

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510227

研究課題名(和文) 量子化学計算による理論予測に基づくテロ爆発物の高感度で網羅的な検知

研究課題名(英文) The high sensitive and comprehensive detection for the terrorism explosive substances based on the theory prediction by the quantum chemical calculation

研究代表者

今坂 智子 (Imasaka, Tomoko)

九州大学・芸術工学研究科(研究院)・教務職員

研究者番号：90193721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年のテロ事件発生は、アメリカの同時多発テロ、ロシアの爆破テロなど枚挙に暇がない。世界共通のニーズとして、我が国でも科学技術基本計画の科学技術政策の1つに、“安全・安心な社会のための犯罪・テロ対策技術”の推進が掲げられ、軍用・産業用爆発物(トリニトロトルエン(TNT)、トリメチレントリニトロアミン(RDX)等)、手製爆発物(TATP、HMTD等)の同定を網羅的に行う装置の開発が求められている。そこで、本研究では、量子化学計算による理論研究と超短パルスレーザーイオン化質量分析の技術をもとに、高感度で網羅的な爆発物の同定を行うことを目的とする。

研究成果の概要(英文)：In recent years, there are many terrorist attacks such as those in USA and Russia. As a common need in the world, “Counterterrorism Technology for Safe and Reliable Society” is one of the most important policies in science and technology of Japan. Then, a novel device performing comprehensive analysis and sensitive identification of the explosives used in military and industry is urgently required to date. The purpose of this study is quantum chemical calculation of the explosive molecules used in the terrorist attacks in order to support the analytical technique based on femtosecond laser ionization mass spectrometry to evaluate their spectral properties to find optimal conditions for ionization.

研究分野：理論化学

キーワード：危機管理 爆発物検知 理論計算 超短パルスレーザー

1. 研究開始当初の背景

世界に共通する安全・安心の課題として、爆発物の検知がある。しかし、トリアセトリペルオキシド(TATP)やヘキサメチレントリペルオキシドアミン(HMTD)など、テロに利用されている爆発物の電子状態は国外でもほとんど研究されていない。九州大学では、独自に開発した超短パルスレーザーを利用する“多光子イオン化質量分析”の新技术を開発中であり、TATP や環境汚染物質であるダイオキシン類などが、測定されている。その結果、後者ではフェムトグラムレベルで分析可能なことが実証されている。

このような分析を実施するには、分子の吸収波長など分析条件に関する理論的な研究が必要である。申請者は、9 種之多塩素化ダイオキシン(PCDDs)、135 種之多塩素化ジベンゾフラン(PCDFs)、26 種之多塩素化ピフェニル(PCBs) [THEOCHEM,7,774,2006]、またキシレノール[Anal. Sci., 25,599,2009] 等について、Gaussian プログラムを用いる量子化学計算により電子遷移エネルギー、イオン化ポテンシャルを求めた。さらに、135 種之多塩素化ジベンゾフラン(PCDFs)について、四重極子モーメント及び分極率と毒性との相関を求めた [Chem. Phys. Toxicol., 18, 232, 2005]。最近では、ガスクロマトグラム/多光子イオン化/質量分析のデータ処理において、クロマトグラフピークの同定の信頼性を数学的手法により評価する方法も考案している[Analyst, 134, 712, 2009]。

2. 研究の目的

テロに利用される爆発物を極微量で高感度に分析できる新規レーザーイオン化質量分析法を開発する。分子を効率よくイオン化して測定できれば、極微量の爆発物の検出に有効である。量子化学計算による理論研究と超短パルスレーザーイオン化質量分析の技術をもとに、高感度で網羅的な爆発物の同定を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 爆発物の励起エネルギーとイオン化ポテンシャルの計算

超短パルスレーザー分光分析の吸収波長を予測するため、量子化学計算により爆発物の基底状態とイオン状態の構造とエネルギーを求める。いくつかの配座異性体が存在する可能性を考慮しながら最適化構造を探索する。

をもとに0-0電子遷移の励起エネルギーとイオン化エネルギーを求める。励起エネルギーは超短パルスレーザーイオン化の励起波長の初期条件に用いられる。イオン化エネルギーは1色2光子イオン化の限界波長の知見を与え、実験条件の決定に有益である。

(2) 超短パルスレーザーを用いる質量分析
上記の理論予測をもとに、ガスクロマトグラフ/多光子イオン化質量分析法の開発と応

用計測を行う。イオン化エネルギーと励起エネルギーの予測値や異性体の存在比の温度依存性を参考にレーザー波長やガスクロマトグラフの分析条件を定める。パルス幅が短いレーザーを用いて、励起寿命が短い分子種を効率よくイオン化し、より高感度に分析を行う。実験により得られるクロマトグラムとマススペクトルの2次元表示データから視覚的かつ網羅的な同定を行う。

