レーザー解説

波長可変真空紫外レーザーを用いた化学反応ダイナミックス

築山 光一*・稲垣 陽介**・川崎 昌博**

(1994年3月14日 受理)

Application of Tunable Vacuum-Ultraviolet Laser
to Chemical Reaction Dynamics

Koichi TSUKIYAMA*, Yousuke INAGAKI** and Masahiro KAWASAKI**

(Received March 14, 1994)

Detailed insight into the dynamics of chemical reactions, nonreactive collisions, and molecular photofragmentation processes is provided by measurements of the translational- and internal-energy, and spacial angular distributions of the products. With a tunable vacuum-ultraviolet laser, it becomes appealing to study the chemical reaction dynamics involving light atoms (hydrogen, oxygen, sulfur, chlorine) and molecules. In this article, we have described recent progress in the field of chemical reactions (translational energy dependence of reactive cross sections, lifetime of the intermediate complex, stereochemistry, site-specificity), non-reactive collisions (velocity and spacial anisotropy relaxation, intersystem crossing, intramultiplet transition), photodissociation (site-specificity, primary processes, adiabaticity of potential curves, vector correlation), and nonadiabatic coupling among electronic states.

Key Words: Vacuum-Ultraviolet, Reaction dynamics, Chemical reaction, Nonreactive collision, Photodissociation.

1. はじめに

化学反応のうち最も簡単な系は、水素原子と水素分子の反応であり、これは実験と理論の両者の観点から重要な系である。

この反応ダイナミックス、つまりエネルギー分

配や反応断面積の衝突エネルギー依存性について研究するためには、H原子、H₂分子の直接検出によって、速度ベクトル、回転振動準位の分布を知ることが必要である。H原子、H₂分子の検出には光波長120 nm以下の真空紫外レーザーが有効である。最近、紫外レーザー光の三倍波発生、四波混合などの技術を用いることで波長可変真空紫外レーザー光が実験室で

* 理化学研究所 (〒351-01 和光市広沢)

* The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), (Hirosawa, Wako, Saitama 351-01)

** 北海道大学電子科学研究所・地球環境科学研究科 (〒060 札幌市北区北12条西6丁目)

** Institute for Electronic Science and Graduate School of Environmental Science, (Hokkaido University, Sapporo 060)

Fig. 1 Energy level diagrams and detection schemes for $H(^2S)$, $Cl(^2P_{1/2,3/2})$, $O(^1D)$, $O(^3P_{0,1,2})$.

簡単に利用できるようになってきた。これを用いてO, S, ClまたCO分子も直接レーザー検出が可能となった。これら真空紫外域に光吸収がある原子, 分子は周期表第1~3周期に属する元素であって, 大気上層の光化学反応, 燃焼反応, プラズマ反応など化学, 物理, 電子工学, 環境科学の立場から重要な反応に関与する。これらの原子の検出は, Fig. 1に実線で示す110~140 nm真空紫外一光子遷移レーザー誘起蛍光法(VUV-LIF)で可能となる。図中破線で示して

ある遷移は, 二光子共鳴多光子イオン化遷移(REMPI)であって, 高感度検出法として用いられている。このVUV-LIF法とMPI法の両方の利点を組み合わせたVUV-MPI法も化学反応の研究に用いられている。

2. 二光子共鳴四波混合を用いた波長可変真空紫外レーザー光の発生

真空紫外領域で波長可変なレーザー光を得る実用的な方法としては, 誘導ラマン散乱, 三通

Fig. 2 Experimental setup for vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence (VUV-LIF) measurement.

倍、四波混合過程が知られている。ここでは、高効率に波長可変真空紫外レーザー光を発生することができる二光子共鳴四波混合過程に話題を絞り、実験的手法について述べる。非線形媒質の二光子共鳴遷移に発振周波数を一致させたレーザー(周波数 ω_1)および波長可変レーザー光(ω_2)を同時に非線形媒質中に集光することにより、和周波($2\omega_1 + \omega_2$)および差周波($2\omega_1 - \omega_2$)が発生する。この二光子共鳴四波混合過程によって周波数変換を行う際には、Fig. 2に示されるように二台の色素レーザーを用いる。 ω_1 および ω_2 のレーザー光を誘電体多層膜ミラー、プリズムで同軸上に重ね合わせた後、レンズによって非線形媒質中に集光する。発生した $2\omega_1 \pm \omega_2$ の真空紫外レーザー光は、入力光とともに同軸同方向に射出する。変換効率は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 程度であるから、圧倒的に強い入力光が測定妨害となるような場合には、プリズムや回折格子により、真空紫外光を入力光と分離する。

波長可変真空紫外レーザー光の発生に用いられてきた非線形媒質は、アルカリ土類金属(Mg, Sr), 亜鉛族元素(Zn, Cd, Mg), 希ガスである^{1,2)}。金属を非線形媒質として使用する際に

Fig. 3 Experimental arrangement for XUV generation and detection. PGV is a pulsed valve.

