

化学反応における散乱分布の 画像化と量子状態の完全測定*

鈴木 俊法**

1. はじめに

化学者の長年の夢の一つは、化学反応が時々刻々と起こる様子を直接目に見ることである。しかし、その実現は技術的に極めて困難であると同時に、量子力学における不確定性原理のために本質的に制限される。非常に限られたいくつかの単純な系(例えば、 $\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClH} + \text{Cl}$ など¹⁾を除けば、化学反応の過度領域を観測する試み(一般に「遷移状態分光」と呼ばれる)は成功しておらず、かつ多原子分子を含むような多次元系において、このようなアプローチがどの程度有効であるか明らかでない。

化学反応の(ただし素粒子物理にその起源を発する)より古典的な研究手法は、反応によって生成、散乱する粒子の漸近状態(asymptotic states)を観測し、反応過渡領域のダイナミクスを検証する方法である。すなわち、二つの粒子を衝突させ、その際のエネルギーを変化させることによって、反応に対するエネルギー障壁の高さを求めたり、散乱粒子の角度分布を測定することによって、粒子間相互作用の距離(衝突因子)依存性を調べるのである。このような手法は、「交差分子線法」と呼ばれ、化学反応の微視的研究に最も大きな成功を取めてきた^{2,3)}。

しかし、化学反応と素粒子の反応を比較した場合の明らかな違いは、化学反応の場合、分子の振動回転状態の存在が無視できないということにある。通常の化学反応は、せいぜい数eV程度の低エネルギー事象であるから、C-H伸縮振動が数量子励起されれば、そ

の振動エネルギーはもはや無視できない。また、Polanyi則に見られるように、分子の内部状態は反応動力学に大きな影響を及ぼす。三原子系 $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ の反応において、(a)遷移状態が始原型に近ければ(early barrier)、生成する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(late barrier)、AB分子は大きな並進エネルギーを持つ^{4,5)}。ポブスレーを想像しよう。化学反応は、電子の作るポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の原子核の運動であり、原子核はそり、PESは坂道に対応する。下り坂が曲がり角よりも手前にあれば(early barrier)、そりは曲がった後強く左右に揺れるのに対し、曲がり角の向こう側にあれば(late barrier)、そりは真っ直ぐにスピードを上げるであろう。反応の微視的な可逆性を考慮し、そりを逆戻りさせれば、(a)の反応の逆反応 $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$ では、AB分子を振動励起した方がより反応しやすいことが直ちに理解できるであろう(図1)。

理想的な反応実験では、粒子の散乱速度と内部状態の両方が同時に決定されるべきである。これは、「反応生成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」を完全に記述するということであり、ある意味で「化学反応の可視化」と言っても過言ではない。しかし、従来の交差分子線実験では、分子の内部状態を識別する能力のない電子衝撃質量分析法(いわゆる万能検出器: universal detector)が用いられたため、これは不可能であった^{2,3)}。その実現には、単一量子状態まで分解することのできる、レーザー分光法の導入が不可欠である。さらに、単一量子状態を選択した際の散乱信号は極端的に小さいため、全散乱速度、角度成分をもらさず観測する多チャンネル型の測定が必要である。

本稿では、このような理想的な実験を可能にする新しい手段として「光イオン化画像観測法」を紹介す

* "Visualization of the scattering distribution of reaction products and full characterization of their quantum state distributions"

** Toshinori Suzuki 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所
Institute for Molecular Science
(〒444 岡崎市明大寺町字西郷中 38)

Key words: Imaging, Photodissociation, Laser, Reaction Dynamics, Alignment

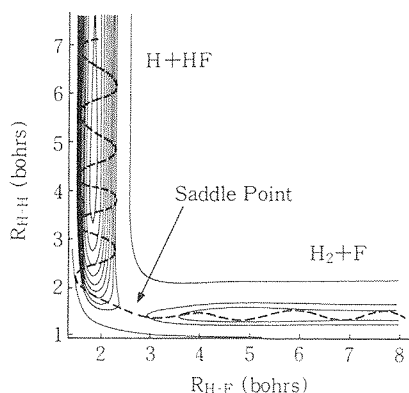


図1 F+H₂→H+HFのポテンシャルエネルギー曲面上の原子核運動の代表的軌跡。二つの結合の伸縮運動のみを抜きだし、結合間の角度は固定している。反応の鞍点(early barrier)を越えてから出口への谷に入り、生成分子の振動が励起されている様子を示している。逆反応については、late barrierとなり、振動励起が反応を促進する。

る⁶⁻⁹⁾。ここでは主に気相の光解離反応を取り上げるが、反応動力学の方法論や基本概念は表面反応の研究においても同様である。気相反応に関するより詳細な解説は他に譲り、ここでは両者の共通点を念頭に実験技術を解説する。

