

補助事業番号 2023M-396

補助事業名 2023年度 光源強度揺らぎ雑音を除去可能な遷移状態分光検出系開発  
補助事業

補助事業者名 神奈川大学 化学生命学部 応用化学科 反応機構解析研究室 岩倉いずみ

## 1 研究の概要

化学反応遷移状態の可視化により、新反応・新機能性材料等の合理的な開発が可能になる。従来、実験による試行錯誤の連続により新反応・新機能性材料等が開発されてきたが、科学技術進歩に伴い、計算化学による遷移状態推定・分光計測による中間体同定等、様々な手法を融合した合理的な開発が可能になりつつある。一般的な有機化合物の分子振動周期は、C=C伸縮振動が約20フェムト秒周期、C-H変角振動が約25~30フェムト秒周期である。これらの分子振動周期よりも閃光時間が十分に短い5-fsパルスレーザー光を用いると、化学反応に伴う分子構造の変化を分子振動の瞬時瞬時の周波数変化として計測できる。しかし現状では、高濃度、かつ高効率な反応しか可視化できない。より一般的な低濃度溶液反応の遷移状態の可視化には、更なる信号対雑音比の向上が必要である。本事業では、新反応・新機能性材料開発などにおいて有用な低濃度反応の可視化を実現するために、更なる信号対雑音比の向上を目指し、検出光と参照光との同時計測が可能な、ダブルビーム型-遷移状態分光検出系を開発する。

## 2 研究の目的と背景

遷移状態分光測定結果に影響のある雑音の一種が、「検出光強度揺らぎ」である。遷移状態分光に用いる5-fsパルスレーザー光は $5000\text{ cm}^{-1}$ 以上に広がる広帯域光であり、各波長の光強度（スペクトル波形）は空気の温度・湿度変化に敏感に応答する。これまでの研究において、検出波長拡張・検出時間拡張に加えて、レーザー室の温度と湿度の制御・光源安定化等、様々な改良を行ってきた。しかし、毎秒1000発出射される全5-fsパルスレーザー光のスペクトル波形を完全に一致させることは不可能であり、光源安定化による信号対雑音比の更なる向上は困難である。測定結果に定常的な雑音として現れる検出光スペクトル波形

（各波長の検出光強度）の揺らぎ雑音除去には、光源の制御以外のアプローチが必要である。そこで本事業では、検出系に着目した。検出光と参照光のスペクトル波形を計測し、各波長の検出光強度揺らぎ雑音除去を可能にする。また、検出光強度揺らぎには、長期揺らぎと、短期揺らぎの二種類の揺らぎ成分が含まれる為、1年目は長期揺らぎ雑音の除去を、2年目は短期揺らぎ雑音の除去を試みた。

### 3 研究内容

#### (1) 光源強度揺らぎ雑音を除去可能な遷移状態分光検出系開発

<https://chembiochem.kanagawa-u.ac.jp/lab/iwakuralab/data/JKA-202504-Seika-Iwakura.pdf>

本研究では、各遅延時間において、検出光と参照光のスペクトルを同時に計測可能なダブルビーム型の遷移状態分光検出系を構築し、光源強度の揺らぎ雑音を除去することで信号対雑音比を向上させた。既存装置では、雪崩増幅フォトダイオードによる多チャンネルロックインアンプを用いて計測しており、ポンプ・プローブ測定前に、一度だけポンプ光照射前の試料を透過したプローブ光スペクトル（T スペクトル）を測定し、同一のT スペクトルを用いて各遅延時間における差分信号（ $\Delta T = T' - T$ ）を計測していた。そのため、光源強度の揺らぎを除去することは不可能であった。そこで、一年目はリニアイメージセンサ（ライン CCDセンサ）を用いて、各遅延時間においてT スペクトルと、ポンプ光照射後、一定時間が経過した（遅延時間）後の試料を透過したプローブ光スペクトル（T' スペクトル）を交互に計測し、両者の差分信号（ $\Delta T$ ）を算出する検出系を構築した。さらに、2年目はダブルイメージセンサを用いて、各遅延時間において参照光スペクトルとT' スペクトルを同時に計測し、差分信号（ $\Delta T$ ）を算出する検出系を構築した。実際に構築した検出光学系を図1に示す。