は、金属を不活性ガスとともにヒートパイプ炉に封入・加熱し金属蒸気を発生させ、均一な蒸気密度を保持するので技術的に難しい。高融点金属を用いる利点は、i) 二光子共鳴準位が比較的低エネルギー位置に存在する、ii) 非線形感受率が大きく変換効率が高いことである。しかし今日では、KDPやBBO等の優れた非線形結晶が入手でき、第二高調波発生により205 nm付近までの紫外光が容易に得られるため⁴⁾、非線形媒質の主流は希ガスになっている。特に、極端紫外(XUV)領域では、真空度の異なるXUV光発生部、測定系、検出系を差動排気

Table I Generation of tunable VUV radiation by two-photon resonant four-wave mixing.

Gas	Tunable range ^a	Two-photon resonance	ω_1
	nm		nm
Xe	145–190	$6p\ [5/2]_2$	256.01
	95–110	$[3/2]_2$	252.48
		$[1/2]_0$	249.62
	130–155	$6p'\ [3/2]_2$	224.30
	85–100	$[1/2]_0$	222.56
Kr	120–150	$5p\ [5/2]_2$	216.66
	85–95	$[3/2]_2$	214.76
		$[1/2]_0$	212.55
	115–135	$5p'\ [3/2]_2$	204.19
	80–90	$[1/2]_0$	202.31

^a Calculated value with $400\text{ nm} \leq \omega_2 \leq 900\text{ nm}$. Upper: $2\omega_1 - \omega_2$ scheme, lower: $2\omega_1 + \omega_2$ scheme.

より接続するため、希ガスが実用的である⁵⁾。Fig. 3にパルスジェットを用いる代表的なXUV光発生システム^{5,6)}を示す。XUV光発生部は油拡散ポンプで排気される。レーザー光は、パルスバルブ(ノズルオレフィス直径: 0.5 mm)直下に集光する。変換効率は、レーザー焦点とノズルオレフィスの位置関係に非常に敏感に依存するため、微動機構が必要である。バルブ下方のステンレス製平行平板は、多光子イオン化法によって生成した希ガスイオンを検出するためのものである。 ω_1 が媒質の二光子遷移周波数に一致すると生成するイオン量が急激に増えるので、 $2\omega_1$ が中間状態に共鳴していることを確認できる。右側の測定室は直径5 mm、長さ1 cmのパイプで周波数変換部と分離されている。発生したXUV光は分光器で ω_1 、 ω_2 と分離された後、電子増倍管で検出される。

Table IにXeおよびKrの重要な二光子共鳴準位について ω_2 を400~900 nm領域で掃引した際に発生する真空紫外波長領域を示す。BBO結晶を非線形結晶とする第二高調波発生では、位相整合のとれる短波長側限界は 204.8 nm ⁴⁾なので、それ以下の波長を得るためには、KDPと

BBO結晶を両方用いた和周波(三倍波)発生を行う⁷⁾。600 nm付近のレーザー光(直線偏光)とKDP結晶によってその第二高調波を得る。誘電体多層膜ミラーで基本波と第二高調波を分離した後、偏光子(1/2波長板あるいはダブルフレネルロム)によって90度回転し、基本波の偏光方向を第二高調波と同一方向にする。再び基本波と第二高調波を同軸上に重ね合わせ、BBO結晶に導く。こうして得られた 202.31 nm の紫外光を ω_1 とし、Kr $5p'\ [1/2]_0$ を二光子中間状態とする和周波混合によって短波長側約80 nmまでのXUV光を得ることができる⁸⁾。ただし変換効率は波長に大きく依存し、84 nmより長波長に存在するKrの高励起リユードベリ準位(nd', ns')近傍での変動が激しい。これは吸収線近傍で媒質の屈折率が大きく変化し位相整合条件が変動する共鳴効果、媒質による再吸収などが原因である。一方、84 nmより短波長ではKrの第二イオン化ポテンシャルを越えていてエネルギー連続状態とみなせるため、変動の少ない同調特性が得られる^{9a)}。また、Kr $5p'\ [1/2]_0$ を二光子中間状態とする差周波混合によって120~200 nmのVUV光が得られているが、バッファガスとしてArを加えて位相整合条件を

