

溶液中における分子内振動励起エネルギーの流れ — 超高速アンチストークスラマン分光法による研究 —

岡本 裕巳

東京大学大学院理学系研究科
附属スペクトル化学研究センター
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1
email aho@music.email.ne.jp

1. はじめに

熱平衡にある系の中のある分子に光を照射して励起すると、一般には分子内振動を励起した状態が生成し、非平衡な状態になる。時間とともにその振動励起のエネルギーは系の中のいろいろな自由度に散逸し（振動緩和）、最終的に平衡状態に向かう。光による分子の励起では、光学的に活性なごく一部の振動モードのみが励起した状態が作られるのが普通である。室温の溶液中で溶質として希薄に存在する多原子分子について、ある分子内振動モードを選択的に励起すると、最初はそのモードにエネルギーが局在するが、次第に分子内の他のモードや溶媒の自由度にエネルギーが流れていき、最終的にはほぼ室温の熱平衡状態を回復する。本論文は、このような溶液中の振動緩和現象の実験的研究に関するものである。

化学反応では、反応座標を表す振動モード（場合によってはいくつかのモードの組）に大きなエネルギーがすぎ込まれたときに、そのモードに沿った大きな変位が起こる結果、その化学反応が進行することになる。従って振動緩和の経路やタイムスケールに関する情報を得ることは、化学反応の基礎に直接・間接にかかわる重要な意義を持つことになる。振動緩和の研究には四半世紀以上にわたる時間分解分光による研究の蓄積があり¹⁻¹²⁾、これらの蓄積の上に、1990年代の始め頃までは、溶液中の多原子分子の振動緩和に関して、次に述べるような経験則が広い範囲で成立すると考えられてきていた^{12,13)}。

即ち、系の中の特定の分子（溶質）の特定の振動モードを励起した場合、そのエネルギーはまず分子の中で極めて速く散逸して、ピコ秒（長いもので2ps程度）以下で分子内の熱平衡状態（つまり全分子内振動モードにエネルギーが統計的に分配された状態）に達する。その後、特定の分子に局在していたエネルギーは溶媒の自由度に散逸していき、十～数十ピコ秒程度の時定数で系全体の熱平衡状態に回復する。つまり振動エネルギーの流れを分子内と分子間に分け、分子内の振動緩和が先に完了して、その後で分子間の緩和（振動冷却； Vibrational Cooling, VC）が起こるとする描像である。

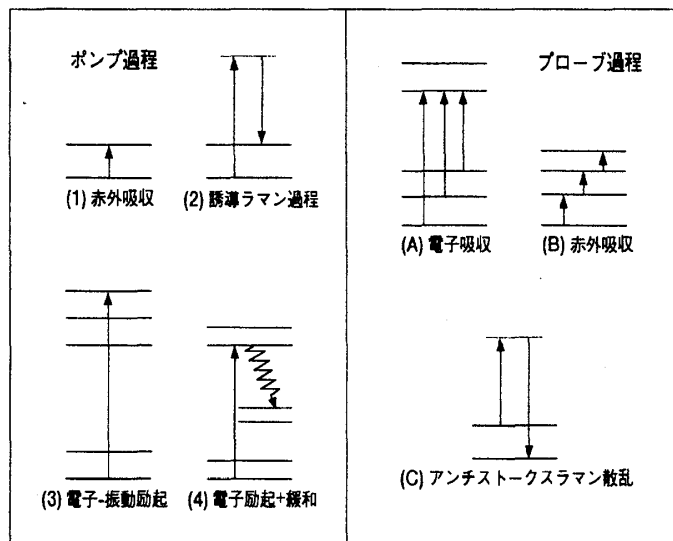


図1 振動励起過渡種の生成（ポンプ）法と検出（プローブ）法。

従来はこのような経験則の上に、化学反応は多くの場合、（反応座標以外の自由度に関して）統計的なエネルギーの分配を前提とする近似が妥当と考えられていた。しかし以下に順次述べるように、ここ数年の研究によって、そのような考え方が大きく塗り替えられつつある¹⁴⁾。