2. 実験手段

今、空間のある微小体積から原子、分子が放出されるとする。表面の研究であれば、例えば、電子刺激脱離(electron stimulated desorption:ESD)を想像されてもよい。どのようにすれば、これら放出される原子、分子の内部状態と速度ベクトル分布を同時決定できるだろうか。気相の光分解反応について考えてみる。

(1)気相光分解画像観測装置の概要と実験の原理

気相反応の詳細な研究には、ほぼ例外なく分子線が用いられる。これは、分子線を用いれば、分子を極低温(自由度によって異なるが、おおむね1-10K程度である)に冷却でき、さらに無衝突孤立状態に置くことができるからである^{10,11)}。これによって、分子の始状態が単色化でき、分子衝突による二次的な影響をも避けることができる。

図2に装置の概略を示す。試料気体を希ガスに希釈し、真空への断熱膨張によって極低温気体流(超音速自由噴流)を形成する^{10,11)}。これをスキマーから切り出し、直径1mm(FWHM)の分子線とする。Pump光を分子線に照射すると分子が分解し、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直

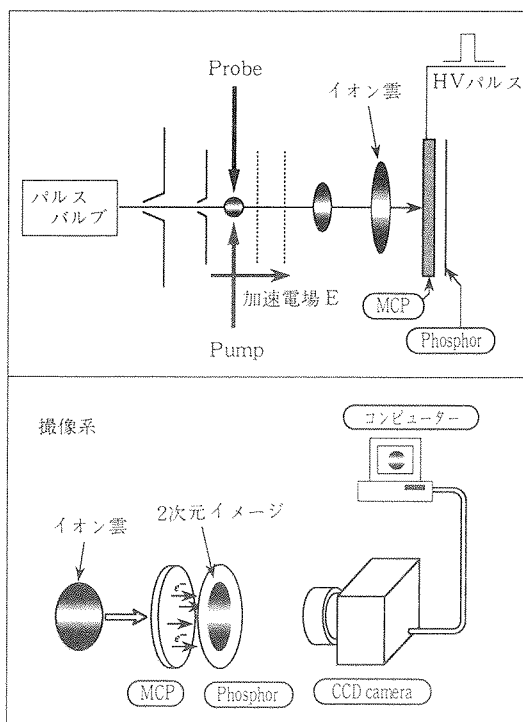


図2 実験装置図

ちに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電子を放出する(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。このREMPIの特徴を利用することで、散乱分布測定にかかる化学種と量子状態が選択される。([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、REMPIによって生成物の量子状態は選別され、これらは速度を維持したまま、膨張するイオンの荷電雲に置き換えられる。

荷電雲は、電場によって検出器方向に加速される。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(電場勾配がないように設計してあるため)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、荷電雲は二次元位置敏感検出器に衝突する。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10 μm 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3~5keV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、イオンの3次元分布を二次元平面に投影したデータが得られる。

実例を見てみよう。図3は、NO₂の355nm光解離の例である^{12,14)}。NO₂の355nm光解離によって生成するNOのうち、単一の振動回転状態(² $\Pi_{1/2}$, $v=0$, $J=15.5$)を選択してイオン化、画像観測した。イオンの3次元分布は、中空の球状であり、これを地球に見たてれば、北極と南極の方向に多くの分子が放出されていることがわかる。Pump光の偏光は、北極点と南極点を貫く地軸に位置する。したがって、(a)の画像は赤

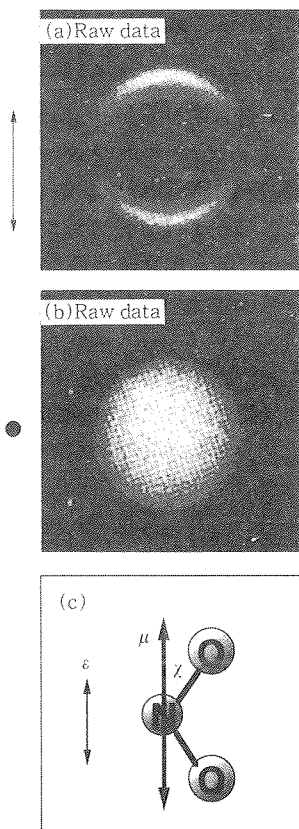
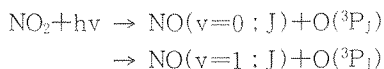


図3 NO₃の355nm光解離によって生成するNO(² $\Pi_{1/2}$, $v=0$, $J=15.5$)の画像。イオン化は $\tilde{A}(\Sigma)$ 状態を経由する[1+1]REMPIによって行った。(a)投影像(Pump光の偏光は、紙面内上下方向)、(b)投影像(Pump光の偏光は、紙面に垂直)、(c)NO₃分子のN-O結合と遷移双極子モーメントの関係。

