総説と解説

マイクロ波分光法の化学への応用

齋 藤 修 二

相模中央化学研究所, 相模原市西大沼 4-4-1 (〒229)

(1975 年 2 月 20 日受理)

Application of Microwave Spectroscopy to Chemistry

Shuji SAITO

Sagami Chemical Research Center, Nishi-Ohnuma 4-4-1,
Sagamihara, Kanagawa 229

(Received February 20, 1975)

マイクロ波分光は、分子の回転スペクトルを対象とし、広い意味での分子構造の解明を目的とする分光学の一分野であり、今までに大きな知見が蓄積されている^{1,2)}。しかしながら、マイクロ波分光を分析や反応の追跡に応用する試みは少なく、応用を主とする研究が報告されるようになったのはここ数年のことである。

本稿では、マイクロ波分光法を簡単に解説し、その化学への応用、特に、定量分析法、化学反応の中間体の検出および反応の追跡を紹介し、最後に、新しい分光法の試みについてふれたい。

1. マイクロ波分光法

1.1 マイクロ波スペクトル^{3,4)}

空間で自由に回転している分子の回転エネルギーは量子化され、とびとびの回転準位を生じ、その間隔は分子の回転定数で決められる。回転定数は主慣性能率に逆比例するので、回転準位は分子内の原子の幾何学的配置に依存する。今、分子が、一対の回転準位のエネルギー差に対応する電磁波を受け、しかも回転準位の対称性が分子の双極子能率の対称性と見合っていれば、すなわち選択律で許されれば、分子と電磁場とは相互作用し、分子の回転が加速され、電磁波が共鳴吸収される。

たとえば、直線型分子において、分子軸に垂直でかつ

重心を通る軸の回りの主慣性能率に対応する回転定数を B 、分子全体の回転の量子数を J とすると、回転準位は $E_J/h = BJ(J+1)$ で表わされる。 J に対する選択律は $\Delta J = 0, \pm 1$ であるから、回転遷移の周波数は $\nu(J+1 \leftarrow J) = 2B(J+1)$ と表わされ、結局スペクトルは、 $\nu = 2B, 4B, 6B \dots$ の等間隔となる。

2 個の主慣性能率の等しい、 C_{3v} などの対称性をもつ分子を対称コマ分子、 $A > B = C$ なら prolate 対称コマ、 $A = B > C$ なら oblate 対称コマと言う。 $A > B > C$ なる分子を非対称コマ分子と言う。以上 3 つの型の分子の回転準位とスペクトルを Table I にまとめた。非対称コマ分子の回転準位は複雑で、もはや解析的に表わすことはできない。その計算には通常数表⁵⁾や電子計算機を利用する。分子の回転によって吸収される電磁波は、波長 $30 \text{ cm} \sim 0.3 \text{ mm}$ ($1 \sim 1000 \text{ GHz}$, $1 \text{ GHz} = 1000 \text{ MHz}$) のマイクロ波である。

吸収線の形は Lorentz 曲線で与えられ⁶⁾、その極大値、すなわち吸収係数 $\gamma_{\max}$ は、

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi h N f_v}{3c(kT)^2} \sqrt{\frac{\pi h ABC}{kT}} \times \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) (2J+1) |\mu_{ij}|^2 \frac{\nu_0^2}{4\nu} \rho \quad (1)$$

Table I. 分子の回転準位とスペクトル.

分 子 型	例	回転エネルギー	選 択 律	ス ペ ク ト ル
直 線 分 子	OCS	$BJ(J+1)$	$\Delta J=0, \pm 1$	$2B(J+1)$
対 称 コ マ 分 子 prolate oblate	CH ₃ F	$BJ(J+1)+(A-B)K^2$	$\Delta J=0, \pm 1, \Delta K=0$	$2B(J+1)$
	CHF ₃	$BJ(J+1)+(C-B)K^2$	$\Delta J=0, \pm 1, \Delta K=0$	$2B(J+1)$
非対称コマ分子*	H ₂ O	$\frac{A+C}{2}J(J+1)$	$\Delta J=0, \pm 1$	$\Delta J=0$
	SO ₂	$\frac{A-C}{2}E_{K_{-1}K_1}^J(\kappa)$	$\Delta K_{-1} \quad \Delta K_1$	$(A-C)(E_{K'_{-1}K'_1}^{J'}-E_{K_{-1}K_1}^J)/2$
	プロピレン		$\mu_a \quad 0 \quad \pm 1$ $\mu_b \quad \pm 1 \quad \pm 1$ $\mu_c \quad \pm 1 \quad 0$	$\Delta J=1$ $(A+C)(J+1)$ $+(A-C)(E_{K'_{-1}K'_1}^{J'}-E_{K_{-1}K_1}^J)/2$

* $E_{K_{-1}K_1}^J(\kappa)$ は既約エネルギー (解析的に表わせない). K_{-1}, K_1 は疑似量子数. $\kappa=(2B-A-C)/(A-C)$ は Ray の非対称性定数.

と表わされる. ここで N は 1 cc 当りの分子数, f_0 は振動の分配関数, E_R は遷移の下の準位の回転エネルギー, $|\mu_{ij}|^2$ は遷移確率で双極子能率の二乗に比例する. ν_0 は遷移周波数, $\Delta\nu$ は吸収線の幅である. ρ は等価な原子核があるときの核スピンによる統計的重率である. よって, 吸収強度は分子のいろいろな因子に依存する.

後で述べるように, マイクロ波分光では分解能が非常に高いので, スペクトルを解析することにより分子の精密な幾何学的構造を決定できる. さらに, 回転スペクトルに対する二次的な効果として, 分子全体の回転と電

子, 原子核の電磁氣的相互作用, および, 回転と振動との力学的相互作用が, スペクトルの変位, 分裂, 強度変化となって現われるので, これらを観測, 解析すれば, 種々の相互作用に関する詳細な知見を得ることができる. そのため, 通常マイクロ波分光の主要な研究対象は, 広い意味での分子構造となっている.

1.2 マイクロ波分光法

通常用いられているマイクロ波分光器のブロックダイヤグラムを Fig. 1 に示す. マイクロ波源としては安定で純度の高いマイクロ波を発振するクライストロン, 逆

Fig. 1. シュタルク変調マイクロ波分光器のブロックダイヤグラム.

進波管 (BWO), あるいは固体半導体素子 (ガンダイオード, YIG 素子) を用いる。このため赤外や紫外分光と異なって光の分散系を必要としない。比較較的容易に分光できる周波数範囲は 8~70 GHz である。吸収セルとしては X バンド (8.2~12.4 GHz) の導波管 (長さ 1~3 m) の両端をマイカ板で密封し, 中に, 分子のシュタルク効果を利用して変調 (周波数~100 kHz) をかけるための電極板を絶縁用のテフロンシートで支えて入れてあるものを用いる。吸収セルは, 冷却あるいは加熱すれば, -70~250°C の温度範囲で使用できる。試料の圧力は 0.01~0.1 mmHg である。化合物が不安定な場合には, 測定を流通法でおこなう。試料を通るマイクロ波は, シュタルク変調を受けている分子による吸収のため振幅変調を受ける。そのマイクロ波をシリコンダイオードの検波器で受信し, 変調周波数成分を同調増幅し, 位相検波し, 直流増幅して, 吸収線による信号をオシロスコープ (CRO), またはレコーダーに書かせる。一方, マイクロ波の一部を方向性結合器により取り出し, これを非常に安定な周波数標準 (安定度~ 10^{-7}) の高調波と混合する。発生したビート信号を補間受信機で受信し, マイクロ波の周波数を 10^{-7} の精度で決定する。

