

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01946

研究課題名(和文)可視5フェムト秒パルス光を用いる“分子間熱反応遷移過程”の直接観測と機構解明

研究課題名(英文)Direct observation of transition state to elucidate mechanism of "intermolecular thermal reaction" by using visible 5-fs pulsed laser

研究代表者

岩倉 いずみ (Iwakura, Izumi)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：40517083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子間熱反応遷移過程を計測するために信号対雑音比の向上を目指した。様々な制御装置を導入した結果、雑音レベルが4割程度低減し、20 mM程度の溶液を用いても電子基底状態における分子振動を実時間計測できるようになった。また、遷移状態分光に使用する可視5-fsパルスレーザー光を数日間安定して発生できるようになった。改良した可視5-fsパルスレーザー光を用いて、アルコール重縮合反応の遷移過程を分子振動の実時間変化として計測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子間熱反応の可視化が可能になれば、均一系、不均一系を問わず多様な生体内反応の解析や錯体触媒の反応解析への応用も可能になるであろう。数年、もしくは十数年後、さらに可視5-fsパルスレーザー光が安定化し、5-fsパルスレーザー光をレーザー光の専門家以外でも日常的に扱えるようになった暁には、反応機構解析ツール“遷移状態分光法”として幅広く定着することを期待する。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the signal-to-noise ratio was improved for direct observation of the intermolecular thermal reaction. Optical components fixed on a rotational mechanical stage were inserted in the optical path as actuator for PC control to stabilize the intensity of the visible 5-fs pulsed laser. Thus, the noise signal was decreased by 40% compared with the case not using the actuator, which has enabled us to perform spectroscopy of molecular vibration in the electronic ground state using a low concentration solution. In addition, the visible 5-fs laser system for the transient state spectroscopy was improved to keep the stability of the laser over several days. The improved visible 5-fs pulsed laser was used to study transient process of alcohol polycondensation reaction by measuring real-time change of molecular vibration frequency.

研究分野：レーザー化学

キーワード：フェムト秒パルスレーザー光 極限的超短パルス光 遷移状態分光

1. 研究開始当初の背景

人の目でみることが困難な高速現象は、高速ストロボ光を用いて連続写真を撮影することで可視化できる。閃光時間が 5 フェムト秒(fs)のパルスレーザー光をストロボ光として用いると分子振動を振動の実時間で計測できるため、反応に伴う結合解離・生成過程を可視化できる。

化学反応を理解する上で、遷移状態を含む化学反応遷移過程(図1. 波形)を可視化することは重要である。これまで化学反応遷移状態は、原系や生成物、あるいは反応中間体の構造、反応速度や置換基効果、立体選択性などの実験結果から推測されてきた。また、1998年にPopleとKohnがノーベル化学賞を受賞し計算化学の重要性が広く認められ、さらに密度汎関数法が飛躍的に発展したため、近年では複雑な反応の遷移状態が理論計算により推定できるようになった。

他方、超高速分光の世界では、1949年にNorishとPorterによりマイクロ秒(ms: 10^{-6} 秒)閃光パルスをストロボ光として用いるポンプ・プローブ測定が報告されて以来、電子状態変化の実時間計測により、光反応経路(図1. $A \rightarrow B \rightarrow C$)が可視化されてきた。閃光パルスのパルス幅を短くするほど、より高速な過程が計測できる。閃光パルス幅は、1980年代後半にはフェムト秒(fs: 10^{-15} 秒)の領域まで短くなった。また、1997年から立て続けに世界最短パルス幅の記録が更新され、2002年には小林らが非平行光パラメトリック増幅器(NOPA)による極限の超短パルスレーザー光の発生技術を開発し、可視光領域の分光光源としては最も短いパルス幅が5 fsの安定なパルスレーザー光発生が報告された。このNOPAにより発生したレーザーパルス光は可視光領域(525~725 nm)のスペクトルをもち、様々な分子内光反応の分光測定が可能である。また、5-fsパルスレーザー光は、有機化合物の分子振動周期よりも閃光時間が十分に短く、分子振動の変化を振動実時間で計測可能という特徴がある。この“可視5-fsパルスレーザー光”の誕生により、分子内光反応に伴い化学結合が解離・生成する遷移過程(図1. 波形)を“みる”ことが可能になった。

