

パルスレーザー光を利用した反応開発および機構解析

岩倉 いずみ* 岡本 専太郎** 織作 恵子*** 赤井 昭二**** 岡田 繁****

小林 孝嘉**** 岡村 幸太郎***** 橋本 征奈***** 簗下 篤史*****

Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA* Sentaro OKAMOTO** Keiko ORISAKU*** Shoji AKAI**** Shigeru OKADA*****

Takayoshi KOBAYASHI**** Kotarou OKAMURA***** Sena HASHIMOTO***** Atsushi YABUSHITA*****

1. 緒言

有機化合物の分子振動周期よりも閃光時間が短い 10-fs パルスレーザー光を用いると、振動位相を揃えて分子振動を励起できる。このコヒーレント分子振動を化学反応に利用すれば、熱反応とも、光反応とも異なる第3の反応を誘起できると考察した。

2. 可視 10-fs パルス光の発生⁽¹⁾

可視 10-fs パルス光は非共直線光パラメトリック増幅(NOPA)により発生させた。具体的には光源(SpectraPhysics, Spitfire Pro)から発振される 800-nm パルス光(パルス持続時間 100 fs, 繰り返し率 1 kHz)を部分反射鏡で 2 分し、一方のパルス光は BBO 結晶に集光し、400-nm パルス光に波長変換した(NOPA 増幅光)。他方のパルス光はサファイア板に集光し、スペクトル帯域幅を可視域(525~725 nm)に広げた(NOPA 種光)。発生させた NOPA 増幅光と NOPA 種光とをなす角 6.5° で BBO 結晶に入射し、NOPA 種光を全波長域にわたって二段階増幅した。増幅した可視白色パルス光のパルス幅は、回折格子と可変形鏡を使用して圧縮した。

石英セルに封入された溶液試料に集光した時点でパルス幅が 10 fs となるように、セル前壁と同じ 1 mm の厚さの石英板を光路内に挿入し、群速度分散を補償した。第二高調波発生-周波数分解光ゲート法を使用してパルス幅を測定したところ、9.5 fs と推定された。この様に発生させたパルス光を可視 10-fs パルス光とする。パルス幅測定後に挿入した石英ガラス板を取り外し、結晶化実験、および、ポンプ・プローブ実験に使用した。

3. 可視 10-fs パルス光の照射による昇華結晶化⁽²⁾

糖1飽和メタノール溶液を調整したところ、1.7 mM (1.1 g L⁻¹)であった。そこで、1.5 mM の糖1メタノール溶液を調整し、10 mm x 10 mm x 40 mm の蓋付き石英セルに 0.5 ml 封入し、28 mJ cm⁻² の可視 10-fs パルス光を集光した(光照射時間: 48 時間)。光照射開始 10 分後には、液面から約 3.5 cm 上空のセル上部に結晶が析出し始めた。析出した針状結晶は ¹H-NMR スペクトルと X 線結晶構造解析の結果から、溶質(糖1)の結晶であることが示された(図 1)。

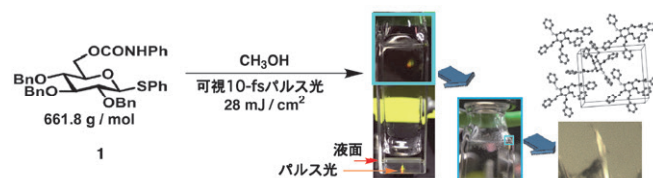


図1. 可視 10-fs パルス光の照射による糖1の昇華結晶化

4. 結晶化機構

レーザー光を用いて物理的な刺激を与え、強制的に結晶核の形成を誘起する“レーザー誘起結晶化”では、溶液中、もしくは、気-液、液-液、固-液界面に結晶が析出する。ところが、本手法では液面から約 3.5 cm 上空のセル壁面に結晶が析出した。そのため、一般的なレーザー誘起結晶化とは異なる機構で結晶が析出していると考えられる。

まず、レーザーアブレーションの影響を検討した。光強度を 0.5, 5, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 28, 29 mJ cm⁻² に設定し、同様の実験を行なった。その結果、光強度に依らずセル上部に結晶が析出した。次に、光の集光点を液面から 0.5, 2.0, 3.5 mm 下に設定し、同様の実験を行なった。その結果、集光点に依らずセル上部に結晶が析出した。これまでに報告されているアブレーション閾値(8 mJ cm⁻²)⁽³⁾の 10 分の1の強度のレーザー光を用いても結晶が析出すること、および、集光点の深さに依存しないことから、アブレーションによる飛散は否定できると考察した。

*教授 化学教室

Professor, Dept. of Chemistry

**教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

****客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

*****客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering

次に濃度依存性を検討した。糖1メタノール溶液の濃度を、0.2, 0.4, 0.8, 1.1, 1.5 mM に調整し、同様の実験を行った。その結果、0.4 ~ 1.5 mM いずれの溶液を用いてもセル上部に結晶が析出した。しかし、0.2 mM の溶液からは結晶は析出しなかった。