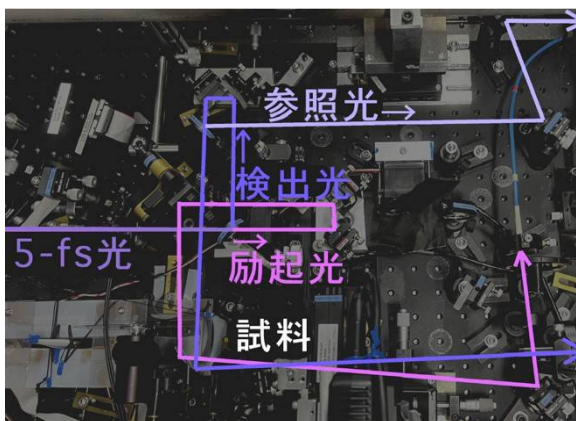


図1. 構築した検出光学系

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

科学技術振興機構（JST）が、機能性材料設計戦略として「遷移材料」を2023年に提唱し、日本の技術を駆使して高速に材料を設計・合成・操作するための基礎理論構築に必須となる、材料が機能する瞬間である「遷移状態」を正確に実測する技術の開発が求められている。遷移状態分光の信号対雑音比が向上し、可視化可能な反応範囲が広がれば、実験により直接得られる遷移状態構造・詳細な分子の構造情報などの理解に基づく、高速、かつ高効率な材料設計基盤の創成、合理的な改良が可能となり、開発期間の飛躍的な短縮に繋がると期待できる。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで、有機化合物の分子振動周期よりも閃光時間が十分に短い5-fsパルスレーザー光を用いて、光反応や熱反応に伴う分子構造変化を分子振動の瞬時瞬時の周波数変化として計測することで、可視化してきた（遷移状態分光）。しかし、これまでの装置では、高濃度、かつ高効率な反応しか可視化できなかった。本研究では低濃度反応の可視化を目的に、さらなる信号対雑音比の向上を目指し、検出光と参照光との同時計測が可能な、ダブルビーム型-遷移状態分光検出系を開発した。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- 1 “薬物放出過程の遷移状態分光”  
第8回さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」一期生研究会, 神戸, 2023年8月
- 2 “ケージド化合物からの放出速度と放出生理活性物質との関係”  
光化学討論会2023, 広島, 2023年9月
- 3 “Photodeprotection mechanism of 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl acetate”  
29<sup>TH</sup> PhotoIUPAC Symposium on Photochemistry,  
バレンシア, スペイン, 2024年7月
- 4 “化学反応に伴い、結合が解離・生成する過程をみたいと思いませんか？”  
先端科学 市民公開講座, 東京, 2024年8月
- 5 “遷移状態分光と理論計算によるフェニルアゾイミダゾールの光異性化機構解析”  
光化学討論会2024, 福岡, 2024年9月
- 6 “5-fs有機化学”  
JSTさきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」2024年度発展研究会, 山梨, 2024年10月
- 7 “5フェムト秒パルス光による分光と有機化学”  
2024年度 神奈川大学学術褒賞, 神奈川, 2024年10月
- 8 “化学反応遷移状態の可視化  
～化学結合の解離・生成過程をみたいと思いませんか？～” 国  
際ナノテクノロジー総合展 (nano tech 2025), 東京, 2025年1月
- 9 “2-ニトロベンジル基を持つ化合物の光誘起水素引抜反応における電子状態依存性”  
日本化学会第105春季年会, 大阪, 2025年3月

## 7 補助事業に係る成果物

### (1) 補助事業により作成したもの

遷移状態分光-ダブルビーム型検出系

<https://chembiochem.kanagawa-u.ac.jp/lab/iwakuralab/data/JKA-202504-Seika-Iwakura.pdf>

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1  
神奈川大学 化学生命学部（カナガワダイガク カガクセイメイガクブ）

住 所： 〒221-8686

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3-27-1

担 当 者： 教授 岩倉 いずみ（イワクラ イズミ）

担 当 部 署： 同上

E-mail : izumi@kanagawa-u.ac.jp

URL : <https://chembiochem.kanagawa-u.ac.jp/lab/iwakuralab/>