1.3 マイクロ波分光器の特徴

マイクロ波分光を紫外可視分光, 赤外分光などの他の分光法と比較すると, 以下の特徴があげられる。

a) 高分解能: ほぼ単色で, 10^{-6} ~ 10^{-7} の安定度をもつ光源を用い, 低い圧力状態で測定するため, 分解能は非常に高い。吸収線の幅 $\Delta\nu$ は 0.1~1 MHz であるから, 8~70 GHz の周波数範囲には 6×10^4 ~ 6×10^5 本の吸収線を収容できる。

b) スペクトルと分子構造: 分子の回転準位は, 分子構造の部分的な差異, 構成原子の質量の違いで大きく変わる。これと上述の高分解能性のため, 主同位体種と他の同位体種 (D , ^{13}C , ^{15}N など) の吸収線の位置は大きく異なり, さらに, 質量分析計をもってしても区別できないプロピレンの ^{13}C 同位体種 3 種さえも区別できる。したがって, マイクロ波スペクトルは, 赤外スペクトルなどのように特定の部分構造 (たとえば官能基など) があれば, 特定の吸収スペクトルを与えることにはなっていない。

c) 試料: 通常は, 吸収セルの使用可能な温度範囲で, 少なくとも 0.01 mmHg 程度の蒸気圧があれば測定可能である。1回の測定に必要な全容積は約 800 ml であるから, 試料の最小限必要な量は 5×10^{-7} mol とごく少ない。非破壊分析ゆえ, 測定後回収も可能である。a) と b) の特徴により不純物による妨害も問題とならない

ため, 試料は混合物でもさしつかえない。ただし, 回転準位はあくまでも明確でなければならず, 液体, 固体, 溶液状態では回転スペクトルを観測できない。

d) 双極子能率: 双極子能率をもたない分子は分光の対象とならない*。

e) 感度: 通常のマイクロ波分光器の感度は, 最小検出可能吸収係数で表わして, $(\gamma_{\max})_{\min} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ (X バンド) に到達している⁶⁾。(1) 式から明らかなように, $\gamma_{\max}$ は分子のいろいろな因子に依存するので, 分子にもよるが, 比較的強い吸収線を与える分子については, ppm の成分の検出も容易である。

2. マイクロ波分光による定量分析法

いろいろな分子種について固有の吸収線が判明すると, 当然これを分子種の同定, さらに定量に利用することが考えられる。しかしながら, 周波数測定の場合と異なり, 吸収線の強度測定の際には, マイクロ波回路内のマイクロ波の多重反射, 増幅器の非直線性, シュタルク変調波のピックアップ, 線幅の成分依存性などいろいろな問題があった⁷⁾。

Esbitt と Wilson⁸⁾ はこれらの問題を詳細に検討し, マイクロ波の多重反射は吸収セルの両端にフェライト単向器 (アイソレーター) を設置することにより, 増幅器の非直線性は前置増幅器と主増幅器の間に校正した可変減衰器を入れ, できるだけ同程度の主増幅度で信号を比較することにより避けるなどの対策 (Fig. 1 参照) をとった。こうして, 同分子種内の遷移の強度, あるいは, 線幅の変化を無視できる同位体種の遷移の強度を, 数% の精度で比較する方法を提案した。わが国の研究者^{9,10)} はこの方法を発展させ, 重水素置換プロピレンの幾何異性体の内分布を決定する方法を確立した。

2.1 d_1 および d_2 -プロピレン分析による触媒反応機構の解明

プロピレンは 6 個の水素をもつ。重水素置換の幾何異性体を区別するために, Fig. 2 に示すように水素の位置に番号をつける。重水素一置換体を D_i , 二置換体を $D_i D_j$ で表わす。プロピレンは面対称なため, 一置換体は $D_1, D_2, D_3, D_4=D_5, D_6$ の 5 種, 二置換体は $D_1 D_2, D_1 D_3, D_1 D_4=D_1 D_5, D_1 D_6, D_2 D_3, D_2 D_4=D_2 D_5, D_2 D_6, D_3 D_4=D_3 D_5, D_3 D_6, D_4 D_5, D_4 D_6=D_5 D_6$ の 11 種となる。また, メチル基の内部回転のため D_3 と D_4 (D_5) は化学的に等価で, その存在比は 2:1 となる。

* ただし, 最近, メタン分子で, 遠心力歪効果により生じた微小な双極子能率による回転遷移が, マイクロ波分光法によっても観測されている⁵⁾。

Fig. 2. プロピレン分子. 分子内の水素原子を区別するために番号をあたえてある. H_2 は対称面内, H_4, H_5 は面外にある.

Table II. プロピレン $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 遷移の周波数*.

同位体種	周波数 (MHz)	同位体種	周波数 (MHz)
d_0	17439.44	$D_4 D_6$	16104.01
D_6	17139.00	$D_3 D_4$	15864.90
D_3	16832.95	$D_2 D_6$	15835.80
D_1	16769.76	$D_1 D_4$	15751.82
D_4	16377.12	$D_1 D_2$	15550.79
D_2	16090.18	$D_2 D_3$	15534.33
$D_3 D_6$	16542.01	$D_4 D_5$	15482.30
$D_1 D_6$	16489.77	$D_2 D_4$	15140.28
$D_1 D_3$	16218.95		

* 文献 10.

Fig. 3. プロピレンの $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 遷移.

Table III. プロピレン一置換体および二置換体強度比補正係数*.

比	f_v	$(ABC)^{1/2}$	μ_a^2	ν_0^2	合 計
D_6/D_3	1.0740	0.9871	1.0090	1.0367	1.1089
D_1/D_3	1.0740	0.9922	1.0196	0.9925	1.0783
D_2/D_4	1.0740	1.0117	0.9961	0.9653	1.0448
$D_1 D_6 / D_3 D_6$	1.0740	0.9918	1.0197	0.9937	1.0793
$D_4 D_6 / D_3 D_4$	1.0625	0.9871	1.0090	1.0304	1.0904
$D_2 D_6 / D_3 D_4$	1.1411	0.9939	1.0050	0.9963	1.1355
$D_1 D_4 / D_3 D_4$	1.0625	0.9926	1.0196	0.9858	1.0600
$D_1 D_2 / D_2 D_3$	1.0740	0.9942	1.0197	1.0021	1.0911
$D_2 D_3 / D_4 D_5$	1.0625	1.0098	0.9851	1.0067	1.0640

* 文献 14.

 Fig. 4. プロピレン水素交換反応のいろいろな中間体と d_1 - および d_2 -プロピレンの幾何異性体分布の経時変化.

例えば, iso-propyl 型中間体では,

のように反応が進み d₁-プロピレンを与える。この場合、iso-propyl 中間体の 2 個のメチル基の回転が可能のため、水素 1 個が脱離する割合はすべての水素について等確率となる。したがって、生成物は (D₁+D₂):(D₃+D₄):D₆=2:3:0 に分布する。プロピレンの交換可能な水素の間では常に平衡が成立しているから、d₁-プロピレンの異性体分布は経時変化を示さない。同様に、d₂-プロピレンを与える反応は、

金属媒触	吸 着 種
Cu, Ni	n-プロピル + iso-プロピル
Pt (Rh?)	n-プロピル + iso-プロピル + n-プロペニル
Pd (Rh?)	n-プロピル + iso-プロピル + π -アリル

と進み、 $D_1D_2 : (D_3D_4 + D_4D_5) : (D_1D_3 + D_2D_3 + D_1D_4 + D_2D_4) = 1 : 3 : 6$ の生成物を与える。この場合も異性体分布に経時変化はない。他の中間体についても同様な検討をおこなえば、Fig. 4 に示した結果が得られる。

広田らは¹⁶⁻²²⁾、ニッケルなど各種遷移金属上でのプロピレンと重水素または重水の同位体交換反応をおこない、生成するプロピレンの重水素置換体の分析にこの方法を適用し、交換反応の吸着種を同定した (Table IV)²⁰⁾。金属触媒上での交換反応は多様であり、Fig. 4 にあるような典型的な例は見出されなかった。

内藤ら^{22,23)}は酸化亜鉛 (ZnO) を触媒としてプロピレ

Fig. 5. 酸化亜鉛上でのプロピレンの重水素交換反応による生成 d_1 および d_2 -プロピレンの経時変化.
 (a) d_1 , $\bigcirc$: D_3+D_4 , $\times$: D_1 , $\triangle$: D_2^{22} .
 (b) d_2 , $\bigcirc$: $D_3D_4+D_4D_5$, $\times$: $D_3D_3+D_2D_4$,
 $\triangle$: $D_1D_3+D_1D_4$, $\square$: $D_1D_5^{33}$.

