

液体イオウにおける光誘起重重合化とその緩和過程に関する研究*

坂口佳史

広島大学大学院生物圏科学研究科

A Study on photo-induced polymerization and the relaxation process in liquid sulfur

Yoshifumi SAKAGUCHI

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University
Higashi-Hiroshima 739, Japan

要 旨

液体イオウは159.4℃で八員環分子からなる分子性液体から鎖状高分子と八員環分子の混合状態へと重合転移を起こす。このとき色は黄色から赤色に変わり、粘性は3桁程増大する。転移直後、一本の鎖の長さは 10^5 原子にも達するが、鎖の割合は数パーセント程度である。転移後さらに温度を上げていくと、鎖の数は増大するが、一本あたりの鎖の長さは短くなっていく。そのため粘性は約180℃で極大となり、さらに高温では小さくなる。密度や比熱の測定からは転移温度のまわりでλ型に変化するという大きな異常が観測されている。また、光反射率や光吸収係数の測定からは、転移に伴う電子状態の変化が確認されている。重合化の素過程の問題に関しては、Tobolsky と Eisenberg による、化学反応論的立場にたった理論があり、粘性の温度変化を定量的に説明することに成功している。彼らは、(I)八員環が開裂し八原子の短い鎖ができる八員環開裂過程、(II)できた八原子の鎖が別の八員環を攻撃し、これと繋がって八原子分長い鎖をつくり、この鎖がまた別の八員環を攻撃し、これと繋がってさらに八原子分長い鎖をつくるということを繰り返す重合伝播過程、の二つの過程に分けて議論している。しかしながら、これらはいくまでも一つのモデルであり、重合化の素過程を実験的に示した例は皆無に等しい。特に、重合化が起こるためにはまず八員環が開裂することが必要だと予想されるが、八員環開裂に至るまでの電子の励起過程から重合化の素過程を調べようとした試みはこれまでのところ、実験的にも理論的にも全くなかった。本研究は、液体イオウにレーザーを照射し、価電子帯最上部の Lone pair 電子を伝導帯に励起し、その後の過渡吸収スペクトルを測定することによって、(I)液体イオウのレーザー光照射による重合化の可能性を探る、(II)重合化が起こった場合、その緩和過程から重合化のダイナミクスに関する知見を得る、ことを目的として行われたものである。

液体イオウの重合化に伴う変化を光吸収スペクトルで見ようとした場合、変化は高吸収領域に現

われる。このため、液体試料の厚みを数 μm 以下に安定に保持する必要がある、このようなセルをいかにして作るかということが本研究において最も重要でかつ困難な点であった。われわれは、試料厚みが0.3および1.0 μm の極薄の石英ガラス製光学セルを独自に開発、自作し、液体イオウのレーザー照射による重合化に関する知見を得ることに成功した。励起光源には液体イオウの光学ギャップ以上のエネルギーをもつNd:YAGパルスレーザーの第三高調波355nmを用い、タングステンランプをプローブ光として、試料を通った後の透過光を分光し、光電子増倍管で検出する。実験は、目的に応じて、分光器を一定の波長に固定して透過光の時間変化を調べる測定と、5nm/sec.の速度で波長を変化させながら、ある波長領域の強度スペクトルを得る測定を行った。

得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1)重合転移温度以下における光誘起現象

試料厚み1.0 μm のセルを用いて、分光器の波長を390nmに固定して透過光強度の時間変化を測定した結果、重合転移温度以下で単発のレーザーパルス照射したとき、プローブ光の透過光強度が不連続に減少し、その後元の状態に緩和する、という光誘起現象を観測することができた。緩和の仕方は、レーザー光強度10mJ/pulseを境として大きく異なる。レーザー光強度が10mJ/pulseより大きいと、レーザーパルス照射後、まず緩和時間30秒程度の速い緩和が現われ、続いて緩和時間が数分から数十分の遅い緩和で緩和する、二段階の緩和が観測される。レーザー光強度が10mJ/pulsより小さいと、速い緩和は現われず、遅い緩和だけしか観測されない。この結果は、液体イオウに照射されるレーザー光強度によって、短寿命生成物か、あるいは長寿命生成物が生成され、短寿命生成物が生成された場合、一度、中間生成物としての長寿命生成物に構造緩和した後、もとの八員環分子に戻るということを示している。