最適化することにより、変換効率がかなり向上することが報告されている^{9b)}。

3. 真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法の実験装置

Fig. 2は気相化学反応の研究に用いられるVUV-LIF装置である。光分解の研究では、紫外エキシマーレーザーでHI, H₂S, Cl₂, O₃などの分子を光分解し、生成物のH, Cl, O(³P), O(¹D)などの原子を $2\omega_1 \pm \omega_2$ のVUV光で検出する。VUV-LIF光の検出には真空紫外域のみに感度を有する光電子増倍管(PMT)を用いる。しかしながら紫外域の光分解光や ω_1 の光が非常に強く、LIF光検出を妨害するので光電子増倍管(PMT)の前にはLIF光のみが透過できる光フィルターを置く。これには市販の干渉フィルター(Acton社製)を用いる。また、フィルターとしてO₂, Cl₂, 希ガスなどのガスセルを用いる場合もある。121.6 nm光を用いてH原子を検出するときには、Kr圧=10~20 Torr, $\omega_1=0.4$ mJ/pulse, $\omega_2=4$ mJ/pulse, レンズ $f=200$ mmが最適条件であった。VUV光強度の測定にはFig. 2に示すように、VUV光の一部をLiF板で反射してイオン化セルに入れ、イオン強度で測定する。また、VUV分光器を用いてPMTで測定する方法、さらに、VUV光をPt板に照射し、光電効果によって飛び出した電子を検出する方法¹⁰⁾がある。

4. ドップラー分光法^{11,12)}

分子の光分解や原子、分子の化学反応は三次元空間で起こるのであるから、生成物のドップラー波形 $g(\nu)$ をレーザー光でプローブすることによって並進エネルギー分布、角度分布の両者が同時に測定でき、化学反応のダイナミクスが研究できる。速度 ν を持つ原子、分子がスペクトル線幅の狭いレーザー光で検出されるとき、その吸収波長からドップラースペクトルが得られる。

$$\nu = \nu_0 (1 + \nu_k / c) \quad (1)$$

ここで ν_k は速度 ν のプローブ軸(k_p)成分であり、 c は光速、 ν_0 は吸収中心波数である。 ν が円筒分布する時、その角度分布 $f(\theta)$ は異方性因子 β で表される。

$$f(\theta) \propto 1 + \beta P_2(\cos \theta), \quad (2)$$

$$P_2(\cos \theta) = (3/2) \cos^2 \theta - 1/2 \quad (3)$$

ここで θ は極座標(r, θ, ϕ)をとった時の θ である。この時ドップラー波形 $g(\nu)$ は、次式で表される。

$$g(\nu) = \{1 + \beta P_2(\cos \chi) \cdot P_2(c(\nu - \nu_0)/|\nu| \nu_0)\} / |\nu| \nu_0 \quad (4)$$

通常、光分解反応においては光分解光の電気ベクトル E_d の方向を z 軸とする。従って光分解生成物の空間分布が $\cos^2 \theta$ (つまり $\beta=2$)で表される時、そのドップラー波形は E_d と k_p の互いの方向のなす角 χ によって変化する。その様子を模式的にFig. 4に示す。この波形変化から、

Fig. 4 Schematic Doppler profiles for photofragment atoms with a single speed ν and angular distribution of $\cos^2 \theta$. We assume an orthogonal dissociation-probe geometry ($k_p \perp k_d$). The electric vector of photolysis laser beam, E_d , is parallel to k_p and perpendicular to k_p . $\Delta \nu = \nu - \nu_0$.

Table II Isotopic branching ratios and fractions of translational energy to the total available energy for $S(^1D) + HD$ and $O(^1D) + HD$.

Reaction	[H]/[D] ^a		$f_T'^b$	
	Experimental	Theoretical	Experimental	Theoretical
$S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$	0.9	0.89	0.65	0.54
$S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$			0.61	0.60
$O(^1D) + HD \rightarrow OD + H$	1.5	1.0	0.43	0.45
$O(^1D) + HD \rightarrow OH + D$			0.22	0.47

^a Measured [H]/[D] product concentration ratios. The values correspond to isotopic channel ratios $\Phi(AD+H)/\Phi(AH+D)$.

^b Fraction of the translational energy to the total available energy.

検出している原子、分子の v 分布がわかる。

5. 化学反応

5.1 反応断面積の並進エネルギー依存性

化学反応における反応断面積は反応系の相対並進エネルギーに依存し、活性化障壁を持つ反応では閾エネルギー値が存在する。すなわち、反応断面積は閾エネルギー E_a 以下では0で、 E_a 以上では並進エネルギーの増加と共に急速に大きくなる。最も簡単な二分子反応である水素原子置換反応(I)が起こるためには、0.42 eVを上回る衝突エネルギーが必要である。紫外レーザーによるHIの光分解により生成する大きな並進エネルギーを持つH原子とD₂分子の反応においてD原子とHD分子が生成する。D原子をMPI法で¹³⁾、またHD分子をコヒーレントアンチストークスラマン散乱法で¹⁴⁾検出することにより、この反応のダイナミックスについて初めて実験的研究が行われた。HD分子の振動、回転状態分布より、生成物HD分子はそのほとんどが最低振動準位にあり、反応余剰エネルギーのうち70%が並進エネルギーに、10%が振動エネルギーに、20%が回転エネルギーに移行することがわかった。

