特集

レーザーで見る衝突素過程

河 濟 博 文*・小川禎一郎*

(1990年3月16日 受理)

Elementary Collision Processes Studied
by Laser Spectroscopy

Hirofumi KAWAZUMI* and Teiichiro OGAWA*

(Received March 16, 1990)

Recent studies on elementary collision processes by laser-induced fluorescence spectroscopy are reviewed. This technique can reveal nascent rotational, vibrational and translational distributions of products under single-collision conditions. These findings disclose the dynamical mechanisms of the elementary processes. Excitation, ionization and dissociation processes induced in electron-molecule and atom (ion) - molecule collisions are described as examples.

Key Words: Elementary collision process, Electron impact, Crossed molecular beam, Laser-induced fluorescence, Nascent state distribution.

1. はじめに

電子, 原子, 分子の衝突素過程の研究は化学反応をミクロなレベルで理解するための基本的かつ重要な研究テーマである。さらに近年はこうした分子科学の立場のみならず, プロセッシングプラズマなどの解析やシミュレーションのためにも欠かせないものとなっている。反応素過程の研究は状態から状態へ (state-to-state) の化学としてレーザー光源や計測技術, 真空技

術の進歩により80年代に大きく進歩した。電子, 原子, 分子間の衝突により誘起される素過程にはイオン化, 解離, 結合の生成などがあり, 各過程の生成物の初期 (nascent) 状態分布を正確に知ることによって反応機構の詳細かつ定量的な考察が可能になる。

素過程を直接的に“見る”には反応を単一衝突条件下で生じさせ, 反応物や生成物の初期状態分布を衝突緩和なく測定しなければならない。無衝突緩和の条件は圧力と測定時間のかねあい

* 九州大学総合理工学研究科 (〒816 春日市春日公園6-1)

* Department of Molecular Science and Technology, Kyushu University (Kasuga, Fukuoka 816)

で達成されるので主に次の二つの方法が採られる。ひとつは交差分子ビーム法に代表されるような高真空下、ビーム条件で実験をする方法である。もうひとつは比較的高圧下、短パルスレーザーによる光分解でラジカルを生じさせ、引き続き起こる反応を別のプローブレーザーにより高い時間分解能で測定するというレーザーフォトリシス法である。

衝突素過程により電子励起状態が生成し、その検出に発光法を用いることができれば非常に高感度の計測が可能になる。この方法は電子衝撃発光法や交差分子ビーム実験での化学発光法として利用されてきた。しかし散乱断面積の中で大きな部分を占める基底状態を含んだ過程について発光法は無効であり、こうした過程にはもっぱらレーザー励起けい光 (LIF) 法がもちいられる¹⁾。しかし LIF 法でも単一衝突条件下の実験で反応生成物を検出するのは、その数密度が低く、かなりの測定上の困難さが生じる。そこで十分な LIF 信号強度を得るには検出種が次に述べるいくつかの条件を満たす必要がある。

- 1) 前期解離などを起こさず大きなけい光量子収率をもつこと。
- 2) 小さな衝突散乱領域で十分な数のけい光光子を発するために短い寿命を持つこと。
- 3) レーザー発振波長や検出器の感度に応じたスペクトル領域に LIF 遷移があること。

研究対象となる衝突素過程の生成物がこれらを満足すれば、基底状態の単一回転振動単位を検出でき、正確な内部状態分布を求めることができる。またレーザー多光子イオン化と質量分析を組み合わせた方法²⁾やコヒーレント反ストークスラマン法 (CARS)³⁾など LIF 法に代わる新しい検出方法も提案されている。

本解説においては電子との衝突過程 2 節原子・分子の衝突過程 3 節におけるイオン化、解離、結合の生成という素過程について、レーザーでの計測手法とその成果について紹介する。光解離の研究は半衝突 (half collision) としてレーザーの登場以来、衝突素過程の研究に大きく貢献してきたが、本解説ではこれについて

は取り上げない。

2. 電子との衝突素過程

まず初めに、もっとも簡単な衝突素過程の一つと考えられる電子と分子の衝突を見ていこう。電子による励起はよく光励起と比較され、

- 1) 電子交換、多極子相互作用による光学禁制遷移が可能である。
- 2) 励起が非共鳴的であり、電子が持つエネルギー以下の励起が同時に起こりうる。
- 3) 高励起状態への励起が容易である。