Table V. 各種触媒系におけるプロピレンの水素交換反応中間体.

反 応 中 間 体	触 媒	文 献
iso-プロピル	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{D}$	28)
	D_3PO_4	29)
	D_2SO_4	14)
iso-プロピル+n-プロピル	金属フタロシアニン EDA 錯体	30)
n-プロベニル	Al_2O_3	26, 27)
σ -アリル	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-2 MoO}_3$	14)
π -アリル	ZnO	22, 23)
	C_{24}K	25)

ンと重水素の水素交換反応をおこなわせ、重水素一置換体について Fig. 5 の a, 二置換体について Fig. 5 の b の経時変化曲線を得た. Fig. 4 の各中間体の場合との比較から, Fig. 5 の結果は π -アリル中間体の機構で説明される. この結果は, Dent と Kokes²⁴⁾ が酸化亜鉛に吸着したプロピレンの赤外吸収スペクトルの解析から得た結論とも一致した. π -アリル吸着種の存在が二つの異なった方法で証明されたわけで, その意義は大きい.

その後, この手法は数多くの触媒反応に適用され, 各種の反応中間体の存在や反応機構が明らかにされた (Table V). ZnO と同様な塩基的触媒の 1 つであるグラファイト・カリウム層間錯体 (C_{24}K)²⁵⁾ を触媒としてのプロピレンと重水素の反応ではやはり π -アリルを中間体とし, アクロレインの合成に有効な酸化触媒であるモリブデン酸ビスマス ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-2 MoO}_3$)¹⁴⁾ 上でのプロピレンと重水の反応では σ -アリルを中間体とし, 十分脱気処理したアルミナ (Al_2O_3)^{26, 27)} を触媒としてプロピレンと重水素の反応では n-プロベニルを中間体とし, 水素を容易に与えやすい重水素化パラトルエンスルホン酸²⁸⁾, 重りん酸²⁹⁾, 重硫酸¹⁴⁾などの酸とプロピレンとの水素交換反応ではイソプロピルカルボニウムイオンを中間体とし, 種々の遷移金属を含むアルカリ金属フタロシアニン EDA 錯体を触媒としてのプロピレンの水素交換反応³⁰⁾, イリジウムおよびロジウムのホスフィン錯体³¹⁾, ロジウム-オレフィン錯体およびニッケル-ホスフィン錯体^{32, 33)}などの均一錯体触媒によるプロピレンの水素交換反応では, 金属と結合しているプロピレンの半水素化状態 (σ -アルキル中間体) を中間体とすることが明らかにされた.

重水素置換体の幾何異性体の内分布を追跡することによって触媒反応の中間体を明らかにする方法は, プロピレンのみならず, プロパン^{23, 34)}, メチルアセチレ

ン³⁵⁾, ブテン^{26, 27, 36-39)} にも適用され, これらの分子が関与する水素交換, 水素付加, 異性化反応について新しい知見が得られつつある.

2.2 オゾン分解の機構

定量分析をおこなっているわけではないが, やはり同位体トレーサーを用いて反応をおこない, 反応生成物をマイクロ波スペクトルに基づいて調べ, 反応機構を明らかにしたもう一つの例として, オゾン分解を紹介する.

アルケンのオゾン分解機構については, 今まで Criegee 機構⁴⁰⁾, 修正 Criegee 機構⁴¹⁾, アルデヒド交換機構⁴²⁾などが提案されているが, 従来の有機化学的手法によっては, 最終的結論が得られていなかった. 最近, エチレンへのオゾンの付加物, エチレンオゾニドのマイクロ波スペクトルが観測, 解析され, その分子構造が決定された⁴³⁾. 得られた構造は,

の原子配置で C_2 の対称性をもつ. これらの結果はただちに反応機構の解明に応用され, まず, エチレンオゾニドの構造を, 上の $\text{O}-\text{O}$ 半椅子型ではなく, $\text{C}-\text{O}$ 半椅子型と予想した修正 Criegee 機構が否定された. エチレンの重水素置換体 ($\text{HDC}=\text{CH}_2$) のオゾン分解もおこなわれ, 生成エチレンオゾニドの主同位体種, 重水素一置換体 1 種, 重水素二置換体 3 種の分析によっては, 残りの 2 つの反応機構を区別することはできなかった. さらに ^{18}O -ホルムアルデヒド共存下でのオゾン分解がおこなわれ⁴⁴⁾, 生成エチレンオゾニドが主同位体種および

のみからなっていることがマイクロ波スペクトルの観測から明らかになった。

また、プロピレン、2-ブテンのオゾニドについても同様な検討がおこなわれている⁴⁵⁻⁴⁸⁾。

この結果、Criegee 機構 (上の a の経路) が正しく、アルデヒド変換機構 (a と b の両経路) が不適当であることが証明された。

一方、反応を素反応まで分解した場合に仮定される化学種、いわゆる反応中間体を、実際の反応系中で観測したり、あるいは反応を途中で停止して取出して観測するこ

3. 反応中間体の観測と反応の追跡

3.1 フリーラジカルおよび不安定分子の観測

触媒反応において、反応生成物を反応系外へ取出して分析し、反応中間体を推論する前述の方法は、分析手段としてマイクロ波分光を用いる点を除けば、化学反応論における伝統的な手法である。

Table VI. マイクロ波分光により検出されたフリーラジカルおよび不安定分子。

分 子 種	生 成 法*	文 献
フリーラジカル		
OH(² Π _i)	H ₂ O (放), H ₂ (放)+NO ₂	51, 52)
SO(³ Σ ⁻)	O ₂ (放)+OCS または CS ₂	53, 54)
SO(¹ Δ)	SO ₂ (放), (S+SO ₂ または O ₂) (放)	
ClO(² Π _i)	O ₂ (放)+OCS	55)
BrO(² Π _{3/2})	(Cl ₂ +O ₂) (放)	56, 57)
IO(² Π _{3/2})	O ₂ (放)+Br ₂	58)
NS(³ Π _r)	O ₂ (放)+CF ₃ I または CH ₃ I	59)
SF(² Π _{3/2})	(N ₂ +SCl ₂ または S ₂ Cl ₂) (放)	60)
NCO(² Π _i)	CF ₄ (放)+OCS, SF ₆ (放)	61)
NF ₂ (² B ₁)	CF ₄ (放)+HNCO	62, 63)
HCO(¹ A')	N ₂ F ₄ (熱)	64, 65)
	CF ₄ (放)+H ₂ CO	66, 67)
不安定分子		
CS	CS ₂ (放)	68)
CSe	(CSe ₂ +Ar+CH ₂ Cl ₂) (放)	69)
BF	BF ₃ (放)	70)
CF ₂	(C ₂ F ₃ Cl または CF ₄ または (CF ₃) ₂ CO) (放)	71)
SF ₂	(CF ₄ または SF ₆) (放)+OCS	72)
S ₂ O	(S+SO ₂) (放)	73)
HCP	(PH ₃ +C) (放)	74)
HBS	(H ₂ S+B) (熱)	75)
HNO	(H ₂ または H ₂ O または NH ₃) (放)+NO	76, 77)
H ₂ CS	C ₃ H ₆ S ₃ (熱), (CH ₃) ₂ S ₂ (熱)	78)
CH ₂ =NH	CF ₄ (放)+CH ₃ NH ₂ , CH ₃ NH ₂ (熱)	79)
(SO) ₂	SO ₂ (放)	80)

* (放) は放電, (熱) は熱分解を表わす。

Fig. 6. ラジカル観測用平行板電極型マイクロ波吸収セル⁵⁹⁾.

