

田原太平

理化学研究所 田原分子分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

tahei@riken.jp



## テラヘルツ核運動の実時間観測による化学結合生成ダイナミクスの追跡

化学反応では化学結合の開裂や生成にともなって分子の構造が変化し、新しい物質が生成する。この化学反応の間に分子の形がどのように変化していくのか、その一部始終をリアルタイムで観測することは化学者の夢の一つと言える。このような分子の変化の中でも化学結合の生成に伴う構造変化の過程を直接観測することは、それを任意のタイミングで開始させる手段がなかったこと、そしてそれによって起る構造変化はフェムト秒～ピコ秒領域で非常に速く起ることから、一般に極めて難しい。

我々は今回、富山大学のグループと共同で、紫外光を吸収することで金原子間に共有結合が生成する分子集合体であるジシアノ金錯体の三量体を取り上げ、化学結合形成とそれに伴う構造変化を研究した。この系のダイナミクスについては、実は以前に我々が初めて電子吸収のフェムト秒時間分解測定を用いて研究を行い、その機構について報告したが[1]、その後、他のグループが X 線自由レーザーを用いた実験を行い、我々と異なる主張を行ったため[2]、論争になっていた。そこで、我々は理研で開発したフェムト秒時間領域ラマン分光を用いてテラヘルツ領域の核波束運動の実時間観測を行い、この問題に決着をつけることを試みた[3]。得られたテラヘルツ領域のフェムト秒ラマンスペクトルと理論計算との比較によって、金-金間の結合の生成に伴って約 0.2 ピコ秒以内に金原子間距離の収縮が起こり、続いて新たな強い結合の形成を反映して、約 3 ピコ秒かけてジシアノ金錯体三量体が曲がった形状から直線型の構造へと変形していくことが示された。この結果は我々の最初に提唱した機構が正しかったことを意味している。

### 参考文献

- 1) M. Iwamura, S. Takeuchi, K. Nozaki and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 538-541 (2013).
- 2) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T-W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee and S. Adachi, *Nature*, **518**, 385-389 (2015).
- 3) H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19296-19303 (2019).