道方向から、(b)は極方向から見たものになる。NOがほぼPump光の偏光(ϵ)に沿って放出されているという事実は、遷移双極子モーメント(μ)がO-Oを結ぶ軸方向(a軸方向)にあり、N-Oの結合と非常に小さな角度しか持たないことを意味する。また、角度分布に強い異方性が存在することは、解離がNO₂の回転周期よりも速く、数百fs以内に起こったことを示している。

次に、相手側の酸素原子O(³P_J; $J=0, 1, 2$)のうち、O(³P₂)の画像を見てみよう(図4)。(a)を見ると、明らかに二つの球が見えている。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($v=0, 1$)が可能のためである。



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

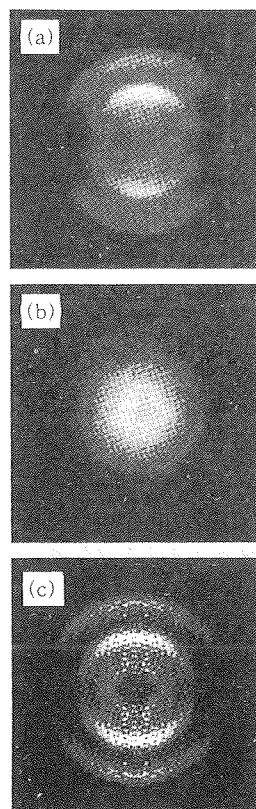


図4 NO₂の355nm光解離によって生成する酸素原子O(³P₂)の画像。3p³P_J状態を経由する[2+1]REMPI(226nm)により検出した。(a)では、Pump光の偏光は紙面の上下方向、(b)では紙面に垂直である。(c)は(a)の画像を逆Abel変換して求めた3次元分布の断層像。

状態に第二のピークが存在することを示している。この酸素の画像では、少なくとも2個の球が入れ子になった状態を見ているため、投影像ではどうしても分布がわかりにくい。より明瞭に見、さらに定量的に解析するにはどうすればよいだろうか。

ここで、我々が観測するのは3次元分布の2次元投影像であることに注意したい。例えば、我々の体のX線写真のようなものである。そこで、病気の診断に用いられるX線、NMR-CTのように、断層像を計算すれば、定量的な解析ができるはずである。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が。ここで対象としている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することができる。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光の偏向ベクトルの回りに存在する(図3(b), 図4(b)参照)。円筒対称性を持つ三次元物体は、逆Abel変換により再構築することができる¹⁵⁾。紙面の関係で、逆Abel変換の原理は文献に譲り^{7,9)}、ここでは結果だけを示すことにする。図4(c)は、(b)から計算された断層像である。今度は、はっきりと3つの輪が見え、動径方向の輪の厚みも明瞭である。

散乱実験では、散乱粒子のFlux(流れの強度)を求める必要がある。そこで、散乱分布を測定する際に、その測定手段が散乱粒子のFluxを測定しているか、それとも観測領域における単位体積あたりの粒子密度を測定しているかに注意する必要がある。レーザーを用いた測定は、基本的に密度測定である。ただし、分子の光解離や表面からの光刺激脱離のようにPump光のレーザーパルスによって、ある時間($t=0$)に散乱が開始し、しかも、Probe光が散乱分布の最速成分までカバーできる空間的な大きさを持つ場合は、密度測定とFluxの測定は同値である。すなわち、光イオン化画像観測法は、Fluxを与える。

逆Abel変換が与えるのは、3次元分布の無限に薄い断面である。この断面は、散乱分布のFlux Velocity Mapそのものであるから、散乱角度及び動径(速さ)について定量的に解析すれば、多重微分断面積を直ちに得ることができる。

(2)装置の構成要素

(a)MCP(Microchannel Plate)

MCPは、二次電子増倍管の集合体である。通常1枚のMCPの増幅率は 10^3 程度であるため、2枚または3枚のMCPを組み合わせて使用する。このMCPの背

面に蛍光板を置くことによって、イオンの到達位置を可視化することができる。蛍光体としては、P20((ZnCd)S:Ag), P47(Y_2SiO_5 :Ce)等が一般的である。前者は発光強度が大きく、発光波長が比較的長波長(540nm)にあるが、発光寿命が長い(50 μ s~10ms)。後者は発光寿命が短い(約80ns)が、発光強度が小さく、波長も短波長(410nm)となる。寿命の短い蛍光体は時間応答性が高く、画像増強装置(I. I.:Image Intensifier)を利用した時間分解撮像に適する。一方、CCDの分光感度は一般に500nmよりも短波長側で急激に低下するため、蛍光体の発光波長に注意が必要である。

最近、MCPと同様の機能を持つ検出器として、MSP(Microsphere Plate)がイスラエルのWeizmann研究所によって開発された。MCPは通常平面形であるが、MSPは様々な形に製作することができ、価格的にも安価である。筆者の研究室でもMSPの性能試験を行っている。

