

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^a, 堀川 裕加^{b,c}, 徳島 高^c, 高橋 修^{c,d,*}

^a 広島大学大学院理学研究科化学専攻 (〒739-8526 東広島市鏡山1-3-1)

^b 山口大学大学院創成科学研究科 (〒753-8512 山口市吉田1677-1)

^c 理化学研究所 (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)

^d 広島大学ISSD (〒739-8526 東広島市鏡山1-3-1)

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

(Received: July 15, 2016; Accepted for publication: August 30, 2016; Online publication: October 1, 2016)

We performed theoretically to reproduce site-selective X-ray emission spectroscopy (XES) spectra of carbonate in the liquid phase at the oxygen K-edge. Structure sampling as a cluster model was performed from a snapshot of the first principles molecular dynamics simulation. Relative intensities of XES with core-hole excited state dynamics simulation were calculated using density functional theory. Theoretical XES spectra for CO_3^{2-} and HCO_3^- were well reproduced experimentally and that for H_2CO_3 was predicted.

キーワード: 軟X線吸収分光, 軟X線発光分光, 炭酸, DFT, メタダイナミクス法

1 はじめに

軟X線発光法(XES) [1,2]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 [3–7]. ごく最近, 堀川ら [8]により, 炭酸水溶液の軟X線発光測定が行われた. しかしこのときの理論計算は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及び酢酸水溶液に対して行った第一原理計算 [9–11]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.

2 計算方法

炭酸水溶液のMD計算は第一原理計算コードVASP [12]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53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[13]を用いてXES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. 同様の操作をランダムにサンプリングした約30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り, 理論スペクトルを得た.

3 結果

本速報では酸性条件下で存在が期待される H_2CO_3 についての計算結果を報告する. この条件では二酸化炭素と水に分解してしまい, 実測は極めて困難である. Figure 1に H_2CO_3 のXESスペクトルを示す. CO_3^{2-} , HCO_3^- に対しても同様の計算を行い, 実験値を非常によく再現している. CO_3^{2-} 場合と異なり, 526.3, 527.3 eV付近の鋭い2つのピークが見られ, それぞれCO (π), O原子のlone pairに帰属される. Figure 2にCO, OH結合長の時間変化を標準偏差とともに示す. 励起原子を含む結合の方が大きく変化し, またOH結合の変位が大きい. また励起原子を含まないCO結合はわずかに短くなる. しかしこの系ではスペクトル変化にはCO結合の方が重要であることが CO_3^{2-} , HCO_3^- との比較によりわかった.

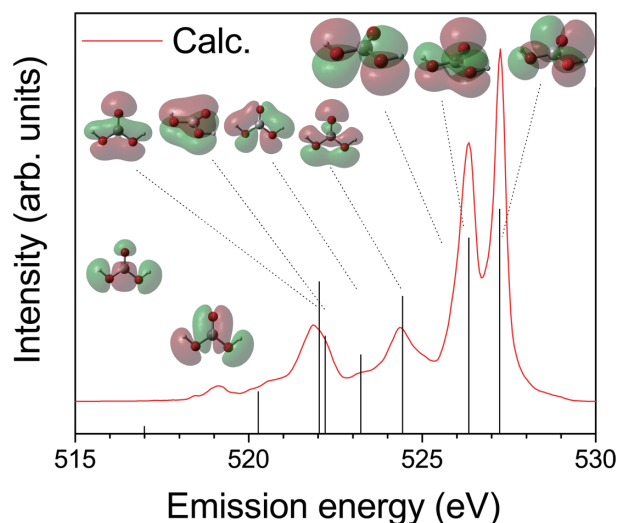


Figure 1. XES spectrum of H_2CO_3 . Transition moments and corresponding valence MOs for a single molecule are also shown.

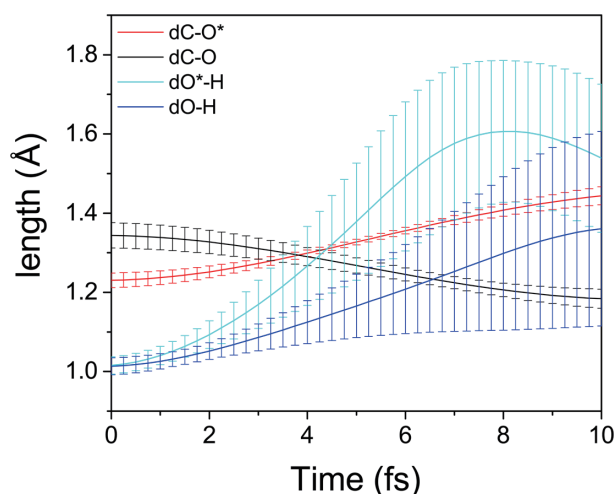


Figure 2. Time propagation of bond length and its standard deviation of H_2CO_3 . "*" means a core-excited atom.

以上、第一原理計算によりモデル構築を行うことで凝縮層に対する XES スペクトルを定量的に再現できることがわかった。

本研究は文部科学省科研費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.   gren, H. Siegbahn, J. Nordgren, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137402 (2002). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [2] S. Kashtanov, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, J. Nordgren, H.   gren, 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, A. Hiraya, S. Shin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9165 (2010). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [5] T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **177**, 192 (2010). [[CrossRef](#)]
- [6] Y. Horikawa, H. Arai, T. Tokushima, S. Shin, *Chem. Phys. Lett.*, **522**, 33 (2012). [[CrossRef](#)]
- [7] T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, Y. Harada, O. Takahashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *J. Chem. Phys.*, **136**, 044517 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [8] Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi, H. Arai, T. Tokushima, T. Gejo, S. Shin, *J. Mol. Liq.*, **189**, 9 (2014). [[CrossRef](#)]
- [9] N. Nishida, S. Kanai, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **640**, 55 (2015). [[CrossRef](#)]
- [10] N. Nishida, T. Tokushima, O. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **649**, 156 (2016). [[CrossRef](#)]
- [11] O. Takahashi, N. Nishida, S. Kanai, Y. Horikawa, T. Tokushima, *J. Phys. Conf. Ser.*, **712**, 012040 (2016). [[CrossRef](#)]
- [12] G. Kresse, J. Furthm  ller, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **54**, 11169 (1996). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [13] A. M. K  ster, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, S. Patchkovskii, J. U. Reveles, D. R. Salahub, A. Vela, deMon developers, 2006.