

3D06 硫化アルキル化合物の光分解反応の位相制御

(産総研・計測フロンティア研究部門) 永井秀和, 大村英樹, 中永泰介

【序】位相差を持った2つの光を分子に同時に作用させると、遷移経路間での干渉作用により、分子の光励起状態からの反応分岐比が制御可能であり、コヒーレント制御あるいは位相制御と呼ばれている。我々は、¹⁾ヨウ化メチルによる3倍波の発生を用いて、603nm 付近のレーザー光による3光子過程とその3倍波(201nm)による1光子過程の量子干渉を利用した位相制御法を、硫化ジメチルの光分解反応に適用し、分子の結合選択的な解離が可能であることを示した。今回、硫化ジエチル、エチルメチルスルフィドといった類似の硫化アルキル化合物について、同様な反応制御を試みたので報告する。

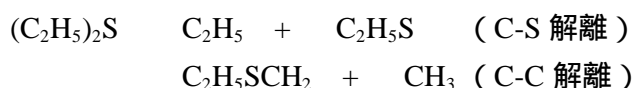
【実験】試料は、He中に約3%シードし、背圧1気圧でパルスバルブから真空チャンバーに噴出した分子線をスキマーによって切り出したものを用いた。光源にはYAGレーザー励起の色素レーザーを用いた。ヨウ化メチルのセルに集光し3倍波を発生させ、基本波3倍波ともにArセルに導入し、Arセル内の2つの凹面鏡で集光し、試料の分子線に照射した。レーザー光により多光子イオン化された分解生成物は、飛行時間型質量分析計により、質量選別して検出した。2つの光の位相差は、Arセル内の圧力を変えることで制御した。

【結果と考察】

光分解過程：観測された質量スペクトルには、親分子のイオンは観測されなかった。励起された分子の大部分は解離し、多光子イオン化された解離生成物のイオンが検出されている。

i) 硫化ジエチル(C_2H_5)₂S

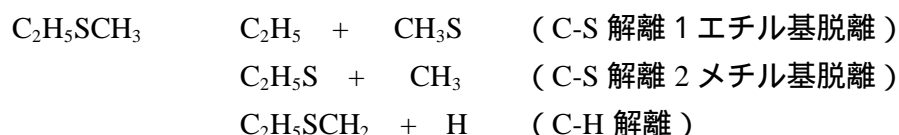
主に C_2H_5^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, CH_3S^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2^+$ が観測されたことから、分解過程は、



の2つが考えられる。 CH_3S^+ は直接生成したのではなく、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ がさらに分解されて生成したものである。

ii) エチルメチルスルフィド $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_3$

同様に観測されたイオンは、 C_2H_5^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, CH_3S^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2^+$ である。 CH_3S^+ の強度は硫化ジエチルよりも強く、直接解離によって生成していることが推測され、分解過程は以下のよう



光分解反応の位相制御: レーザーの基本波と3倍波を同時に照射し Ar セルの圧力を変えて、2つの光の位相差を変化させると(位相差は Ar 圧に比例)イオン強度は一定の周期で変調された。図1と2にそれぞれ硫化ジエチルとエチルメチルスルフィドの結果を示す。励起波長は基本波でそれぞれ602nm および601.5nm による測定で、図中の赤で示した曲線は、Arの圧力 P_{Ar} に対して、イオン強度 I を次式のように a-d 4つのパラメーターでフィッティングした結果である。

$$I = a + b \cos(c P_{\text{Ar}} + d)$$

分子位相といわれる位相パラメータ d がそれぞれの反応過程について固有の値を持つ場合、その位相差から、反応の分岐比が制御できる。ここでは、観測された解離生成物イオンの間に、明確な分子位相差は観測されていない。硫化ジメチルの場合は、励起波長に依存して2つの分解過程 C-S および C-H 解離に対応するイオン CH_3S^+ と $\text{CH}_3\text{SCH}_2^+$ の間に最大で約 8 度の差が見られた。今回の測定では、3 倍波が発生する基本波の波長範囲 600.5-603nm でどちらの分子についても、分子位相に差が見られなかった。分子位相には、励起状態間の相互作用や 3 光子過程の経由する中間状態での共鳴が影響を与える²⁾ ことが、理論的に考察されている。本研究で取り上げた硫化アルキル化合物の 200nm 付近の吸収は、解離型の励起状態への遷移で、多光子イオン化励起スペクトルに特に構造が無いことから、3 光子過程の途中には共鳴する中間状態も無い。また励起状態がなめらかな（共鳴がない）連続状態である場合は、分子位相に差が現れない。硫化ジメチルで特異的に分子位相差が観測されたのは、何らかの束縛状態（例えば 3 重項状態）との相互作用があって、そこ共鳴する励起波長において分子位相に差が現れたものと考察される。

