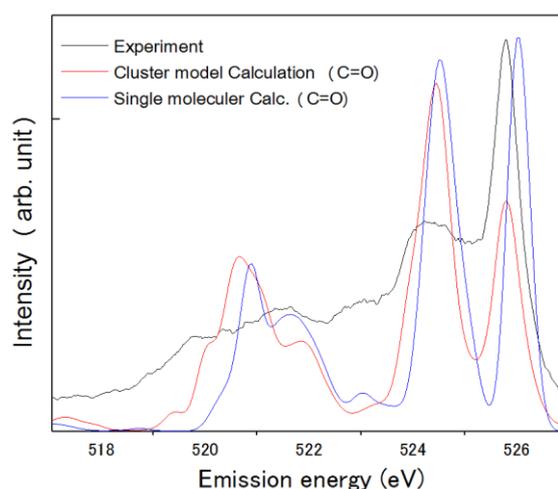


Figure2:XES spectra of oxalic acid at the O K-edge (pH1.4).

### 【参考文献】

[1]Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 8676 (2009).