

軟 X 線分光法による炭酸水溶液の電子状態と構造

西田尚大(広島大院理)¹, 堀川裕加(山口大院理)², 徳島高(理研)³, ○高橋修(広島大 ISSD)⁴¹ 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)² 山口大学大学院創成科学研究科理学系学域物理分野(〒753-8512 山口県山口市吉田 1677-1)³ 理化学研究所放射光科学総合研究センター(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)⁴ 広島大学 ISSD(〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

【緒言】

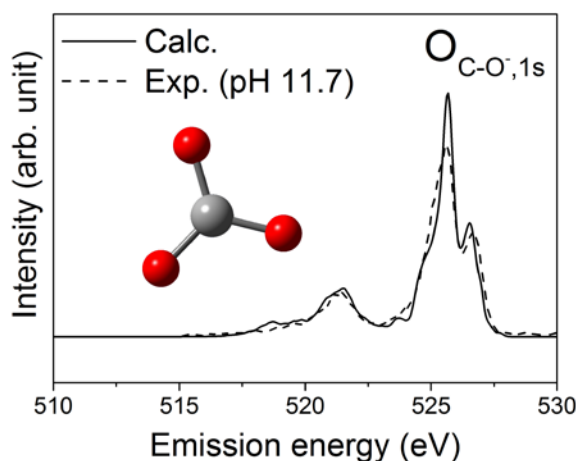
軟 X 線発光法(XES)は、分子中の特定原子上に局在する内殻電子を励起した後の緩和過程時に放出される軟 X 線を観測する分光法であり、そのスペクトルから分子の価電子状態密度分布を知ることができる。XES は分子内および分子間の局所構造に敏感であり、固体、液体の構造論を語る有用なツールとして広く利用されている。ごく最近、堀川ら[1]により、炭酸水溶液の軟 X 線発光測定が行われた。このとき理論計算によるスペクトル解釈が行われたが、1分子モデルと貧弱であり、理論研究として物足りない。本研究では以前酢酸水溶液に対して行った第一原理計算[2]に準じ、炭酸水溶液の第一原理によるモデル構築を行った。さらに炭酸水溶液の XES スペクトルの再現を試み、水溶液中での炭酸の構造について議論する。

【方法】

炭酸水溶液の MD 計算は第一原理計算コード VASP を用いた。水溶液中の電離反応はメタダイナミクス法を適用した。得られた炭酸の電離状態をもとにして、炭酸 1 分子に対し水分子 40 個含んだ分子クラスタをサンプリングした。クラスタ中心にある炭酸分子の酸素原子を内殻励起させ、時間間隔 0.25 fs ごとに、20 fs の内殻正孔動力学計算を行った。得られた各構造に対し、密度汎関数法コード deMon2k を用いて XES 発光強度の計算を行った。一連の軌跡に対するスペクトルの組に対し、内殻正孔寿命($\tau=4.1$ fs)の重みをかけ総和をとることにより、1つの軌跡に対する発光スペクトルを得た。この操作を 20 通りのクラスタ構造に対して適用し、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】

図 1 に塩基性条件に相当する CO_3^{2-} の XES スペクトルを示す。計算によるスペクトルはほぼ完璧に実験スペクトルを再現することができた。発表では HCO_3^- などに対するスペクトルとさらにこれらスペクトルと水和構造に対する考察を行う。

図 1 : 炭酸 CO_3^{2-} 水溶液の XES スペクトル

参考文献

[1] Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi, H. Arai, T. Tokushima, T. Gejo and S. Shin, *J. Mol. Liq.*, **189**, 9, (2014).

[2] N. Nishida, T. Tokushima, and O. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **649**, 156 (2016).