特 集 2

高分解能レーザー分光による化学反応中間体の分子構造

広 田 栄 治*

(1985年7月5日 受理)

Molecular Structure of Chemical Reaction Intermediates
by High-Resolution Laser Spectroscopy

Eizi HIROTA*

(Received July 5, 1985)

1. 高分解能レーザー分光と反応中間体

化学は物質の変化, すなわち反応の科学である。価値の低い物質を材料として価値の高いものを作り出したいという錬金術師の精神がその根底をなしている。昔は, 反応容器に入れる出発物質を上手に選択する以外は, 僅かに反応容器の温度を上下したり, その中を攪拌したりするくらいで, 化学反応を真に操作することは極めて困難であった。しかし反応の内容を明かにする努力が積み重ねられ, 従来単純な反応と思われていたものが, いくつかのステップに分解できることがわかってきた。このようなステップを素反応と呼んでいる。素反応で主役を演じているのは反応中間体である。これらの分子は, 完全に孤立していればもちろん安定に存在するが, 他の分子が接近すると直ちに反応して他のものになってしまう。その高い反応性は通常対を作っていない電子, 不対電子に帰着される。化学反応を意の如く操る一つの道はこれら不対電子をもつ反応中間体(遊離基, フリーラジカルという)の素性を明かにすることである。

一方, 物質を診断するために人類は分光学という有力な手段を開発してきた。その歴史は前世紀あるいはそれ以前にさかのぼる。しかし分子分光学の基礎は量子力学によってはじめて与えられたと云ってよいであろう。分子のもつ3つの代表的運動, 分子内電子の運動, 原子核の振動, 分子全体の回転に対応して電子, 振動, 回転スペクトルが紫外ないし可視部, 赤外部, 遠赤外ないしマイクロ波領域に観測され, その解析を通じて分子に関する情報は飛躍的に増加した。短寿命分子についていえば, 1950年代に開発された閃光光分解法と大型可視紫外回折格子分光器の組み合わせにより数個の原子から成る短寿命反応中間体の分光研究は画期的な進歩をとげた¹⁾。これに比し赤外部の分光は著しく立ち遅れた。大型回折格子分光器は第2次世界大戦前に作られ戦後も活発な研究が続けられたが, 光源が暗く, また検出器のレスポンスが遅いことから対象は化学的に安定な分子に限られている。この状態は, 近年長足の進歩を遂げたフーリエ分光法の導入によってかなり改善されつつあるが, 感度については依然低く多くの

* 分子科学研究所 (〒444 岡崎市明大寺町)

* The Institute for Molecular Science (Myodaiji, Okazaki 444)

不安定分子を検出することは困難な状況である。1960年代には回折格子を高速回転させる方式のラピッドスキャン分光器が作られたが²⁾、感度、分解能ともに低く、大きな成果をもたらすことはなく終わった。そこで赤外域における活性短寿命分子の分光研究は、これらを低温不活性マトリックス中にとじ込めることによって行なわれてきた³⁾。しかし、これでは回転に関する情報が一切失われ、分子の構造を調べることが困難になってしまう。赤外分光は、マイクロ波分光ではほとんど研究不可能な対称性の高い無極性の基本的分子をとりあげることができるし、電子スペクトルにしばしば見られる前期解離などの影響を受けないなどの長所を持っている。(最初の解離極限より上に存在する離散的準位から分子が一定の選択律に従って無輻射遷移をおこし連続準位に移って分解する現象をいう。多くの分子でしばしば観測される発光スペクトルは弱くなり吸収スペクトルは幅が広がり、極限では両者とも消失する。) 観測されるスペクトルは、化学結合や結合角の変化と密接な関係にあり、分子の構造について多くの有用な知見をふくんでいる。そこで画期的な光源であるレーザーを赤外領域に持ち込み、高感度高分解能分光法を開発する試みが行なわれてきた。本稿はそのような開発と反応中間体の分子構造研究への応用を中心に論ずる。

2. 高分解能赤外レーザー分光法

容易に想像できるように、反応中間体を高い濃度で生成させることはできないので、用いる分光法はできる限り高感度でなければならない。また試料セルの中の大部分は、反応物や生成物など化学的に安定な分子であって、それらのスペクトルによる妨害を乗り越えて目的のスペクトルを拾い出すことができるだけの高い分解能を必要とする。

赤外レーザーのうちでもっとも早くから分子分光学に応用されたのはいうまでもなく二酸化炭素レーザーである。波長固定であるので、試料に電場をかけたり磁場をかけたりして分子の

エネルギー準位を変化させ遷移の方をレーザー線に同調させる方法が採られた。電場掃引の場合をレーザー・シュタルク分光、磁場掃引の場合をレーザー磁気共鳴 LMR と呼んでいる。反応中間体は、後にも述べるように、放電によって生成することが多い。シュタルク分光ではしばしば 50kV/cm といった高電場が必要になるので、反応中間体の分光には不適当である。それでもつばら LMR が用いられている。もちろん常磁性をもつ分子種のみが対象になる。

LMR の方法は先ず遠赤外領域で開発された⁴⁾。1970 年頃までは、いわゆる水レーザー、重水レーザー、HCN レーザー、DCN レーザーの発振する各々 2～3 本のレーザー線が使えるのみで、多くの分子を研究することはきわめて困難であった。しかし 1970 年以降、適当な分子を遠赤外レーザー共振器中におき、高出力(数 10W)の CO₂ レーザーで照射すると遠赤外レーザー発振をおこすことが知られるようになり、現在発振線は 2000 に達しようとしている⁵⁾。このうちメタノール、ギ酸、2 フッ化メタン、2 フッ化エチレン、ヒドラジンなどをレーザー媒体として用いると連続発振でも数～数 10 mW の出力がえられ、遠赤外 (FIR) LMR の光源としてさかんに用いられている。著者らの用いている分光系を Fig. 1 に示す⁶⁾。これを使って観測した PD ラジカル回転・微細構造間の遷移に対するスペクトルを Fig. 2 に示す。横軸が磁場であることに注意されたい。PD の電子振動基底状態は ³Σ⁻

Fig.1 Schematic diagram of a far-infrared LMR (laser magnetic resonance) spectrometer⁶⁾.

Fig.2 Far-infrared LMR spectrum of the PD radical in the $X^2\Sigma^-v=0$ state. The laser line employed is the CH_3OH $570.6\ \mu\text{m}$ line. The PD radical was generated by the reaction of red phosphorus with microwave discharge products of D_2O . The doublet splittings are due to the ^{31}P hyperfine interaction⁶⁾.

