

解離性光イオン化反応における 光解離生成物の空間角度分布の位相制御

産総研 光反応制御研究センター

○大村英樹 中永泰介、荒川裕則、立矢正典

(1) はじめに

これまでの光反応制御では、非常に速いエネルギー緩和のために、特定の結合に集中させたエネルギーが散逸してしまい、反応選択性を実現することが困難であった。そこで、レーザーのコヒーレントな性質を用いることによって、光反応を制御しようとする研究が近年、勢力的に行われている。我々は、フェムト秒光パルス対の位相を変えることによる光解離生成物の空間角度分布の位相制御の研究を行っている[1]。基本波と第二高調波からなる二つのパルスによって分子を同時励起した場合、1光子遷移と2光子遷移の選択則が異なるため、それぞれ異なる軌道角運動量状態のコヒーレントな重ね合わせ状態ができる。その干渉効果のより、光解離性生物はその軌道角運動量の違いを反映した非対称な空間角度分布を持つことが知られている[2]。今回は、IBrの解離性イオン化における光分解生成物の空間角度分布の位相制御について報告する。

(2) 実験方法

励起光には、フェムト秒レーザー (Ti:Sapphire laser, peak power : $10^{12} \sim 10^{13}$ W/cm² 時間幅 : 120fs、繰り返し : 20Hz) の基本波 (800nm) とその第二高調波 (400nm) を用いた。第二高調波を発生させた後、励起光を Mach-Zehnder 干渉計にて基本波と第二高調波に分離し、第二高調波に石英板 (厚さ : 3mm) を挿入することにより位相

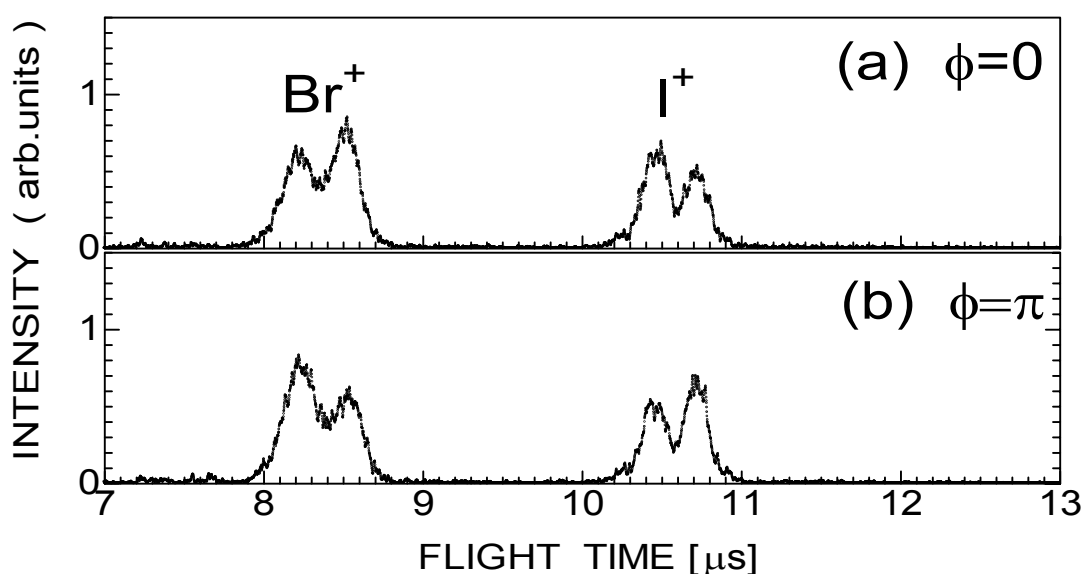


図1

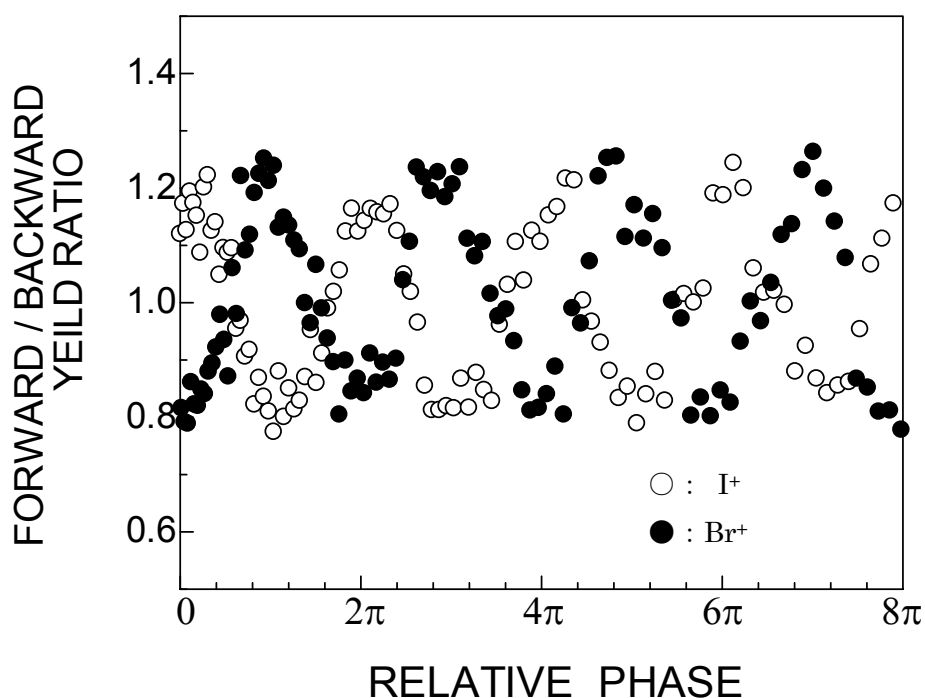


図2

差をつけ、再び重ね合わせる。石英板を回転させることによって位相差を変化させた。これらのフェムト秒光パルス対を、He で希釈した IBr の超音速分子線に照射して光イオン化、光分解を起こし、ヨウ素イオンと臭素イオンを運動量分解飛行時間型質量分析装置にて観測した。

(3) 結果および考察

図 1(a) は位相差 0 における TOF スペクトルである。ヨウ素と臭素は光解離過程の空間角度分布を反映したピークの対として観測される。ヨウ素イオンでは、forward peak が backward peak より大きく観測される。このように forward peak と backward peak の比 (I_f/I_b) が変化しており、基本波と第二高調波の同時励起によって光分解生成物の空間角度分布が変化していることがわかる。他方、臭素イオンは、backward peak が forward peak より大きく観測されているのがわかる。図 1(b) は位相差 π における TOF スペクトルである。位相差 0 の場合と比較すると、(I_f/I_b) は完全に逆になっているのがわかる。図 2 は forward peak と backward peak の比 (I_f/I_b) を基本波と第二高調波との相対位相の関数としてプロットしたものである。ヨウ素イオン、臭素イオンともに 2π の周期で振動していることがわかる。またヨウ素イオンと臭素イオンはお互いに逆位相で振動している。これらは、permanent dipole をもつ IBr が位相制御された光電場によって整列(orientation)している可能性がある。講演では、励起強度、波長を変化させた時の実験データをもとに、光解離ダイナミクスと光分解反応の制御の可能性について議論する予定である。

[1] 日本化学会第 83 春季年会 2003 年 3 月 18 日早稲田大学 (予稿集 p 408)

[2] H. L. Kim and R. Berson, J. Chem. Phys. 107(1997), 4546.