特 集

レーザーによるフリーラジカルの
検出法と素反応過程研究への応用

鷲田 伸明*・井上 元*

(1989年8月22日 受理)

Detection of Free Radicals by Laser Techniques and
Application to the Study of Elementary Processes

Nobuaki WASHIDA* and Gen INOUE*

(Received August 22, 1989)

The generation and detection of free radicals and its application to the study of elementary processes of free radicals are described, with a particular emphasis on the use of lasers. For generation, atom-molecule reactions by a discharge flow method and photodissociation and IR multiphoton dissociation of molecules are discussed. For detection, laser-induced fluorescence (LIF) and laser absorption methods are described. Several problems for the application to the study of free radical kinetics are also pointed out.

Key Words : Free radicals, Laser photolysis, Multiphoton dissociation, Discharge flow, Free radical kinetics.

1. はじめに

フリーラジカルが化学反応の中で重要な役割を担っていることは衆知のことであろう。特に気相のラジカル反応は現在でも燃焼、放電、大気の化学や光および放射線化学の素反応研究¹⁾において重要である。これらの反応においてフリーラジカルは反応の開始剤となったり、反応の連鎖の連絡体としてその役割を演じている。

フリーラジカル反応の面白さの大きな理由はフリーラジカルの不安定さ、すなわち反応の速さにある。多くのフリーラジカル反応は活性化

エネルギーが小さく発熱的である。また反応性が高いために一般にはその濃度を高めることが難しく、直接検出が困難な分子である。

フリーラジカルが化学の研究対象として世に現われたのは1900年に Gomberg²⁾ がトリフェニルメチルラジカルの存在を見出した時とされているが、フリーラジカルの反応や分光を飛躍的に発展させた閃光光分解（フラッシュホトリシス）法の開発³⁾ までに約50年の歳月がかかっている。閃光光分解法はその後 Herzberg によるフリーラジカルの電子励起に基く吸収スペクトルの測定と、それによる基底および励起状態の

* 国立公害研究所大気環境部（〒305 つくば市小野川16-2）

* Division of Atmospheric Environment, The National Institute for Environmental Studies, (16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

フリーラジカルの構造決定へと発展し、フリーラジカルの分光学が確立した⁴⁾。

1970年以後はレーザー技術の進歩があつてフリーラジカルの分光および反応の研究はより飛躍的に発展した。特に電子励起に基く吸収と発光を組み合わせたレーザー誘起ケイ光法 (LIF 法) は、極めて高感度のフリーラジカルの検出法であり、赤外や紫外レーザーによる吸収法とともにフリーラジカルの検出、分光、反応に多く用いられている。レーザーケイ光法は現在大気中の OH ラジカルの測定にも用いられているが^{5,6)}、その場合の OH の濃度は 10^6 分子/cm³ と非常に低濃度であり、同様のことを吸収で行うためには約 5 km の光路が必要である^{7,8)}。

本論文ではフリーラジカルの発生法、検出法と素反応研究への応用について述べるが、検出法については文献 9) も参照して欲しい。

2. フリーラジカルの発生法

フリーラジカルを生成するにはその前駆体である安定分子の結合の一部を切断しなければならない。分子の結合を切断するためには分子にエネルギーを与えねばならないから、フリーラジカルの発生法は分子にエネルギーを与える方法ともいえる。エネルギーの与え方には化学反応、光、熱、電子 (放電)、放射線等種々の方法があり各々特徴がある。但し、分子に漠然とエネルギーを与えたのでは多くの場合多種類のラジカルが一度に生成してしまう。ここではラジカルの反応の研究に役立つ方法として、なるべく単一のラジカルが生成される方法のみに焦点を絞って議論することにする。

フリーラジカルの発生法には連続法とパルス法がある。連続法は連続的にラジカルを生成する方法で、最も代表的で素反応研究によく用いられるのが放電流通法 (discharge-flow method)¹⁰⁾ である。その中でも通常よく用いられる方法は、放電で酸素、窒素、水素、ハロゲン等の原子を生成させ (Table I)、生成した原子と分子を流通管の中で反応させフリーラジカルを生成させるものである。代表的な放電流

Table I Production of atoms in discharge-flow systems.

