赤 外 レ ー ザ ー に よ る 化 学 反 応

片 山 幹 郎

東京大学教養学部基礎科学科 東京都目黒区駒場3-8-1

(昭和53年6月27日受理)

Infrared Laser Induced Chemical Reactions

Mikio KATAYAMA

Department of Pure and Applied Sciences, College of General Education, The University
of Tokyo, Komaba, Meguro ku, Tokyo 153

(Received June 27, 1978)

1. は じ め に

可視および紫外光によって化学反応が誘起されることは100年以上も前から知られており、多くの研究報告がある。然し赤外線によって生ずる化学反応にはほとんど注意が払われていなかった。1955年、カリフォルニア大学の大学院学生 Becker¹⁾ が窒素マトリックス中の HN_3 と O_2 の光分解生成物の赤外吸収スペクトルを測定中、そのスペクトル強度が時間と共に変化することを見出した。Pimentel²⁻⁴⁾ はその化合物がシスおよびトランス HNO_2 で Becker の見出した赤外吸収スペクトルの時間変化は熱によるものではなく、赤外線によって誘起されるシス $\leftrightarrow$ トランスの異性化反応であることを明かにした。すなわち、彼等は波数 $3650\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ の赤外光を HONO に照射しながら、シスおよびトランス形分子の振動スペクトル強度の変化を調べて、シス形の振動強度が減少しトランス形の強度が増加すること、及び長時間の赤外光照射によってシス形およびトランス形の強度比が一定値になることを見出した。DONO についても同様の結果が得られているが、この場合には HONO に比べて高い振動数の赤外線 $4100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ を用いている。これ等の実験結果は赤外線照射によってシス $\leftrightarrow$ トランスの異性化反応がおこった事を示している。Pimentel によれば、この研究は赤外線誘起化学反応の最初のものである。古くは赤外線は熱線とも呼ばれた事から判るよ

うに、赤外線による反応と熱による反応の区別は困難であったと想像される。

赤外線レーザーが開発され、強力にして単色の光源が得られるようになって、はじめて赤外線による反応と熱反応を明確に区別出来る実験手段が提供されることになり、赤外レーザー誘起化学反応が化学反応を研究する一分野として発展しはしめたのである。

レーザー光化学反応の研究は、この方法が同位体分離の新しい有力な技術として脚光を浴びはしめてから、新しい化学反応研究の手法として発展してきた。特に1974年、 ^{235}U のレーザーを用いた同位体分離の成功が報じられて以来、従来の方法による同位体分離とレーザーを用いた同位体分離の経済面からの検討も加えられ、レーザー同位体分離が1~2桁コスト安になるとも見積られている。レーザーを用いた同位体分離は1967年にはしめる Schawlow はルビーレーザーを用いて Br の同位体分離の実験を試みた。1970年、ソ連では Karlov 等が炭酸カスレーザーを用いて BCl_3 の光分解の研究を行っているが間もなく BCl_3 の ^{10}B , ^{11}B の赤外レーザーによる分離、 SF_6 の ^{32}S , ^{34}S の炭酸カスレーザーを用いた分離の成功が報告されて以来、多くの研究結果の報告がある。本誌に於ても Shimoda⁵⁾ の総合報告「レーザーによる同位体分離」があり、ここには1975年頃迄の報文がほとんど取りあげられて居り、丁寧な解説が与えられている。他にも多くの総説⁶⁻⁸⁾ があるが、ここにはその

2~3を参考文献としてあけるに止めよう

2. 振動励起と反応速度

化学反応の速度は活性化エネルギーが小さくなれば増加する。従って、反応分子が振動励起されれば反応は促進される事が予想される。温度上昇によって反応速度が大きく増加することは、この事実を示すものである。この予想はレーザーを用いる実験ではしめて明確になった。最初の実験は Odierne 等⁹⁾ によって行なわれた。HCl の分子線と K 原子線を交差させて $K + HCl \rightarrow H + KCl$ の反応を起させる。HCl レーザーで HCl 分子を $v=1$ (v : 振動量子数) に励起した時は $v=0$ の状態に比べて、反応速度が 100 倍にもなる事が明かにされたのである。

の反応でも HCl($v=4$) の状態が最も速く反応していることが知られている¹⁰⁾。この反応を HCl レーザーを用いて HCl($v=2$) に励起した時には $v=0$ の状態に比べて反応速度が 10^{11} 倍増加し、この反応が Cl の同位体分離に有効であることも知られている¹¹⁾。また HCl($v=1$) と O または H 原子との反応も HCl($v=0$) の反応と比べると数倍から 100 倍程度増加することも明かにされた¹²⁾。

O₃ は炭酸カスレーサーによって ν_2 モードに励起されるか振動状態間の相互作用によって ν_2 状態に励起された O₃ が生成し

の反応が進む。反応速度は振動励起のない場合に比べて約 22 倍に増加していることが知られている。この研究は多くの人々によって行なわれ、 ν_1 , ν_2 および ν_3 の振動間 ($V-V$) 相互作用が大きな役割を果たしている事が明らかにされている^{13~16)}。上の反応で CO レーザーを用いて、NO 分子の振動を励起 ($v=1$) すると

の反応速度は 6 倍

の速度は約 20 倍、振動励起しない場合に比較して増加する事が確かめられている¹⁷⁾。

3. CW レーザーによる反応

初期の赤外レーザー誘起化学反応は可視・紫外光あるいは赤外光ルミネッセンスを観測して反応過程を追跡する研究が多く行なわれている。1966年、Bordé 等は出力 150W 程度の炭酸カスレーサーを NH₃, SF₆, C₂H₄, CH₂

=CHCH₃, CH₂=C=CH₂ および PH₃ 等の化合物に照射し、その際、放出される可視および赤外ルミネッセンスを観測して分解の過程を調べた^{15, 19)}。NH₃ では NH₂ ランカルが生ずることを確認している。

CW および Q-スイッチ炭酸カスレーサー照射 BCl₃ の可視光および赤外ルミネッセンスを観測し、その分解反応の研究も行なわれている。気体の圧力が 150 Torr 程度ではルミネッセンスの強度 I は $I \propto P^{2.5}$ の関係を満足するか 675 Torr では $I \propto P^2$ になる。但し P はレーザーパワーである。

CW 炭酸カスレーサーによる反応が熱反応と異なる生成物を与えることを最初に確認したのは Basov 等²¹⁾ の N₂F₄ の赤外レーザー誘起化学反応の研究である。熱反応では $3N_2F_4 \rightarrow 4NF_3 + N_2$ の反応が進行し、NO と混合しても NO は反応には関与しない。然しなから 50W の CW 炭酸カスレーサーを N₂F₄ と NO (100 Torr, 100 Torr) の混合物に短時間照射すると FNO, N₂, F₂ 等が生じ熱反応とは全く異なることが明らかにされている。

一般には CW 炭酸カスレーサーによって起こされる反応では熱反応と類似の生成物が得られることが多い。limonene や CH₂=CH(CH₃)=CH₂²²⁾ あるいは CF₂Cl₂^{23, 24)} 等がその例である。CF₂Cl₂ の分解は 400W の CW 炭酸カスレーサーを用いて行なわれ

の反応が進行していることが確かめられている。また反応速度はレーザーパワーの 5 乗に比例している。炭酸カスレーサー誘起反応では SF₆ を混合すると増感反応が観測されることも多いが、この場合は反応速度が減少する。

たかたか数 W の炭酸カスレーサー照射による反応が非熱反応的である例として種々の B 化合物の例がある。圧力 200 Torr の B₂H₆ に 1.6W の炭酸カスレーサーで照射すると黄色のルミネッセンスを放出して B₂₀H₁₆ が生成する²⁵⁾。B₂H₆ の熱反応では種々の分子が生成するかその中に B₂₀H₁₆ は見出されていない。

HBr と B(CH₃)₃, B(CH₃)₂Br あるいは BClBr₂ をそれぞれ混合して CW 炭酸カスレーサー誘起反応の研究も行なわれている²⁶⁾。これ等の反応は下に示す波長のレーザー又は温度で進行する。

- (1) $B(CH_3)_3 + HBr \rightarrow B(CH_3)_2Br + CH_4$,
970 5 cm⁻¹ 又は 150~150°C
- (2) $B(CH_3)_2Br + HBr \rightarrow BClBr_2 + CH_4$,
1039 4 cm⁻¹ 又は >250°C
- (3) $BCH_3Br_2 + HBr \rightarrow BBr_3 + CH_4$,
970 5 cm⁻¹, 1039 4 cm⁻¹ 又は >450°C

いま、 BCH_3Br_2 (100 Torr), HBr (200 Torr), $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (20 Torr) を混合して波数 $970\text{--}55\text{ cm}^{-1}$ の CW レーザー (4.5 W) を60分間照射すると (3) 式に従って BBr_3 が生ずる。このとき $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ は変化しないのでこの混合気体の温度は 250°C より低いことは明かである。レーザーによって反応 (3) は 250°C より低い温度で進行したことになる。この反応を熱によって進めるには気体の温度を 450°C 以上にする必要があるので、赤外レーザーによって進行するこの反応は非熱反応であることを示している。

H_3BPF_3 および D_3BPF_3 の炭酸カスレーザーによる分解反応の研究も行なわれており、 B_2H_6 あるいは B_2D_6 および PF_3 が生成するか、D 置換体においては ^{10}B , ^{11}B の同位体分離が可能であることをこの研究は示している^{27, 28)}。

照射する CW 炭酸カスレーザーの振動数によって反応速度が大きく変化する例も知られている。 $\text{CF}_2\text{Cl} \cdot \text{CF}_2\text{Cl}$ は 921 cm^{-1} および 1052 cm^{-1} には等しい強度の吸収を持つ。数 W 程度の炭酸カスレーザー照射によって生ずる分解物は何れも C_2F_4 および CF_2Cl_2 であるか、 921 cm^{-1} の赤外レーザー反応は 1052 cm^{-1} の反応速度に比べて 100 倍以上速かであることが明かにされている²⁹⁾。