といった特長を持っている。こうした特長を生かせば、光励起では困難な原子、分子の電子励起状態の研究が可能になる。電子は軽く、荷電粒子であるため、電場、磁場によりビームとしてコントロールすることが容易であり、その励起エネルギーは印加電圧により広い範囲で変化させることができる。電子ビームを励起源とする研究にはこれまで電子エネルギーロス分光法、電子衝撃質量分析法、電子衝撃発光法などの優れた方法が報告されてきた。さらに近年、基底状態生成物に着目し LIF 測定を行ない状態選別した知見を得ることが、電子-分子衝突素過程の機構を考察する重要な手法となってきた。

2.1 イオン化

電子衝突によるイオン化は励起エネルギーの授受以外に入射電子の角運動量と標的分子の回転の間で運動量の授受があり、生成する分子イオンの回転分布を測定することで、電子衝突に特徴的なイオン化過程のメカニズムを考察することができる。次の二つのイオン化過程が研究されている⁴⁻⁸⁾。

Fig.1 に著者らの試作した電子-分子衝突のための実験装置の概略を示す⁹⁾。衝突室中央で電子ビーム、試料ビーム、レーザービームが直交交差し、上方より LIF を観測する。標的分子は自由噴流分子ビーム (effusive beam) として

Fig. 1 Schematic diagram of the LIF experimental apparatus for electron-molecule collisions⁹⁾.

導入され、電子と衝突し励起される。窒素レーザー励起色素レーザーにより励起された生成種のLIFは、その遷移に対応した適当な光学フィルターを通して光電子増倍管により検出される。信号測定にはボックスカー積分器や、LIFが非常に微弱な場合には高速の時間分解光子計数法をもちいる。Fig.1に示した装置では光子計数法により $N_2^+(X)$ の単一回転振動準位当たり 2×10^4 molecules/cm³という低密度においてもスペクトル測定と回転分布の決定ができた。電子衝突励起は非共鳴的であるため基底状態種と同時に励起状態種も生成し、それからのけい光がLIF測定のバックグラウンドとなる。電子ビームは数枚の静電電極レンズを持った電子銃から射出され、レンズへの印加電圧をパルス状にしてパルス電子ビームとする。電子ビームパルスで励起しLIF遷移と同一波長に現われるバックグラウンドけい光が減衰した後、レーザーを照射しLIFを測定する。このようなタイミングでの測定は、後述するように衝突緩和の寄与の見積りや生成種の定常濃度算出のために積極的に利用される。

得られたLIFスペクトルの回転構造を解析し、

Fig. 2 Incident electron energy dependence of the rotational energy of nascent $N_2^+(X)$ ions by electron-collision induced ionization on N_2 in a pulsed supersonic beam⁷⁾.

分子イオンの回転分布を回転温度や平均回転エネルギーにより評価する。Fig.2にNagataらにより測定された $N_2^+(X)$ の平均回転エネルギーの衝突電子エネルギー依存性を示す⁷⁾。わずかな回転エネルギーの変化が検知できるよう、標的

分子 N_2 はパルス超音速分子ビームにより導入され、回転準位への分布の広がりが抑えられている。衝突電子エネルギーが減少するにしたがって生成する分子イオンの平均回転エネルギーが上昇し、特に100 eV以下の回転エネルギーの上昇は著しい。電子衝撃発光法による $N_2^+(B)$ へのイオン化過程の研究にも同じような衝突電子エネルギー依存性が観測されている¹⁰⁾。衝突電子エネルギーが300 eVから45 eVに減少したときの回転エネルギーの変化は、平均で約0.6の回転量子数の増加(ΔN)に対応している。過程(2)の $CO_2^+(X)$ 生成についても、ほとんど同じ回転量子数の増加が観測されている⁸⁾。

高エネルギーでの電子衝突は、dipole-Born近似がよく成立し、光励起と同じような挙動を示す。入射電子は標的分子と主に双極子相互作用するので光電子分光との類推から¹¹⁾、衝突エネルギー100 eV以上では p 波(角運動量子数=1)の電子が放出され、分子-分子イオン間では核スピンの選択則から $\Delta N=0$ の遷移が起こっていると考えられる。そのため回転エネルギーは低く、変化が少ない。一方、低エネルギー衝突では電子-分子相互作用において双極子以上の多極子の寄与が大きくなる¹²⁾。したがって入射電子の角運動量は多極子相互作用を通して分子回転の角運動量に移行され易くなり、 $\Delta N \geq \pm 2$ の遷移の寄与が増加し、生成する分子イオンの回転エネルギーが上昇したものと考えられる。