原子、状態	生成法	全流量中の濃度
O ³ P ₂	Discharge in O ₂ or O ₂ +Ar, He	<15%
N ⁴ S	Reaction N+NO→N ₂ +O	
N ⁴ S	Discharge in N ₂ or N ₂ +Ar, He	<2%
H ² S	Discharge in H ₂ or H ₂ +Ar, He	<10%
F ² P _{3/2}	Reaction N+NF ₂ →2F+N ₂	<1%
	Discharge in F ₂ +Ar, He	<5%
Cl ² P _{3/2}	Discharge in Cl ₂ or Cl ₂ +Ar, He	<50%
	Reaction O+Cl ₂ →2Cl+O ₂	
Br ² P _{3/2}	Discharge in Br ₂ or Br ₂ +Ar, He	<50%
	Reactions O+Br ₂ →2Br+O ₂	
	Cl+Br ₂ →BrCl+Br	
I ² P _{3/2}	Reactions Cl+ICI→Cl ₂ +I	
	Br+IBr→Br ₂ +I	<10%
	Discharge in I ₂	<1%

Table II Production of selected free radicals by discharge-flow method.

ラジカル	状態	原子-分子反応によるラジカル生成法
OH	X ² Π	H+NO ₂ → OH+NO
OD	X ² Π	D+NO ₂ → OD+NO
ClO	X ² Π _{3/2,1/2}	Cl+OCIO → 2ClO or Cl+O ₃ → ClO+O ₂
BrO	X ² Π	Br+O ₃ → BrO+O ₂ or O+Br ₂ → BrO+Br
IO	X ² Π	I+O ₃ → IO+O ₂
FO	X ² Π	F+O ₃ → FO+O ₂
SO	X ³ Σ ⁻	Discharge in SO ₂ +He
CN	X ² Σ ⁺	Various
NF ₂	X	N ₂ F ₄ +M → 2NF ₂ +M
NF	X ³ Σ ⁻ , a ¹ Δ, b ¹ Σ ⁺	H+NF ₂ →
N ₃	X ² Π	Cl+N ₃ Cl → Cl ₂ +N ₃
NCl ₂	X	Cl+NCl ₃ → NCl ₂ +Cl ₂
NCl	X ³ Σ ⁻ , b ¹ Σ ⁺	Cl+N ₃ → NCl+N ₂
HO ₂	X	Various

通法による二原子または三原子のフリーラジカルの生成法¹¹⁾を Table II に示す。Table II に示したものの他に、例えば有機分子のフリーラジカルの生成法として、F+CH₄→CH₃+HF の様な引き抜き反応、C₂H₄+H→C₂H₅やC₂H₄

$+O \rightarrow CH_3 + CHO$ の様な付加反応もよく用いられるが、反応の種類や数が多いのでここでは割愛する。なお放電流通法はフリーラジカルの反応機構の研究に用いられることも多い。

ここで素反応(素過程)、反応速度、反応機構といった言葉の定義をしておく。例としてホ

Table III Production of some kinetically important atomic and free radical species in static system using photo-optical methods.

