

# 量子カオスと分光学

山内 薫

東京大学教養学部基礎科学科第一

目黒区駒場 3-8-1 (〒153)

## § 1. はじめに

この講演では、私たちのグループが、この数年にわたって行ってきた研究の成果 [1-4] を紹介すると同時に、量子カオスと分光学の関わりを、高振動励起分子の研究を通じて明らかにする。特に、「量子数の帰属」の持つ意味を掘り下げ、スペクトルの階層構造、フィーチャー状態、共鳴ティアーなどの新しい考え方を解説する。

## § 2. 非調和結合振動子系の動力学

多原子分子を古典力学で取り扱い、その振動エネルギーを増加させていくとカオスとよばれる複雑な振動形態をとる。このことを古典力学によるトラジェクトリー計算の例を用いて説明しよう。ファラントスとマレル [5] は、 $\text{SO}_2$  (二酸化硫黄) の振動運動を計算し、次のような結果を得た。すなわち、振動エネルギーが低いとき、振動運動は準周期的になり、図 1 (a) に示されたような規則正しいトラジェクトリーを描く。ところが、あるエネルギーしきい値を越えると、図 1 (b) に示されたような複雑なカオストラジェクトリーをとるようになる。その様な振動カオスでは、初期条件がほんのわずかに異なる二つのトラジェクトリーの距離が時間の関数として指数関数的に増加する。そこで、この指数関数の指数部分の係数 (これをリャープノフ数とよぶ) を、振動エネルギーを横軸にとってプロットしたところ図 2 の様な結果を得た。この図から分かることは、古典力学では振動運動が準周期運動からカオス運動へ移行するのに、あるしきい値があり、 $\text{SO}_2$  では、それが  $12000 \text{ cm}^{-1}$  にあるということである。

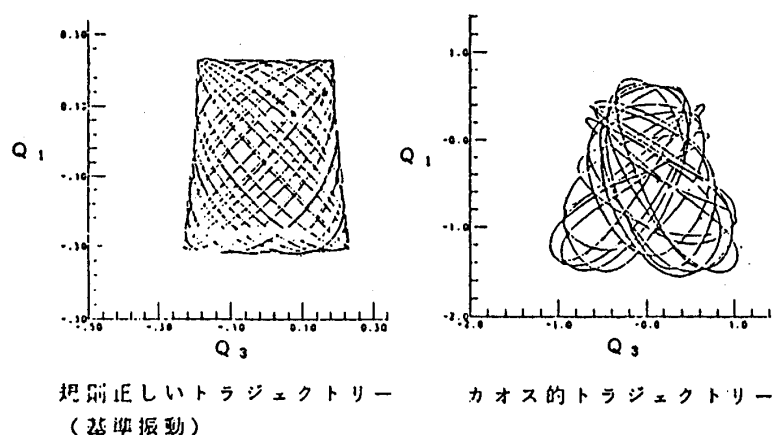


図 1 :  $\text{SO}_2$  の古典トラジェクトリー計算の結果[5]。準周期軌道（左）とカオス軌道（右）

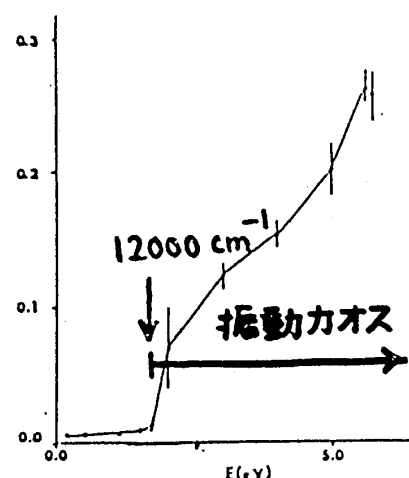


図 2 : リャプノフ数の振動エネルギー依存性[5]

このように、古典力学では運動の本質的な変貌にしきい値が存在する。同様の変化が量子力学においても存在するのだろうか、あるいは、それに対応する現象が存在するのだろうか。古典力学と量子力学の対応は、エネルギーの低い領域では可能である。すなわち、系が準周期的なふるまいをするとき、半古典論によって量子数を対応させることができる。ところが、振動エネルギーが増加しカオスが発生するとき、半古典論では、対応する量子数を求めることができない。多原子分子の振動運動は、この古典と量子の対応を実際の系で示すことができる数少ない例として重要である。高振動領域での実験研究から、古典カオスに対応する量子系での対応物について、何らかの洞察が得られる可能性がある。

一方で、複雑なスペクトルを統計的に説明するために導入されたランダム行列の理論が、古典カオスの量子力学における対応とどのような関係があるのかも大きな問題である。ランダム行列の理論によれば、ハミルトニアン行列の要素が相関の最も強いダイナミックスを表す場合、すなわち、ガウス型直行アンサンブルを構成するとき、隣合うエネルギー固有値の間隔の度数分布（最近接準位間隔分布）は、ウィグナー分布となる。逆に、相関が全く無い場合には、ポアソン分布となる。中程度の相関を表す分布としてプロディ分布が知られている。この分布では、パラメーター  $\beta$  ( $0 \leq \beta \leq 1$ ) によって相関の程度を表すことができ、 $\beta = 1$  でウィグナー分布、 $\beta = 0$  でポアソン分布となる。したがって、最近接準位間隔分布を測定すれば、相関の程度を見積ることができる。

いま、2 個の非調和振動モードが存在する場合を考えてみよう。振動モード間の非調和結合が非常に強い場合、ハミルトニアン行列はランダム行列では無いにもかかわらず、エネルギー固有値がウィグナー分布に近づくことを数値計算によって示すことができる。また、相関が弱

い場合には、ポアソン分布となる。次に  $n$  個の振動モードが存在する非調和結合振動子系を考えよう。 $n$  個のモードが構成する量子準位は振動量子数を用いて  $(v_1, v_2, v_3, \dots)$  とラベルされることになる。今、モード1とモード2が強い相関を持っているとする。そして、その他のモードはいっさいモード1と2と相関を持たないとする。この場合、すべての準位について最近接準位間隔分布をとると、ポアソン分布に近いものとなると予測される。もちろん、モード1とモード2の相関をあらわす準位のみを用いれば、それはウィグナー分布を構成する。そこで、系の興味あるダイナミクス（この場合はモード1とモード2の相互作用）を量子準位の並びから導き出すためには、相関のある並び、言い換えれば、「意味のある並び」をいかにして見つけ出すかが問題となる。相関のある並びを抜き出すことは、「量子数の帰属」と言う手段をもって初めて可能になる。それぞれの準位に各モードの振動量子数を帰属することができれば相関のある並びを構成する特定の振動モードを抜き出すことができる。

振動エネルギーが低い領域では、これまでの分光学によって明らかのように、「量子数の帰属」が可能である。一方で、分子内ポテンシャルがある程度分かっているならば、ハミルトニアン行列からエネルギー固有値と固有ベクトルを求めることができる。したがって、振動エネルギーが増加した領域についても、固有ベクトルを手がかりにして、「量子数の帰属」が可能となると考えられる。このような数値計算は、どのようなダイナミクスがスペクトル構造をウィグナー分布に変貌させるのかを具体的に解きあかす手がかりを与えるに違いない。そして、この「量子数の帰属」という概念が、古典カオスの量子対応を議論するとき重要な役割を果たすと考えられる。