反応物H原子の並進エネルギーは、その生成に用いる分子の種類あるいは光分解に用いるレーザー光の波長を変えることにより変化させ

ることができる。このことを用いて反応の並進エネルギー依存性を調べることが可能となる。理論によると、並進エネルギーが0.42 eVの閾エネルギーを超えると反応断面積は単調増加し、2 eV附近で最大となった後減少する。H原子とD₂分子の反応における反応物H原子および生成物D原子をVUV-LIF法で検出し、それぞれのLIFスペクトルの強度比から反応断面積が求められ¹⁵⁾、これは理論から求まった反応断面積とよく一致した。この反応の活性化障壁はH原子がD-D結合の方向から近づく場合が最も小さいため、衝突エネルギーが小さいとき、この反応は共線的に起こっている。エネルギーが大きくなるにしたがって、この共線方向からずれた反応経路も開けてくるために反応断面積は増加する。

5.2 反応中間体の寿命

原子Aと水素分子H₂の反応においてA = O(¹D), S(¹D)のとき、原子Aが水素分子の分子軸に垂直な方向から近づく場合、[HAH][‡]中間体を経て反応が進み反応の活性化障壁は存在しない

上の反応においてH₂分子をHD分子に置き換えた場合、

Fig. 5 Schematics of inversion mechanisms of $H + MD_4$ ($M = C, Si$).

この生成物H原子、D原子の同位体分岐比や並進エネルギーをVUV-LIF法を用いて調べることによって、反応ダイナミックスの詳細を知ることができる^{16,17)}。Table II に示すように $S(^1D) + HD$ 系では、 $[H]/[D]$ 比は統計理論から計算した理論値0.89と実験値0.9は一致しており、この系が長寿命のHSH中間体を形成していることを示唆している。それに対して $O(^1D) + HD$ 系において実験値1.5と理論値1.0が異なるのは、反応における動力学的要因(ダイナミックス)が重要となっているからである。H原子、D原子のドップラースペクトルから生成物の並進エネルギー E_T を求めたところ、反応余剰エネルギー E_{AVL} のうち並進エネルギーに分配される割合 $f_T (\equiv E_T/E_{AVL})$ についても、 $S(^1D) + HD$ 系では実験値と理論値は一致しているのに対して、 $O(^1D) + HD$ 系のD原子生成時では実験値と理論値は大きく異なる。 $S(^1D) + HD$ 系と $O(^1D) + HD$ 系における主な相違点は反応余剰エネルギーである。大きな余剰エネルギーを持つ $O(^1D) + HD$ 系では中間体において、強く励起された変角振動モードがH、D両原子間の衝突を誘起し、一振動程度の短時間で分解が起こる。そのため、エネルギー分配が非統計的になる。それに対し、余剰エネルギーを少ししか持たない $S(^1D) + HD$ 系では中間体の寿命が長く、振動エネルギーが分子内の振動モードに統計的に分配される。

5.3 反応の立体化学

水素原子の同位体置換反応

がH原子のM-D結合への直接的な攻撃によるものなのか、またはFig. 5に示すようなM原子への直接的な攻撃による立体的反転機構によるものなのかをVUVレーザーを用いて明らかにできる。反応物H原子の速度と生成物D原子の速度ベクトル異方性をVUV-LIFドップラー分光法で観測すると、反応物H原子と生成物D原子の両者の速度ベクトルがほぼ一致することがわかった^{18,19)}。もし、反応がH原子のM-D結合への直接的な攻撃によるものだとすると、D原子が生成する前に $[HMD_4]^\ddagger$ 中間体内でD原子同志の衝突が多数起こり、生成D原子の速度ベクトルはH原子の速度ベクトルと異なり等方的となるはずである。入射H原子と出射D原子の速度ベクトルがほぼ一致するのは、Fig. 5のようにH原子が C_{3v} 軸に沿って MD_4 を攻撃し、反応が反転機構で進行するからである。

5.4 反応の部位選択性

CH_3OH は CH_3 基と OH 基の二種類の官能基を持っているが、このような多官能性の分子の関与する反応の場合には、分子のどの部位に対し反応の相手が攻撃するのか、どの部位の結合の切断が起こるのかといった反応の部位選択性が興味の対象として挙げられる。 $O(^1D)$ と CD_3OH の反応においてH原子を生成する過程のうちで、 $[HOCH_2OH]^\ddagger$ 中間体を形成する発熱性の経路が熱化学的には最も有利と考えられる。

ここで・印は不対電子の位置を示す。生成物であるH, D原子のVUV-LIFスペクトル強度から同位体分岐比を求めたところ, $[\text{H}]/[\text{D}] = 0.26$ であった²⁰⁾。DOCD₂OH中間体において, C-D結合切断のみ起こるのであれば, 生成物としてD原子のみが生成するはずである。一方, O-H, O-D結合切断のみによってH, D原子が生成するのであれば, H, D両原子は1:1の比で生成されるはずである。 $[\text{H}]/[\text{D}]$ が0.26であることは, C-D, O-H, O-D結合の切断が同時に起こることを示している。特に, O原子の挿入によって新しく作られた活性なO-D結合が, もともとCD₃OHが持っているO-Hよりも切れやすいことがわかった。