上述した“5-fsパルスレーザー光”を用いる分子振動の実時間分光法は、液相有機化学反応の遷移状態を含む反応過程を可視化できる唯一の手法である。しかし、分子内光反応しか可視化できないという大きな欠点があった。光を利用して瞬時(数フェムト~数十フェムト秒以内)に熱反応を誘起する手法はなく、光反応よりも一般的な化学反応である熱反応遷移状態の計測は未開拓領域として残されていた。また、分子間衝突により誘起したコヒーレンスが消失する分子間反応遷移状態の計測も難しい課題であった。研究代表者は2008年に、可視5-fsパルスレーザー光を用いて瞬時に電子基底状態の擬似熱反応を誘起する“コヒーレント分子振動励起反応”を見だし、分子内熱反応遷移状態の可視化を実現した。さらに2017年に、金属イオンを利用して反応基質を会合させ、分子間衝突によるコヒーレンス消失を回避することで、分子間光反応遷移状態を可視化した。

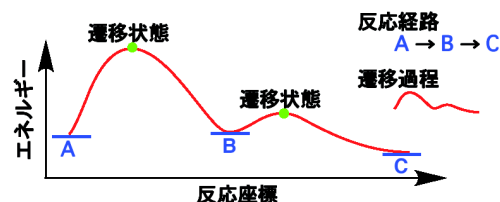


図1. 反応経路と遷移過程

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が見いだした“コヒーレント分子振動励起反応”と会合体を利用し、分子間熱反応遷移状態の可視化手法を開発する。

3. 研究の方法

既存のNOPAにより発生させた可視5-fsパルスレーザー光(525~725 nm)を用いる。

有機化合物の官能基由来の特性吸収は、一般的に $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ に現れ、33~17 fs周期で振動する。そのため5-fsパルスレーザー光を用いれば、分子振動を振動の実時間で計測できる。すなわち、化学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、いつどの結合が解離し、いつどの結合が生成するのか、遷移過程を可視化する(遷移状態分光)。

また、可視5-fsパルスレーザー光は 5255 cm^{-1} のエネルギー幅を有しており、非平行振動温度換算すれば7500 Kの温度を与えているのと同様である。可視5-fsパルスレーザー光を紫外部にのみ吸収を有する有機化合物に照射しても電子状態を一光子励起することは不可能である。しかし広帯域光であるため、電子基底状態において誘導ラマン過程を通して複数のラマン活性な分子振動を、同時に、かつ、コヒーレントに励起することは可能である。

本研究では、複数のラマン活性な分子振動をコヒーレント励起することで疑似熱反応を誘起し、反応に伴うラマン活性な分子振動の周波数変化を計測することで、遷移過程を可視化する。また、会合体を利用することで分子間衝突によるコヒーレンス消失を回避し、分子間反応に伴う分子構造変化を可視化する。

4. 研究成果

まず、可視 5-fs パルスレーザー照射による分子間熱反応の誘起を検討した。その結果、酸触媒存在下、アルコールの縮合重合が進行することを見出した。そこで、メタノールの分子振動実時間計測を試みた。しかし、酸触媒の有無に関わらず、メタノールの分子振動のみが現れた。これまで、“コヒーレント分子振動励起”による分子内熱反応過程の分光計測では、純液体試料、もしくは、溶媒濃度よりも溶質濃度が圧倒的に高い試料を用いる必要があった。酸触媒存在下においても、反応しないメタノール由来の分子振動のみが現れた原因は、反応物質濃度が低く反応物質由来の信号が雑音に埋れた為であると考えた。そこで信号対雑音比を向上させ、低濃度試料の分光計測実現を目指した。

具体的には、まず、NOPA 励起光強度の自動制御を試みた。第二次高調波発生用 β -BBO 結晶の手前に半波長板を挿入した。半波長板を電動回転ステージに設置することで第二次高調波発生過程 (SHG) 効率を制御可能にした。次に電動回転ステージを駆動するために、古典的な PID 制御 (Proportional-Integral-Differential Controller) 系を構築した。また、NOPA 励起光の強度をモニターするための検出器を構築した。具体的には 400-nm 光の光路に顕微鏡用カバーガラスを挿入し、表面反射光を自作したフォトダイオードセンサを用いて光電変換することで光強度を電流値とし、次にこれを高抵抗に通して電圧値とした。さらに、インピーダンス変換アンプを構築した。このインピーダンス変換用バッファアンプを経由することで、電圧値を市販の USB 接続アナログデジタル変換器 (ADC) にてデジタル値に変換した。図 2 に電動回転ステージ制御時と非制御時の比較を示す。

