

高出力レーザー照射による直線型炭素分子の生成

I. はじめに

1991年にカーボンナノチューブが発見されて以来、炭素分子を使って分子スケールの極細線をつくるというアイデアは一気に実現可能な課題になりました。ナノチューブの研究は爆発的に発展し、今では代表的なナノ材料として教科書に載るまでになっています。では、ナノチューブよりも細い線を炭素で作ることはできるのでしょうか？グラファイトのシートを丸めて筒にしたものがナノチューブです。そうではなくて、炭素原子を一個ずつ繋げていって一本の線にしたら、それは究極の細線になりそうです。そのようなものは世の中にあるのか？答えは半分イエス、半分ノーです。細いものはできる、だけど長さに限界がある、というのが現状です。

炭素原子同士の結合の仕方には単結合、2重結合、3重結合の3種類あると教科書に書いてあります。単結合と2重結合を交互に繰り返す鎖状構造の分子はポリアセチレンと呼ばれ、電気を通す有機物として有名です。 $\angle CCH$ が 120° なので、図1(上)のように少しギザギザした高分子です。一方3重結合をもつアセチレン($HC\equiv CH$)が、直線状の分子であることも良く知られています。一般的に $X-C\equiv C-Y$ という分子があると、 $\angle XCC$, $\angle CCY$ はだいたい 180° になります。従ってアセチレンのHを $-C\equiv C-H$ [アセチレンからHが抜けたもの]に置き換えた $H-C\equiv C-C\equiv C-H$ も直線分子、さらに $H-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$ も直線分子ということになります。このように

$X-(C\equiv C)_n-Y$ であらわされる分子をポリインと言います。図1(下)に示すように、ポリインは究極の細さを持つ炭素の線のタマゴと言ってもいいでしょう。今のところ $n=10$ の分子は比較的簡単に作ることができますが、 $n=100$ とか $n=1000$ と言った分子はつくられていません。そこが先ほどの設問に対する「半分ノー」という答えの所以です。

炭素で作られる物質には、ナノチューブ以外でもフラレンやグラフェンなど、面白いものがたくさんあります(図2)。ポリインも将来新しい炭素物質として教科書に載る日が来るかもしれません。そのような背景を考えながら、この一日体験入学ではXとYがH原子のポリインを作り、その分析をしてみましょう。実験の前にポリインについて、少し解説をします。

宇宙に散らばるポリインの仲間たち

今ポリインが最も注目されている分野は材料科学ではなく星間分子科学です。すでに C_4 , C_4H , C_4H^+ , C_4Si , C_6 , HC_5N , C_6H , C_6H^+ , HC_7N ,

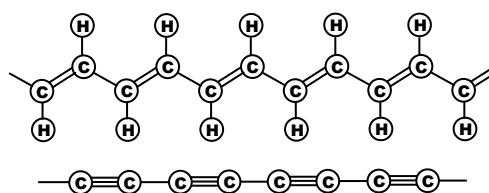


図1 ポリアセチレン(上)とポリイン(下)の分子模型図

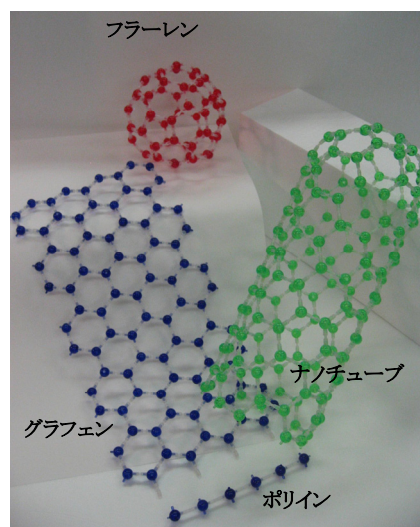


図2 炭素を主成分とするナノ物質の分子模型の写真

C_8H , C_8H^+ , HC_9N など、多くのポリインの仲間たちが、望遠鏡によるスペクトル測定により宇宙空間で見つかっています(奇数の炭素と H, N でできているものは $[X]=[H]$, $[Y]=[CN]$ と考えます)。宇宙空間では分子の密度がものすごく低いので、大気中では不安定なラジカル種(結合の「手」が余っている分子)やイオンも、反応する相手がいないので安定に存在できます。最近ではポリイン類の負イオンも見つかっています。炭素鎖の両端が H のポリインも宇宙空間にたくさんあるはずですが、検出が難しいので長いものはまだ確認されていません。