2. 溶液中の振動緩和の研究法

振動緩和に関する最近の研究結果を述べる前に、これらの研究の実験手法について概観する。

2.1. 振動励起過渡種の生成と検出

振動緩和を研究するには、まず特定の振動モードの励起状態を瞬間的に生成し（ポンプ過程）、次にその振動モード、またはそこからエネルギーの移った別な振動モードの、励起状態の分布（言い換えるとそれらの自由度のエネルギー状態）を検出し、時間変化を追跡する（プローブ過程）必要がある。溶液中の多原子分子では振動緩和過程はピコ秒オーダーかそれ以下で起こるため、ポンプ及びプローブにはピコ秒～サブピコ秒の時間幅を持つ超短パルス光源が用いられる。

最初に振動モードを励起する（即ちポンプ過程）ための手法として、(1)赤外吸収による方法、(2)誘導ラマン過程による方法、(3)電子吸収の振電遷移を利用する方法、(4)電子遷移の後の緩和を用いる方法、等がある（図1左）。(1)(2)は最も直接的で選択性も高いが、遷移確率が低い。(3)は生成効率が高いが、電子励起状態の振動励起状態の生成に限られ、また(1)(2)ほど振動状態の選択性は高くない。(4)も生成効率は比較的高いが、選択性は通常最も低い。

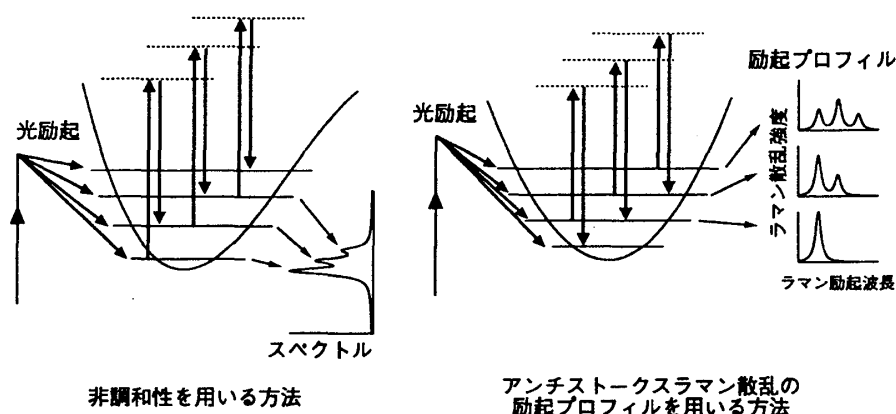


図2 振動励起過渡種の振動量子数を見積もる手段。

次にこうして発生した振動励起状態を分光学的に検出する（即ちプローブ過程）ことになるが、その手法として、(A)電子吸収（または蛍光）スペクトルを用いる方法、(B)振動モードの非調和性に起因する振動量子数による振動遷移周波数の差を用いる方法、(C)アンチストークスラマン散乱を用いる方法、等がある（図1右）。(A)は、振動励起状態からの遷移では、0-0振電遷移よりも長波長の吸収が起こりうることを用いるもので、一般に感度は高いが振動モードを特定した情報が得られにくい。(B)は非調和性が大きく、またその性質のよくわかった振動に適用が限られる。(C)は高感度に検出するのは困難であるが、ラマン活性な振動モードを明確に分離して観測でき、振動励起状態のみに選択的なので、適用可能な場合には振動励起状態の検出に最適の手法といえる。

2.2. 過渡種の振動量子数

振動緩和過程を研究するに当たっては、振動励起した過渡種の振動量子数（古典的にはあるモードの振動の振幅）を知ることは重要な意味を持つ。しかし、例えばアンチストークスラマン散乱によって振動励起過渡種を検出できたとしても、振動量子数1-0、2-1、3-2等の遷移は通常分子内振動ではほぼ同じ振動数のバンドとして観測されるので、それだけで振動量子数を特定することはできない。振動励起状態の量子数を見積もる従来から知られている手法として、振動モードの非調和性を用いる方法があった。振動の非調和性が大きい場合には、量子数によって遷移周波数が変わるので、これを利用して実測のスペクトルの遷移周波数から量子数を推定するのである（図2左）。しかしこれには異なるモード間でのカップリングも含め、分子内の全ての非調和係数があらかじめわかっていることが原則的に必要となり、ごく限られた場合にしか適用できない。

筆者らは、アンチストークスラマン散乱を用いれば、スペクトルの強度解析によって振動量子数の推定が可能であることを示した¹⁵⁻¹⁹⁾。その概念を図2の右に示す。ラマン散乱、特に共鳴