さらに偏光依存性、セルの形状依存性、溶媒依存性を検討した。その結果、縦偏光・横偏光に依らず、セル上部に結晶が析出した。また、石英 NMR チューブ・10 mm x 10 mm x 100 mm の蓋付石英セル・太鼓型石英セルいずれを用いても、セル上部に結晶が析出した。一方、溶媒に関しては依存性が現れた。メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトニトリルを溶媒として用いた場合は、セル上部に結晶が析出した。他方、アセトン、1,4 ジオキサン、シクロオクタノール、ベンゼン、トルエン、クロロホルムを溶媒として用いた場合には結晶は析出しなかった。これらの結果から、分極した化学結合がラマン活性な分子振動を有する場合にのみ、結晶が析出したと考察できる。

より詳細な機構解析を目的に、ポンプ・プローブ測定を試みた。糖1メタノール溶液 (1.5 mM) を調整し、光路長 1 mm の蓋付き石英セルに 0.4 ml 封入し、測定試料に用いた。測定結果を図2に示す。実時間差吸光度変化(図2a)に現れる細かい振動は、ノイズではなく、可視 10-fs パルス光照射によりコヒーレントに励起された分子振動を反映している。そこで、ブラックマン窓関数を用いてフーリエ変換し、コヒーレント励起された分子振動を解析した(図2b)。その結果、糖1とメタノールのラマン活性な分子振動(図2c,d)が、複数、同時にコヒーレント励起されていることが示された。

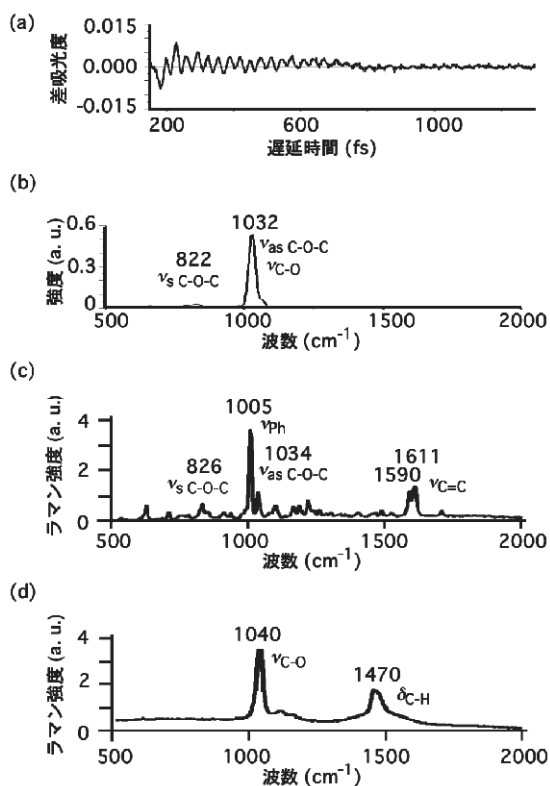


図2. ポンプ・プローブ実験結果
(a) 実時間差吸光度変化. (b) フーリエ変換スペクトル.
ラマンスペクトル (c) 糖1 (d) メタノール

これらの結果から、以下の仮説を考察している。可視 10-fs パルス光の光電場との相互作用により、例えば糖1の C-O-C 結合やメタノールの C-O 結合がひきのばされる等の効果により種々のラマン活性な分子振動がコヒーレント励起され、気化に必要なエネルギーが低下し、常温・常圧化において糖1、および、溶媒の気化が誘起された。さらに気化した糖1、および、溶媒はセル壁面で冷やされ、昇華結晶、もしくは、液滴として現れた。

5. 結論

糖1は分子量が661.8もあり、常圧、もしくは、減圧下で加熱すると、気化することなく炭化してしまう。また、この糖1に紫外光を照射すると、糖1の分解反応が進行する。本研究では、可視 10-fs パルス光を照射すると、糖1が気化し、昇華結晶として析出することを見いだした。この昇華結晶化手法には、不飽和溶液を用いても結晶化の誘起が可能であるという利点があり、微量のサンプル溶液からでも構造解析に適した純粋な結晶を形成できるという特徴がある。

以上、可視 10-fs パルス光を用いると、熱反応(加熱による炭化反応)とも、光反応(紫外光照射による分解反応)とも異なる第3の反応として、気化を誘起できることを見出した。現在は、新たに光機能性材料の発光機構解析を行っている。

- (1) S. Hashimoto, A. Yabushita and I. Iwakura, Transient process spectroscopy for the direct observation of inter-molecular photo-dissociation. *Structural Dynamics*, 4, 054901 (2017).
- (2) I. Iwakura, K. K.-Orisaku, S. Hashimoto, S. Akai, K. Kimura and A. Yabushita, Formation of thioglucoside single crystals by coherent molecular vibrational excitation using a 10-fs laser pulse. *Communications Chemistry*, 3, 35 (2020).
- (3) H. Masuhara, Time-resolved spectroscopic and imaging studies on laser ablation of molecular systems: from mechanistic study to bio/nano applications. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 86, 755-783 (2013).