

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：33101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410025

研究課題名(和文) 放電ジェット中で成長する不安定分子種の短パルスレーザーイオン化検出と分光研究

研究課題名(英文) Detection and spectroscopic studies on reactive species grown in the discharge jet by using short-pulsed laser ionization

研究代表者

星名 賢之助 (Hoshina, Kennosuke)

新潟薬科大学・薬学部・教授

研究者番号：60292827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機化合物の放電プラズマ中では、様々な新規不安定分子種が生成されるがそれらの多くは検出されずにいる。本研究では、近赤外フェムト秒レーザー光によりこれらの分子を非破壊的にイオン化し、質量分析装置で検出することに成功した。ジアセチレン放電による炭素鎖が伸長した分子や、芳香族環から炭素鎖が伸長する分子など、通常的环境にはない分子の存在を明らかにした。本研究結果を契機に、理論計算や最新質量分析法と組み合わせた新しい分子の構造や物性が明らかになると期待される。

研究成果の概要(英文)：Various kinds of new species are produced in the discharge plasma of organic compounds, but many of them are not detected due to their unstability. In this study, we succeeded in ionizing these molecules without fragmentation by near infrared femtosecond laser irradiation, and detecting as intact ions with a mass spectrometer. We have revealed the existence of molecules that are not in normal environments, such as molecules in which carbon chains have been elongated in diacetylene discharge, or molecules in which carbon chains extend from aromatic rings. Based on the present research result, it is expected that the structure and properties of new molecules combined with theoretical calculations and latest mass spectrometry will be clarified.

研究分野：物理化学

キーワード：放電ジェット フェムト秒レーザー 光イオン化 質量スペクトル 炭素鎖分子 ジアセチレン

### 1. 研究開始当初の背景

気相におけるラジカル種やイオン種の多くは、反応中間体として過渡的に反応系に存在する。それらを単離して調べることは、高い反応性のため一般に困難であり、かつ実際の反応系における役割を明らかにするためには適したアプローチではない。したがって、それらの化学種を「その場観測」するための技術の確立は、反応機構を明らかにするためには不可欠である。その目的を達成できる検出手法として分光法に基づく化学種の同定が最も有効な方法である

一方、そのような反応系の中でも、星形成領域における電波望遠鏡による観測では、HC<sub>11</sub>N などの長い炭素鎖分子の発見に代表されるように、特徴的な分子成長が見られ分子科学的にも注目されてきた。電波望遠鏡による分子探査と並行して、実験室ではフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光による新たな分子種の分光実験が進められた。特に、1990年代初期の遠藤、大島ら(当時 東京大学)により開発されたパルス放電ジェット法とFTMW 分光法を組み合わせた実験手法が確立された後は、電波望遠鏡観測に先行する形で、実験室において観測される分子種(炭素鎖分子、ラジカル種、イオン種、およびそれらの錯体種)の数が飛躍的に増大した。この放電ジェット法では、放電により安定分子から生じた原子、分子フラグメントラジカル種およびイオン種が、再結合しつつ衝突安定化し、無衝突状態として分子線となる。したがって、放電試料の組み合わせにより、原理的には多くの種類の新規分子種を作り出せる可能性を秘めている。

上述のように、放電ジェット生成物の同定には、マイクロ波、ミリ波領域の電磁波や、赤外、可視、紫外レーザーを用いた分光学的手法が用いられている。たとえば代表者は、紫外領域のレーザー誘起蛍光測定法により、星間空間で存在量の高い CCCCH と CCCN などの電子遷移を放電ジェット中に見出した。しかし、分光学的な検出に必要な共鳴波長を見出すまでの過程には、( )放電における試料の選択と放電条件の調整、そして( )分光学的手法の適切な選択が必要である。その条件が満たされた上で、( )電磁波吸収の共鳴波長の探査によりスペクトルを得ることになる。しかし、実際に目的の化学種が放