赤外レーザー化学反応を利用して市販 BCl_3 中に含まれる不純物 COCl_2 を除去する実験がある³⁰⁾。市販 BCl_3 に 100 W 炭酸カスレーザーを 4 秒間照射すると BCl_3 の増感反応によって不純物 COCl_2 が殆ど分解してしまう。レーザー誘起化学反応の興味ある応用例である。

4. TEA 炭酸ガスレーザー誘起化学反応

4.1 TEA CO_2 レーザーによる反応の特性

TEA CO_2 レーザーが開発され、その出力の大きい事を利用して多くの赤外誘起化学反応の研究が行なわれるようになった。このレーザーは自作のものでもピーク値 10 MW/cm^2 程度の出力は容易に得られている。但し、気体 (CO_2 , He , N_2) の混合比によって、時間巾 $100\mu\text{sec}$ のパルスのみか得られるものと、パルス巾 $100\mu\text{sec}$ 程度の主ピークと続いてその $1/10$ 程度のピーク値を持ちパルス巾 $2\mu\text{sec}$ 程度のテールを持つ 2 種類のパルス波形がある事に注意しなければならぬ。

多くの実験ではこのレーザーをレンズで集光して試料に照射し反応を起させている。レーザーパワーが大きいので気体中 (液体中に於ても) で誘電破壊を起すことが屢々ある。誘電破壊とは分子がレーザー光の多光子を吸収してイオン化し、生じた電子がレーザー光との相互作用

に基づく Inverse Bremsstrahlung によって急激に加速され、この電子と分子の衝突が更に多くの分子のイオン化をなた的に発生させる現象である。従って誘電破壊によって生ずる化学反応は多数の電子およびイオンが関与するもので、その性質は放電によって起される化学反応に類似している。誘電破壊をおこさないためには、すなわち可能な限り純粋な赤外光多光子過程による反応を行なわせるためには、気体の場合、低い圧力で反応を行なわせる必要がある。

TEA CO_2 レーザーによる CH_3Cl , CF_4 , CCl_2F_2 , SiF_4 , NH_3 等気体の可視紫外部ルミネッセンスおよび誘電破壊発光スペクトルの観測によるレーザー誘起化学反応の研究は Isenor, Richardson 等によって行なわれた^{31~34)}。気体の圧力は何れも $50\text{--}1000$ Torr で赤外レーザー誘起反応としては比較的高い圧力で行なわれている。用いられたレーザーの波形は主ピーク値 0.5 MW/cm^2 , パルス巾 $200\mu\text{sec}$ で、続いて巾 $3\mu\text{sec}$ 程度、ピーク値 50 KW のテールを持っている。このレーザーを各種の焦点距離を持つレンズで気体に集光し、側面の窓からルミネッセンスおよび誘電破壊による発光スペクトルを測定して分解生成物を調べている。ルミネッセンスの強度は誘電破壊による発光に比べて桁違いに弱く、 CCl_2F_2 の場合にはルミネッセンスは C_2 の Swan band が主であり、誘電破壊によるスペクトルは C_2 のスペクトルも観測されるか原子スペクトルかはるかに強いことが認められている。C を含む化合物では大抵の場合、 C_2 のスペクトルがみられる。 SiF_4 のルミネッセンススペクトルからは SiF の生成が、 NH_3 の場合には NH_2 の生成が認められるか、生成の速度は熱反応と異なるようである。純粋な CH_4 の場合には C_2 のスペクトルが観測しにくいのに微量の SiF_4 を混合するとルミネッセンススペクトルに C_2 がみられるのは興味のある事である。

Lyman 等は N_2F_4 を 100 mJ 程度の炭酸カスレーザーで照射しその生成物 NF_2 を紫外線吸収で定量し熱分解生成量よりはるかに多い事から、赤外レーザー分解は熱によるものではないと結論している^{35~37)}。また SF_6 あるいは N_2F_4 と H_2 の混合カスを TEA CO_2 レーザーで照射し急激な反応が起こる事を見出している。その際、可視紫外光および赤外の発光を観測し、特に HF 赤外レーザーの放出を観測している。 SF_6 と H_2 の混合気体³⁸⁾に於ては HF レーザーの利得は大きく、その発振は TEA CO_2 レーザー照射の初期におこり、爆発的反應によってレーザー発振がおこる事を見出している。この実験事実から、レーザー光によって SF_6 分子から F 原子が熱的に解離するものではないと結論している。

N_2F_4 と H_2 の混合気体では HF レーザーの利得は SF_6 に比べて小さいことを見出している

BCl_3 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 等の TEA CO_2 レーザーによって誘起されるミネッセンスが観測されているが、生成物に関しては詳しくは調べられていない³⁹⁻⁴¹⁾ Letokhov 等⁴²⁾ は炭酸カスレーサーの領域に吸収を持つ C_2H_4 , CH_3OH , CH_3NO , CH_3CN , CF_2Cl_2 , BCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 等の TEA CO_2 レーザー照射によるルミネッセンスより種々のラシカルの生成を報している。即ち、炭素化合物に於ては C_2 の他 CH_3OH では CH , OH , CH_3NO_2 では CN , CH , OH , O_2 , NH , CH_3CN では CN , CF_2Cl_2 では Cl , BCl_3 では BCl ラシカルが生成することを見出している

また CH_3F と Cl_2 の混合カスの炭酸カスレーサーによる反応生成物は Cl_2 の増加と共に CH_2FCl , CHFCl_2 , CFCl_3 と変化することが知られている⁴³⁾ CClF_3 は 1090 cm^{-1} の赤外線多光子吸収によって C_2F_6 , CF_4 , CCl_2F_2 等が生ずるか、 H_2 を混合すると主生成物は CHF_3 で他に微量の C_2F_4 , C_2H_2 等が生成する CCl_3F 分子の赤外反応生成物は H_2 混合の有無にかかわらず、

$\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, シスおよびトランス $\text{CClF}=\text{CClF}$ が生成することが明かにされている⁴⁴⁾ また $\text{cyclo C}_4\text{F}_8$ は TEA CO_2 レーザー照射によって C_2F_4 かできることも知られている

赤外レーザー多光子解離によって振動励起状態の分子が生成することを赤外ルミネッセンスで検知している実験がある CH_3ONO の赤外レーザー分解生成物には H_2CO が含まれているか、 $4.7\sim 5.1\mu\text{m}$ の赤外光を放出していることから振動励起 H_2CO が生じているものとされている⁴⁶⁾ シクロプロパン C_3H_6 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$ CH_3 , $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2$ CH_3 等の TEA CO_2 レーザー誘起化学反応の研究も行なわれているが、これ等の結果によればその生成物は熱反応とやや異なると報告されている⁴⁷⁻⁴⁹⁾

4.2 簡単な有機化合物の赤外誘起化学反応

$10.4\mu\text{m}$ あるいは $9.4\mu\text{m}$ 領域に吸収を持つ比較的簡単な有機化合物に 1J 程度の出力の TEA CO_2 レーザーを照射した時、どのような反応生成物が生ずるか、あるいはこれ等の反応に一定の規則性があるとするは、それはどのようなものであるかを探り出すためわれわれは 2

Table I 簡単な有機化合物の炭酸カスレーサー誘起化学反応

化合物 (圧力)	生成物 (分圧)	照射条件
C_2H_4 (20 Torr)	C_2H_2 (1.8 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (22 Torr)	C_2H_2 (2.2 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ (10 Torr)	C_2HCl (1.5 Torr)	$9.6\mu\text{m}$ P+R, 1500 shots*
	C_2H_2 (0.5 Torr)	
C_2HCl_3 (18 Torr)	C_2Cl_2 (5 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
	C_2HCl (0.5 Torr)	
C_2HCl_3 (20 Torr)	C_2H_2 (2.7 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
+ H_2 (20 Torr)	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ (0.7 Torr)	
	C_2HCl (0.1 Torr)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (20 Torr)	C_2H_4 (5 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
	C_2H_2 (1 Torr)	
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_3$ (10 Torr)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (1.7 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ R, 1500 shots
	C_2H_2 (1 Torr)	
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_3$ (10 Torr)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (4.4 Torr)	$9.6\mu\text{m}$ P, 1500 shots*
	C_2H_2 (1.4 Torr)	
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_3$ (10 Torr)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (1.5 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 1500 shots*
+ SF_6 (1 Torr)		
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (20 Torr)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (<0.1 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
CH_3-CCl_3 (20 Torr)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (<0.1 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (11 Torr)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (1.1 Torr)	$10.6\mu\text{m}$ P, 3000 shots
	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (trans) (0.3 Torr)	
	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (cis) (0.5 Torr)	

* 20 mmφ, 長さ 5 cm のセル使用 (他の測定には 30 mmφ, 長さ 10 cm のセル使用)

～3の実験を行った。その結果を以下に述べよう⁵⁰⁾

われわれの用いた TEA-CO₂ レーザーは自作のもので、Regowski 電極を持つ二重放電型である。普通の状態では 10.4 μm 帯の P(20) を中心とする数本 P(18), P(16), P(14), P(22), R(16) の発振がみられる。全出力は 1J, パルス巾は 100 μsec であるが P(20) が最も強く、他の発振線の強度は P(20) の 10%以下である。共振器の中に長さ 3 cm の吸収セルを入れ、適当な圧力の SF₆ あるいは C₂H₅Cl 等を入れると 9.4 μm 帯の発振がみられる。SF₆ 150 Torr では 9.4 μm P(20) を中心とする数本、C₂H₅Cl 150 Torr 入れた時には 9.4 μm R(16) を中心とする R 枝の発振がみられる。全出力は何れも 900 mJ 程度である。