さらに光電子分光の角度分布測定に相当するような、電子ビーム軸に対する偏光レーザー励起-偏光けい光検出配置の実験も行なわれている¹³⁾。分子イオンの配向が測定され、イオン化過程の対称性の情報が得られている。電子との衝突によるイオン化過程の測定結果は、定量的な議論が行なえるまでに向上してきた。今後、スペクトルシミュレーションなどを行ない、理論的に計算された多極子相互作用の衝突エネルギー依存性との比較がより詳細になされていくであろう。

2.2 解 離

高励起状態への遷移を容易に起こすことができる電子衝突では、標的分子の解離は衝突誘起の重要な素反応過程である。解離生成してくる基底状態フラグメントのLIF測定は

について著者らにより初めて行なわれた¹⁴⁾。

素過程のLIF測定で最も注意しなければならないことは、衝突緩和やカスケードにより基底状態種の初期分布が歪むことである。電子ビームパルスとレーザーパルス間のディレイ時間を変化させ、LIF強度やスペクトルの変化から緩和の影響を見積ることができる(Fig.5参照)。Fig.1に示した装置では約10 μ sのディレイ(もちろん分子の持つ質量や並進エネルギーに依存する)でLIF強度は完全に減衰する。したがって観測されるLIFスペクトルは、2~3 μ sの時間分解能をもった内部状態分布のスナップショットと見なすことができる。衝突室内の試料圧は 1×10^{-3} Torr以下であり、この圧力では最も効率のよい極性分子間の回転-一回転エネルギー移行でも一回につき50 μ s程度かかるので、衝突緩和の影響は無視できる(5%以下)と考えられる。カスケードの影響は励起状態の寿命と電子衝撃発光法などの結果を参考に見積られる。

Fig.3に100 eVで電子衝撃したときのOH(A, $v'=0-X$, $v''=0$)遷移のLIFスペクトルを示す。Fig.3-aは回転構造を広い範囲にわたり測定したもので、これから回転分布を求めることができる。Fig.3-b, cは色素レーザー共振部にエタロンを挿入し、単一の回転線を高分解能で測定したもので、そのDoppler線形からは並進エネルギーに関する情報を得ることができる。電子衝撃発光法では解離生成する励起水素、窒素原子のDoppler線形解析から並進エネルギー分布を求め、励起解離機構の研究に成功を収めているが¹⁵⁾、スペクトルが複雑でDoppler幅の狭い分子での測定は、レーザー分光計測により初めて可能になる。Gauss分布を仮定して求め

Fig. 3 LIF spectra of the $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ transition of OH produced by $e\text{-H}_2\text{O}$ collisions¹⁴⁾. Electron energy, 100 eV; Electron-beam current: 500 μA ; H_2O pressure, 1.4×10^{-3} Torr. a) A spectrum with many rotational lines (optical resolution: 0.005 nm); b) A portion around 308.1 nm (0.0005 nm); c) A Doppler profile of the $Q_1(3)$ rotational line (0.0005 nm). Three curves indicate translational energy distributions of OH(X).

た最確並進エネルギーも示してある (Fig. 3-c)。

衝突エネルギー100 eVでの水の励起解離過程では主に次の三つが関与していることがわかった。

対応するポテンシャルカーブをFig. 4に示す。過程 (a) は観測された Boltzmann 回転分布 (470 K) に大きな寄与をしており、並進エネルギー

Fig. 4 Diagram of potential energy curves of H_2O and H_2O^+ with the dissociation limit¹⁴⁾.

