

3D05

高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による 新奇炭素クラスターの生成 (2)

(首都大学東京) 兒玉健、藤野竜也、城丸春夫、阿知波洋次

Synthesis of novel carbon clusters in liquid phase by irradiation of intense femtosecond laser pulses (II)

(Tokyo Metropolitan Univ.) Takeshi Kodama, Tatsuya Fujino,
Haruo Shiromaru, Yohji Achiba

【はじめに】

通常、フラーレンは、アーク放電法・レーザー蒸発法・燃焼法といった気相中での反応によって合成されるが、これらの方法で合成され、凝縮相において安定に単離される空のフラーレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要な 12 個の五員環全てが隣り合っていない、いわゆる、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たす構造を持つ。

これまでに我々のグループは、フェムト秒(fs)レーザーの高尖頭出力(高電場強度)を利用した溶液内反応として、 C_{70} フラーレンの溶液に高強度 fs レーザーを照射することで C_2 解離を誘起し、新奇炭素クラスターを生成することを目的とした実験を行ってきた[1]。 C_{70} トルエン溶液に fs レーザーを照射したところ黒色沈殿が生成し、得られた沈殿の質量スペクトル測定の結果、 C_{68} や C_{66} に対応するピークが観測された。これらが溶液中に安定に溶けず、沈殿となってしまったのは、 C_{68} や C_{66} には IPR を満たす構造が幾何学的に存在し得ず、non-IPR 構造であるためと考えられた。

ところで、 C_{76} と C_{78} には IPR 構造を持ったケージが存在する。従って、 C_{78} に fs レーザーを照射し、 C_2 解離を誘起すれば、安定な IPR 構造を持った C_{76} が生成する可能性がある。また、実験的に得られている C_{78} には主たる IPR 構造異性体が 3 種類存在する。出発 C_{78} の構造が異なることによって、 C_2 解離によって得られる C_{76} の構造に違いがでるかどうかに興味を持たれる。

本研究では、異性体を分離した C_{78} のトルエン溶液に高強度 fs レーザーを照射することで C_2 解離を誘起し、安定な C_{76} が得られるかどうかを調べることを目的とした。また、 C_2 解離のほかにも、レーザー照射によって C_{78} 異性体間で相互変換が起こるかどうかに注目した。

【実験方法】

fs レーザーにはスペクトラフィジクス社 Tsunami(中心波長:800 nm、パルス幅:100 fs、繰り返し周波数:1 kHz)を用いた。平均パワーは 900 mW であった。光路長 5 cm、幅 1 cm のガラスセルを対象とするフラーレンのトルエン溶液を入れ、焦点距離 4 cm のレンズで集光した。長さ 2-3 cm のフィラメント(fs レーザーの自己収束によって生成する光束)が発生した。

C_{78} には、主たる構造異性体が 3 種類存在し、それぞれ対称性等を用いて区別されている ($C_{78}(D_3-1)$ 、 $C_{78}(C_{2v}-2)$ 、 $C_{78}(C_{2v}-3)$) [2]。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で精製を行ったが、3 種類を完全に分けることは難しく、今回は $C_{78}(D_3-1)$ と $C_{78}(C_{2v}-2)$ の混合物 (以下、 $C_{78}(1,2)$ と略記) と $C_{78}(C_{2v}-3)$ (以下、 $C_{78}(3)$ と略記) の二つに分けたものを対象とした。照射溶液のトルエンには分光分析用を用いた。照射生成物については、HPLC 分析 (カラム: COSMOSIL Buckyprep 4.6 mmI.D. × 250 mm、溶離液:トルエン、流速:1.0 ml/min、検出: UV 340 nm) を行った。

【結果】

図1に C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 $C_{78}(1,2)$ 、 $C_{78}(3)$ の HPLC クロマトグラムを示す。それぞれ溶出時間が異なることから、fsレーザー照射によって出発物質と異なるフラーレンが生成した場合、検出することが可能である。

図2に $C_{78}(1,2)$ と $C_{78}(3)$ の照射前と10分間照射後の HPLC クロマトグラムを示す。比較のために C_{70} の場合もあわせて示した。それぞれのフラーレンの HPLC クロマトグラムにおいて、縦軸強度を直接比較することが可能である。比較の結果、次のようなことが分かった。

C_{76} が生成した場合、18分少し前にピークが見られるはずであるが(図1参照)、そのようなピークは見られなかった。このことから、今回照射対象とした C_{78} からの C_2 解離によって、IPR 構造を有する C_{76} は生成しないと考えられる。また、 C_{78} の構造異性体間で相互変換が起こっていることを示すピークも見られなかった。

$C_{78}(1,2)$ と $C_{78}(3)$ の10分照射後のクロマトグラムの8-9分頃にブロードなピークが見られるが、形状が出発異性体によって少し異なっている。ピークの位置的には C_{60} も存在している可能性があるが、詳細な分析はこれから行うところである。

10分間の照射によって、出発物質のフラーレンの強度が小さくなっていることが分かる。照射によって、 C_{78} の場合も、黒色沈殿が生じている。強度が小さくなった部分のいくらかが沈殿を形成したものと考えられる。沈殿の分析も今後行う予定である。

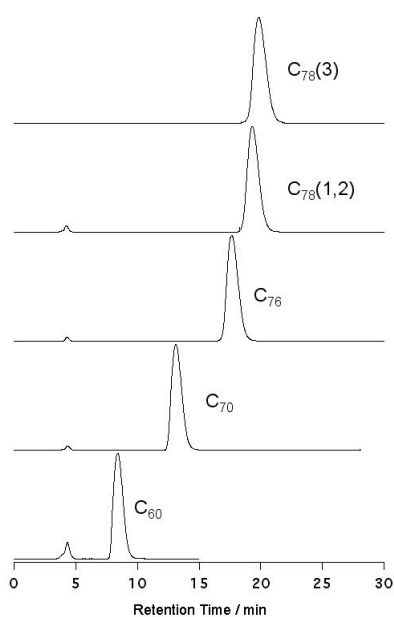


図1. 各種フラーレンの HPLC クロマトグラム

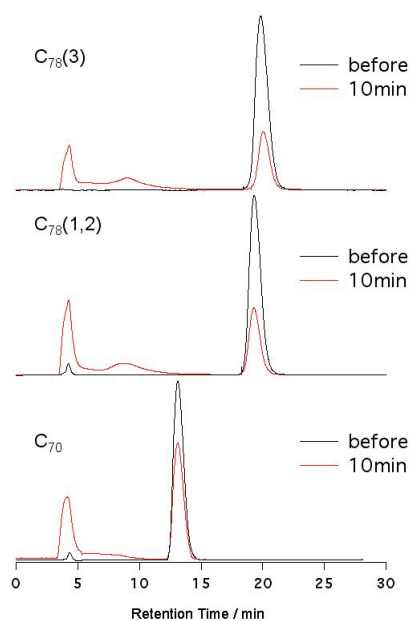


図2. $C_{78}(1,2)$ 、 $C_{78}(3)$ 、 C_{70} の照射前、および、10分間照射後の HPLC クロマトグラム

【参考文献】

1. 兒玉健ら, 第4回分子科学討論会 2010, 4D12(2010).
2. P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, "An Atlas of Fullerenes" Clarendon Press, Oxford (1995).