エチレンおよびその塩素誘導体、エタン塩素誘導体に対するわれわれの結果を Table I に示す。生成物は赤外吸収スペクトルを測定して同定したものである。

4.2.1 エチレンおよびその塩素誘導体

C₂H₄ の ν₂ ハントは 10.4 μm 領域に強い吸収を持っており、炭酸カスレーザー誘起反応による主生成物は C₂H₂ である。Letokhov 等⁵¹⁾の結果によれば、主生成物は C₂H₂ および C₂H₆ で他に微量の C₆H₈ を検出している。但し彼等の実験は C₂H₄ 0.7 Torr で行なわれている。出力 100 W の CW CO₂ レーザーを用いて反応を行なわせた結果、C₂H₂, C₂H₆, CH₄ および H₂C=CH-CH=CH₂ が生成物として得られたと云う報告もある⁵²⁾。熱分解による反応は 3C₂H₄→2CH₄+2C₂H₂ である事が知られて居り、赤外レーザーによる反応は脱 H₂ 反応で熱反応と明らかに異なる結果が得られている。

C₂H₃Cl は炭酸カスレーザーの巾広い領域に吸収を持っているので、10.4 μm P, R 枝および 9.4 μm P 枝のとの発振線で励起しても分解反応が起る。反応生成物は C₂H₂ で、この反応は脱 HCl 反応で脱 H₂ 反応は起っていない。10.4 μm R 枝による反応量は 9.4 μm P 枝による反応量より 2.7 倍程度多い。この結果は赤外吸収強度の相違によるものと思われる。Lussier 等⁵³⁾もわれわれと同じ結果を報告している。500～600°C の熱反応では chloropropene が生成することか知られており、赤外レーザー反応とは全く異なっている。

H₂C=CCl₂ の炭酸カスレーザー反応では C₂HCl と C₂H₂ が生成する。両者の濃度比は 2.2:1 である。CIHC=CHCl (トランス) の赤外レーザー反応に比べてその比は小さい。2 個の塩素原子が同じ C 原子と結合しているため、C₂H₂ 分子が生成するためには H の移動を必要とする。この分子は 10.4 μm 領域に吸収がないので、SF₆ を混合して、はしめて 10.4 μm レーザー

Table II Cl₂C=CH₂ の TEA-CO₂ レーザー誘起反応

試料	直接励起	SF ₆ 増感反応
	Cl ₂ C=CH ₂ (14 Torr)+SF ₆ (1 Torr)	
レーザー線	9.6 μm R	10.6 μm P
レーザーの相対強度	1	～1.5
相対的吸収強度	1	～5
反応速度	>6	1

で反応を誘起することかできる。結果を Table II に示す。直接励起の反応効率かはるかに良い事を示している。

CIHC=CCl₂ では主反応生成物 C₂Cl₂ の他、赤外吸収スペクトルの観測から C₂HCl および HCl の生成が認められている。熱反応では HCl と固体 C₆Cl₆ が生成する事が知られている⁵⁴⁾。この分子の熱反応と赤外レーザー反応の相違点は両反応の特質について何等かを示唆を与えるように思われる。すなわち、熱反応では生成したと推測される C₂Cl₂ 分子が完全に重合して C₆Cl₆ が生成し、熱反応生成物中には C₂Cl₂ は存在しない。一方、赤外レーザー反応では生成した C₂Cl₂ は大部分その状態で存在する。ここに一つの推測を加えるならば、赤外レーザーによる反応では多重振動励起によって C₂Cl₂ が生成してもその並進温度は余り高くないので重合せず、一方熱反応では C₂Cl₂ の並進温度も充分高くなり重合するものと考えられよう。CIHC=CCl₂ と H₂ の混合気体の赤外レーザー反応では C₂Cl₂ は生成せず、C₂H₂ が最も大量について Cl₂C=CH₂ と僅かの C₂HCl を生ずる事がわかった。この事実は赤外レーザー誘起反応が単純な脱 HCl 反応でない事を示すものと思われる。

4.2.2 エタン塩素誘導体の赤外レーザー反応

C₂H₅Cl の赤外レーザー誘起反応では C₂H₄ と C₂H₂ が 10.3～2.1 の割合で生成する。C₂H₄ も 10.4 μm レーザーで C₂H₂ に変化するので 10.4 μm レーザーによって C₂H₅Cl から生じた C₂H₄ が更に同じレーザー光を吸収して C₂H₂ が生じたとすると、C₂H₂ の生成量はわれわれの観測した量の 1/10 以下でなければならない。したがって大部分の C₂H₂ は C₂H₄ と殆ど同時に生成したのと考えられよう。ただし、第一段の反応で励起状態の C₂H₄ ができ、この分子が赤外レーザーを吸収して C₂H₂ に変化する過程も部分的には考えられる。熱反応では C₂H₄ は生ずるか C₂H₂ はほとんど生成しない事が知られている⁵⁵⁾。

H₃C-CHCl₂ は炭酸カスレーザーの発振領域全体にわたって吸収を持っており、このレーザー線を用いても

Table III $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ の赤外反応生成量の
レーザー波長依存性

レーザー	10 4 μm R	9 4 μm P	9 4 μm R
相対的反応収量	0 48	1 00	0 22
生成物中における C_2H_2 の量 (%)	45	28	20

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ と C_2H_2 が生成する 用いるレーザー線による生成量の変化を Table III に示す この反応の主生成物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ は 9 4 μm R 枝に吸収かないので $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ を 9 4 μm R 枝のレーザー光で分解した時生ずる C_2H_2 は $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ と殆ど同時に生成したものと考えられる 10 4 μm R 枝, 9 4 μm P 枝のレーザー光によって生成する C_2H_2 は

の様に二段階で生成するものと、直接一段階で生成するものととの和とすると生成量の関係が満足に説明される $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$ の熱分解で生ずる C_2H_2 は主成分分子 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ の 3% 程度であることが知られている これ等の実験結果は赤外レーザーによる反応と熱反応が微妙に異なるものである事を示している

その他のエタン塩素誘導体の炭酸カスレーザーによる反応も脱 HCl が主反応となっている $\text{Cl}_2\text{HC}=\text{CH}_2\text{Cl}$ の赤外レーザーによる分解生成物はシスおよびトランス $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ と $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ が 0.5 : 0.3 : 1 : 1 の割合である この分子の熱分解は単分子反応とラシカル反応で進行^{56, 57)}し、分解生成物 $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ と $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ の比は 0.7 であるが、ラシカル連鎖反応を停止させると $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ が減少することがわかっている 赤外レーザー誘起反応ではこの比が 1.4 となっており、主としてラシカル反応的に進行していると推論される

また、Braun 等⁵⁸⁾は $\text{I-C}_4\text{H}_9\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の炭酸カスレーザー誘起反応において、 Cl あるいは Br 化合物は脱 HX 反応が主反応であるが I- 化合物では I 原子脱離と脱 HI 反応の競争反応であることを示している $\text{I-C}_4\text{H}_9$, C_3H_6 等の赤外レーザーによる反応は脱 H_2 が主反応となっている

4.3 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の炭酸ガスレーザーによる反応

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ は炭酸カスレーザーの 9 4 μm 領域に強い吸収がある。その振動スペクトルは Mann 等⁵⁹⁾によって解析され 1058 cm^{-1} にピークを持つ吸収は ν_4 に 1080 cm^{-1} にピークを持つ吸収は $2\nu_{10}$ と帰属されている したがって 9 4 μm TEA CO_2 レーザーで励起すると容易に分解する 既に多くの研究^{41, 42, 60)}が報告されているが、相互に矛盾する結果を含んで居り何れも完全な実験

Table IV $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ のフラッシュフォトリシス、赤外
レーザー反応、熱分解の生成物

反 応	生 成 物
フラッシュフォトリシス	CF_2 , CFCl (CF_3Cl , CF_4)
炭酸カスレーザー誘起反応	C_2F_4 , $\text{ClFC}=\text{CFCl}$ (トランス)
熱反応	$ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{F} \\ \quad \\ \text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array} $ C_3 および C_4 化合物

結果とは申し難い われわれはやや、丁寧な実験を行いこの分子の赤外レーザーによる反応過程をある程度明らかにしたのでその結果を紹介する⁶¹⁾

4.3.1 反応生成物と反応の初期過程

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ は赤外レーザーによって反応し易く、比較的低出力の TEA CO_2 レーザーすなわち 30 mJ のレーザー光照射によって C_2F_4 と $\text{ClFC}=\text{CFCl}$ (トランス) がほぼ等量できる この結果は Table IV に示すように熱反応、およびフラッシュ・フォトリシスの結果と全く異なるものである 300—500°C の熱反応は Atkin 等⁶²⁾によって調べられており $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の二量体、すなわちトランスおよびシスの 1,2-dichloro-hexafluoro cyclobutane が生成する それ以上の温度ではこの他にも $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ より分子量の大きい C_3 および C_4 化合物も生成することが知られている⁶³⁾

一方、フラッシュ・フォトリシスでは CF_2 および CFCl ラシカルが生成し、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と H_2 の混合気体では H_2CFCl が生成することか Tyerman の研究⁶⁴⁾によって知られている われわれも 2KJ の Xe フラッシュを用いて $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ を光分解し、その生成物を赤外吸収で調べたところ CF_3Cl および CF_4 が生成していることを見出した

ところで 9 4 μm の赤外レーザーによって誘起されるこの分子の反応で C_2F_4 と $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}$ (トランス) が生成する機構については種々の過程が考えられよう 赤外レーザーによる反応が幾分熱反応に似た点もある事実から、赤外レーザー照射によって $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の二量体が生成し、それが再び 2 分子に分解する過程が考えられる その可能性を検討するために、われわれは次に述べる実験を行った 即ち、210°C で $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の熱反応による二量体をつくり、分溜して 1,2-dichlorohexafluoro-cyclobutane を精製した この分子のシス およびトランス形は 9.4