4. 研究成果

軍用・産業用爆発物である(TNT、ペンスリット(PETN)、RDX)や手製爆発物として用いられるHMTD(図1)を対象とし、超短パルスレーザー分光分析の吸収波長を予測するため、励起エネルギーやイオン化エネルギーを量子化学計算によって求めた。

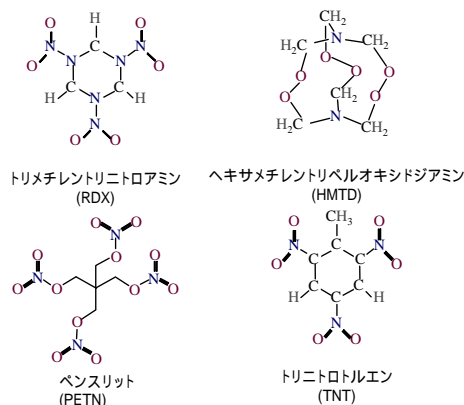


図1. 計算した爆発物

計算の手順は図2に示すとおりである。

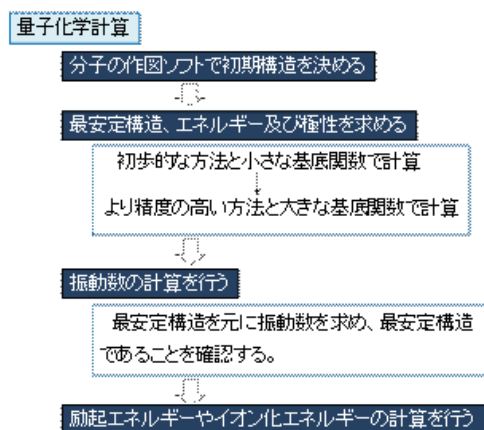


図2. 理論計算の流れ

ここでレーザーイオン化の概念図を図3に示す。

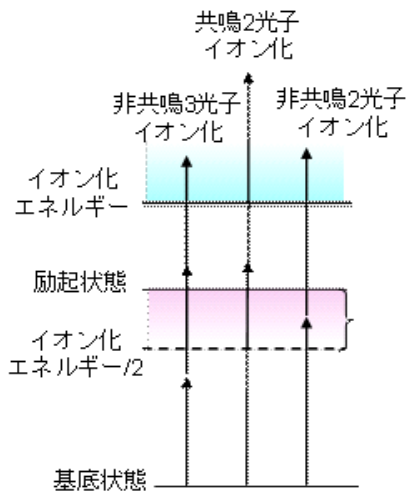


図3. レーザーイオン化の概念図

図の各矢印の大きさは1光子あたりのエネルギーの大きさを示している。通常、レーザーのエネルギーよりイオン化エネルギーの方が高いため、2光子以上でイオン化させることになる。図3の3つのイオン化のうち、一番左は3光子分のエネルギーを用いて初めて、その化合物のイオン化エネルギーを超え、イオン化できる場合であり、3光子イオン化である。また、1光子のエネルギーが励起エネルギーより低く非共鳴励起であるので、非共鳴3光子イオン化である。真ん中は2光子のエネルギーでイオン化でき、1光子のエネルギーが励起エネルギーより大きいので、共鳴2光子イオン化である。最後に右側は、1光子のエネルギーが励起エネルギーより低いので、非共鳴2光子イオン化である。

計算結果から得られたレーザーイオン化波長の条件を 15ω の第5高調波から 8ω までのレーザー波長とそれぞれの分子のイオン化として、表1に示した。

表1. レーザーイオン化波長の条件

	15ω (160 nm) (7.72 eV)	14ω (172 nm) (7.21 eV)	13ω (185 nm) (6.70 eV)	12ω (201 nm) (6.18 eV)	11ω (219 nm) (5.67 eV)	10ω (241 nm) (5.15 eV)	9ω (267 nm) (4.64 eV)	8ω (301 nm) (4.12 eV)
	第5高調波			第4高調波		第3高調波		
TATP	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子
HMTD	共鳴 1光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 2光子
PETN	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 3光子	非共鳴 3光子	非共鳴 3光子
RDX	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	非共鳴 2光子	非共鳴 3光子	非共鳴 3光子
TNT	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 2光子	共鳴 3光子	共鳴 3光子

