

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^a，金井 清二^a，徳島 高^b，堀川 裕加^c，高橋 修^{d*}^a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^b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^c山口大学大学院理工学研究科物理・情報科学科，〒753-0841 山口県山口市吉田1677-1^d広島大学ISSD，〒739-8526 広島県東広島市鏡山1-3-1

*e-mail: shu@hiroshima-u.ac.jp

(Received: July 6, 2015; Accepted for publication: August 17, 2015; Online publication: September 25, 2015)

We performed theoretically to reproduce site-selective X-ray emission spectroscopy (XES) spectra of acetic acid and methyl formate in the liquid phase at two oxygen K-edge ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ and $\text{O}_{\text{OH},\text{OCH}_3}$) to observe the intermolecular interaction dependence of XES spectra. Structure sampling as a cluster model was performed from a snapshot of molecular dynamics simulation. Relative intensities of XES with core-hole excited state dynamics simulation were calculated using density functional theory. We found that theoretical XES spectra were well reproduced experimentally.

キーワード: 軟X線分光, サイト選択性, 内殻正孔状態, 分子間相互作用, 分子動力学計算, 構造サンプリング

1 背景・目的

近年，軟X線発光分光法 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) の発展に伴い液体状態での軟X線発光スペクトル (XES スペクトル) が実験的に観測されるようになってきた [1–4]. 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. XES スペクトルは特定原子上の内殻電子を励起した後の発光強度を観測するため励起サイト近傍の分子構造によりスペクトルの外形が大きく異なるといった特徴を持つ. 以前，徳島らは，液体酢酸での2酸素端 ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, O_{OH}) を選択的に励起した際の XES スペクトルを報告した [3]. 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 ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, 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. 液体状態において酢酸は $\text{OH}\cdots\text{O}$ 間の強い分子間相互作用が存在するが，ギ酸メチルは $\text{CH}\cdots\text{O}$ 間での分子間相互作用となり，酢酸の場合よりも弱いと予想される. そこで，本研究では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 ($\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$, $\text{O}_{\text{OH},\text{OCH}_3}$) を選択的に励起した場

合で得られる 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とる事で XES スペクトルの分子間相互作用依存性を観測することを目標とした. もしスペクトルの再現ができ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もスペクトルを算出する過程から知ることができる.

2 計算方法

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 [5] を用い，OPLS-AA 力場 [6,7] 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

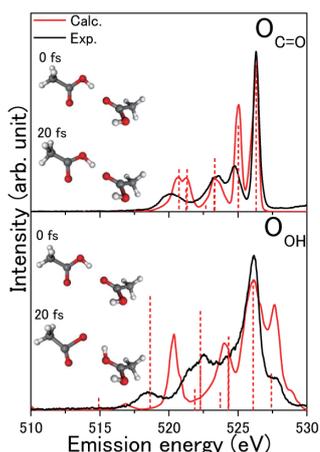


Figure 1. Theoretical and experimental XES spectra at two oxygen K-edge ($O_{C=O}$ and O_{OH}) in liquid acetic acid. Snapshots of dimer structures in the cluster model by the core-hole excited state dynamics at 0 and 20 fs for $O_{C=O}$ and O_{OH} 1s excitations are also shown.

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 [8]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 τ (= 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。

3 結果・考察

Figures 1, 2 にそれぞれ酢酸とギ酸メチルの場合で得られた理論スペクトルと実験スペクトル、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。赤の点線は 1 分子モデルから得られた線スペクトルである。

Figure 1 より酢酸、ギ酸メチルの場合で実験スペクトルの $O_{C=O}$ 励起の場合のシャープなスペクトルと O_{OH} , O_{OCH_3} 励起の場合のブロードなスペクトルを理論スペクトルは良く再現できていることが分かる。分子の構造変化については $O_{C=O}$ 励起の場合、20 fs 後の構造は 0 fs 時の構造とほとんど同じであるが、 O_{OH} , O_{OCH_3} 端励起の場合では C-O 結合の伸長が起こり、酢酸の O_{OH} 端励起ではプロトンの転位が多くクラスタで確認された。従って、 O_{OH} , O_{OCH_3} 端励起の方が $O_{C=O}$ 励起よりも内殻正孔状

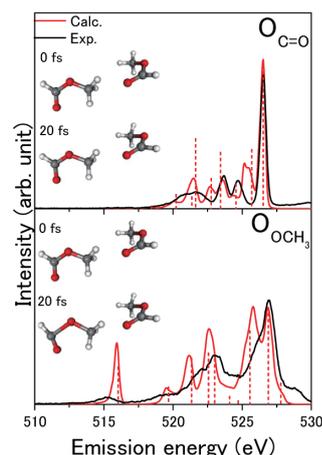


Figure 2. Theoretical and experimental XES spectra at two oxygen K-edge ($O_{C=O}$ and O_{OH}) in liquid methyl formate. Snapshots of dimer structures in the cluster model by the core-hole excited state dynamics at 0 and 20 fs for $O_{C=O}$ and O_{OMe} 1s excitations are also shown.

態での分子のダイナミクスが大きいことが分かる。特にこのダイナミクスの大きい酢酸の O_{OH} 励起の場合、理論スペクトルは 1 分子モデルの線スペクトルと比較して 515 から 525 eV の範囲で実験スペクトルを良く再現していることが分かる。よって、内殻正孔状態での分子のダイナミクスを考慮し、クラスタモデルから得られる理論スペクトルはダイナミクスを考慮しない 1 分子モデルから得られる線スペクトルよりもより良く実験スペクトルを再現することができることが分かる。さらに酢酸とギ酸メチルの実験スペクトルに見られる特徴として、 $O_{C=O}$ 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} 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も理論スペクトルは良く再現できていることが分かった。

本研究は文部科学省科研費、旭硝子財団の研究助成金の支援を受けておこなわれた。

参考文献

- [1] J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. E. Rubensson, C. S  the, H. Agren, H. Siegbahn, J. Nordgren, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137402 (2002). [[Medline](#)]
- [2] S. Kashtanov, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, J. Nordgren, H. Agren, J.-H. Guo, Y. Luo, *Phys. Rev. B*, **71**, 104205 (2005). [[CrossRef](#)]

- [3] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, S. Shin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1679 (2009). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [4] Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya, S. Shin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8679 (2009). [[CrossRef](#)]
- [5] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindahl, *Bioinformatics*, **29**, 845 (2013). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [6] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657 (1988). [[CrossRef](#)]
- [7] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996). [[CrossRef](#)]
- [8] P.C. Andreas M. Köster, Mark E. Casida, Roberto Flores-Moreno, Gerald Geudtner, Annick Goursot, Thomas Heine, Andrei Ipatov, Florian Janetzko, Jorge M. del Campo, Serguei Patchkovskii, J. Ulises Reveles, Dennis R. Salahub, Alberto Vela, deMon developers, 2006.