μm および $10\ 4\mu\text{m}$ に赤外吸収があるので、炭酸カスレーザー照射による分解反応の実験を行った この二量体に $9.4\mu\text{m}$ TEA CO_2 レーザーを 30 分間照射すると $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と C_2F_4 が 7 : 4 の比で生成し、 $10\ 4\mu\text{m}$ のレーザーによっては $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と極く微量の C_2F_4 が生成するか、 $\text{ClFC}=\text{CFCl}$ (トランス) は全く生じないことが判った またこの二量体の赤外レーザーによる反応は、上に述べた条件で 10% 程度である 従って、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の $9\ 4\mu\text{m}$ レーザーによる反応は、中間体として二量体が生成し、続いてその分解によって C_2F_4 と $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ (トランス) が生ずるものではないと推定される

また、フッ素・フォトリシスと同様に CF_2 , CFCl ラチカルが生成しその再結合で C_2F_4 と $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ (トランス) が生成するとする過程も、トランス形のみが生成し、 $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ (シス) が生じない点、および以下に述べる $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と H_2 の混合気体の $9\ 4\mu\text{m}$ 赤外レーザー反応によって、 C_1 化合物が生じない事実から無視して良いと思われる すなわち、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と H_2 (4 Torr : 6 Torr) の混合気体の $9\ 4\mu\text{m}$ レーザー誘起反応の生成物を質量分析で求めたものが Table V に示される 生成物中 C_2HF_3 が最も多い 赤外吸収スペクトルの結果からも C_2HF_3 , C_2F_4 , C_2H_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ および HCl が生じている事が認められる これ等の結果から $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の赤外レーザー誘起反応の初期過程は

であることが推定される

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ とプロペン混合気体の $9\ 4\mu\text{m}$ レーザーによる反応では C_2F_4 のみが生成し、 $\text{ClFC}=\text{CFCl}$ (トランス) はできない プロペンが Cl 捕獲剤の役割ををするとすると、 $\text{ClFC}=\text{CFCl}$ が生成しない理由も納得できよう

$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と O_2 の混合気体 (4 Torr : 6 Torr) の $9.4\mu\text{m}$ レーザーによる反応速度は極めて速かで、 CF_2ClCOF , COF_2 と微量の COFCl が生成する この混合物のフラ

Table V. $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ と H_2 の混合気体 (4 Torr : 6 Torr) $9\ 4\mu\text{m}$ のレーザー誘起反応生成物の相対量 (質量分析)

生成物	25 mJ レーザー	800 mJ レーザー
C_2H_2	0.10	0.26
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	0.08	0.21
C_2HF_3	1.0	1.0
C_2HClF_2	0.1	0.12
C_2F_4	0.23	0.39
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$	0.10	0.08

ッシニ・フォトリシスによる反応も研究されており、その生成物は COF_2 と COFCl で CF_2ClCOF は出来ない事が判っている 然しなから Haszeldine 等⁶⁵⁾は $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の自然酸化の実験あるいは波長 300 nm 以上の光を照射しなから $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ を酸化させる実験を行った結果、この反応速度は極めて遅く、十分な反応生成物 CF_2ClCOF を得るためには 5 日間程度の反応時間が必要であることを確かめた 然しこの反応も極く微量の Cl 原子によって極めて速くなる事が確認されている、この実験結果も $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の赤外レーザー誘起反応の初期過程が脱 Cl 反応である事を示している この仮定は種々の炭化水素の F および Cl 置換体の TEA CO_2 レーザーによって進行する反応の初期過程が Cl 原子の脱離によって始まるとする実験結果によっても支持されるものである^{66, 67)}

然しながら われわれの実験結果からは $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ (トランス) のみが生成し、シスおよび $\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ができない理由を説明する事は出来なかった なお、高出力の炭酸カスレーザーを用いた $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の実験において Letokhov 等^{42, 60)} は C^{2+} , Cl^{2+} あるいは C_2 ラチカルの生成を報告している われわれは $10\ 4\mu\text{m}$ レーザーを圧力 170 Torr の $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ に照射し、誘電破壊をおこさせ、その反応生成物が CF_3Cl および C_2F_4 であることを確認している

4.3.2 レーザー・パワー依存性

赤外レーザー誘起化学反応が単純な n 光子過程とすれば、反応収率は入射レーザーパワーの n 乗に比例する SF_6 の炭酸カスレーザーによる多光子解離において一分子あたり吸収される赤外フォトン数 $\langle n \rangle$ とその時放出されるルミネッセンスの強度の測定から、解離反応のしきい値では $\langle n \rangle$ は 16 ± 3 と求められている また SF_6 に微量の C_2H_4 等を混合し、この時放出される C_2 Swan band の強度 I_{vis} はしきい値附近では⁶⁸⁾ a, b を定数として

$$I_{\text{vis}} = a \langle n \rangle^b, \quad b = 43 \pm 3$$

で表わされている この関係はこの過程が光子数の充分大きい領域で多光子過程である事を示している 然し反応量のレーザーパワー依存性は、反応の過程が多く複雑な条件に支配されているので、このような単純な解釈はなりたないようである

然しながら、反応収率のレーザーパワー依存性は反応の機構を探る上での重要な手がかりとなると考えられるので $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ についてその測定を Fig 1 に示す実験配置で行った レーザー光は焦点距離 5 cm の Ge レンズで集光され容量 $3\ 5\text{ cm}^3$ の反応セルに入射する 透過した光は $f=3\text{ cm}$ のレンズで出力計に集光される

Fig 1 レーザー誘起反応の収率測定構成図

レーザー 1 パルス毎の出力は焦電検出器で確認した反応量はレーザーパルスを 25~50 発照射した後、赤外吸収スペクトルの変化から求めた 1 発当りの反応収率 W は未反応出発物質の初期量に対する比 P から $P = e^{-nW}$ の関係を用いて求めた 反応収率の炭酸カスレーザーパワー依存性を Fig 2 に示す 縦軸 W はパルス当り反応する分子数の全分子数に対する比を表わす 図は圧力 1.9 Torr の試料を用いた測定結果であるが、圧力を 10 Torr 迄増加した時も殆ど同じ W の値が得られている レーザーパワー 28 mJ から 80 mJ の領域で W はかなり正確にレーザーパワーの 2 乗に比例していることがわかる

4.3.3 光音響法による赤外光吸収量の測定と励起機構

炭酸カスレーザーのパルス光をこれを吸収する気体に照射すると吸収されたエネルギーは V-T (vibration-translation) 緩和によって最終的には気体分子の並進エネルギーとなり、気体の温度は上昇する この温度上昇は圧力増加となり、コンテンサー・マイクロフォンで検知できる⁽⁶⁹⁾ この圧力増加は吸収されたエネルギーに比例するので、マイクロフォンによって測定した圧力変化

Fig 2. 反応収率のレーザーパワー依存性

Fig 3 光音響法による赤外吸収係数測定法

の信号から、レーザー光の吸収強度が計算によって決定される 特に高出力のレーザーパルスの低圧気体による吸収測定は透過光の変化の割合が小さいので、普通の吸収測定法では精度の良い測定が困難である このような場合には光音響法が適している この方法は最初 Bagratashvili 等によって SF_6 等の TEA CO_2 レーザー吸収測定に用いられた^(70, 71)

Fig 3 はわれわれが $\text{C}_2\text{F}_6\text{Cl}$ の赤外光吸収量測定のために用いた光音響法の実験概要図である TEA CO_2 レーザー光は反応収率の実験と同様に $f=5 \text{ cm}$ の Ge レンズで集光される 透過したレーザー光は再びレンズで集められて、パワーメーターで測定される セル内で $\text{C}_2\text{F}_6\text{Cl}$ によって吸収されたレーザーエネルギーは最終的には熱となり気体の圧力変化としてマイクロフォンで検知される 吸収セルは図に示すように 3 部分にわかれている セルの中心の室はレーザー通過のため直径 2.5 mm の孔を通して他の部分と連なっており、マイクロフォン M がおかれている セルの長さは 4 cm である 反応収率の実験と条件を同じにしており、焦点附近のレーザー光の拡かりは図に示してある通りで焦点のスポットサイズは直径 0.7 mm である 測定はレーザーパルス 1 発毎のパワーを割りつつその時生じたマイクロフォンの信号をオシロスコープで測定した

出力 0.3 mJ の Q-スイッチ CO_2 レーザー光を用いて、吸収係数と音波の振巾の両方を測定して、レーザー光吸収と音波の振巾の較正を行った 0.3 mJ のレーザー光で測定した $9.4 \mu\text{m}$ の吸収係数 α は $0.013 \text{ cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ と求められた この吸収係数を用いて、一定気体圧力でのレーザーエネルギー吸収量と音波の振巾の関係が導かれる ここで得られた関係を用いて高出力レーザーパルスで気体を照射した時、観測される音波の振巾からその時吸収されたエネルギーが求められる この実験結果を Fig 4 に示す 縦軸は吸収されたフォトン数を

Fig 4 一分子当り吸収光子数のレーザーパワー依存性

焦点領域の分子数で割ったもの、即ち1分子当り吸収されたフォトン数 $\langle n \rangle$ である。3種類の圧力で測定したが、ほぼ同じ結果が得られておりとれも大体直線になっている。3直線の傾きの平均は 0.47 で、レーザー光の吸収はほぼレーザーパワー P の 1/2 乗に比例している。