であるので、Fig. 3に示されているように量子数 N で指定されている各回転準位は3個のスピン成分 $J=N-1, N, N+1$ に分裂する(微細構造)。Fig. 2の3組の二重線はFig. 3の右側の3つの遷移に対応する。各遷移が2本に分裂しているのはPの核スピン ($I=1/2$) による超微細相互作用のためである。

電磁石の直径は高々50cmくらいであるから、吸収セルの実効長もその程度におさえられる。しかし遠赤外レーザー共振器の中に入れているので、有効長は $10^3 \sim 10^4$ 倍あるものと思われる。実際LMRの最大の長所は感度が非常に高いことである。また回転スペクトルを観測する場合、遠赤外領域はマイクロ波、ミリ波領域より約1桁程度短い波長域になるので、吸収係

Fig.3 Rotational energy levels with $N=1$ and 2 and their Zeeman effects calculated for the PD radical in the $X^2\Sigma^-v=0$ state. The three vertical lines to the right correspond to three doublet lines shown in Fig.2⁶⁾.

数が $10^2 \sim 10^3$ 大きく、実効的な感度はそれだけ高くなる。上記の例のような水素化物等軽い分子の回転スペクトルの観測にもっとも適している。しかし分子がやや大きくなると、信号の観測は容易であるが、スペクトルの帰属は困難になる。筆者らは⁷⁾、 PO_2 ラジカルの回転スペクトルを最初FIR LMRで見つけたが、帰属はマイクロ波分光の結果をまっけてはじめて完全に行なうことができた。この例の示すように、FIR LMRは不安定分子生成のための化学的諸条件を設定するにはきわめて有用な方法である。

同じアイデアによる分光法が、赤外領域の気体レーザー (CO_2 , N_2O , CO) を光源として開発されている。赤外 (IR) LMRである。これらのレーザーは比較的容易に製作できるので、かなり多数の分光器が作られている。この方法では振動回転遷移が観測される。振動回転遷移の

遷移モーメントは回転遷移より1桁程度小さいので、感度は2桁くらい低い。用いられているレーザーが9~10 μm あるいは5~7 μm に限定されているのも大きな短所の1つであるが、FIR LMRの場合と比べると低い回転準位を観測することが原理的に可能である点が優っている。

LMRは、(1) 非常に感度が高い、(2) レーザーを掃引させる必要がない、(3) 用いたレーザー線の周波数が精密に測定されていて個々の研究者は周波数や波長測定をする必要がない等の優れた点を多く備えている。実際に未だ多くの研究室で活発に用いられている。しかし一方において波長可変の赤外光源を製作する試みが続けられてきており、現にそのうちのいくつかはすでに実用に供され不安定分子の分光研究にも用いられている。

このうち半導体レーザーはその代表的なもので、Pbをふくむ3成分系のp型、n型一対の半導体素子を接合させたもので、3~30 μm の赤外領域にわたって入手することができる。組成によって発振域が異なり、1個の素子で約100 cm^{-1} 発振する。しかし素子の大きさは数分の1mmで、モード間隔が広く、実際は上記波長域の1/3~1/4程度をカバーするに過ぎない。従って広い波長範囲を連続的に掃引するには多数のレーザーが必要である。発振のしきい値が高いので、通常は15~70Kに冷却する。温度を変化させても掃引できるが、素子に流す電流を変えて発振周波数を変化させるのが便利である。変調感度は素子によってかなり異なるが、10MHz/mK、0.2MHz/ μA 程度で、冷凍機や電源にはmK、 μA の安定度が必要である。レーザー出力光は偏光しているが偏光方向が一定せず、またしばしば多モードで発振する。通常25~50cmの分光器で出力光を分光して用いるが、モードを充分分離できないことが多い。電流によって波長を変化させて行くと、しばしば気付かない中に他のモードに乗り移っていることがある。しかし出力(10~100 μW)がすべて数MHzの中に集中しているので、光源としての輝度が高く、

Fig. 4 Block diagram of a Zeeman-modulated diode laser spectrometer⁸⁾.

Fig. 5 A part of the $^{11}\text{BO}_2 \nu_3$ band, recorded with video detection. Lines with an asterisk show large Zeeman effects⁹⁾.

高い感度がえられる。

Fig. 4に筆者らのグループで用いている配置の1例を示す⁸⁾。分光器の感度を増やす為に、Fig. 4では光源の半導体レーザーに6kHzの正弦波をかけて周波数変調すると同時に吸収セル(図のようにWhite型の多重反射セルがしばしば用いられる。物理的な長さは50~100cm、有効光路長を10~20mにえらぶことが多い。)にゼーマンコイルを巻いてゼーマン変調(1kHz)できるようにしている。この他に、通常の赤外分光器で行なわれているように、レーザービームをチョップして(数100Hz)吸収信号を単に交流信号に変える単純な方式もある。Fig. 5にこのもっとも単純な方式で記録した BO_2 ラジカル ν_3 バンドの一部を示す⁹⁾。背景の曲線は光源の素子の出力を反映している。この分子は基底電子状態が $^2\Pi$ なので、その2個のスピン副準位

Fig. 6 A part of the $^{11}\text{BO}_2 \tilde{X}^2\Pi_{3/2} \nu_3$ band, recorded with source frequency modulation. A series of Q-branch transitions is observed⁹⁾.

Fig. 7 Q branch transitions of the ν_3 band of $^{10}\text{BO}_2$ in the $\tilde{X}^2\Pi_{3/2}$ state, recorded with Zeeman modulation⁹⁾.

$^2\Pi_{3/2}$, $^2\Pi_{1/2}$ の振動回転スペクトルがもっとも強く現われ、次いで変角振動 ν_2 の第1励起状態からのホットバンド $\nu_2 + \nu_3 \leftarrow \nu_2$ が観測されている。 ν_2 状態は振動の角運動量 $l = \pm 1$ をもっている、これと電子の軌道角運動量 $\Lambda = \pm 1$ との相互作用 (Renner-Teller効果という) およびスピン軌道相互作用によって4個の副準位に分裂する。 $(\Delta_{5/2}, \Delta_{3/2}, \kappa\Sigma, \mu\Sigma)$ 。同じ BO_2 の ν_3 バンドを光源周波数変調法で記録したのが、Fig. 6である。ここでは一連の Q branch の線が現われている。Fig. 5, Fig. 6 のスペクトルは約80%存在する $^{11}\text{BO}_2$ のものであるが、その約1/4しか存在しない $^{10}\text{BO}_2$ の Q branch のスペクトルを Fig. 7に示す。Fig. 7のスペクトルはゼーマン変

調法を用いてえられたもので、これを Fig. 6 のスペクトルと比べてみると、約、1/4の存在比にもかかわらず、Fig. 7のスペクトルの信号対雑音比 (S/N比) は Fig. 6のものに比し遜色ないことがわかるであろう。Fig. 5のチョッピングによる方式 (ビデオ検出) は当然感度が低い、Fig. 6の光源周波数変調方式では、レーザー光の反射によるファブリー・ペロー型のフリンジが大抵の場合“雑音”の大部分を占める。(Fig. 6では $J=6.5$ と $J=7.5$ の吸収線の間に顕著なフリンジ図形がみられる。) ゼーマン変調など分子に固有な現象を巧く使うと、フリンジなどを除去し感度を向上することができるのである。ただし吸収線のゼーマン効果が小さいと変調を受けにくくなり、観測が困難となる。Fig. 7で $J \geq 5.5$ の線が非常によく現われているのはそのためである。ゼーマン変調法の欠点の1つである。