試料厚み1.0 μm および0.3 μm のセルを用いて、5nm/sec.の速度で波長を変化させながら、ある波長領域の強度スペクトルを得る測定を行った結果、短寿命生成物は鎖状高分子であることがわかった。またさらに、0.1mJ/pulseという微弱なレーザーパルスを10Hzで繰返し照射することによっても、鎖状高分子が生成されることを見出した。この微弱光照射で生じた重合化は、疑いもなくレーザー光の光の効果によって生じた現象であって、レーザー照射に付随する熱的な効果で生じた現象ではない。このことによって、液体イオウにおいて光誘起重合転移が起こることを実験的に明確な形で初めて示すことができ、Lone pair電子の伝導帯への励起が液体イオウにおける重合化、特に八員環分子の不安定化に大きく関与しているという重要な知見を得ることができた。

長寿命生成物と関係する遅い緩和については、その緩和時間の検討を行った。遅い緩和の緩和時間は、重合転移温度以下で単に降温したときに透過光強度が熱平衡状態の値に落ち着くまでの緩和時間とほぼ一致する。単に昇温したときも、透過光強度が熱平衡状態の値に落ち着くまでに時間を要するが、このときの緩和時間は、Wiewirowskiらが加熱時間に対する凝固点降下を調べたときに得られた緩和時間と一致する。彼ら得た緩和時間は、八原子鎖とこれを取り囲む八員環分子からなる電荷移動錯体を熱平衡状態における濃度まで生成するために要する時間と考えられている。この電荷移動錯体は、次の二点を矛盾なく説明するために考え出されたものである。第一に、重合転移温度以下の温度から液体イオウを急冷したとき、八員環分子を容易に溶かすことのできる二硫化炭素溶液に全く溶けないイオウが存在することが実験的に確認されており、重合転移温度以下においても短い鎖が存在すると考えられる点、第二に、TobolskyとEisenbergのモデルによれば、短い鎖ができれば、その鎖の端に不対電子が残り、これが八員環を攻撃して重合連鎖反応が進むはずであるが、実際には重合転移温度以下では重合化しておらず、また、ESRや帯磁率の測定結果

も重合転移温度以下における不対電子の不在を示唆しているという点、である。Wiewiorowskiらは短い鎖が電子供与体、八員環が電子受容体となって結び付いた電荷移動錯体を考え、鎖の端に残るはずの電子が鎖と八員環の間で非局在化し、さらに非局在化した2個の電子が対をつくると考えた。このような電荷移動錯体が形成されていれば、重合転移温度以下で鎖が存在しても連鎖反応が起きないことや、不対電子の不在を示唆するESRや帯磁率の測定結果を矛盾なく説明することができる。我々の得た実験結果とWiewiorowskiらの得た実験結果から、レーザー照射後に観測される遅い緩和は、レーザー光照射により生成された電荷移動錯体から八員環分子への緩和であると考えられる。これに対し、速い緩和の方は、鎖状高分子から電荷移動錯体へ戻る過程に相当すると考えられる。

また、微弱光を照射した際の透過光強度の時間変化の結果から、液体イオウにおける重合転移を一つの臨界現象としてとらえることができることが明らかになった。すなわち、①微弱なレーザーパルスを繰返し照射すると透過光強度が減少していくが、その値がある値以下になったときに照射を止めると、速い緩和が現われるということ、②一方、照射を止め、減少した透過光強度が元の値へと戻っていく緩和過程に着目すると、速い緩和から遅い緩和へ変わるときの透過光強度の値は、レーザー光強度を変えても常に同じ値であり、これが①の値と一致するということが実験から明らかになった。以上の結果から、微弱なレーザーパルス照射することによって電荷移動錯体が生成され、さらに、照射を繰り返すとその濃度が増加していくこと、しかし、繰返し照射を続け、電荷移動錯体がある濃度に達すると不安定化し、鎖状高分子が生成されるということ、照射を止めた後は、鎖状高分子が電荷移動錯体へと構造緩和するが、鎖状高分子の緩和が終わるときの電荷移動錯体濃度は常にある値をもち、同時にこのとき、電荷移動錯体が安定に存在できるようになるということが推察される。

