

希ガス中グラファイトレーザーアブレーションによるポリインの生成

(首都大院・理工¹ 近畿大院・総合理工²)杉本寛征¹, 兒玉健¹, 城丸春夫¹, 和田資子², 若林知成², 阿知波洋次¹

Polyene formation by laser ablation of graphite in rare gas environment

(Tokyo Metropolitan Univ.¹ Kinki Univ.²)H. Sugimoto¹, T. Kodama¹, H. Shiromaru¹, Y. Wada², T. Wakabayashi², Y. Achiba¹

【序論】偶数個の sp 炭素原子で構成される一次元分子はポリインと呼ばれ、炭素骨格全体に広がる共役 π 電子に由来する特異的な電気的性質や磁氣的性質の発現が期待されている。ポリインは反応性が高いが、有機溶媒中では安定に存在することができる。近年、ポリインは専らヘキサンなどの溶媒中でのグラファイトのレーザーアブレーションにより合成されているが¹⁾、溶媒に由来する水素原子が高密度で存在するため、長鎖ポリインの生成が阻害されている可能性がある。また、溶媒中の生成物にさらにレーザーが照射されることが、ポリインの生成過程を複雑にしている²⁾。そこで本研究ではそれらの溶媒の寄与を無くすため、希ガス中でグラファイトのレーザーアブレーションを行った。生成した炭素クラスターを有機溶媒中に捕集し、その溶媒の紫外吸収スペクトルを測定することによりポリインの収量やサイズ分布を得た。

【実験】図 1 に実験装置概略図を示す。ガラス製のバイアルに溶媒として n-ヘキサンをいれ、液面から離してグラファイト板を固定した。バイアルの液面までを約 -90°C のメタノールに浸して冷却し、ヘキサンの蒸気圧を下げた (1 Pa 程度)。バイアル中に Ar または He を流しながら、グラファイト板に Nd:YAG レーザー (波長 532 nm、繰り返し周波数 10 Hz、出力 2.0 W、照射スポット径 10 mm) を照射し、アブレーションを 10 分間行った。レーザー照射後、室温で溶液をろ過し、紫外吸収スペクトルを測定した。

【結果】図 2 に、Ar 中グラファイトレーザーアブレーションによって得られた溶液の紫外吸収

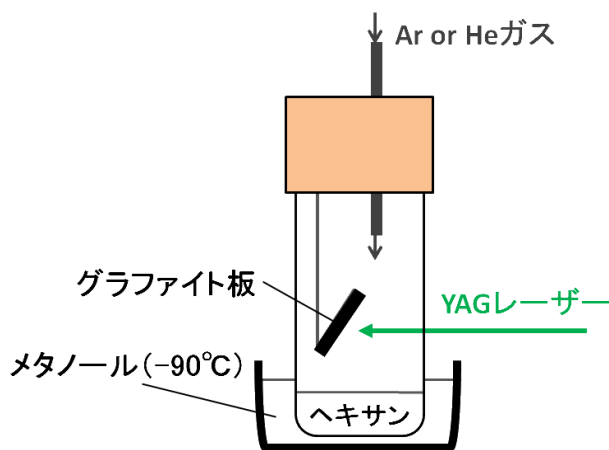


図 1 実験装置概略図

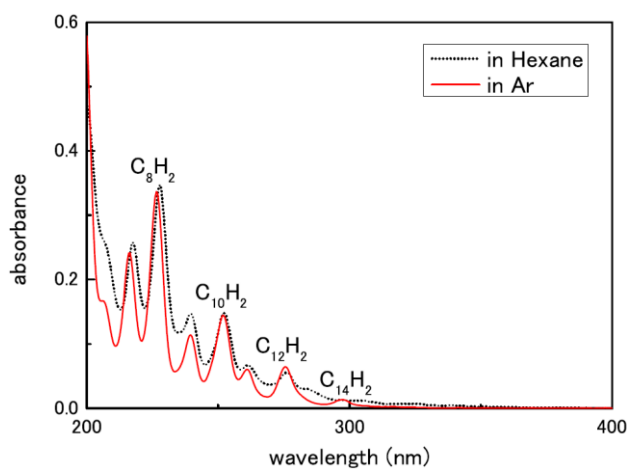


図 2 Ar 中グラファイトレーザーアブレーション生成物を捕捉した溶液 (in Ar) および、ヘキサン中のグラファイトレーザーアブレーション生成物 (in Hexane) の紫外吸収スペクトル