ランダム行列は、複雑な核の準位構造を説明するのに用いられた手法であり、対象を原子核としているうちは、なぜ、ウィグナー分布を与えるような行列が存在するのかについての本質的な理解を得ることはできなかった。しかし、多原子分子においてはハミルトニアンの素性ははっきりしているのだから、複雑さをもたらした根本原因にはっきりと迫ることが可能となる。

### § 3. 高振動励起状態の研究手法

実際の分子の振動準位に帰属を行うには、どのような実験をすればよいのだろうか。ここで、分子の高振動励起状態の準位構造を観測するための3種類の実験手段を紹介しよう。図3(a)に示したように、第一の手法は、分子の振動高励起状態に直接光吸収を起こさせるもので、直接吸収法または倍音吸収法と呼ばれる。調和振動子の場合、許容遷移は振動基底状態から振動量子数が1だけ増加した準位への遷移であり、赤外線領域に存在する。振動子が非調和性を持っていると、 $\Delta v = 1$  の遷移ばかりでなく、 $\Delta v \geq 2$  の遷移も可能となる。通常この遷移は非

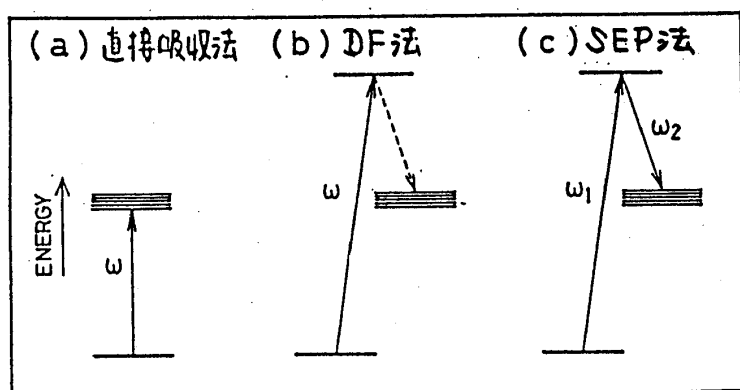


図 3 : 高振動励起状態の分光研究のための手法  
(a)直接吸収法、(b)分散蛍光法、(c)誘導放出法

常に弱いので観測が困難である。しかし、非調和性の大きなC-HやO-H結合の伸縮振動を含む基準振動では、可視光の波長領域に、 $\Delta v = 5 \sim 7$ の倍音吸収が観測される。この手法では、 $v = 5, 6, 7$ といった特定の倍音バンドの付近の局所的準位構造を観測することは可能であるが、広いエネルギー領域にわたる振動準位の構造を観測することはできない。先ほど述べたように、振動準位の最近接準位間隔分布などから振動ダイナミクスについての情報を得るには、広いエネルギー領域にわたる準位構造を観測することが不可欠となる。そこで、つぎに述べる蛍光分散(DF)法と誘導放出(SEP)法が、より有効となる。

蛍光分散法(図3(b))では、分子を可視・紫外部の色素レーザー光で電子励起状態に励起し、その準位から発する蛍光を分光器で分光し記録する。電子励起状態への遷移は許容遷移であるため、発する蛍光も電子基底状態への許容遷移に伴って発するものである。したがって、対称性が許される限り全ての遷移は許容遷移となり、広いエネルギー領域にわたって準位構造を観測することが可能となる。実際には、電子励起状態と電子基底状態の分子の幾何学的構造の差が振動波動関数の重なりを制限するために、フランク・コンドンの原理にしたがって、観測可能なエネルギー範囲が制限をうける。この方法の利点は、広いエネルギー領域にわたる振動準位構造の観測が可能である点である。一方では、蛍光を分散させるため、エネルギー分解能を増加させるのに長時間にわたるシグナルの積算が要求される。 $10 \text{ cm}^{-1}$ の分解能で  $20000 \text{ cm}^{-1}$ 程度の広いエネルギー領域のスペクトルを観測することは、さほど困難では無い。この方法は、広いエネルギー領域にわたる準位構造の大局を観測するのに適した方法である。高い振動励起状態では、準位密度が増加するために、この程度の分解能では振動準位のそれぞれを分離して観測することは困難である。

蛍光分散法では達成しにくい高分解能という条件は、誘導放出法(図3(c))によって比較的容易に達成される。この方法では、分子を可視・紫外域レーザー光で電子励起状態へと遷移させるとともに、第二の可視・紫外域レーザー光を導入し、誘導放出効果によって電子基底状態

の振動準位へと分子を「たたき落とす」。通常、電子励起状態からの蛍光を観測しながら第二のレーザー光の波長を掃引する。この際、蛍光の総量が減少する現象、「くぼみ」または「ディップ」、によって振動準位が観測される。得られるスペクトルの分解能は、2つのレーザーの分解能 ( $0.5 \sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ) によって決まる。

#### § 4. $\text{SO}_2$ の高振動励起状態

$\text{SO}_2$  の古典力学計算の例で示したように、古典力学では、カオスへの変化にエネルギーしきい値が存在する。実在の  $\text{SO}_2$  の振動運動は、量子力学によって記述されるものである。そこで、そのエネルギー準位についての情報が実験によって得られれば、カオスに関連する現象が、古典カオスのしきいエネルギーよりも高いエネルギー領域で発生するのかどうかを見きわめることができるであろう。

そこで、私たちのグループは、 $\text{SO}_2$  の蛍光分散スペクトルを測定した。実験の際には、電子励起 C 状態の振動準位のうち、8 個の準位を選び、その単一回転準位から発する蛍光を分光した。図 4 に示されているように、それぞれの準位から観測される電子基底状態のエネルギー範囲は少しずつ異なる。8 個のスペクトルを全部用

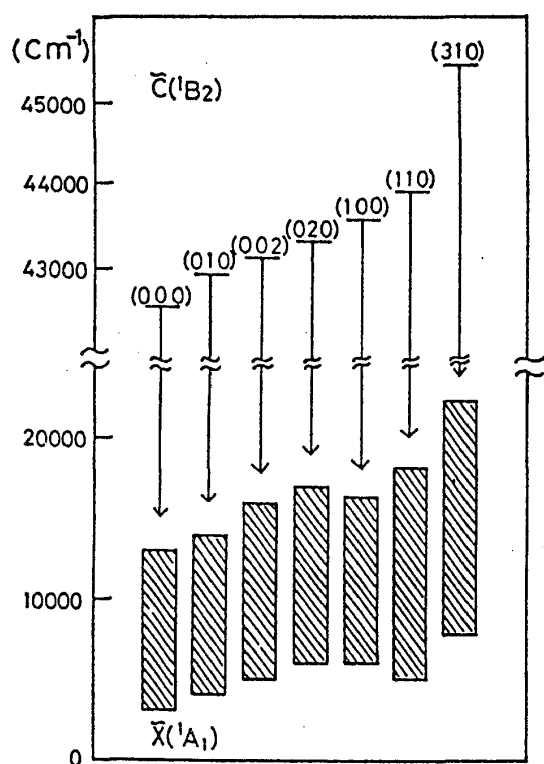


図 4 : 蛍光分散スペクトルがカバーするエネルギー領域

いることにより、 $4300 \text{ cm}^{-1}$  から  $21600 \text{ cm}^{-1}$  にわたる、広いエネルギー領域の振動準位構造を観測することが可能である。この蛍光分散スペクトルの一例を図 5 に示した。