6. 衝突現象

6.1 速度ベクトルの緩和

偏光した光で分子を光分解すると生成物は並進エネルギーとともに空間異方性を持つ。これが第3体の原子や分子と衝突すると緩和して熱平衡状態となる。つまり並進エネルギーは室温のボルツマン分布になり, そして空間異方性は消失する。原子のドップラー波形を観測することにより, この2つの緩和現象が同時に測定できる²¹⁾。Fig. 6にO(¹D)原子のVUV-LIFドップラー波形がAr原子との衝突によって緩和してゆく様子を示す。 $t=0$ では10 kcal/molの並進エネルギーと $\cos^2 \theta$ の空間異方性を持ったO(¹D)原子ドップラー波形がみられる。 $t=100$ nsではドップラー幅が $t=0$ のときと同じで, 並進エネルギーは変化していない。しかしドップラー波形は $t=0$ のときと比べ大きく変化し, 空間異方性が完全に失われている。 $t=300$ nsではエネルギーも元の値の20%にまで減少している。 $t=4 \mu\text{s}$ では並進エネルギーが室温熱エネルギーとなり, 空間等方的ドップラー波形となっている。

Fig. 6 Doppler profiles for O(¹D) in the collision of O(¹D) + Ar are shown as a function of time delay between pump and probe laser pulses.

同様な実験がH原子²²⁾, S(¹D)原子^{23,24)}についても行われた結果をまとめると, a) 重い第3体原子と衝突すると並進エネルギーはあまり変化しないが空間異方性は大きく変化し, b) 軽い第3体原子と衝突すると並進エネルギーが大きく減少し, 空間異方性はあまり変化しないことがわかった。

6.2 ポテンシャル曲面の断熱性

光分解反応は半衝突現象である。この分解反応において, 二つのポテンシャルがエネルギー的に近接して存在していたとしよう。例としてHClの分解をFig. 7に示すと, $\text{H} + \text{Cl}^*(^2P_{1/2})$ と $\text{H} + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ では $\Delta E_{\text{SO}} = 2.3 \text{ kcal/mol}$ だけ離れている。このHClの分解においてCl*とClのいずれが生成するかは二つのポテンシャル曲線間の相互作用の断熱性により決まる。つまり,

Fig. 7 Schematic representation of electronic potential energy curves for HCl. $\text{Cl}^* = \text{Cl}(^2P_{1/2})$, $\text{Cl} = \text{Cl}(^2P_{3/2})$.

塩化水素の光分解はポテンシャル曲線が相互作用しなければ断熱過程によってClまたはCl*のみが生成してくるはずであるが、実際にはClとCl*の両者がみられ、両者の生成比は ζ によって決まる。

$$\zeta = (\Delta E_{\text{SO}} / \hbar) (L / v)$$

ここで L はFig. 7に示す相互作用するAsymptotic領域の長さ、 v はH原子とCl(Cl*)原子とが離れる速さである。HClの光吸収はFig. 7のMolecular領域で起こり、時間がたつと励起分子の状態はAsymptotic領域へと移ってくる。そこでHClとDClの157 nm光分解生成物であるCl*, Clの生成比 $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$ をVUV-LIF法で調べてみると、それぞれ0.88, 0.28と大きく異なっていた²⁵⁾。Molecular領域における電子遷移帰属はHCl, DClのどちらも同じであるから、 $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$ の違いをもたらす理由は励起電子状態の違いでない。Asymptotic領域においてD原子はH原子と比べゆっくりとCl原子から離れるためDCl分子では ζ が相対的に大きい値となる

からである。

O_3 の光吸収帯は紫外、可視域にあって、それぞれの電子励起状態の対称性は 1B_2 , 1B_1 とされている。そこで266~532 nmの光で O_3 を分解し、生成してくる $\text{O}(^3P_j)$ の j 分岐比を調べた²⁶⁾。 $\text{O}(^3P_j)$ の $j = 0, 2$ 間のエネルギー差は0.65 kcal/molと非常に小さいので、 $j = 0, 1, 2$ を生成する3個のポテンシャル曲面が相互作用することが予想される。実際にVUV-LIF法で j 分岐比を求めてみると、光分解波長が短波長では $j = 2$ の分布が少なく、長波長になると $j = 2$ の分布が増す。この理由は、Oと O_2 の離れる速さ v が光分解波長により変化し、このためポテンシャル曲線間の断熱性 ζ が変化するからである。

6.3 原子の衝突電子緩和と微細構造準位間の遷移

電子励起した $\text{O}(^1D)$ 原子は、第3体の原子または分子と衝突することにより電子エネルギーを失い、基底状態の $\text{O}(^3P_j)$ 原子となる。