波長可変レーザーは分光の目的には最適であるが、その発振波長あるいは周波数を個々の実験に於いて1回1回測定しなければならない。すなわち高分解能で観測されたスペクトルに横軸を入れなければならない。筆者ら¹⁰⁾はマイケルソン干渉計型の波長計を製作したが、より簡便には適当な標準試料を使うのがよい。幸い最近分解能 0.002cm^{-1} に達するフーリエ変換赤外分光器が市販されるようになり、多くの基本的分子の赤外スペクトルが 0.001cm^{-1} 以上の精度で測定されるようになってきた。このような目的のために積極的に波数較正を目指した論文も公表されている^{11,12)}。これらの分子の吸収線を標準とし、Fig. 4に示されたようにGeレンズで構成されたエタロンを用いて補間すればよい。Geレンズは石英管で支え、その中を真空にひいておく、非常に安定なエタロンがえられる。波数読み取りをミニコンピューターで行なえば 10^{-4}cm^{-1} に近い再現性がえられる。

半導体レーザーは 500cm^{-1} 以下 ($20\mu\text{m}$ 以上)、 2500cm^{-1} 以上 ($4\mu\text{m}$ 以下) では未だ良好なものがえにくいのが現状である。このうち短波長部については差周波レーザー、色中心レーザー

(カラーセンターレーザー)が開発されており、実用に供されている。とくに後者は市販品があり、色中心をもつ結晶を数個用いるだけで2~4 μm の領域をカバーすることができる。出力は3~30 mWと大きい、色中心を Ar^+ 、 Kr^+ などのイオンレーザーでポンプするため、その出力変動が赤外光の出力および周波数変動に変換されるためかなり雑音の多いレーザー光源である。そこで磁場による偏光面の回転(ファラデー回転)を利用した偏光分光法(polarization spectroscopy)が用いられている¹³⁾。

一方差周波レーザーは色素レーザー(連続発振)と Ar^+ レーザーの出力を LiNbO_3 で混合し差周波の赤外光を取り出すもので、やはり2.2~4.2 μm の領域をカバーする。出力は高々10 μW と小さいが、雑音が少ないので、色中心レーザーよりむしろ多くの研究室で使用されている。半導体レーザーと比べると感度においてやや劣るようであるが、色素レーザーを掃引するだけで(LiNbO_3 の温度を調整する必要あり)モードギャップなしに連続掃引できるので有利な点である。光源以外の他の分光系について通常半導体レーザー分光とよく似た方法が用いられている。一例としてFig. 8に筆者ら¹⁴⁾が差周波分光法によって観測した HO_2 ラジカル ν_1 バンドの1部を示す。

最近もう1つ面白い差周波光源の開発が行なわれている。Evensonら¹⁵⁾は2台の CO_2 レーザーの出力を金属・絶縁体・金属(metal-insulator-metal, MIMという)に照射し、遠赤

Fig. 8 A part of the HO_2 ν_1 band observed with Zeeman modulation¹⁴⁾.

外の差周波を取り出すのに成功した。未だ出力は1 μW に到達していないが、より効率の高い方法が見出されれば0.5~3.5 THzの遠赤外領域がカバーできるので画期的な光源となろう。

3. 反応中間体の赤外レーザー分光

2. で説明した赤外レーザー分光による研究のうち、主として筆者らの研究室で行なわれたものをいくつか紹介したい。

Fig. 9 $Q(N, K)$, $N=K=1\sim 4$ transitions of the CH_3 ν_2 band, recorded with video detection. The upper trace was recorded with a magnetic field of 500 G. The radical was produced by a DC discharge in di-*tert*-butyl peroxide¹⁷⁾.

Fig. 10 Potential function for the CH_3 ν_2 mode. The abscissa corresponds to the distance between the C atom and the plane made by the three H atoms.

3.1 分子構造

基本的で重要な有機化合物のフリーラジカルがいくつかあるが、メチルラジカル CH_3 はその代表的なものである。気相における高分解能分光（電子スペクトル）は最初 Herzberg¹⁶⁾ によって行なわれた。しかし観測された CH_3 の電子励起状態は前期解離しており、回転構造を明確に分離することはできなかった。僅かに CD_3 の1個のバンドが回転構造を示し、これを手がかりとして電子基底状態では分子は平面であると推定した。筆者らは赤外半導体レーザー分光を用いてこの分子の ν_2 バンド（面外変角振動）を観測することに成功した¹⁷⁾。Fig. 9 にビデオ検出によってえた Q. branch $Q(N, K)$, $N=K=1 \sim 4$ を示す。このようにして $v=1 \leftarrow 0$ のみならず、 $v=2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$ のホットバンドも観測され、そのバンドオリジンから Fig. 10 のような面外振動によるポテンシャル関数がえられた。一見してわかるように横軸 r （3個のH原子の作る平面からC原子までの距離） $=0$ 、すなわち平面構造でポテンシャルが極少値をとることがわかる。しかしこのポテンシャル関数は大きな非調和性（ r^4 の項）をもっている。一方筆者らは^{18, 19)} マイクロ波分光および赤外半導体レーザー分光によって CF_3 ラジカルがかなり堅固なピラミダル構造をとっていることを見出した（F C F の角度 110.76° ）。この2つの分子の間にある CH_2F , CHF_2 の構造はどうであろうか。筆者らは²⁰⁾ 前者をマイクロ波分光によって研究し、分子はほとんど平面であるが、完全にそうではない徴候をいくつか見出した。

もう1つ筆者らが手がけたラジカルの中で興味あるグループの分子は BO_2 , CO_2^+ である。これら2個の分子は同じ電子数を持ち、ともに直線形の構造をしており、基底電子状態は $^2\Pi$ 、すなわち不対電子が1個あり、その軌道角運動量 Λ は ± 1 である。特に興味あるのは ν_3 、すなわち B-O あるいは C-O 逆対称伸縮振動である。 BO_2 では 1278.3cm^{-1} ⁹⁾、 CO_2^+ では 1423.1cm^{-1} ²¹⁾ と決定された。これらは関連分子 CO_2 の $\nu_3 = 2396\text{cm}^{-1}$ と比べると異常に低く、それぞれの ν_1

振動数 1071cm^{-1} , 1280cm^{-1} に近い。さらに $2\nu_3$ が 2643.5cm^{-1} , 2938.0cm^{-1} と ν_3 振動数の2倍より大きく、 ν_3 振動が大きな負の非調和性をもっていることがわかる。筆者らはこの現象は電子基底状態 ($\tilde{X}^2\Pi_g$) が ν_3 振動 (Σ_u) を通じて電子励起状態 ($\tilde{A}^2\Pi_u$) と相互作用しているためではないか（振電相互作用）と考えている。

