3Dp07

多原子分子における光化学反応の位相制御－硫化ジメチルの光分解反応

（産総研）○永井秀和・大村英樹・伊藤文之・中永泰介

【序】 レーザー光のコヒーレントな性質を利用した光化学反応の制御法として、レーザー光の基本波と3倍波を同時に分子に照射することで、1光子と3光子遷移過程の間の量子干渉を起こす方法がある。これまでいくつかの原子や分子について、吸収強度を二つの光の位相差により制御できることが観測されている。また励起された分子が、複数の経路で反応を起こす場合、位相差により反応の分岐比を制御することが可能であるが、実験的には、これまで HI 分子の自動イオン化と解離の制御が報告されているだけであり、多原子分子の光分解反応では報告例はない。

我々は、この手法を利用して多原子分子の選択的な化学結合の切断が可能であることを確かめるため、ヨウ化メチルを非線形媒体とした、3 倍波発生により得られる基本波(603nm)と3倍波(201nm)を光源にして、203nm 付近にブロードな吸収を持つ硫化ジメチルの光分解反応の位相制御を試みた。

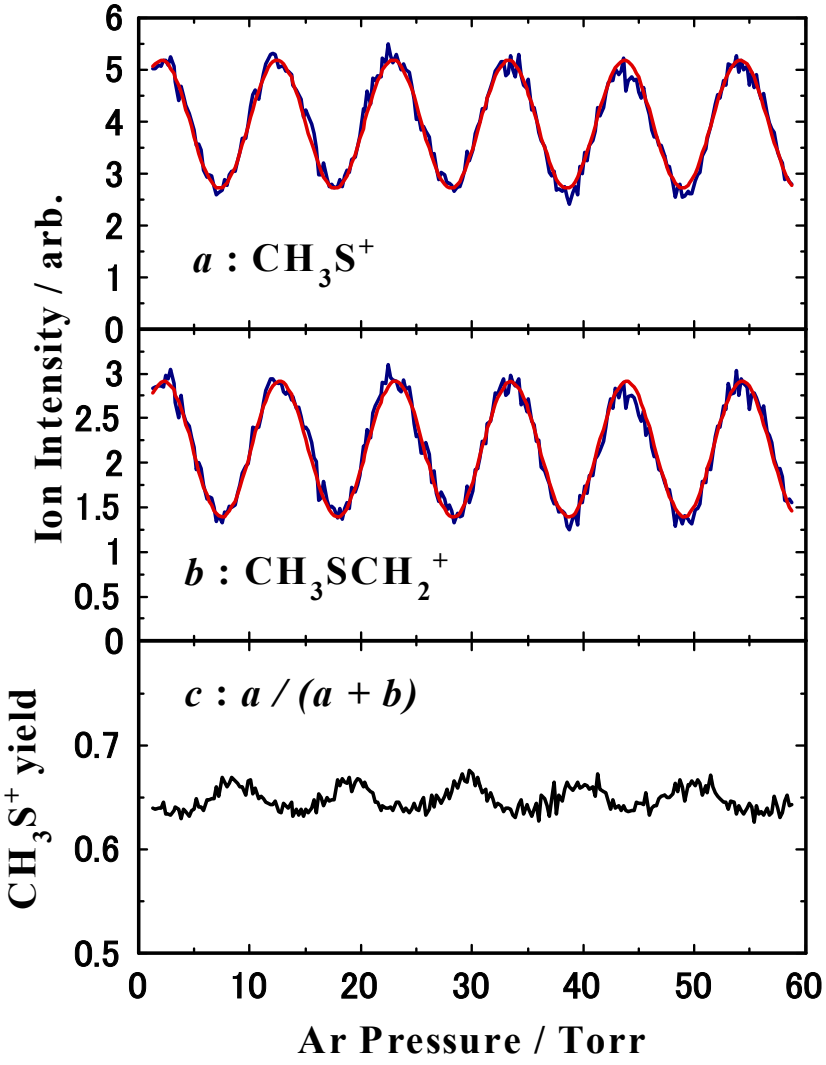
【実験】 試料は He 中に 3%シードした硫化ジメチルを、背圧約 1 気圧でパルスバルブにより、真空チャンバー内に噴射し、スキマーにより切り出された分子線を用いた。光源は YAG 励起の色素レーザーの出力（9ns、15mJ/pulse）をヨウ化メチルの気体セルに集光して 3 倍波を発生し、位相差を調節するための Ar セルに導入した。基本波 3 倍波ともに、Ar セル内の 2 枚の凹面ミラーで再集光して分子線に照射した。レーザーによりイオン化された分子や分解生成物は、飛行時間型質量分析計により質量選別して検出した。2 つの光の位相差は、Ar セルの圧力を変えて制御した。

【結果と考察】 質量スペクトルで検出されたイオンは、CH_3S^+と $CH_3SCH_2^+$で、親分子のイオンはほとんど観測されなかった。それぞれのイオンをモニターして得られた励起スペクトルには特に構造はなく、基本波 3 光子目で共鳴する硫化ジメチルの励起状態が解離型であることを反映している。3 倍波が効率的に発生する 600.5–603.5nm の波長域で Ar セルの圧力を変化させると、個々のイオン強度は一定の周期で変調された。図の a と b はそれぞれ CH_3S^+と $CH_3SCH_2^+$のイオン強度の Ar 圧による変化を示したもので、励起波長は基本波 601.5nm である。図中に赤線で示した曲線は、Ar の圧力 P_{Ar}に対して、4つのパラメーターを用いた式

$$A_1 + A_2 \cos(A_3 P_{Ar} + A_4)$$

によりフィッティングを行った結果である。この変調の周期 $2\pi / A_3$ は 10.4Torr で、Ar 中の基本波と3倍波の屈折率の差から見積もられる値 11.0Torr とよく一致している。変調の深さは、

CH_3S^+ で 47%、$CH_3SCH_2^+$は 51%であった。変調の周期はどちらも同じであったが、位相はわずかに 8 度ずれている。図 *c* は、イオン強度から計算した CH_3S^+の収率をプロットしたもので、CH_3S^+の収率が 0.63～0.67 の範囲で変化しているのが観測されている。このことは、励起された硫化ジメチルが解離する際に CH_3S と CH_3SCH_2 が生成する二つの反応過程があり、両者の持つ固有の分子位相が異なっていることを示している。



a と *b* の位相差は、励起波長により変化し、基本波で 600.5～602.5nm の範囲で測定した結果 601.5nm で最大となった。このことから、励起する状態のエネルギーに依存して分子位相が変化していることがわかった。

ここでは位相差が小さいこと、変調の深さが 50%程度のため、反応分岐比の制御は数%の範囲に過ぎないが、わずかでも位相差が存在するなら、変調の深さをさらに向上させることで、原理的には 100%選択的に反応の分岐比を制御することが可能である。変調の深さが 100%にならない要因としては、基本波と 3 倍波の空間的な重なりが完全でないこと、1 光子遷移では禁制なΔJ＝±3 の回転遷移が 3 光子遷移ではあることなどが考えられる。また初期状態に回転の分布があり、分子位相が回転状態に依存する場合にも制御の効率が落ちる原因になる。実験条件の最適化により、さらに変調の深さを増加させること、また励起波長領域を広げて、より位相差が大きくなるところを見出せば、さらに制御効率が向上することが期待できる。