

1P071

炭化水素分子への高強度フェムト秒レーザー照射による ポリイン分子の合成

(首都大院・理工¹、Waterloo大²、近畿大・理工³)

○佐藤祐旭¹、兒玉健¹、城丸春夫¹、Joseph H, Sanderson²、藤野竜也¹、和田資子³、
若林知成³、阿知波洋次¹

【序】

ポリインは炭素の三重結合と単結合が交互に連なる直線分子であり、末端に水素原子が結合した $H-(C\equiv C)_n-H$ ($n = 2, 3, \dots$) は、sp 混成炭素からなる代表的な分子である。有機溶媒に炭素微粒子を分散させ、そこにナノ秒パルスレーザーを照射することで効率よくポリインが得られることが知られているが、生成過程は解明されていない[1]。一方フェムト秒レーザーを有機溶媒に照射することにより得られた、多種の化学種が混在する溶液のラマンスペクトルから、炭素微粒子無しでもポリインが生成することが報告されている[2,3]。

本研究では、フェムト秒レーザーを照射した試料溶液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分離した後に紫外吸収スペクトルを測定し、各種ポリインの生成を確認するとともに、親分子の鎖長依存性や偶奇依存性およびレーザー照射条件依存性を調べた。

【実験】

フェムト秒レーザーには再生増幅チタンサファイアレーザー (Tsunami, Spectra Physics) を用いた。光の中心波長は 800 nm、パルス幅は 100 fs、繰り返し周波数は 1 kHz とした。平均出力 900 mW のレーザー光をレンズで溶液中に集光し 2 時間照射した。媒質中のフェムト秒レーザーの自己収束 (フィラメントの発生) は、集光された相互作用領域を広げることができ、このフィラメントがポリイン生成の要であると考えている。フィラメントの写真を図 1 に示す。ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン (C_nH_{2n+2} , $n = 6\sim 10$) を照射対象とした。

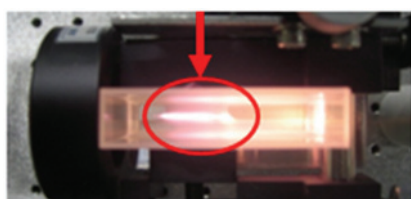


図 1. ヘキサン中に発生したフィラメント
(矢印で示した円内)

【結果】

フェムト秒レーザーを照射したヘキサン溶液の HPLC チャートと各分画の紫外吸収スペクトルを図 2 に示す。分画 F2、F3、F5 で $C_6H_2 \sim C_{12}H_2$ のピークが検出され、炭素微粒子無しでポリインが生成していることが確かめられた。

フェムト秒レーザーを照射したヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン溶液のポリインの生成量を図 3 に示す。ヘキサン、ヘプタン、ノナンでは $C_6H_2 \sim C_{10}H_2$ の生成量がほぼ同じで、ポリインの炭素鎖が長くなるにつれ生成量が少なく、鎖長依存性、偶奇依存性は顕著には観測されなかった。親分子と同じ炭素数のポリインが主要生成物でなかったこと、奇数の炭素数の親分子からもポリインが生成されたことから、親分子から単純に水素原子が放出されてポリインが生成する過程は主要ではないことがわかった。

また、同じ親分子、平均出力、照射時間で実験を行っても、フィラメントの状態によってポリインの生成量に大きな差が生じることがわかった。図 1 のフィラメント条件ではどの親分子からもポリインが検出されたが、白色光が強くなるようなフィラメント条件では、図 3 のようにデカンからポリインが検出されず、オクタンからの収量も小さい。フィラメントの状態は光励起の光子密度や励起種の生成と関係しており、ポリインの生成量とフィラメントの状態の関係を調べることにより、生成過程に関する理解が深まることが期待される。

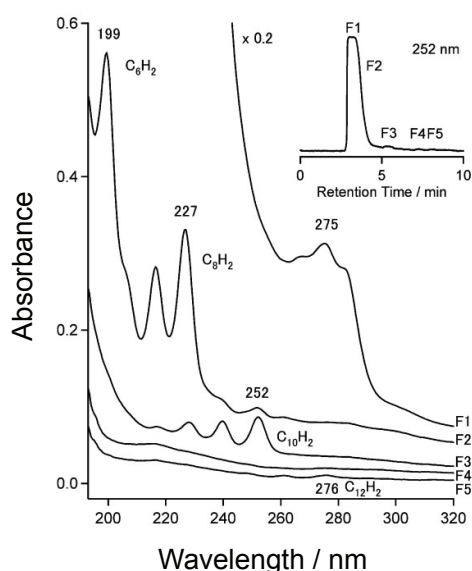


図 2. 分画 F1~F5 の紫外吸収スペクトル。
挿入図は HPLC チャート。

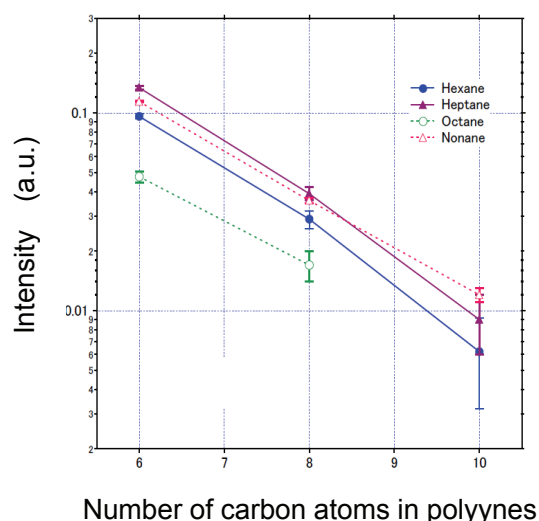


図 3. $n-C_nH_{2n+2}$: $n = 6 \sim 9$ から生成した
ポリインのピーク強度 (対数目盛)

[1] Tsuji M, et al. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).

[2] Hu A, et al. *Carbon* **46**, 1823 (2008).

[3] Zaidi A.A., et al. *Carbon* **48**, 2517 (2010).