(b)CCDカメラ

CCDカメラとして、ここでは3種類のカメラについて特徴を述べる。最も基本となるのはビデオレートのカメラである。これは、いわゆるテレビ用のカメラで、米国規格NTSC(EIA)およびヨーロッパ規格CCIR(PAL)の二種がある。前者は30フレーム/秒、後者は25フレーム/秒と周波数が異なり、安価な画像取り込み用ボード(Frame Grabber)は、どちらか一方にのみ対応する。ビデオレートカメラは安価(20万円以下)であるが、信号読み出しが速いため電氣的雑音が大きく、また常温で使用されるため熱雑音も無視できない。このため、あまり高感度は期待できない。また、高速の読み出しを可能にするため、CCD素子上に信号転送線路が設けられており、受光面積もその分限られている。画素数は、通常、300×300から500×500程度である。

冷却型のカメラは、CCD素子をPeltier素子または液体窒素によって冷却し、暗電荷(Dark Charge)を低減したものである。通常のビデオレートカメラをPeltier素子で冷却しただけでは、読み出し雑音のために大きな感度の改善は望めない。そこで、数秒間読み出しを凍結し、素子上で光信号を電荷として蓄積し読み出し雑音を抑える。さらに高い感度を得るためには、ビデオレートのカメラではなく、科学計測用の冷却CCDカメラを使用する。科学計測用のCCDカメラでは、低速の信号読み出しを行い雑音を低減するとともに、CCD素子全体を受光面として利用している。液

体室素冷却されたCCDカメラでは、熱雑音は問題にならず、宇宙線に由来する信号が問題となるほどである。科学計測用のCCDカメラの画素数は 512×512 や 1024×1024 が普通であり、それ以上のものも普及しつつある。

第三の種類は、I.I.を装着したカメラである。一般に、I.I.はビデオレートのカメラに装着されるが、冷却型のカメラと組み合わせた高価なカメラも市販されている。高感度を得る場合、I.I.とCCD素子は直接ファイバー結合される。現在、I.I.としては、「第三世代」と呼ばれるMCPを利用したものが普及している。軍用の暗視装置に由来する直径18mmのI.I.が一般的であるが、直径が小さい場合、空間分解能は制約される。I.I.を撮像系に用いる最大の利点は、良い時間分解能が得られることである。I.I.の光電面から発生する光電子をパルス電場でスイッチングすることで、数ナノ秒程度のシャッター速度を容易に得ることができ

(c)信号読み出し速度の選択

目的とする信号レベルが低い場合には、観測データから背景雑音を差し引く必要がある。信号や背景雑音は時間と共に変化するため、通常、信号を与える条件の一つを断続(トグル)しながら、できるだけ短時間に信号と雑音を測定するのが望ましい。

画像を定量的に解析する際には、2次元検出器の感度のばらつきが問題となる。撮像後に、感度のばらつきを補正することは容易ではなく、撮像時にこれを補正しながら積算するのが望ましい。補正法の一つは、画像上の光点の強度をアナログ的に積算するのではなく、二次元的に計数することである。画像上の光点が十分まばらで重なり合っていない条件で、信号強度にしきい値を設定し、画像を縦軸1ビットのデータに圧縮することが有効である。また、この際、重心演算を行って蛍光体の発光点の大きさを打ち消すことも可能である。画像の読み出しと演算は、計数率(イオン数/秒)に応じて頻繁に行う必要がある。このため、計数法を採用する場合、画像の転送速度が速い装置構成が有効である。

パルスレーザーを用いた光イオン化の場合、通常、信号イオンは数十ナノ秒以下の時間幅で検出器に到達し、複数のイオンが同時に検出される。パルスレーザーは通常 $10 \sim 100$ Hzであるから、信号が発生する時間間隔は長い、発生するときは複数個発生する状況になる。もし同一時間(例えば $1\mu\text{s}$)内に1個のイオンしか検出器に到達しなければ、CCDカメラによる撮像で

はなく、strip anode¹⁶⁾やresistive anode等による電気的な演算回路によって二次元位置検出を行うのが効率的である。このような電気的演算回路では、MHz程度の周波数まで対応することができる。(ただし、複数のイオンが同時到達すると位置演算できないため、計数率が低いことが条件である。)

(d)飛行時間型質量分析器としての時間分解法

REMPIは電子衝撃に比べて化学種や量子状態に選択的であるとはいえ、ある程度の背景信号(目的外のイオン種)は発生する。そこで、目的の質量/電荷比(m/e)を持つイオンのみを選択的に観測するために、イオンを飛行時間($t \propto \sqrt{m}$)によって分散させ、時間ゲートを設定して撮像する。時間ゲートをかける一つの方法は、発光寿命の短い蛍光体(例えば、P.47)を持つMCPとI.I.付きカメラを用いることであるが、この装置構成は高価である。

