

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510158

研究課題名(和文) テロ関連物質の超高速光イオン化質量分析とそのスペクトルの理論的予測
 研究課題名(英文) Ultrafast Laser Ionization Mass Spectrometry and Theoretical Prediction of the Spectrum for Compounds related to Terrorism.

研究代表者

今坂 智子 (IMASAKA TOMOKO)

九州大学・大学院芸術工学研究院・教務職員

研究者番号：90193721

研究成果の概要(和文)：

科学技術基本計画の政策目標「安全が誇りとなる国・世界一安全な国・日本を実現」を念頭に、レーザーを用いたテロ関連物質の超高速イオン化質量分析のための理論的予測を量子化学計算によって行った。イオン化には九州大学工学研究院で開発された超短パルスレーザーを用い、量子計算化学の世界で標準的となっている Gaussian03 プログラムを利用して分析に必要な遷移エネルギーやイオン化ポテンシャルを理論的に予測した。

研究成果の概要(英文)：

Quantum chemical calculation was performed for ultrafast ionization mass spectrometry of the compounds related to terrorism for theoretical prediction of the molecular parameters, keeping in mind the realization of Japan being proud of security and the safest country in the world. A laser developed for the generation of an ultrashort optical pulse in Graduate School of Engineering, Kyushu University was used for ionization. The transition energy and the ionization energy necessary in analysis were theoretically calculated using Gaussian03 program.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

科研費の分科・細目：社会・安全システム科学・社会システム工学・安全システム

キーワード：危機管理、理論計算、分析条件決定

1. 研究開始当初の背景

閣議決定した科学技術基本計画に基づき、「国民が求める安全・安心に資する世界の科学技術協力の枠組みの構築に資する研究協力」の可能性を把握するため、調査票の提出が求められ、「安全・安心な社会の構築に資

する科学技術」について検討が進めている。

九州大学工学研究院では、ダイオキシン類、とくに毒性を決める5塩素化ジベンゾフランを、フェムトグラムレベルで分析できることを実証している。申請者は、135種のダイオキシン化合物の遷移エネルギー、イオン化

ポテンシャルを計算してスペクトルを理論予測 (THEOCHEM, 774, 7 (2006)) すると共に、データ処理の面でも、この研究に大きく貢献した。

2. 研究の目的

九州大学工学研究院では、独自に開発した超短パルスレーザーを利用する“超高速イオン化質量分析”の新技术を開発中である。今後、爆発物の高感度検出へ応用が期待されている。このような分析を行うには、スペクトル線の位置など、分析条件に関する理論的研究が必要である。遷移エネルギーやイオン化ポテンシャルなどを計算すれば、励起、イオン化に必要な測定条件を予測できる。ここでは、量子化学計算ソフトである Gaussian03 を用いて理論的予測を試みた。

3. 研究の方法

過酸化アセトン (TATP) の励起エネルギー、イオン化ポテンシャルなどを密度汎関数法により計算し、励起、イオン化に必要な測定条件を求める。

1) 各化合物の基底状態の平衡構造と電子エネルギーを予備的計算としてハートリー・フォック法を用いて求め、次に、密度汎関数法の1つである B3LYP 法に cc-pVTZ 基底関数を用いて、同様の計算を行った。また、平衡構造の確認のため、振動数計算も実行した。励起状態のエネルギー計算には、密度汎関数法に時間依存法を加えた TD-B3LYP を採用した。この励起エネルギーは、超音速分子ジェット分光分析の励起波長の初期条件に用いられる。

2) 基底状態の結果から、クーブマンの定理を用いて、イオン化ポテンシャルを決定した。さらに、精度を高めるため、密度汎関数法も用いて基底状態とイオン状態のエネルギーを求め、その差をイオン化ポテンシャルの予測値とした。1色2光子イオン化の限界波長がわかり、実験条件の決定に有益であった。

4. 研究成果

TATP (図1) の励起エネルギー (図2) やイオン化ポテンシャル (図3) を量子化学計算によって求めた。TATP には、図4のように D_3 対称と C_2 対称の2つの異性体があることが知られている。単分子で2つの他に安定構造見出せなかったため、これらに対して、励起エネルギーとイオン化ポテンシャルを

