

総説と解説**光イオン化画像観測法による化学反応動力学の研究**

鈴木 俊 法

分子科学研究所 岡崎市明大寺町字西郷中38 (〒444)

(1995年12月19日 受理)

Studies on Chemical Reaction Dynamics by Photoion Imaging

Toshinori SUZUKI

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444 Japan

(Received December 19, 1995)

1. 序 論**1.1 化学反応研究の現状と実験の課題**

化学反応は、断熱近似の描像では、電子の作るポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) 上の原子核の運動である。近年、化学反応理論は、この電子、原子核両者の運動解析にめざましい進歩を遂げた。すなわち、計算機の進歩ならびに新しいアルゴリズムの開発によって、*ab initio* 法による PES の計算精度が飛躍的に向上すると共に、角運動量を制限しない完全収束型の量子力学的散乱計算が可能となった。その結果、三原子系等の小さな反応系については、定量的予測が可能になりつつある。

化学反応実験の現在の課題は大きく二つに分けられる。一つは、 $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ のようなモデル系について、最先端の理論を徹底検証することである。 $H+H_2$ 反応の研究は、1928年の London¹⁾ の理論以来、化学反応理論建設の礎となってきた。このような単純な反応について、今なお研究が続けられていることに驚くかもしれない。しかし、実際、80年代にはこの反応における動的共鳴²⁻⁴⁾ が、90年代に入ってからは、Berry の位相^{5,6)} が大きな議論を巻き起こした。一般に、反応動力学は PES の精度に極めて敏感であり、その正確な予測には 1 kcal/mol 程度の精度 (化学的正確さ, chemical accuracy と表現される) が必要である。この精度で PES が得られている限られた系においては、動力学理論の厳密な検証が追求されている。

もう一つの課題は、多原子分子を含んだ、より複雑な反応の解明である。化学者が直面する反応は多原子分子を含むものが主であり、そこには 3 原子系にない問題が生ず

る。例えば、系が大きくなると粒子散乱の他に反応の統計性が生まれる。統計性は、状態密度が増加するにつれカオスの挙動を、その極限において分子内の完全なエネルギー分配をもたらす。この完全なエネルギー分配が、Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) の単分子反応理論の基礎となっている。しかし、化学反応を何らかの形で制御するためには、多原子系の挙動を理解し、励起エネルギーを局所的に集中させる方法を開発しなければならない。反応の立体効果も重要である^{7,8)}。攻撃分子が標的分子に接近する方向、その際の攻撃分子の配向あるいは電子軌道の配向⁹⁾によって、反応が全く異なる結果に至ることは容易に予測される。Woodward-Hoffmann 則¹⁰⁾に示されるように、立体効果は化学の最もドラマチックな現象の一つである。

1.2 新しい反応実験に求められるもの

Rutherford 散乱に代表されるように、微視的な世界の動力学を調べる上で最も強力な方法は粒子の散乱を観測する方法である。ビリヤードを想像すればわかるように、粒子の散乱角は衝突する二体の衝突因子を反映する。このように、散乱法の強みは、「相互作用の強さ (反応性) が衝突因子によってどう変化するか」という微視的量を、散乱角という巨視的量に置き換えて観測することができる点にある。しかし、素粒子物理の問題とは異なり、化学では、分子の電子、振動、回転といった内部状態の存在は無視できない。したがって、化学反応の散乱実験では、粒子の散乱角、速さだけでは情報は不十分である。

内部状態の観測が重要であることは、Polanyi 則^{11,12)}によって典型的に示される。三原子系 $A+BC \rightarrow AB+C$ の反応において、遷移状態が (a) 始原型に近ければ AB 分子は

強く振動励起されるのに対し、(b)生成系に近ければABは大きな並進エネルギーを持つ。ちょうど、ポプスレーを思い浮かべると、急坂の前方に曲がり角があれば、そりは曲がった後強く左右に揺れるのに対し、曲がり角を過ぎてから急坂にさしかかっても、そりは真っ直ぐにスピードを上げるだけである。ここで、そりは原子核、坂はPESに対応する。このように、量子状態分布は遷移状態の位置や反応促進因子(振動、並進等)に関する情報を与える。

散乱角度、速さ(まとめて「速度」と呼ぶことにする)と内部量子状態という、二種類の情報を全て受け取るためには、内部状態を分離した速度分布の測定(多重微分散乱断面積の測定)が必要である。従来、化学反応の研究では、電子衝撃質量分析法を利用した交差分子線実験が大きな成果を上げた^{13,14}。しかし、この芸術的な装置も、あらゆる化学種を検出できるという点で強力ではあったが、内部状態を識別する積極的能力はなく、多重微分散乱断面積の測定は困難であった。新しい反応実験は、「原子、分子の量子状態を完全に選択した多重微分散乱断面積」を測定するものでなければならない。(言い換えれば、化学反応が起こった際に、分子がどのように振動回転しながらどのような速度で反応中心から離脱するかを完全に決定するのである。)この目標を実現するためには、分光学的手段の導入は不可欠である。さらに、極限的に小さな信号強度から考えて、全散乱速度成分をもらさず観測する多チャンネル型の測定が不可欠である。

本稿では、多重微分散断面積の測定を行うための新しい実験手段として、光イオン化画像観測法を紹介し、その可能性を展望する。

2. 実験手段

散乱分子の角度分布を多チャンネル的に測定した先駆的研究に、Solomon, Bersohnらの研究(Photolysis Mapping)がある¹⁵。彼らは、ガラス半球のセル内面をTeで被膜し、この中でヨウ素、臭素などを光分解した。そして、原子の衝突によってはぎ取られるTeの膜厚の変化から、解離生成する原子の角度分布を可視化した。しかし、この方法では、定量性を得ることは困難であった。同時期、60年代後半には、既にWilsonらによる電子衝撃イオン化を用いた分解生成物の速度分布の測定^{16,17}やLee, Hershbachによる交差分子線実験^{18,19}が創始され、より定量性のある画期的な成果が得られ始めていた。このため、Photolysis Mappingは、その後大きな発展をみなかった。多チャンネル型の測定は、各種技術が得られた今日において、その時機を得たと言える。

2.1 光分解画像観測装置の概要と実験の原理

光イオン化画像観測法は、1987年にChandlerとHouston²⁰によって初めて示された。本稿では、分子研の装置を例に取り、その原理を解説する。光分解反応の画像

観測装置は、レーザー、分子線、撮像系の3つの部分から成る²⁰⁻²²。図1に装置の概略を示す。まず、加圧した気体を真空中に断熱膨張させ、極低温(数-数十K)の気体流(超音速自由噴流)を形成する^{23,24}。これを細孔から切り出すことにより、分子線(直径1mm(FWHM))を発生する。この分子線を、飛行時間(TOF: Time-of-Flight)型質量分析器に導入し、その電場中でレーザー光パルス(Pump光とProbe光)と交差させる。分子がPump光を吸収し分解すると、そのかけらである原子や分子が空間に放出される。これらの散乱分布を各量子状態ごとに画像化するために、生成物が空間に拡散する前にProbe光を照射する。輝度の高いProbe光の照射により、原子や分子は立て続けに光子を吸収しイオン化連続帯に達する(Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization: REMPI)。REMPIは束縛状態間の電子遷移を利用するため、ある特定のProbe光波長では、特定の原子、分子の、特定の量子状態にあるもののみがイオン化される。([M+N] REMPIとは、共鳴状態への遷移がM光子、共鳴状態からイオン化連続帯への遷移がN光子過程であることを意味する。)電子の質量は小さく、その放出によって原子や分子の速度は変化しない。したがって、生成物の分布は、その速度を保存したままイオンの荷電雲に置き換わる。

荷電雲は、電場によって検出器方向に加速される。我々

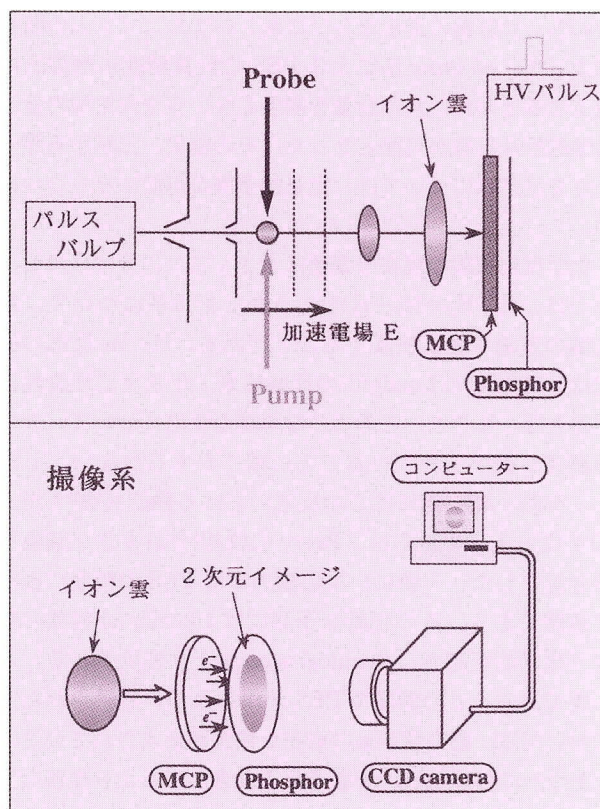


図1 実験装置図

の装置では、引き込み部と加速部からなる、Wiley-McLaren 型²⁵⁾の電場構成を用いている。加速時にイオンは飛行軸 (y) 方向に keV のエネルギーまで加速されるが、これと垂直な方向 (x, z) には (場がないため) 自由膨張する。この膨張が丁度良い大きさまで達した瞬間に、この煎餅状の荷電雲は二次元検出器に衝突する。二次元検出器は、MCP (Microchannel Plate)、蛍光板、CCD (Charge Coupled Device) カメラからなる。MCP は、ガラスキャピラリー製の 2 次電子増倍管が蜂の巣状に集合したものである。イオンがキャピラリー (直径 $12 \mu\text{m}$ 程度) に飛び込むと、この中で 2 次電子が増幅され、背面に放出される。放出された電子は、さらに 3–5 keV のエネルギーに加速され蛍光板に衝突する。イオンの衝突した位置が蛍光板上に光の点として現れ、これら多数の光点が画像をつくる。この画像を CCD カメラで観測、積算することにより、データが得られる。この方法の本質は、 x, z 方向への自由膨張からなる 2 次元分布を測定することにあるが、 y 方向に対する加速電圧が数 kV に達するのに対し、散乱粒子の x, z 方向への並進エネルギーは高々 1 eV またはそれ以下である。 x, z 方向に均一な電場を作ることが重要である。