ラマン散乱では、ラマン励起光（プローブ光；図の上向きの矢印に相当）の波長によってラマンバンドの強度が大きく変化することが知られている。ラマンバンドの強度をプローブ光の波長に対してプロットしたものを励起プロフィールという。励起プロフィールは、共鳴ラマン過程の始状態、中間状態、終状態の波動関数の重なり具合を反映したものになり、従って始状態の振動量子数によって異なる形状を与える。つまり、励起プロフィールが過渡種の振動量子数を区別するためのスペクトルとして用いられ得ることになる。過渡種の励起プロフィールの計算が可能であれば、アンチストークスラマン励起プロフィールを実測してそれと比較することによって、過渡種のおかれた振動量子数を推定することが可能になる。励起プロフィールの計算については古くから研究があり、条件が整えば比較的簡単な計算で、実測をよく再現するシミュレーションが可能なが知られている。

3. 最近の研究例

ここでは、最近の研究で、第1節で述べたような従来の「常識」に反する実験結果が得られた例を中心にまとめる。まず、分子内緩和に関する議論¹⁹⁻³⁰⁾、つぎに振動冷却に関する議論³¹⁻³⁵⁾を簡単にまとめた後、溶液中の振動緩和として最も詳細にそのプロセスが明らかになってきた例として、電子励起状態における*trans-stilbene*の振動緩和^{17,18,24,27,35)}についてまとめる。

3.1. 分子内緩和

1990年代初頭までは、溶液中で分子内緩和はほぼピコ秒以下で終了する速い過程であると考えられてきたが、1992年頃から、これに反する実験結果が報告されるようになってきた。たとえばSensionらは、基底電子状態の*trans-stilbene*に関して、過渡種を電子吸収をプローブに用いて研究している（2.1の分類に従うと、ポンプ過程は(4)、プローブ過程は(A)を用いたことに相当）^{19,21)}。基底状態の*cis-stilbene*に紫外光をあてると、励起電子状態を経て極めて速く基底電子状態が回復し、その際に*cis*体と*trans*体の両方が生成する。基底電子状態に緩和した直後には分子内のエネルギーが高く、一般には振動励起状態となっている。こうして生成した（図3の太点線の矢印で表されるプロセスに相当）励起後6psにおける振動励起種の過渡電子吸収スペクトルの解析から、Franck-Condon活性な振動モードの振動励起状態が、熱平衡状態としては説明できないほどたくさん生成していることが示唆された。この結果から、少なくとも光励起後6psまでは、余剰振動エネルギーの分布が統計的になっていない、即ち分子内の緩和が完了していない状態が観測されていることが示されたのである。つまりこれは、分子内緩和がピコ秒以下で完了するとする従来の考え方とは異なる結果となっており、重要な意味を持つ。その後同様に、溶液中の電子吸収スペクトルの低エネルギー側の裾を解析する手法によって、分子内緩和が必ずしもすぐには終了しないことを示す実験結果がいくつか報告された。ただし、溶液の電子吸収スペクトルはブロードで、どのモードが