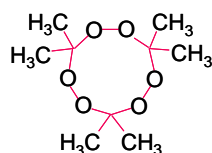


図1. TATP

求めた。結果を図4にまとめた。

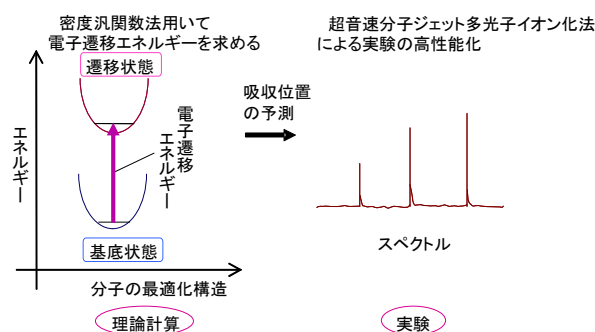


図2. 理論計算と実験

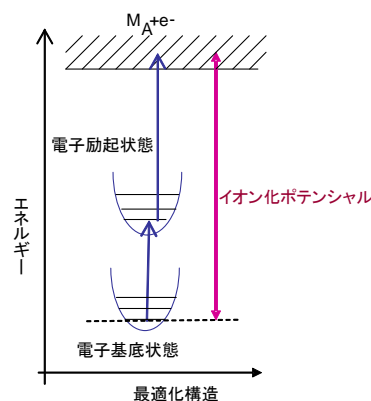


図3. イオン化ポテンシャル

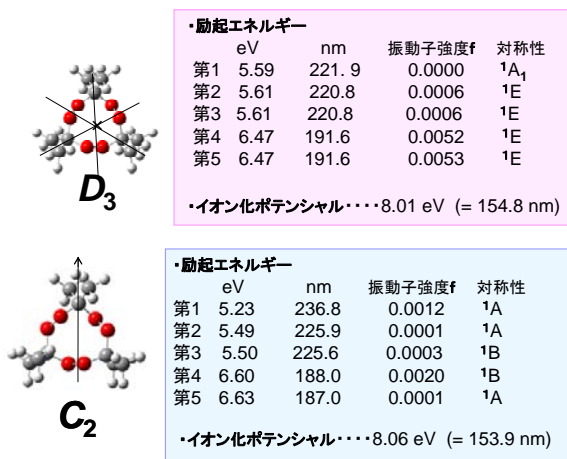


図4. 励起エネルギーとイオン化ポテンシャル

最安定構造は D_3 対称であった。また、励起エネルギーは D_3 対称の方が高く、イオン化ポテンシャルは、 C_2 対称の方が高かった。計算結果より、励起やイオン化のために必要な光子数をレーザー波長別に考察した。その結果、チタンサファイアレーザーの第3高調

波の 267nm の場合に、余剰エネルギー少なく、効率の良い 2 光子イオン化と分析感度の上昇が期待できることがわかった。ここで、レーザー波長は T A T P の第 1 励起エネルギーの波長よりもわずかに長波長であるが、振動励起やそれに伴う対称禁制の破れによるエネルギー準位の上昇が見込まれる。測定結果は図 5 に示され、分析感度の高いクロマトグラフが得られた。ピークが 2 つに分かれているが、一つが D_3 対称、他方が C_2 対称である。

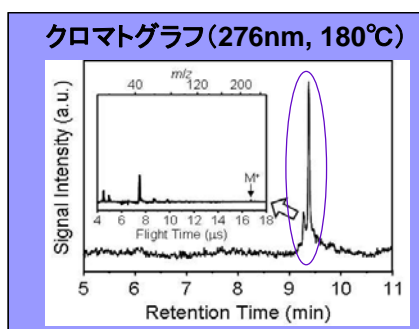


図 5. 実験結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Watanabe-Ezoe, X. Li, T. Imasaka, T. Uchimura, T. Imasaka, Gas Chromatography / Femtosecond Multiphoton Ionization / Time-of-Flight Mass Spectrometry of Dioxins, Anal. Chem., 査読有, Vol. 82, 2010, pp. 6519-6525.
- ② T. Shimizu, Y. Watanabe-Ezoe, S. Yamaguchi, H. Tsukatani, T. Imasaka, S. Zaitzu, T. Uchimura, and T. Imasaka, Enhancement of Molecular Ions in Mass Spectrometry Using an Ultrashort Optical Pulse in Multiphoton Ionization, Anal. Chem., 査読有, Vol. 82, 2010, pp. 3441-3444.
- ③ S. Hirokawa, T. Imasaka, T. Imasaka, The $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Transition Energies of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) Calculated Using CIS(D) and MP2 with Correction for Correlation Energies, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 査読有, Vol. 915, 2009, pp. 79-85.
- ④ S. Yamaguchi, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Imasaka, Gas Chromatography / Time-of-Flight Mass Spectrometry of Triacetone Triperoxide Based on Femtosecond Laser Ionization, Rapid