H	HX(hv, < 200 nm), X = Br, I, SH, RCO, alkenyl,
C	C_2O_2 (hv, ~ 160 nm)
O(³ P)	NO_2 (hv, ≥ 300 nm), O_3 (hv, ~ 600 nm), O_2 or SO_2 (hv, ≤ 200 nm)
O(¹ D)	O_3 (hv, ~ 250 nm), N_2O (hv, ~ 200 nm), CO_2 (hv, < 160 nm), O_2 (hv, ≤ 175 nm)
O(¹ S)	N_2O (hv, ~ 120 nm), CO_2 (hv, ~ 110 nm), O_2 (hv, < 130 nm)
N(⁴ S)	N(² D) + M
N(² D)	N_2O (hv, ~ 120-140 nm)
S(³ P)	CS_2 (hv, ≤ 220 nm), COS (hv, ≤ 250 nm), S(¹ D) + M
F	F_2 (hv, ~ 280 nm), F_2O (hv, ≥ 200 nm), CF_3I (hv, ≤ 200 nm), SF_6 (nhv, 10 μm), O + CF_n (n = 1, 2, 3)
Cl	Cl_2 (hv, ~ 330 nm), $CINO$ (hv, ≤ 600 nm), CF_2Cl_2 or $CFCl_3$ (hv, < 200 nm; nhv, 10 μm)
Br	Br_2 (hv, ~ 420 nm), RBr (hv, ~ 200 nm; nhv, 10 μm; R = alkyl or perfluoroalkyl)
I	I_2 (hv, ~ 500 nm), RI (hv, ≤ 300 nm; nhv, 10 μm; R = alkyl or perfluoroalkyl)
C_2	C_2H_2 or C_2HX (nhv, 193 nm; X = Cl, Br)
CH	CH_4 (hv, ≥ 105 nm), $CHBr_3$ (hv, ≥ 165 nm), CH_3Br , C_2H_2 (nhv, 193 nm)
CF	$CFBr_3$ (hv, ≥ 165 nm)
CN	XCN (hv, X = Cl, ≤ 227 nm; Br, ≤ 246 nm; I, ≤ 310 nm), RCN or RNC (hv, ≥ 165 nm; nhv, 10 μm; R = alkyl)
CS	CS_2 (hv, ≤ 220 nm)
NH	HN_3 (hv, ≤ 226 nm), $HNCO$ (hv, < 200 nm), NH_3 (hv, < 155 nm)
OH	H_2O (hv, ≤ 186 nm), H_2O_2 (hv, < 350 nm), O(¹ D) + HX (X = H, Cl, OH, CH_3)
SO	SO_2 (hv, < 220 nm), $SOCl_2$ (hv, < 200 nm); O + COS, CS_2 ; S + O_2
ClO	Cl_2O (hv, 220-850 nm), ClO_2 (hv, 270-400 nm), Cl_2/O_2 (hv, > 200 nm), Cl + O_3
BrO	Br_2/O_2 (hv, < 200 nm), Br + O_3
CH_2	CH_3N_2 (hv, < 500 nm), CH_2CO (hv, < 230 nm), CH_2Br_2 , CH_2I_2 (hv, ≥ 165 nm)
CHF	$CHFBr_2$ (hv, ≤ 200 nm)
CF_2	CF_2Br_2 (hv, ≥ 165 nm; nhv, 10 μm), CF_2Cl_2 , CF_2HCl (nhv, 10 μm)
HCO	$RCHO$ (hv, < 340 nm, R = H, CH_3 , C_2H_5)
C_2O	C_3O_2 (hv, ~ 300 nm)
HO_2	X + H_2O_2 (X = F, Cl, HO), H + O_2 + M
NH_2	NH_3 (hv, ≤ 210 nm; nhv, 10 μm), $NH(^1\Delta)$ + HX
CH_3	CH_3I (hv, < 300 nm), $CH_3N_2CH_3$ (hv, ≤ 400 nm), CH_3HgCH_3 (hv, ≥ 200 nm)

ルミルラジカル(HCO)と酸素原子の反応の場合二つの過程がある。

この場合(a)は酸素原子によるHCOの水素原子の引き抜き反応であり、(b)はHCOへの酸素原子の付加反応である。反応(a), (b)を素反応と呼び、(a) (b)の反応の速度 k_a , k_b または両者の合計 k を反応速度という。反応機構というのは $OH + CO$ (引き抜き反応) $H + CO_2$ (付加反応) といった反応の中味のことで、生成物の測定に関係している。従って素反応研究の中に反応速度の測定と、反応機構の決定が含まれる。

他方パルス法は近年のパルス技術の進歩と相俟って、多数の方法が開発されている。特にパルスレーザーを用いた一光子または多光子光解離法は、極めて短い時間内に高濃度のフリーラジカルを選択的に生成する方法として広く用いられている。一光子光解離を用いた原子や簡単なフリーラジカルの生成法の例はTable IIIに、

Table IV Generation of atomic and free radical species by multiphoton dissociation with 10 μm CO_2 lasers.

分子	CO_2 レーザー (μm)	生成するラジカル
BCl_3	10.2—10.9	$BCl_2 + Cl$
NH_3	10.72	$NH_2 + H$
N_2F_4	10.25	$NF_2 + NF_2$
SiF_4	10.6	$SiF_3 + F$
SF_6	10.59	$SF_5 + F$
SF_5Cl	11.05	$SF_5 + Cl$
CH_3OH	9.67	$CH_3 + OH$
CH_3CN	10.89	$CH_3 + CN$
CF_3Cl	9.17	$CF_3 + Cl$
CF_3Br	9.22	$CF_3 + Br$
CF_2Cl_2	9.18, 10.81	$CF_2Cl + Cl$
CF_2Br_2	9.22	$CF_2Br + Br$
CHF_2Cl	9.24	$CF_2 + HCl$
$CHClCF_2$	10.33	$C_2F_2 + HCl$
		$CHCF_2 + Cl$
C_2HCl_3	10.76	$C_2HCl_2 + Cl$
CF_3CF_2Cl	10.22	$CF_3CF_2 + Cl$
		$CF_3 + CF_2Cl$