とは、古くからいろいろな分光学的手法を用いて試みられている^{49,50)}。この方法は実験的には困難なことが多いけれども、反応中間体を捕えた場合にはその意義は大きく、反応機構を深く理解するうえで非常に重要である。最近、マイクロ波分光によってもそのような反応中間体、つまりフリーラジカルや不安定分子が、反応系中で直接観測されるようになり、分子構造のみならず、反応についても新しい知見を与えつつある。

今までマイクロ波分光によって観測されたフリーラジカルおよび不安定分子を Table VI にまとめた。寿命の短い分子の観測には、Fig. 6 のような平行板電極型吸収セルを用いる⁵⁹⁾。マイクロ波の伝播路は2枚の平行板に挟まれた開いた空間で、その平行板は同時にシタルク変調用の電極にもなる。衝突による分子の分解を抑えるため、電極の表面には、金メッキや薄いテフロンTMの被覆がほどこされている。

分子の寿命が比較的に長い場合 (~ 100 msec 以上) には、吸収セルに連結した石英管中で親分子の放電や熱分解をおこない分子を生成する。例えば、OH, $\text{SO}(\Sigma^-)$, ClO, NS やその他多くの不安定分子の生成はこの方法による。分子の寿命がより短い場合 (100 msec $\sim$ 1 msec) には、まず、石英管中での放電により原子やラジカルを生成し、これを吸収セル中に導く。一方、第二気体をノズルを通じて導き、マイクロ波が通っている吸収セル中で放電生成物と反応させ、分子を生成する (Fig. 6 参照)。寿

命の短い $\text{SO}(\Sigma^-)$, BrO, IO, SF, NCO, HCO などはこの方法による。

前に記した $(\gamma_{\max})_{\min} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ の感度のマイクロ波分光器を用いると、自然存在比 0.0086% の $^{18}\text{O}^{34}\text{S}$ の $J=1 \leftarrow 0$ 遷移 ($\gamma_{\max} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$) を $S/N \sim 25$ で観測できるから、最小検出可能な分子の個数は 5×10^{12} 個となる。長さ 40 $\sim$ 100 cm の吸収セル中に 5×10^{12} 個以上の短寿命分子を生成する必要がある。分子の寿命が短くなると、長いセルの途中で死んでしまい吸収セルの有効長は短くなる。そこで寿命が短いほど排気速度を高める必要があり、10 m/sec (10 msec の寿命の分子が 10 cm 生きられる速さ) の高速排気系も用いられている⁵⁹⁾。

不對電子をもつ分子の回転準位は電子状態により大きく異なる。不對電子の軌道角運動量、スピン角運動量、それに回転の角運動量などの、各種角運動量間の一次あるいは二次以上の相互作用をエネルギーの大きい順に考慮し、近似の良い波動関数を用いて計算する必要がある⁸¹⁾。スペクトルが帰属、解析されれば、回転定数、微細結合定数、超微細結合定数などの分子定数が得られる。さらにこれらから分子構造、電子励起状態、分子内の電子分布について重要な知見が得られる。

今まで観測されたラジカルの電子状態のうちで一番多いのは直線型分子の $^2\Pi$ 状態である。直線型分子では軸対称の場合が強いため、電子の軌道角運動量 L もスピン角運動量 S も分子軸と強く結合し、それぞれの軸方向の成分 A と Σ が良い量子数になる。 $A(=\pm 1)$ と $\Sigma(=\pm 1/2)$ の和 Ω は $\pm 3/2$ と $\pm 1/2$ をとりうるが、この二つの状態はスピン-軌道相互作用 $AL \cdot S$ によりエネルギー差 A だけ分裂する。さらに、分子全体の回転の作用により、 Ω の正負による縮退がとれ、各回転準位は2つに分裂する。これが A 型二重項分裂である。 $^2\Pi_{1/2}$ の A 型二重項分裂は二次の摂動によるため比較的大きい、 $^2\Pi_{3/2}$ ではより高次の摂動によるため、OH などの軽い分子の場合を除けば、通常、線幅より小さい。分子が核スピンを持つ分子を含んでいる場合には、これらの準位は超微細相互作用によりさらに分裂する⁸²⁾。

マイクロ波分光により検出された最初のラジカルは OH で、その A 型二重項間の直接遷移が Townes ら^{51, 52)} によって 1952 年に観測された。OH はスピン軌道結合定数 A の値が負 (-139 cm^{-1}) で、 $^2\Pi_{1/2}$ が $^2\Pi_{3/2}$ よりも高い $^2\Pi_{\text{inverted}}$ 状態にある。一連のハロゲン酸化物ラジカル ClO ^{56,57)}, BrO ⁵⁸⁾, IO ⁵⁹⁾ もやはり $^2\Pi_1$ である。 $^2\Pi$ 分子の典型的な回転スペクトルとして ^{35}ClO の $^2\Pi_{1/2} J=3/2 \leftarrow 1/2$ 遷移を Fig. 7 に示した。ハロゲン

Fig. 7. $^{35}\text{ClO}(^2\Pi_{1/2})$ のエネルギー準位と $J=3/2 \leftarrow 1/2$ 遷移の観測スペクトル⁵⁶⁾.

原子が重くなるにつれ A の値が大きくなり、また、寿命も短くなるので、 BrO 、 IO では $^2\Pi_{3/2}$ のみが観測された。 IO の寿命は非常に短かく、10 msec 以下と考えられる⁵⁹⁾。 $\text{SF}^{61)}$ も $^2\Pi_1$ でやはり $^2\Pi_{3/2}$ だけが観測された。 $^2\Pi_{3/2}$ では A 型二重項がほぼ縮重しているため、シュタルク効果が一次になる。シュタルク変調電圧が低いと、変調波の信号系への混入や吸収セル内での変調波による放電がおこりにくく、分光器を高感度に保てるので、一次のシュタルク効果を示すスペクトルの観測は一般に容易である。 $\text{NS}^{60)}$ は NO と同じく A が正、 $^2\Pi_{\text{regular}}$ で、比較的寿命も長く $^2\Pi_{1/2}$ 、 $^2\Pi_{3/2}$ 両状態とも観測され、詳しく解析された。 $\text{NCO}(^2\Pi_1)$ ははじめての直線三原子ラジカルで、紫外スペクトルの解析から得られた精密な分子定数が観測の際に非常に役立った例である⁶²⁾。変角振動が励起された $^2\Delta_{3/2}$ 、 $^2\Delta_{1/2}$ 状態のスペクトルも観測された⁶³⁾。残りの $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Sigma^-$ も観測されれば、振動と電子の相互作用、Renner 効果の詳しい検討も可能となろう。

$\text{SO}^{53,54)}$ は不対電子を2個もっているが、軌道角運動量が打ち消し合っているため、基底状態は酸素分子と同じく $^3\Sigma^-$ である。各回転準位はスピン-スピン相互作用のため三つに大きくわかれている。 SO は比較的安定で長