【引用文献】

- 1) 永井, 大村, 伊藤, 中永, 分子構造総合討論会 2003, 3Dp07.
- 2) R. J. Gordon, L. Zhu, T. Seideman, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4387.

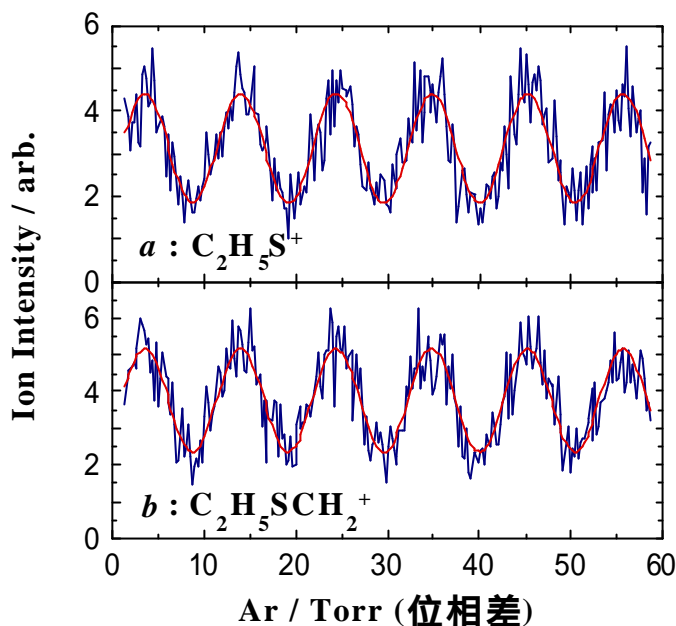


図 1. 硫化ジエチル光分解反応の位相制御。基本波 602nm 励起

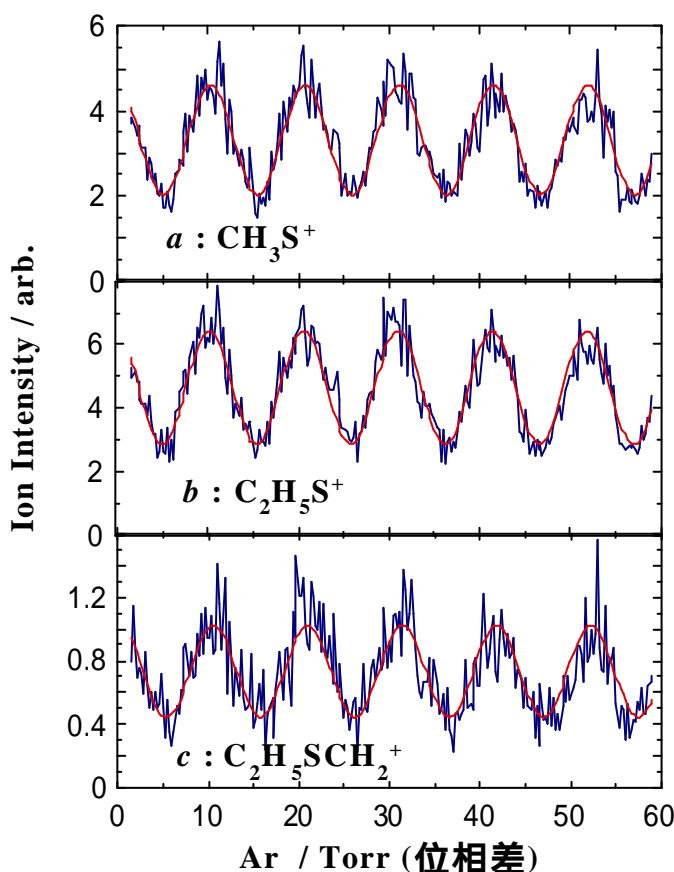


図 2. エチルメチルスルフィド光分解反応の位相制御。基本波 601.5nm 励起