この CO_2^+ の例のように、分子から電子を僅か1個取り去っただけで、しばしば分子構造に大きな変化をひきおこす。 CO_2 の C-O 結合は $1.15979\text{\AA}$ であるが、 CO_2^+ では $1.1768\text{\AA}$ になっている。このような分子構造論上の興味に加えて、天文学、すなわち星間空間における分子生成過程に対する重要性から、分子イオンの高分解能分光研究が最近活発に行なわれている。これまでの結果を Table I にまとめて示した。検出に用いた分光法、生成法をも併記してある。一見してわかるように、これらのうちの多くは通常の分子にプロトン (H^+) が附加して生成したものである。対応する電氣的に中性の分子は、安定な構造（基底電子状態）をもたないかあるいは反応性に富んだものが多い。

以上のように分子イオンの分子構造論上の特色は、対応する中性分子との対比において明確であるが、1個の独立した分子としてみた場合電荷をもっていることの効果は必ずしも明らかではない。電荷の存在は周囲との相互作用においてはじめて顕在化してくるのである。例えばイオンに中性子が近づく、双極子モーメントを誘起し、これと電荷との相互作用で両者の間の衝突断面積は著しく（1~2桁）大きくなる。両者が反応する場合にはほとんど活性化エネルギーがなく、非常に速やかに進行する。星間空間のような低密度、低温の環境で化学反応が進行して種々の分子が生成するのはこのイオン分子反応のおかげであるとされている。また電荷はイオンを操作する（例えばイオンをビームの状態で生成した時、イオンを加減速したりその進行方向を変化させる）のに有用で、事実質量分析法はこの事実を使って著しい発達をとげている。検出も電子増倍管が作られて容易になっ

Table I. Molecular ions investigated by high-resolution infrared laser spectroscopy.

Ion	Obs. band	Generation ^a	Spectroscopic method	Ref.
HD ⁺	$\nu = 1-0, 2-1, 3-2$	HD + e	Doppler tuning	1
	$\nu = 18-16$	"	"	2
	$\nu = 17-14$	"	"	3
	$\nu = 20-17$	"	"	4
HeH ⁺	$\nu = 1-0, 2-1$	He + H ₂ + e	"	5
	$\nu = 7-5, 6-5$	"	"	6
	$\nu = 1-0$	(He + H ₂) (*)	difference	7
NeH ⁺	$\nu = 1-0$	(Ne + H ₂) (*)	"	8
ArH ⁺	$\nu = 1-0$	(Ar + H ₂) (*)	"	9
ArH ⁺	$\nu = 6-5, 7-6$	"	Fourier	10
ArD ⁺	$\nu = 1-0, 2-1, 3-2$	(Ar + D ₂) (*)	"	10
ArH ⁺	$\nu = 1-0, 2-1, 3-2, 4-3, 5-4$	(Ar + H ₂) (*)	"	11
KrH ⁺	$\nu = 1-0, 2-1$	(Kr + H ₂) (*)	"	10
CO ⁺	$J = 8, 5-7, 5$	(CO + He) (*)	FIR side band	12
HF ⁺ ($^2\Pi_{3/2}$)	$J = 2, 5-1, 5$	(HF + He) (*)	FIR LMR	13
HCl ⁺ ($^2\Pi_{3/2}$)	$J = 3, 5-2, 5$	(HCl + He) (*)	"	14
HBr ⁺ ($^2\Pi_{3/2}$)	$J = 2, 5-1, 5, 3, 5-2, 5$	(HBr + He) (*)	"	15
OH ⁺	$N = 1-0, 2-1, 3-2$	(He + H ₂ O) (*)	"	16
	$\nu = 1-0$	(He + H ₂ + O ₂) (*)	difference	17
	$N = 1-0$	"	FIR side band	18
OD ⁺	$N = 1-0, 2-1, 3-2$	(He + D ₂ O) (*)	FIR LMR	16
CF ⁺	$\nu = 1-0$	CF ₄ (*)	diode	19
HCO ⁺	ν_1	(H ₂ + CO) (*)	color center	20
	"	"	difference	21
	ν_2	"	diode	22
	"	"	"	23
	ν_3	"	"	24
	"	"	"	25
	$J = 9-8, 11-10, 12-11$	"	FIR side band	12
DCO ⁺	ν_1	(D ₂ + CO) (*)	diode	26
	ν_3	"	"	27
HN ₂ ⁺	ν_1	(H ₂ + N ₂) (*)	color center	28
	ν_2	"	diode	29
	ν_3	(H ₂ + N ₂) (*)	"	27
	$J = 11-10$	"	FIR side band	12
DN ₂ ⁺	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_3$	"	color center	30
	ν_1	(D ₂ + N ₂) (*)	"	31
	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$	"	"	31
	ν_2	"	diode	32
	ν_3	(D ₂ + N ₂) (*)	"	27
HCS ⁺	ν_1	(CO + H ₂ S + He) (*)	color center	33
	ν_2	"	diode	34
H ₂ F ⁺	ν_3	(H ₂ + HF) (*)	color center	35
CO ₂ ⁺	ν_3	(He + CO ₂) (*)	diode	36
HCNH ⁺	ν_1	(H ₂ + HCN) (*)	difference	37
	ν_2	"	"	37, 38
	$\nu_1 + \nu_4 - \nu_4$	"	"	39
	$\nu_1 + \nu_5 - \nu_5$	"	"	39
H ¹³ CNH ⁺	ν_1	"	"	39
DCNH ⁺	ν_1	(H ₂ + DCN) (*)	"	40
HCND ⁺	ν_2	(D ₂ + HCN) (*)	"	39
HOCO ⁺	ν_1	(H ₂ + CO ₂) (*)	"	41

Table I. (continued).

Ion	Obs. band	Generation ^a	Spectroscopic method	Ref.
N ₂ OH ⁺	ν_1	(H ₂ + N ₂ O) (*)	"	42
H ₂ O ⁺	rotational	(He + H ₂ O) (*)	FIR LMR	43
	ν_3	(He + H ₂ + O ₂) (*)	difference	17
H ₃ ⁺	dissociation limit	H ₃ ⁺ + H ₂	Doppler tuning	44, 45
	ν_2	H ₂ (*)	difference	46, 47
H ₂ D ⁺	ν_1	(H ₂ + D ₂) (*)	"	48
	ν_2, ν_3	"	diode	49
	?	H ₂ + D ₂ + e	Doppler tuning	50
HD ₂ ⁺	ν_1	(H ₂ + D ₂) (*)	difference	51
	ν_2, ν_3	"	diode	49
D ₃ ⁺	ν_2	D ₂ + e	Doppler tuning	52
CH ₃ ⁺	ν_3	"	difference	53
H ₃ O ⁺	$\nu_2(1^-0^+)$	(H ₂ + H ₂ O) (*)	diode	54
	$\nu_2(1^-0^+)$	(H ₂ + O ₂) (*)	"	55
	$\nu_2(1^-1^+)$	"	"	56
	$\nu_2(1^-0^+, 1^+-0^-)$	(H ₂ + H ₂ O) or (H ₂ + O ₂) (*)	"	57
	$\nu_2(1^-0^+, 1^+-0^-)$	(H ₂ + O ₂) (*)	"	58
	ν_3	"	color center	59, 60
NH ₄ ⁺	ν_3	(H ₂ + NH ₃) (*)	difference	61
	ν_3	"	color center	62, 63

^a. (*) denotes discharge.

