

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 (3)

(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 (III)

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

【はじめに】

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一般に合成される。これらの方法において、得られたススから有機溶媒によって安定に抽出されるフラーレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要とされる 12 個の五員環全てが互いに隣り合うことがないという、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} や C_{78} の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[1,2]。 C_{70} トルエン溶液に fs レーザーを照射した場合、黒色沈殿が生成した。得られた沈殿の質量スペクトル測定の結果、 C_{68} や C_{66} のピークが観測されたため、 C_2 解離が起こっていることは確認できた。 C_{68} や C_{66} には IPR を満たす構造が幾何学的に存在し得ないため不安定であり、沈殿となってしまったと考えられた。一方、 C_{78} トルエン溶液に fs レーザーを照射した場合も黒色沈殿が生じた。黒色沈殿に C_{76} が存在することは質量スペクトル測定により確認された。照射溶液のろ液について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析を行ったが、ろ液の方に C_{76} は確認できなかった。 C_{76} には IPR 構造を持った有機溶媒中で安定に存在できる異性体があるが、 C_{78} からの C_2 解離によって生成した IPR 構造でない C_{76} から、安定な IPR 構造を持った C_{76} へは何段階かのネットワークの再編が必要と考えられ、不安定な構造の C_{76} にとどまってしまったため、沈殿になったものと考えられた。 C_{78} には三つの異性体があり、分離して照射実験を行ったが、照射による異性体間の相互変換(ネットワークの組み替え)も認められなかった。

気相における C_{60} への fs レーザー照射の研究は、これまでに実験・理論とも精力的になされており、条件に依存して多価イオンの生成、あるいは、フラグメンテーションが起こることが報告されている[3,4]。 I_h 対称性を持ったサッカーボール型構造の C_{60} において Stone-Wales 転位が一回起こると五員環隣接構造を二つ持つ異性体が生じる。その五員環隣接部分の C_2 が脱離すると三つの五員環隣接構造を持った C_{58} が生じるが、この異性体は比較的安定と予想されている[5]。

本研究では、 C_{60} 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_{58} が得られるかどうかを調べることを目的とした。

【実験方法】

fs レーザーにはスペクトラ・フィジックス社 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 のガラスセルに C_{60} 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。照射溶液の

トルエンには分光分析用を用いた。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。照射生成物については、HPLC 分析(カラム: COSMOSIL Buckyprep 4.6 mm I.D. × 250 mm、溶離液: トルエン、流速: 1.0 ml/min、検出: UV 340 nm)、可視紫外吸収スペクトル測定、質量スペクトル測定を行った。

【結果】

図1に照射前、3分、10分、30分照射サンプルの写真を示す。薄紫色だった溶液の色が薄黄色に変わり、また、沈殿が生じていることが分かる。図2に HPLC クロマトグラムを示す。照射時間が長くなるにつれ、溶離時間 8 分のところの C_{60} 由来のピーク強度が小さくなり、より早い時間のブロードなピークが大きくなってきている。これは付加体の生成を示唆している。図3に吸収スペクトルを示す。HPLC の結果と対応するように C_{60} の特徴的な吸収が減り、ブロードな特徴の無い吸収へと変わってきている。図4に沈殿の質量スペクトルを示す。 C_{60} のピーク以外に、 C_{58} のピークも見えるがピークの大きさは小さい。当日は、照射条件を変えた場合についても報告する予定である。

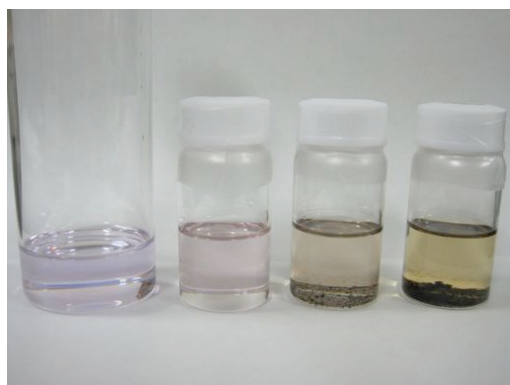


図 1. 照射サンプルの写真(左から順に照射前、3分、10分、30分照射)

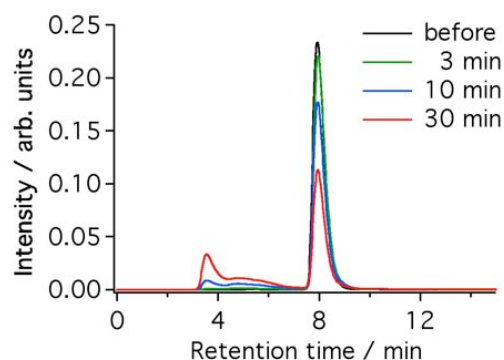


図 2. 照射サンプルの HPLC クロマトグラム

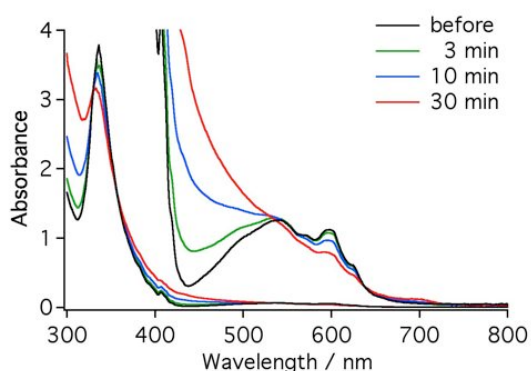


図3. 照射サンプルの可視紫外吸収スペクトル

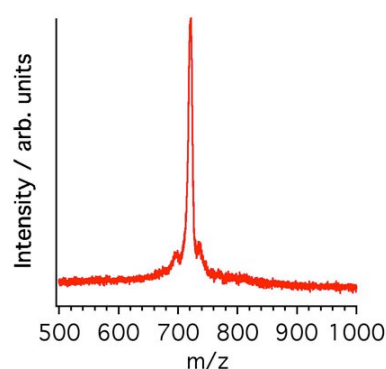


図4. 沈殿の質量スペクトル

【参考文献】

1. 兒玉健ら 第4回分子科学討論会 2010, 4D12(2010).
2. 兒玉健ら 第6回分子科学討論会 2012, 3D04(2012).
3. I.V. Hertel, et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 023003 (2009).
4. N. Niitsu, et al. *J. Chem. Phys.* **136** 164304 (2012).
5. P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, "An Atlas of Fullerenes" Clarendon Press, Oxford (1995).