

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

2022 年度
年次報告書

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。

その結果、芳香族分子のフェムト秒X線誘起非断熱遷移過程をフェムト秒 X 線過渡吸収スペクトル(TR-XAS)で追跡できることを理論的に示すことができた。また、階層的動力学理論と高精度量子化学計算を組み合わせ、芳香族分子の TR-XAS 測定に最適な測定スキームの同定やX線パルスの波長や強度等の測定条件の最適化にも成功した。さらに、この非断熱遷移過程の時定数に関する解析式を導出した。解析式から得られた時定数は階層的動力学理論から得られた値を定量的に再現した。

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 TR-XAS を用いて追跡できるか理論的に検討した。そして、 $O(1s)^{-1}$ 内殻イオン化状態における化学反応の量子化学計算に基づく追跡法と XAS 計算法を確立した。