図 5 のスペクトルの構造は比較的単純である。図に示されているように変角振動モードに関するプログレッションがきれいに観測されている。細かい構造についてもほとんどが帰属可能である。たとえば、図に斜線で書いてあるところを拡大してみると、図 6 のようになる。この図に示されているように、観測されたピークのすべてが 3 つの振動量子数を用いて帰属される。 $\text{SO}_2$  の古典カオスへのしきい値は  $12000 \text{ cm}^{-1}$  にあったが、このスペクトルの  $12000 \text{ cm}^{-1}$  のところには、質的变化は全く見いだされない。

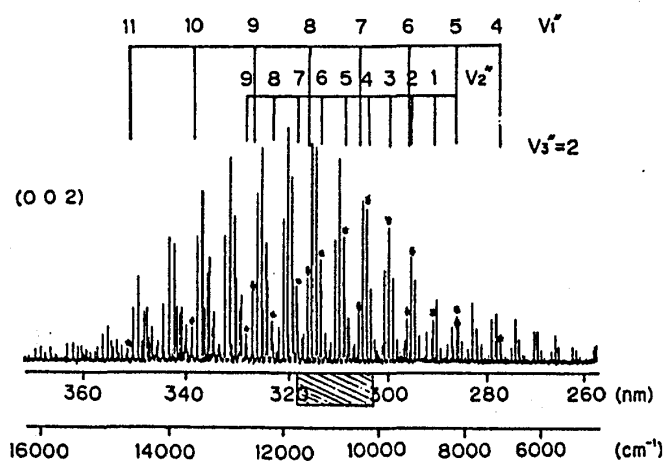


図 5 : 振電準位が  $(0, 0, 2)$  である場合の  $\text{SO}_2$  の蛍光分散スペクトル

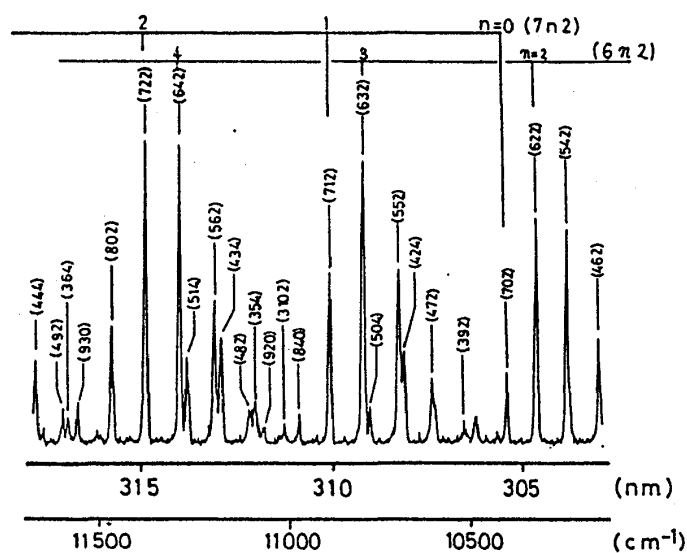


図 6 : 図 5 の斜線部の拡大図

他の 7 個の蛍光分散スペクトルについてもこのような解析を行なった結果、1388 本のピークについて振動帰属が可能であり、準位としては 484 個を同定することができた。得られた準位エネルギーのデータを、非調和展開

$$G(v_1, v_2, v_3) = \sum_i \omega_i (v_i + 1/2) + \sum_{i \leq j} x_{ij} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2) + \sum_{i \leq j \leq k} y_{ijk} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2)(v_k + 1/2)$$

によってフィッティングしたところ、図 7 に示したように、分解能 ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) の範囲内の残差が得られ、しかも、特定の系統的な誤差の分布は見られなかった。すなわち、非調和展開によって、その準位構造がほぼ正確に記述できることが示された。

それでは、 $\text{SO}_2$  の場合には、エネルギーがいくら高くなっても、その振動準位にまぎれのないう帰属をすることが可能なのだろうか。図 8 に、図 5 とは別の準位を中間状態に選んだ場合の