画像を観測する際には、撮像系に時間ゲートをかける。これは、レーザーの散乱光や、真空中の残留気体に由来する背景雑音を除くためである。幸い、TOF 法では、これらの雑音は目的の信号とは異なる時間に現れる。散乱光はレーザーパルスとはほぼ同時 ($t=0$) に、その他のイオンは質量の軽い順、 $t \propto \sqrt{m}$ に現れる。時間ゲートのかけ方は様々あり、高価なゲート付きカメラを使うのもその一つである。我々は、できるだけ安価な構成を試みた。CCD カメラは、市販の video rate の CCD カメラとし、MCP に与える高電圧をパルス化 (パルス幅 200–500 ns, 電圧 < 2 kV) して時間ゲートをかけた。video rate の CCD カメラは感度が低いため、蛍光体には、量子収率が高く発光波長が CCD の分光感度曲線に合った P20 ((ZnCd)S:Ag) を選択した。ゲート付きカメラを用いる場合には、時間応答性を上げるために発光寿命の短い P47 ($\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) を用いることが多い。

生成分子は速い反跳速度を持つため、光吸収波長の Doppler 偏移 (< 数 cm^{-1}) を受ける。3 次元分布の投影像を正しく得るためには、この Doppler 偏移を相殺し、全ての速度の分子をイオン化しなければならない。このために、吸収線の Doppler 幅を上回る線幅の光を用いるか、あるいは、画像積算中に波長を掃引して線幅全体をカバーする。ただし、二光子共鳴を用いる場合は、対向するレーザー光を用いて Doppler-free 検出も可能である^{26,27)}。

2.2 数値解析法 (逆 Abel 変換)

得られる画像は、我々の体のレントゲン写真のようなものであり、三次元物体の投影像である。そこで、画像解析により元の 3 次元分布を再構築する。我々の体のように

対称性の悪い三次元物体を計算するには、あらゆる方向から撮影した投影像を必要とする。しかし、反応生成物の空間分布は「円筒対称性」を持つため、一枚の投影像から三次元分布を再構築できる。この円筒対称性 (粒子密度分布の円筒対称性) は、光分解実験では、Pump 光の偏光ベクトルの回りに、交差分子線実験では、衝突する二体の相対運動ベクトルの回りに発生する。円筒対称性を持つ 3 次元物体の再構築に最も広く用いられるのは、次に述べる逆 Abel 変換^{21,28)}である。

いま、円筒対称性を持った 3 次元粒子 (密度) 分布を $i(x, y, z)$ とすると、蛍光スクリーン上に観測される画像は、その投影像 $p(x, z)$ である。

$$p(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} i(x, y, z) dy \quad (1)$$

ここで、 z 軸は対称軸、 y 軸は投影する方向 (TOF 質量分析器の飛行軸方向) である (図 2)。 $p(x, z)$ から $i(x, y, z)$ を再構築する作業は、 z の値それぞれに対して $p(x, z_0) \rightarrow i(x, y, z_0)$ という作業を順に繰り返して行う。今、簡単のために、ある z_0 の値に対する計算だけに着目し、 z_0 という表記は省略する。 $i(x, y, z_0) = i(x, y)$ は、円筒対象な 2 次元分布で、 $p(x)$ はその投影である 1 次元分布である。円筒対象であることから $p(x)$ は、

$$p(x) = \int_{-\infty}^{\infty} i(\sqrt{x^2+y^2}) dy = 2 \int_0^{\infty} i(\sqrt{x^2+y^2}) dy \quad (2)$$

とも表現できる。極座標に変換すると、この計算は Abel 変換

射影像から断層面へ

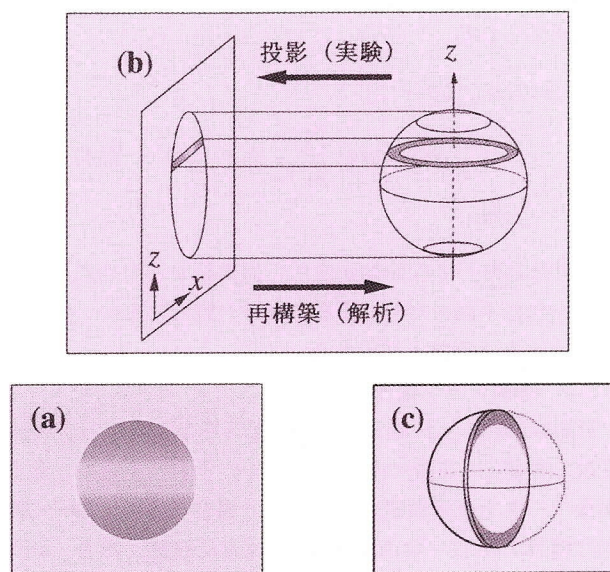


図 2 投影像の測定と立体像の再構築の概念図。(a) 観測される投影像。(b) 投影像の測定と立体像の再構築。(c) 3 次元分布の断層像。

$$p(x) = 2 \int_x^\infty \frac{i(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr, \quad r^2 = x^2 + y^2 \quad (3)$$

によって表される。その逆変換は、

$$i(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{dp(x)/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (4)$$

により与えられ、この変換を用いれば、二次元分布 $i(x, y)$ を求めることができる。しかし、この形式は数値計算上不便である。というのは、積分の下限に特異点が存在するうえ、式に含まれる微分がデータに含まれるノイズを増幅するためである。これを回避する一つの方法は、Fourier 変換と Hankel 変換を用いることである。まず(2)式について変数 x に対する Fourier 変換をとると、

$$\mathfrak{F}\{p(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} i(\sqrt{x^2 + y^2}) \exp(-2\pi i x q) \times dx dy \quad (5)$$

となる。ここで、第1種 Bessel 関数の積分表示を思い起こすと、

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iz \cos \theta) d\theta \quad (6)$$

であることから、(6)を用い、(5)式を極座標表示に書き換えれば、

$$\mathfrak{F}\{p(x)\} = 2\pi \int_0^\infty ri(s) J_0(2\pi r q) dr \quad (7)$$

が得られる。右辺は、関数 $i(r)$ の0次の Hankel 変換である。Hankel 変換は逆変換と同形であるため、 $i(r)$ は、Hankel 変換と Fourier 変換を組み合わせた次の変換によって求められる。

$$i(r) = H[\mathfrak{F}\{p(x)\}] \\ = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) \left[\int_{-\infty}^{\infty} p(x) \exp(-2\pi i x q) dx \right] \times dq \quad (8)$$

3次元分布を1枚の投影像から再構築するためには、対称軸を含む平面に対して投影しなければならない。実験の配置はこの要請により定まる。

2.3 画像データ処理、信頼性

Hankel 変換と Fourier 変換を用いることにより、Abel 変換の数値的な問題は軽減されるが、それでもなお、生の画像データを直接数値変換できない場合が多い。第一の問題は雑音である。逆 Abel 変換は雑音に敏感であり、画像データの雑音が多いと変換は崩壊する。画像データに雑音が多い場合には、変換前に、高周波成分を除去する場合がある。ただし、この操作により空間分解能は低下する。以

下に示す我々の結果では、雑音が少ないため、このような操作は行っていない。

第二の問題点は、画像の対称性である。逆 Abel 変換は、元の3次元分布が円筒対称であることを仮定する。しかし、撮像系の感度分布が様でないと画像の左右に強度差が生じ、円筒対称性は仮定できなくなる。このような場合、得られた画像を左右対称化する場合がある。これは、撮像系の感度が1次関数的に変化している場合には正当化されるが、そうでない場合には、対称化によって、対称軸の左右にふたごぶの強度分布ができてしまう可能性が高い。後に示すように、対称軸をはさんだ強度分布の形状は、原子、分子の偏向状態を検出するための決定的な実験データとなる。このため、対称化操作には危険が伴う。対称化操作を回避するためには、撮像系の感度分布が画面上で均一になるような注意深い実験が必要である。感度の不均一性は、カメラ以外の部分、例えばレーザー光の集光条件やイオンレンズ、MCP等の部分によってもたらされる。

解析の妥当性を検討するためには、特に数値処理に無理がないかどうか、生の画像と数値処理後の画像を比較、吟味することが肝要である。論文に生の画像が示されていない場合、あるいは数値処理の内容が詳しく述べられていない場合、十分な信頼をおくことは難しい。

2.4 分解能

画像観測法の分解能は、イオン源の大きさ(近似的には分子線とレーザー光の重なり大きさ)によって決まる。この大きさは長軸において数 mm にも達する場合があります。分解能を決める他の要素、例えば CCD カメラのピクセルサイズ(数~十数 μm 角)や、蛍光板上に生じる光点の大きさ(直径数百 μm 以下)よりも大きいからである。観測される画像は、イオン源の形や大きさが本来の分布に畳み込まれて空間分解能が低下している。もし、イオンの空間分布をイオン源の大きさよりはるかに拡大できるならば、イオン源の大きさや形状は問題にならないが、MCPの大きさが有限であるため、拡大には限度がある。分子線の直径 1 mm、画像の直径 20 mm の場合、速度分解能は画像の最も外側で 10%、エネルギー分解能は 20% となる。画像の内側になるほど分解能は低下する。角度分解能は、画像の最も外側で数度となる。

イオン源が大きく、真円でない場合には、画像は一方向に引き伸ばされた形になるため、そのままでは正しい速度分布は得られない。この場合の解析方法には、主に二つが考えられる。一つは、にじみ方(Point Spread Function: PSF)を考慮して画像を deconvolution する方法である。この方法は、画像のピンぼけを除く分解能増強法として、画像解析で用いられる。もう一つの解析方法は、PSFを取り入れて、画像の simulation を行う方法である。分布関数を仮定して実験結果を予測し、実測値に最適化する。