多光子光解離を用いたフリーラジカル生成法の例は Table IV に示す¹²⁾。一光子光解離に関しては Table III に示した以外にも、光化学の初期過程を用いた方法が多数ある。例えばアルキルラジカル (CH_3 , C_2H_5 ……) の生成にはアルキルハライドの光解離 (例えば $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$) がよく用いられるし、またカルボニル化合物の光解離 (例えば $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$) がよく用いられりするが、これらについては光化学のテキスト^{13,14)}を参照して欲しい。

3. フリーラジカルの検出法

3.1 レーザー誘起蛍光法によるラジカル反応速度の測定

レーザー誘起蛍光法による反応速度の測定は

Fig. 1 Temporal change of OH(OD) concentration in the OH(OD) + CH_3COOH reaction rate measurement experiment. OH(OD) radical was generated through the reaction of $\text{O}(^1\text{D})$ produced by the photolysis of O_3 and $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$. Open circles represent the experimental OH(OD) LIF signal against the time after the photolysis of O_3 . Lines are the calculated ones using the following values; the reaction rate constant between OH and CH_3OOH is $3.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, the branching ratio of 1-a reaction is 0.7, and the dissociation lifetime of CH_2OOH to $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ is 10 ms. The graph of OH is shifted upward to prevent the overlapping. OH^+ is formed through the reaction 1-b.

次のような有利な点を有する。

- (1) 検出感度が高いため、低濃度のラジカルが計測できる。そのためラジカル間の反応を全く考慮する必要のない低ラジカル濃度で反応速度を測ることができる。また、ラジカルを光分解などによって生成させる際は、ラジカル生成の親分子の濃度を下げることができ、従ってラジカルと親分子との反応を無視できたり、あるいは、よい精度で補正できる。
- (2) 濃度測定のダイナミックレンジは広く3桁程度は比較的容易に得られる。従ってラジカルの減衰が疑似一次指数関数的に進行するかどうかをかなり精度良くチェックできる。その結果、例えばあるラジカルが反応し生成した分子から (ある場合は何段階か経て) 同じラジカルが再生成する場合、これを検出出来る。Fig. 1 に OH ラジカルと CH_3OOH が反応した際の OH の減衰を示す。初期には OH は一次指数関数的に減衰するが、途中から減衰が遅くなる。同位体である OD を使うと広い範囲で一次指数関数的に減衰する。この際 OH の生成が認められ、

(最初の反応で生成した HDO は省略)

の二つの反応経路があり、反応 (1-a) で OH が再生していることがわかる。

- (3) パルス光分解でラジカルを生成しパルスレーザーで蛍光測定を行う場合は、時間分解能は極めて高く高速反応の測定に適している。例えば、excimer laser で光分解して生成したラジカルをパルス色素レーザーによるレーザー誘起蛍光法で計測する場合、時間分解能はモニター用レーザーのパルス幅で決まる。このときモニター用レーザーが照射されたときのラジカル濃度に比例した信号強度が得られ、ラジカルの蛍光寿命にはよらない。実際には光分解初期の濃度変化は光分解用 excimer laser による散乱光 (蛍光・ラマン・レーリー散乱, 反応容器壁からの散乱) により、数十 ns から数 μs の間測定できない場合もあるが、その後は例えば YAG

Fig. 2 Experimental setup to measure the reaction rate of OH with CH_3OOH . MFC, Mass flow controller; CGC, Capillary glass controller; P, Pressure gauge; Dn, Detector; FL, Field lens; PM, Photomultiplier.