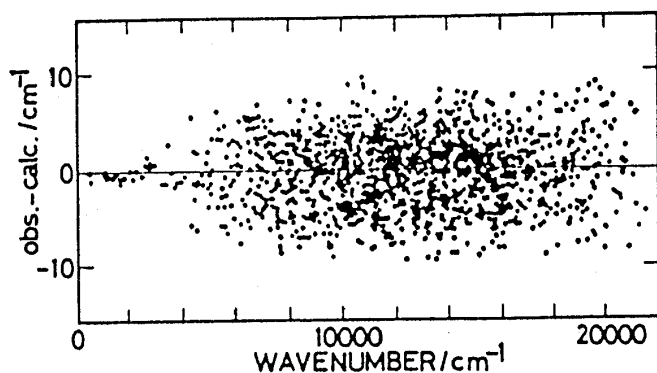


図 7 : 非調和展開式へのフィッティングの結果えられた残差分布

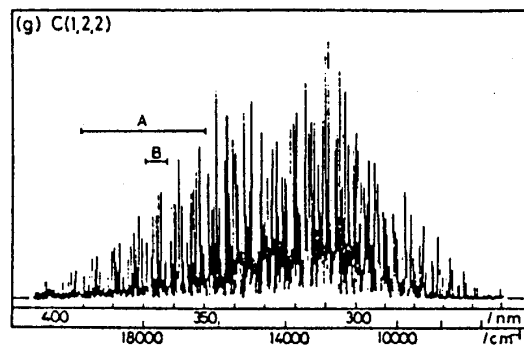


図 8 : 振電準位が(1, 2, 2)である場合の蛍光分散スペクトル

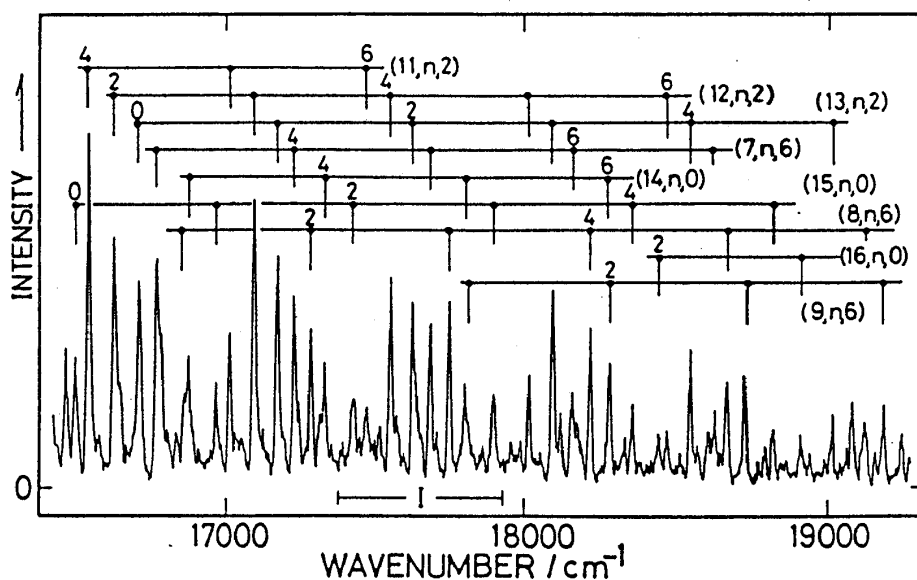


図 9 : 図 8 の領域 A の拡大図

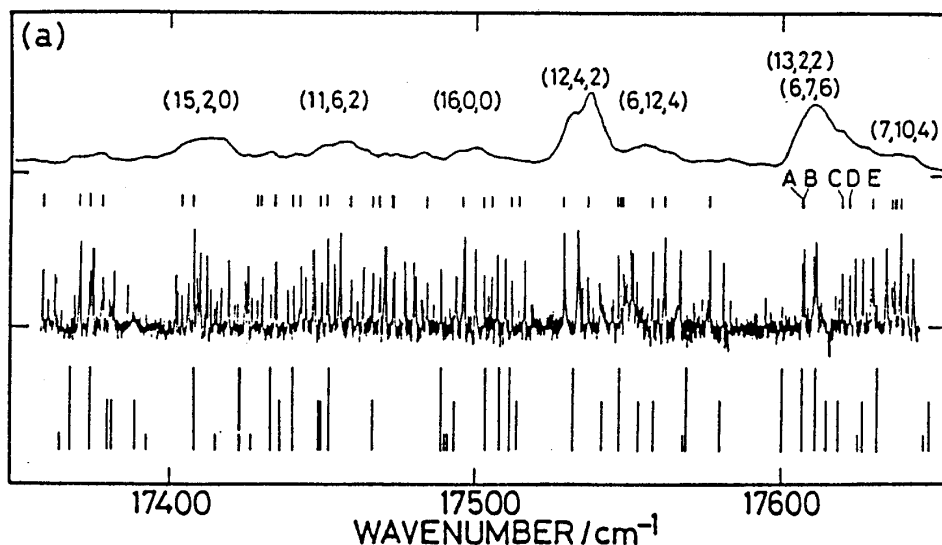


図 10 : 図 9 の領域 I の拡大図

蛍光分散スペクトルを掲げる。図8のスペクトルの構造は実に複雑であるが、この場合も、全エネルギー領域にわたって振動量子数の帰属が可能である。例えば、Aと示された領域を拡大してみると図9のようになり、変角振動モードに関するプログレッションがきれいに観測される。

そこで、この蛍光分散スペクトルで観測された領域（図9の領域I）をさらに拡大することにして、そのために、誘導放出分光を用いて、分解能を約20倍向上させた。その結果を図10に示し、蛍光分散スペクトルと比較した。この比較からわかることは、蛍光分散スペクトルにおいて、単一の振動量子数のセットを帰属されていたピークも、分解能を上げて観測すると複数の準位に分裂してしまうということである。それでは、誘導放出分光法によって観測されたすべてのピークに振動量子数を帰属することが可能なのだろうか。

ここで、振動準位のスペクトル上の明るさということについて説明しておく。フランク・コンドンの原理に従って遷移が起るとき、電子励起状態の振動波動関数と電子基底状態の振動波動関数の重なり積分の絶対値の2乗が大きいと遷移は強く観測される。そのような遷移がおこる準位を明るい準位と呼んでいる。逆に、重なり積分の絶対値の2乗が小さいとき、弱いピークとなり、スペクトル上では観測されにくくなり、暗い準位と呼ばれる。

蛍光分散スペクトルの解析の結果、ある範囲の振動量子数をもっている準位、すなわち、具体的には、非対称伸縮振動モードの量子数  $\nu_3$ （偶数のみが対称性によって許容である）が4以下である準位は比較的明るく、6以上である場合は、暗いことが示された。明るい準位は、

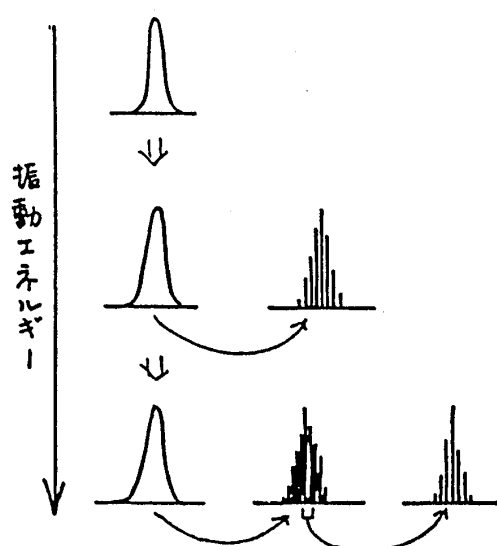


図11：振動準位の階層構造の模式図

蛍光分散スペクトル上で帰属されているものであり、誘導放出スペクトルに表れたピークをすべて説明するためには、暗いと言われる振動準位を含める必要がある。そこで、予想されることは、明るい準位と暗い準位が非調和結合などの相互作用をおこして混じり合っているのではないかということである。もしそうなら、本来暗かった準位も、明るい準位の成分を得ることになり、スペクトル上に観測されることになる。この場合、蛍光分散スペクトルのピークの下に現れた下層構造は非調和結合の結果と解釈できる。図11に模式図に示したように、非調和結合によってモードが混合するならば、スペクトル上のピークの下にさらにいくつものピークが存在する可能性がある。場合によっては、

その下層構造のピークもさらにまた下層構造を内包しているといった、階層構造があるのではないかと予想される。

## § 5. アセチレンの高振動励起状態

### 5. 1. アセチレンの高振動励起状態の分光研究

ちょうど、私たちのグループが、 $\text{SO}_2$ の高振動励起状態の研究を進めているころ、MITのフィールド教授のグループは、アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) の高振動励起状態を誘導放出分光法によって研究していた [6, 7]。26500  $\text{cm}^{-1}$  のエネルギー領域の誘導放出スペクトルを測定したところ、非常に複雑な茂みのような構造が観測された、さらに分解能を上げて観測すると、そこにも、下層構造があり、複雑な茂み構造が見いだされた。彼らは、振動量子数をこれらの茂みやそれを構成する一本一本のピークに帰属することは行わなかった。そのかわり、統計フーリエ変換法と呼ばれる手法を用いて、スペクトルのフーリエ変換を行ない、その結果が、振動運動のカオス状態を反映していると結論づけた。