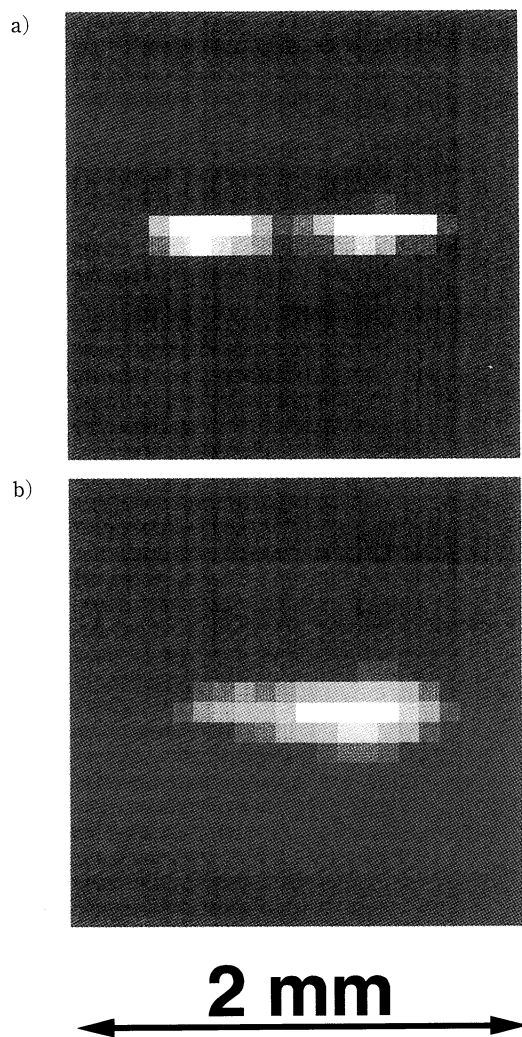


図3 NOの分子線 (Heに5%希釈)の画像。(a)では、レーザー光の集光点を分子線上にしているが、(b)では、分子線から外している。この画像から、Point Spread Functionが実験条件によって異なること、ならびに、装置分解能自体は1 mm以下の形状を区別できるだけ高いことがわかる。

最適化の方法としては、解析者の逐次的な試行錯誤に基づくForward-Convolution法や最大エントロピー法などが考えられる。

PSFを考慮した画像の補正は、イオン源の大きさが数mmに達し、画像が一方向に引き延ばされている場合には不可欠である。しかし、一般にイオン源の形状を正しく評価することは容易でなく、空間電荷や電場の歪みがあれば、PSFはイオン源の大きさだけでは決まらない。PSFについて見るために、図3に、NOの分子線 (Heで5%に希釈、よどみ圧2 atm)を \tilde{C} 状態を経由する[2+1] REMPIにより検出した画像を示す。(a)では、レーザー光の集光点が分子線中心にあり、(b)ではレーザーの集光点を分子線から外してある。この画像から、実験条件によってPSFが異なること、また、分子線やレーザー光の形

状を判断できるだけの装置分解能が得られることがわかる。

2.5 電子衝撃イオン化質量分析法との比較

電子衝撃法はあらゆる化学種を検出できるという点で強力であるが、分子の分解が著しく、分解パターンの注意深い検討が必要である。例えば、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)の光分解において、 CH_3^+ が観測されても、これは、 CH_3 ラジカルがイオン化されたものか、 CH_3CO^+ が分解したものかを注意深く検討しなければならない。一方、共鳴多光子イオン化を用いた場合、このような曖昧さは激減する。 CH_3 を検出する場合、例えば、レーザー光の波長を CH_3 の基底状態からRydberg状態への遷移に共鳴させれば、 CH_3 だけを選択的に検出することができる。(ただし、 CH_3CO がProbe光を吸収し CH_3 へと分解しないよう、Probe光の強度には注意が必要である。)また、電子衝撃によるイオン化効率は、通常の装置で最大 10^{-4} 程度であるのに対し、レーザー光によるイオン化では容易に 10^{-2} (1%)以上、場合によって数十%に達する。

電子衝撃法では、散乱分布は実験室系に対して測定されるため、実験室系—重心系の座標変換が必要である。実験では、検出器をある一つの散乱角度に固定し、粒子数を計測した後、次の角度に移動、計測を繰り返す。このような測定(一週間以上)およびデータの解析(数週間以上数カ月)は長時間を要する。一方、画像観測法の場合、散乱は重心系で観測されるため座標変換は要らない。さらに、全散乱角度の測定が一挙に行われるので、迅速に反応の結果を知ることができる。

ただし、共鳴多光子イオン化法は、全ての分子について適用できるわけではない。離散的な吸収スペクトルを与える安定な励起状態が、望ましい波長域になければならない。また、極限的な量子状態分解能があらゆる場合に求められるわけでもない。(量子状態分解能が高くなれば、検出にかかる分子数は激減する。)この意味において、全体像を把握する研究と量子状態を選択した微細な研究は相補的と言える。画像観測法を、全体像の把握にも活用するためには、真空紫外光を利用した(量子状態を選別しない)光イオン化が有効であろう。

2.6 1次元Doppler法との比較

散乱実験へのDoppler分光の応用はKinsey^{29,30}がその開拓者であるが、80年代には光解離動力学の研究に広く用いられた^{7,8,31-33}。1次元Doppler分光と画像観測法の比較は興味深いが、本稿では紙数の関係で割愛せざるを得ない。しかし、2次元測定法が1次元Doppler分光に優ることは、疑問の余地のないところである。1次元法の困難については、例えば、Ashfold³⁴を参照されたい。

3. 実 例

3.1 三原子分子の光解離—基礎

画像観測法の実際を見るために、 NO_2 の 355 nm 光解離の例を示す³⁵⁻³⁷。図 4 は NO_2 の 355 nm 光解離によって生成する NO のうち、ある単一の振動回転状態 (${}^2\Pi_{1/2}, v=0, J=15.5$) を選択して画像化したものである。イオン化は、 $\tilde{\text{A}}({}^2\Sigma)$ 状態を経由する $[1+1]$ REMPI によって行った ($R_{11}+Q_{21}(15.5)$)。図 4(a), (b) は実験で観測された生の画像である。(a) の画像から、 NO は Pump 光の偏光に沿って放出されていることがわかる。このことから、遷移双極子モーメントは NO 結合軸に近い (a 軸方向にある) こと、すなわち励起状態の対称性が B_2 であることが直ちにわかる。同時に、角度分布に強い異方性が存在することから、解離が NO_2 の回転周期よりも速く、数百 fs 以内に起こったことがわかる。(b) は、Pump 光の偏向を画像観測面に垂直にした場合である。(a) の画像が地球を赤道方向から見たものとすれば、これは、極方向から見たものになる。この画像から、 $\text{NO}(\text{NO}^+)$ の 3 次元分布が、Pump 光の偏光軸の回りに円筒対称性を持っていることがわか

る。(c) の画像は逆 Abel 変換した結果 (3 次元分布の断層像) である。断層像は、散乱実験でいうところの Flux-Velocity Contour Map そのものになっている。

散乱の角度分布は、Pump 光の偏光からの角 (θ) の関数として

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (9)$$

のように表される^{17,38,39}。ここで、 $P_2(x)$ は 2 次の Legendre 多項式であり、 β は異方性因子 ($-1 \leq \beta \leq 2$) とよばれるパラメーターである。 β は瞬間的解離の極限 (Impulsive Model) では、親分子の遷移双極子モーメントと結合のなす角 χ によって次のように表される。

$$\beta = 2P_2(\cos \chi) \quad (10)$$

β が 2 であれば、結合が親分子の遷移双極子モーメントと並行、 -1 であれば垂直を意味する。図 4 のデータに対して (10) 式を最適化すると、 $\beta = 1.4$ と定まる。この値から χ は 27° となり、励起状態が 2B_2 状態であることが定量的に示される。

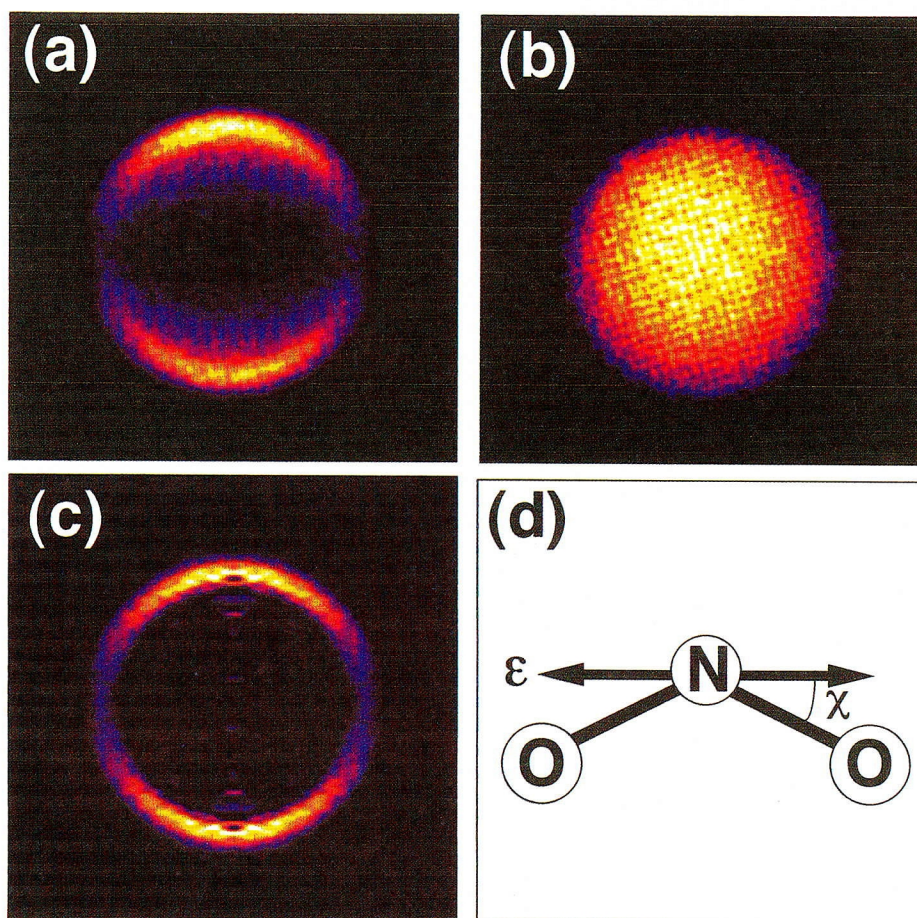


図 4 NO_2 の 355 nm 光分解によって生成する $\text{NO}({}^2\Pi_{1/2}, v=0, J=15.5)$ の画像。(a) 投影像 (Pump 光の偏光は、紙面内上下方向)、(b) 投影像 (Pump 光の偏光は、紙面に垂直)。(c) (a) の画像を逆 Abel 変換して得た断層像。(d) NO_2 分子の N-O 結合と χ の関係。