レーザーやエキシマーレーザー励起の色素レーザーでは10ns程度の時間分解能を持って測定できる。Fig. 2に装置の例を示す。他方、cwレーザーを光源としてレーザー誘起蛍光を測定する場合は、信号の応答は蛍光寿命と検出器の時定数の和によって決まる。

この様にレーザー誘起蛍光法は反応速度を測るのに優れた方法であるが、必ずしも全ての原子・ラジカルの反応速度の測定に適用出来るわけではない。

レーザー誘起蛍光法の検出感度は、①吸光係数②蛍光の量子収率③蛍光の消光速度④妨害物質の存在などによって決まる。吸光強度はその遷移が許容遷移であるかどうか、二つの状態間のフランクコンドン因子の大きさ等、その原子や分子とその遷移に固有な性質によって決まる。レーザーによって励起された分子は、①蛍光を発し元の状態に戻る、②光分解する。③衝突によってその励起エネルギーを失うのうち何れかのプロセスに進む。光分解するかどうかは分子の固有の性質であるが、一般的には短波長では光分解の可能性が高く、蛍光を発しないラジカルの方が多いといえる。

反応速度を求めるときには、反応の相手の存在が前提となるので、衝突による消光と共存物

質が妨害要因となるかどうかは現実的には重要である。特にラジカルの反応速度が遅い場合は、ラジカルが反応容器の壁で消滅するなどのバックの減衰に比べ反応による減衰が明確に測定できるためには、大量の反応物を添加することになる。その結果、消光やラマン散乱光の増加により測定が妨害されることがある。例えば、 SiF_2 は基底状態では化学的に比較的安定な化合物で、 O_2 その他の分子との反応速度は遅い。しかし、励起状態の SiF_2 は反応性に富み容易に O_2 分子等と反応するため、反応速度を求めにくいラジカルである。

レーザー蛍光法でラジカルなど分子を測定する場合、ある振動回転状態から電子状態励起をするため、信号強度はその総濃度を必ずしも反映しない。例えば、光分解して得られたラジカルは振動・回転励起しているのが普通であるので、光分解直後の信号は環境温度での信号に比べ弱い。その後、短時間で回転緩和が起こり、続いて振動緩和が起こる。振動緩和が反応速度の測定に影響を及ぼさないようにするため、振動緩和の速度が速い不活性な気体 (CF_4 , SF_6 , N_2 など) を添加する場合もある。これはレーザー分光法に共通のものであり、高速の反応速度を測る時には問題となる。

3.2 レーザー吸収法による反応速度の測定

レーザー励起で蛍光を発しないラジカルの計測や、測定環境が蛍光測定に適しないとき、レーザー光吸収法によってラジカルを計測する場合がある。一般にラジカルの濃度を高くすることは困難なので次のような工夫がなされている。①小さい吸収度を測るための信号処理系の工夫。②長光路の光学系を使う。③吸光係数を大きくするため、低圧の測定条件にして吸収線の幅を狭くし、同時にレーザーも高分解能のものを使うなどである。以下、反応速度を測る立場で詳しく検討する。

(1)吸光度の測定感度向上のために測定のタイプによってそれぞれの工夫が為されている。連続的光吸収の測定には光源または分子濃度の変

調とロックインアンプによる測定がよく用いられるが、これは高周波狭帯域の信号を測定して $1/f$ 雑音と Δf 雑音を低下させる手法である。反応速度を測るには、ラジカル生成の光分解光源を変調することによりラジカル濃度を変調させ S/N を上げる手法と、光分解光源の位相に対してラジカル濃度の位相の遅れを測る方法 (phase-shift) を組み合わせる。反応速度が速ければ位相の遅れは小さい。また、同一の反応速度に対して光源の変調周波数が大きければ位相の遅れは大きくなる。一般的に 10^{-3} 程度の吸収は測定できる。

パルス光分解によりラジカルを生成させその減衰を光吸収で測定する場合は、信号のデジタル化とその積算による S/N の向上が一般的な方法である。従前のボックスカー積分器が時間軸について 1 チャンネルであるのに対して、デジタイジングオシロスコープなどは多チャンネルであるので S/N が良い。さらにゼロ点を常に測定しているためベースラインが安定である点ではるかに優れている。しかしながら実際には光源の安定性、再現性にもよるが 1 % 以上の吸収がなくては反応速度を求めることは容易でない。Fig. 3 に SiH_2 の反応速度を測った例として装置 (Fig. 3) とその結果 (Fig. 4) を示す¹⁵⁾。

最近周波数変調法 (FM 変調法) による微量吸収の測定が報告されている¹⁶⁾。これは狭帯域のレーザー光源を分子の線幅に近い高周波で変調しサイドバンドを発生させ、分子による吸収を受けたのちこれを復調し吸収を測定するものである。この方法により原理的には 10^{-7} の吸収が測れるはずであり、現実には強度変調 (AM 変調) の雑音のため 10^{-5} 程度の吸収が測定できると報告されている。水銀光増感反応と組合せ $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の HCO ラジカルを 1 光路の光学系で良い精度で測定している¹⁷⁾。将来重要な手法として反応速度の測定にも用いられるであろう。

(2) 長光路の光学系で吸光度を大きくする方法は、赤外や可視の波長帯ではミラーの反射率が 95% 以上あるので広く利用されているが、紫外

Fig. 3 Reaction rate measurement by laser absorption method. SiH_2 was generated by the photolysis of phenyl silane at 192nm (ArF laser), and the concentration of SiH_2 was monitored by cw ring dye laser.