統計フーリエ変換法とは、スペクトルに現れる周波数領域（エネルギー領域）の情報を、フーリエ変換によって時間領域に焼きなおし、時間領域のダイナミクスとして、スペクトル構造を説明し直すというものである。この方法によれば、さきに述べた、最近接準位間隔分布のような準位間の相関に関する情報と、スペクトル強度の情報が、時間領域のふるまいとして説明し直される。解析の結果、振動準位の分布には強い相関が存在するものの、その相関は完全なものではないことが示された。その報告を知って、私たちは、相関が完全でないなら量子数の帰属も可能であり、帰属の過程で相関の起源が解明され得ると考えた。

$\text{SO}_2$ の例を待つまでもなく、振動エネルギーの低い領域では、振動量子数を振動準位に帰属することが可能であろう。それでは、どのような機構で、振動量子数の帰属が不能であるほどの複雑なスペクトルが、アセチレンの高振動励起状態に出現するのであろうか。それを解き明かすには、振動量子数の帰属をエネルギーの低い領域から、徐々に高エネルギー領域へと延ばして行けばよいと考えられる。そのためには、広いエネルギー領域にわたる振動準位構造を観測することがぜひとも必要になる。したがって、蛍光分散スペクトルの観測が役立つことになる。

### 5. 2. DDティアーの発見

私たちは、蛍光分散スペクトルを測定し、大局からの振動量子数の帰属を試みた。さらに、MITにおいて、私とフィールド研のメンバーが協力して、できるだけ広いエネルギー範囲の誘導放出スペクトルを観測した。その結果、 $\text{SO}_2$ で予想されたことが、よりはっきりと浮き彫

りにされ、高振動励起状態での準位構造の複雑化の機構について重要な視点を与えるに至った。

図12に示した様に、誘導放出分光や蛍光分散分光においては、電子励起 $\tilde{A}$ 状態を経由する。 $\tilde{A}$ 状態では、平衡幾何学的構造は、トランス変角型であるが、電子基底 $\tilde{X}$ 状態では直線形である。また、C-C結合距離は、 $\tilde{A}$ 状態では1.382Åであるのに、 $\tilde{X}$ 状態は、1.203Åである。したがって、 $\tilde{A}$ 状態の振動状態を中間状態とすると、スペクトル上に現れる明るい準位は、トランス変角モード( $\nu_4$ )とC-C伸縮( $\nu_2$ )モードが励起したものであることが予想される。

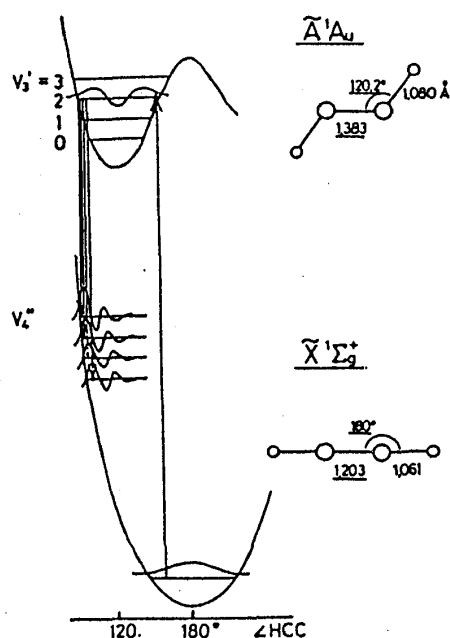


図12：アセチレンの電子励起状態と電子基底状態の構造

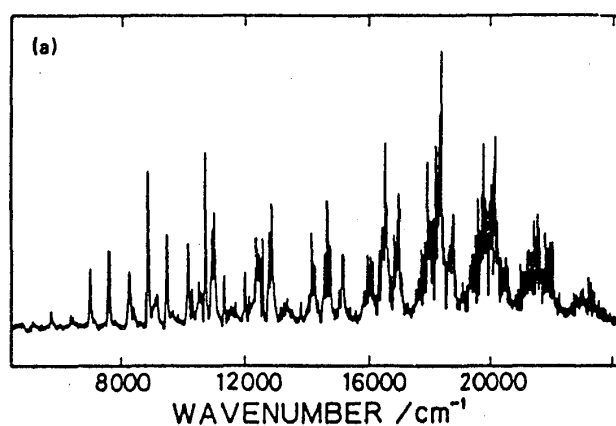
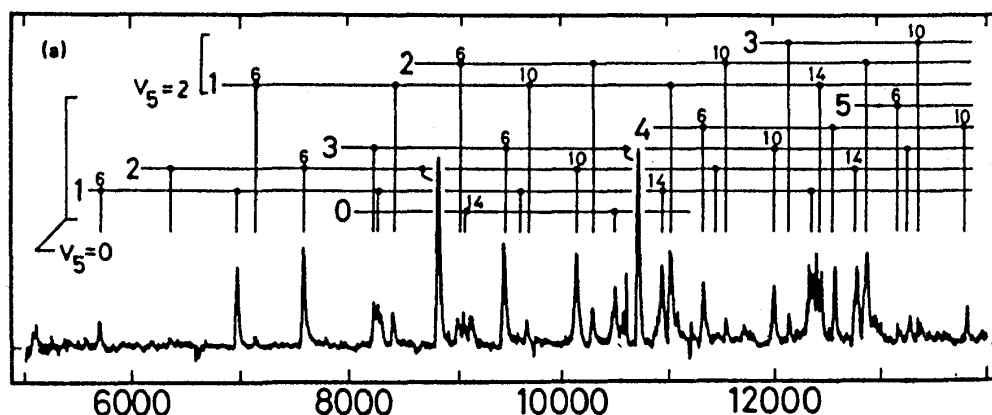


図13：アセチレンの蛍光分散スペクトルの全体図



測定の結果得られた蛍光分散スペクトルを図 1 3 に示した。一見して分かることは、 $14000\text{ cm}^{-1}$  よりもエネルギーの低い領域では、ピークが比較的孤立しており、 $14000\text{ cm}^{-1}$  を越えた領域では、ピークが茂み状の塊を構成するということである。次に、低エネルギー領域のスペクトルをさらに拡大し、振動量子数の帰属を試みることにしよう。図 1 4 に示した拡大図に書き込まれているように、観測された準位は、 $\nu_2$  と  $\nu_4$  モードについてのプログレッションとして帰属される。図中では、 $\nu_4$  モードのプログレッションとして帰属が書き込まれている。この帰属の過程で明らかになったことは、 $\nu_2$  と  $\nu_4$  モードだけでは説明できないプログレッションが観測されたことである。そして、シス変角振動 ( $\nu_6$ ) モードが励起して  $\nu_6 = 2$  となっているとすると、そのプログレッションの準位エネルギーを都合よく説明できることが明らかとなった。

