

軟 X 線発光分光法による水の構造

高橋 修

広島大学大学院理学研究科化学専攻

【序】 近年液体状態の構造研究に X 線分光法が広く利用されている。しかしもっとも身近な液体である水の X 線分光のスペクトル解釈はいまだ決着がついていない。特に問題なのは、軟 X 線発光分光(XES)において実験スペクトルはほぼ同様であるにもかかわらず、理論解釈が複数存在し[1-4]、混乱が続いていることである。この度我々はモデル構築から検討し、水の XES スペクトルを構築することに成功した。用いたモデル構造より水の描像について考察する。

【方法】 構造モデルの構築は分子動力学法(MD)コード Gromacs を用いた。1000 分子の水をシミュレーションボックスに入れ、TIP4P/ew 力場を用いて、NPT アンサンブルによって構造を決定した。温度は 240, 270, 300, 330, 360 K のものをそれぞれ得た。

スペクトル計算は密度汎関数法(DFT)コード deMon2k を用いた。MD シミュレーションによって得られたスナップショットより、17 分子クラスタをランダムに合計で 100 通りの初期構造を得た。サンプリングしたクラスタの中心分子に対し、2つの水素原子の位置のみを構造最適化し、さらに振動数計算を行った。得られた情報より量子力学的な位相空間サンプリングを1つの振動モードに対して位置に対して2つ、運動量に対して4つ行った。なお、振動モードは2つの OH 伸縮モードのみ考慮した。得られた初期条件に対し、内殻正孔ダイナミクス計算を 0.25 fs 間隔で 20 fs 時間発展させた。得られた軌跡に対して価電子軌道と O1s 軌道間の遷移モーメントを計算した。以上の情報を全てあわせ、Kramers-Heisenberg 分散式に従って XES スペクトル計算を行った。

なお、本研究は非共鳴励起による XES スペクトルのみを取り扱った。

【結果】

我々の計算スペクトルは恣意的なサンプリングを行うことなしに、 $1b_1$ の2つのピークを再現し、さらに同位体効果も正しく記述できている。 $1b_1$ ピークの分裂は、励起分子の局所構造、内殻励起後のダイナミクス、さらに低い振動数によるダイナミクスに依存している。講演ではさらに詳しい解析を行うとともに、温度効果、同位体効果について議論する。

参考文献

- [1] T. Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [2] O. Fuchs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027801 (2008).
- [3] M. Odellius, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8176 (2009).
- [4] J. -H. Guo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137402 (2002).
- [5] I. Zhovtobriukh *et al.*, *J. Chem. Phys.* **148**, 144507 (2018).