

液相中で分子はどのように冷えていくか

—金属ポルフィリンの振動エネルギー緩和—

水谷泰久（分子科学研究所）[†]

1. 液相中の振動エネルギー緩和過程

光化学反応では、与えられた光エネルギーがすべて化学反応には使われなかったり、無輻射遷移が起きることにより、余ったエネルギーが分子の振動エネルギー準位に抱え込まれていることがしばしばある。液相中では、このようなエネルギーは、分子内、分子間の平衡化過程を経て散逸し、分子は平衡状態へ戻る¹⁻³。この様子を模式的に示したものが図1である。4つの樽はそれぞれ分子の振動モードをあらわしており、樽の中に入っている水は余剰エネルギーに対応する。ここでは見やすくするために樽の数を4つとしたが、本稿で取り上げるような大きな分子の場合、分子を構成する樽（振動モード）の数は非常に多い（約100個）。樽同士をつなぐパイプは非調和性によるモード間の相互作用をあらわしており、初期の非平衡な（水位の揃っていない）エネルギー分布はこれらを通して水位が揃っていく。これは、分子内振動エネルギー再分配（IVR）に対応する。また、樽の中の水は蛇口を通して外へ流れていき、余剰エネルギーは周囲の分子へ移っていく。これは、分子間エネルギー移動（IET）に対応する。

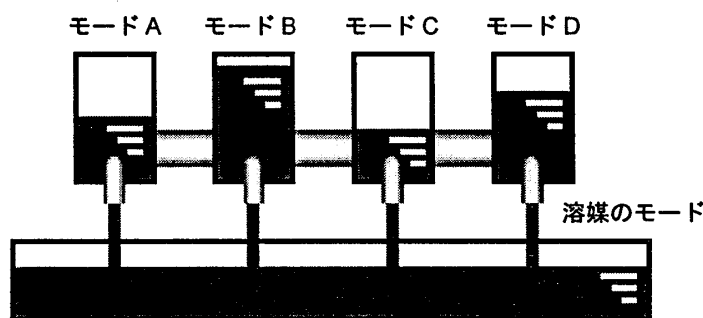


図1. 溶液中の振動エネルギー緩和過程を表す模式図

振動励起状態はしばしば高温状態と関連づけられるが、振動エネルギー緩和が起こっているような非平衡状態においては温度は定義できない。では、振動励起の状態をあらわすため、われわれはどのようなパラメータで考えればよいのだろうか。幸いなことに、等重率の仮定のもとでは、分子が多くの振動自由度を持つ場合（つまり大きな分子の場合）、かつ余剰エネルギーが大きなときは、各調和振動子のエネルギー分布はボルツマン分布に従う。このことは一見おかしなことのように入る。つまり、本来、振動エネルギーの大きさは水が流れるような連続量とは違って、量子化されているから、励起分子同士のエネルギーのやり取りなしで等エネルギー的に分子内にエネルギーが再分配するなら、一般にはボルツマン分布は達成されない。しかし、大きな分子が大きな余剰エネルギーを受け取ったときは状態密度が非常に密になるため、各モードについてはボルツマン分布が成立する（ミクロカノニカル集団からその部分系に対してカノニカル分布を導くところについては文献2,4を参照していただきたい）。このような場合、分子内の振動エネルギー分布は高”温”に相当するパラメータ T によって表現される $\exp(-hv/kT)$ 的振る舞いを示す（も

[†] 連絡先 〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中 38 分子科学研究所
電話 0564-55-7341、ファックス 0564-55-4639、電子メール yasuhisa@ims.ac.jp

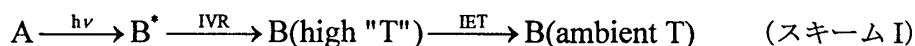
もちろんこれは決して平衡状態を意味しない)。このような“温度”は内部温度と呼ばれる^{2,4}。

