

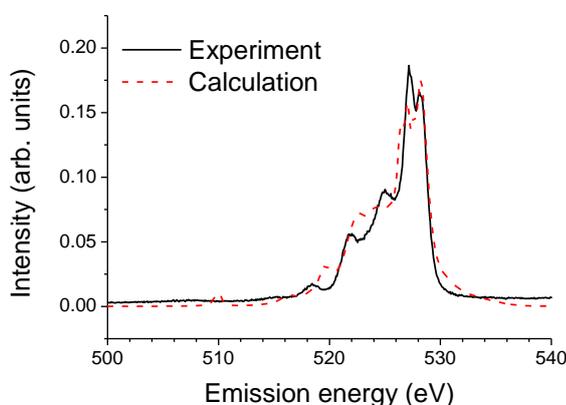
液体アルコールの X 線発光分光に対する理論計算

○高橋 修¹、Lars G. M. Pettersson²¹ 広島大学大学院理学研究科(〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1)² ストックホルム大学(Department of Physics, AlbaNova University Center, Stockholm University, SE-10691, Sweden)

(緒言) 種々の軟 X 線分光スペクトルは励起原子近傍の化学結合様式に非常に敏感である。近年常圧下における測定が可能になったことから液体状態の局所構造の解明に注目が集まっている。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、いまだに議論が絶えない。アルコールは水の方の水素をアルキル基に置換した化合物であり、水と比較して水素結合ネットワークの異なる構造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、直鎖状のクラスタを形成する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。本研究ではメタノールを例にとり、軟 X 線発光スペクトル(XES)の再現を試みる。

(方法) 液体メタノールの構造は Lehtola ら[3]により分子動力学計算に基づき決定さ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。次に選択した 1 分子に対し、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内殻正孔状態動力学計算を 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 スペクトルは Kramers-Heisenberg 公式に基づき算出した[4]。同様の計算を 50 の初期構造に対して行った。計算スペクトルを積算していくことでスペクトルの形状がほぼ収束することを確認した。

(結果) 右図に計算結果とともに実験スペクトルを示す。なお実験スペクトルは Föhlisch らによって行われたものを示す。計算スペクトルは実験スペクトルをよく再現している。以前 Guo らのモデルと比べ、我々は特別な構造は仮定していない点が大きく異なる。また各ピークはメタノールの原子価軌道に帰属できる。



図：液体メタノールの XES スペクトル

(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.