ポリインの安定性

両端が H や CN で閉じている(「手」が余っていない)ポリインは、ヘキサンのような溶媒の中では安定に存在できます。溶媒分子がポリインを取り囲み、ポリイン同士が反応してしまうのを防ぐからだと考えられています。溶媒を蒸発させると、ポリインはすぐ壊れてしまいます。

ポリインの作り方

ポリインをつくる方法はいくつかありますが、体験実験では高出力パルスレーザーを炭素に照射することにより作ります。パルスレーザーは、光のエネルギーをごく短い時間に集中して放出するため、単位時間当たりのエネルギー(W :ワット)が巨大になります。この実験で使うレーザーの出力は約 $150mJ$ (ミリジュール)で、これが約 10 ナノ秒(10^{-8} 秒)の間に出てくるので、ワットで表すと $0.15/10^{-8}=1.5 \times 10^7=1500$ 万ワットということになります。この圧倒的なパワーにより標的のグラファイトをバラバラにし、その再結合反応でポリインを生成させます。 H は溶媒から引き抜かれると考えられています。精密にコントロールされた反応ではないのでいろいろなサイズのポリインが生成しますし、ポリイン以外の有機物も生成します。体験実験でやるのはここまでですが、この混合物をクロマトグラフィーで分離すると、サイズのそろったポリインを得ることができます。

ポリインの性質

ポリインには、分子の中を自由に動ける電子があります。ポリインが線状なので、電子はある方向にだけ自由に動ける、という一風変わった環境に置かれているわけです。このような分子に光を当てると、吸収が起こる波長が線の長さ(従ってポリインの長さ)の1次関数になる、という面白い現象が起こります(図3)。このことを利用して、ポリインの生成をサイズごとに確認することができます。

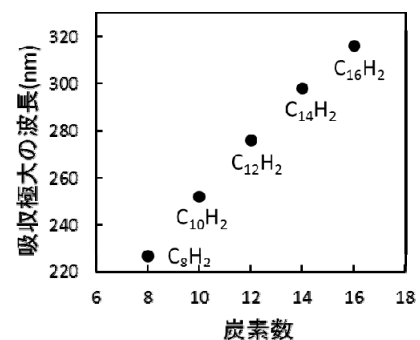


図3 ポリインの吸収波長と長さの関係

ポリインの生成量

吸収スペクトルの強度(吸光度: スペクトルの縦軸)は信号を与える物質の濃度に比例します。このことを利用してポリインの生成量を測定することができます。幾つかのポリインについては1モルあたりの吸光度(モル吸光係数)がわかっているので、

生成量の絶対値を求めることができます。また、モル吸光係数がわかっていなくても、生成量の相対値は決められます。

II. ポリイン生成実験

実際の実験手順を以下に示します。

先に説明したようにレーザーは非常に強い光なので、目に入ると大変危険です。照射中は必ず保護眼鏡をかけてください。

1. 照射試料の準備

照射試料 A : グラファイト板を炭素源にする場合

グラファイトの棒からブロックを切り出し、やすりをかけて厚さ 1mm 程度の板をつくる。これを試料管 (ねじロビン) の中に置き、ヘキサン溶媒を 30mL 注ぐ。これを照射試料 A とする。

照射試料 B : グラファイト粉末を炭素源にする場合

グラファイト約 15mg を試料管に測り取り、ヘキサン溶媒を 30mL 注ぐ。これを超音波により 10 分間 攪拌する。これを照射試料 B とする。

2. レーザー照射

A,B 試料を氷水の入った容器内にセットし、パルスレーザーを照射する(図 4)。照射時間は各試料 1 分間。保護眼鏡をかけた状態で、試料にレーザーが当たる様子を観察する。