振動エネルギー緩和を調べるために、われわれはピコ秒時間分解共鳴ラマン (time-resolved resonance Raman, TR³) 分光法を用いている。ラマン分光法は主に振動遷移をみるものであり、ラマン散乱には振動量子数が増える向きの遷移に対応するストークス散乱と振動量子数が減る向きの遷移に対応するアンチストークス散乱の2種類がある。アンチストークス散乱は振動励起状態からのみ生じるため、振動励起状態の選択的なプローブとなる。たとえば、アンチストークス/ストークスバンド強度比より振動温度を求めることができる。TR³分光法の特徴・利点は、(1)振動モードの分解能があること（一般に、液相中では電子吸収スペクトルや蛍光スペクトルは、線幅が広くなり、モードごとの情報を取り出すことは非常に難しい）、(2)数多くの振動モードが観測できるよう広い振動数領域が観測可能であるということ（赤外分光で広い振動数領域(300-3000 cm⁻¹)を測定することは困難である）、(3)共鳴効果によって溶媒のラマン散乱の影響をあまり受けずにすむということ（ただし、これは溶媒の状態をプローブできないということでもある）などがあげられる。もちろん、欠点もあり、(1)吸収や蛍光分光にくらべ感度が低い、(2)振動数分解能と時間分解能の限界はプローブ光のスペクトル幅とパルス幅で決まってしまう、などがあげられる。しかし、振動エネルギー緩和を調べる上で TR³分光法のもつ利点は重要であり、感度が低いことからくる実験上の困難さを考慮しても、その苦勞の見返りは十分に大きいとわれわれは考えている。

2. 研究の背景

我々が行っている実験の原形ともいえる、液相中の振動緩和に関する実験は 1972 年に Kaiser らによって初めて報告された⁵。（超音波吸収を用いた研究は 1950 年代に行なわれていたが⁶⁻⁸、緩和の様子を実時間で追跡したのはこれが初めてである）モード同期法によるピコ秒パルス発生技術が 60 年代後半にできあがったので、その数年後に彼らは化学の実験研究にこれを利用していたということは注目すべきことである。彼らは誘導ラマン効果によってトリクロロエタン、エタノールの CH 伸縮振動を励起し、その後緩和の様子をアンチストークスラマン強度から調べた。その後、Laubereau^{9,10}、最近では Bakker のグループ^{11,12}などが精力的な研究を行っている。励起方法は赤外励起、誘導ラマン励起、プローブ法は赤外吸収、アンチストークスラマン強度が用いられている。最近では Granear のグループがクロロホルムの 9 本の基音のうち 7 本のアンチストークスバンドの時間挙動を調べ、エネルギー移動の経路と速度を求めている¹³。このように、小さな分子に関しては、かなり詳しい研究が可能になってきた。

これに対して、大きな分子に関する振動緩和の研究は主に色素分子について行われてきた^{1,2}。そのため、励起方法として電子励起、プローブ法として電子吸収、蛍光測定が、小さな分子の場合に加えて用いられている。大きな分子の場合、振動の状態密度は大きくなるため、IVR は速くなる考えられる。Mokhtari らは色素分子の蛍光強度を測定し、減衰が約百フェムト秒と十ピコ秒の 2 成分あることをみつけた¹⁴。そして、前者を IVR、後者を IET と帰属した。同様の結論は Kaiser らの吸収分光の実験からも得られている¹⁵⁻¹⁷。以上のようなことから、大きな分子については IVR と IET が時間的に分離して起きていると考えられてきた。



A は反応物、B* は励起直後の非統計的な振動エネルギー分布をもつ反応生成物、B は統計的な振動エネルギー分布をもち、温度によって特徴付けられる反応生成物を意味する。これは、図 1 でいえば、蛇口から出る水の流速が遅く、まず全部の樽の水位が一致した後に水位を揃えたまま樽の水が外へ流れていくという描像に対応する。スキーム I のような考え方は、有名な Kaiser らの総説にもみられる¹。