ギー0.09 eVの成分を与える。過程 (b) は前期解離型のポテンシャルカーブであり、小さな (0.017 eV) 並進エネルギーの成分を与える。過程 (c) は強い反発型のポテンシャルカーブであり、大きな (0.22 eV) 並進エネルギーの成分を与える。このように回転などの内部状態分布のみならず、高分解能LIF測定により並進エネルギーを求める方法が励起解離機構の解明に強力であることが示された。

電子による解離過程の衝突断面積を求めることは分子科学の基礎であるばかりでなく、プラズマシミュレーションなどの応用分野においても有用である。著者らは先の H_2O の解離過程研究と同様の手法をもちいて、電子衝撃により BrCN と CH_3CN から解離してくる $\text{CN}(X)$ の生成断面積を測定した¹⁶⁾。LIF信号強度(S_{LIF})は基底状態種の解離生成する速度と、検出領域から散逸していく速度の比で決まる定常的な数密度(N)に比例する。

$$S_{\text{LIF}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot N \propto \frac{\sigma \cdot I_e \cdot N_0}{k_{\text{out}}} \quad (4)$$

ここで σ : 解離生成断面積, I_e : 電子ビームフラックス, N_0 : 親分子の数密度, k_{out} : 散逸速

Fig. 5 LIF intensity of CN ($B-X$) at several delay times in e-BrCN collisions¹⁶⁾. Collisional relaxation can be estimated from this decay curve.

度, η_1 : レーザー光強度やLIF遷移の吸収, 発光断面積により決まるLIF測定効率, η_2 : 光学的配置や検出器により決まる検出効率である。 k_{out} は先に述べたように電子ビームパルスとレーザーパルス間のディレイを変化させ測定できる (Fig. 5)。その他の量は計算あるいは既知試料との比較校正により知れるのでLIF信号強度から解離生成断面積 σ を求めることができる。

CN (X) の生成断面積決定の標準には質量分析法により正確な断面積測定がなされている N_2 のイオン化断面積をもちいた。CNと N_2^+ は等電子分子であり, それらの $B-X$ 遷移は同じオーダの吸収断面積を持ち, 390 nm付近に観測されるので η_1, η_2 の校正が可能である。回転, 振動分布を測定し, CN (X) の状態分布全体にわたるLIF信号の積分強度を求めた。電子衝撃 (200 eV) によりBrCNと CH_3CN から解離してくるCN (X) の生成断面積がそれぞれ $5.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $8.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (測定誤差 $\pm 50\%$) と求めた。

電子衝撃発光法で通常測定される励起状態種の生成断面積 (発光断面積) の $10^{-18} \sim 10^{-19} \text{ cm}^2$ に比べ比較的大きな値が得られた。基底状態の生成には低い励起エネルギー領域にある光学許容な解離ポテンシャルの寄与が大きいと考えられる。衝突素過程により解離生成してくる分子についてこのような研究例はほとんどない。唯一低圧プラズマ中でシランからの $SiH(X)$ 生成にのみ測定例¹⁷⁾があり, $\sigma = (10 \pm 5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ と, 我々と同様に比較的大きな値が得られている。

3. 原子・分子の衝突素過程

原子, 分子の衝突反応は主に熱エネルギー領域の衝突を興味の対象として放電フロー (Flowing afterglow) 法により多くの研究がなされてきた。しかし放電フローの圧力が高いため, 生成初期の内部状態分布を正確に決定することは圧力依存性などにより補正しても困難であった。特に回転準位は回転一並進エネルギー移行断面積が大きいため容易に衝突緩和してしまう。また“状態から状態へ”の実験条件に近づくために反応前の原子, 分子の運動エネルギーや内部エネルギーを揃えたり, コントロールしたりするのも容易ではない。これらの困難さを克服するために, 1節で述べたように交差分子ビーム法とレーザーフォトリシス法の二つの研究手法が発展してきた。

3.1 振動励起

熱エネルギー領域での安定な原子 (化学反応活性なラジカルでないという意味) と分子の衝突では振動励起が大きな断面積を持つ。この過程は一般に言われる分子間振動緩和の“純粋な”素過程と考えることができ, 重要なものである。バルクな条件ではパルスレーザーなどにより振動励起種を作り, その減衰から緩和速度の測定が行なわれるが, 分子ビーム実験では, さらに踏み込んでstate-to-stateな振動励起断面積の測定が可能になる^{18, 19)}。

HallらはHeと I_2 の衝突におけるstate-to-

Fig. 6 Schematic diagram of the crossing region with the laser in the pulsed molecular beam apparatus¹⁹⁾