別の方法としては、MCPの印加電圧をパルス化することで時間ゲートをかけることができる。MCPを高電圧パルスにより駆動する場合には、蛍光体の発光寿命は時間分解能に影響しないため、その種類を自由に選ぶことができる。そこで、蛍光体としては、発光強度が強く、波長が長波長にあるもの(例えば、P20)を選ぶのが効果的である。50ns程度までの時間幅ならば、通常のMCPを用いることができ、しかも、定電圧電源から50ns程度の高電圧パルスを発生する素子は比較的容易に手に入る。筆者らは、このような装置構成を用いている。ただし、MCPをパルス高電圧で駆動する際に問題となるのは、放電による破損の危険性が高くなることである。MSPは、MCPに比べて放電の危険が少なく、より低真空でも使用可能であるといわれるが、未だ歴史が浅く、時間をかけた評価が必要である。

(3)断層像の直接観測(レーザーシートイオン化)

上に紹介したように、対称性の良い3次元分布の場合には簡単な数値変換によって投影像から断層像を計算できるが、対称性の低い分布の場合には困難である。そこで、断層像を直接撮像する方が有利である。その手段として、レーザーシートイオン化法を紹介する。

図5は、分子線にPump光を照射し、生成物が分子線速度に従って右下流に移動しながら空間に拡がる様子を表したものである。先に述べた実験方法では、Probe光をPump光と同じ位置に照射し生成物を一度にイオン化した、今度は、Probe光を薄いシート状にして下流の位置に照射する。散乱された生成物の空

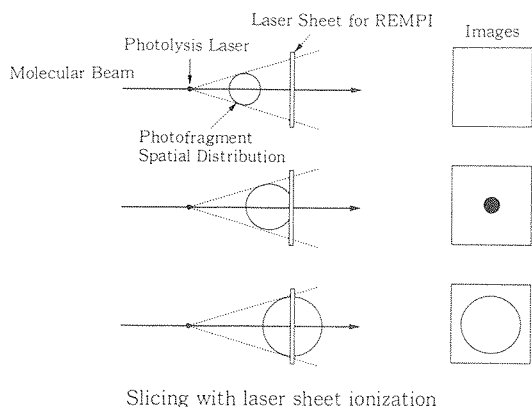


図5 レーザーシートイオン化断層撮影法の原理

間分布は、拡がりながらこのシートを横切っていく。そこで、Pump光とProbe光(シート)の時間間隔を短くすれば、空間分布の前面をレーザーシートによりイオン化(撮像)でき、間隔を増やしていけば、次第に空間分布の後方へと連続的に断層撮影することが出来る。

図6は、このようにして観測された画像である¹⁴⁾。図3に示したNOの空間分布を、直接断層撮影したものになる。(a), (b), (c)が経度方向に切ったもの、(d), (e), (f)が緯度方向に切ったものである。

固体表面から脱離する粒子の観測には、レーザーシートイオン化が有効である。1991年、T. J. Chuangらは、Pt(111)表面に吸着したNOが193nmの光によって光刺激脱離する様子を画像観測し、この方法論の有効性を示した¹⁷⁾。最近では、H.-J. FreundとP.

Andresenのグループが、NiO(111)からの193nm光によるNOの脱離について非常に詳しい実験を行い、質の高いデータを報告している¹⁸⁾。Chuangの実験では、レーザーシートは表面と平行に置かれ、主に脱離種の角度分布が測定されたのに対して、Freundらの実験では、表面と垂直に置くことによって、速さ、角度両者の測定が行われた。一方、吸着種の脱離は、光照射のみならず、電子衝撃によっても起こることは言うまでもない。電子刺激脱離におけるイオンの空間分布測定(ESDIAD: Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution)は、吸着構造の研究に有効である¹⁹⁾。しかし、金属表面からのイオンの脱離では、鏡像電荷との相互作用が無視できないことや、空間電荷が発生しうることなどから、中性脱離種の観測がより理想的と考えられる。問題は、中性種の観測には、これをイオン化するProbe光が必要となることであった(ただし、中性種の準安定高励起状態は例外)。A. R. Burnsらは、Pt(111)から電子刺激脱離するCO*(a³Π)を初めてレーザーイオン化画像観測した²⁰⁾。CO*は、既に古典的なESDIADによって測定されていたため、この結果と比較して方法論を検討している。その上で、Burnsらは、Pt(111)上でNO₂の電子刺激解離によって生成、脱離するNOの画像を測定した²¹⁾。今後、散乱分布の画像観測は、解離、脱離過程のみならず、固体表面上での二分子的な化学反応の研究にも重要な情報を提供するものと期待される。