次に、NOPA 種光強度の自動制御を試みた。既存の装置では、サファイア板に集光することで帯域幅を拡大しており、800-nm 光路にサファイア板への集光強度を変化させる回転可調式減光フィルタが設置されていた。そこで、この回転可調式減光フィルタを電動回転ステージに設置することで、NOPA 種光強度の自動制御を可能にした。上述した NOPA 励起光同様、顕微鏡用カバーガラスを挿入し、その表面反射光を自作フォトダイオードセンサにて受光し、インピーダンス変換用バッファアンプを経由することで、ADC でデジタル化した。電動回転ステージ制御時と非制御時の比較を図 3 に示す。

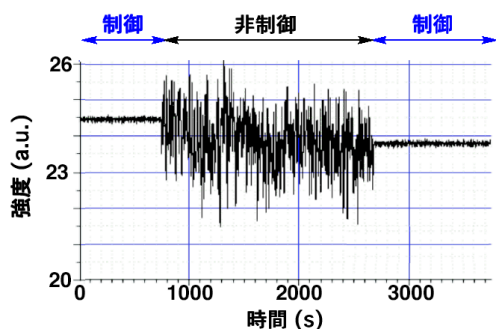


図2. NOPA 励起光制御時の励起光強度変化

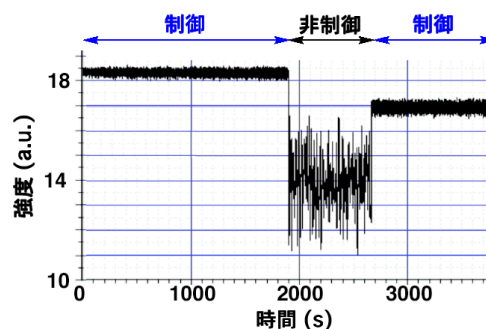


図3. NOPA 種光制御時の種光強度変化

さらに、遷移状態分光計測の信号対雑音比の向上を目指した。分子振動実時間計測に使用する励起光と検出光との試料上での照射スポットの重なりを改善するために、励起光の光路に可動鏡を導入し、ビームポインティングを遠隔操作できるようにした。

様々な制御装置を導入した結果、数日間に渡り可視 5-fs パルスレーザー光の出力が安定した。図 4 は X 軸に波長、Y 軸に時間、Z 軸に可視 5-fs パルスレーザー光の強度を 2 次元プロットした結果である。数日間に渡って、安定に可視 5-fs パルスレーザー光を発生可能になった。