ところが、 $\nu_6$  モードは本来、暗い準位であって、明るい準位との何等かの相互作用がなくては検出されない。 $\nu_6$  モードを持ち出さなくても帰属できる明るい準位について、非調和展開式へのフィッティングを行なったところ、 $\nu_4 = 14$  の準位が、大きな正の残差 (= 実測値 - 計算値) を示した。また、 $\nu_6 = 2$  としたプログレッションについても残差を調べたところ、 $\nu_4 = 12$  が大きな負の残差を示した。さらに、このピークは明るいプログレッションの  $\nu_4 = 14$  のすぐ低エネルギー側にあること、そして、この  $\nu_4 = 12$  の強度は、 $\nu_4 \leq 12$  の強度よりも格段に大きいことが分かった。これらの観測結果を総合すれば、明るい準位  $\nu_4 = 14$  は、本来暗い準位  $\nu_4 = 12$ 、 $\nu_6 = 2$  と強く相互作用をしており、その結果、お互いが混ざり合うと同時に反発しあっていることがわかる。このような、非調和相互作用は、ダーリング・デニソン (D D) 相互作用といわれるものである。

それでは、なぜこの D D 相互作用が  $\nu_4 = 14$  において顕著に現れるのであろうか。 $\nu_4 \leq 12$  においても暗い準位 ( $\nu_6 = 2$ ) が見いだされており、D D 相互作用は、大きさこそ小さいもののはっきりとその効果が観測されている。最も低エネルギーでおこる D D 相互作用は  $(\nu_4, \nu_6) = (2, 0)$  と  $(0, 2)$  との間のものである。しかし、そのエネルギー間隔が広いために、摂動としての効果は小さい。しかし、 $\nu_4$  が大きくなるにつれ、 $\nu_4$  モード自身の非調和性と  $\nu_6$  モード自身の非調和性のために、相互作用する準位のエネルギー間隔は徐々に接近する。非調和展開係数を用いた計算によると、 $\nu_4 = 18$  付近でエネルギー差が最小になる。したがって、あるエネルギー領域で D D 相互作用は大きく強調され、D D 共鳴と呼ぶにふさわしくなる。この場合の状況を図 1 5 に示した。図 1 5 から分かることは、ひとたび  $(14, 0)$  と  $(12, 2)$  が接近していれば、自ずと、 $(12, 2)$  と  $(10, 4)$  も接近することになり、 $(14, 0)$ からはじまって、 $(0, 14)$  までの 8 個の準位は、D D 共鳴でつながり合う一連のティアーを構成する。この D D ティ

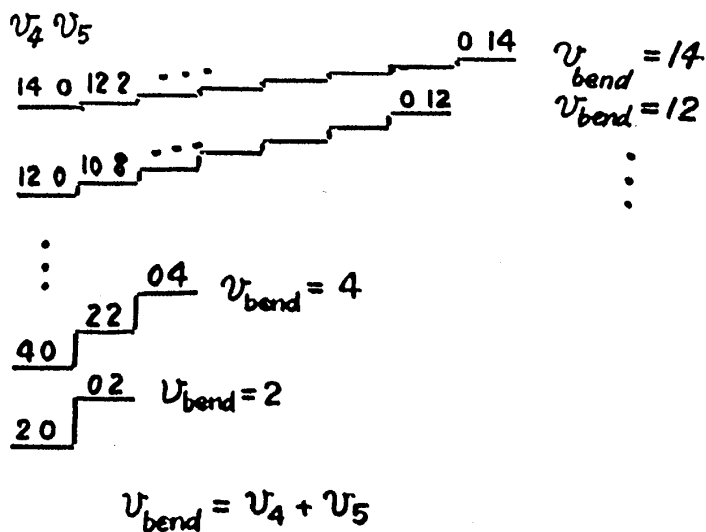


図 1 5 : D D ティアーの模式図

その準位の数にだけ分裂して観測されることになる。ただし、強度の重心の位置は、明るい準位が相互作用することなく存在したとするとときの位置と合致する。そこで、非調和展開によって振動準位エネルギーを高エネルギー領域について予測し、明るい準位の位置についてそれを指し示したところ、図 1 6 に示すようになった。この図から、 $(v_2, v_4)$  で示された位置は、3 ～ 4 個以上のピークのほぼ中央であることがわかる。逆にいえば、これらのピークは、D D 共鳴によって明るい準位の成分を分け与えられたティアー中の準位を表していることになる。すなわち、複数のピーク全体に対して、明るい準位の量子数を代表させることができるわけである。このように、複数の固有状態（あるいは固有状態の集まり）に量子数のセットを帰属することができるとき、この量子数のセットが表す状態をフィーチャー状態と呼ぶことにする。言い替えば、私たちはフィーチャー状態を帰属したことになる。フィーチャー状態の帰属においては、「複数のピーク」に「ひとつの明るい準位」を帰属する。このことは一本のピークに一つの準位を帰属するというこれまでの帰属にたいする考え方を拡張することを意味する。

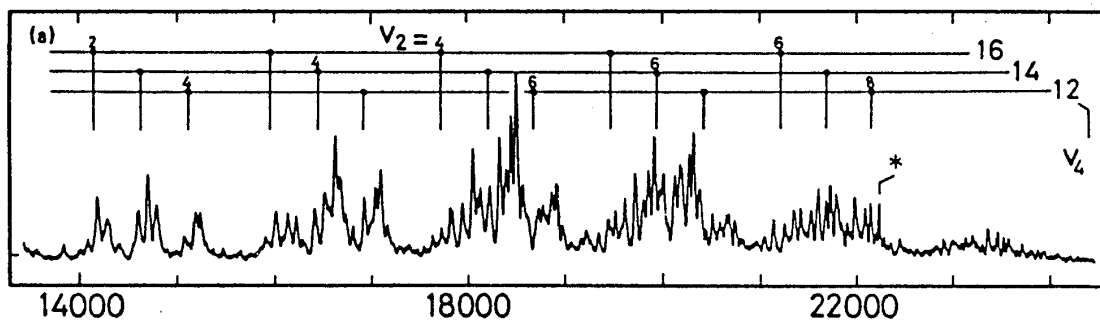


図 1 6 : 図 1 3 の高エネルギー領域の拡大図

アーの状況では、 $v_4$ 、 $v_5$  という量子数は単独では意味を持たず、 $v_4 + v_5$  という量子数がティアーを代表すると考えられる。このようなティアーを表す量子数は、これまでの言葉をもちいればポリアド量子数と呼ばれるものである。

### 5. 3. フィーチャー状態

D D 共鳴によるティアーのために、 $v_4 = 14$  付近のピークに、 $v_4$  という量子数を帰属することが本質的に不可能となる。このとき、本来明るいはずの準位は、その成分をティアーの中の準位に分け与えるので、