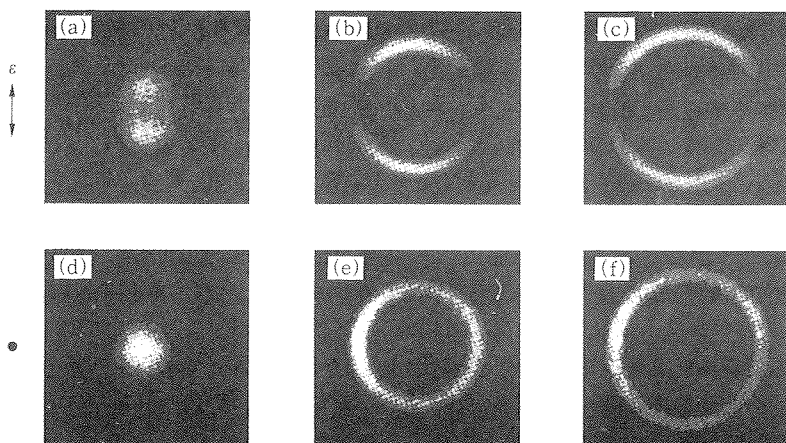


図6 レーザーシートイオン化断層撮影法によって得られた画像の例。NO₂の355nm光分解によって生成した、NO(²Π_{1/2}, v=0, J=15.5)の画像。イオン化はA(²Σ)を経由する[1+1]REMPIによって行った。(a), (b), (c)はPump光の偏光を図中上下方向、(d), (e), (f)は紙面にしたものである。PumpとProbeのパルスの時間間隔はそれぞれ、(a), (d)が700ns, (b), (e)が900ns, そして(c), (f)が1100nsである。

3. 原子、分子の空間配向の観測

化学反応によって生成する原子や分子は、電子的、動力学的な要因によって空間配向する場合が多く、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。同じ速度で飛行し、同じ振動回転状態にある二原子分子でも、それがフリスビー型、あるいはヘリコプター型に回転しているかによって、物理的な状態が異なることが理解できるであろう。前者では速度ベクトル(v)と角運動量ベクトル(J)が垂直($v \perp J$)、後者では平行($v \parallel J$)である。このように、並進、振動、回転エネルギーといったスカラー量を規定しただけでは、反応生成物の状態は記述できない。化学反応の動力学を明らかにするためには、スカラー量だけでなく、運動量や角運動量などのベクトル量、特にその相関を明らかにすることが必要である。速度ベクトル(v)と角運動量ベクトル(J)の相関は、その最も代表的なものである^{22,23)}。この相関はどのようにして検出できるだろうか。

解離生成する二原子分子を考えてみる。分子とレーザー光の相互作用は、遷移双極子(μ)と光の電気ベクトルによるものであるから、信号強度はProbeレーザーの偏光ベクトルに対する遷移双極子の向きに応じて変化する。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 J と一定の関係を持っている。例えば、 $\Sigma \rightarrow \Pi$ 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 J と平行(回転面に垂直)、P、R枝において垂直(回転面内)である。今、フリスビー型に回転している分子を、 $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移のQ枝によって検出するときには、 $\mu \parallel J \perp v$ となる。したがって、Probe光の偏光が散乱分子の v に平行な時は光吸収(REMPI)が極度に弱くなり、 v に垂直な時は強くなるはずである(図7)。

何が起るか、単純な例を考えてみよう。今、三原子分子から放出される二原子分子の速度ベクトルの方向が、三原子分子の遷移双極子モーメントの方向と一

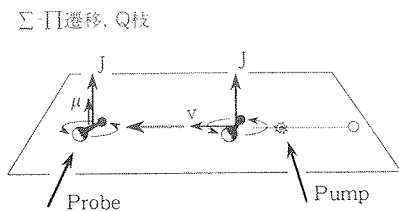


図7 三原子分子の光解離における各ベクトルの相関関係。 $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移のQ枝を图示した。

致していると仮定する。三原子分子が始めに全く無秩序に配向していたとすると、二原子分子の生成角度分布は $\cos^2 \theta$ (θ は、Pump光の偏光と散乱速度ベクトルのなす角)となる。つまり、 $\theta=90^\circ$ の位置には何も散乱されない。さらに二原子分子フラクタントはフリスビー型に回転して生成するが、これをPump光と同じ方向に偏光したProbe光で観測するとしてしよう。上に述べた $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移のQ枝を用いてみる。すると、 $\theta=0$ および 180° の方向では、全くイオン化されなくなる。結局、この例では、散乱角、0、90、 180° ではイオンが生じないことになる。

図8に、 NO_2 の355nm光解離によって生成するNOの画像を示す²⁴⁾。図3では、NOを $\tilde{A}(\Sigma)$ 状態を経由する[1+1]REMPIによってイオン化したしたが、この遷移はQ、R枝が混合する特殊な事情のため配向状態に敏感でなかった。そこで、ここでは $\tilde{C}(\Pi)$ 状態を経由する[2+1]REMPIを用いた。Probe光の偏光を、(a)画像観測面内においた場合と(b)垂直にした場合について示しているが、顕著な偏光依存性があることがわかる。Probe光の偏光方向によってこのように画像が変化することは、解離生成したNOにベクトル相関がある証拠である。同じ図8には、角運動量の偏向を半古典的に取り扱って得たsimulationの結果を示した。

