

2023 年度年次報告書

革新的光科学技術を駆使した最先端科学の創出

2021 年度採択研究代表者

山崎 馨

理化学研究所 光量子工学研究センター
研究員

階層的動力学理論によるバイオ・X 線機能性分子の超高速X線光化学

研究成果の概要

近年のフェムト秒X線光源の発達により、有機分子におけるフェムト秒X線光化学反応過程の実時間追跡が実現しつつある。この手法と適切な理論計算をX線有機シンチレータやがん治療用X線増感剤などのX線機能性分子のX線光化学反応機構解明に適用すれば、X線機能性分子の性能向上に繋がると期待される。X線機能性分子の骨格をなす芳香族分子(10原子以上)のX線光化学反応では、内殻イオン化とAuger緩和からなるイオン化過程で 10^2 - 10^3 の電子励起dication状態が生成し、非断熱遷移が関与する化学反応が速やかに起きる。そこで本研究では、有機分子のX線誘起イオン化とdicationの非断熱反応の両過程を効率よく取扱える階層的動力学理論を開発し、これを芳香族分子のフェムト秒X線誘起非断熱過程へと適用した。

本年度は、階層的動力学理論の非断熱分子動力学計算ルーチンで計算したトラジェクトリのパワースペクトル解析を行った。その結果、非断熱遷移を駆動する反応座標を特定することに成功した。

また、階層的動力学理論の水溶液系への拡張を目指して、水分子をO(1s)-1内殻イオン化した際に起きるAuger過程(時定数:4 fs)と競合したO(1s)-1状態におけるH⁺移動過程をアト秒時間分解X線吸収分光法(TR-XAS)を用いて追跡できるか、連立レート方程式を用いて解析的に検討した。その結果、本過程をアト秒TR-XASを用いて追跡する場合に必要な時間分解能やこの測定により得られる情報を明らかにすることができた。また、階層的動力学理論の水溶液系への拡張に必要な計算プロセスを明確化することができた。