

機関番号：33101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550023

研究課題名（和文） 分光学的アプローチによる多原子分子の光ドレスト状態の解明

研究課題名（英文） Investigation of dressed-state formation mechanism by spectroscopic measurements

研究代表者

星名 賢之助 (HOSHINA KENOSUKE)

新潟薬科大学・薬学部・准教授

研究者番号：60292827

研究成果の概要（和文）：フェムト秒強レーザー場における有機分子のフラグメンテーション測定を行い、量子化学計算の結果と併せて、高速水素転位から解離に至る過程を明らかにした。アルコールおよびエーテルでは  $C_2H_4OH^+$  経由、エタノール二量体からは  $C_2H_5OH_2^+$  経由による  $H_3O^+$  の生成機構であること、およびそれらの時間スケールを明らかにした。重水素化エタン  $CH_3CD_3$  からの  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H_2$  生成イオンにおける H/D 含有比からは、エタンジカチオンにおける  $CH_2CH_2^{2+} \cdots H_2$  錯体を經由した反応経路の存在を示した。

研究成果の概要（英文）：Fragmentation paths through fast hydrogen migration within ionized organic molecules by an intense femtosecond laser field were investigated based on measured ion yields and results of the quantum chemical calculation. The  $H_3O^+$  ejection paths via  $C_2H_4OH^+$  for ethers and alcohols, and via  $C_2H_5OH_2^+$  for ethanol dimer, and their time scales were clarified. In the experiment using deuterium-labeled ethane,  $CH_3CD_3$ , it was demonstrated from H/D mixing ratios in the  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H_2$  fragments that a reaction path through a  $CH_2CH_2^{2+} \cdots H_2$  complex produces  $H_2$  and  $H_3^+$  fragments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,800,000	840,000	3,640,000
21年度	600,000	180,000	780,000
22年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：強レーザー場，量子化学計算，水素マイグレーション，飛行時間型質量分析器

## 1. 研究開始当初の背景

光電場強度が  $10^{12} \text{W/cm}^2$  を超える強レーザー場中における分子の特異な振る舞いが、短パルスレーザー技術の進歩とともにここ10年の間に急速に明らかになってきた。国内外の実験研究によって、強レーザー場中における

ドレスト状態形成およびドレスト状態の光子場による操作が、分子の構造変形や選択的結合切断などの新奇ダイナミクスを引き起こすことが実証されてきた。

申請当時の強光子場化学の大きな方向性の一つは、レーザー工学により開発される極

限光を用いた研究であった。サブ 10 フェムト秒～アト秒領域の極短パルス光を用いた研究では、Walther 教授 (Max-Planck 研究所) らの few-cycle 絶対位相ロックパルスによる光電子検出、緑川博士 (理研)、山内教授 (東大) らのアト秒レーザー光によるクーロン爆発とそれを用いたアト秒パルスのキャラクター化が知られていた。菱川博士 (分子研) のグループは、サブ 10 fs の極短パルスを用いてアセチレン分子内の水素移動の実時間追跡に成功しており、多くの高速化学反応の実時間観測は原理的にはすでに追跡可能な状況であった。

このようにレーザー技術の進歩に伴う極限観測に強レーザー場化学研究の焦点が置かれている一方で、分子の多様性に強レーザー電場を拡張する動向はそれほど盛んではなかった。強レーザー場化学において中心的役割をもつドレスト状態形成の考え方は、原理的には強い光電場によって電子分布を変化させれば、それに追従して核運動がいかようにでも誘われるということである。このような強レーザー場化学が内包する可能性を、複雑な系へ拡張していくことが新しい方向性であり、そのためにはサイズの小さな多原子分子において、ドレスト状態のキャラクター化と役割を明確にする必要がある。