スペクトルを示す（図中、実線）。ピークの位置、相対強度は既知のポリインのデータとよく一致し、ポリインが効率良く生成したことがわかった。ヘキサン中に分散したグラファイトパウダーへのレーザー照射の結果（図中、点線）と比較すると、ポリインのサイズ分布に大きな差はなく、収率はどちらもサイズの伸長とともに減少している。吸収スペクトルに現れるブロードな成分はポリイン以外の化学種によるものである。ヘキサン中レーザーアブレーションの結果と比較すると、Ar 中ではブロードな吸収を与える化学種が明らかに減少しており、ポリインがより選択的に生成していることが分かった。希ガス中で 10 量体以下の炭素クラスターが生成する場合は、直鎖クラスターが優先的に生成することが知られている。これらのクラスターの両端が水素によって終端されて安定化するため、ポリイン生成の選択性が上がったと考えられる。

希ガスを He に変えて実験を行った結果を図 3 に示す。図 2 と同様にヘキサン中での結果を点線で示している。He 中レーザーアブレーションにおいてもポリインの特徴的な吸収ピークが見られ、ポリインの生成を確認したが、Ar 中やヘキサン中の結果と比較して収量が少なかった。また繰り返し実験において、ポリインの収量は大きく変動した。He は Ar ほどプラズマの閉じ込め効果がないため、クラスターの捕集効率が低くなったためと考えられるが、炭素クラスター成長自体の違いによる可能性もあり、検討が必要である。

本実験の条件ではクラスターの生成領域にヘキサン分子がわずかに存在しており（希ガスに対して 10^{-4} ~ 10^{-5} 程度）、気相中で水素終端されている可能性もある。このため、ヘキサン分子が存在しないように実験装置を改良し完全希ガス雰囲気下でレーザーアブレーションを行っている。また、希ガスに輸送されたアブレーション生成物を溶媒に補足して吸収スペクトルを測定したところ、マクロ量のフラレーン (C_{60}) が含まれていることがわかったので、その結果についても報告する予定である。

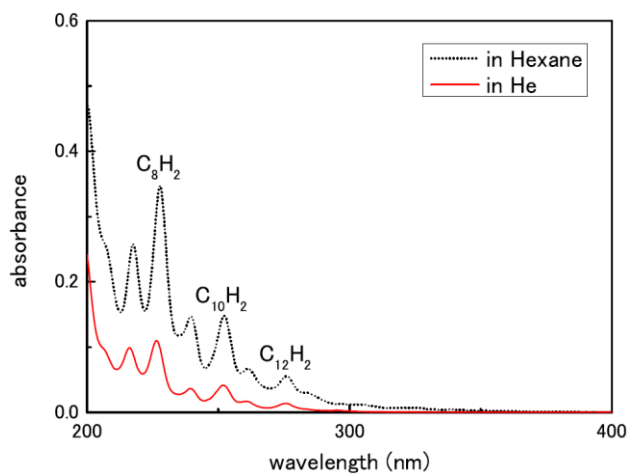


図 3 He 中グラファイトレーザーアブレーション生成物を捕捉した溶液 (in He) および、ヘキサン中のグラファイトレーザーアブレーション生成物 (in Hexane) の紫外吸収スペクトル

【参考文献】

- 1) M.Tsuji et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**, 101.
- 2) T.Wakabayashi et al., *Carbon*, 2012, **50**, 47-56.