Fig. 7 LIF spectra of the $B(v') - X(v'')$ transition of I_2 in collisions with He at several collision energies¹⁹⁾

stateな振動励起を測定している¹⁹⁾。標的分子 (14—19 atm の H_2 にシードされている) と He の2本のパルス分子ビームとLIF測定用のパルス Nd:YAG 励起色素レーザーを交差させる

(Fig. 6)。 I_2 からのLIF信号は振動状態選択可能な“flux”検出器としてもちいられる。レーザー光は指向性がよく、照射位置の空間分解能が高いので、分子ビーム間の角度を変えることでスムーズに衝突エネルギーを変化(0—400 meV (c. m.)) させることができる²⁰⁾。エネルギー分解能は約4 meVが得られている。

Heで励起された I_2 ($X, v=1, 2, 3$) のLIFスペクトルの衝突エネルギー依存性をFig. 7に示す。振動準位 $v=1, 2, 3$ への励起断面積の比が1:0.059:0.0052, 衝突エネルギー依存性がそれぞれほぼ1次, 2次, 3次となることがわかった。これらの結果は、原子と調和振動子との共線衝突において瞬間 (impulsive) 極限を仮定した場合の簡単な古典量子力学モデルによる予想と非常に良い一致を示している。また、このような衝突では分子にトルクが生じず回転励起が小さいことも実験的に明らかにされている。

この実験では衝突誘起の振動励起の様相をほとんど完全に捉えており、*ab initio* な量子化学計算との定量的な比較も可能である²¹⁾。

3.2 電荷移動

原子イオン—分子の衝突では、新たに電荷移動反応により分子イオンを生成する過程が大きな断面積を持つてくる。単一衝突条件下で生成する分子イオンの初期状態分布のLIF測定はLeoneらにより行なわれている^{22,23)}。ここでは

について述べる。

原子イオン N^+ は主衝突室の前でHeにシードされた N_2 を電子衝撃して作り、超音速ビームとして導入される。CO分子は衝突散乱体積を稼ぐようレーザービームに沿った複数のノズルを通して、超音速ビームの下流で交差する。衝突エネルギーは 160 ± 10 meV (c. m.) と計算された。単一衝突条件を満足するよう衝突室内の圧力は 6×10^{-5} Torr以下に保ってある。Fig. 8に生成した CO^+ ($v=0, 1$) の回転分布のBoltzmannプロットを示す。 $v=0$ 状態の回転温度

Fig. 8 Boltzmann plots of the rotational lines of CO^+ ($X, v=0,1$) in the charge transfer reaction $\text{N}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{N}^{(23)}$.

Fig. 9 Schematic diagram of reaction mechanisms for the reaction $\text{N}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{N}^{(23)}$. (a), direct reaction; (b), intimate reaction.

(410K)は単一であるが、 $v=1$ 状態には二つの成分(810K, 2000K)があることがわかる。

この回転分布の結果は従来の振動分布にもと

づく考察に比べ、よりはっきりと電荷移動反応の機構が二つあることを示している (Fig. 9)。 $v=0$ 状態は主に直接反応(a)により生成するため回転励起を受けないが、 $v=1$ 状態はポテンシャルカーブ入り口でのカーブクロッシングにより NCO^+ complexの生成(経路(b))を経て生じるため大きな回転励起を受けることになる。

3.3 組み替え反応

原子、分子の衝突素過程で化学的に最も興味あるものの一つが $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ のような組み替え反応であろう。交差分子ビーム法やレーザーフォトリシス法による生成物の初期状態分布測定と反応機構の解明には数多くの研究例がある。ここでは通常行なわれるエネルギー分配から考察する立場ではなく、反応の対称性について直接考察した例について述べよう。

Zareらは組み替えを起こす原子核が区別できない反応の例として

について、核スピンの効果と生成物の分布を規制する対称性の効果について研究している²⁴⁾。 H 原子は266nmでのHIのフォトリシスにより、1.6eVと0.68eVの並進エネルギーを持つ“hot”な原子として作られる。生成する H_2 は(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)し、質量

Fig. 10 Rotational distribution of H_2 ($v=1$) produced from the reaction $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}^{(24)}$. Solid line (●), measured population, dashed line (○), corrected plot for the nuclear spin statistics.