そのためには、孤立分子系を取り扱うための最も信頼性の高く高精度な実験手法である高分解能分光学に基づいたアプローチが極めて効果的かつ早急に開始すべき課題であると考えられる。高分解能分光学に基づいたアプローチは、強レーザー場中分子のプロブ法としては実験例がほとんどない状況であり、大島教授 (分子研) のグループの分子配向の仕事が知られている程度であった。かつて高分解能レーザーの導入に伴い光化

学反応における遷移状態が生成フラグメントの量子状態分布測定により明らかになったように、分光学による量子状態測定に基づいたアプローチでは、強レーザー場化学の鍵となるドレスト状態をひもといて、固有状態の混ぜ合わせとして定性的かつ定量的に高精度な記述が可能になることが期待された。そこで、このような研究に適した系を探すべく、強レーザー場における有機分子の解離過程を調べる実験を開始した。

## 2. 研究の目的

研究の目的は次の 3 点とした。

(1) 強レーザー場励起によるフラグメントイオン観測：有機分子の強レーザー励起を行い、そこに特徴的な解離性イオン化を測定し、反応機構を量子化学計算の結果と併せて明らかにする。

(2) 強レーザー場中分子および生成フラグメントの高分解能レーザー分光：強レーザー場解離により生成した分子種の状態分布を、波長可変高分解能レーザーにより分光学的に明らかにする。分子フラグメントの内部エネルギー分布は、通常の弱い光による解離のものとは異なるはずである。この分布を再現することにより強レーザー場における親分子のドレスト状態に関する情報を引き出す。

(3) 単一量子状態を初期状態とした強レーザー場中分子ダイナミクス：高分解能レーザーによって励起した単一量子状態が強レーザー場と相互作用によりどのような量子状態へ移動したかをスペクトル解析より明らかにする。

## 3. 研究の方法

光源として Ti:Sapphire レーザー (800 nm, 100 fs, 10 Hz) を飛行時間 (TOF) 型質量分析器中の分子線に集光することにより、対象分

子を強レーザー場イオン化し、生成したイオン種を検出した。集光点におけるレーザー電場強度は、研究を通じて  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> 程度に調整した。レーザーの強度調整は  $\lambda/2$  波長板と偏光子により行い、有機分子種（アルコール、エーテル、エタン、ギ酸）およびその重水素置換種はパルスバルブによって真空槽中に導入した。ダイマー形成の場合は、対象分子とヘリウム混合気体を 25-200 kPa の間で変化させてパルスバルブにより真空槽中に導入した。エタンの重水素ラベル種  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  は有機合成した。得られた質量スペクトルを解析し、イオン種の生成量、イオン射出方向の偏光依存性に関する情報を抽出した。

#### 4. 研究成果

(1) エタノール会合体の強レーザー場励起による  $\text{H}_3\text{O}^+$  生成：アルコールやエーテル単体では、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$  を中間体とした準安定解離により  $\text{H}_3\text{O}^+$  が生成することが分かった。解離の時定数は、数ナノ秒以下から数百ナノ秒にわたる広い分布をもつことが示された。量子化学計算による  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$  のポテンシャルには、反応障壁となる  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-OH}^+$  から  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}_2^+$  への水素転位が存在し、これが律速段階として働いていることが明らかとなり、数百ナノ以上の時間領域はトンネル効果による領域と考えられる。また、重水素置換による測定から準安定解離による  $\text{H}_3\text{O}^+$  脱離よりも前に、 $\text{C}_2\text{H}_4$  サイト内の分子内水素交換が完全に進行していることが分かった。

一方、クラスター化したエタノールからは  $\text{H}_3\text{O}^+$  生成がイオン収率として約 6 倍増大することを見出した。この機構は、上述の単分子過程とは異なり、エタノール二量体から生成するプロトン化エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_2^+$  を経由した反応であることが分かった。 $\text{H}_3\text{O}^+$  脱離の時定数は 1 ナノ秒よりも短く反応障壁がないこ