(2) 緩和時間の温度変化

重合転移温度以下において、短い緩和と遅い緩和の緩和時間は、温度の上昇に伴い短くなっていくが、重合転移温度に近付くと、遅い緩和は10℃の温度上昇に対して約1桁急激に減少する。そして、転移温度以上になると緩和はレーザー光強度に関わらず一つになる。その緩和時間は170℃で約6秒である。温度を上げていくと、緩和時間はさらに短くなって200℃で0.4秒となる。重合転移温度以下で微弱なレーザーパルス繰返し照射して得られた結果をもとに考察した結果から、重合転移温度を境に緩和が二つから一つになるという現象を理解しようとするならば、以下のように考えることができる。

重合転移温度以下では、八員環分子、電荷移動錯体、鎖状高分子の三つのポテンシャル極小が存在する。そのため、八員環分子→電荷移動錯体、電荷移動錯体→鎖状高分子の二つの緩和が存在する。温度を上げると、電荷移動錯体濃度が増加するが、重合転移温度になって、ある一定濃度に達すると、電荷移動錯体が不安定化し、八員環分子、鎖状高分子の二つのポテンシャル極小しか存在しなくなる。このため、緩和は一つになる。

したがって、液体イオウにおける重合転移は、電荷移動錯体濃度がある濃度にまで増加することによって電荷移動錯体が不安定化して生じた現象であると理解することができる。

(3) 巨大高分子の生成

重合転移温度以下で、試料厚み1 μm または0.3 μm の液体イオウに20-35mJ/pulseの高輝度のレーザーパルスを照射すると、白濁と虹色を呈する変化が観測された。この変化はシングルパルス

でも観測されるが、1/10秒程度で消失してしまう。繰返し照射すると、長い場合で数分残る。同じことを試料厚み7 μm で行うと、白濁と虹色を呈する変化ではなく、透明から黄色への着色が観測された。温度によって重合化する場合も黄色に着色するので、レーザー光照射による黄色への着色は鎖状高分子が生成されたことを示唆する。したがって、白濁や虹色を呈する光散乱現象は、高輝度のレーザーパルスの照射によって非常に長い高分子が生成される際に、1 μm という薄い隙間に閉じ込められた空間的束縛を受けることによって、空間的に自由に広がった鎖状高分子とは異なる、新しい構造をもつ巨大高分子が生成された結果生じたのではないかと考えられる。ここで、このような新しい構造をもつ巨大高分子としては、長い鎖が丸まってできたコロイドや、液晶のようなもの等が考えられる。

以上のほか、照射条件の違いによる緩和時間の変化についても検討し、液体イオウに対する光の効果を理解する上で重要な実験結果を得ることができた。

本研究において我々は、液体イオウが、重合転移温度以下でも、光照射し、Lone pair 電子を励起させることによって重合化し得ることを明らかにした。できた鎖状高分子が八員環に戻るとき、まず30秒程度の緩和時間で電荷移動錯体が生成され、続いて、数分から数十分の緩和時間で八員環に戻る、二段階の緩和が起きることが初めて観測された。また、液体イオウにおける重合転移が、一種の臨界現象、すなわち、電荷移動錯体濃度がある濃度に達すると電荷移動錯体が不安定化することによって生じる現象であると理解できることを示した。さらに、重合転移温度以下の液体イオウにおいては、照射するレーザー光強度を変えることによって、八員環分子から電荷移動錯体、鎖状高分子、巨大高分子へと、三段階の構造変化が観測されるという興味深い結果を見出すことができた。