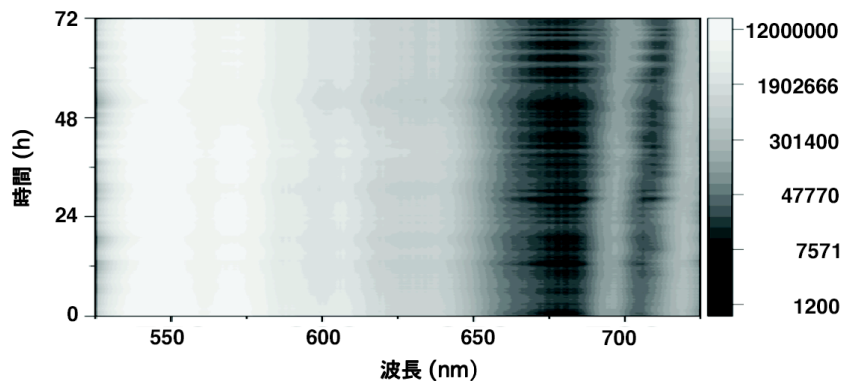


図4. 可視 5-fs パルスレーザー光の長期安定性

安定した可視 5-fs パルスレーザー光を用いて、糖化合物(BHPTG・BCPTG)溶液、および、溶媒(メタノール・アセトニトリル)の分子振動実時間計測を試みた。糖化合物と溶媒は、共に紫外部にのみ吸収を有しており、可視 5-fs パルスレーザー光照射により一光子励起することは不可能である(図5)。糖化合物(BHPTG)-メタノール溶液は 20 mM に、糖化合物(BCPTG)-メタノール溶液は 1.5 mM に各々調整した。計測の結果得られた実時間差吸光度変化を図6に示す。糖化合物と溶媒の実時間差吸光度変化はいずれも $\Delta A=0$ を中心に振動していることから、糖化合物も溶媒も電子状態は励起されていないことが示された。実時間差吸光度変化に現れる細かい振動は雑音ではなくコヒーレント励起された分子振動を反映しているため、フーリエ変換した。その結果、複数のラマン活性な分子振動が現れた(図7)。フーリエスペクトルに現れたこれらの分子振動周波数は電子基底状態のラマンスペクトルに現れる分子振動周波数と等しいことから(図8)、可視 5-fs パルスレーザー光照射により、電子基底状態においてコヒーレントに分子振動が励起されていることが確かめられた。図7 a, b に示すように、糖化合物の溶液濃度が 20 mM の BHPTG 溶液の場合は、複数のラマン活性な分子振動がコヒーレントに励起され、フーリエスペクトルに現れた。他方、溶液濃度が 1.5 mM と低い BCPTG 溶液の場合は、コヒーレントに励起されやすい分子振動のみが顕著に現れた。以上、可視 5-fs パルスレーザー光を安定化し概ね 4 割程度雑音レベルを低減した結果、20 mM 程度の溶液を用いても電子基底状態における分子振動を分光計測できるようになった。

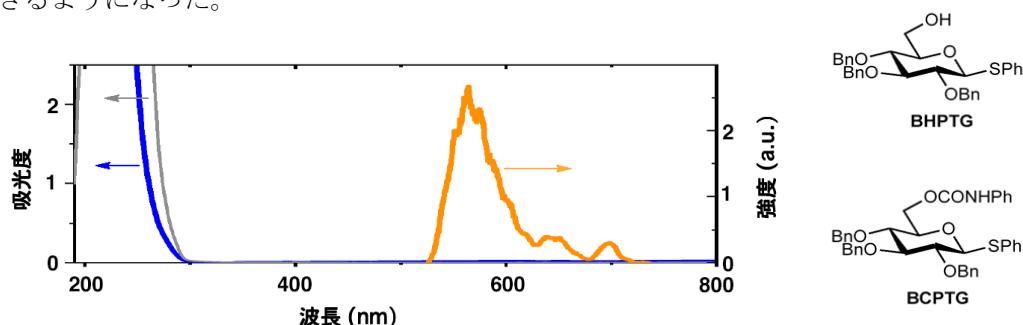


図5. 吸収スペクトル (BHPTG メタノール溶液: 灰色線, BCPTG メタノール溶液: 青線)と可視 5-fs パルスレーザー光スペクトル (橙色).