3. 試料のろ過

照射後の試料をろ過し、未反応のグラファイト粉末などの固形成分を除去する。ろ過した試料は新しい試料管に保管する。

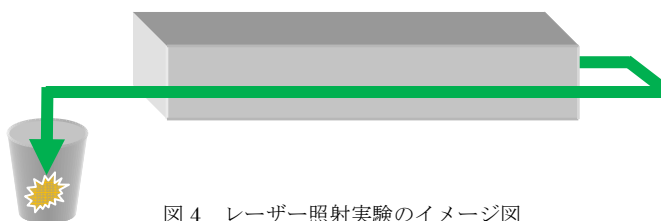


図 4 レーザー照射実験のイメージ図

III. ポリインの分析

1. ポリイン生成の確認

レーザー照射によりポリインができているはずですが、見ただけではただの液体で、何がポリインだかわかりません。ポリインを分析する方法はたくさんありますが、体験入学では紫外吸収スペクトルにより生成を評価します。スペクトルに現れる鋭いピークがポリインの吸収波長と一致すれば、ポリインが生成しているということになります(図 5)。ポリインのピークを調

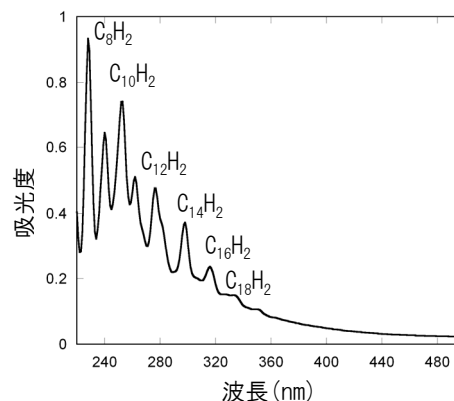


図 5 グラファイトブロックにヘキサン中でレーザーを照射した後の溶液の吸収スペクトル

べて、どのようなサイズのポリインが生成しているかを調べます。

2. ポリインの生成量を求める

先述した通り、吸収強度からポリインの生成量を求めることができます。信号のうち、鋭いピークを構成している部分はポリインによるもの、幅広い部分はポリイン以外の物質による吸収です(図6)。ポリインの濃度を求めるときには、鋭い部分の強度のみを考える必要があります。

$C_{12}H_2$ の場合、濃度を x (mol/L)、273nm のピーク強度(吸光度)を y とすると、

$$y = 3.2 \times 10^5 x$$

の関係があるので、モル濃度を求めることができます。

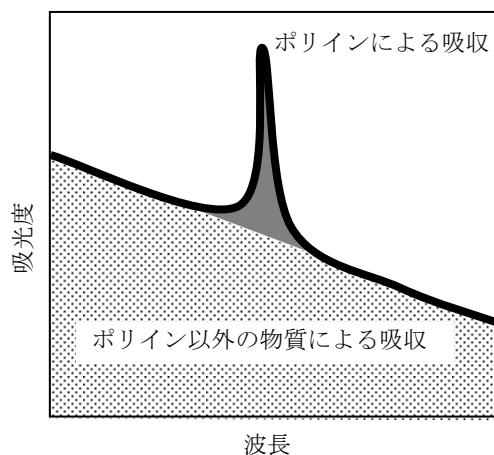


図6 ポリインを含む多種混合物の吸収スペクトルの模式図

II. 検討課題

以下の点に注意して実験結果を整理します。

1. 試料 A,B でサイズ分布は違うか？
2. 試料 A,B で生成量に違いはあるか？

III. 文献

1. “Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of graphite particles suspended in solution” 九州大学の辻正治先生のグループが 2002 年に Chemical Physics Letters という雑誌に発表した論文。レーザーを使って簡単にポリインができることを示した画期的な実験です。

IV. さらに勉強したい人のために

ポリインの合成については近畿大学の若林先生に多くの助言を頂いています。「放射線化学」という雑誌の 85 巻に若林先生が書いた解説記事があり、雑誌のサイト

<http://www.radiation-chemistry.org/kaishi/085pdf/RC085.pdf>

で自由に読むことができます。