- W. H. Wing, G. A. Ruff, W. E. Lamb, Jr. and J. J. Spezeski: Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 1488.
- A. Carrington, J. Buttenshaw and P. G. Roberts: Mol. Phys. **38** (1979) 1711; A. Carrington and J. Buttenshaw: Mol. Phys. **44** (1981) 267; A. Carrington, J. Buttenshaw and R. A. Kennedy: J. Mol. Struct. **80** (1982) 47.
- A. Carrington, J. Buttenshaw and R. A. Kennedy: Mol. Phys. **48** (1983) 775.
- A. Carrington and R. A. Kennedy: 40th Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
- D. E. Tolliver, G. A. Kyrala and W. H. Wing: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1719.
- A. Carrington, J. Buttenshaw, R. A. Kennedy and T. P. Softley: Mol. Phys. **44** (1981) 1233.
- P. Bernath and T. Amano: Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 20.
- M. Wong, P. Bernath and T. Amano: J. Chem. Phys. **77** (1982) 693.
- N. N. Hease, F.-S. Pan and T. Oka: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1575.
- J. W. C. Johns: J. Mol. Spectrosc. **106** (1984) 124.
- J. W. Brault and S. P. Davis: Phys. Scripta **25** (1982) 268.
- F. C. Van den Heuvel and A. Dymanus: Chem. Phys. Lett. **92** (1982) 219.
- D. C. Hovde, E. Schäfer, S. E. Strahan, C. A. Ferrari, D. Ray, K. G. Lubic and R. J. Saykally: Mol. Phys. **52** (1984) 245.
- D. Ray, K. G. Lubic and R. J. Saykally: Mol. Phys. **46** (1982) 217.
- R. J. Saykally and K. M. Evenson: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 515.
- M. Gruebele, R. P. Müller and R. J. Saykally: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
- M. W. Crofton, R. S. Altman, M.-F. Jagod, B. D. Rehffuss and T. Oka: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
- J. P. Bekooy, P. Verhoeve, W. L. Meerts and A. Dymanus: J. Chem. Phys. **82** (1985) 3868.
- K. Kawaguchi and E. Hirota: J. Chem. Phys. **83** (1985) 1437.
- C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff and R. J. Saykally: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 727.
- T. Amano: J. Chem. Phys. **79** (1983) 3595.
- P. B. Davies and W. J. Rothwell: J. Chem. Phys. **81** (1984) 5239.
- K. Kawaguchi, C. Yamada, S. Saito and E. Hirota: J. Chem. Phys. **82** (1985) 1750.
- S. C. Foster, A. R. W. McKellar and T. J. Sears: J. Chem. Phys. **81** (1984) 578.
- P. B. Davies, P. A. Hamilton and W. J. Rothwell: J. Chem. Phys. **81** (1984) 1598.
- A. R. W. McKellar, K. Kawaguchi and E. Hirota: to be published.

27. S. C. Foster and A. R. W. McKellar: J. Chem. Phys. **81** (1984) 3424.
28. C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff and R. J. Saykally: J. Chem. Phys. **78** (1983) 5837.
29. T. J. Sears: J. Opt. Soc. Amer. **B 2** (1985) 786.
30. J. C. Owrtusky, C. S. Gudemann, C. C. Martner, N. H. Rosenbaum, L. M. Tack and R. J. Saykally: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
31. D. J. Nesbitt, H. Petek, C. S. Gudeman, C. B. Moore and R. J. Saykally: J. Chem. Phys. **81** (1984) 5281.
32. T. J. Sears: to be published.
33. N. H. Rosenbaum, J. C. Owrtusky, L. M. Tack and R. J. Saykally: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
34. P. B. Davies and W. J. Rothwell: J. Chem. Phys. **83** (1985) 1496.
35. E. Schäfer and R. J. Saykally: J. Chem. Phys. **80** (1984) 2973.
36. K. Kawaguchi, C. Yamada and E. Hirota: J. Chem. Phys. **82** (1985) 1174.
37. R. S. Altmann, M. W. Crofton and T. Oka: J. Chem. Phys. **81** (1984) 4255.
38. R. S. Altman, M. W. Crofton and T. Oka: J. Chem. Phys. **80** (1984) 3911.
39. T. Amano and K. Tanaka: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
40. T. Amano: J. Chem. Phys. **81** (1984) 3350.
41. T. Amano and K. Tanaka: J. Chem. Phys. **82** (1985) 1045.
42. T. Amano: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
43. S. E. Strahan, R. P. Müller and R. J. Saykally: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
44. A. Carrington, J. Buttenshaw and R. Kennedy: Mol. Phys. **45** (1982) 753.
45. A. Carrington and R. A. Kennedy: J. Chem. Phys. **81** (1984) 91.
46. T. Oka: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 531.
47. J. K. G. Watson, S. C. Foster, A. R. W. McKellar, P. Bernath, T. Amano, F. S. Pan, M. W. Crofton, R. S. Altman and T. Oka: Can. J. Phys. **62** (1984) 1875.
48. T. Amano and J. K. G. Watson: J. Chem. Phys. **81** (1984) 2869.
49. S. C. Foster, A. R. W. McKellar and J. K. G. Watson: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
50. J.-T. Shy, J. W. Farley and W. H. Wing: Phys. Rev. **A 24** (1981) 1146.
51. K. G. Lubic and T. Amano: Can. J. Phys. **62** (1984) 1886.
52. J.-T. Shy, J. W. Farley, W. E. Lamb, Jr. and W. H. Wing: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 535.
53. M. W. Crofton and T. Oka: 40th Columbus Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, June, 1985.
54. N. N. Hease and T. Oka: J. Chem. Phys. **80** (1984) 572.
55. B. Lemoine and J. L. Destombes: Chem. Phys. Lett. **111** (1984) 284.
56. D.-J. Liu and T. Oka: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1787.
57. D.-J. Liu, N. N. Hease and T. Oka: J. Chem. Phys. **82** (1985) 5368.
58. P. B. Davies, P. A. Hamilton and S. A. Johnson: J. Opt. Soc. Amer. **B 2** (1985) 794.
59. M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff and R. J. Saykally: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 554.
60. M. H. Begemann and R. J. Saykally: J. Chem. Phys. **82** (1985) 3570.
61. M. W. Crofton and T. Oka: J. Chem. Phys. **79** (1983) 3157.
62. E. Schäfer, M. H. Begemann, C. S. Gudeman and R. J. Saykally: J. Chem. Phys. **79** (1983) 3159.
63. E. Schäfer, R. J. Saykally and A. G. Robiette: J. Chem. Phys. **80** (1984) 3969.