寿命であり、強い吸収線が多数観測されている。 SO の電子励起状態 $a^1\Delta$ は $^3\Sigma^-$ より約 6350 cm^{-1} 上にあり、良く知られている酸素分子の $^1\Delta_g$ に対応している状態であるが、 $^1\Delta$ と $^3\Sigma^-$ 間の遷移が、スピンおよび A と二重に禁止されているため、高いエネルギー状態にもかかわらず比較的寿命が長い。 $\text{SO}(^1\Delta)$ の $J=3 \leftarrow 2$ 遷移が

のスピン交換反応を利用して、 127770.47 MHz に観測された⁵⁵⁾。電子励起状態にある分子のマイクロ波スペクトルとして唯一の例である。 SO は S を含む化合物の酸化反応で容易に生成されることが多いので、 $^1\Delta$ 、 $^3\Sigma^-$ 両状態のスペクトルは、反応の追跡や解析に役立つと思われる。

三原子ラジカルの例としては、 NCO の他に、非直線対称型として $\text{NF}_2^{64,65)}$ が、非直線非対称型として $\text{HCO}^{66,67)}$ が観測されている。 NF_2 は、 N も F も核スピンをもち、いわゆる3スピン系で、超微細構造が非常に複雑になるが、綿密な測定と、電子計算機の駆使とにより解析された⁶⁵⁾。 $\text{HCO}(^2\text{A}')$ は H_2CO と四フッ化メタンの放電生成物の反応で生成される。その a 型 $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 遷移は 87 GHz 帯にあり、 S/N 10 程度で観測される (Fig. 8)⁶⁶⁾。分子の寿命は $\sim 10\text{ msec}$ である。 HCO もやはり1個の不対電子をもつが、分子が軸対称でないため電子の軌道角運動量は平均として消え、スピン角運動量だけが残る。したがって回転準位は Fig. 9 に示すように、分子の回転と電子スピン ($S=1/2$) の相互作用で2つに分れ、さらに電子スピンと水素の核スピン ($I=1/2$) の相互作用でそれぞれ分裂する。これらの準位間に選択律に従って6本の遷移が許される。このうち強い4本が観測され、分子定数の決定に利用された。 DCO のスペクトルも観測されている⁶⁶⁾。

不安定分子の回転準位や選択律は通常の分子と何ら変

Fig. 8. $\text{HCO}(^2\text{A}')$ の $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 、 $J=3/2 \leftarrow 1/2$ 、 $F=2 \leftarrow 1$ 遷移。 $\text{H}_2\text{CO}=0.03\text{ Torr}$ 、 $\text{CF}_4=0.05\text{ Torr}$ 。

Fig. 9. $\text{HCO}(^2\text{A}')$ の回転準位と $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 遷移. Fig. 8 に示したスペクトルは一番強い成分.

りなく Table I で与えられる. ラジカルよりも寿命の長いものが多く、古くから反応の中間体とみなされていた、 CS , S_2O , HNO , $\text{CH}_2=\text{NH}$, $(\text{SO})_2$ など検出の意味の大きいものが多い.

フリーラジカルや不安定分子のマイクロ波スペクトルは一般に弱く、かなり高感度の分光器を用いても、その検出限界ぎりぎりの場合が多い. 目的の分子をできるだけ高濃度に生成する反応系を選び出し、またスペクトル線の周波数をできるだけ精度良く予想することがスペクトルの検出を容易にする. このためには、他の多くの分光法や反応の結果を参考にすることも大切である. やはり分子の回転準位を見る気相常磁性共鳴吸収 (EPR) では、体積の小さい空洞共振器を吸収セルとするため感度も良く、その上、ラジカルの電子状態や回転の量子数により探すべき磁場がほぼ一定しているので、今まで多くのラジカルが検出されている⁸³⁾. その中には、 SH , SeH , SeF , CF , SeO , NF , NCS など、未だマイクロ波分光で観測されていないものも多い. EPR スペクトルから得られる情報は分子の磁気的性質に関するものが主であるが、分子の生成法やおおまかな回転定数など、マイクロ波分光にとって参考になるものが多い.

フリーラジカルや不安定分子は宇宙電波分光の分野でも注目されはじめている. 最近、電波望遠鏡により多数

の星間分子が発見された^{84,85)}. それには、 OH , CN , CS , $\text{HNC}(?)$, $\text{CH}_2=\text{NH}$, SO , CH , C_2H , $\text{N}_2\text{H}^+(?)$ などのラジカルやイオンも含まれている. しかも、 CN , HNC , C_2H , N_2H^+ のマイクロ波スペクトルは未だ実験室での観測がなされていない. 一方、既に実験室での測定があり、宇宙存在比の大きい原子からなる NS , SH , NCO , HCO , HNO は、電波望遠鏡による観測が幾度か試みられているが、その検出の報告はない. 極端に低い温度、低い分子密度の星間空間では、実験室での短寿命の分子が、より一般的に存在しうると考えられるので、今後、星間分子としてのラジカルの分光が期待されるとともに、それはマイクロ波分光にとっても大きな刺激となろう.

3.2 化学反応の追跡

3.2.1 エチレンエピスルホキシドの熱分解 SO ラジカルのマイクロ波スペクトルが、エチレンエピスルホキシドの熱分解の機構の解明に用いられた例^{86,87)}を紹介する. ラジカル観測用マイクロ波吸収セルに取付けた石英管を $\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱し、それにエチレンエピスルホキシド $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)$ を流したところ、 $\text{SO}(^3\Sigma^-)$ のスペクトルが観測された. この熱分解の反応機構は次のように考えられている. エチレンエピスルホキシドがエチレンと SO に分解する際の反応熱は 39kcal/mol である. このエネルギーは電子励起状態 ($^3\text{B}_{3u}$, $^3\text{A}_2$ など) にあるエチレンを生成するには不足である. したがって、熱分解の機構としては、

の二つの可能性が残される. 一方、 $\text{SO}(^1\Delta)$ のスペクトルは同様な条件下で観測されなかった. したがって、エチレンエピスルホキシドの熱分解は主として反応管の内壁で分解される (2) の機構で進むと結論された.

その後、 $\text{SO}(^1\Delta)$ が $\text{SO}(^3\Sigma^-)$ へ非常に効率よく移行するので、(3) の機構でも、 $\text{SO}(^3\Sigma^-)$ のスペクトルのみが観測されて良いとする考え⁸⁸⁾や、複雑なエピスルホキシドの熱分解においては立体特異性が保存されないことや反応熱の再検討の結果に基づいて、(2) の機構が正しいとする議論もある⁸⁹⁾.