$\text{O}(^3P_j)$ 原子には3個のスピン-軌道準位 $j = 0, 1, 2$ があり、これらの微細構造準位の分岐比(j 分岐比)はMO分子の一重項ポテンシャルと三重項ポテンシャルの間の系間交差の断面積、およびMO三重項ポテンシャルのAsymptotic領域における相互作用の断熱性 ζ によって決まる。 $\text{O}(^3P_j)$ 原子の $j = 0, 1, 2$ に対応するVUV-LIFスペクトルから j 分岐比を求めた²⁷⁾。O+Kr系の場合の $j = 1$ 準位の占有率はO+Xe系に比べて小さくなったが、これは $j = 1$ 準位の生成に関与するKrO($b^1\Pi$)ポテンシャルがXeO($b^1\Pi$)ポテンシャルよりも反発的であることによる。つまり、 $b^1\Pi$ ポテンシャルからMO三重項ポテンシャルへの系間交差の断面積が小さいためであると考えられる。また、O+N₂系の場合の $j = 2$ 準位の占有率は、O+Kr, Xe系に比べて大きい。これは $\text{O}(^1D)$ 原子の電子エネルギーがN₂の振動エネルギーに移行して相対速度が小さく

Fig. 8 Time evolution of the fine structure j -levels of $O(^3P_j)$ in the collisional intramultiplet transitions with Xe and Kr as a function of time delay between pump and probe laser pulses. $N_0/N_1/N_2 = [O(^3P_0)]/[O(^3P_1)]/[O(^3P_2)]$. Solid curves are simulated ones with an intramultiplet cross section ($j=2 \rightarrow j=0$) of $0.7 \text{ \AA}^2$ for Xe and $1.2 \text{ \AA}^2$ for Kr.

なった結果、 N_2O ポテンシャルのAsymptotic領域における断熱性が増加したためである。

$O(^3P_j)$ 原子が第3体原子または分子と衝突することにより、微細構造準位間の遷移が起こる。 SO_2 から $O(^3P_j)$ 原子を生成する光分解レーザーと、検出レーザーの間の時間遅延を $0.1 \mu s$ から $10 \mu s$ へ変化させて、 j 分岐比の時間変化の様子を調べると、Fig. 8に示すような結果が得られた²⁸⁾。生成直後の $O(^3P_j)$ 原子は大きな並進エネルギーを持っているので、 j 分岐比は統計値($N_0/N_1/N_2 = 1/3/5$)になろうとするが、第3体のガスとの多数の衝突の結果、最終的には室温におけるボルツマン分布となる。この j 分岐比の時間変化の様子をシミュレートすることにより、 $j=2$ 準位から $j=0$ 準位への遷移断面積は、第3体原子がHeの場合には $2.1 \text{ \AA}^2$ 、Krの場合には $1.2 \text{ \AA}^2$ 、Xeの場合には $0.7 \text{ \AA}^2$ と得られ、この大きさの順序は希ガス-酸素原子ポテンシャル間相互作用の強さの順序²⁹⁾と定性的に一致した。

7. 光分解反応

7.1 光分解における結合切断の選択性

プロパンの157 nm光分解ではH原子が生成する。結合切断の選択性、つまりH原子がプロパンのどの位置のC-H結合の切断により生じたものなのかを調べることは、光分解初期過程を知るうえで重要である。部分的に重水素置換したプロパン、 $CD_3CH_2CD_3$ 、 $CH_3CD_2CH_3$ を157 nmの光で分解したところ、VUV-LIF法から求めた光分解生成物D、H原子の生成比 $[D]/[H]$ は、それぞれ1/0.07、0.07/1であり、分子両端のメチル基におけるC-D又はC-H結合が切断しやすいことがわかった。生成したH原子のドップラー波形がガウス型であることから、光分解過程はまず光によりC-C結合が切れて生成した活性なエチルラジカル $CH_3CH_2^{\cdot}$ が、熱的に分解する二段階反応によってH原子が生成していることがわかった³⁰⁾。

このような結合切断の選択性は、ハロゲン化アルキルの光分解において生成物のVUVレーザー検出により報告されている³¹⁾。

7.2 光分解初期過程

メタン、 CH_4 は基本的分子の一つであるが、光吸収が短波長(160 nm以下)にあり、また生成物H、 H_2 の検出の難しさからその光分解過程はあまりわかっていなかった。H原子の検出波長である121.6 nm光を吸収して CH_4 は次の分解反応により、H原子を1個または2個生成することができる。このH原子の速度はVUV-MPI法で求められた³²⁾。

これらの並進エネルギー分布を得るため、高分解能飛行時間型分光法が用いられた。Fig. 1に示す121.6 nm + 364.8 nmの2光子吸収によって、

H原子は高リユードベリー状態に励起され、中性H原子のままである距離飛んだ後、検出器近くの強い電場によりイオン化される。中性H原子はゆっくりと飛行するので速度分布の分解能が高い。その結果、CH₄の121.6 nm光分解ではCH + H + H₂が主な分解過程であることがわかった。SiH₄ではSiH₄ → SiH₃ + H, SiH₂ + 2Hの過程が157 nm光分解で³³⁾, SiH₄ → SiH + H + H₂, Si + 2H₂の過程が125.1 nm光分解で³⁴⁾報告されている。

