

## 液体状態における酢酸, ギ酸メチルの分子間相互作用依存性

○西田尚大<sup>1</sup>, 金井清二<sup>1</sup>, 徳島高<sup>2</sup>, 堀川裕加<sup>2</sup>, 高橋修<sup>3</sup><sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科化学専攻 (〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)<sup>2</sup> 理化学研究所 SPring-8 センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)<sup>3</sup> 広島大学 ISSD (〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

## 【緒言】

近年軟 X 線発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) の発展により大型放射光施設 SPring-8 において XES により液体状態における電子状態についての研究が進行中である。XES 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観測する分光法であり、この分光法によって得られる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。以前徳島らは、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(XES スペクトル)を報告した[1]。さらに今回、酢酸の構造異性体となるギ酸メチルに対しても 2 酸素端( $O_{C=O}$ ,  $O_{OCH_3}$ )を選択的に励起した場合での XES スペクトルの測定を行った。酢酸は  $OH...O$  間での強い分子間相互作用が存在するが、ギ酸メチルでは  $CH...O$  間での分子間相互作用となり、酢酸より弱いと予想される。そこで本研究では、このような分子間相互作用に違いが見られる酢酸とギ酸メチルの液体状態を忠実に記述したモデルを用いて 2 酸素端( $O_{C=O}$ ,  $O_{OH, OCH_3}$ )励起時に得られる XES スペクトルを理論計算により算出し、実験で得られたスペクトルの再現をすることで XES スペクトルの分子間相互作用依存性の観測をすることを目標とした。理論計算によりスペクトルの再現が成功すれば理論計算における分子間相互作用を正確に再現できたことになり、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を知ることができる。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、本研究でも同様なダイナミクスが確認された。

## 【方法】

まず平衡状態における液体状態の酢酸, ギ酸メチルを再現するため、分子動力学ソフトウェアパッケージ GROMACS を使い、OPLS-AA 力場による 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 0.2 fs として 40 ps 間行った。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 つのスナップショットに対しクラスタ状に特定分子数をランダムに構造サンプリングし、このクラスタの中心上にある酢酸, ギ酸メチル 1 分子の 2 酸素端のいずれか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 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に対して線スペクトル上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 XES スペクトルの計算には線スペクトルに対して半値幅を 0.2 eV とした Gauss 型関数でコンボリューションを行い、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による重みを付け、スペクトルの時間変化を足し合わせることで最終的 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 100 通りのサンプリングした構造に適用し、得られたスペクトルの平均を実験スペクトルと比較する理論スペクトルとした。

## 【結果】

図 1, 図 2 にそれぞれ液体酢酸, ギ酸メチルの場合で 2 酸素端励起により得られた実験スペクトル, 理論

スペクトル,及び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分子の 0 fs と 20 fs 時における構造の一例を示す。 $O_{C=O}$ 端励起では酢酸,ギ酸メチルの場合で構造の変化はほとんど見られないが, $O_{OH, OCH_3}$ 端励起では共に C-O の結合が伸長していることが分かる。さらに $O_{OH, OCH_3}$ 端励起の場合,強い  $OH...O$  の分子間相互作用を持つ酢酸では図 1 に示すように分子間でプロトン転位を起こすが,弱い  $CH...O$  の分子間相互作用しか持たないギ酸メチルでは酢酸に見られるような転位は起こさないことが分かった。このような分子間相互作用の違いから生じる内殻正孔状態時の構造変化の差異により理論スペクトルは酢酸とギ酸メチルの場合で明確な違いを示すことが分かった。実験スペクトルにおいて酢酸とギ酸メチルに見られる特徴として, $O_{C=O}$ 端励起時の 524 eV,525 eV 辺りの 2 つのピークが酢酸とギ酸メチルの場合で強度が逆転している事と,ギ酸メチルの $O_{OCH_3}$ 端励起時には 525 eV 辺りに大きな谷が生じていることが挙げられる。理論スペクトルはこれらの特徴を良く捉えており,分子間相互作用の違いにより実験的に見られるスペクトルの特徴を理論スペクトルは良く再現できていることが分かった。強い  $OH...O$  間での分子間相互作用が存在する酢酸に対してはクラスタ中心上にある 2 分子間に対して第一原理分子動力学計算を適応させることで $O_{OH}$ 端励起時についてさらに精度良く実験スペクトルに近づけることに成功した。本講演ではその詳細の説明も行う。

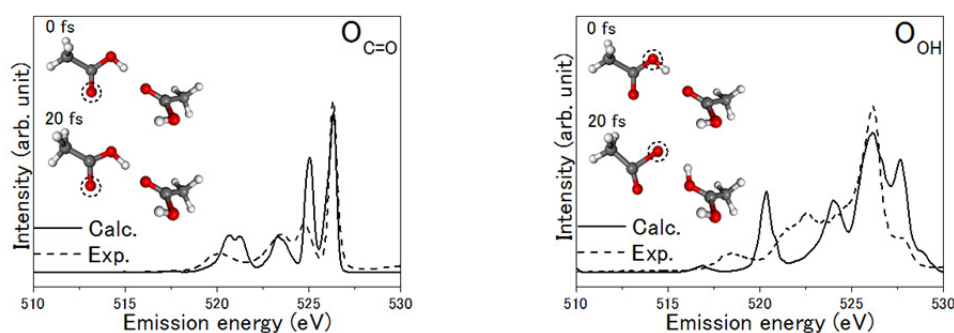


図 1 : 酢酸の $O_{C=O}$ 端励起と $O_{OH}$ 端励起による実験,理論スペクトルとクラスタ中に存在する 2 分子の初期構造と 20 fs 後の構造の一例

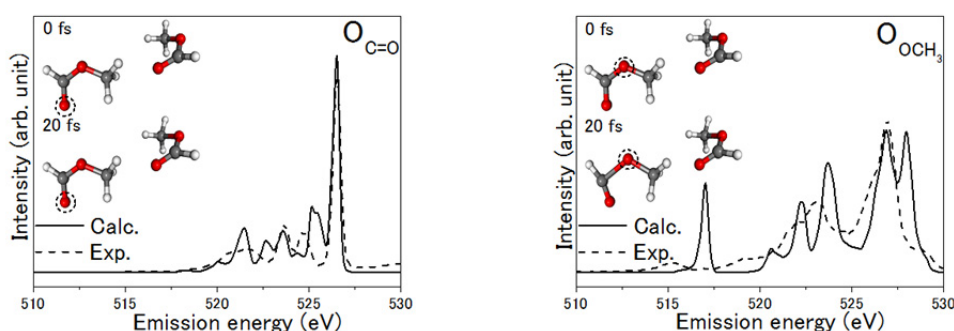


図 2 : ギ酸メチルの $O_{C=O}$ 端励起と $O_{OH}$ 端励起による実験,理論スペクトルとクラスタ中に存在する 2 分子の初期構造と 20 fs 後の構造の一例

#### 【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)