2.2.2 エチルアミンの熱分解 メチレンイミン ($\text{CH}_2=\text{NH}$) は、以前から、ある種の溶液反応での反応

中間体とみなされていた。Johnson⁷⁹⁾ らは、 CH_3NH_2 と CF_4 のマイクロ波放電生成物の反応により、また CH_3NH_2 だけの熱分解によっても、 $\text{CH}_2=\text{NH}$ を生成し、そのマイクロ波スペクトルをはじめて観測した。

Lovas^{80,91)} は CH_3NH_2 の熱分解からの類推でエチルアミン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) の熱分解も試みた。800~1200°C に加熱した石英管にエチルアミンを流し、その直後でマイクロ波分光をおこなった。エチルアミンのスペクトルは 30~40% 減小し、 NH_3 、 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 、アセトニトリル (CH_3CN) の吸収スペクトルが観測された。さらに、不安定なため今まで知られていなかったビニルアミン ($\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$) および C-メチルメチレンイミン ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) のスペクトルが検出された。Lovas らは以上の結果からエチルアミンの熱分解におけるクラッキング機構として、

を提案している。マイクロ波スペクトルが観測された分子には下線を引いてある。今後、スペクトルの知られていないエチルアミン ($\text{HC}\equiv\text{CNH}_2$) およびビニレンイミン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$) の検出も期待できる。

このような方法は、各種の熱分解過程の解明に有効であるばかりでなく、新しい分子の検出にも役立つと思われる。

4. 新しい分光法

最近、マイクロ波分光法の感度の向上や応用を目的として、二三の新しい分光法が試みられている。

4.1 空洞共振器型マイクロ波分光器

空洞共振器を吸収セルとして用いる場合、共振器内では、いわばマイクロ波は何度も反射して往復し、そのため長い間試料中を通過して吸収を受けると考えられる。空洞共振器の負荷時の Q 値を Q_L 、共振波長を λ とすれば、導波管型分光器および空洞共振器型分光器の感度を与える式を比較することにより⁹⁾、共振器の吸収に対する実効的な長さは、

$$l_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\pi} Q_L$$

で与えられる。例えば、波長 3 cm ($\nu=10$ GHz), $Q_L=10000$ では、 $l_{\text{eff}} \approx 100$ m と著しく長くなる。この様に、空洞共振器を吸収セルに用いると、小容積で高い感度が得られるので、ESR 分光器にはよく利用されている。その他にも、特別に弱い吸収線の観測、線幅の精密な測定、あるいは Zeeman 効果の測定に利用されている。感度を向上するためには共振器の Q 値を大きくするので、共振の幅はかなり狭くなり、また、広い周波数範囲にわたって共振周波数を滑めらかに変えることが難しい場合が多いので、はじめてスペクトル線を探すような目的にはあまり用いられない。

4.1.1 ファブリ・ペロー共振器型分光器 従来から光学分野で用いられてきたファブリ・ペロー共振器を周波数掃引マイクロ波分光器用吸収セルとして初めて利用したのは Radford⁹²⁾ で、1~10 GHz の周波数帯で 10^{-10}cm^{-1} の感度を得て、OH ラジカルを観測した。最近、Hrubesh⁹³⁾ はほぼ同様な型でより応用性の大きい K バンドの分光器を報告している。Fig. 10 に示すように、共振器は平面鏡と球面鏡からなる半球面型で、球面鏡は直径 14.92 cm、曲率半径 30.48 cm、両鏡面間隔 ~15 cm、鏡はアルミニウム製である。球面鏡は減速ギアとステップモーターにより微動可能である。マイクロ波信号源としては逆進波管 (BWO) を用い、その発振周波数を自動周波数制御 (AFC) 装置により共振周波数に同期させる。その結果、5 kHz/sec~

Fig. 10. ファブリ・ペロー共振器型マイクロ波吸収セル⁹³⁾。

Fig. 11. ファブリ・ペロー共振器型分光器で観測された NF_2 ラジカルの K バンドスペクトル⁹³⁾.

10 MHz/sec の速度で、広い周波数範囲の掃引が可能である。ヘルムホルツコイルによりゼーマン変調が可能、また、一對の鏡を電極としてシュタルク変調も可能である。共振器の良さを表わす Q_L は 20000 で、感度は通常のマイクロ波分光器と同程度であるが、特にフリーラジカルの観測に適している。 NF_2 ラジカルのマイクロ波スペクトル (Fig. 11) はこの分光器によりはじめて検出された⁶⁴⁾。

現在実用化されている半導体マイクロ波発振素子のうち、雑音特性のよいガンダイオードとファブリ・ペロー共振器とを組合せた分光器の報告もある (Fig. 12)^{94,95)}。やや Q の低い導波管型空洞共振器にガンダイオードを固定し、これをファブリ・ペロー共振器に強く結合させると、ガンダイオードがファブリ・ペロー共振器の共振周波数で発振する。この場合、通常空洞共振器型分光器で常用されている AFC 装置も不要であり、しかも、ガンダイオードはそれ自身寸法も小さく、5~10 V、0.2~1 A 程度の電源 (電池でも良い) で発振する。ガンダイオードマイクロ波分光器は、非常に単純かつ軽量になり、携帯型にもなる。携帯型分光器を大気汚染物質の検出に応用し⁹⁵⁾、二酸化窒素 (NO_2) の検出限界濃度として 11 ppm、二酸化イオウ (SO_2) のそれとして 3 ppm を得ている。さらに、共振器の周波数を掃引する方法と

して、ステップモーターによる機械的掃引の代りに、吸収セルの温度を変えて共振器長を変え、アンモニアやホルムアルデヒドの検出も試みている⁹⁶⁾。実際の大気中の汚染物質の濃度は数 10 ppb であり、これを連続的に監視するには上記の感度では不十分なので、マイクロ波吸

Fig. 12. ガンダイオード・ファブリ・ペロー型マイクロ波分光器のブロックダイアグラム⁹⁵⁾。

Fig. 14. 870 GHz ($\lambda=0.345$ mm) 付近の SO_2 (実線) と HCOOH (点線) のスペクトル¹⁰⁹⁾.

性と膜の弾性が等しい条件により定められる. Krupnov らの用いた吸収セルは直径 1 cm, 長さ 14 cm である.

マイクロフォンで受信された信号は, 増幅後, 位相検波され, レコーダーで記録される. 周波数の掃引は BWO の陽極加速電圧 (1~5 kV, 50~100 MHz/V) を変えることによりおこなう. 分光の一例として, SO_2 および HCOOH の 863~874 GHz のスペクトルを Fig. 14 に示した.

この分光器の感度は, 検波器の膜が気体の熱的ゆらぎによって振動するために発生する雑音により決められる. 実際には $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ の振動励起状態 (010) の $J=14\leftarrow 13$ の遷移 ($\gamma_{\text{max}}=6\times 10^{-7}\text{cm}^{-1}$) が $P_0=0.01$ W のとき, ほぼ $S/N\sim 3$ で観測されたことから (Fig. 15), 分光器の感度は $(\gamma_{\text{max}})_{\text{min}}=3\times 10^{-9}/P_0\text{cm}^{-1}$ となった. この程度の感度でも, サブミリ波帯域としては従来の分光法の感度よりも非常に良いと言える.

分解能は実験条件により $10^{-2}\sim 10^{-5}$ である. この限界は BWO の発振周波数が不安定なためである. 広い周波数範囲を粗く掃引する場合は, 周波数既知の他の化合物の吸収線を基準に, 内挿法で周波数の較正をおこなう. その測定精度は 3×10^{-5} 程度である. 特定の吸収線を精密に測定する場合には, 測定すべき吸収線を用いて BWO の発振周波数の安定化 (AFC) をおこなったうえで (Fig. 13), 通常の周波数標準による周波数測定をおこなう. この場合でもマイクロフォンの応答速度が遅いため BWO の安定化が不十分であり, 精度は 10^{-6} 程度である.

この分光器で得られるスペクトルは, 従来のマイクロ波分光法によるものとはやや異なり, 例えば, a 型 R 枝のグループとか b 型 Q 枝のグループとかのパターンが一目瞭然とわかる全体的なもので (Fig. 14), むしろ, 高分解能赤外スペクトルと似ている. したがって, スペクトルパターンの認識に基づく化合物の同定や定量的な赤外分光的な利用も可能であろう. また, 1 個の吸収セルで吸収されるマイクロ波電力は, 多くても入力電力の 1% 程度であり, 前述のように吸収がない周波数で

Fig. 15. $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $J=14\leftarrow 13$ のスペクトル. 340 GHz 付近. (010) 状態のスペクトルも見えている¹¹⁰⁾.