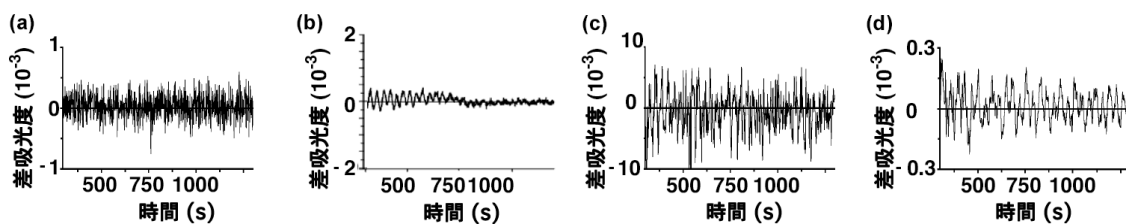


図6. 実時間差吸光度変化. (a)BHPTG メタノール溶液 (b)BCPTG メタノール溶液 (c)メタノール (d)アセトニトリル

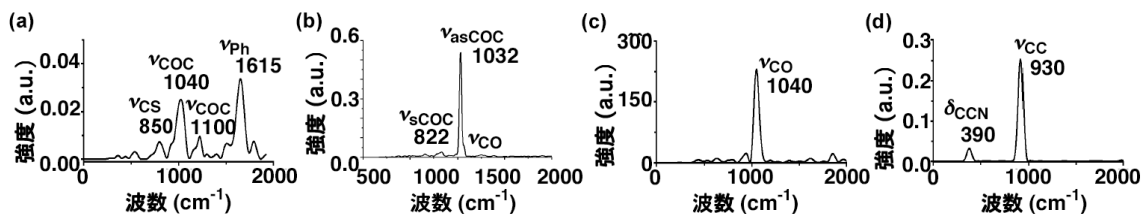


図7. フーリエ変換スペクトル. (a)BHPTG メタノール溶液 (b)BCPTG メタノール溶液 (c)メタノール (d)アセトニトリル

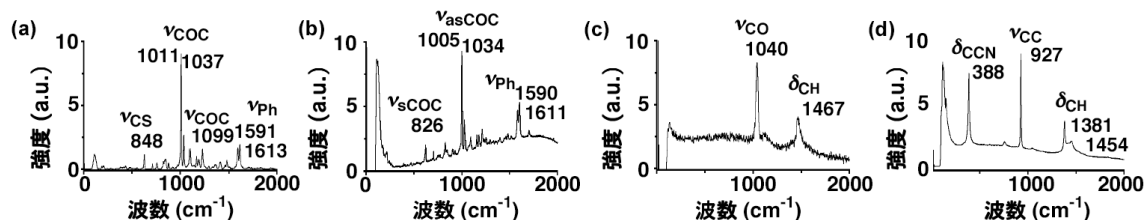


図8. ラマンスペクトル. (a)BHPTG 固体粉末 (b)BCPTG 固体粉末 (c)メタノール (d)アセトニトリル

また、コヒーレント分子振動励起による分子間熱反応を検討している過程で、糖化合物(BHPTG・BCPTG)のメタノール溶液に可視 5-fs パルスレーザー光を照射すると溶液相から気相への相転移が誘起されることを見いだした。これらの糖化合物を常圧・減圧下で加熱すると、気化することなく炭化する。他方、糖化合物に紫外光を照射すると、糖の分解反応(開環反応)が進行する。糖化合物の相転移は可視 5-fs パルスレーザー光照射でのみ誘起可能である。溶質と溶媒の複数のラマン活性な分子振動がコヒーレントに励起され、気化に必要なエネルギーが低下した結果、糖化合物の相転移が誘起されたと考察した。この通常の光反応とも熱反応とも異なる相転移反応は“コヒーレント分子振動励起”が関与している可能性が高い。そこで、詳細を検討したところ、レーザー光強度が 0.2~30 mJ/cm² の範囲においては光強度に依存せずに相転移が進行すること、溶液濃度にも依存せずに相転移を誘起可能なことなどが示された。

他方、これまでの知見に基づき、会合体を利用して分子間反応の遷移状態分光を試みることにした。まず、低濃度の会合体を用いて分子間光反応の遷移状態分光を試みた。種々の検討の結果レーザー光を会合体のみを励起可能なスペクトルに整形し、会合体のみを選択的に励起すれば、分子間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できることがわかった。これらの知見に基づき、アルコール重縮合反応の遷移過程を、分子振動の実時間変化として計測した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Izumi Iwakura, Keiko Komori-Orisaku, Sena Hashimoto, Shoji Akai, Kenta Kimura, Atsushi Yabushita	4. 巻 3
2. 論文標題 Formation of thioglucoside single crystals by coherent molecular vibrational excitation using a 10-fs laser pulse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 35(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-020-0281-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Izumi Iwakura, Sena Hashimoto, Kotaro Okamura, Keiko Komori-Orisaku, Shoji Akai, Atsushi Yabushita	4. 巻 -
2. 論文標題 Crystallization of Highly Soluble Thioglucopyranoside Ejected by Coherent Molecular Vibrational Excitation using a Visible 10-fs Pulsed Laser	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1nj01429c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岩倉いずみ	4. 巻 64-3
2. 論文標題 液相反応遷移状態の分子振動実時間計測	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 180-184
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 岩倉いずみ	4. 巻 46
2. 論文標題 フェムト秒レーザーによる分子間反応の可視化に挑戦	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 OPTRONICS	6. 最初と最後の頁 98-102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岩倉いずみ	4. 巻 32
2. 論文標題 可視10フェムト秒パルス光による昇華結晶化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光アライアンス	6. 最初と最後の頁 39-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Izumi Iwakura, Atsushi Yabushita
2. 発表標題 Transition state spectroscopy of the thermal reactions induced by coherent molecular vibrational excitation using a visible 5-fs pulse laser
3. 学会等名 The XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩倉いずみ
2. 発表標題 フェムト秒超高速ストロボを利用する化学反応の可視化
3. 学会等名 埼玉大学 第一回 女性科学者の芽セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩倉いずみ
2. 発表標題 5フェムト秒パルスレーザー光を用いる化学反応遷移状態の可視化
3. 学会等名 東北大学 第7回多元研男女共同参画推進セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩倉いずみ, 赤井昭二, 織作恵子, 橋本征奈, 藪下篤史
2. 発表標題 可視5フェムト秒パルスレーザー照射による昇華結晶化
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関