一方、レーザー出力が低い場合には吸収は P に比例している。即ちこの領域では Fig 4 に相当する直線の傾きは 1 になる。これ等すへての領域を1つの図で表わしたものが Fig 5 である。実線の部分は実際に測定した領域で、破線の部分は測定直線を外挿したものである。2つの直線は $P=0.13 \text{ J/cm}^2$ で交わる。この時 $\langle n \rangle$ の値は 2.7 である。 $\langle n \rangle=3$ の付近で吸収の機構が変わるのであらう。一般に振動の準連続的単位が振動単位 $v=3$ 付近から始まるとされている事と、何等かの関連

Fig 5 レーザーパワーの広い領域での分子当り吸収光子数のレーザーパワー依存性

かあるものと思われる Stafa⁷²⁾ は $10 \text{ } 4\mu\text{m P(26)}$ あるいは P(28) を用いて SF_6 の吸収断面積を測定している。そのレーザー光強度依存性は 0.1 J/cm^2 ($\langle n \rangle=4$) 付近で急激な変化を示している。この結果とわれわれの実験結果は対応するものである。

分子振動が強く励起されて、振動モードの持つエネルギーが充分大きく、励起振動単位の V-V 緩和が極めて速いときには、

すなわち

① 振動単位へのエネルギー分配が古典統計的である。

$$kT_v \gg h\nu$$

② S 個の振動モードに平衡的にエネルギー分配が起こる

の条件が成立するときには、

$$E_{vib} = \langle n \rangle h\nu = S k T_v$$

の関係が成立して振動温度 T_v が定義できるものとする。ここで ν は基準振動の振動数、 S は基準振動の数で $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ 分子では $S=12$ である。 E_{vib} は振動モードの持つエネルギーである。あるレーザーパワーでの反応収率 W の自然対数を、その時の $\langle n \rangle$ から求めた T_v^{-1} に対してプロットすると Fig 6 が得られる。ここで T_v は分子内エネルギー移動が充分速く全ての振動モードが平衡に達している* として $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ の振動モードの数12から計算したものである。Fig 6 の関係はほぼ直線にのり、Arrhenius の関係式 $W = A \exp(-E_{act}/T_{vib})$ か

Fig 6 反応収率と振動温度 T_v の関係

* 後に述べるように準連続状態への励起は V-V 緩和によって起こるものではなく、高い励起状態は種々の振動状態の結合した状態で、多光子によって直接遷移するとする考え方もある。

成立するとして活性化エネルギー E_{act} が求められる。この直線の傾きから得られた値は 15 Kcal/mol で、この反応 $C_2F_3Cl \rightarrow C_2F_3 + Cl$ から予想される 80~90 Kcal/mol に比べてかなり小さい。 $S=2$ とすると $E_{act}=90$ Kcal/mol が得られ至当な値となる。

C_2F_3Cl は $9.4\mu m$ 領域に ν_4 , $2\nu_{10}$ の 2 つの振動があるので、このモードが選択的に励起されるとすれば $S=2$ は合理的な結果である。基準振動 ν_4 および ν_{10} はともに CF あるいは CF_2 が関係する振動でこれ等の振動が強く励起されると C-Cl 結合の切断がおこるのは高い励起状態では C-Cl 振動の混成、続いて電子状態の変化が生ずる事に由来するものと思われる。Dever 等⁷³⁾ は $CClF_3$ と CCl_3F の赤外レーザー反応に於て、炭酸カスレーザーの吸収量と反応量を測定し、その結果から $S=1$ が妥当であるとしている。さらに SF_6 については Brunner 等⁷⁴⁾ は分子線を用いた実験によって得られた反応率と Black 等⁷⁵⁾ の得た $\langle n \rangle$ の値を用いると $S=1$ のとき妥当な活性化エネルギーの値、 $E_{act}=97$ Kcal/mol を得ている。これ等の実験結果から高励起振動モード間にある程度の非平衡性も予想できる。速い分子内 V-V 緩和がある時も、高励起振動モード間に非平衡が生ずる可能性を指摘する論文もある^{76~77)}。

4.3.4 二波長レーザーを用いた反応の誘起

分子と共鳴するレーザー光と、共鳴しないレーザー光の 2 種類を同時に照射したとき、後者のレーザー光も分子に吸収されて、レーザー誘起反応に寄与することもある。二波長レーザーを用いたこの様な反応は SF_6 , OsO_4 で観測されている^{78~80)}。

われわれは Fig. 7 に示す実験配置図で C_2F_3Cl の二波長レーザーによる反応の実験を行った。針電極型レーザーは $9.4\mu m$ P 枝を、二重放電型レーザーは $10.4\mu m$ P 又は R 枝を発振する。約 1J の $10.4\mu m$ レーザー光を照射しても、 $9.4\mu m$ P 枝に波長選択された出力 4mJ の針電極型レーザーを照射しても反応は進まないが、両

Fig. 7 C_2F_3Cl の二波長赤外レーザー励起反応の実験

者を同時に照射した時、および $9.4\mu m$ 光を照射して $3\mu sec$ 後に $10.4\mu m$ レーザーを照射しても反応が進行することが確認された。定量的測定の結果、 $9.4\mu m$ 光に対して $10.4\mu m$ 光の反応に対する効果は約 1/15 であることがわかった。 $10.4\mu m$ 光は振動が十分に励起された準連続領域で分子に吸収され反応を生ずるものと考えられる。

5. 赤外レーザーによる異性化反応

シスおよびトランス形を持つ不飽和炭化水素の紫外光照射^{81,82)} または熱反応^{83~86)} による異性化の研究は比較的古くから行なわれている。例えば $ClHC=CHCl$ は水銀線 315 nm あるいは 365 nm 光の照射によってシス $\leftrightarrow$ トランスの異性化反応を生ずる。この時、試料に O_2 を混合すると異性化の速度が増加することから、この反応は三重項状態が関与していると解釈されている。 C_2H_4 について Mulliken 等⁸⁷⁾ の計算によれば CH_2 が C=C 軸のまわりを回転する時、基底状態および最低三重項状態のエネルギー変化は Fig. 8 のようになる。 $ClHC=CHCl$ も電子状態はエチレンと殆ど同じとすると光によるシス $\leftrightarrow$ トランス異性化反応に三重項状態が大きな影響を持つことが理解できる。

熱反応による $ClHC=CHCl$ の異性化の研究の結果、その速度はシス $\leftrightarrow$ トランス、トランス $\rightarrow$ シスについてそれぞれ

$$k_1 = 5.7 \times 10^{12} \exp(-56000/RT)$$

$$k_2 = 4.8 \times 10^{12} \exp(-55300/RT)$$

であることが知られている。これ等の結果から、シス形がトランス形より 0.02 eV だけ安定であり、また C=C 軸の束縛回転のポテンシャルが 1.8 eV であることが明らかにされた。

Fig. 8 C_2H_4 の基底状態と最低三重項状態のエネルギーと CH_2 基の振れの角の関係 (R. S. Mulliken, C. C. S. Roothan の計算による)

Table VI. Trans-2-butene の TEA CO₂ レーザー 3600 発照射後の反応生成物

trans-2-butene の圧力	trans-2-butene 反応後の (%)	生 成 物 (%)				
		methane	ethylene	propene	cis-2-butene	butadiene
3 Torr	84		3	3	5	3
9	81	2	2	4	5	4
18	87		2	2	4	5

5.1 炭酸ガスレーザーによるシス↔トランス異性化反応

波長 10μ の炭酸カスレーザーはそのエネルギーが約 0.1 eV であるから、 $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ のような分子はこの赤外線を吸収しても $\text{C}=\text{C}$ の束縛回転のポテンシャルを越えることが出来ない。然しながら高出力の赤外レーザーを用いれば、多光子励起によってポテンシャルの山を越え、シス↔トランス異性化が可能となる。

炭酸カスレーザーを用いた不飽和炭化水素のトランス→シス異性化反応はイスラエル Yogeve 等⁸⁸⁾によって初めて観測されている。1J 程度の出力を持つ TEA CO₂ レーザーを $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (トランス) に照射すると Table VI に示される生成物が得られている。反応は複

雑で多くの生成物が得られているが、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (シス) もかなり得られて居り異性化反応が起っている事を示している。

われわれも TEA CO₂ レーザーを用いて $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ の異性化の研究を行った⁸⁹⁾。炭酸カスレーザーは自作のもので $10\text{ }4\mu\text{m P}$ 枝で出力 1J, パルス巾 100 nsec 繰返し 1Hz である $20\text{ mm}\phi$, 5 cm の長さの気体セルに約 10 Torr の試料を入れて実験を行った。Fig 9 にレーザー照射前と約 30 分 (1500 パルス) レーザー照射後の赤外線吸収スペクトルを示す。照射後のスペクトルは 2.8 Torr がシス形に変化し、極く微量の C_2HCl および C_2H_2 が生じていることを示している。主反応はトランス→シスの異性化反応で、 C_2HCl と C_2H_2 の生成は全反応量の 5% 以下であり、その比 $\text{C}_2\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_2$ は 3:1 である。

試料の圧力が 40 Torr 以上になると、レーザー照射によってレンズの焦点付近で誘電破壊による火花が発生する。気体の圧力を 95 Torr とした時の赤外レーザーによる反応結果を Table VII に示す。この表は 100 パルス中 11 回の誘電破壊および 200 パルス中 51 回の誘電破壊がみられた 2 組の測定結果を示している。また誘電破壊によって C_2HCl および C_2H_2 の生成量が増加している事をも示している。誘電破壊による反応では赤外レーザー反応に比べて C_2H_2 の量が増大している。誘電破壊によって進む反応は多数の電子およびイオンが関与しているから、放電によって誘起される反応と類似するものと思われる。事実、 $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (トランス) の極く

Table VII. $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (トランス) の TEA CO₂ レーザー誘起反応生成物