のマイクロ波電力の変動は感度の劣化をもたらさないもので, Fig. 13 に示したように, 1 個のマイクロ波源に対していくつもの吸収セルおよびそれぞれに附随する信号検出系を用いると, いわゆる多重分光等の広い応用が可能になる (Fig. 14). さらに吸収セルが小型なので, シュタルク電場あるいはゼーマン磁場の印加, 吸収セルの温度変化も容易であり, マイクロフォンへの機械的振動を遮断できれば, 不安定分子やフリーラジカルの分光へも応用できよう.

Krupnov らは, 分光器の感度および分解能をさらに向上するために, BWO の発振周波数を電子計算機で制御する方法や, あるいは, ~ 1500 GHz ($\lambda=0.2$ mm $\approx 50\text{cm}^{-1}$) まで周波数範囲を広げること考えているようである.

5. おわりに

以上, マイクロ波分光法やその化学への応用を, 最近の研究を中心に簡単に紹介した. 初めに記したように, マイクロ波分光という一分野の応用としては, 未だ例も少なく, 多様性にも欠けており, むしろ発展はこれからのように思える.

マイクロ波分光の生命は何といってもその高感度および高分解能である. とはいえ, 他の分光法と比較すると, 感度の面では光子エネルギーの大きい可視や紫外分光にどうしても劣る上, 分解能でも, レーザー技術の発達の結果, 赤外さらに可視領域でさえ, マイクロ波分光に匹敵する分解能をそなえた分光法も現われている. したがって, 今後の応用面での発展を考えると, マイクロ波分光でなければならぬような, より本質的な応用が重要な課題となろう.

本稿の後半で紹介したように, 最近になり, 小型で軽

量な半導体マイクロ波発振素子(ガンダイオードやYIG素子)や伝統的な点接触型検波器に代る低雑音の半導体検波器(ショットキーバリアダイオードなど)の利用が可能になり, また, 信号の処理あるいは分光器の操作に有効な小型電子計算機の普及もめざましい。今後, これらの素材を利用したマイクロ波分光器の性能の向上が大いに期待されるとともに, それらはより本質的な応用の展開へとつながって行くものと思う。

文 献

- 1) National Bureau of Standards: *Microwave Spectral Tables*, NBS Monograph 70 (U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1964-1969) Vols. I-V.
- 2) B. Starck: *Bibliographie mikrowellen spektroskopischer Untersuchungen*, Sektion Strukturdokumentation (University of Ulm, Ulm, ~1974).
- 3) C.H. Townes and A.L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- 4) W. Gordy and R.L. Cook: *Microwave Molecular Spectra* (Wiley Interscience, New York, 1970).
- 5) C.W. Holt, M.C.L. Gerry and I. Ozier: *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1033 (1973).
- 6) Y. Morino and S. Saito: *Molecular Spectroscopy, Modern Research*, ed. K.N. Rao and W.C. Mathews (Academic Press, New York, 1972), p. 9. および, 斎藤修二: 未発表.
- 7) D.R. Lide, Jr.: *Advances Anal. Chem. Instr.* **5**, 235 (1966).
- 8) A.S. Esbitt and E.B. Wilson, Jr.: *Rev. Sci. Instr.* **34**, 901 (1963).
- 9) 森野米三, 広田栄治: *日化* **85**, 535 (1964).
- 10) 広田栄治: *触媒* **13**, 31 (1971).
- 11) D.R. Lide, Jr. and D. Christensen: *J. Chem. Phys.* **35**, 1374 (1961).
- 12) E. Hirota and Y. Morino: *J. Chem. Phys.* **45**, 2326 (1966).
- 13) D.R. Lide, Jr. and D.E. Mann: *J. Chem. Phys.* **27**, 868 (1957).
- 14) T. Kondo, S. Saito, and K. Tamaru: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6857 (1974).
- 15) 市川 勝, 近藤俊彦: *化学の領域* **28**, 281, 373 (1974).
- 16) K. Hirota, Y. Hironaka, and E. Hirota: *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1645.
- 17) Y. Hironaka and K. Hirota: *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1558 (1965).
- 18) K. Hirota and Y. Hironaka: *J. Catalysis* **4**, 602 (1965).
- 19) K. Hirota and Y. Hironaka: *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 2638 (1966).
- 20) T. Ueda, J. Hara, K. Hirota, S. Teratani, and N. Yoshida: *Z. Physik. Chem.* **64**, 64 (1969).
- 21) T. Ueda and K. Hirota: *J. Phys. Chem.* **74**, 4216 (1970).
- 22) S. Naito, Y. Sakurai, H. Shimizu, T. Onishi and K. Tamaru: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1529 (1971).
- 23) S. Naito, T. Kondo, M. Ichikawa, and K. Tamaru: *J. Phys. Chem.* **76**, 2184 (1972).
- 24) A.L. Dent and R. J. Kokes: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6709 (1970).
- 25) T. Kondo, M. Ichikawa, S. Saito, and K. Tamaru: *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 1580 (1972).
- 26) Y. Sakurai, T. Onishi, and K. Tamaru: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 3094 (1971).
- 27) Y. Sakurai, T. Onishi, and K. Tamaru: *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 980 (1972).
- 28) T. Kondo, M. Ichikawa, S. Saito, and K. Tamaru: *J. Phys. Chem.* **77**, 299 (1973).
- 29) 近藤俊彦, 田丸謙二, 市川 勝, 斎藤修二: 第28春季日本化学会年会 (1973).
- 30) S. Naito, M. Ichikawa, S. Saito, and K. Tamaru: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 685 (1973).
- 31) T. Ueda: *Inter. Congr. Catalysis*, V (Palm Beach, 1972), *Catalysis* **26**, 431 (1973).
- 32) L. H. Scharpen, R. F. Rauskolb, and C. A. Tolman: *Anal. Chem.* **44**, 2010 (1972).
- 33) C. A. Tolman and L. H. Scharpen: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 584.
- 34) K. Hirota, N. Yoshida, S. Teratani, and T. Kitayama: *J. Catalysis* **13**, 306 (1969).
- 35) K. Hirota, N. Yoshida, S. Teratani, and S. Saito: *J. Catalysis* **15**, 425 (1969).
- 36) Y. Sakurai, Y. Kaneda, S. Kondo, E. Hirota, T. Onishi, and K. Tamaru: *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1496 (1968).
- 37) Y. Sakurai, Y. Kaneda, S. Kondo, E. Hirota, T. Onishi and K. Tamaru: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 3275 (1971).
- 38) K. Hirabayashi, S. Saito and I. Yasumori: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, 978 (1972).
- 39) N. Tani, M. Misono, and Y. Yoneda: *Chem. Lett.* **1973**, 591.
- 40) R. Criegee: *Rec. Chem. Progr.* **18**, 111 (1957).
- 41) N. L. Bauld, J. A. Thompson, C. E. Hudson, and P. S. Bailey: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1822 (1968).
- 42) R. W. Murray, R. D. Youssefyeh, and P. R. Story: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2429 (1967).
- 43) C. W. Gillies and R. C. Kuczkowski: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6337 (1972).