7.3 電子励起状態の対称性

CO₂の157 nm光分解において、一重項過程と三重項過程の二つがみられ、後者の量子収率は、0.06である³⁵⁾。

この両者の過程が同じ中間体(電子励起状態)から起こるのか、独立に異なった中間体から起こるのかがVUV-LIF法で調べられた。三重項過程で生成するO(³P)のドップラー波形は大きい空間異方性を示す³⁶⁾。一方、一重項過程で生成するCOのドップラースペクトルは、COが空間異方性を持たないことを示していた³⁷⁾。これは一重項過程と三重項過程は異なった電子状態を経て起きていることを示す。つまり、基底一重項状態CO₂から電子励起三重項状態への直接光励起はスピン禁制遷移であるにもかかわらず、157 nmでは6%も存在していることを示している。

7.4 光分解における並進運動と回転運動の相関

1,4-シクロヘキサジエン(C₆H₈)は、200 nm付近の紫外光の照射によって水素分子を脱離しベンゼン(C₆H₆)を生成する。Cromwellら³⁸⁾は、XUVレーザー光を用い生成物水素分子を(1+1)共鳴イオン化法によって検出し、水素分子の内部状態分布測定を行なった。まず、水素分子のドップラー波形の異方性から、水素分子の並進速度ベクトル(*v*)と角運動量ベクトル(*J*)との間に相関関係が見い

だされ、*v*と*J*が互いに垂直であることがわかった。すなわち1,4-シクロヘキサジエンは光励起後、環が両サイドで折れ曲がったボート型の遷移状態に至り、水素分子があたかもへ垂直離陸するヘリコプターの羽のごとくに脱離していく。測定された振動状態分布はほぼ統計的で、その温度は約3000 Kと高い。この脱離水素分子の振動励起は、脱離直前の水素原子間距離を反映している。つまり、ボート型シクロヘキサジエン遷移状態での水素原子間距離の計算値は~1 Åであり、平衡状態にある水素分子の核間距離(0.75 Å)より相当長いので、生成する水素分子は振動励起されるのである。

8. 励起状態間相互作用

*gerade*対称性を有する水素分子の励起状態は、波長110 nm以下のエネルギー領域に存在しており、基底状態(*X*¹Σ_g⁺)からは一光子で直接励起できない。一方、Dresslerら^{39,40)}は水素分子の*EF*, *GK*, *H*¹Σ_g⁺, *I*¹Π_g状態の振動回転準位の項値や蛍光寿命などの*ab initio*計算値を報告しており、対応する実験値を提供することは理論計算の妥当性を評価する上で重要である。Tsukiyama

Fig. 9 Term energies for H₂ molecule.

ら^{41,42)}は、XUVレーザー光によって水素分子をいったん基底状態から中間励起状態($B^1\Sigma_u^+$)に励起し、さらに可視レーザー光によって中間状態から最終 $gerade$ 状態への励起をおこなう光-光二重共鳴分光法を用い、最終準位の帰属並びに蛍光寿命の直接測定をおこなった。いくつかの振電準位で蛍光寿命の顕著な回転量子数依存性が観測された。例えば $EF^1\Sigma_g^+(\nu=26)$ では、 $J'=1$ の寿命は36.1 nsであり、 $J'=0$ の146 nsより短い。この変化の理由はFig. 9に示すように、 $EF^1\Sigma_g^+(\nu=26)$ には近接して $I^1\pi_g^+(\nu=2)$ が存在しており、両励起状態間の強い相互作用の結果、波動関数の混じりあいが起こるからである。 $J'=1$ 準位の蛍光寿命の理論値は34.5 nsであり、Dresslerらが導出している波動関数はかなりの精度に達している。また状態間摂動の結果、準位間の反発により $EF^1\Sigma_g^+(\nu=26, J'=1)$ が押し下げられる結果、 $J'=1$ が $J'=0$ よりエネルギー的に下に存在することも、この実験によって明らかとなった。

9. まとめ

波長可変真空紫外レーザーの利用により、今まで高感度直接検出が難しかった軽い原子H, D, C, O, S, Clならびに簡単な分子 H_2 , COの並進エネルギー、内部エネルギー分布が容易に観測できるようになった。これにより簡単な分子系の化学反応ダイナミックス、つまり、反応生成物の分岐比は何で決まるか、生成物を与えるポテンシャル間の相互作用を決める因子は何か、反応生成物が空間的にどの様な角度分布で生成するか、反応断面積はどの様な衝突エネルギー依存性があるか、電子励起状態ポテンシャル間はどうのように相互作用するかを研究できるようになった。特に反応系が $H+H_2$, $H+O_2$, $O+H_2$, $S+H_2$ などは、理論によって実験結果を予測しやすい系であるため、真空紫外レーザーの利用によって化学反応ダイナミックス研究の今後の発展が大いに期待される。