しかし、90 年代にはいつてスキーム I の仮定に対して疑問を呈する報告がいくつかなされた¹⁸⁻²⁷。Sension らはシス-スチルベンの光異性化により生成したトランス-スチルベンの電子吸収スペクトルを解析し、異性化後 6 ピコ秒のスペクトルが単純な高温のスペクトルでは再現しないことを見つけた^{18,19}。さらに、共鳴ラマンスペクトルのデータからフランク-コンドン活性なモードに余剰エネルギーがより多く局在しているというモデルによって実測スペクトルを再現した。このことから 6 ピコ秒後においても、分子内のエネルギーのランダム化は完了していないということ結論した。中林らもアンチストークススペクトルのポンプ光波長依存性から、励起一重項状態でのトランス-スチルベンでは IVR が遅いということ結論している^{26,27}。また、Ondrias らは鉄ポルフィリンの振動緩和を飽和ラマン法によって調べた^{21,22}。彼らの結果によると、ヘムの 2 つの強いラマンバンド、 ν_4 と ν_7 との間で、アンチストークス/ストークス強度比から求めた振動温度が 2 つのモードの間で異なっているということを報告した。以上のようなことからスキーム I のような描像は必ずしも正しくないということがいわれはじめた。このような、IVR の問題は、RRKM 理論に代表されるような統計理論にもとづく反応論の問題と深くかかわっている²⁸。すなわち、RRKM 理論では反応座標以外の自由度にはエネルギーは統計的に分配されている、ということ仮定しており、この仮定が妥当かどうかは反応速度を予測する上で非常に重要な問題である。光反応後数ピコ秒において、エネルギー分配がどれだけ統計的になっているかをしらべるには、モード分解能・時間分解能両方をそなえた詳細な実験が必要で、特にアンチストークスバンドの強度の立ち上がりをもとに比べるのが重要である。そこで、われわれはそのような実験を、(d, d) 励起状態における NiOEP について行った。

3. 金属ポルフィリンの振動エネルギー緩和

まず、本研究で用いたニッケルオクタエチルポルフィリン (NiOEP) の光化学について述べる。NiOEP は図 2 に示すように可視域にポルフィリンの (π - π^*) 遷移に由来する電子励起状態をもっている。この (π - π^*) 遷移に分子を光励起すると、ニッケルの d 電子が励起された、(d, d) 励起状態へ素早く無輻射遷移することが知られている^{29,30}。この際に、分子は 1 万 cm^{-1} 程度の余剰エネルギーを受け取ることになる³¹。この (d, d) 励起状態の寿命は約 300 ピコ秒と比較的長いので、分子の振動エネルギー緩和

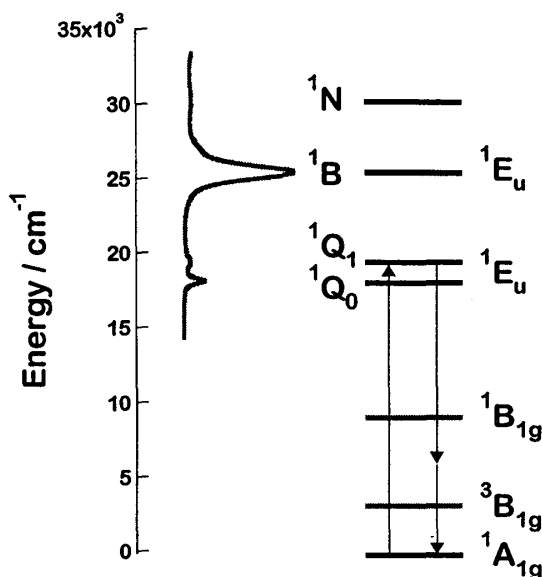


図 3. NiOEP のエネルギー図

和過程を電子緩和過程と分離して観測できる可能性がある。

図3にわれわれの用いた実験装置の模式図を示す³²。モード同期チタンサファイアレーザーの出力を1キロヘルツの繰り返しで増幅して得られた2.5ピコ秒のパルスをもとにして、光パラメトリック効果³³および誘導ラマン効果を用いて、それぞれプローブ光 (556 nm)、ポンプ光 (435 nm) を得