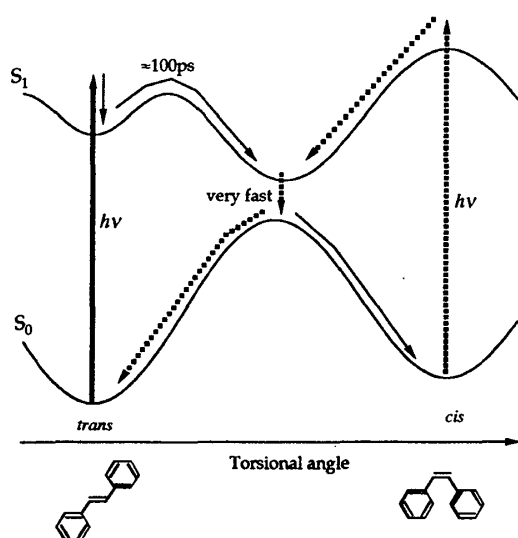


図3 スチルベンのねじれ座標に関するポテンシャルのモデル。

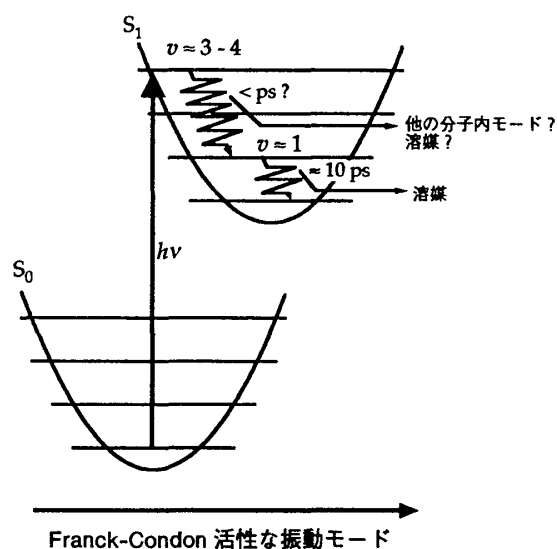


図4 *trans*-stilbeneの光励起とFranck-Condon 活性振動モードの緩和。

どれだけ励起しているのか、といった振動モードを特定した議論は実質的に不可能である。

その意味で、こうした新しいタイプの分子内緩和の存在は、アンチストークスラマン散乱を用いて振動モードを特定した詳細な議論（2.1の分類における(C)のプロープ法）によって、よりはっきりしてきたと言える。これまでに、過渡的なアンチストークスラマン散乱を用いた手法により、スチルベン^{17,18,24,27}、ポルフィリン^{26,28,29}、ターフェニル³⁰、バクテリオロドプシン²⁵等において、数ピコ秒にわたって分子内で非平衡な状態が継続していることが示されている。これらの実験結果より、従来の分子内緩和に関する「常識」、即ち特定の振動モードを励起してもピコ秒以内に分子内の熱平衡に緩和してしまう、という経験則については、もはや一般には成立しないと考えた方が正しい、というのが現状である。

3.2. 振動冷却

従来は、分子内の緩和が終わったあとで、十ピコ秒のオーダーの時間をかけて、（比較的）ゆっくりと振動冷却が起こり系全体の熱平衡状態となる、と考えられてきていた。ところがごく最近になって、これに対しても疑問を提起する結果が報告され始めるようになった。Terazimaらはトランジェントグレーティング（Transient Grating, TG）法³⁰を用いて、水溶液中の遷移金属イオン^{31,32}やアゾベンゼン³³において数ピコ秒以内で溶媒の温度に立ち上がりの成分があることを見いだしている。このようにTG法は、振動緩和に関して溶媒の側からの情報を提供する可能性のある点においてユニークな方法である。しかし反面、振動モードを特定したダイナミックスの情報は原理的に得られず、また遅いダイナミックスとの重なりによって実質的な時間分解能が制限される場合もある。そうした点で、現時点で振

動冷却に関して得られている結論は若干間接的な面もあり、他の手法を含めて多方面から検討する必要がある。理論的・計算法的な見地からも、振動冷却に関連した現象が検討されており、極めて高速の振動冷却が示唆されている^{37,38)}。

以上のように、溶液中の極めて高速の振動冷却に関しては、その可能性は十分あるが、確立したとまではいえないというのが現状である。しかし少なくとも、従来考えられていたような、分子内緩和が終了してから比較的ゆっくりと振動冷却する、というスキームをそのまま信用することはできず、分子内緩和と振動冷却が競合する可能性も考慮する必要が出てきたといつてよからう。

3.3. *trans*-stilbeneの電子励起状態における振動緩和

基底電子状態 (S_0 状態) の*trans*-stilbeneは紫外光を吸収して最低電子励起1重項状態 (S_1 状態) に励起することができる (図3の太実線の矢印で表されるプロセス)³⁹⁻⁴¹⁾。0-0振電遷移よりも短波長の光を用いて S_1 状態を生成したときには、オレフィン部位のC=C伸縮振動、C-Ph伸縮振動が励起された状態となる (2.1の分類における(3)によるポンプ過程に相当、図4参照)。 S_1 状態の*trans*-stilbeneのラマンスペクトルについてはよく研究されており、最も強い3本のラマンバンドはオレフィン部位のC=C伸縮 (1570cm^{-1})、CH面内変角 (1240cm^{-1})、C-Ph伸縮 (1180cm^{-1}) の寄与が大きい振動に帰属されている⁴⁰⁻⁴²⁾。従って、ポンプに十分短波長の紫外光を用いて、過渡種のアンチストークスラマンスペクトルを測定すれば、これらオレフィン部位の面内振動によるラマンバンドが観測される。