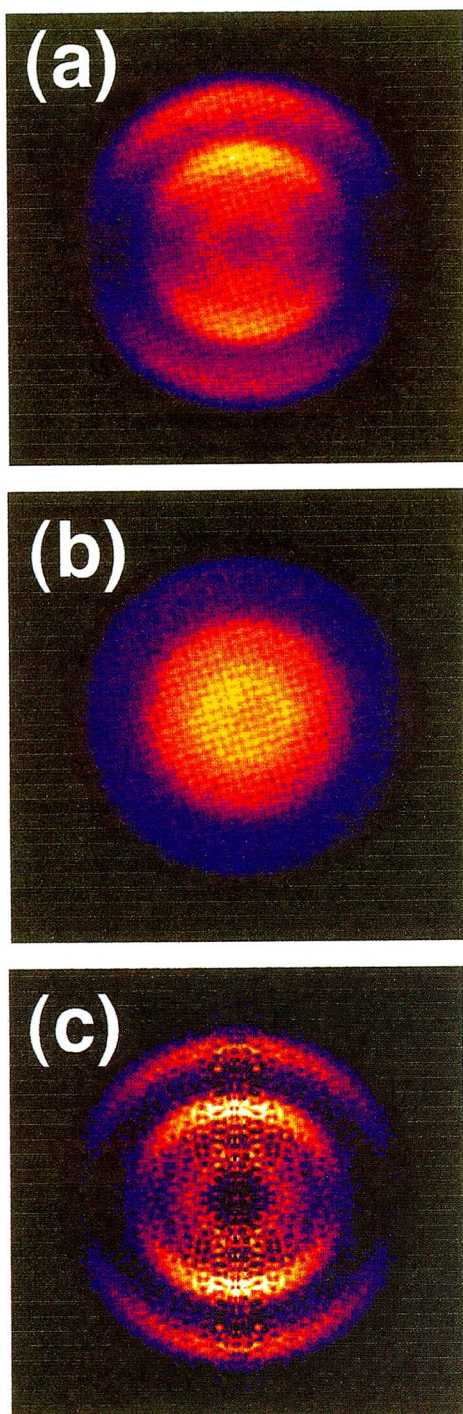
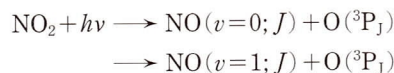


図5 NO₂の355 nm 光分解によって生成する酸素原子 O(³P₂) の画像. (a)では、Pump 光の偏光は紙面上の上下方向、(b)では紙面に垂直である. (c)は(a)の画像を逆 Abel 変換して求めた 3 次元分布の断層像.

次に、相手側の酸素原子 O(³P₂) の画像を見てみよう (図 5). O(³P₂) の検出は、3p ³P_J 状態を経由した [2+1] REMPI (226 nm) を用いた. 生の画像(a)でも明らかではあるが、断層像(c)では、よりはっきりと二つの輪が見える. これは、解離生成する NO には、下記のように、



二つの振動状態 ($v=0, 1$) が可能なためである. さらに、最も内側に薄い輪が存在するが、これは NO($v=1$) の回転分布には、低い回転状態の他に高い回転状態に第二のピークが存在することを反映している. 動径方向の解析は次のようになされる. まず、飛行時間と画像の大きさから、画像上の各ピクセルを速さに置き換え、次にこの O 原子の速さ及び O と NO 間の運動量保存を考慮して、重心系での並進エネルギー放出が求められる. 最後に、エネルギー保存関係

$$E_{\text{trans}} = h\nu - D_0 - E_{\text{so}} - E_{\text{erv}}$$

D_0 : 結合エネルギー,

E_{trans} : 重心系での並進エネルギー放出,

E_{so} : 原子の内部エネルギー (この場合はスピン-軌道相互作用),

E_{erv} : 二原子分子の内部エネルギー

から、二原子分子側の内部状態分布 $P(E_{\text{erv}})$ を求めることができる. 最初に示した、NO の画像では、相手の酸素原子の微細構造 (スピン-軌道状態) に応じて三つの輪が見えるはずであるが、これらの状態間のエネルギー差は小さく (³P₂: 0, ³P₁: +158, ³P₀: +227 cm⁻¹) 画像では分離できていない.

3.2 三原子分子の光解離一分子の偏向状態の検出

化学反応によって生成する原子や分子は、特定の方向を向く (空間配向) 場合が多く、これらの偏り (偏向) は化学反応の立体効果を明らかにする上で重要である. 原子、分子の向きは、レーザー光の偏光を基準にして見た遷移双極子モーメントの偏向として観測できる. そこで、光イオン化画像観測法によれば、原子、分子の散乱速度分布と偏向状態を同時決定することができる.

分子の向きを議論する際に「分子をつかむ」ハンドルの役目を果たすのは、角運動量ベクトルであり⁴¹⁾、分子の向きは、ある量子化軸に対する磁気量子数分布として定義される. 磁気量子数分布が正か負に偏っている場合、角運動量は空間の一方向に向いていることを表し、“Orientation”があると表現する. 一方、分布が磁気量子数の正負に対して対称であっても、絶対値が 0 あるいは限界値 $|m|=J$ に偏っている場合には、“Alignment”があると表現する (図 6). 量子化軸 (座標軸) の取り方は一義的でなく任意であるが、系の物理的な意味に応じて適切に選択されるべきである. 量子化軸の取り方の一つとして、例えば、外場のない空間を飛行する原子、分子に対して、その速度ベクトルを量子化軸とすることができる. このような偏向状態の表現は、核物理の言葉に従って helicity と呼ばれる. また、光分解動力学の研究では、速度ベクトル (v)

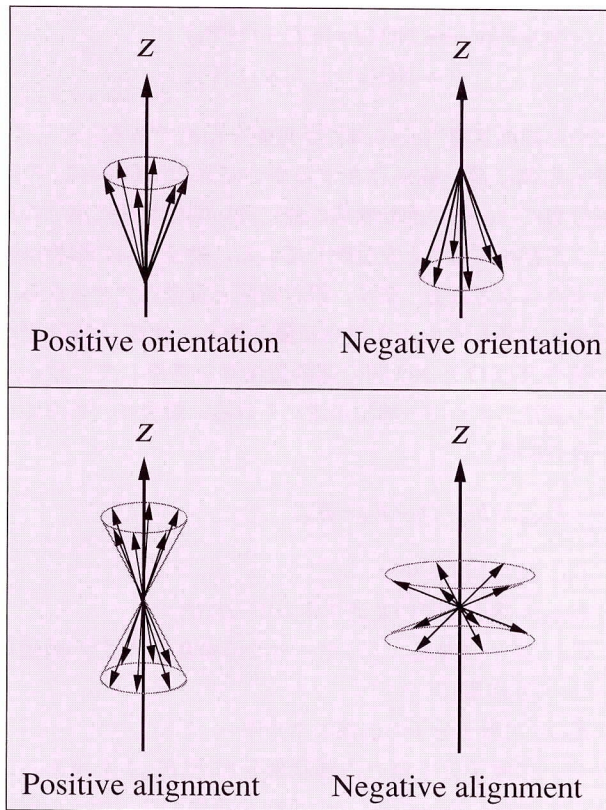


図6 Orientation と Alignment の概念図.

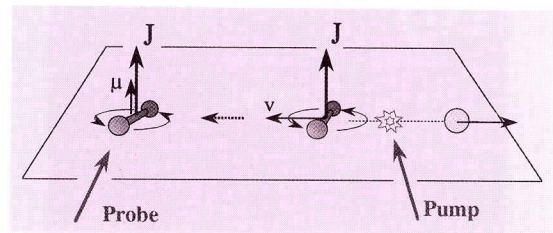
と角運動量ベクトル (\mathbf{J}) の相関関係を指して、特に「 $\mathbf{v}\text{-}\mathbf{J}$ 相関」という言葉が用いられる。以下、本稿では Orientation と Alignment を「配向」と「整列」と呼ぶこととする。これらは角運動量の偏向 (polarization) の一種である。

二原子分子における helicity は、二つの極限の間にある。一つをfrisbee型 ($\mathbf{v}\perp\mathbf{J}$)、もう一つをプロペラあるいはヘリコプター型 ($\mathbf{v}\parallel\mathbf{J}$) と呼べば直感的であろう。三原子分子の光解離によって生じる二原子分子のベクトル相関 (helicity) はfrisbee型である。

二原子分子における遷移双極子モーメントは、分子の回転角運動量ベクトル \mathbf{J} と一定の関係を持つ。例えば、 $\Pi\text{-}\Sigma$ 状態間の一光子遷移では、遷移双極子モーメントは Q 枝において \mathbf{J} と並行、 P, R 枝において \mathbf{J} 及び核間軸双方に垂直である。そこで、今、 $\Pi\text{-}\Sigma$ 遷移の Q 枝を考えると、遷移双極子モーメント ($\boldsymbol{\mu}$) は \mathbf{J} に平行である。さらに、この分子がfrisbee型であれば、 $\boldsymbol{\mu}\parallel\mathbf{J}\perp\mathbf{v}$ である。したがって、Probe 光の偏光が散乱分子の \mathbf{v} に平行な時は光吸収 (REMPI) が極度に弱くなり、 \mathbf{v} に垂直な時は強くなる (図7)。多光子過程では、仮想状態 (virtual state) を含む複数の行列要素の積になるため形式的には複雑になるが、遷移をうまく選べば、一光子過程よりも敏感な偏向状態の検出が可能である。

