

直鎖ポリイン分子を用いた紫外偏光フィルム

¹近畿大院・総合理工, ²奈良先端大・物質創成科学
 ○佐多良介¹, 森澤勇介¹, 鈴木晴¹, 若林知成¹, 畑中美穂²

UV polarizing film with linear polyne molecules

○Ryoske Sata¹, Yusuke Morisawa¹, Hal Suzuki¹, Tomonari Wakabayashi¹, Miho Hatanaka²

¹Department of Chemistry, Kindai University, Japan

²Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

【Abstract】

We produced an UV-polarizing film with oriented polyne molecules. Polyne is a compound containing *sp*-hybridized carbon chain, $R(C\equiv C)_nR$. Polyne has few applications due to its high chemical reactivity. The simplest series of polyynes, $H(C\equiv C)_nH$, have absorption bands originating from the $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$ transition which has transition dipole parallel to the molecular axis. Therefore, a molecule absorbs one of the two linearly polarized components of incident light. We focused on this spectroscopic character and applied it to UV polarizing films. Polyne molecules were oriented in a polyvinyl alcohol (PVA) film by mechanical stretching of the film. Absorption spectra of polyne/PVA films showed variable absorption intensity depending on the angle of polarized incident light, thus the film played a role of the polarizing film.

【序】

ポリインは一般式が $R(C\equiv C)_nR$ で表され、*sp* 混成炭素鎖をもつ化合物である。1971年に Turner らは、シアノアセチレン($HC\equiv C-CN$)が宇宙空間に星間物質として存在することを明らかにした[1]。これ以来、星間物質中に様々な長さのポリインが存在することが予測され[2]、実験室でもその分光学的な性質が調査されてきた。ポリインが持つ *sp* 混成炭素鎖は反応性が高く不安定であり、実験室での有機化学的な合成には、複雑なステップを要していた[3]。しかし、2002年に Tsuji らが、有機溶媒中でグラフィットにレーザー光を照射し、ポリインを合成する方法を確立し、容易に合成することが可能となった[4]。

最も単純なポリインである $H(C\equiv C)_nH$ のシリーズは、 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$ 遷移に起因する強い吸収帯($\epsilon \approx 200\,000\text{ cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$)を紫外領域に持ち、その遷移双極子モーメントは、炭素鎖の方向に平行である[5]。このためポリイン分子は、この吸収帯について、光を吸収するときその入射光のうち分子軸と平行な偏光成分だけを吸収する。我々はこの性質に着目し、ポリインを用いた紫外偏光フィルムを製作した。ポリビニルアルコール(PVA)のフィルム中に、直線分子であるポリイン分子を分散させ、フィルムを機械的に伸ばすことで、分子を一方向に整列することができる。この結果、フィルムは特定方向の偏光成分のみを吸収し、偏光フィルムとしての性質を持つようになる。この紫外偏光フィルムは、化学的に不安定で応用例の少なかったポリインの新しい応用例である。また、 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$ 遷移以外の吸収帯について角度依存性の解析を行うことで、ポリインの振動許容遷移の機構の解明につながる可能性がある。

【方法 (実験・理論)】

ポリインは、有機溶媒中でグラファイトに高出力のレーザー光を照射することで合成できる[4]。メタノール 300 mL 中にグラファイト粉末 150 mg を分散させ、Nd³⁺:YAG パルスレーザー光(power: 5.5 W, repetition: 10Hz, duration: 5 ns, wavelength: 1064 nm)を照射した。こうして得られたポリイン溶液は、様々な誘導体を含むため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いてポリイン(C_{2n}H₂, n=5-7)を単離・精製した。このポリイン溶液に PVA フィルムを浸漬して、ポリイン分子をフィルム中に分散させた後、ポリイン分子を整列させるため、フィルムを一方向に延伸した状態で乾燥させた。

フィルムの偏光特性を確認するため、紫外分光光度計に偏光プリズムを組み合わせたものを製作した(Fig. 1)。偏光プリズムを回転させ、入射光の偏光角を変えながらフィルムの吸収スペクトルを測定した。

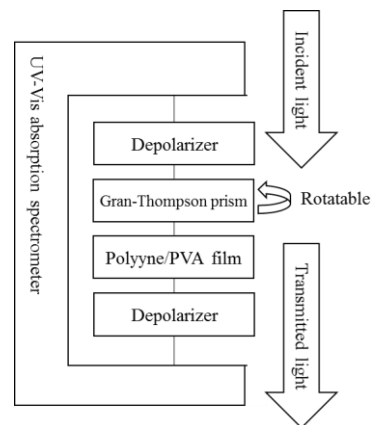


Fig. 1. Measurement system of polarized UV-Absorption

【結果・考察】

Fig. 2 は、ポリイン/PVA フィルムの紫外偏光吸収スペクトルである。 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$ 遷移の 0-0 バンドのピークは、メタノール溶液中で 251.5 nm (C₁₀H₂)、273.5 nm (C₁₂H₂)、295.0 nm (C₁₄H₂)であったものが、260.0 nm、286.5 nm、309.0 nm にそれぞれシフトした。紫外偏光の吸収強度は、分子軸と偏光角が平行なときに一番強くなり、フィルムが偏光板としての性質を持つことが確認された。ポリイン/PVA フィルムの吸光度を入射光の偏光角に対してプロットすると、 \cos 関数の対数によくフィットすることが分かった(Fig. 3)。

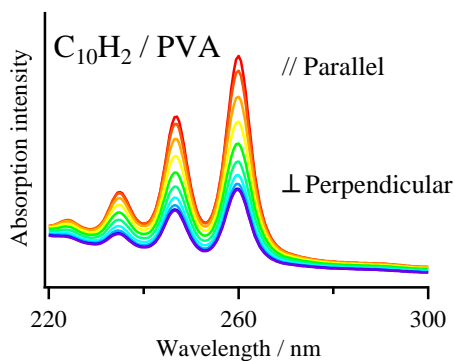


Fig. 2. Absorption spectra of C_{2n}H₂ / PVA film (n=5-7) using linearly polarized incident light.

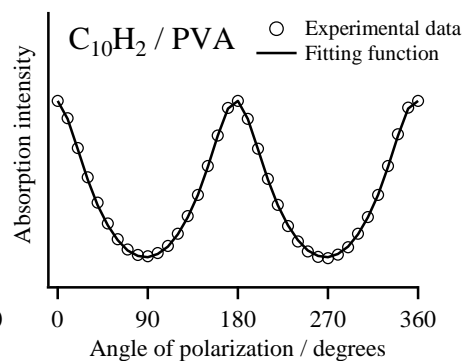
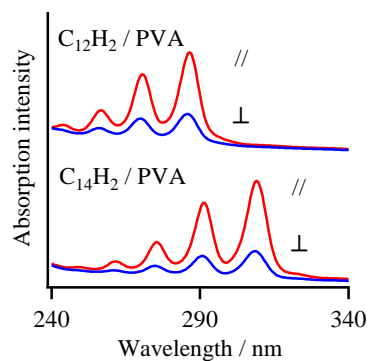


Fig. 3. A plot of absorption intensity versus angle of polarization for C₁₀H₂ / PVA film

【参考文献】

- [1] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **163**, L35 (1971)
- [2] J. August, H. W. Kroto, N. Trinajstic, *Astrophys. Space Sci.* **128**, 411 (1986)
- [3] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **28**, 4601 (1972)
- [4] M. Tsuji *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002)
- [5] T. Wakabayashi *et al.* *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012004 (2013)