とを示唆しており、これは量子化学計算によるエネルギー図からも支持される。また、脱離前の分子内水素交換は 2 段階の時間スケールで進行することが分かった。速い過程は、 $\text{C}_2\text{H}_5$  サイト内の水素ランダムマイゼーション過程（図 1 1 $\rightleftharpoons$ 2 $\rightleftharpoons$ 3）であり、脱離時間よりもはるかに速い。一方、遅い過程である  $\text{OH}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_5$  サイト間の水素交換（図 1 3 $\rightleftharpoons$ 4）は、脱離速度の約 6 倍の速度で脱離過程と競合し、その時定数は遅くとも 170 ピコ秒と見積もられた。

このように、これまで強レーザー場励起で観測されてきた水素マイグレーションが、ピコ秒オーダーの比較的速度の遅い一価イオンではその経路と時間スケールが決定できることを示した。有機分子の水素転位の制御を実現する系として、フェムト秒レーザーによるポンププローブ法を適用する予定である。

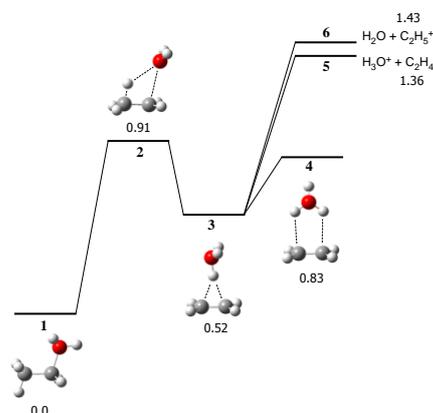


図 1 :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$  のエネルギー図

(2) 重水素化エタンを用いたエタンジカチオンの準安定解離機構の解明：ジカチオンからの  $\text{H}_3^+$  生成効率が最も高いエタンについて、重水素ラベルエタン  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  をもちいた強レーザー場イオン化により、その解離機構を調べた。エタンジカチオンから生成する水素分子イオン種  $(\text{H}, \text{D})^+$ ,  $(\text{H}, \text{D})_2^+$ ,  $(\text{H}, \text{D})_3^+$  および水素分子脱離イオン  $\text{C}_2(\text{H}, \text{D})_2^{2+}$  を TOF 質量分析より測定し（図 2）、スペクトルの解析から H/D

分岐比を決定した。その結果,  $(\text{H}, \text{D})_3^+$  と  $(\text{H}, \text{D})_2$  では H/D 混合割合が高い, すなわち  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{D}_3^+$  や  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  の相対生成量が少ないという共通点があることを見出した。その一方で,  $(\text{H}, \text{D})_2^+$  では H/D 交換割合が低く,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  が多く生成された。このことは, エタンジカチオンが分子内水素マイグレーションを経て  $\text{C}_2\text{H}_2^{2+} \cdots \text{H}_2$  錯体構造をとり, そこから  $\text{H}_2$  と  $\text{H}_3^+$  の脱離経路に分岐することを示唆している。この結果を論文発表 *J.Chem.Phys.* **134**, 064324(2011) した後, ドイツのグループの理論の論文 *J.Chem.Phys.* **134**, 114302(2011)によりこの機構が支持された。それに対して,  $\text{H}_2^+$  は強レーザー場において H/D の交換よりも速い速度で脱離していることが明らかとなり, レーザー偏光方向への高い異方性もこれと一致する。

これまで, 水素原子を 3 つ以上含む有機分子の 2 価イオン化では, 量子効率に分子に依存するもの  $\text{H}_3^+$  が生成すると考えられており, 生成しないという例外はない。今回の研究成果から, これまで分かっていた有機分子のジカチオンからの  $\text{H}_3^+$  射出の機構が,  $\text{H}_2$  錯体を經由する反応経路をたどるといふ共通した機構により一律に解釈されることが期待される。