誘電破壊の回数 照射パルス数	11 100	51 200
シス形	3.3 Torr	7.0 Torr
C_2HCl	1.2 Torr	3.5 Torr
C_2H_2	1.5 Torr	4.4 Torr
シス形と $\text{C}=\text{C}$ 化合物の比	1.2	0.89
C_2HCl と C_2H_2 の比	0.8	0.8

Fig. 9 $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ (トランス) の赤外吸収スペクトル (a) レーザー照射前 (b) レーザー照射後

Table VIII CIHC=CHCl (トランス) の TEA CO₂ レーザー反応および SF₆ 増感反応

	直接励起	SF ₆ 増感反応
試 料	CIHC=CHCl (10 Torr)	CIHC=CHCl (10 Torr) +SF ₆ (1 Torr)
レーザー線	10 6 μm P	10 6 μm P
相対的吸収強度	1	~50
相対的反応速度	1	6
C ₂ H ₂ と C ₂ HCl の生 成量の比	0.6	0

短時間の放電によって生ずる反応生成物は、C₂H₂ および C₂HCl で、その濃度比は 4 : 1 であった

一方、シス形は 10 4 μm に吸収かないので炭酸カスレーザー照射によって反応はおこらない。然し、シス形も SF₆ を混合すると SF₆ 増感反応によってシス→トランスの異性化が観測される。CIHC=CHCl (トランス) の炭酸カスレーザーによる直接励起反応と SF₆ 増感反応の相違を Table VIII に示した。CIHC=CHCl (トランス) 10 Torr に 1 Torr の SF₆ を混合すると、吸収係数は 50 倍、反応速度は 6 倍に増加することが示される。また直接励起では C₂H₂ も生成するか、SF₆ 増感反応では C₂HCl のみ生成し、C₂H₂ は殆ど生じないことは興味ある結果である。CIHC=CHCl の熱反応では C₂HCl が C₂H₂ より多く生ずる事実が知られている。したがって SF₆ 増感反応は熱反応に近いと考えられる。Fig. 10 に SF₆ 増感異性化反応および分解反応の時間変化が示される。横軸はレーザー照射時間の縦軸が CIHC=CHCl のトランスおよびシスの相対的濃度である。図

Fig. 10. (a) CIHC=CHCl の SF₆ 増感赤外レーザー反応におけるトランス形およびシス形の相対濃度変化
(b) (a) の反応における C₂HCl 生成量の時間変化。

から異性化反応は約 90 分で平衡に達していることが判る。この事実は SF₆ 増感反応ではシス→トランスの異性化反応も起っている事を示すものである。平衡状態においてはシスとトランスの比は、ほぼ 3 : 2 になる。この比は C₂H₂Cl₂ の圧力が低くなるにつれて大きくなり、C₂H₂Cl 1.5 Torr と SF₆ 1 Torr の混合気体では 2 : 1 になる。SF₆ 増感反応で生ずる解離生成物 C₂HCl は照射時間に比例して単調に増大する。

出力 10W の CW 炭酸カスレーザーによる異性化の実験も行なわれている。CIHC=CHCl (トランス) を CW レーザーで照射しても異性化は観測されないか、その 10 Torr に SF₆ 1 Torr を混合すると約 10 分のレーザー照射で異性化反応が平衡に達し、シスとトランスの比は 5 : 5 : 4 : 5 となる。

われわれの研究とは独立に Letokhov 等⁹⁰⁾によって、CIHC=CHCl (トランス) の炭酸カスレーザーによる異性化の研究が報告されている。用いられているレーザー出力は、われわれのものより大きく 2J である。またパルス巾 60 nsec のもの、及びパルス巾 100 nsec の主ピークに続いてピーク値は低い μsec 程度の巾を持つテールの附随するレーザーの 2 種類を用いて実験を行っている。彼等の結果によれば、60 nsec のパルスでは異性化が起らない事。また、パルス巾の広いものを用いた時にはトランス→シスの異性化反応が主反応である事が確認されている。分解生成物としては C₂H₂ のみ観測しており、C₂HCl を確認していないのかわれわれの結果と異なる点である。紫外光による分解生成物は C₂H₂ が C₂HCl に比べて多く、用いる波長が短くなると C₂H₂/C₂HCl の濃度比が大きくなる事が知られている。また熱分解では C₂HCl が多く生成する。これ等の事実から Letokhov 等の結果はわれわれの比へて用いたレーザー強度が大きく、その多光子による解離が紫外光による解離に似た性質を持つようになったものと思われる。Letokhov 等は発光スペクトルから C₂* および CH* ラジカルの生成をも観測している。

赤外レーザー照射による気体の温度上昇も光音響効果等を用いて推定する事が可能である。Letokhov 等の推定によればレーザー誘起反応の実効的な反応体積は 4.5 × 10⁻³ cm³、気体によって吸収されるエネルギーは 2 × 10⁻⁶ J である。このエネルギーが気体温度上昇に用いられるとするとその変化は ΔT_{max} < 350°C になる。然しこの温度上昇は、われわれの光音響効果の研究からも数 msec 程度でセルの壁等にエネルギーを拡散し周囲の温度と等しくなってしまう。彼等の推定でも 10⁻⁴ sec 程度しか温度を保持する事ができない。仮りに気体温度が 350°C

上昇したとすると温度は約 650°C になるが、この温度で異性化反応が進行するとすると 10⁴ 秒を要する。したがって炭酸ガスレーザーによる ClHC=CHCl (トランス) の異性化反応は赤外線熱効果によるものではない事が結論される。

5.2 結合の開裂を伴う異性化反応

Yogev 等⁹¹⁾は特定の位置に D 置換した 1,5-hexadiene の次式で示される赤外レーザー異性化反応の研究を行っている。

この反応の活性化エネルギーは 34.3 Kcal/mol である事が知られている。両化合物は a, b, c, d, e, f に結合する原子がすべて H であれば全く同等であるが、一部 D 置換すれば左右の化合物は異なったものとなる。

実際に反応に用いられた試料は 1,5-hexadiene-1,2,5,6-d₄(1), 1,5-hexadiene-2,3,4,5-d₄(2), 1,5-hexadiene-1,1,2,5,6,6-d₆(3), 1,5-hexadiene-2,3,3,4,4,5-d₆(4), 1,5-hexadiene-1,6-d₂(5) および 1,5-hexadiene-3,4-d₂(6) である。D を含まない分子は炭酸ガスレーザー領域 10.9 μm および 10.1 μm に吸収を持つが D 置換体 (1) および (3) の化合物はその領域に吸収がない。

したがって、(3), (4) の化合物の平衡混合物をつくって炭酸ガスレーザーを照射すると

の反応は左方に進み (4) の構造を持つ分子がなくなる事が示される。

同様に (1), (2) の平衡混合物では

の反応が 10.6 μm レーザー照射によって左方に進行することが認められる。例えばピーク値 0.3 MW/cm², パルス巾 100 nsec の TEA CO₂ レーザーを焦点距離 20 mm の凹面鏡で反応セルに照射する。試料の圧力 6 Torr のとき 5400 発のパルス照射によって次式で定義される β が 3.3 となる。

$$\beta = ([1]/[2])_{\text{irradiated}} / ([1]/[2])_{\text{initial}}$$

但し、[1], [2] はそれぞれ化合物 (1), (2) の濃度をあらわす。試料の圧力が高いときには誘電破壊によって C₂H₂ が生成する。(5), (6) の化合物間でも同様の結果が得られる。同位体分離に異性化反応を用いる可能性が Schawlow 等⁹²⁾によって議論されているが、この研究はその方向への第一歩である。

また Yogev 等⁹³⁾は hexafluorocyclobutene (HFCB) から炭酸ガスレーザー照射によって hexafluorobutadiene (HFB) へ変化する異性化反応の研究を行っている。熱反応の研究から HFCB が HFB より 12 Kcal/mol だけ安定で炭素環を開裂するための活性化エネルギーは 47 Kcal/mol であり、環をつくるための活性化エネルギーは 35 Kcal/mol であることが知られている。HFCB は 10 μm 附近に赤外吸収を持っているので、TEA CO₂ レーザー光をレンズで集光して照射すると HFB への異性化および分解がおこる。集光せずに照射する時は異性化が主反応で

の変化が進行する。10.5 μm 400 mJ のレーザー光を用いると、2200 発のパルス照射で 90% の分子が異性化する。

5.3 赤外レーザーによる固体内配位子の交換反応

N₂ マトリックス中の Fe(CO)₄ にその C-O 伸縮振動に相当する赤外線を照射すると分子内で配位子 CO の交換がおこる事が知られている。いま、それぞれの CO を区別するために ¹²C¹⁶O と ¹³C¹⁸O を用いる。Fe(¹²C¹⁶O)(¹³C¹⁵O)₃ は次に示すように赤外線によって二異性体間で相互に変化する⁹⁴⁾。

但し, $X=^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ である

この反応には CW CO レーザーおよび CO レーザー励起の スピン フリッ プ ラマンレーザーで数 100 mW から 10 mW 程度の出力のものを用いられている この直線偏光レーザーを用いて反応を進行させ、生成物の赤外吸収スペクトルの偏光依存性を測定し、その構造変化が分子全体の回転に基づくものではなく、特定の方向にある配位子、および特定の格子点にある配位子が選択的に交換することから明らかにされた この実験は赤外線による光学活性物質の光学分割の可能性を示唆するものである

6. 同 位 体 分 離

同位体分離はレーザー光化学の最も活発に研究の行なわれている分野で1976年前半頃迄の研究結果は Shimoda の総説にまとめられているので、それ以降赤外レーザー化学反応を用いた同位体分離の研究の主なものについて簡単に述べる