空間配向の問題でさらに興味深いのは、原子の角運動量の配向である。分子の配向も原子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topographyによって定まり、主

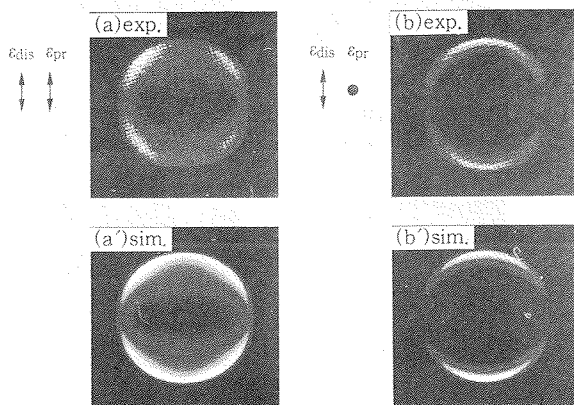


図8 NO_2 の355nm光解離において、NOを $\tilde{C}(\Pi)$ 状態を経由する[2+1]REMPIによって検出した場合の画像(${}^2\Pi_{1/2}$, $v=0$, $J=30.5$)。 (a), (b)が実験によって得られた画像で、(a'), (b')が半古典理論によるsimulationの結果である。 $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移のQ枝を共鳴に用いた。

に力学的で、PESの電子的性格には依らない。しかし、後者はPESの電子対称性によって決まる。反応に関わる電子状態の対称性が実験的に明らかになれば、動力学の解明に極めて有効である。

我々は、OCSの223nm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(Probe光)依存性を得た^{25,26)}。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分布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分布、もう一つは画像の内側に現れている並進エネルギー放出の小さな分布である。エネルギー放出の大きな解離経路では、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。さらに(a)-(b)、(c)-(d)の画像を比較すると、画像がProbeレーザーの偏光に強く依存してい

ることがわかる。角運動量の偏向を量子力学的に取り扱って画像の解析を行ったところ、S原子の軌道角運動量ベクトル(電子軌道配向)は、速度ベクトルとほぼ垂直に整列していることが明らかになった²⁶⁾。

このような、散乱粒子の空間配向の測定は、レーザー分光によってのみ測定できるものである。ベクトル相関は、角運動量ベクトルの速度ベクトル上への射影(磁気量子数分布)によって表現される。素粒子物理の言葉を借りれば、helicityである。磁気量子数を議論することは、非常に微細な現象を議論することのように聞こえるかもしれないが、表面から脱離する二原子分子が、ヘリコプター状に離陸するのかフリスピー型に飛び出してくるのかは、物理的描像として明らかに異なる。原子、分子の「形」や立体動力学を反映するのは、このようなベクトル量とその相関である。

4. 光電子の測定

イオンの空間分布が撮像できれば、多少の変更で電子の角度分布も測定できるのではないかと考えるのは当然である。電子は質量が軽いので磁場の影響を受けやすく、 μ -metalやHelmholtzコイルなどを用いて装置を磁気遮蔽する必要がある。Helmらは、Xe原子について光電子の角度分布を撮像している²⁷⁾。

5. 今後の展望

「状態から状態へ」の化学反応動力学の研究が提唱されて久しいが、本稿で紹介したように、このような実験研究が現実のものとなってきた。一方、このようにして得られる膨大な実験事実を集積、統合し、いかに概念の構築に結びつけるかが重要な課題である。気相反応の場合、現在では、高精度の量子化学計算と散乱計算、実験が密接に連携し、反応の特徴について徹底検証することが研究の常道になっているが、表面科学では、ポテンシャル曲面に関する情報が気相分子のような精度では得られないため、モデルの構築がよりいっそう重要と思われる。

化学反応を制御することは、化学者の将来の夢である。レーザーパルスの超高速性やコヒーレンスを利用して化学反応を制御する試みが既に始まっている。気相反応の場合、その制御は光の性質に大部分依存しなければならないが、触媒を含む表面反応の場合、反応場の設計、構築、最適化が成しうると言う意味で、より大きな期待がもたれる。ただし、化学反応の制御を行うには、まず、反応動力学に関する十分な解明がなされていなければならない。表面光化学の場合、表面