た (相互相関幅は2.3ピコ秒)。これら2種類の光は同軸に重ね合せ、試料へ照射した。試料からの散乱光は、シングル分光器で分光した後、液体窒素冷却型のCCD検出器によって検出した。プローブ光とポンプ光が試料にあたるタイミング差は、ポンプ光が通過する1軸ステージによって制御した。

NiOEP のストークス TR^3 スペクトルを図4に示す。比較のために1番下に電子基底状態のNiOEPの共鳴ラマンスペクトルをのせた。これらの時間分解スペクトルでは、未反応分子の寄与は差し引いてあり、また自己吸収効果を補正するため溶媒のバンド強度を利用してスペクトルの規格化を行ってある。負の遅延時間では、スペクトルは平らであるが、光励起とともに(d , d)励起状態のものに由来する新たなバンドが現れてくることがわかる。これらのバンド強度は時間とともに次第に弱くなっていき、1ナノ秒ではほとんどなくなっている。ここでは、 ν_4 と ν_7 という2本の強い

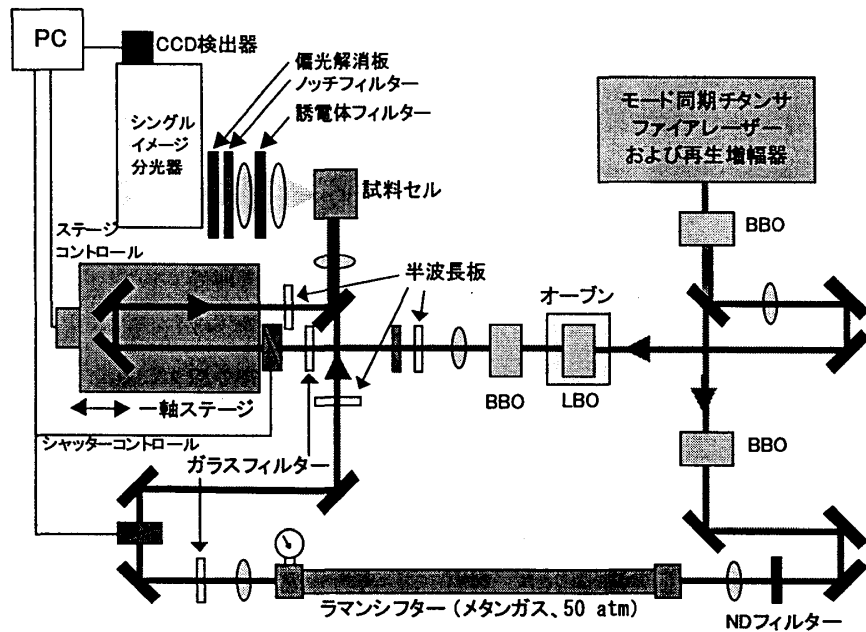


図3. ピコ秒 TR^3 分光装置図

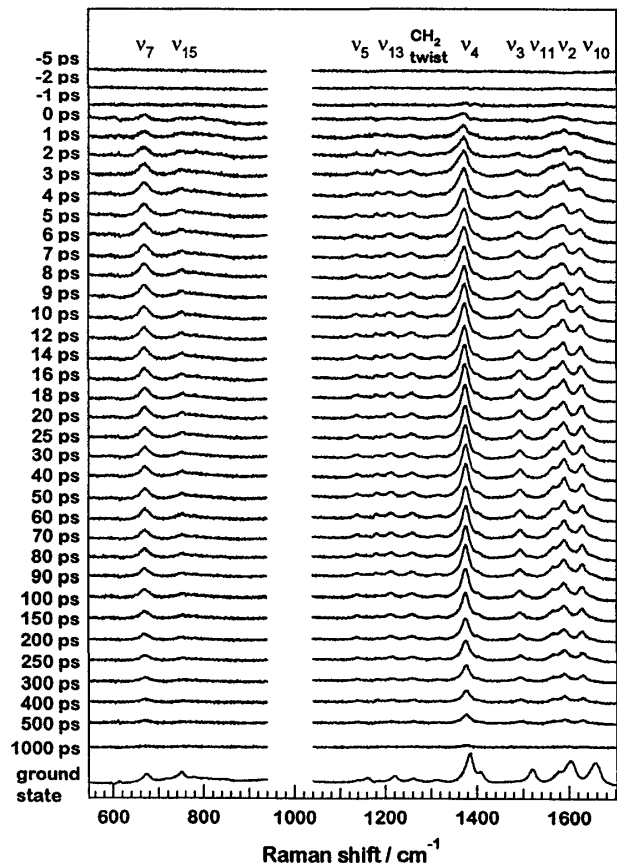


図4. NiOEP のストークス TR^3 スペクトル

ラマンバンドに注目する。これらはどちらもポルフィリン環の全対称伸縮振動に属するもので、 ν_4 はピロール環の伸縮振動、 ν_7 は呼吸振動的な性質を持っている³⁴。これらのバンド強度の時間挙動を調べるために、遅延時間に対してバンド強度をプロットしたものが図5である。まず、 ν_4 バンドの減衰についてみると、ひとつの指数関数でうまく表すことができることがわかった。