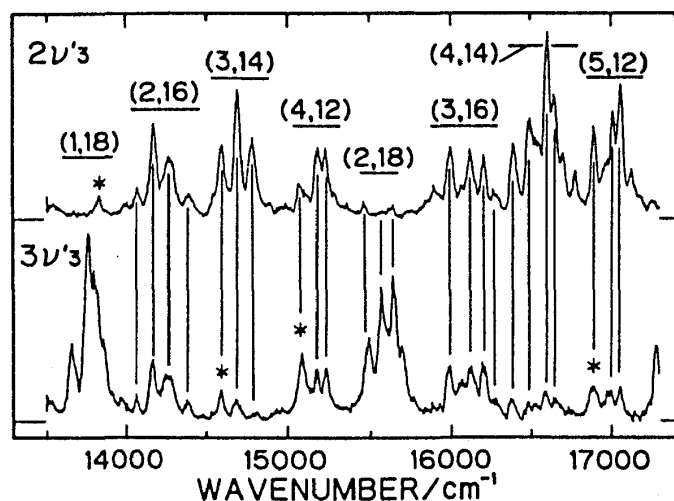


図 1 7 : 2 つの蛍光分散  
スペクトルの比較（高エネ  
ルギー領域）

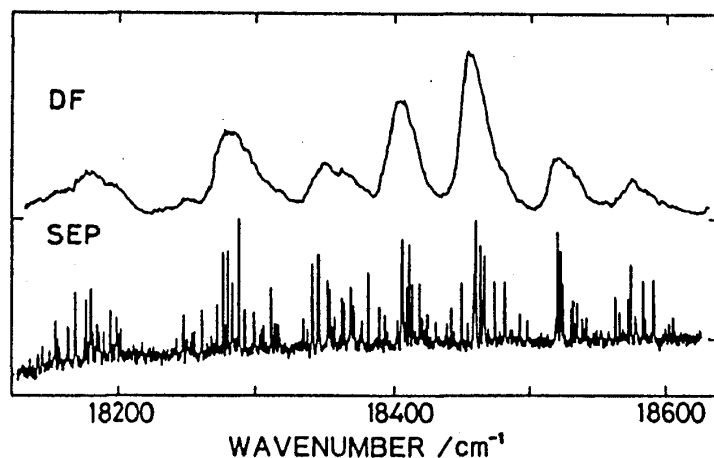


図 1 8 : 蛍光分散スペクトルと誘導放出  
スペクトルの比較（高エネルギー領域）

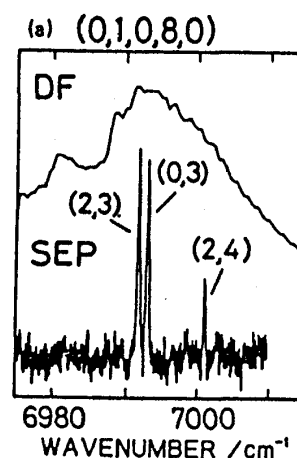


図 1 9 : 蛍光分散スペクトルと誘導放出スペクトルの  
比較（低エネルギー領域）

図 1 7 では、電子励起状態の振動状態が異なる 2 つの蛍光分散スペクトルの高振動励起領域を比較した。中間状態の振動波動関数が異なるために、明るい準位を表すピークの相対強度は大きく異なる。しかし、明るい準位として帰属されたひとかたまりのピーク群のなかのそれぞれのピークの相対強度は、2 つのスペクトルで同じである。このことは、DD 共鳴ティアーによる説明を強く支持するものである。

さて、この高振動励起状態における一本一本のピークは、ひとつの振動固有状態を表しているのだろうか。このことを解明するには、誘導放出スペクトルと比較すればよい。図 1 8 に  $18100 \sim 18615 \text{ cm}^{-1}$  のエネルギー領域の誘導放出スペクトルを蛍光分散スペクトルと比較して示した。誘導放出スペクトルの分解能で観測すると、蛍光分散スペクトルにおける一本のピークは 10 ～ 20 本のピークから構成されていることが分かる。回転構造を考慮すると、5 ～

10個の準位から構成されていることになる。もちろん、低エネルギー領域では、図19に示したように、一本のピークは一つの準位を表している。

#### 5. 4. スペクトルの階層構造とIVR

以上のことを総合すると、スペクトルには階層構造が少なくとも2段階あることが分かる。その様子を図20に示した。この階層構造を時間領域の言葉で言い直すことも可能である。すなわち、中間状態から高振動励起状態に、短時間のパルスで波束を用意したとする。このとき、35 fs 以内では、明るい準位としてフィーチャー状態に振動量子数を帰属することができる。ところが、35 fs を越えると、フィーチャー状態がDD共鳴にしたがって分裂する。これは、短時間の振動ダイナミックスを表現していると考えられる。すなわち、35 fs 程度経過すると、トランス変角振動からシス変角振動モードへとDD共鳴というメカニズムを通じてエネルギーを移動するわけである。これが、分子内エネルギー再分配 (IVR) と呼ばれる現象である。さらに、150 fs が経過するとそれぞれのピーク（これもより下層のフィーチャーと呼べる）が別の非調和共鳴に従って分裂する。さらに分解能を上げた誘導放出スペクトルによって、さらに下層の構造が得られる可能性があり、より長時間のダイナミックスを反映することになる。このような観点から言えば、フィーチャー状態を帰属するということは、短時間IVRダイナミックスを帰属する（明らかにする）ということに他ならないのである。