Commun. Mass Spectrom., 査読有, Vol. 23, 2009, pp. 3101-3106

- ⑤ H. Tsukatani, H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, and T. Imasaka, Selective Ionization of 2,4-Xylenol in Mass Spectrometry Using a Tunable Laser and Supersonic Jet Technique, Analytical Sciences, 査読有, Vol. 25, 2009, pp. 599-604.
- ⑥ T. Imasaka, N. Nakamura, Y. Sakoda, S. Yamaguchi, Y. Watanabe-Ezoe, T. Uchimura, T. Imasaka, Data Processing Technique in Gas Chromatography / Time-of-Flight Mass Spectrometry, ANALYST, 査読有, Vol. 134(4), 2009, pp. 712-718.
- ⑦ S. Yamaguchi, F. Kira, Y. Miyoshi, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, S. Zaitzu, T. Imasaka, T. Imasaka, Near-Ultraviolet Femtosecond Laser Ionization of Dioxins in Gas Chromatography / Time-of-Flight Mass Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 査読有, Vol. 632(2), 2009, pp. 229-233.
- ⑧ Y. Watanabe-Ezoe, N. Nakamura, T. Uchimura, S. Yamaguchi, T. Imasaka, T. Imasaka, Gas Chromatography / Multiphoton Ionization / Mass Spectrometry of Pentachlorodibenzofurans in Soils, Organohalogen Compounds, 査読有, Vol. 70, 2008, pp. 2396-2399.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 今坂智子、李阿丹、今坂藤太郎、「ガスクロマトグラフィー／レーザー多光子イオン化／飛行時間型質量分析計を用いる農薬分析のための量子化学計算」、日本化学会第 91 春季年会 2011. 3. 28 神奈川大学
- ② 今坂智子、下道治、内村智博、今坂藤太郎、「爆発物” トリアセトントリペルオキシド” のガスクロマトグラフ／質量分析における複数ピークの帰属に関する理論的考察」、日本分析化学会第 59 年会 2010. 9. 15 東北大学
- ③ O. Shitamichi, T. Imasaka, Y. Watanabe-Ezoe, T. Uchimura, and T. Imasaka, “Ultraviolet laser ionization of polybrominated diphenyl ethers in mass spectroscopy”, The International Symposium on Environmental Problems in East Asia 2009, 2009. 12. 8, W4-314, Ito Campus, Kyushu University, Fukuoka, Japan. (This Symposium is organized by

- Environmental Chemistry group of Research Institute for East Asia Environments (riEAE), and supported by Kyushu Univ. Global COE program “Science for Future Molecular Systems”).
- ④ 今坂智子・塚谷裕子・清水隆史・財津慎一・内村智博・今坂藤太郎、「テロに利用される爆発物”トリアセトントリペルオキシド “の物性の理論予測」、日本分析化学会第58年会 2009.9.24 北海道大学
- ⑤ S. Yamaguchi, T. Uchimura, T. Imasaka, and T. Imasaka, “Trace Analysis of Triacetone Triperoxide (TATP) by Means of Gas Chromatography Combined with Femtosecond Laser Ionization / Time-of-Flight Mass Spectrometry”, 10th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis X), 2009.8.11-13, Kuala Lumpur (Putra World Trade Center), Malaysia.
- ⑥ H. Tsukatani, H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, and T. Imasaka, “Determination of 2,4-Xylenol by Gas Chromatography / Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization / Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Supersonic Jet Spectrometry”, 10th Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis X), 2009.8.11-13, Kuala Lumpur (Putra World Trade Center), Malaysia.
- ⑦ Y. Watanabe-Ezoe, N. Nakamura, T. Uchimura, S. Yamaguchi, T. Imasaka, T. Imasaka, ” Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry of Dioxins Using Femtosecond Laser”, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008.11.26, ACROS, Fukuoka.
- ⑧ T. Imasaka, N. Nakamura, Y. Sakoda, S. Yamaguchi, Y. Watanabe-Ezoe, T. Uchimura, T. Imasaka, ” Data Processing Technique in Gas Chromatography/ Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry”, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008.11.26, ACROS, Fukuoka.
- ⑨ 中村奈未・渡辺優香・内村智博・今坂智子・今坂藤太郎、「ダイオキシン分析におけるレーザーイオン化質量分析法の信頼性評価及び土壌試料の測定」、日本分析化学会第57年会 2008.9.10 福岡大学.
- ⑩ Y. Watanabe-Ezoe, T. Imasaka, T. Uchimura, T. Imasaka, “Advanced Technology For Dioxin Analysis”, Sino-Japan International Symposium on the East Asian Environmental Problems 2008.8.26, Shanghai, China.
- ⑪ Y. Watanabe-Ezoe, N. Nakamura, Y. Sakoda, S. Yamaguchi, T. Imasaka, T. Uchimura, T. Imasaka, ” Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry of Pentachloro Dibenzofurans in Soil”, DIOXIN 2008. 28th International Symposium on halogenated persistent Organic Pollutants (POPs) 2008.8.19, Birmingham, UK.
- ⑫ 中村奈未・渡辺優香・内村智博・今坂智子・今坂藤太郎、「ダイオキシン分析におけるレーザーイオン化質量分析法の信頼性評価及び土壌試料の測定」、日本分析化学会若手の会 2008.7.28 熊本市火の国ハイツ

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003584/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今坂 智子 (IMASAKA TOMOKO)

九州大学・大学院芸術工学研究院・教務職員

研究者番号：90193721

(2) 研究分担者

今坂 藤太郎 (IMASAKA TOTARO)

九州大学・大学院工学研究院・主幹教授

研究者番号：30127980