オレンジ色の部分では、それぞれのレーザー波長で共鳴2光子イオン化、あるいは共鳴1光子イオン化となる。たとえば、HMTDは 15ω (160 nm) から 13ω (185 nm) までのレ

ーザー波長では共鳴2光子イオン化となり、それより低いエネルギーの長波長の場合では非共鳴2光子イオン化となる。また、一方、余剰エネルギーが少ない場合、分子の解裂が小さく、非共鳴であってもイオン化効率が高くなると予測される。よって、余剰エネルギーが最小となるレーザー波長、言い換えると、イオン化エネルギーと同じ大きさかあるいは半分のエネルギーを持つレーザー波長ということになり、青い部分で示したように、HMTDでは 15ω (160 nm)、PETNでは 11ω (219 nm)、RDXでは 10ω (241 nm)などの結果となった。これにより、真紫外域で発生する水素の高次ラマン波により、共鳴2光子イオン化できることがわかった。

また、そのほか、爆発物等においてイオン化効率や分子イオン生成効率がどのような因子により決まるかを明らかにするため、クロロベンゼン、クロロナフタレン、アニリンの3つの化合物を選び出し、それぞれを共鳴イオン化、非共鳴イオン化する波長において、イオン化挙動がどのような因子に支配されるかについて研究した。その結果、パルス幅を数10 fsまで短縮すると非共鳴イオン化過程を用いても共鳴イオン化過程に匹敵するイオン化効率を得られること、またパルス幅の短縮に伴って分子イオンが増強されることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

Tomoko Imasaka, Akifumi Hamachi, Tomoya Okuno, and Totaro Imasaka, A simple method for the measurement of the optical pulse width on-site the mass spectrometer, Proc. of the 2015 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), 査読有(掲載決定), JTU5A.7, 2015,

Yuanyuan Tang, Tomoko Imasaka, Shigekazu Yamamoto, and Totaro Imasaka, Multiphoton Ionization Mass Spectrometry of Nitrate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Talanta, 査読有(掲載決定), 140, 2015, 109-114, DOI:10.1016/j.talanta.2015.03.027

Akifumi Hamachi, Tomoya Okuno, Tomoko Imasaka, Yuichiro Kida, and Totaro Imasaka, Resonant and nonresonant multiphoton ionization processes in mass spectrometry of explosives, Analytical Chemistry, 査読有, 87, 2015, 3027-3031, DOI: 10.1021/ac504667t.

Tomoko Imasaka and Totaro Imasaka, An Evaluation of the Spectral Properties for Nerve Agents for Laser Ionization Mass

Spectrometry, Analytical Sciences, 査読有, 30, 2014, 1113-1120, DOI: 10.2116/analsci.30.1113

Ryota Ezo, Tomoko Imasaka, and Totaro Imasaka, Determination of triacetone triperoxide using ultraviolet femtosecond multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 査読有, 853, 2014, 508-513, DOI: 10.1016/j.aca. 2014.10.045

Tomoya Okuno, Tomoko Imasaka, Yuichiro Kida, and Totaro Imasaka, An autocorrelator for measuring an ultrashort optical pulse width in the ultraviolet region based on the two-photon ionization of an organic compound, *Optics Communication*, 査読有, 310, 2014, 48-52, DOI: 10.1016/j.optcom. 2013.07.055

Tomoko Imasaka, Tomoya Okuno, and Totaro Imasaka, The Search for a molecule to measure an autocorrelation trace of the second/third harmonic emission of a Ti:sapphire laser based on two-photon resonant excitation and subsequent one photon ionization, 査読有, *Appl. Physics B: Lasers and Optics*, 113, 2013, 543-549, DOI: 10.1007/s00340-013-5505-3

Tomoko Imasaka and Totaro Imasaka, Molecules with a One Octave Frequency Domain for the Measurement of the 1-fs Optical Pulse Width, *Proc. of 2012 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 査読有, *JTh2A.15*, 2012, http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=R1bJKGSci8XDrxTcIU0&page=1&doc=6

Tomoko Imasaka and Totaro Imasaka, Searching for a molecule with a wide frequency domain for non-resonant two-photon ionization to measure the ultrashort optical pulse width, *Optics Communication*, 査読有, 285, 2012, 3514-3518, DOI:10.1016/j.optcom.2012.04.015

〔学会発表〕(計 15 件)

澁田 新平、森 兆史、下道 治、Vu, Duong、貴田 祐一郎、今坂 智子、今坂 藤太郎、アレルギー性を有する香料成分のレーザーイオン化質量分析、第 75 回分析化学討論会予稿集 F1006、2015 年 5 月 23 日、山梨大学(山梨県甲府市) 発表決定