画像観測法によりベクトル相関を検出する試みは、Cor-

$\Sigma\text{-}\Pi$ 遷移、 Q 枝

図7 三原子分子の光解離における各ベクトルの相関関係。 $\Pi\text{-}\Sigma$ 遷移の Q 枝を図示した。

nell 大学において最初に試みられた。まず、 NO_2 の光解離によって生成する NO について \tilde{A} 状態を経由する $[1+1]$ REMPI を利用した画像観測が行われたが、ベクトル相関は検出されなかった。その後、 O_3 の光解離によって生成する $\text{O}_2(1\Delta_g)$ を $1\Pi_g$ Rydberg 状態を経由する $[2+1]$ REMPI で検出した際、顕著な偏光依存性が観測された⁴²⁾。残念ながら $1\Pi_g\leftarrow 1\Delta_g$ 遷移については、回転構造が帰属されておらず、回転枝と回転量子数を実験と合うように仮定するなど曖昧な点が残ったが、 $\mathbf{v}\perp\mathbf{J}$ として、実験結果が説明された。ベクトル相関の解析は古典的に行われたが、実験結果と simulation を比較すると、一部でかなり顕著な差が見られた。我々は、ベクトル相関の画像検出について、より厳密な検討を加えるため、 NO_2 の光解離によって生成する NO のベクトル相関を再検討した⁴³⁾。先に \tilde{A} 状態を経由した画像観測においてベクトル相関が観測されなかった理由は、 $R_{11}+Q_{21}$ という混合された遷移であったためと考えられる。そこで、 NO を $\tilde{C}(2\Pi)$ 状態を経由する $[2+1]$ REMPI によって検出した。

図8に、 NO_2 の355 nm 光解離によって生成する NO の画像を示す。Pump 光と Probe 光の偏光を、画像観測面内においた場合と垂直にした場合について、4つの組み合わせを示した。Pump 光の偏光方向が同じでも、Probe 光の偏光方向によって画像が変化することは、 NO の \mathbf{J} に偏向がある証拠である。また、図(c)と(d)に着目すると、(d)では Pump 光の偏光ベクトル回りの円筒対称性が崩れていることがわかる。したがって、Pump 光と Probe 光の偏光が平行でない(b)に対して逆 Abel 変換を施すことには意味がない。同じ図8には、角運動量の偏向と散乱速度分布を同時に考慮して解析した結果を並べて示した。詳細は割愛するが、Hund の case (a) と (b) の中間の状態に対する回転波動関数を考慮して遷移行列要素を計算し、角運動量の偏向は多重極モーメントで展開した。実験と理論の一致はかなり良いものの、(d)については理論、実験の双方をさらに確認する必要がある。

偏向状態を求めるだけなら、画像全体の simulation を行わずに、画像の一部分の偏光依存性を解析すればよい。

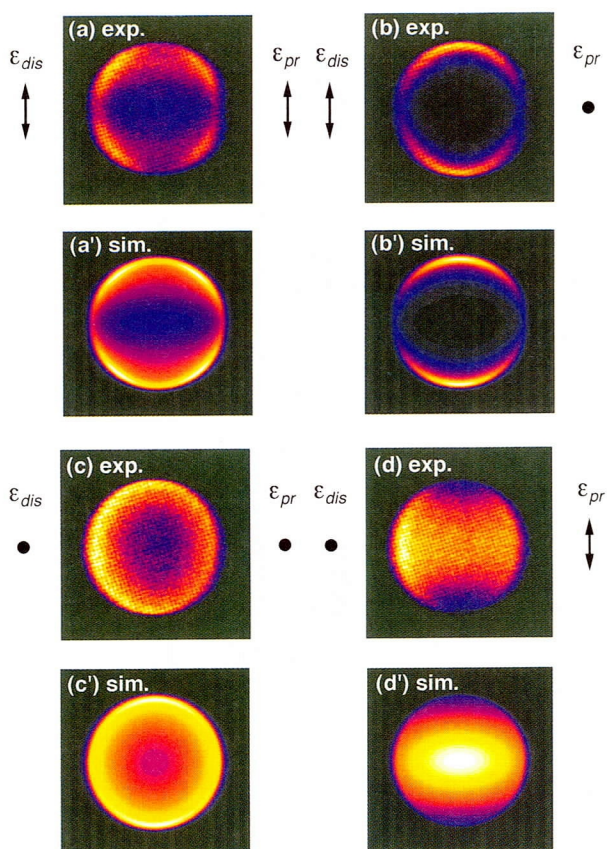


図8 NO₂の355 nm 光解離において、NOの角運動量の整列に敏感な検出を行った場合のNO(${}^2\Pi_{1/2}, v=0, J=30.5$)の画像。(a), (b), (c)および(d)が実験によって得られた画像で、(a'), (b'), (c')および(d')が理論によるsimulationの結果である。それぞれの測定における、Pump光、Probe光の偏光も併せて図示した。

CCDカメラで蛍光板全体を観測する代わりに、蛍光板をマスクングし、画像の一部のみを光電子増倍管で観測する。Chandlerらは、CD₃Iの266 nm光分解によって生成するCD₃の偏向状態を解析し、CD₃のC₃軸回りの角運動量はCD₃IとCD₃の間で保存されており、解離による回転励起はC-I軸に垂直に起こると報告した⁴⁴⁾。このC-I軸に垂直な回転励起は、I-C-D₃を三原子分子に見立てたとき、反発力が面内に発生しているためであり、helicityが解離の前後で保存量であることから容易に理解される。

電子振動回転状態、配向状態、散乱速度分布の同時測定が可能になったことで、非弾性、反応性散乱における究極的な多重微分散乱断面積（散乱速度×電子振動回転+偏向の同時決定）を測定する道が拓かれた。Zhang and Millerは、H+H₂反応における動的共鳴を観測するためには、H₂のhelicityを分けた多重微分散乱断面積の測定が有効であると指摘している^{3,4)}。偏向状態を分離した多重微分散乱断面積の測定は、今後の重要な課題である。

3.3 三原子分子の光解離—原子の軌道配向の検出

3.2では、画像観測法による偏向状態の検出を方法論と

して示した。しかし、三原子分子の解離によって生成する二原子分子の偏向は自明である。一方、解離生成する原子も、軌道あるいはスピン角運動量がゼロでなければ空間配向する。特に、電子軌道の配向には興味を持たれる。分子回転の偏向も電子軌道の配向も、角運動量の偏向という意味では同じであるが、その起源は異なる。前者はPESのtopology（地形）によって定まり、PESの電子対称性には依らない。すなわち、核の運動に対して同じ地形を与えるPESであれば、その電子対称性が何であれ、分子回転の偏向は変わらない。しかし、後者はPESの電子対称性によって決まると期待される。

直線分子では、親分子の電子対称性と原子の電子軌道配向の関係は明確である。なぜなら、電子軌道角運動量の分子軸への射影成分は良い量子数 (l) であり、保存量だからである（断熱近似での描像）。しかし、実際には、分子は屈曲するので問題は単純でない。さらに、原子の持つ角運動量は小さな量であるため、分子内の摂動（断熱近似の破れ）や外場の影響が偏向を洗い流してしまう可能性もある。

軌道配向の問題は原子衝突では研究例^{9,45)}があるが、光解離に関する詳しい研究はない。しかし、軌道配向の情報が得られれば、解離の動力学を解明する上で重要な意味を持つはずである。分子が光反応を起こす場合には、初めに励起される電子状態と、実際に反応が起こる状態とは必ずしも同じでなく、電子状態間の非断熱遷移が含まれる場合が多い。その際、非断熱遷移後の電子状態を実験的に決定することは困難である。しかし、もし、生成する原子の軌道配向が反応に関与する電子状態の情報を与えるならば、これを元に解離機構を明らかにできる可能性がある。

我々は、OCSの223 nm光解離によって生成するS(1D_2)原子の画像観測を行い、明確な偏光依存性を得た^{46,47)}。図9に実験結果を示す。まず、(a)を見るとOCSの光解離には二つの経路があることがわかる。一つは画像の外側に現れている並進エネルギー放出の大きな経路、もう一つは画像の内側に現れている小さな経路である⁴⁶⁻⁴⁹⁾。エネルギー放出の大きな経路では、角度分布は等方的であるのに対して、小さな経路では顕著な異方性が現れている。偏光方向への解離が多いことから、光吸収に主に関与する励起状態は、 ${}^1\Delta$ 状態のRenner-Teller分裂成分 (A') であることがわかる。また、(a)と(b)について注意深く画像を比較すると、外側の分布はProbeレーザーの偏光に対する依存性が強いのに対し、内側の分布は弱いことがわかる。すなわち、偏向状態に差がある。

原子の角運動量は小さいため、角運動量のベクトルモデルは使えない。そこで、量子力学的理論による画像の解析を行い、磁気量子数分布 (helicity) を決定した (図10)。S原子のhelicityは、並進エネルギー放出の小さな解離経路では偏向していないが、放出の大きな経路では偏向して

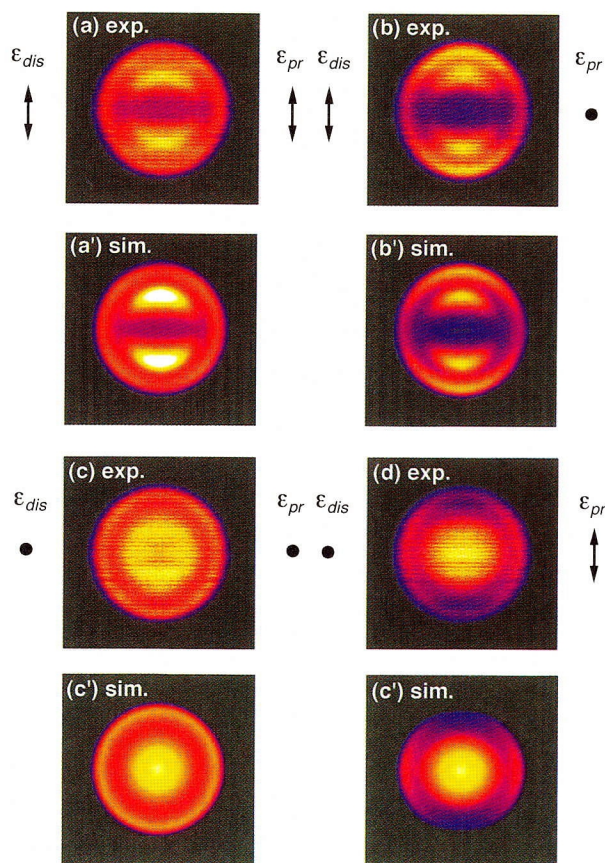
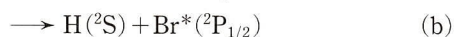
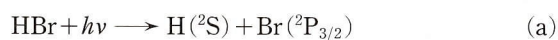