た。このようなビームあるいは質量分析の手法とレーザーを巧みに結合した分光法が展開されている。Table Iに引用されているCarringtonら、Wingらの仕事はその代表的なものである²²⁾。イオンの分子構造定数のうち1個測定困難で未だ報告のないものがある。双極子モーメントである。これを測定する1つの方法は吸収の飽和を使うものであろう。電磁場の較正は、すでに双極子モーメントの測られている中性分子のス

ペクトルによって行なえばよいであろう。

3.2 化学反応への応用

前述したように、筆者ら⁶⁾は遠赤外LMRによってPDラジカルの回転/微細構造遷移を観測した。PDは重水素原子と赤りんとの反応によって生成した。重水素原子は重水素の放電によって容易にえることができ、重水の放電からも生成させることが可能である。後者を用い

たところPDのスペクトルの他に吸収線を観測した。これらの信号は、 D_2/O_2 の混合物の放電でも現われ、さらに H_2O や H_2/O_2 混合物におきあえても観測された。POは従来多くのマイクロ波分光学者が検出を試みて不成功に終わっていたものである。これらの人たちの大部分はりんと酸素（原子）の反応を用いていたのである。この事実と我々の結果を比較検討すると、赤りんは酸素原子とは直接反応せず、PHあるいは PH_2 となった後に酸化されてPO、 PO_2 あるいはHPOになると考えられる。事実反応系の中に水があると PH_2 の生成が妨げられることが確かめられている²³⁾。この例のように反応中間体の高分解能スペクトルの観測によって、反応機構に関し、定性的ではあるが重要な情報のえられた例は枚挙に暇がない程である。

反応中間体の赤外スペクトルを反応機構解析に用いるには一つの大きな困難がある。観測されたスペクトル強度から反応中間体の濃度を算出するには遷移モーメントを知る必要があるが、振動スペクトルの場合その決定は一般に困難である。化学滴定、すなわちすでに定量的に進行することがわかっている反応を用いて強度を較正するなどの方法が必要である。しかし一般にはそのような情報はえられない。遠赤外LMRで観測される純回転スペクトルの場合は、双極子モーメントがシュタルク効果から決定できるので直ちに反応追跡に利用できる。事実大気の化学で重要な役割を果たしているいくつかの気相反応速度係数が遠赤外LMRによって測定されている²⁴⁾。

筆者ら²⁵⁾は、最近光化学解離過程を動力学的に追跡する試みを行なっている。すなわちエキシマーレーザーによって生成した解離生成物（反応中間体）の赤外スペクトルを半導体レーザー分光によって時間分解して観測するのである。この方法は（1）放電などでは生成しにくい反応中間体が高い効率でえられる、（2）解離生成物の振動回転状態における初期分布から光解離の初期過程について詳しい情報がえられる、（3）解離生成物の振動回転緩和過程、あるいは

2次反応についても情報がえられるなど従来の方法にはない特色をもっている。 $SO+h\nu$ (193 nm) $\rightarrow SO(X^3\Sigma^-)+O(^3P)$ の反応では、生成したSOは $v=2$ に約70%、 $v=1$ に20%、 $v=5$ に数%存在していること、 $v=1$ と2の状態では回転準位の間の分布が常温のボルツマン分布から著しく高い状態へずれていること、同じく $v=1$ と2では電子スピンの分子軸に垂直な方向に選択的に分極していることなどが見出された。 $CS+h\nu$ (193 nm) $\rightarrow$ ① $CS(X^1\Sigma^+)+S(^3P)$, ② $CS(X^1\Sigma^+)+S(^1D)$ の反応では、時間分解質量分析(TOF)やレーザー誘起ケイ光(LIF)を用いた従来の報告²⁶⁾がCSの分布が $v=3$ に極大をもつと結論していたが、上記の方法ではCSの振動回転スペクトルがすべて吸収として観測され v の低い状態により多くのCSが生成していることがわかった²⁷⁾。この不一致の原因の一つは、従来の測定では回転構造が分離されていないため、回転自由度へのエネルギー配分を実際より非常に小さく評価していたためと思われる。最近CSの吸収線の波形をより詳しく時間分解観測したところ、並進運動エネルギー分布、さらには①と②の2つの分解過程の寄与の比(branching ratio)も推定できることがわかった。

3.3 天文学への応用

昔から分光学は天文学と深いかわりをもっており、1930年代には星の光を分光することによりCH、CN、 CH^+ などの存在が同定された。1960年代に入り電波望遠鏡が活躍を開始し、星間空間における分子のマイクロ波スペクトルが観測されるようになった。こうして同定された分子は50種を超えている。一方赤外領域の観測ははるかに遅れており、研究が行なわれたのはここ数年に過ぎない。地球外大気分子による吸収のため地上からの観測に使える波長域は限られている。しかし風船や飛行機による観測も次第に実用化されるようになってきており、赤外天文学の将来が期待される。

赤外領域の観測によりはじめて検出可能にな

る原子や分子がある。多くの原子はマイクロ波領域にスペクトルを与えることは稀で、遠赤外から赤外ないし可視・紫外部に吸収あるいは放出線を与える。このうち特に天文学的に重要なものはCで、その基底状態の微細構造間の遷移が遠赤外LMRによって測定された²⁸⁾。またNeなどの希ガスはイオンのスペクトルが赤外域に現われる。Ne⁺の基底状態の微細構造間の遷移が事実赤外望遠鏡で観測されたが、対応する静止周波数は筆者らの実験室でごく最近測定された²⁹⁾。実験室でえられる静止周波数はドップラー効果を算出するのに必要不可欠である。

対称性の高い無極性分子も双極子モーメントが無いいため回転スペクトルを与えず、電波望遠鏡では観測されない。これらの多くは重要な分子種である。すでにアセチレン、エチレン、エタン、シランなどが検出されている。不安定分子の中ではH₃⁺とCH₃がもっとも興味ある分子種である。H₃⁺は星間空間におけるイオン分子反応過程で主役を演ずるイオンで、その検出は非常に重要である。しかし赤外活性振動は2521.31 cm⁻¹で、このバンドが放出スペクトルとして現われるためにはかなりの高温を必要とする。すでに観測が試みられているが未だ検出されていない。CH₃はν₂, ν₃と2個のバンドが実験室で測定されている。このうちでは3 μm (3160.82 cm⁻¹) に現われるν₃が観測に適しているが、やはり未だ検出に成功していない。

3.4 大気の化学への応用

星間空間よりずっと身近な地球上層大気にも多くの種類の分子が存在している。これらが人間の生存条件に重要なかわりあいをもつことが大気汚染の問題に関連して注目をあつめるようになり、近年これらの分子の検出に多くの努力が払われている。例えば可視、紫外レーザーを風船に積載してLIF (レーザー誘起ケイ光) によって分子を検出することが試みられている。吸収分光法でも、風船から数kmに及ぶワイヤーを垂らし、その先端に自動制御された鏡をとりつけるといった工夫により高感度検出が行なわ