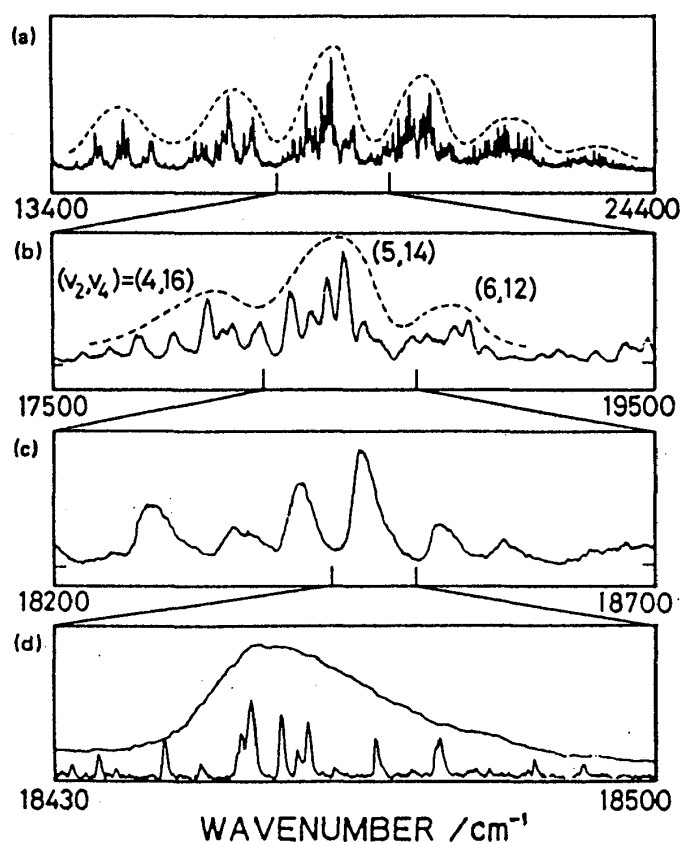


図20：アセチレンの高振動励起状態におけるスペクトルの階層構造

## § 6. 階層構造とハミルトニアン行列のリッジ構造

アセチレンではっきりと示された階層構造は、 $\text{SO}_2$ の研究において予想したことであって、多原子分子の高振動励起状態に共通に見いだされる特徴であると考えられる。 $\text{SO}_2$ では、非調和共鳴の程度が小さいために、非調和共鳴によるティアーを観測することはできなかった。しかし、 $\text{SO}_2$ のハミルトニアン行列を書き下すことが比較的容易であるので、非調和共鳴がどのように準位構造を複雑化するかを見極めるには適した系である。特に、 $\nu_1$  (対称伸縮) モードと  $\nu_3$  (非対称伸縮) モードとの非調和相互作用に比べて、 $\nu_2$  (変角) モードの関与する非調和共鳴は小さいために、2つの伸縮モードの相互作用によって非調和相互作用の大局を知ることができる。数値計算を行なったところ、図 2 1 のようなハミルトニアン行列が得られた。この行列の特徴は、対角要素と平行に並ぶリッジ構造にある。それぞれのリッジは、異なる非調和相互作用を表しており、フェルミ相互作用と DD 相互作用がネットワーク状に基底振動関数を混ぜ合わせることが分かる。このハミルトニアン行列はランダム行列ではないが、対角化を行ない最近接準位間隔分布を測定すると  $\beta = 0.4$  となり、相関が存在することが示される。また、 $28000 \text{ cm}^{-1}$  程度になると、 $\nu_1$  と  $\nu_3$  が DD ティアーを形成することが予測された。このような、行列要素表示によって、アセチレンのフィーチャー状態を表すことも可能であろう。

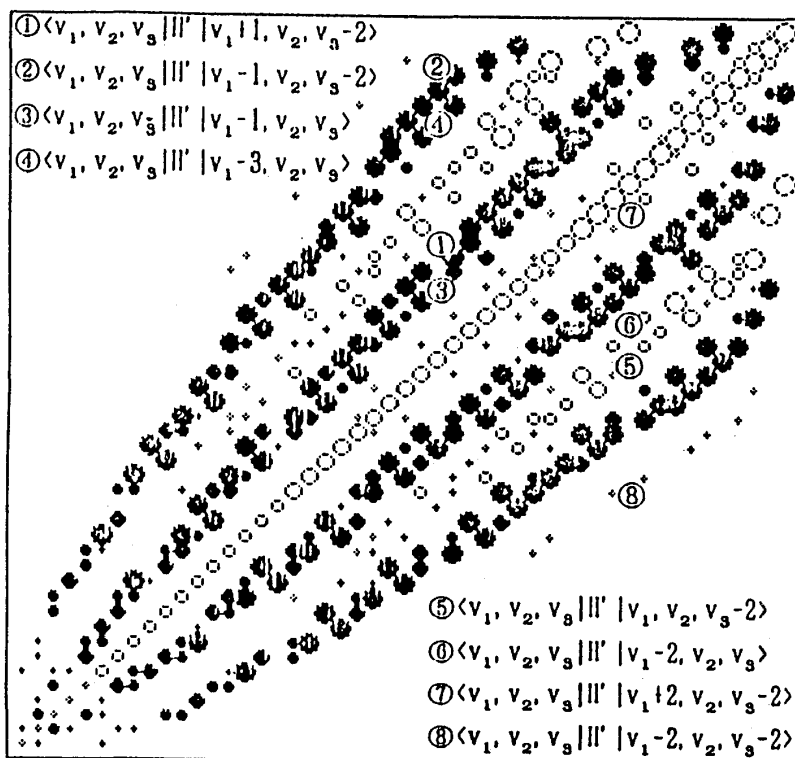


図 2 1 :  $\text{SO}_2$  のハミルトニアン行列；①～⑧がタイプの異なる非調和相互作用を表す。丸の大きさが行列要素の大きさを表す。ただし、対角要素の大きさは、 $1/80$  に縮小してある。○が正值、●が負値を表す。

## § 7. 異性化反応・単分子反応とフィーチャー状態

ところで、アセチレンにおいて見いだされたフィーチャー状態は、トランス変角振動とシス変角振動が混合し合った状態である。この状態は、1つの水素原子がCCHのまわりを変角振動するというローカルモード的な振動に対応する。この運動の方向は、ビニリデン(CCH<sub>2</sub>)というアセチレンの異性体への異性化反応の反応座標の方向と一致する。ビニリテン構造への異性化のバリヤーは10000 cm<sup>-1</sup> 付近にあるといわれており、DDティアーの出現するエネルギー領域と一致する。フィーチャー状態はビニリデン異性化反応の入口チャンネルを表しているとも考えられる。

振動モード間の混合の問題は、異性化に限らず、単分子反応を考える上でも重要である。解離反応の過程で、振動モード間にどのようにエネルギーが分配されるのかは、解離エネルギーより高いエネルギーにおける振動モード間の相互作用によって理解されると期待される。したがって、解離のしきい値以下の振動準位の構造と解離のしきい値以上での準束縛振動準位の構造を比較することができれば、単分子反応機構を分光学の立場から理解することができると考えられる。そのためには、解離のしきい値を挟んでその上と下の両側で準位構造が観測可能な分子の研究が適している。候補としてはNO<sub>2</sub>が挙げられる。単分子反応のダイナミックスを明らかにする第一歩は解離のしきいエネルギーよりも高いエネルギーをもつ「ぼやけた」フィーチャーを帰属することであろう。

[謝辞]

本講演にあたり、共同研究者である東大教養学部の土屋莊次教授、山田英行氏、竹内伸吾氏、池田成氏、本多謙介氏に、米国マサチューセッツ工科大学の R.W.Field 教授、D.M.Jonas氏、J.K.Lundberg氏、G.W.Adamson氏に感謝する。また、森野基金の援助に感謝する。

[文献]

- [1] K.Yamanouchi, S.Takeuchi, and S.Tsuchiya, Prog.Theoret.Phys.Suppl. 98, 420 (1989).
- [2] K.Yamanouchi, H.Yamada, and S.Tsuchiya, J.Chem.Phys. 88, 4664 (1988).
- [3] K.Yamanouchi, S.Takeuchi, and S.Tsuchiya, J.Chem.Phys. 92, 4044 (1990).
- [4] K.Yamanouchi, N.Ikeda, S.Tsuchiya, D.M.Jonas, J.K.Lundberg, G.A.Adamson, and R.W.Field, J.Chem.Phys. 95, 6330 (1991).
- [5] S.C.Farantos and J.N.Murrell, Chem.Phys. 55, 205 (1981).
- [6] E.Abramson, R.W.Field, D.Imre, K.K.Innes, and J.L.Kinsey, J.Chem.Phys. 83, 453 (1985).
- [7] J.P.Pique, Y.Chen, R.W.Field, and J.L.Kinsey, Phys.Rev.Lett. 58, 475 (1987).