図9 OCSの223 nm光解離によって生成する硫黄原子 $S(^1D_2)$ の画像。 1F_3 状態を経由する $[2+1]$ REMPI (288 nm) によって検出した。(a), (b), (c), 及び(d)が実験結果(a'), (b'), (c'), そして(d')がsimulationの結果である。

いる。特に、後者の helicity 分布は 0 が最大となっていることがわかった。これらの偏向の原因については未だ検討中であるが、分子の解離経路によって電子軌道の整列が異なることが、初めて示された。

3.4 断層撮影法

3次元分布を直接断層撮影できるなら、雑音に敏感な数値変換を使わないで済む。また、原子や分子に角運動量の偏向がある場合、一般に REMPI によって生成するイオンの3次元分布には円筒対称性がなくなるため、逆 Abel 変換は使えない。したがって、断層撮影法は偏向状態の研究にも有効である。Kinugawa と Arikawa⁵⁰⁾は断層撮影法の先駆的研究を行った。彼らは、HBr を 243 nm の光で分解し、同じ光で $H(^2S)$ を $[2+1]$ REMPI により検出した。解離過程は、



の二つあるが、どちらも大きな並進エネルギー放出を持ち、H 原子は約 5 cm^{-1} の Doppler 幅を示す。そこで、 0.3 cm^{-1} の線幅を持つレーザー光を用いると解離生成物

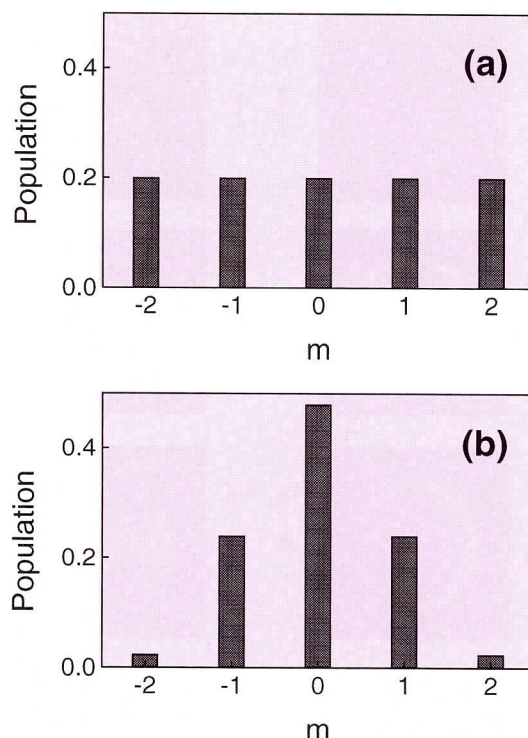


図10 図9に示した理論解析によって求められた、 $S(^1D_2)$ の helicity 分布。(a)が速度の小さな成分(図9で内側に見える)、(b)が速度の大きな成分(図9で外側)の分布を表す。

の3次元分布を、レーザー光の波数 (k) ベクトル方向に6%の厚みで切り出すことができる。このようにしてできるイオンの輪を k ベクトル方向に投影すれば、断層撮影を行うことができる。

我々は、3次元分布の断層像を観測する別の方法として、レーザーシートイオン化法を開発した³⁷⁾。その原理を図11に示す。超音速分子線を2次元検出器に向かって導入し、Pump 光を照射する。光解離生成物は、分子線の速度ベクトル(重心速度)にしたがって下流に移動しながら、解離反跳速度 (v) によって3次的に膨張する。膨張する3次元分布の大きさが1-2 mmに達した地点で、シート状にした Probe 光(厚さ $300 \mu\text{m}$, 幅 5 mm, $0.4\text{--}1 \text{ mJ/pulse}$)を照射し、3次元分布の一部を切り出してイオン化する。生成したイオンを二次元位置検出器に投影することにより、3次元分布の断層像を観測する。図12に、観測された断層像を示す。これらは、 NO_2 の 355 nm 光分解によって生成した $\text{NO}(X^2\Pi_{1/2}, v=0, J=15.5)$ を、 \tilde{A} 状態を経由する $[1+1]$ REMPI により検出したものである。図12(c)の画像から、NO の反跳速度は 845 m/s 、 β は 1.45 と求められた。この値は、逆 Abel 変換を用いて求めた値と良く一致する。この方法は高次の多光子過程にも適用できることが、 $\text{O}(^3P_2)$ の $[2+1]$ REMPI によって確認された³⁷⁾。レーザーシート法の利点は、Doppler 偏移の小さな場合にも断層撮影できることである。

Slicing with laser sheet ionization

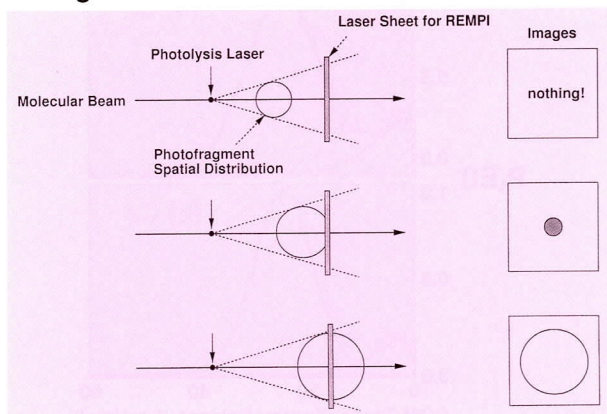


図11 レーザーシートイオン化法の原理.

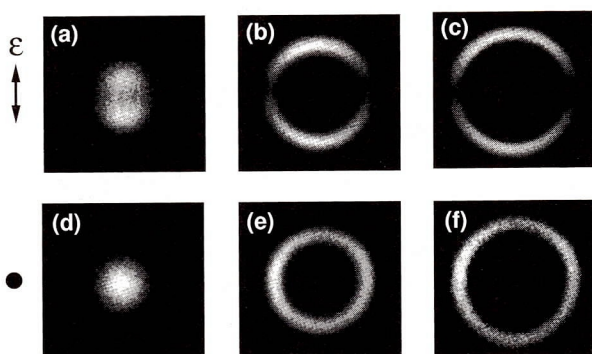


図12 レーザーシートイオン化断層撮影法によって得られた画像の例. NO_2 の355 nm 光分解によって生成した, $\text{NO}({}^2\Pi_{1/2}, v=0, J=15.5)$ の画像. (a), (b), (c) は Pump 光の偏光を図中上下方向に, (d), (e), (f) は紙面に垂直にしたものである. Pump と Probe のパルスの時間間隔はそれぞれ, (a), (d)が700 ns, (b), (e)が900 ns, そして(c), (f)が1100 ns である.

3.5 多原子分子の電子緩和と光分解

大きな分子の動力学的の本質は、高速の分子内の振動及び電子緩和にある。多原子分子では、低振動モードを含む多数の振動モードが存在するため、状態密度が振動エネルギーと共に急激に増大する。このため、比較的低エネルギーでも、効率の良い分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational Redistribution: IVR) が起こる。IVR は、RRKM 理論に示される反応の統計性の基礎である。一方、高速の電子緩和は、光化学の原動力となる。その例に、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の光異性化がある。二重結合の光異性化が視覚に重要な役割を果たしていることは良く知られているが、その基本的機構はエチレン (C_2H_4) の電子緩和にある。エチレンは基底電子状態では平面であるが、 (π, π^*) 状態では、二つの CH_2 基が90度捻れた形が電子的に安定であるため、光励起されたエチレンは直ちに二重結合回りに回転する。さらに、この捻れた位置では、基底状態と (π, π^*) 状態の PES が交わるため、*cis*, *trans* そ

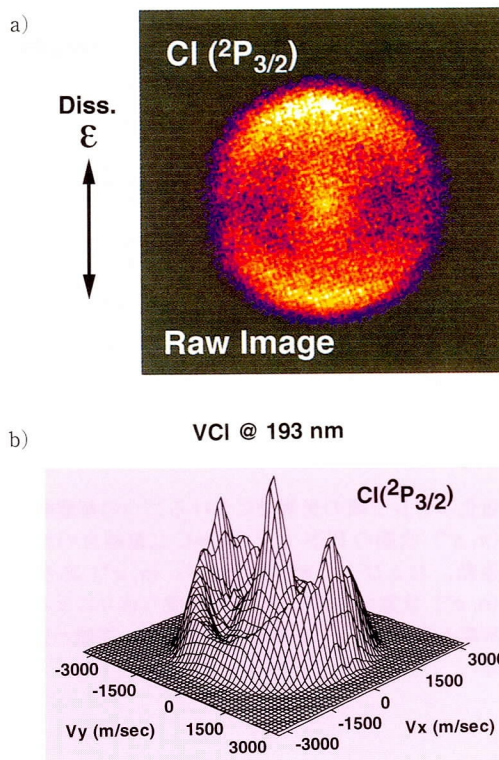


図13 (a)塩化ビニルの193 nm 光解離によって生成する塩素原子 $\text{Cl}({}^2P_{3/2})$ の画像. Cl は ${}^2D_{3/2}$ 状態を経由する [2+1]REMPI (235 nm) により検出した. (b) 逆 Abel 変換によって求められた $\text{Cl}({}^2P_{3/2})$ の Flux-Velocity Contour Map.