SF_6 分子は炭酸カスレーザーによる同位体分離の pet molecule と云われる程、数多くの研究報告が発表されており、多光子解離による反応機構もある程度解明された 分子が完全な調和振動子ならば振動のエネルギー単位は等間隔であり、同じ振動数の光子を何個も吸収して高い振動単位迄、共鳴的に励起される 実際の分子の振動は非調和的であり、振動単位の間隔が狭くなり同じ周波数の光では共鳴しなくなる SF_6 のような多原子分子の高い振動励起状態では、基準振動の倍音、結合音等が多数あり、振動モード間の相互作用、非調和性により基準モードの直交性が失われ、更に回転単位が結合して、ほぼ連続的なエネルギー単位を持つようになる

したがって、はしめ特定同位体のみを含む分子の離散的振動単位(振動回転単位)が何段か励起されると、準連続単位に移り、次々と光子が吸収されて解離反応が進行するものとされている Fig 11 に多原子分子の振動単位の構式図を示す I は離散的単位、II は状態密度の大きい準連続領域、III は連続領域でこの領域まで分子が励起されると解離反応が進行する

この励起の機構を詳しく調べるため種々の実験が行なわれている Lyman 等⁹⁵⁾は TEA CO_2 レーザーの通常のパルスとモード同期したパルスで SF_6 の反応量からかわないことを見出している またレーザーのパルス巾を種々変化しても SF_6 の吸収断面積がそれ程変化しない事を確かめている実験もある⁹⁶⁾ Black 等⁷⁵⁾は 100 nsec の炭酸カスレーザーパルスと 500 psec のパルスのそれぞれを用いた実験を比較し後者のピーク値が 200 倍

Fig 11 高励起振動状態のエネルギー図

にもなるのに SF_6 の反応量は 30% 程度の増加しかみられない事を報告している 短いパルスを用いた時には分子衝突の効果は無視されるので多光子による分子の準連続状態への励起は分子内 V-V 緩和過程の結果生ずる また、準連続単位では分子数が統計的に分布するとして実験結果が説明されることが多い⁹⁷⁾ これに反して各単位の状態密度は熱的統計的分布と異なるとする説も有力である⁹⁸⁻⁹⁹⁾

一方, Frankel 等¹⁰⁰⁾は中程度の出力を持つ TEA CO_2 レーザーのパルス巾 2 μsec およびモード同期によってパルス巾を 1.5 nsec にしたもの、それぞれを用いて SF_6 を振動励起し放出される 16 μm の赤外ルミネッセンスの立ちあかりを測定した その結果を解析して、準連続状態間での極めて速な分子内 V-V エネルギー移動の他に、準連続状態では振動単位はその相互作用のため複雑に結合した状態にあるので、レーザーのパルス巾内にあるそれぞれの単位へ直接遷移が行なわれる可能性がある事を指摘している 赤外レーザーの多光子解離の機構、特に準連続状態の役割に関する研究は大変多い¹⁰¹⁻¹¹¹⁾

最近, SF_6Cl の炭酸カスレーザーによる S の同位体分離¹¹²⁾、アンモニアレーザーを用いた SeF_6 の Se の同

位体分離の研究結果も報告されている¹¹³⁾。また、 CCl_4 では $\nu_2 + \nu_8$ および $\nu_1 + \nu_4 + \nu_2$ モードは炭酸カスレーザの $10.6\mu\text{m}$ と一致するので、これ等の結合音を励起すると C_2Cl_4 が生成する事が見出されている。この反応は同位体選択性があり、何れのバンドを励起しても ^{13}C の濃縮が可能であるが、 $\nu_1 + \nu_4 + \nu_2$ バンドを励起する方が濃縮の効率が良い事が知られている¹¹⁴⁾。 MoF_6 も $9.4\mu\text{m}$ 炭酸カスレーザで $\nu_3 + \nu_5$ バンドを励起し ^{100}Mo および ^{92}Mo の同位体分離が可能であることも示された¹¹⁵⁾。

固体マトリックス、あるいは固体に赤外レーザーを照射して同位体を分離する研究も進められている。 BCl_3 , SF_6 等がその例である^{116, 117)}。逆に希ガスマトリックス内分子、例えば $^{11}\text{BCl}_3$ を炭酸カスレーザで励起すると、その結晶化が促進されると言う実験結果が Wada によって報告されている。何れも同位体分離の新しく興味ある方法である。

7. お わ り に

赤外レーザー誘起化学反応は Ambartsumyan や Letokhov によって同位体に対する選択性がある事が見出され、多くの研究者の興味をひいた。すでに述べたようにその応用は大変広く、同位体分離のみならず、分子の解離、異性化、複雑な分子の合成等にわたっている。赤外レーザー反応は化学結合に対して選択性があるのではないかと予想された。例えば C-H 振動を強く励起すればこの結合が切断されると思われたが、事実はそれ程単純ではない事はすでに述べた通りである。然しながら、熱反応、光化学反応等と異なる例が多い事は明らかになりつつある。今後、更に多くの実験結果が蓄積されればその本質は一層はつきりしよう。また、生物科学に対する応用を含む広い分野に赤外レーザー誘起化学反応は適用されて新しい研究分野が開発されるものと期待される。

文 献

- 1) E. D. Becker: Ph.D. thesis, University of California, Berkley, 1955.
- 2) G. C. Pimentel: J. Am. Chem. Soc. **80**, 62 (1958).
- 3) J. D. Baldeschwieler and G. C. Pimentel: J. Chem. Phys. **33**, 1008 (1960).
- 4) R. T. Hall and G. C. Pimentel: J. Chem. Phys. **38**, 1889 (1963).
- 5) 霜田光一: 分光研究 **25**, 3 (1976)
- 6) S. F. Jacobs, M. Sargent III, M. O. Scully and C. T. Walker ed. "Laser Photochemistry, Tunable Laser and Other Topics" (Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass) 1976.
- 7) V. S. Letokhov: Physics today, May 1977, p. 23.
- 8) N. Bloembergen and E. Yablonovitch: Physics today, May 1978, p. 23.
- 9) T. J. Odiorne, P. R. Brooks and J. V. V. Kasper: J. Chem. Phys. **55**, 1980 (1971).
- 10) D. J. Douglas, J. C. Polani and J. J. Sloan: J. Chem. Phys. **59**, 6679 (1973).
- 11) D. Arnoldi, K. Kaufmann and J. Wolfram: Phys. Rev. Lett. **34**, 1597 (1975).
- 12) D. Arnoldi and I. Wolfram: Chem. Phys. Lett. **24**, 234 (1974).
- 13) R. J. Gordon and M. C. Lin: Chem. Phys. Lett. **22**, 262 (1973).
- 14) W. Braun, M. J. Kurylo, A. Kaldor and R. P. Wayne: J. Chem. Phys. **61**, 461 (1974).
- 15) R. J. Gordon and M. C. Lin: J. Chem. Phys. **64**, 1058 (1976).
- 16) K. K. Hui and T. A. Cool: J. Chem. Phys. **68**, 1022 (1978).
- 17) J. C. Stephenson and S. M. Freund: J. Chem. Phys. **65**, 4303 (1976).
- 18) C. Bordé, A. Henry and L. Henry: C. R. Acad. Sci. **262B**, 1389 (1966).
- 19) C. Bordé, A. Henry and L. Henry: C. R. Acad. Sci. **263B**, 619 (1966).
- 20) N. V. Karlov, Yu. N. Petrov, A. M. Prokhov and C. M. Stel'makh: JETP Lett. **11**, 135 (1970).
- 21) N. G. Basov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, A. V. Ponkratov and A. N. Skachkov: JETP Lett. **14**, 165 (1971).
- 22) A. Yorgev, R. M. J. Loewenstein and D. Amar: J. Am. Chem. Soc. **94**, 1091 (1972).
- 23) M. P. Freeman, D. N. Travis and M. F. Goodman: J. Chem. Phys. **60**, 231 (1974).
- 24) V. Slezak, J. Caballero, A. Burgo and E. Quel: Chem. Phys. Lett. **54**, 105 (1978).
- 25) H. R. Bachmann, H. Noth, R. Rinck and K. L. Kompa: Chem. Phys. Lett. **28**, 627 (1974).
- 26) H. R. Bachmann, H. Noth, R. Rinck and K. L. Kompa: Chem. Phys. Lett. **33**, 261 (1975).
- 27) E. R. Lory, S. H. Bauer and T. Manuccia: J. Phys. Chem. **79**, 545 (1975).
- 28) K. R. Chien and S. H. Bauer: J. Phys. Chem. **80**, 1405 (1976).
- 29) R. N. Zitter and D. F. Koster: J. Am. Chem. Soc. **98**, 1613 (1976).
- 30) J. A. Merritt and L. C. Robertson: J. Chem. Phys. **67**, 3545 (1977).
- 31) N. R. Isenor and M. C. Richardson: Appl. Phys. Lett. **18**, 224 (1971).
- 32) N. R. Isenor and M. C. Richardson: Opt. Comm. **3**, 360 (1971).