電中でどの程度生成しているのか、あるいは、その化学種がどの分光法で検出しようのか、という2つの点が不確定であり、場合によってこの段階が非常に時間の要する。さらに、実際には検出されていない多くの化学種が放電ジェット中に存在していることは間違いない。そこで、もし、放電ジェット中における生成分子を網羅的に非破壊的にイオン化し、質量分析により同定できれば、不確定要素の一つを排除できると同時に、放電ジェット生成による新規分子の生成と発見の効率が格段に向上することが期待される。

### 2. 研究の目的

放電ジェット中で成長した不安定分子種を断片化せずに、網羅的にイオン化させ、新規な分子種を質量スペクトル中に発見することを目的とする。そのために、高輝度近赤外フェムト秒(NIR-fs)レーザーによるイオン化法を用いる。一般に、化学的に不安定な分子種は、イオン化に伴い解離してしまう傾向がある。しかしながら、高輝度 NIR fs レーザーは、非共鳴かつ短時間に高い光電場による相互作用により、解離よりも多光子イオン化を優先させる効果がある。実際に、私たちのグループでは、水素結合体が錯体を保持したまま 2 価イオンになった後に解離することを見出している。放電ジェット中で生成する炭素鎖分子、炭素鎖ラジカル種においても、断片化を抑制してイオン化できる可能性がある。本研究では、その為の装置開発および開発した装置による新たな知見の獲得を目指した。

### 3. 研究の方法

(1)装置開発：本研究用に整備した装置は、放電ジェット分子線装置に NIR-fs レーザーイオン化質量分析装置を組み合わせたシステムである。放電ジェット部は、パルスバルブの先端に設置した電極ペアにより、ガスの噴射とともに、パルス幅 100 μs、電圧 1 kV 程度のパルス高電圧を印加し、放電を誘導する。放電プラズマ形成により新規分子種が生成され、その後断熱膨張により冷却され無衝突状態として真空相中に導入される。さらにスキマーにより分子線として切り出され NIR-fs レーザー集光点にてイオン化された種々の化学種は、長さ約 1 m の飛行時間型質

量分析 (TOF-MS) 装置により検出される。(2)光源:既設の fs レーザーシステムにより中心波長 800 nm, パルス幅 100 fs, 出力 < 3 mJ/pulse を用いる。イオン化が起こりかつ断片化が起こらない程度のレーザー強度として, 0.3 mJ/pulse ( $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) を基準として測定した。

(3)対象分子:放電させる安定分子としてはアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 二硫化炭素(CS<sub>2</sub>), ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), トルエン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), フェニルアセチレン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CH)などを用いた。また, 炭素鎖伸長のためにジアセチレン(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)を ClCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>Cl の脱 HCl により合成した。

実際の測定では, これらの有機化合物の混合気体を数 k ~ 数 10 kPa の圧力で準備し, 放電ジェット装置に導入した。基本的な TOF-MS スペクトルは, 2000 レーザーショットを積算し, 放電の ON/OFF のスペクトルの違いにより, 放電生成物由来の化学種を特定した。

#### 4. 研究成果

(1) ジアセチレンの放電: 放電生成物の NIR - fs レーザーイオン化質量スペクトルでは, アセチレンと比較して格段に炭素鎖の伸長が見られ, 図 1 に示すように高質量側にかけ連続的に信号が観測された。C<sub>n</sub>H<sub>m</sub><sup>+</sup> で表される炭素鎖を含んだ分子種系列で表すと, n=2 ~ 30 まで観測されたことになる。C<sub>n</sub>H<sub>m</sub><sup>+</sup> 系列に見られる特徴は以下の 3 つの点である。