Fig. 4 Time profile of absorbance by $\text{SiH}_2(Q_{0j}(5))$. The peak is about 10% absorbance and the waveform was accumulated for 64 laser shots. SiH_2 concentration decays exponentially by the reaction with D_2 molecule.

光領域では反射率が小さいので多くの反射を繰り返すことは出来ない。比較的長波長の紫外線領域で狭い波長範囲で測定するならば誘電体多層膜をコートした反射率の高いミラーが使用できる。

吸収法は光路にあるラジカルの平均濃度を測ることになるので、もしラジカル濃度が均一でないと、ラジカル間の反応速度を求める場合、誤った反応速度が求められる。即ち、ラジカルの濃度の 2 乗に比例して減衰する高濃度領域と、

Fig. 5 The effect of concentration fluctuation on the radical-radical reaction rate. Radical concentration is assumed to be 10^{15} molecule cm^{-3} on average, and the concentration of 0, 5, 10 or 15% of the optical volume is assumed to be $1/4(0.25 \times 10^{15}$ molecule cm^{-3}). In the case of radical-radical reaction, the concentration of radical (y) is represented as $1/y = 1/y_0 + kt$, where y_0 is the initial concentration, k is the reaction rate constant, and t is the reaction time. The slope of radical decay for non-uniform case is smaller than those of the uniform one (0%).

濃度にそのまま比例する低濃度領域との平均のラジカルの減衰を測ることになる。(Fig. 5)

(3)直接光分解や強い前期解離のある場合を除くと、分子の吸収線の線幅はドップラーまたは圧力幅で決まっている。ショックチューブ（衝撃波管）で1,000度以上の高温にして測定するような場合はドップラー幅と圧力幅の双方で決まるであろうし、低温ではラジカルの振動回転分布を緩和させるため加えた気体による圧力幅で吸収線の幅が決まる。吸収係数は吸収の線幅の逆数に比例するので、レーザー吸収法のレーザーは測定する分子の吸収線に合わせて狭帯域のものを使用すると検出感度が向上する。一般に赤外光吸収は可視・紫外に比べ吸収係数は小さいが、ダイオードレーザーの線幅はきわめて小さいので、実効的な吸収係数は大きくなり、多くのラジカルが計測されている。

(4)定常光の光吸収の時間分解能は、測定器系の時定数によって決まり、高感度測定と高時間分解能は二律背反の関係にある。(1)~(3)では高

感度測定の立場で議論したが、感度を犠牲にし、時間分解能を上げることによる反応速度の測定法もある。大量のラジカルを生成するとラジカル間の反応が速くなるので、それよりも反応が速くなるよう高濃度の反応物を加える必要がある。反応速度は当然速くなるので高い時間分解能の測定を行う必要がある。パルス光の光吸収の時間分解能は測定器の時定数ではなくパルス光の時間幅で決まるので、パルス光光分解+高濃度・高速の反応+パルス光吸収測定の実験系で反応速度を求めることが出来る。この際、反応系の圧力は高くなるが、パルスレーザー光は一般に高分解能ではないので吸光係数に影響を与えない。10ns赤外レーザー光吸収による測定例の装置 (Fig. 6) を示す¹⁸⁾。

3.3 多光子イオン化による反応速度の研究

中間状態を原子・分子の電子励起状態とする共鳴多光子イオン化法を使うことにより原子・分子の識別が出来る。イオンを増倍管で増幅し検出できる場合は、蛍光法と同程度の高い検出感度を持っているが、化学反応速度を測る場合のように気体の圧力が高い場合は、イオン電流をそのまま測るので感度は良くない。反応容器のピンホールから真空中にサンプリングしてイ

Fig. 6 Short pulse broad band infrared absorption measurement system. Broad band dye laser pumped by XeCl laser is converted to infrared by the Pb vapor in heat pipe oven. The transmitted infrared beam is mixed with narrow band dye laser and converted to visible light to be detected by array detector attached to a monochromator.