ぞれの異性体に効率良く内部転換 (Internal Conversion) を起こす。これが、光異性化の原因である。

光分解過程の観測は、このような分子内緩和の研究に有効である。なぜなら、複数の緩和経路への分岐比、エネルギー緩和の程度、緩和速度などを、分解生成物の内部量子状態、並進エネルギー、角度分布などから調べることができるからである。

図13に、塩化ビニルの193 nm 光解離によって生成する塩素原子 $\text{Cl}({}^2P_{3/2})$ の画像と Flux-Velocity Contour Map を示す^{51,52}。高速で異方性の大きな成分と低速ではほぼ等方的な二つの成分が観測される。この波長領域の光吸収は、吸収係数の大きさなどから、 $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移のみと考えて良い。二つの成分は、 (π, π^*) 状態から二つの解離経路が存在するために生じたものである。散乱分布の異方性は、解離が瞬間的でなく寿命を持って起これば、分子回転によって低下する^{17,53,54}。この低下は、二原子分子については、下記の単純な式によって表される。

$$\beta = 2P_2(\cos \chi) \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \quad (11)$$

ここで、 ω は分子回転の角速度、 τ は準安定状態の寿命である。解析の結果、図12に現れている異方性の強い成分

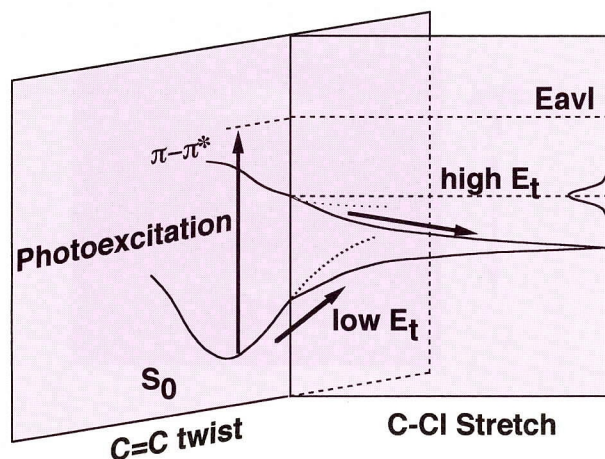


図14 塩化エチレン類の光解離における二つの解離経路。 (π, π^*) 状態の PES 上での C=C 二重結合のねじれ運動, および (π, π^*) 状態から (π, σ^*) あるいは (n, σ^*) 状態へのポテンシャルの乗り移りによる速い解離と基底状態への内部転換による遅い解離が存在する。

は $\beta=1.2$, 低い方は $\beta=0.3$ であることがわかった. 前者は分子回転 (ピコ秒程度の周期) よりも早く, 後者は遅く解離したことを示している. 前者は, (π, π^*) 状態から (π, σ^*) 状態へのポテンシャルの乗り移りによる速い解離, 後者は基底状態への内部転換による熱的な解離と帰属される (図14). Flux-Velocity Contour Map を角度について積分し, 並進エネルギー分布を見たものが図15であるが, 並進エネルギーの高い成分は Gauss 型, 並進エネルギーの低い成分は Boltzmann 型になっていることがわかる. 基底状態に電子緩和した分子の振動エネルギーは高く, IVR は分子回転よりも速く起こると考えられる. したがって, 異方性の低い成分が Boltzmann 型のエネルギー分布を持つことは, IVR 後に起こった熱的な解離であるとして説明される.

3.6 非弾性, 反応性散乱への応用

画像観測法を二体衝突の散乱に応用した例は, (a) $H+HI \rightarrow H_2+I^{55)}$, (b) $NO+Ar$ の非弾性散乱⁵⁶⁾, (c) $H+D_2 \rightarrow HD+D^{57)}$ の3例のみである. ここでは, (b), (c) について簡単に紹介する.

まず, (b) の意義について述べる. 今日, 二体間の相互作用ポテンシャルを最も精密に知る方法は, van der Waals (vdW) 錯体の高分解能分光である. 分光法によれば, 分子間ポテンシャルを二体間の距離や配向の関数として詳細に調べることができ, また, 複数の極小点間のトンネル運動をも観測することができる. しかし, 分光法では PES の安定点近傍の形状しか知ることができない. 長距離での引力, 短距離での斥力ポテンシャルを含めた PES 全体を知るためには, 散乱法が必要である. また, $NO(^2\Pi_{1/2,3/2})$ のような開殻の電子構造を持つ分子で特徴的な

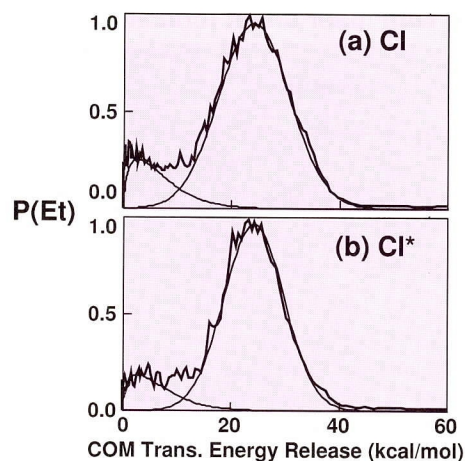
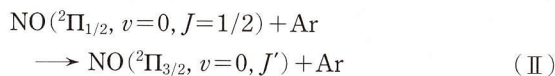
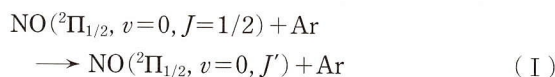


図15 塩化ビニルの193 nm 光分解における重心系での並進エネルギー放出分布.

ことは, 不対電子に起因する微細な相互作用によって, その電子, 回転単位構造が複雑になることである. このエネルギー構造に現れる相互作用は, エネルギー移動の動的過程においても重要な役割を担うはずである. したがって, 開殻分子の非弾性散乱は Born-Oppenheimer 近似を越えた動力学を構築, 検証するために重要である⁵⁸⁾. 開殻分子と閉殻分子の違いとして, 例えば, $^1\Sigma$ 状態にある分子の回転エネルギー移動の断面積は, ΔJ と共に急激に減少する (exponential gap law) のに対して, $^2\Pi$ 状態では, 異なるスピン-軌道状態間の遷移は, ΔJ に対して極大を示す.

Houston らは, スピン-軌道状態の変化を含む (I), あるいは含まない (II) 二種類の衝突



について, 画像観測法による微分散乱断面積の測定を行った⁵⁶⁾. その結果, (I) では, 回転虹散乱 (rotational rainbow) が観測され, 特に, 異核二原子分子である NO の N 端, O 端寄りの二種類の衝突に起因する二重虹散乱が観測された. これらの実験結果は Ar, NO をそれぞれ剛体球および楕円体として取り扱う古典的理論によって解釈された. 二原子分子の $^2\Pi$ 状態は, 第三体が接近することによって, 電子軌道が三体を含む面内 (A') か, または面と垂直か (A'') によって二重分裂する. Alexander⁵⁹⁾ は, Hund ケース (a) に属する分子の場合, $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$ の遷移は A' と A'' の平均ポテンシャル V^+ によって支配され, $^2\Pi_{1/2} \leftrightarrow ^2\Pi_{3/2}$ の遷移は A' と A'' の差分ポテンシャル V^- によって支配されることを示した. Houston らは, (I) と (II) について非常に似通った角度分布を観測

し、Alexander のモデルでは説明できないとして、スピン-回転相互作用 ($J_+S_- + J_-S_+$) による非断熱遷移の可能性を指摘した。しかし、NO の比較的高い回転状態に関しては、Hund の case (a) と (b) の中間ケースで扱わねばならないこと、またその後報告された Meyer⁶⁰⁾ の NO-He の実験では、(I) と (II) について異なる微分散乱断面積が観測され、Alexander らの緊密結合法による計算⁶¹⁾ と極めて良い一致がみられていることが指摘される。

Chandler らによる $H+D_2$ の研究⁵⁷⁾ は、画像観測法を反応性散乱に応用した唯一の例である。Chandler らは、光分解型の水素原子線⁶²⁻⁶⁴⁾ を用い、特に Welge らの実験配置^{6,65)} を参考にした。生成する D 原子は、真空紫外レーザー (Lyman α) 光による [1+1'] REMPI によって検出している。D 原子の画像観測によって、HD の量子状態を分離しない全微分散乱断面積を求め (衝突エネルギー 0.54 および 1.29 eV)、これを、LSTH (Liu-Siegbahn-Truhler-Horowitz)⁶⁶⁾ ポテンシャルに関する擬古典軌道計算 (Quasi-Classical Trajectory: QCT) と比較した。その結果、1.29 eV での反応において、実験と理論に顕著な差が見られた。この差は Berry の位相のためではないかとの指摘がなされ⁶⁷⁾、実際、Berry の位相を考慮した量子力学的散乱計算は、Chandler らの実験結果により近い分布を与えると報告された⁶⁸⁾。

しかし、1995年7月の時点で、この問題は再び議論の対象に逆戻りした。Bielefeld 大学の Welge らのグループは $H+D_2 \rightarrow HD+D$ (衝突エネルギー 1.28 eV) において D 原子を Rydberg 状態に励起して TOF 測定を行う方法 (Tagging 法と呼ばれる) によって、HD の単一振動回転状態まで分離した多重微分散乱断面積の測定を行った⁶⁾。その結果、実験、擬古典軌道計算、量子力学的散乱計算の間には満足に足る一致が見られた。特に、Berry の位相を考慮しない量子力学的計算が実験と美しい一致を見せた。化学の根本に関わるこの反応に関しても、最先端の理論と実験のレベルでは、我々はまだ物語の結末には達していない。この問題の解決は、早くても今世紀末になるものと考えられる。

3.7 今後の展望

画像観測法は方法論的には確立した。しかし、この方法を真に生かした実験はこれからである。画像観測法の空間分解能は高くないため、信号強度さえ許せば、実験室系で TOF 測定した方が、高分解能な速度分布測定が可能である。画像観測法の最大の特徴は、レーザーによる極限的な量子状態選択にあるのであって、 $H+D_2$ の例で言えば、HD を検出すること、しかも HD の helicity を分離することによって、この方法が生きるはずである。

多原子分子の反応は、化学反応研究の次の目標である。その解明には、多重微分散乱断面積の測定が必要である。Zare ら⁶⁹⁾、および Simons ら⁷⁰⁾ は交差分子線を使わずに、