れている。未だ本稿でとりあげたような反応中間体を検出するには至っていないが、上層大気の化学を真に理解するにはこれらの分子種をリアルタイムで観測することは必要不可欠で、この点は実験室での化学反応研究と同様である。

大気汚染に関して追究の対象になっているのはNO_x, SO_xと呼ばれる一群の分子である。このxは0.5~3の値をとる。代表的な分子はx=2のNO₂, SO₂であるが、その他の分子も大部分はかなりよく知られている。例外はNO_xのうちx=2.5すなわちN₂O₅とx=3すなわちNO₃である。この2つは何れも大気中のNO_xが最終的に硝酸となって洗い流され地表に戻る過程の間に現われると仮定されている。筆者らはNO₃をとりあげ分光学的に研究を行なった。

この分子はかなり以前よりNO₂+O₃の反応で生成すること、可視部に吸収をもつことが知られていたが、分子構造の詳細は明らかにされていなかった。最近石渡ら³⁰⁾, Nelsonら³¹⁾は400~680 nmにわたる吸収帯をレーザー誘起ケイ光、励起スペクトルの観測により研究し、いくつかの振動バンドを帰属した。しかし回転構造は全く分離されていない。最近Howardら³²⁾はNO₃の分子線を発生し、上記バンドの回転構造を観測することに成功した。しかしその構造は、有効回転温度がきわめて低いと推定されるにもかかわらず非常に複雑で、電子状態は上下ともに単一ではないことが予想される。

筆者ら³³⁾はNO₃基底電子状態のν₃(N-O縮重伸縮振動) バンドを赤外半導体レーザー分光によって観測した。Fig. 11は帰属の最初の手がかりとなった¹Q₀(N) シリーズの吸収線を示す(真中のトレース)。このシリーズはNが奇数の線のみから成立っていること、各線はスピン回転相互作用によって2本ずつに分裂していることが示されている。これから直ちにこの分子は二重項にあり、平面構造(D_{3h}対称性)をもっていることがわかる。えられた回転定数からN-O距離は1.240 Åと計算された。ν₃バンドはこのようにきれいに解析されたが、えられた分子定数には異常な点が多々見られ、また解析され

Fig.11 A part of the $\text{NO}_3 \nu_3$ band observed by infrared diode laser spectroscopy with Zeeman modulation; the ${}^{\text{r}}\text{Q}_0$ branch transitions with $N=2n+1$ ($n=0-8$) are observed, each being split into two by the spin-rotation interaction³³⁾.

Fig.12 A part of the $\text{SiN } A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+ v=1-0$ band (upper trace) observed by infrared diode laser spectroscopy with source frequency modulation³⁵⁾.

たバンド以外にも帰属の明らかな強い吸収線が数多く観測されている。これらは基底状態の他に低い電子励起状態が存在しているためと

推定されている。

3.5 シラン放電プラズマの化学への応用

最近無定形シリコンの製造に関連して半導体工業では放電プラズマの診断に関心が寄せられている。このようなCVD (Chemical vapor deposition) の過程を明らかにし条件を制御するには多くの方法が考えられようが、プラズマ中の分子種を同定し、その量子状態分布を把握するのも一つの有力な研究法であろう。

シラン SiH_4 からシリコン Si が生成する放電過程では Si_n ($n>2$) をふくむ分子種を除外して考えると、 SiH , SiH_2 , SiH_3 の存在が推定される (Table II)。このうち SiH は2原子分子であるので、電子、振動、回転スペクトルがすでに高い分解能で観測、解析されている。

SiH_2 については、Duboisらが可視領域に現われる $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ を観測している。現在のところこの遷移の下の状態が基底状態で一重項と結論されている。関連分子 CH_2 はよく知られているように基底状態が三重項で、最低一重項は 3165 cm^{-1} 高いところに存在する。これに対し SiH_2 の最低三重項については全く何も知られていない。 SiH_3 についてはさらに情報が少なく、分子構造論的研究は皆無に近い。非経験的分子軌道計算では、 SiH_3 はピラミダル構造をもっていて、アンモニアと同じく反転ポテンシャル障壁が低く容易に反転することである。LMRスペクトルが観測されたとの報告もあるようであるが帰属はされていない。筆者らのグループ³⁴⁾では最近赤外半導体レーザー分光によって $\text{SiH}_3 \nu_3$ バンドのQ branch吸収線の観測に成功した。

SiH_3 を研究中筆者ら³⁵⁾は偶然 SiN の電子遷移が赤外領域に現われることを見出した。シランは空気(酸素)と激しく反応するので、筆者らはまずArあるいはチッ素をあらかじめ放電しておき、そこにシランを少量注入する方法をとっている。チッ素を用いた時 $5\text{ }\mu\text{m}$ 領域に非常に強いスペクトルが観測され、これを $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+ v=1 \leftarrow 0$ に帰属した。Fig.12に観測されたスペクトルの一部を示す。このスペクトルは

Table II. Possible reaction intermediates in silane and related plasmas.

Molecule	Spectroscopic method	Obs. band	Ref.
SiH	absorption, emission	electronic	1
	Fourier	vibrational	2
	LMR	"	3
	LMR	rotational	4
SiH ₂	absorption	electronic	5
SiH ₃	diode	vibrational	6
SiF	emission	electronic	1, 7
	microwave	rotational	8
SiF ₂	absorption, emission	electronic	9
	Fourier	vibrational	10
	microwave	rotational	11
SiF ₃	emission	electronic	12
	microwave	rotational	13
HSiF	dye laser excitation	electronic	14

1. K. P. Huber and G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, New York, 1979.
2. J. C. Knights, J. P. M. Schmitt, J. Perrin and G. Guelachvili: *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3414.
3. J. M. Brown and D. Robinson: *Mol. Phys.* **51** (1984) 883.
4. J. M. Brown, R. F. Curl and K. M. Evenson: *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 2884.
5. I. Dubois, G. Herzberg and R. D. Verma: *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4262; I. Dubois: *Can. J. Phys.* **46** (1968) 2485; I. Dubois, G. Duxbury and R. N. Dixon: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **71** (1975) 799.
6. C. Yamada and E. Hirota: to be published.
7. Y. Houbrechts, I. Dubois and H. Bredohl: *J. Phys.* **B 12** (1979) 2137; **13** (1980) 3369; **15** (1982) 603; **15** (1982) 4551.
8. M. Tanimoto, S. Saito, Y. Endo and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **100** (1983) 205.
9. R. N. Dixon and M. Halle: *J. Mol. Spectrosc.* **36** (1970) 192.
10. G. L. Galdow, C. M. Deeley, P. H. Turner and I. M. Mills: *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 434.
11. V. M. Rao, R. F. Curl, P. L. Timms and J. L. Margrave: *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2557; V. M. Rao and R. F. Curl: *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 2032; H. Shoji, T. Tanaka and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **47** (1973) 268.
12. J. L.-F. Wang, C. N. Krishnan and J. L. Margrave: *J. Mol. Spectrosc.* **48** (1973) 346.
13. S. Saito, M. Tanimoto and E. Hirota: to be published.
14. T. Suzuki, K. Hakuta, S. Saito and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 3580.