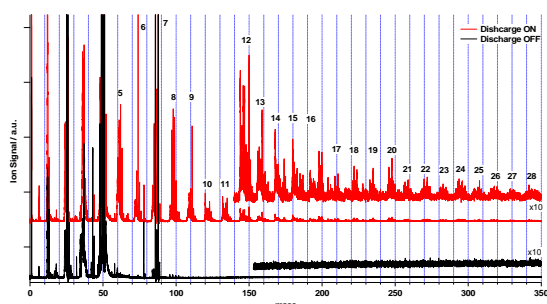


図 1: ジアセチレンのフェムト秒レーザーイオン化スペクトル。黒 = 放電 OFF, 赤 = 放電 ON。数字は炭素数 *n* のピーク群を表している。

炭素数 *n*=11 までは C<sub>n</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>n</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>n</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> が強く観測された。これは, ジアセチレンやアセチレンの放電と高分解能分光あるいは真空紫外光イオン化を組み合わせた実験結果と一致した。それぞれの信号のうち, 中性

がそのままイオン化したものと, フラグメントとして観測されたものがあるが, ピーク線幅からある程度判断できる。*m* が小さいほど線幅が広い成分が強くなる傾向があり, 例えば, C<sub>10</sub><sup>+</sup> のピーク形状は, シャープなピークとブロードなピークからなる。ブロードな部分は C<sub>10</sub>largerH<sub>m</sub> からレーザーイオン化の際に水素が解離してできたものと推測される。

炭素数 *n*=12 からは, *n* = 11 では観測されなかった水素数 *m*=6 の分子種, すなわち H を多く含む C<sub>12</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> が強く観測され始める。この特異性について, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> は precursor である C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> が 3 分子会合したものが候補と考えられる (図 2 a)。実験的にはその存在は明らかにされてはいないため, その安定性を量子化学計算により計算したところ, 3 分子重合による環状構造が安定であることが分かった。また, 炭素数 *n*=16 からは水素数 *m*=8 の C<sub>16</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> が強く観測され始める。これは同様に, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> の 4 分子が重合したものである可能性が高い (図 2 b)。さらに, 水素数 *m*=10 の分子種が, 炭素数 *n*=20 で初めて観測され, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup> が 5 分子の重合体と考えることができる (図 2 c)。これらは现阶段での推測される分子構造であるが, 量子化学計算やイオン移動度分離などにより明らかに出来ると考えられる。

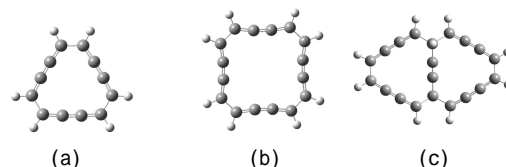


図 2: 予想されるジアセチレンの重合により生成する新規分子種 (a) C<sub>12</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, (b) C<sub>16</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, (c) C<sub>20</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>。

炭素数 *n*=14 からサイズが大きくなると, *n*=奇数の場合は水素数 *m*=5, 7, *n*=偶数の場合は *m*=6, 8 が強く観測される交互規則性が見られた。この起源は, 化学種の構造および生成経路と深く関係があるはずであるが, 今のところ明確な機構は分からない。これも量子化学計算とイオン移動度により構造を絞り込むことができるだろう。

(2) ベンゼン環をもつ有機化合物とアセチレンの放電:

ベンゼン/アセチレン系: アセチレンの放電により炭素鎖が伸長する結果を受けて, 未

端にベンゼンが結合した炭素鎖分子の生成とその同定を試みた。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 混合系で測定したスペクトルには、ベンゼン環から炭素鎖が伸長した、Ph-C<sub>n</sub>H<sub>m</sub><sup>+</sup>(n<sub>max</sub>=10)に帰属される分子種が観測された。C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 混合系を用いた測定結果と合わせて観測された分子種の構造を推測すると、まずは Ph-C あるいは Ph-CH が生成され、そこから炭素鎖の伸長が始まることが分かった。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 系で Ph-CH に対応する信号が、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 系では Ph-CD であったことから、Ph-CH が Ph-H への C 原子挿入であることが分かった。炭素鎖が伸長した分子種には n の偶奇依存性があり、n が奇数では Ph-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>、Ph-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> のような m が偶数の分子種が強く観測され、逆に n が偶数では Ph-C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>、Ph-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>、Ph-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> のような m が奇数の分子種が強く観測された。