反応原子の光分解生成と 1 次元 Doppler 測定によって、アプローチしている。我々は、交差分子線法と画像観測法によってアプローチする計画である。これらの結果は、数年のうちに明らかになるであろう。

小さな系の分光学は、ほぼ完成された学問となったが、小さな系の反応動力学も成熟した分野となってきた。反応に関する知識の拡大は、大気化学などの応用分野との関連において今後とも重要である。しかし、化学反応に関する我々の理解を深める意味では、本質的ではあるが研究困難な課題への回帰、あるいは、全く新しい問題の発掘が重要である。これらの取り組みは、さらに化学反応の制御、あるいは媒体を含んだ凝集系での挙動の理解に繋がらなければならない。

4. 謝 辞

分子科学研究所における研究は、戸野倉賢一、莫宇翔、米蔵誠哲、Lizla S. Bontuyan、片柳英樹、橋本伸久、下条竜夫君達との共同研究である。柴田武君には、本稿をまとめる上で、幾つかのきれいな図を新たに用意していただいた。これらの方々に感謝する。最後に、本論文を、森野基金を通じて暖かい御激励を賜った故森野米三先生への中間報告とさせていただければ幸いです。

参考文献

- 1) F. London: Z. Elektrochem. **35**, 552 (1929).
- 2) S. Borman: Chem. Eng. News **68**, 32 (1990).
- 3) W. H. Miller and J. Z. H. Zhang: J. Phys. Chem. **95**, 12 (1991).
- 4) R. E. Continetti, J. Z. H. Zhang and W. H. Miller: J. Chem. Phys. **93**, 5356 (1990).
- 5) A. Kuppermann and Y.-S. M. Wu: Chem. Phys. Lett. **205**, 577 (1993).
- 6) L. Schneider, K. Seekamp-Rahn, J. Borkowski, E. Wrede, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Bañares, M. J. D'Mello, V. J. Herrero, V. S. Rábanos, and R. E. Wyatt: Science **269**, 207 (1995).
- 7) J. P. Simons: J. Phys. Chem. **91**, 5378 (1987).
- 8) P. L. Houston: J. Phys. Chem. **91**, 5388 (1987).
- 9) S. R. Leone: Acc. Chem. Res. **25**, 71 (1992).
- 10) R. B. Woodward and R. Hoffmann: *The Conservation of Orbital Symmetry* (Verlag Chemie, Academic Press, 1971).
- 11) J. C. Polanyi and W. H. Wong: J. Chem. Phys. **51**, 1439 (1969); M. H. Mok and J. C. Polanyi: *ibid.* **51**, 1451 (1969).
- 12) J. O. Hirshfelder: Int. J. Quantum. Chem. **3**, 17, (1969).
- 13) Y. T. Lee: Chemica Scripta **27**, 215 (1987).
- 14) Y. T. Lee: Science **236**, 793 (1987).
- 15) J. Solomon: J. Chem. Phys. **47**, 889 (1967); C. Jonah, P. Chandra, and R. Bersohn: *ibid.* **55**, 1903 (1971); J. Solomon, C. Jonah, P. Chandra, and R. Bersohn: *ibid.* **55**, 1908 (1971).
- 16) G. E. Bush, J. F. Cornelius, R. T. Mahoney, R. I. Morse, D. W. Schlosser, and K. R. Wilson: Rev. Sci. Instrum. **41**, 1066, (1970).
- 17) G. E. Bush and K. R. Wilson: J. Chem. Phys. **7**, 3626, 3638 (1972).

- 18) Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. LeBreton, and D. R. Hersbach: *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1402 (1969).
- 19) J. D. McDonald, P. R. LeBreton, Y. T. Lee, and D. R. Hersbach: *J. Chem. Phys.* **56**, 769 (1972).
- 20) D. W. Chandler and P. L. Houston: *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987).
- 21) B. J. Whitaker: in *Research in Chemical Kinetics 1*, R. G. Hampton and G. Hancock Eds. (Elsevier, 1993) p. 307 and references therein.
- 22) A. J. R. Heck and D. W. Chandler: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995).
- 23) G. Scoles ed.: *Atomic and Molecular Beam Methods Volume I* (Oxford Univ. Press, 1988).
- 24) 三上直彦: *応用物理* **49**, 802 (1980).
- 25) W. C. Wiley and I. H. McLaren: *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- 26) M. J. J. Vrakking, A. S. Bracker, T. Suzuki, and Y. T. Lee: *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 645 (1993).
- 27) M. D. Levenson and S. S. Kano (狩野覚, 狩野秀子共訳: 宅間宏監訳): *非線形レーザー分光学* (オーム社, 1988).
- 28) R. N. Bracewell: *The Fourier transform and Its Applications* (McGraw-Hill, New York, 1986).
- 29) J. L. Kinsey: *J. Chem. Phys.* **66**, 2560 (1977).
- 30) E. J. Murphy, J. H. Brophy, G. S. Arnold, W. L. Dimpfl, and J. L. Kinsey: *J. Chem. Phys.* **70**, 5910 (1979); E. J. Murphy, J. H. Brophy, and J. L. Kinsey, *ibid.* **74**, 331 (1981).
- 31) R. Schmiedl, H. Dugan, W. Meier, and K. H. Welge: *Z. Phys. A* **403**, 137 (1982).
- 32) R. N. Dixon: *J. Chem. Phys.* **85**, 1866 (1986).
- 33) G. E. Hall, N. Sivakumar, D. Chawla, P. L. Houston, and I. Burak: *J. Chem. Phys.* **88**, 3682 (1988).
- 34) M. N. R. Ashfold, I. R. Lambert, D. H. Mordaunt, G. R. Morley, and C. M. Western: *J. Phys. Chem.* **96**, 2938 (1992).
- 35) T. Suzuki, V. P. Hradil, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker: *Chem. Phys. Lett.* **187**, 257 (1991).
- 36) V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker: *J. Chem. Phys.* **99**, 4455 (1993).
- 37) K. Tonokura and T. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.* **224**, 1 (1994).
- 38) R. N. Zare: *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- 39) R. Schinke: *Photodissociation Dynamics* (Cambridge Univ. Press, 1993).
- 40) U. Fano and J. H. Macek: *Rev. Mod. Phys.* **45**, 553 (1973).
- 41) R. N. Zare: *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1986).
- 42) A. G. Suits, R. Miller, P. L. Houston, and B. J. Whitaker: *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **89**, 1443 (1993).
- 43) Y. Mo, K. Tonokura, and T. Suzuki: *J. Chem. Phys.* in preparation.
- 44) M. H. M. Janssen, D. H. Parker, G. O. Sitz, S. Stolte, and D. W. Chandler: *J. Phys. Chem.* **95**, 8007 (1991).
- 45) I. V. Hertel and W. Stoll: *Adv. At. Mol. Phys.* **12**, 113 (1977).
- 46) H. Katayanagi, Y. Mo, and T. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.* in press (1995).
- 47) Y. Mo, H. Katayanagi, and T. Suzuki: in preparation.
- 48) N. Sivakumar, G. E. Hall, P. L. Houston, J. W. Hepburn, and I. Burak: *J. Chem. Phys.* **88**, 3692 (1988).
- 49) Y. Sato, Y. Matsumi, M. Kawasaki, K. Tsukiyama, and R. Bersohn: *J. Phys. Chem.* **99**, 16307 (1995).
- 50) T. Kinugawa and T. Arikawa: *J. Chem. Phys.* **96**, 4801 (1992).
- 51) T. Suzuki, K. Tonokura, L. S. Bontuyan, and N. Hashimoto: *J. Phys. Chem.* **98**, 13447 (1994).
- 52) K. Tonokura, N. Yonekura, L. S. Bontuyan, and T. Suzuki: in preparation.
- 53) C. Jonah: *J. Chem. Phys.* **55**, 1915 (1971).
- 54) S.-C. Yang and R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974).
- 55) M. A. Buntine, D. A. Baldwin, R. N. Zare, and D. W. Chandler: *J. Chem. Phys.* **94**, 4672 (1991).
- 56) L. S. Bontuyan, A. G. Suits, P. L. Houston, and B. J. Whitaker: *J. Phys. Chem.* **97**, 6342 (1993); A. G. Suits, L. S. Bontuyan, P. L. Houston, and B. J. Whitaker: *J. Chem. Phys.* **96**, 8618 (1992).
- 57) T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. A. Baldwin, R. N. Zare and D. W. Chandler: *Science* **260**, 1605 (1993).
- 58) K. Liu, R. G. MacDonald, and A. F. Wagner: *Int. Rev. Phys. Chem.* **9**, 187 (1990).
- 59) M. H. Alexander: *J. Chem. Phys.* **76**, 5974 (1985).
- 60) H. Meyer: *J. Chem. Phys.* **102**, 3151 (1995).
- 61) M. Yang and M. H. Alexander: *J. Chem. Phys.* **103**, 6973 (1995).
- 62) 絹川 亨, 小高武行, 巖川達男: *真空* **35**, 767 (1992).
- 63) S. A. Buntine, C. F. Giese, and W. R. Gentry: *J. Chem. Phys.* **87**, 1443 (1987).
- 64) R. E. Continetti, B. A. Balko, and Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* **93**, 5719 (1990).
- 65) L. Schneider, K. Seekamp-Rahn, F. Liedecker, H. Steuwe and K. H. Welge: *Faraday Disc. Chem. Soc.* **91**, 259 (1991).
- 66) P. Siegbahn and B. Liu: *J. Chem. Phys.* **68**, 2457 (1978); D. G. Truhlar and C. J. Holowitz: *ibid.* **68**, 2466 (1978), *ibid.* **71**, 1514 (1979).
- 67) M. J. D'Mello, D. E. Manolopoulos and R. E. Wyatt: *Science* **263**, 102 (1994).
- 68) Y.-S. M. Wu and A. Kuppermann: *Chem. Phys. Lett.* **235**, 105 (1995).
- 69) W. R. Simpson, T. R. Raktizis, S. A. Kandel, A. J. Orr-Ewing, and R. N. Zare: *J. Chem. Phys.* **103**, 7313 (1995) and references therein.
- 70) M. Brouard, H. M. Lambert, J. Short, and J. P. Simons: *J. Phys. Chem.* **99**, 13571 (1995) and references therein.