オン化する方法がとられる。

4. フリーラジカルの反応の素過程研究

前に述べたようにフリーラジカルの反応の素過程には反応機構と反応速度の測定がある。反応機構の研究には放電流通法が適しており、それについては文献 9) に詳しく述べているので参照して欲しい。但し、反応機構の研究は反応生成物の検出が生であるので、レーザー分光法よりもむしろ質量分析法の方がより一般的である。

反応速度の測定は、最近では殆んどレーザーパルスでラジカルを生成させ、生成したラジカルの減衰を時間的に追跡する方法がとられており、前節で述べた LIF法はその良い例である。ラジカルのモニターには光イオン化質量分析法も適している。

フリーラジカルの反応は多種多様であり、全体をまとめるのは極めて難しい。70種のフリーラジカルの約1500に及ぶ反応についてまとめたものとして文献19) を参照して欲しい。フリーラジカルの反応を統一的に考えるのは難しいが、

Fig. 7 Rate constants (k) for reactions of selected free radicals with oxygen atoms are plotted against ionization potentials (IP) of the radicals.

いくつかの反応についてはある程度のまとめ方が可能である。最近我々が測定したラジカルと酸素原子の反応²⁰⁾において得られた。反応速度とラジカルのイオン化ポテンシャルの関係を Fig. 7 に示す。但しこのような関係はむしろ特殊なケースであることをお断りしておく。

参 考 文 献

- 1) W. A. Pryor : *Frontiers of Free Radical Chemistry* (Academic Press, New York, 1980) p.1-385.
- 2) M. Gomberg : J. Am. Chem. Soc. **22** (1900) 757.
- 3) R. G. W. Norrish and G. Porter : *Nature* **164** (1949) 658.
- 4) G. Herzberg : *The Spectra and Structure of Simple Free Radicals* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1971) p.1-226.
- 5) C. C. Wang and L. I. Davis, Jr. : *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 349.
- 6) D. D. Davis, W. Heaps and T. McGee : *Geophys. Res. Lett.* **3** (1976) 331.
- 7) D. K. Killinger and C. C. Wang : *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 374.
- 8) D. Perner, D. H. Ehhalt, H. W. Paetz, U. Platt, E. P. Roeth and A. Volz : *Geophys. Res. Lett.* **3** (1976) 466.
- 9) 山田千樫, 井上 元, 鷲田伸明 : *真空* **31** (1988) 195.
- 10) M. A. A. Clyne : *Reactions of Atoms and Free Radicals Studied in Discharge-Flow Systems* ed. B. P. Levitt (Physical Chemistry of Fast Reactions Vol. 1, Plenum Press, London, 1973) Chap.4.
- 11) M. A. A. Clyne and W. S. Nip : *Generation and Measurement of Atoms and Radical Concentrations in Flow System* ed. D. W. Setser (Reactive Intermediates in the Gas Phase, Academic Press, 1979) Chap.1.
- 12) M. C. Lin and J. R. McDonald : *Production and Detection of Reactive Species with Lasers in Static Systems* ed. D. W. Setser (Reactive Intermediate in the Gas Phase, Academic Press, 1979) Chap.4.
- 13) H. Okabe : *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1978).
- 14) J. G. Calvert and J. N. Pitts, Jr. : *Photochemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1966).
- 15) J. M. Jasinski and J. O. Chu : *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1678.
- 16) 例えば, M. Gehrtz, G. C. Bjorklund and E. A. Whittaker : *J. Opt. Soc. Am.* **B2** (1985) 1510.
- 17) E. A. Whittaker, H. R. Wendt, H. E. Hunziker

- and G. C. Bjorklund : Appl. Phys. **B35** (1984) 105.
- 18) D. S. Bethune, J. R. Lankard, P. P. Sorokin, S. J. Scell-Sorokin, R. M. Plecenki and Ph. Avouris : J. Chem. Phys. **75** (1981) 2231.
- 19) 鷲田伸明, 畠山史郎, 梶本興亜 : フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究 (国立公害研究所研究報告第85号, 1985年)
- 20) A. Miyoshi, H. Matsui and N. Washida : J. Phys. Chem. **93** (1989) 5813.