

フェムト秒レーザーフィラメントにおける気相C₆H₁₄の会合反応： レーザーパラメーター依存性

¹名大院理, ²名大物国セ

○松田晃孝¹, 橋ヶ谷かすみ¹, 澤木美里¹, 菱川明栄^{1,2}

Association reaction of gaseous C₆H₁₄ in femtosecond laser filament: Laser-field parameter dependence

○Akitaka Matsuda¹, Kasumi Hashigaya¹, Misato Sawaki¹, Akiyoshi Hishikawa^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

² Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Laser-field parameter dependence of the association reactions of gaseous C₆H₁₄ in femtosecond laser filaments is studied. Characterization of the products has shown that short polyynes, C₆H₂ and C₈H₂, are formed from C₆H₁₄ by the strong interaction with intense laser fields. The intensity dependence of the polyyne yield shows that C₈H₂ has larger non-linearity compared to C₆H₂. Besides, decrease in the polyyne yield was observed when circular polarized laser pulse was used instead of linear polarization. It is suggested that the polyynes are formed among collision between fragments, thus leading to higher nonlinearity for C₈H₂ production in which larger number of fragments are required. The polarization dependence is well interpreted by considering the difference in electric field strength achieved by linear and circular polarization for the same pulse energy. Therefore, it is suggested that the electric field strength is the key parameter to understand the association reaction in femtosecond laser filament.

【序】 強レーザー場 (~10¹⁴ W/cm²) における分子ダイナミクスの研究はこれまで単分子反応を中心に進められ、弱い光の場では見られない様々な現象が見出されてきた。最近では、気相会合反応に関する研究も行われ始めており、CH₄からのアモルファスカーボンナノスフィアの生成[1]やC₆H₁₄からのポリイン生成[2]が報告されている。強レーザー場における分子過程は強い非線形性を示すことから、レーザーパラメーターに応じて会合反応が敏感に変化することが予想される。実際、C₂H₄から生成される水素化アモルファスカーボンの sp²/sp³ 炭素比がレーザー場強度の変化に伴って顕著に変化することが見出されている[3]。本研究では、フェムト秒レーザー光を緩やかに集光することで得られるレーザーフィラメントを反応場とし、レーザーパラメーターのうち強度および偏光が多体反応に与える影響を調べることで、強レーザー場における気相 C₆H₁₄ の会合反応機構の理解を目指した。

【実験】 チタンサファイアレーザー再生増幅器 (800 nm, 45 fs, 1 kHz) から出力されたレーザー光を、平凸レンズ (f = 750 mm) を用いてガスセル内に集光することで、レーザーフィラメントを発生させた。ガスセルへの試料の供給は、Ar をキャリアガスとした C₆H₁₄ (25°C における蒸気圧 0.2 atm) のバブリングによって、流量 150 mL/min で連続的に行い、実験中はガスセル内の圧力を 1 atm に保った。反応後の試料ガスは冷却トラップ (-72°C) により液体として回収し、紫外吸収分光測定により生成物の分析を行った。レーザー光の出力を 0.5~1 W の範囲で変化させ、偏光は λ/4 波長板を用いて直線偏光および円偏光に関して測定を行った。

【結果・考察】直線偏光レーザー光を用いて異なるレーザー場強度において得られた生成物の紫外吸収スペクトルを図1 (a)に示す。スペクトルには波長 196 nm に強いピーク, 218, 226 nm に弱いピークが観測され, それぞれ炭素数 6 および 8 のポリイン (C_nH_2) に帰属された[2]。ポリイン生成量のレーザー場強度依存性(図1 (b))から, ポリインの生成量はレーザー場強度に伴って増加することが明らかとなった。最小2乗法による解析の結果, C_6H_2 および C_8H_2 の非線形係数はそれぞれ $k = 1.1(1)$ および $1.8(1)$ と求められ, C_6H_2 よりも C_8H_2 の方が非線形性が大きいことが示された。キャリアガスを He とした場合も同様の傾向が見られたことから, 反応物の生成が主として C_6H_{14} の強レーザー場過程に由来することがわかった。強レーザー場にさらされた C_6H_{14} は, 単分子反応によって多くの解離イオンが生成され, レーザー場強度と共に非線形的に増加することが報告されている[4]。このことから, ポリインの生成過程の一つとして, 強レーザー場における C_6H_{14} の解離反応によって生成されたフラグメントと親分子の衝突による経路の存在が示唆される。 C_8H_2 の生成においては, より多くのフラグメントが必要となることから, より大きな非線形性を示すと考えられる。

円偏光を用いて同様の計測を行ったところ, 直線偏光の場合と比較して, いずれのレーザー場強度においてもポリイン生成量が C_6H_2 , C_8H_2 とともに減少することが見出された(図1 (b))。円偏光では, 直線偏光と同じエネルギーのレーザー光に対して電場振幅が $1/\sqrt{2}$ 倍になることを考慮して, レーザー場強度を $1/2$ 倍した場合の結果も図1 (b)に示した。直線偏光と円偏光のプロットはほぼ直線上に見られることから, 単位時間, 単位面積あたりの光のエネルギーよりも, 光電場振幅が反応過程により重要なパラメーターであることが示された。厳密には円偏光の方がわずかに収量は多いが, これは直線偏光から円偏光にすることによって解離反応によるフラグメントの生成量が増加する[5]ことに由来すると考えられる。

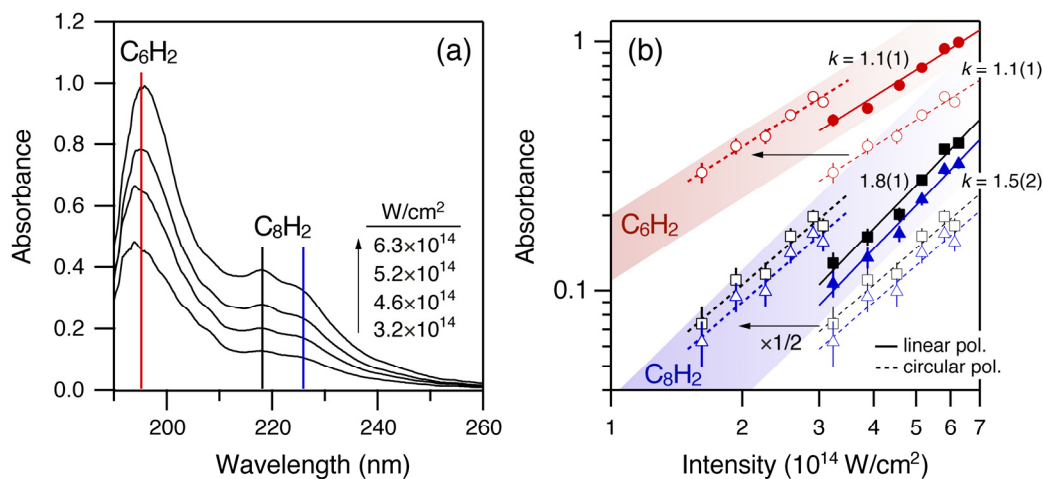


Fig. 1. (a) UV absorption spectra of the product solution. (b) Laser intensity and polarization dependence of the production of the polyynes.

【参考文献】

- [1] S. L. Shumlas *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **156**, 47 (2015).
- [2] Y. Taguchi *et al.*, *Carbon* **115**, 169 (2017).
- [3] A. Matsuda *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 1426 (2017).
- [4] M. Castillejo *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 373 (1999).
- [5] M. Murakami *et al.*, *J. Phys. Chem.* **126**, 104304 (2007).