フェニルアセチレン(Ph-C-CH)/アセチレン系およびトルエン(Ph-CH<sub>3</sub>)/アセチレン系：さらに効率よく炭素鎖を伸長させることを目指し、ベンゼン環に官能基が結合した Ph-C-CH および Ph-CH<sub>3</sub> とアセチレンの混合気体の放電実験を行った。測定結果はともに -C-CH 部位はそのまま保存され、それ以外の部位よりベンゼンと同様な炭素鎖伸長が始まることが分かった。

以上の結果から、ベンゼン環を含む化合物とアセチレンの放電における Ph-C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> の成長は、主にアセチレンの分解により生成した炭素原子あるいは炭化水素の断片が、ベンゼン環の炭素原子と反応することにより開始されることを明らかにした。

(3) 研究成果の意義と展望：放電ジェット法は、precursor から生成し得る物理的には安定な分子種であれば、無衝突状態の分子線中に生成できるということであるが、それらをフェムト秒レーザーという網羅的イオン化光源では検出できることを本研究は実証した。すなわち、本研究は新規分子種の発見のトリガーとなり得るデータを提供する実験アプローチという位置づけであるといえる。放電ジェット NIR - fs レーザーイオン化によりターゲットを絞り、イオントラップ、マスフィルタ、イオン移動度分析、さらに理論計算を組み合わせるにより、新規分子の同定と物性を明らかにできると期待される。

## 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2件)

M.Amada, Y.Sato, M.Tsuge, K.Hoshina, Near Infrared Femtosecond Ionization of the Acetic acid dimer, Chem. Phys.Lett. 624,24-28(2015). (査読有)

DOI:10.1016/j.cplett.2015.02.007

T.Shirota, M.Tsuge, Y.Hikosaka, K. Soejima, K.Hoshina, Detection of Neutral Species in the MALDI Plume Using Femtosecond Laser Ionization: Quantitative Analysis of MALDI-MS Signals Based on a Semi-equilibrium Proton Transfer Model, J. Phys.Chem. A 121,31-39(2017). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.jpca.6b09591

〔学会発表〕(計4件)

城田起郎, 彦坂泰正, 副島浩一, 星名賢之助, フェムト秒レーザーイオン化によるMALDI プルーム中の中性種の検出, 第8回分子科学討論会, 2014.9.21-24 広島大学(広島市)

腰越洋, 新発田美紀, 反町守, 城田起郎, 柘植雅, 星名賢之助, キシレン位置異性体のフェムト秒レーザー多重イオン化質量スペクトル解析, 第63回質量分析総合討論会, 2015.6.17-19 つくば国際会議場(つくば市)

Y.Aiba, T.Miyatake, Y.Kobayashi, T.Shirota, M.Tsuge, K.Hoshina, Femtosecond laser ionization mass spectrometry of molecular species grown in a pulsed discharge jet, Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy, 2015.7.18-19, Univ. of Tokyo (東京都目黒区)

腰越洋, 新発田美紀, 反町守, 城田起郎, 柘植雅士, 星名賢之助, キシレンのフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル: 二価イオンにおけるメチル基転移ダイナミクス, 第9回分子科学討論会, 2015.9.16-19 東京工業大学(東京都目黒区)

〔図書〕(計1件)

日本化学会編, 化学同人, 強光子場の化学 - 分子の超高速ダイナミクス, Part 5章 pp58-64, 2015

〔その他〕

ホームページ

<http://www2.nupals.ac.jp/labo/ph/bukka/>

## 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・教授

研究者番号: 60292827

(2)研究分担者

城田 起郎 (SHIROTA Tatsuro)  
新潟薬科大学・薬学部・助手  
研究者番号： 20714900