実際 S_1 状態の*trans*-stilbeneのアンチストークスラマンスペクトルは、最近になってQianら^{24,27)}、Matousekら⁴⁴⁾、Nakabayashiら^{17,18)}によって報告され、励起直後に上記のアンチストークスバンドが増強することが示された。Qianらは、ポンプ光とプローブ光のパルスの遅延時間に対するアンチストークスラマンバンド強度の依存性を測定し、10ps前後の寿命で減衰する成分を見いだした^{24,27)}。これは (従来の意味での、遅い) 振動冷却による信号の減衰と解釈される。しかしいくつかのバンドについては、それよりも速く数ピコ秒のタイムスケールで変化する成分のあることが見いだされた。解析の結果、励起後4-5ピコ秒以内 (速い緩和成分が減衰する前) の時間領域では、分子内で余剰振動エネルギーが片寄った非平衡な状態にある (分子内緩和が完了していない) ことが明らかとなった。筆者らは、ポンプ光およびプローブ光の波長依存性からも、これらの振動モードに余剰振動エネルギーが片寄っていることを明らかにした¹⁸⁾。

筆者らは更に、この系に2.2で述べた手法を適用して、振動励起過渡種の振動量子数を見積もった^{17,18)}。 S_1 状態を生成する紫外ポンプ光として、0-0振電遷移よりも 5200cm^{-1} ほど高いエネルギーを持つ光を用いた。これだけの余剰振動エネルギーを与えれば、励起直後には上述のオレフィン部位の面内振動に関して、量子数が合計で最大3~4程度まで励起されると考えられる。実際にアンチストークスラマンスペクトルに観測されるのは、時間分解能を

考慮すると、光励起前後2-3psの平均であり、この程度の時間が経過した後の姿を見ることになる。実際に1570cm⁻¹と1180cm⁻¹のアンチストークスバンド励起プロファイル(2.2参照)を測定し、Franck-Condon原理に基づくモデル計算の結果と比較した。その結果実測に最も近い励起プロファイルを与えるのは、観測されている振動励起過渡種が2つの振動モード各々について最低の振動励起状態によるとした時であった。この結果は、ここで観測されている過渡種が2つの振動モード各々について最低の振動励起状態であることを示している。即ち、紫外光励起によってオレフィン部位の面内振動の高い振動励起状態を生成しても、2-3ps以内(おそらくサブピコ秒)のうちに、その振動モードに関しては量子数が1か0の状態に緩和してしまうことが明らかとなった。失った余剰振動エネルギーは、分子内の他の振動モード(スペクトルに現れない「暗い」モード)か、溶質分子の外の自由度に移ったと考えられる(図4)。

ここまででS₁状態の*trans-stilbene*における振動緩和について明らかとなったことをまとめると、十分短波長の紫外光励起によって、S₁状態のオレフィン面内振動に関する高い振動励起状態ができるが、1) おそらくサブピコ秒程度の時間内に、振動量子数が1か0の状態に緩和し、2) しかしなお余剰振動エネルギーはオレフィン部位の面内振動に片寄っており、分子内の非平衡状態が数ピコ秒の間続く、3) また10ps程度の時定数で振動冷却が起こる、ということが出来る。この中で特に1)と2)は、一見矛盾しているようでもあり、こうした挙動がどのようなメカニズムによって可能になるのかを検討する必要がある。

このような結果の解釈として、論理的には少なくとも次のような二つの可能性がありうる¹⁸⁾。(a)オレフィンの面内振動から、まず比較的少数の振動モードに極めて速く余剰振動エネルギーが散逸し、そこから比較的ゆっくりと他の振動モードへエネルギーが流れていき、最終的に分子内の熱平衡に向かう。これは、分子内の振動エネルギー緩和にタイムスケールの異なる複数の緩和過程を考えるもので、気相の小分子の振動緩和における"intermediate case"⁴⁵⁾と物理的な内容は同じである。(b)余剰振動エネルギーが高い時に限り、極めて速く振動冷却が起こって溶質分子の外にエネルギーが流れる。つまり分子内で熱平衡に向かう緩和が十分起こる前に振動冷却してしまい、分子内の非平衡なエネルギー分布を凍結してしまうと考える。余剰エネルギーがある程度まで下がると振動冷却速度はスピードダウンし、上記の3)のような通常考えられている振動冷却が観測され则认为。3.2で述べたような極めて速い振動冷却は、まさにここで考えたプロセスに対応している。筆者らは、このような極めて高速な振動冷却が実際に起こっているかどうかを、個々の振動モードの振動励起状態の分布を求めることで検討しようとした³⁴⁾が、現時点で、その可能性は十分あるものの明確な結論を得るには至っていない。こうした極めて速い振動冷却過程については、3.2でも述べたように重要だが未開拓の分野で、今後も研究が進められていくであろう。