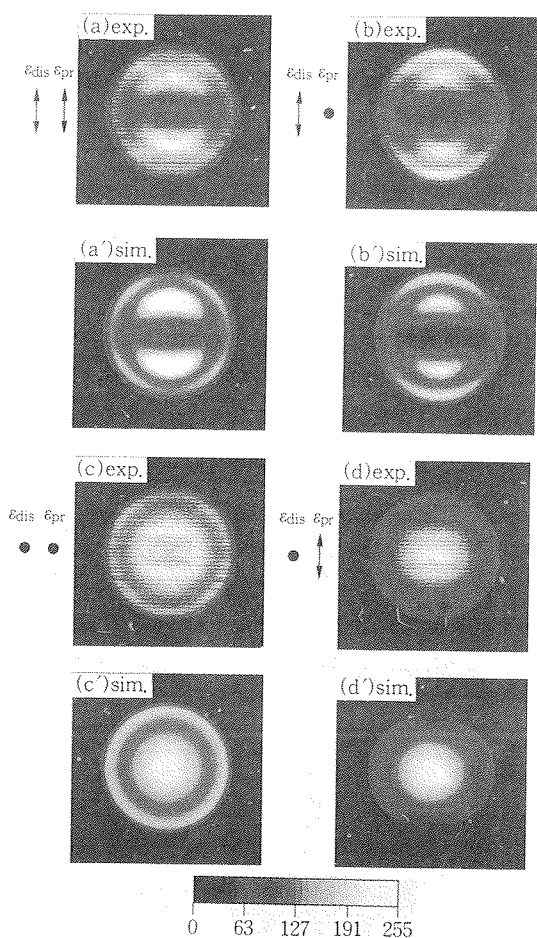


図9 OCSの223nm光解離によって生成する硫黄原子S(1D_2)の画像。 1F_3 状態を経由する[2+1]REMPI(288 nm)によって検出した。(a), (b), (c)及び(d)が実験結果。(a'), (b'), (c'), そして(d')がsimulationの結果。

吸着(幾何学, 電子)構造, 励起過程(表面吸着分子の局在励起, バルクの励起と吸着分子への電子・エネルギー移動), 緩和過程(巨大な固体熱浴との相互作用), 表面上の動力学(吸着種の拡散, 反応, 脱離)などについてより深い理解を得る必要がある。画像観測法が, このような問題の解明にいつそう役立つことを期待したい。

謝辞 本研究は, 分子科学研究所, 文部省科学研究補助金, 住友環境財団, および光科学技術振興財団の援助のもとに行われた。ここに紹介した研究は, 戸野倉賢一, Lizla S. Bontuyan, 莫宇翔, 片柳英樹, 米藏誠哲君達との共同研究によるものである。高口博志, 加藤浩之君には, 本稿を丁寧に査読していただいた。これらの方々に感謝する。

参考文献

- 1) D. M. Neumark, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 153(1992)
- 2) Y. T. Lee, *Chemica Scripta* **27**, 215(1987)
- 3) Y. T. Lee, *Science* **236**, 793(1987)
- 4) J. C. Polanyi and W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* **51**, 1439(1969); M. H. Mok and J. C. Polanyi, *ibid.* **51**, 1451(1969)
- 5) J. O. Hirshfelder, *Int. J. Quantum. Chem.* **3**, 17, (1969)
- 6) D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445(1987)
- 7) B. J. Whitaker, in *Research in Chemical Kinetics 1*, R. G. Hampton and G. Hancock eds.(Elsevier, 1993) p.307 and references therein
- 8) A. J. R. Heck and D. W. Chandler, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335(1995)
- 9) 鈴木俊法, *分光研究* **45**, 3(1996)
- 10) G. Scoles ed., *Atomic and Molecular Beam Methods Volume I*(Oxford Univ. Press, 1988)
- 11) 三上直彦, *応用物理* **49**, 802(1980)
- 12) T. Suzuki, V. P. Hradil, S. A. Hewitt, P. L. Houston and B. J. Whitaker, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 257(1991)
- 13) V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston and B. J. Whitaker, *J. Chem. Phys.* **99**, 4455(1993)
- 14) K. Tonokura and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 1(1994)
- 15) R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*(McGraw-Hill, New York, 1986)
- 16) D. P. DeBruijn and J. Los, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1020(1982)
- 17) R. Schwarzwald, A. Mödl and T. J. Chuang, *Surf. Sci.* **242**, 437(1991)
- 18) M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer and P. Andresen, *Surf. Sci.* **316**, 103(1994)
- 19) R. D. Ramisier and J. T. Yates, in *Dynamics of Gas-Surface Interactions*, C. T. Rettner and M. N. R. Ashfold eds., p.257(The Royal Society of Chemistry, 1991)
- 20) A. R. Burns, *Surf. Sci.* **280**, 349(1993)
- 21) A. R. Burns, E. B. Stechel and D. R. Jennison, *Surf. Sci.* **280**, 359(1993)
- 22) J. P. Simons, *J. Phys. Chem.* **91**, 5378(1987)
- 23) P. L. Houston, *J. Phys. Chem.* **91**, 5388(1987)
- 24) Y. Mo, K. Tonokura and T. Suzuki, *in preparation*
- 25) H. Katayanagi, Y. Mo and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 571(1995)
- 26) Y. Mo, H. Katayanagi, M. C. Heaven, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* *submitted*
- 27) H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis, and M. Saeed, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3221(1993)