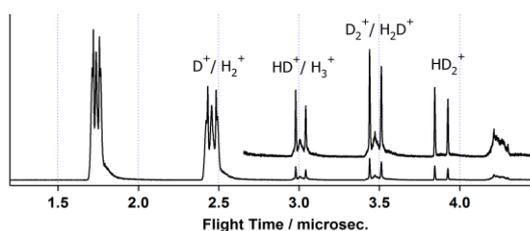


図 2 :  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  の強レーザー場イオン化により生成するフラグメントイオンの TOF スペクトル

##### 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 5 件)

1. K.Hoshina\*, H.Kawamura, M.Tsuge,

M.Tamiya, M.Ishiguro

"Metastable decomposition and hydrogen migration of ethane dication produced in an intense femtosecond near-infrared laser field" *J. Chem. Phys.* **134**, 064324 1-8(2011). 査読有

2. M.Tsuge, K.Hoshina\*

"Effect of Esterification on MALDI-MS detection sensitivity for Amino Acids" *Int. J. Mass spectrom.* **300**, 39-43(2011). 査読有

3. M.Tsuge, K.Hoshina\*

"Investigation of Protonation Efficiency for Amino Acids in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 1188-1192(2010). 査読有

4. K.Hoshina\*, M.Tsuge

"Formation of  $\text{H}_3\text{O}^+$  from ethanol clusters induced by intense femtosecond laser fields" *Chem.Phys.Lett.* **489**, 154-158(2010). 査読有

5. T. Shirota, N. Mano, M.Tsuge, K.Hoshina\*

"Formation of  $\text{H}_3\text{O}^+$  from alcohols and ethers induced by intense laser fields" *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **24**, 679-686(2010). 査読有

[学会発表] (計 16 件)

1. K.Hoshina, " $\text{H}_3\text{O}^+$  formation from organic molecules and their clusters induced by intense laser fields" Pacificchem 2010, Area: (5) Physical, Theoretical & Computational, Session Title: Ultrafast Intense Laser

Chemistry (#24), Hawaii, Dec.15, 2010

2. 星名賢之助, 川村春菜, 柘植雅士, 田宮実, 石黒正路  
「強レーザー場励起によるエタンからの H<sub>3</sub><sup>+</sup>生成と水素転位」分子科学討論会  
2010 平成 22 年 9 月 16 日 大阪大学
3. K.Hoshina, "Laser Chemistry in NUPALS - Science and application- ", One Day Symposium on Molecules in Intense Laser Filed and Related Phenomena, Tokyo, Mar 25, 2010.
4. 星名賢之助, 柘植雅士  
「強レーザー場によるエタノールクラスターからの H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 生成反応」  
第 3 回 分子科学討論会 平成 21 年 9 月 24 日 名古屋大学
5. 星名賢之助, 柘植雅士  
「フェムト秒レーザー励起によるエタノールクラスターからの H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>脱離反応」  
原子衝突研究協会第 34 回年会 平成 21 年 8 月 28 日 首都大学東京
6. 「短パルスレーザー励起有機分子イオンからの H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>脱離反応」  
城田起郎, 真野匠智, 柘植雅士, 星名賢之助 第 9 回 分子分光研究会  
平成 21 年 5 月 15 日 富山大学
7. 強レーザー場誘起によるアルコール類の H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>脱離反応機構」城田起郎, 真野匠智, 柘植雅士, 星名賢之助  
日本化学会第 89 季年会  
平成 21 年 3 月 28 日 日本大学船橋

[図書] (計 1 件)

1. 星名賢之助, "コンパス物理化学" 第 2 章 原子・分子 担当, 南江堂 遠藤和豊, 輿石一郎編 2010 年

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

星名 賢之助 ( HOSHINA KENNOSUKE )  
新潟薬科大学・薬学部・准教授  
研究者番号 : 60292827

### (2) 研究分担者

柘植 雅士 ( TSUGE MASASHI )  
新潟薬科大学・薬学部・助手  
研究者番号 : 60454211