以上、S₁状態の*trans-stilbene*の振動緩和について現在までにわかってきたことをまとめて

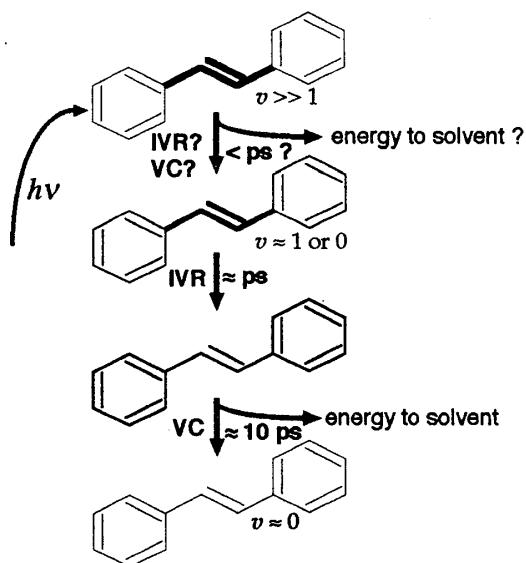


図5 S_1 状態の*trans*-stilbeneにおける振動緩和のスキーム。IVRは分子内緩和を、VCは振動冷却を表す。太く描いた結合ほどエネルギーが集中していることを表す。

図示すると、図5のようなスキームが書ける。上述のように極めて速い振動冷却については現段階でははっきりしていないが、取りあえず可能性のあるプロセスとして図にも加えてある。励起後の極めて速い段階では、上述の(a)と(b)のようなプロセスが、同時に競争的に起こっている可能性が高いと考えている。いずれにせよ、分子内緩和がピコ秒以内で終了し、振動冷却がゆっくり起こる、という従来の単純なスキームでは全く現実が表されていないことは明らかになったといえよう。

4. おわりに

溶液中の多原子分子の振動緩和は、分子内・分子間のいろいろなプロセスが複雑に競合しながら進行するのが真の姿であり、従来考えられていたような「すぐに分子内で熱平衡になる」という単純なものではないことがここ数年の研究で明らかになってきた。これは最初に述べたように化学反応における振動緩和の役割を考える上で、重要な意味を持つことになる。極めて速い振動冷却についても、気相と溶液の反応の差などを考える場合に重要であり、研究の更なる進展が必要である。もしそのような極めて速い振動冷却が一般的であれば、3.3で述べたように、余剰振動エネルギーの局在した状態が凍結することが起こりうるわけで、それが原因で気相と溶液で反応に大きな差が出てくる可能性も考えられる。

本論文で述べた研究の中で筆者らの成果については、東京大学理学部において中林孝和博士（元大学院生、現在分子科学研究所）、田隅三生教授（現在埼玉大学）らとの共同研究によって得られたものである。

文献

- 1) A. Laubereau, A. Seilmeier, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **36**, 232 (1975).
- 2) K. Spanner, A. Laubereau, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **44**, 88 (1976).
- 3) A. Fendt, S. F. Fischer, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **82**, 350 (1981).
- 4) H. Graener and A. Laubereau: *Appl. Phys. B* **29**, 213 (1982).
- 5) C. Kolmeder, W. Zinth, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **91**, 323 (1982).
- 6) F. Wondrazek, A. Seilmeier, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **104**, 121 (1984).
- 7) A. Seilmeier, P. O. J. Scherer, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **105**, 140 (1984).
- 8) N. H. Gottfried, A. Seilmeier, and W. Kaiser: *Chem. Phys. Lett.* **111**, 326 (1984).
- 9) H. Graener, R. Hohls, and A. Laubereau: *Chem. Phys. Lett.* **140**, 306 (1987).

