

高強度レーザー光照射によるアルカンの分子変換における 構造異性体の生成

Synthesis of structural isomers in molecular transformation of alkanes by highly intense laser irradiation

東北大多元研 石川 和香子, °佐藤 俊一

IMRAM, Tohoku Univ., Wakako Ishikawa, °Shunichi Sato

E-mail: shunichi.sato.b8@tohoku.ac.jp

mJ 程度のエネルギーを持つ超短パルスレーザー光を集光すると、焦点付近では強い光の場が形成される。この強い光の場を液体中で発生させると、液体分子は光イオン化や光解離などによってイオンやラジカルの発生や分子の分解、高温のプラズマの発生などが生じる。このような現象は焦点付近の小さな空間で生じる超高速で非平衡な反応場としての利用が期待される。応用例として、ヘキサン (C_6H_{14}) 中にフェムト秒レーザー光を集光しながら照射すると、ポリインと呼ばれる単結合と三重結合が交互に現れる $(-C\equiv C-)_n$ の構造を持つ複数種の分子 (C_6H_2 、 C_8H_2 、 $C_{10}H_2$ 、 $C_{12}H_2$) が生成するとの報告がある[1]。また、同様にフェムト秒レーザー光を上方からトルエン表面に焦点を合わせて照射した場合、水終端ポリイン ($\sim C_{18}H_2$) のほかに、メチル基で終端されたポリイン ($HC_{14}CH_3$) の生成が報告されている[2]。これらのポリインはヘキサンやトルエン分子が光照射によって解離し、その再結合過程において多数の水素が失われて生成されたと考えられている。われわれは、これらの先行研究とほぼ同様の実験条件でいくつかのアルカン分子 (炭素数: n) への高強度レーザー照射を行い、GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析装置) によって試料内の生成物の分析を行ったところ、ポリインの生成は確認できなかったものの、炭素数が最大 $2n$ までの多種のアルカン分子の生成が認められた[3]。また多くの分岐した構造異性体も認められた。今回は、構造異性体の生成量と分岐の炭素位置との関連性について検討した結果を報告する。

実験では、波長 800nm、パルス幅 100fs のレーザーパルスを、ガラスセル中のヘキサンなどに集光し、液中の生成物を GC-MS によって分析した。その結果、炭素数が $2n$ のアルカン分子が最も多量に生成されており、その場合同定された構造異性体は、ふたつの C_nH_{2n+2} のいずれかの炭素同士の結合を仮定して予測される異性体の数と種類が完全に一致した。このことから、高強度レーザーによる分子変換プロセスでは、結果として炭素-水素結合の解裂と水素の離脱、新たな炭素-炭素結合の形成を伴った縮合反応が生じていると考えられる。アルカンの炭素-水素結合の結合解離エネルギーは炭素-炭素結合のそれよりも大きいことが知られており、結合に対する光の直接作用とは異なる機構が含まれている可能性もあると考えられる。

参考文献:

- [1] Y. Sato et al., Carbon, **48** (2010) 1673.
- [2] A. Ramadhan et al., Carbon, **118** (2017) 680.
- [3] 石川、佐藤、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-PA4-9, (2018).