Tomoko Imasaka, Akifumi Hamachi, Tomoya Okuno, and Totaro Imasaka, A simple method for the measurement of the optical pulse width on-site the mass spectrometer, *Proc. of the 2015 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 12 May 2015, the San Jose (USA), Pres. number: JTU5A.7, 発表決定

今坂智子、濱地 彬文、奥野智也、今坂藤太郎、多光子イオン化質量分析における深紫外フェムト秒光パルス幅のオンサイト簡易測定、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12a-A15-3、2015 年 3 月 12 日、東海大学(神奈川県平塚市)

Tomoko Imasaka, Totaro Imasaka, Evaluation of spectral properties for explosive compounds using quantum chemical calculation, the 30th International Symposium on Chromatography (ISC 2014), 15 Sep 2014, Salzburg (Austria), P089-FF-MO

Ryota Ezo, Tomoko Imasaka, Totaro Imasaka, Trace analysis of triacetone triperoxide using gas chromatography combined with femtosecond laser ionization mass spectrometry, the 30th International Symposium on Chromatography (ISC 2014), 15 Sep 2014, Salzburg(Austria), OR16

濱地 彬文、坂本一樹、奥野智也、今坂智子、松井大宜、貴田祐一郎、今坂藤太郎、深紫外超短パルスラマンレーザーを用いたガスクロマトグラフ/多光子イオン化/飛行時間型質量分析法による爆発物の分析、第 74 回分析化学討論会 F2003、2014 年 5 月 25 日、日本大学(福島県郡山市)

今坂智子・今坂藤太郎、量子化学計算による神経ガスの分光学的性質の予測、第 74 回分析化学討論会 F2001、2014 年 5 月 25 日、日本大学(福島県郡山市)

Y. Kida, K. Sakamoto, O. Shitamichi, Tomoya Okuno, Tomoko Imasaka, Totaro Imasaka, Generation of Numerous Raman Sidebands for Fourier Synthesis of an Ultrashort Optical Pulse beyond the 1-fs Barrier, 44th Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics, 8 Jan 2014, Snowbird(USA), (Invited Lecture, Molecular modulation, 21:30-21:50)

今坂智子・今坂藤太郎、爆発物のレーザーイオン化波長に関する理論的研究、日本分析化学会第 62 年会講演予稿集 H1008、2013 年 9 月 10 日、近畿大学(大阪府東大阪市)

Tomoya Okuno, Tomoko Imasaka, Yuichiro Kida, Totaro Imasaka, Mass Spectrometer for Measuring an Autocorrelation Trace of an Ultrashort Optical Pulse in the Ultraviolet Region Based on Two-Photon Ionization of an Organic Compound, The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences (ASIANALYSIS XII), 24 August 2013, Kyushu University (Fukuoka), 3H2-AM3

Tomoko Imasaka, Tomoya Okuno, and Totaro Imasaka, Mass Spectrometer for Measuring a Pulse Width of the Harmonic Emissions of a Ti:sapphire Laser Based on Two-Photon Excitation and Subsequent One Photon Ionization, 4th AOMSC and 10th TSMS Annual Conference, 11 July 2013, the Taipei (Taiwan), IL-07.4 (Session Number: 0-07.1)

今坂智子・奥野智也・今坂藤太郎、極限超短パルス光のパルス幅測定の研究 広いスペクトル領域で2 + 1 イオン化する分子の探索、日本分析化学会第61年会、2012年9月19日、金沢大学(石川県金沢市)

奥野智也・今坂藤太郎・財津慎一・今坂智子、有機化合物の2光子イオン化を利用した紫外域における超短パルス光の時間幅測定、2012年 秋季第73回 応用物理学会学術講演会、2012年9月14日、愛媛大学・松山大学(愛媛県松山市)

高尾佳也・今坂智子・今坂藤太郎、第三高調波発生を用いたパルス幅の計測 - 2オクターブに及ぶ周波数帯域の利用 -、2012年 秋季 第73回 応用物理学会学術講演会、2012年9月14日、愛媛大学・松山大学(愛媛県松山市)

Tomoko Imasaka, Totaro Imasaka, Molecules with a One Octave Frequency Domain for the Measurement of the 1-fs Optical Pulse Width, 2012 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), May 10, 2012, San Jose (USA), JTh2A.15

〔その他〕

ホームページ等
九州大学研究者情報
<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003584/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今坂 智子 (Tomoko Imasaka)
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

なし

(3) 連携研究者

今坂 藤太郎 (Totaro Imasaka)
九州大学大学院工学研究院・主幹教授
研究者番号：30127980