分析して検出している。Fig. 10に生成した H_2 ($v=1$) の回転分布を示す。奇数, 偶数の回転単位で強度が交互になっている。核スピン1/2を持つH原子からなる水素分子には, 核の交換に対して対称, 反対称の二つの状態 (ortho, para) がありそれぞれが占有できる回転量子数は奇数, 偶数の一方のみである。これらの状態には3:1の統計的縮重度の違いがある。そこでこの違いを補正する (Fig. 10中の点線) とスムーズな回転分布が得られる。したがって観測された回転分布にはH原子の核スピンと対称性にもとづく統計的な分配の効果のみが見られ, 組み替え反応の中間状態において解離していく過程には対称にもとづく制限が無いことがわかった。

4. 結 び

電子, 原子, 分子の衝突素過程の研究のために, いかに緩和のない条件のもとでレーザー計測し, その生成物の初期状態分布などに関する知見を得るかについて述べた。実験手法の進歩により反応機構の考察がより定量的に行なえるようになってきた。電子衝突誘起の素過程については著者らの研究を中心に述べた。原子, 分子の衝突素過程についてはいくつかの最近の興味ある研究例につき紹介した。今後, 衝突素過程へのレーザー計測の応用はレーザー技術のさらなる進歩により, 測定できる化学種の対象が広がり, 量子化学理論計算との直接かつ定量的な比較が可能になるなどますます発展することが期待される。

参 考 文 献

- 1) R.N. Zare and P.J. Dagdigan: Science 185 (1974) 739.
- 2) E.E. Marinero, C.T. Rettner and R.N. Zare: J. Chem. Phys. 80 (1984) 4141.
- 3) D.P. Gerrity and J.J. Valentini: J. Chem. Phys. 81 (1984) 1298.
- 4) J. Allison, T. Kondow and R.N. Zare: Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 202.
- 5) H. Helvajian, B.M. Dekoven and A.P. Baranavski: Chem. Phys. 90 (1984) 175.
- 6) H. Kawazumi, T. Uchida and T. Ogawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (1986) 937.
- 7) T. Nagata, A. Nakajima, T. Kondow and K. Kuchitsu: J. Chem. Phys. 87 (1987) 6507.
- 8) A. Nakajima, T. Nagata, T. Kondow and K. Kuchitsu: Chem. Phys. Lett. 151 (1988) 511.
- 9) 河済博文、内田経明、小川禎一郎: 九州大学総合理工学研究科報告 6 (1985) 171.
- 10) S.P. Hernandez, P.J. Dagdigan and J.P. Doering: J. Chem. Phys. 77 (1982) 6021.
- 11) J.E. Pollard, D.J. Trevor, J.E. Reutt, Y.T. Lee and D.A. Shirley: Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 434.
- 12) R.J. van Brunt: J. Chem. Phys. 60 (1974) 3064.
- 13) T. Nagata, A. Nakajima, T. Kondow and K. Kuchitsu: Chem. Lett. (1987) 1911.
- 14) H. Kawazumi and T. Ogawa: Chem. Phys. 114 (1987) 149.
- 15) 小川禎一郎: 質量分析 34 (1986) 53.
- 16) H. Kawazumi and T. Ogawa: Chem. Phys. Lett. 140 (1987) 458.
- 17) J.P.M. Schmitt, P. Gressier, M. Krishnan, G. de Rosny and J. Perrin: Chem. Phys. 84 (1984) 281.
- 18) K. Liu, G. Hall, M.J. McAuliffe, C.F. Giese and W.R. Gentry: J. Chem. Phys. 80 (1984) 3494.
- 19) G. Hall, K. Liu, M.J. MacAuliffe, C.F. Giese and W.R. Gentry: J. Chem. Phys. 81 (1984) 5577.
- 20) K. Liu and R.G. Macdonald: J. Chem. Phys. 89 (1988) 4443.
- 21) D.W. Schwenke and D.G. Truhlar: J. Chem. Phys. 81 (1984) 5586.
- 22) D.R. Guyer, L. Huwel and S.R. Leone: J. Chem. Phys. 79 (1983) 1259.
- 23) G. Lin, J. Maier and S.R. Leone: J. Chem. Phys. 84 (1986) 2180.
- 24) D.A.V. Klinier, K.D. Rinnen and R.N. Zare: J. Chem. Phys. 90 (1989) 4625.