謝辞

本研究は日本学術振興会日米科学協力事業共同研究および日本学術振興会特別研究員の補助によって行われた。

参考文献

- 1) 前田三男, 岡田龍雄: 応用物理 56 (1987) 1250.
- 2) 粕谷敬宏, 塚越幹朗編著: 真空紫外域のレーザー分光 (日本分光学会測定法シリーズ23, 学会出版センター, 1991).
- 3) H. Scheingraber and C. R. Vidal: Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 1010.
- 4) K. Kato: IEEE J. Quant. Electron. QE-22 (1986) 1013.
- 5) 宮崎健創, 酒井広文, 佐藤卓蔵: 応用物理 57 (1988) 1041.
- 6) K. Tsukiyama, M. Tsukakoshi, and T. Kasuya: Opt. Commun. 79 (1990) 88.
- 7) W. L. Glab and J. P. Hessler: Appl. Opt. 26 (1987) 3181.
- 8) K. Tsukiyama and T. Kasuya: J. Mol. Spectrosc. 151 (1992) 312.
- 9) (a) G. Hilber, A. Lago, and R. Wallenstein: J. Opt. Soc. Am. B4 (1987) 1753, (b) J. P. Marangos, N. Shen, H. Ma, M. H. R. Hutchinson, and J. P. Connerade: J. Opt. Soc. Am. B7 (1990) 1254.
- 10) E. F. Cromwell, A. Stolow, M. J. J. Vrakking, and Y. T. Lee: J. Chem. Phys. 97 (1992) 4029.
- 11) R. N. Zare and D. R. Herschbach: Proc. IEEE 51 (1963) 173.
- 12) R. Bersohn and S. H. Lin: Adv. Chem. Phys. 16 (1969) 80.
- 13) E. E. Marinero, C. T. Rettner, and R. N. Zare: J. Chem. Phys. 80 (1984) 4142.
- 14) D. P. Gerrity and J. J. Valentini: J. Chem. Phys. 81 (1984) 1298.
- 15) G. W. Johnston, B. Katz, K. Tsukiyama, and R. Bersohn: J. Phys. Chem. 91 (1987) 5445.
- 16) Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, and H. L. Kim: J. Phys. Chem. 96 (1992) 10622.
- 17) Y. Inagaki, Y. Matsumi, and M. Kawasaki: Laser Chem. (in press).
- 18) B. Katz, J. Park, S. Satyapal, S. Tasaki, A. Chattopadhyay, W. Yi, and R. Bersohn: Faraday Discuss. Chem. Soc. 91 (1991) 73.
- 19) A. Chattopadhyay, S. Tasaki, R. Bersohn, and

- M. Kawasaki: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 1033.
- 20) Y. Matsumi, Y. Inagaki, and M. Kawasaki: *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3777.
- 21) Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, Y. Sato, M. Abe, and M. Kawasaki: to be published.
- 22) J. Park, N. Shafer, and R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 7861.
- 23) G. Nan and P. L. Houston: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 7865.
- 24) G. Nan, D. W. Neyer, and P. L. Houston: *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 4603.
- 25) K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, S. Tasaki, and R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 8210.
- 26) S. M. Shamsuddin, Y. Inagaki, Y. Matsumi, and M. Kawasaki: *Can. J. Chem.* in press.
- 27) Y. Matsumi, Y. Inagaki, G. P. Morley, and M. Kawasaki: *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 315.
- 28) M. Abe, Y. Sato, Y. Inagaki, Y. Matsumi, and M. Kawasaki: to be published.
- 29) V. Aquilanti, R. Condori, and F. Pirani: *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 6157.
- 30) K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, and K. Kasatani: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 5065.
- 31) J. L. Brum, S. Deshmukh, Z. Wang, and B. Koplitz: *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1178.
- 32) D. H. Mordaunt, I. R. Lambert, G. P. Morley, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, L. Schnieder, and K. H. Welge: *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2054.
- 33) K. Tonokura, Y. Mo, Y. Matsumi, and M. Kawasaki: *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6688.
- 34) Th. Glenewinkel-Meyer, J. A. Bartz, G. M. Thorson, and F. F. Crim: *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 5944.
- 35) A. Stolow and Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 2066.
- 36) Y. Matsumi, N. Shafer, K. Tonokura, M. Kawasaki, Y. L. Huang, and R. J. Gordon: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7311.
- 37) R. L. Miller, S. H. Kable, P. L. Houston, and I. Burak: *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 332.
- 38) E. Cromwell, D. J. Liu, M. Vrakking, A. H. Kung, and Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 297.
- 39) P. Quadrelli, K. Dressler, and L. Wolniewicz: *J. Chem. Phys.* **93** (1991) 4958.
- 40) M. Glass-Maujean, P. Quadrelli, and K. Dressler: *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4355.
- 41) K. Tsukiyama, J. Ishii, and T. Kasuya: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 875.
- 42) J. Ishii, K. Tsukiyama, and K. Uehara, *Laser Chem.* in press.