- 33) N.R. Isenor, V. Merchant, R.S. Hallsworth and M.C. Richardson: *Can. J. Phys.* **51**, 1281 (1973).
- 34) R.S. Hallsworth and N.R. Isenor: *Chem. Phys. Lett.* **22**, 283 (1973).
- 35) J.L. Lyman and R.J. Jensen: *Chem. Phys. Lett.* **13**, 421 (1972).
- 36) J.L. Lyman and R.J. Jensen: *J. Phys. Chem.* **77**, 883 (1973).
- 37) P. Lavigne, J.L. Lachambre and G. Otis: *Opt. Comm.* **22**, 75 (1977).
- 38) N.N. Akinfiev, N.G. Basov, V.V. Galochkin, S.I. Zavrotnyi, E.P. Markin, A.N. Oraevskii and A.V. Pankratov: *JETP Lett.* **19**, 383 (1974).
- 39) R.V. Ambartsumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljikov, V.S. Letokhov and E.A. Ryabov: *Chem. Phys. Lett.* **25**, 515 (1974).
- 40) V.V. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov and V.V. Lobko: *Opt. Comm.* **14**, 426 (1975).
- 41) V.S. Letokhov, E.A. Ryabov and O.A. Tumanov: *Opt. Comm.* **5**, 168 (1972).
- 42) R.V. Ambartsumian, N.V. Chekalin, V.S. Letokhov and E.A. Ryabov: *Chem. Phys. Lett.* **36**, 301 (1975).
- 43) B.L. Earl and A.M. Ronn: *Chem. Phys. Lett.* **41**, 29 (1976).
- 44) D.F. Dever and E. Grunwald: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5055 (1976).
- 45) J.M. Press, R.E. Weston Jr. and G.W. Flynn: *Chem. Phys. Lett.* **46**, 69 (1977).
- 46) A. Hartford Jr.: *Chem. Phys. Lett.* **53**, 503 (1978).
- 47) M.L. Lesiecki and W.A. Guillory: *J. Chem. Phys.* **66**, 4317 (1977).
- 48) R.N. Rosenfeld, J.I. Brauman, J.R. Barker and D.M. Golden: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8063 (1977).
- 49) W.C. Danen, W.D. Munslow and D.W. Setser: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6961 (1977).
- 50) K. Nagai and M. Katayama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1269 (1978).
- 51) O.N. Avatkov, V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, Yu. R. Kolomiskii, V.S. Letokhov, V.V. Lobko and E.A. Ryabov: *Sov. J. Quantum. Elect.* **7**, 412 (1977).
- 52) E. Quel and X de Hemptinne: *Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. 1*, **83**, 262 (1969).
- 53) F.M. Lussier and J.I. Steinfeld: *Chem. Phys. Lett.* **50**, 175 (1977).
- 54) A.M. Goodall and K.E. Howlett: *J. Chem. Soc.* 2599 (1954).
- 55) D.H.R. Barton and K.E. Howlett: *J. Chem. Soc.* 165 (1949).
- 56) R.J. Williams: *J. Chem. Soc.* 113 (1953).
- 57) K. Teramoto, M. Kitabatake and T. Onouchi: *Kogyo-Kagaku-Zasshi*, **67**, 50 (1964).
- 58) W. Braun and W. Tsang: *Chem. Phys. Lett.* **44**, 354 (1976).
- 59) D.E. Mann, N. Aquista and E.K. Plyler: *J. Chem. Phys.* **21**, 1949 (1953).
- 60) V.S. Letokhov, E.A. Ryabov and O.A. Tumanov: *Soviet Physics JETP*, **36**, 1069 (1973).
- 61) K. Nagai, M. Katayama, H. Mikuni and M. Takahasi: *Chem. Phys. Lett.* in press.
- 62) B. Atkin and M. Stedman: *J. Chem. Soc.* 512 (1962).
- 63) W.T. Miller: *U.S. Patent*, 2733277 (Jan. 31, 1956).
- 64) R.J.R. Tyerman: *Chem. Comm.* 392 (1968).
- 65) R.N. Haszeldine and F. Nyman: *J. Chem. Soc.* 1084 (1959).
- 66) A.S. Sudbo, P.A. Schulz, E.R. Grant, Y.R. Shen and T.T. Lee: *J. Chem. Phys.* **68**, 1306 (1978).
- 67) J.W. Hudgens: *J. Chem. Phys.* **68**, 777 (1978).
- 68) M. Rothschild, W. Tsay and D.C. Ham: *Opt. Comm.* **24**, 327 (1978).
- 69) T. Aoki and M. Katayama: *Japan. J. Appl. Phys.* **10**, 1303 (1971).
- 70) V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov and V.V. Lobko: *Opt. Comm.* **18**, 525 (1976).
- 71) T.F. Deutsch: *Opt. Lett.* **1**, 25 (1977).
- 72) H. Stafast, W.E. Schmid and K.L. Kompa: *Opt. Comm.* **21**, 121 (1977).
- 73) D.F. Dever and E. Grunwald: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5055 (1976).
- 74) F. Brunner, T.P. Cotter, K.L. Kompa and D. Proch: *J. Chem. Phys.* **67**, 1547 (1977).
- 75) J.G. Black, E. Yablonovitch, N. Bloembergen and S. Mukamel: *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1131 (1977).
- 76) J.L. Lyman: *J. Chem. Phys.* **67**, 1868 (1977).
- 77) S. Mukamel and J. Ross: *J. Chem. Phys.* **66**, 5235 (1977).
- 78) R.V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, N.P. Furzikov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov and A.A. Puretzky: *Opt. Comm.* **18**, 517 (1976).
- 79) R.V. Ambartsumian, N.P. Furzikov, Yu. A. Gorokhov, V.S. Letokhov, G.N. Makarov and A.A. Puretzky: *Opt. Lett.* **1**, 22 (1977).
- 80) R.V. Ambartsumian, V.S. Letokhov, G.N. Makarov and A.A. Puretzky: *Opt. Comm.* **25**, 69 (1978).
- 81) M.H. Wijnen: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4109 (1961).
- 82) Z.R. Grabowski and O. Bylina: *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1131 (1964).

- 83) L. D. Hanton and G. P. Semeluk: *Can. J. Chem.* **44**, 2143 (1966).
- 84) C. Steel: *J. Phys. Chem.* **64**, 1588 (1960).
- 85) A. M. Goodall and K. E. Howlett: *J. Chem. Soc.* 2640 (1956).
- 86) A. M. Goodall and K. E. Howlett: *J. Chem. Soc.* 3092 (1956).
- 87) R. S. Mulliken and C. C. S. Roothan: *Chem. Rev.* **41**, 219 (1947).
- 88) A. Yogeve and R. M. J. Loewenstein-Benmair: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8487 (1973).
- 89) K. Nagai and M. Katayama: *Chem. Phys. Lett.* **51**, 329 (1977).
- 90) R. V. Ambartsumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljnikov, V. S. Letokhov and V. N. Lokhman: *Opt. Comm.* **18**, 220 (1976), *J. Photochem.* **6**, 55 (1976-1977).
- 91) I. Glatt and A. Yogeve: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7089 (1976).
- 92) J. J. Brauman, T. J. O'Leary and A. L. Schawlow: *Opt. Comm.* **12**, 223 (1974).
- 93) A. Yogeve and R. M. J. Benmair: *Chem. Phys. Lett.* **46**, 290 (1977).
- 94) B. Davies, A. McNeish, M. Poliakoff, M. Tranquille and J. J. Turner: *Chem. Phys. Lett.* **52**, 477 (1977).
- 95) J. L. Lyman, J. W. Hudson and S. M. Freund: *Opt. Comm.* **21**, 112 (1977).
- 96) H. Stafast, W. E. Schmid and K. L. Kompa: *Opt. Comm.* **21**, 121 (1977).
- 97) E. R. Grant, M. J. Goggiola, Y. T. Lee, P. A. Schulz, A. S. Sudbo and Y. R. Shen: *Chem. Phys. Lett.* **52**, 595 (1977).
- 98) E. R. Grant, P. A. Schulz, A. S. Sudbo, Y. R. Shen and Y. T. Lee: *Phys. Rev. Lett.* **40**, 115 (1978).
- 99) S. Mukamel and J. Ross: *J. Chem. Phys.* **66**, 5235 (1977).
- 100) D. S. Frankel Jr. and J. T. Manuccia: *Chem. Phys. Lett.* **54**, 451 (1978).
- 101) E. Yablonovitch: *Opt. Lett.* **1**, 87 (1977).
- 102) A. S. Akhmanov, V. Yu. Baranov, V. D. Pismenny, V. N. Bagratashvili, Yu. R. Kolomiisky, V. S. Letokhov and E. A. Ryabov: *Opt. Comm.* **23**, 357 (1977).
- 103) V. T. Platoneko: *JETP Lett.* **25**, 46 (1977).
- 104) S. S. Alimpiev, V. N. Bagratashvili, N. V. Karlov, V. S. Letokhov, V. V. Lobko, A. A. Makarov, B. G. Sartakov and E. M. Khokhlov: *JETP Lett.* **25**, 547 (1977).
- 105) D. M. Larsen and N. Bloembergen: *Opt. Comm.* **17**, 254 (1976).
- 106) A. B. Peterson, J. Tiee and C. Wittig: *Opt. Comm.* **17**, 259 (1976).
- 107) F. H. M. Faisal: *Opt. Comm.* **17**, 247 (1976).
- 108) V. S. Letokhov and A. A. Makarov: *Opt. Comm.* **17**, 250 (1976).
- 109) R. V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Markarov and A. A. Puretskii: *Soviet Physics JETP.* **44**, 231 (1976).
- 110) C. D. Cantrell and H. W. Galbraith: *Opt. Comm.* **18**, 513 (1976).
- 111) A. Ben-Shaul and K. L. Kompa: *Chem. Phys. Lett.* **55**, 560 (1978).
- 112) K. M. Leary, J. L. Lyman, L. B. Asprey and S. M. Freund: *J. Chem. Phys.* **68**, 1671 (1978).
- 113) J. J. Tiee and C. Wittig: *Appl. Phys. Lett.* **32**, 236 (1978).
- 114) R. V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, V. S. Letokhov, G. N. Markarov and A. A. Pureskii: *Phys. Lett.* **56A**, 183 (1976).
- 115) S. M. Freund and J. L. Lyman: *Chem. Phys. Lett.* **55**, 435 (1978).
- 116) R. V. Ambartsumian, Yu. A. Gorokhov, G. N. Markarov, A. A. Pureskii and N. P. Furzikov: *JETP Lett.* **24**, 256 (1976).
- 117) N. V. Karlov, R. P. Petrov, Yu. N. Petrov and A. M. Prokhorov: *JETP Lett.* **24**, 258 (1976).