- 44) C.W. Gillies and R. L. Kuczkowski: J. Am. Chem. Soc. **94**, 7609 (1972).
- 45) R. P. Lattimer, C. W. Gillies, and R. L. Kuczkowski: J. Am. Chem. Soc. **95**, 1348 (1973).
- 46) R. P. Lattimer, R. L. Kuczkowski, and C. W. Gillies: J. Am. Chem. Soc. **96**, 348 (1974).
- 47) C. W. Gillies, R. P. Lattimer, and R. L. Kuczkowski: J. Am. Chem. Soc. **96**, 1536 (1974).
- 48) R. P. Lattimer and R. L. Kuczkowski: J. Am. Chem. Soc. **96**, 6205 (1974).
- 49) A. M. Bass and H. P. Broida, editors: *Formation and Trapping of Free Radicals* (Academic Press, New York, 1960).
- 50) F. K. McTaggart: *Plasma Chemistry in Electrical Discharges* (Elsevier, Amsterdam, 1967).
- 51) T. M. Sanders, A. L. Schawlow, G. C. Dousmanis, and C. H. Townes: Phys. Rev. **89**, 1158 (1953).
- 52) G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, and C. H. Townes: Phys. Rev. **100**, 1735 (1955).
- 53) F. X. Powell and D. R. Lide, Jr.: J. Chem. Phys. **41**, 1413 (1964).
- 54) M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook, and W. Gordy: J. Chem. Phys. **41**, 1687 (1964).
- 55) S. Saito: J. Chem. Phys. **53**, 2544 (1970).
- 56) T. Amano, E. Hirota, and Y. Morino: J. Mol. Spectrosc. **27**, 257 (1968).
- 57) T. Amano, S. Saito, E. Hirota, Y. Morino, D. R. Johnson, and F. X. Powell: J. Mol. Spectrosc. **30**, 275 (1969).
- 58) F. X. Powell and D. R. Johnson: J. Chem. Phys. **50**, 4596 (1969).
- 59) S. Saito: J. Mol. Spectrosc. **48**, 530 (1973).
- 60) T. Amano, S. Saito, E. Hirota, and Y. Morino: J. Mol. Spectrosc. **32**, 97 (1969).
- 61) T. Amano and E. Hirota: J. Mol. Spectrosc. **45**, 417 (1973).
- 62) S. Saito and T. Amano: J. Mol. Spectrosc. **34**, 383 (1970).
- 63) T. Amano and E. Hirota: J. Chem. Phys. **57**, 5608 (1972).
- 64) L. W. Hrubesh, E. A. Rinehart, and R. E. Anderson: J. Mol. Spectrosc. **36**, 354 (1970).
- 65) R. D. Brown, F. R. Burden, P. D. Godfrey, and I. R. Gillard: J. Mol. Spectrosc. **52**, 301 (1974).
- 66) S. Saito: Astrophys. J. **178**, L95 (1972).
- 67) J. A. Austin, D. H. Levy, C. A. Gottlieb, and H. E. Radford: J. Chem. Phys. **60**, 207 (1974).
- 68) R. C. Mockler and G. R. Bird: Phys. Rev. **98**, 1837 (1955).
- 69) J. McGurk, H. L. Tigelaar, S. L. Rock, C. L. Norris, and W. H. Flygare: J. Chem. Phys. **58**, 1420 (1973).
- 70) F. J. Lovas and D. R. Johnson: J. Chem. Phys. **55**, 41 (1971).
- 71) F. X. Powell and D. R. Lide, Jr.: J. Chem. Phys. **45**, 1067 (1966).
- 72) D. R. Johnson and F. X. Powell: Science **164**, 950 (1969).
- 73) D. J. Meschi and R. J. Myers: J. Mol. Spectrosc. **3**, 405 (1959).
- 74) J. K. Tyler: J. Chem. Phys. **40**, 1170 (1964).
- 75) E. F. Pearson and R. V. McCormick: J. Chem. Phys. **58**, 1619 (1973).
- 76) K. Takagi and S. Saito: J. Mol. Spectrosc. **44**, 81 (1972).
- 77) S. Saito and K. Takagi: Astrophys. J. **175**, L47 (1972).
- 78) D. R. Johnson and F. X. Powell: Science **169**, 679 (1970).
- 79) D. R. Johnson and F. J. Lovas: Chem. Phys. Lett. **15**, 65 (1972).
- 80) F. J. Lovas, E. Tiemann, and D. R. Johnson: J. Chem. Phys. **60**, 5005 (1974).
- 81) J. H. VanVleck: Rev. Mod. Phys. **23**, 213 (1951).
- 82) R. A. Frosch and H. M. Foley: Phys. Rev. **88**, 1337 (1952).
- 83) A. Carrington: *Microwave Spectroscopy of Free Radicals* (Academic Press, New York, 1974).
- 84) D. M. Rank, C. H. Townes, and W. J. Welch: Science **174**, 1083 (1971).
- 85) G. Winnewisser, P. G. Mezger, and H. D. Breuer: Topics in Current Chem. **44**, 1 (1974).
- 86) S. Saito: Tetrahedron Lett. **48**, 4961 (1968).
- 87) S. Saito: Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 667 (1969).
- 88) W. H. Breckenridge and T. A. Miller: J. Chem. Phys. **56**, 465 (1972).
- 89) D. M. Lemal and P. Chao: J. Am. Chem. Soc. **95**, 922 (1973).
- 90) F. J. Lovas, F. O. Clark, and F. O. Tiemann: Fifth Austin Symposium (Austin, 1974).
- 91) F. O. Clark, F. J. Lovas, and D. R. Johnson: Sym. Mol. Struct. Spectrosc. (Columbus, Ohio, 1974).
- 92) H. E. Radford: Rev. Sci. Instr. **39**, 1687 (1968).
- 93) L. W. Hrubesh, R. E. Anderson, and E. A. Rinehart: Rev. Sci. Instr. **42**, 789 (1971).
- 94) L. W. Hrubesh, R. E. Anderson, and E. A. Rinehart: Rev. Sci. Instr. **41**, 595 (1970).
- 95) L. W. Hrubesh: Radio Sci. **8**, 167 (1973).
- 96) J. A. Hodgeson, W. A. McLennan, and P. L. Hanst: Science **182**, 248 (1973).
- 97) R. J. Collier: Rev. Sci. Instr. **25**, 1205 (1954).
- 98) P. H. Verdier: Rev. Sci. Instr. **29**, 646 (1958).

- 99) A. Dymanus: Rev. Sci. Instr. **30**, 191 (1959).
100) E.B. Treacy and Y. Beers: J. Chem. Phys. **36**, 1473 (1961).
101) T.M. Srinivasan: Phys. Scr. **7**, 84 (1973).
102) H. Uehara, T. Tanimoto, and Y. Ijuuin: Chem. Phys. Lett. **26**, 578 (1974).
103) H. Uehara and Y. Ijuuin: Chem. Phys. Lett. **28**, 597 (1974).
104) L.W. Hrubesh, A.S. Maddux, and D.C. Johnson: to be published.
105) D.H. Martin, ed.: *Spectroscopic Techniques for Far-Infra-Red, Submillimeter and Millimeter Waves* (Noth-Holland, Amsterdam, 1967).
106) D.A. Ramsay, ed.: *Spectroscopy in MTP International Review of Science* (Butterworths, London, 1972), Physical Chemistry Series One, Vol. 3 p. 241.
107) W.C. King and W. Gordy: Phys. Rev. **90**, 318 (1953); **93**, 407 (1954).
108) P. Helminger, F.C. DeLucia, and W. Gordy: Phys. Rev. Lett. **25**, 1397 (1970).
109) A.F. Krupnov: Preprint No. 40, Radiophysical Institut, Gorky, USSR (1973).
110) S.P. Belov, A.V. Burenin, L.I. Gershtein, V.V. Korolikhin, and A.F. Krupnov: Opt. Spektros. **35**, 295 (1973).
111) A. F. Krupnov, L. I. Gershtein, V. G. Snustov, and S. P. Belov: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Radio. **13**, 1403 (1970).
112) M.L. Veingerov: Dokl. Akad. Nauk SSSR: **19**, 687 (1938).
113) E.L. Kerr and I.G. Atwood: App. Opt. **7**, 915 (1968).