Si/N₂系のCVD中のSiNをモニターするのに有用であろう。

Table IIには関連分子としてSiF_n ($n=1-3$) およびHSiFを含めた。SiF_nもSiF₄の放電でえられる。SiFについては電子スペクトルおよび回転スペクトルが測定されている。振動スペクトルは直接観測されていないが、必要な分子定数は精度よく求められており、振動回転スペクトルを計算することも不可能ではない。SiF₂は長寿命の分子で、すでに詳細な分光研

究が行なわれている。一方 SiF₃については分解能の低い電子スペクトルが報告されているのみである。最近斎藤と谷本³⁶⁾はSi₂F₆のよい放電によってSiF₃を生成し、マイクロ波スペクトルを観測することに成功した。

SiH_nとSiF_nの2つのシリーズの混合系とでもいうべき分子の中ではHSiFがもっとも基本的な分子である。筆者らは最近SiH₃FとFの反応でこの分子を生成し、色素レーザー励起スペクトルを観測することに成功した³⁷⁾。

吸収分光法は感度が低く、長い光路を必要とするため、CVDの診断など空間的分解能が要求される場合には必ずしも適当な方法ではない。しかし分子種の同定、その量子状態への分布等についてはきわめて信頼性の高いデータを提供することができる。

4. おわりに

レーザーの導入により、赤外領域でも分光法の感度が著しく向上し、多数の短寿命分子、フリーラジカル、分子イオンが検出され、詳細に研究されるようになった。本年6月行なわれた第40回コロンバス分子分光学会シンポジウムでも、不安定分子、反応中間体の高分解能研究はもっとも重要な中心課題で、そのうちでもとくに分子イオンに多くの関心が寄せられていた。もう一つの課題はファンデルワールス分子の分子構造で、これらの分子に対する赤外分光法の応用はようやくその緒についた所といってよいであろう。さらにこの他の将来動向としてあげられるのは、高分解能分光法と反応動力学の接点の模索である。従来反応論では分光法は使用されていても低い分解能のもので、十分な情報を提供することができなかった。しかし本稿でも述べたように最近では光化学反応で生成するフラグメント分子の初期分布を高分解能分光で詳しく知ることができるようになってきている。今後高分解能分光法をダイナミックな問題へ応用する研究は活発に行なわれることと思われる。なお本稿で論じた事項および背景あるいは関連事項などについては最近の拙著³⁸⁾を参照されたい。

参 考 文 献

- 1) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1966.
- 2) K. C. Herr and G. C. Pimentel: *Appl. Opt.* **4** (1965) 25.
- 3) M. E. Jacox: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13** (1984) 945.
- 4) K. M. Evenson, H. P. Broida, J. S. Wells, R. J. Mahler and M. Mizushima: *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1038.
- 5) D. J. E. Knight: National Physical Laboratory Report QU-45 (1981).
- 6) N. Ohashi, K. Kawaguchi and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **103** (1984) 337.
- 7) K. Kawaguchi, S. Saito and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 4893.
- 8) C. Yamada, K. Nagai and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **85** (1981) 416.
- 9) K. Kawaguchi, E. Hirota and C. Yamada: *Mol. Phys.* **44** (1981) 509.
- 10) K. Nagai, K. Kawaguchi, C. Yamada, K. Hayakawa, Y. Takagi and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **84** (1980) 197.
- 11) W. B. Olson, A. G. Maki and W. J. Lafferty: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981) 1065; G. Guelachvili: *Can. J. Phys.* **60** (1982) 1334 (N₂O).
- 12) J. S. Wells, F. R. Petersen, and A. G. Maki: *Appl. Opt.* **18** (1979) 3567; J. S. Wells, F. R. Petersen, A. G. Maki and D. J. Sukle: *Appl. Opt.* **20** (1981) 1676, 2874 (OCS).
- 13) G. Litfin, C. R. Pollock, R. F. Curl, Jr. and F. K. Tittel: *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 6602.
- 14) C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 4379.
- 15) K. M. Evenson: 16th Int. Symp. on Free Radicals, Brussels, September, 1983.
- 16) G. Herzberg: *Proc. R. Soc. London Ser. A* **262** (1961) 291.
- 17) C. Yamada, E. Hirota and K. Kawaguchi: *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5256.
- 18) Y. Endo, C. Yamada, S. Saito and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3376.
- 19) C. Yamada and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 1703.
- 20) Y. Endo, C. Yamada, S. Saito and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1605.
- 21) K. Kawaguchi, C. Yamada and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1174.
- 22) Table I の文献参照
- 23) M. Kakimoto and E. Hirota: *J. Mol. Spectrosc.* **94** (1982) 173.
- 24) C. J. Howard and K. M. Evenson: *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 1943; *Geophys. Res. Lett.* **4** (1977) 437; C. J. Howard: *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 2352; Y.-P. Lee and C. J. Howard: *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 756; J. P. Burrows, D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush and J. P. T. Wilkinson: *Proc. Roy. Soc. London A* **368** (1979) 463.
- 25) H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 611.
- 26) S. C. Yang, A. Freedman, M. Kawasaki and R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 4058; J. E.

- Butler, W. S. Drozdowski and J. R. McDonald :
Chem. Phys. **50** (1980) 413.
- 27) H. Kanamori and E. Hirota : to be published.
- 28) R. J. Saykally and K. M. Evenson : Astrophys. J.
238 (1980) L107.
- 29) C. Yamada, H. Kanamori and E. Hirota : J. Chem.
Phys. **83** (1985) 552.
- 30) T. Ishiwata, I. Fujiwara, Y. Naruge, K. Obi and I.
Tanaka : J. Phys. Chem. **87** (1983) 1349.
- 31) H. H. Nelson, L. Pasternack and J. R. McDonald :
J. Chem. Phys. **79** (1983) 4279.
- 32) B. Howard : private communication.
- 33) T. Ishiwata, I. Tanaka, K. Kawaguchi and E. Hirota :
J. Chem. Phys. **82** (1985) 2196.
- 34) C. Yamada and E. Hirota : to be published.
- 35) C. Yamada and E. Hirota : J. Chem. Phys. **82** (1985)
2547.
- 36) S. Saito, M. Tanimoto and E. Hirota : to be published.
- 37) T. Suzuki, K. Hakuta, S. Saito and E. Hirota : J.
Chem. Phys. **82** (1985) 3580.
- 38) E. Hirota : *High-Resolution Spectroscopy of Transient
Molecules*, Springer, Heidelberg, 1985.