- 10) H. Graener, T. Q. Ye, and A. Laubereau: *J. Phys. Chem.* **93**, 7044 (1989).
- 11) H.-J. Hübner, M. Wörner, W. Kaiser, and A. Seilmeier: *Chem. Phys. Lett.* **182**, 315 (1991).
- 12) T. Elsaesser and W. Kaiser: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 83 (1991).
- 13) 例えば, 物理学事典 (培風館, 1986 ; 改訂版 1992) の「振動緩和」の項など.
- 14) 岡本裕巳: 分光研究 **47**, 209 (1998).
- 15) H. Okamoto, T. Nakabayashi, and M. Tasumi: *J. Phys. Chem. A* **101**, 3488 (1997).
- 16) T. Nakabayashi, H. Okamoto, and M. Tasumi: *J. Phys. Chem. A* **101**, 3494 (1997).
- 17) T. Nakabayashi, H. Okamoto, and M. Tasumi: *J. Phys. Chem. A* **101**, 7189 (1997).
- 18) T. Nakabayashi, H. Okamoto, and M. Tasumi: *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9686 (1998).
- 19) R. J. Sension, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser: *J. Chem. Phys.* **97**, 5239 (1992).
- 20) D. C. Todd, G. R. Fleming, and J. M. Jean: *J. Chem. Phys.* **97**, 8915 (1992).
- 21) R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser: *J. Chem. Phys.* **98**, 6291 (1993).
- 22) M. C. Schneebeck, L. E. Vigil, and M. R. Ondrias: *Chem. Phys. Lett.* **215**, 251 (1993).
- 23) K. Lenz, M. Pfeiffer, A. Lau, and T. Elsaesser: *Chem. Phys. Lett.* **229**, 340 (1994).
- 24) J. Qian, S. L. Schultz, and J. M. Jean: *Chem. Phys. Lett.* **233**, 9 (1995).
- 25) A. P. Shreve and R. A. Mathies: *J. Phys. Chem.* **99**, 7285 (1995).
- 26) S. Sato and T. Kitagawa: *Appl. Phys. B* **59**, 415 (1995).
- 27) S. L. Schultz, J. Qian, and J. M. Jean: *J. Phys. Chem. A* **101**, 1000 (1997).
- 28) S. G. Kruglik, Y. Mizutani, and T. Kitagawa: *Chem. Phys. Lett.* **266**, 283 (1997).
- 29) 水谷泰久, 北川禎三: 分子構造総合討論会講演要旨集 (1997年10月, 名古屋), p. 412.
- 30) Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, and W. Toner: *J. Chem. Phys.* **107**, 9807 (1997).
- 31) M. Terazima: *J. Chem. Phys.* **105**, 6587 (1996).
- 32) T. Okazaki, N. Hirota, and M. Terazima: *J. Phys. Chem. A* **101**, 650 (1997).
- 33) M. Terazima, M. Takezaki, S. Yamaguchi, and N. Hirota: *J. Chem. Phys.* **109**, 603 (1998).
- 34) K. Iwata and H. Hamaguchi: *J. Phys. Chem. A* **101**, 632 (1997).
- 35) 中林孝和, 岡本裕巳, 田隅三生: 分子構造総合討論会講演要旨集 (1997年10月, 名古屋), p. 387.
- 36) 寺嶋正秀: 分光研究 **43**, 230 (1998).
- 37) I. Ohmine: *J. Chem. Phys.* **85**, 3342 (1986).
- 38) M. Nagaoka, Y. Okuno, and T. Yamabe: *J. Phys. Chem.* **98**, 12506 (1994).
- 39) R. H. Dyck and D. S. McClure: *J. Chem. Phys.* **36**, 2326 (1962).
- 40) A. B. Myers, M. O. Trulson, and R. A. Mathies: *J. Chem. Phys.* **83**, 5000 (1985).
- 41) T. Urano, H. Hamaguchi, M. Tasumi, K. Yamanouchi, and S. Tsuchiya: *J. Chem. Phys.* **91**, 3884 (1989).
- 42) H. Hamaguchi, T. Urano, and M. Tasumi: *Chem. Phys. Lett.* **106**, 153 (1984).
- 43) M. Tasumi, T. Urano, and H. Hamaguchi: in *Time Resolved Vibrational Spectroscopy*, ed. by G. H. Atkinson (Gordon and Breach, New York, 1987), p. 252.
- 44) P. Matousek, A. W. Parker, W. T. Toner, M. Towrie, D. L. A. de Faria, R. E. Hester, and J. N. Moore: *Chem. Phys. Lett.* **237**, 373 (1995).
- 45) E. S. Medvedev, and V. I. Oscherov: in *Radiationless Transition in Polyatomic Molecules* (Springer, Berlin, 1995).