このとき、求められた減衰の時定数は330ピコ秒で、これはHoltenのグループによって過渡吸収の実験^{29,30}から求められた(d, d)励起状態の寿命に一致する。また、立ち上がりに関してみると装置の応答関数で決まる瞬間的な立ち上りを示すことがわかった。このことは、(π, π^*)励起状態から(d, d)励起状態への無輻射遷移が350フェムト秒以下ですばやく起こっているということと一致する³⁰。さらに、 ν_7 バンドも ν_4 バンドでみられたものと同様の時間挙動を示すことがわかった。以上のように、今回のTR³分光測定は、Holtenのグループによって過渡吸収測定からの結論と矛盾しない結論を与えた。

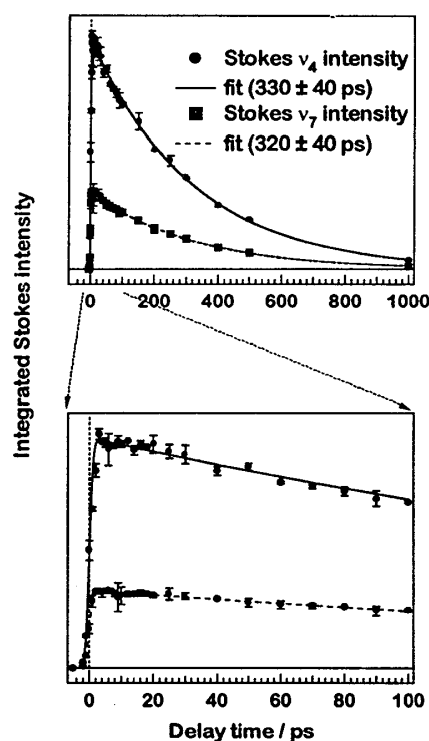


図5. ストークス ν_4 および ν_7 バンド強度の時間変化

次に、同じ光化学過程をアンチストークス側で見てみよう。NiOEPのアンチストークスTR³スペクトルを図6に示す。アンチストークススペクトルは、ストークススペクトルと同様に、光励起とともに強度が立ち上がり、その後徐々に減衰していくが、その減衰はストークススペクトルの場合に比べ速い。そこで、先程と同様に遅延時間に対してバンド強度をプロットした。まず、アンチストークス ν_4 バンドについてのプロットを図7に示す。明らかに減衰は2成分からなり、それぞれの時定数は11ピコ秒、340ピコ秒であった。2成分のうち、遅いほうの成分はストークス側で見られた減衰成分と時定数が一致するので電子緩和によるものと考えられる。また、速いほうの成分はストークス側では見られなかったもので、したがって振動緩和に由来するものと考えられる。立ち上がりについて

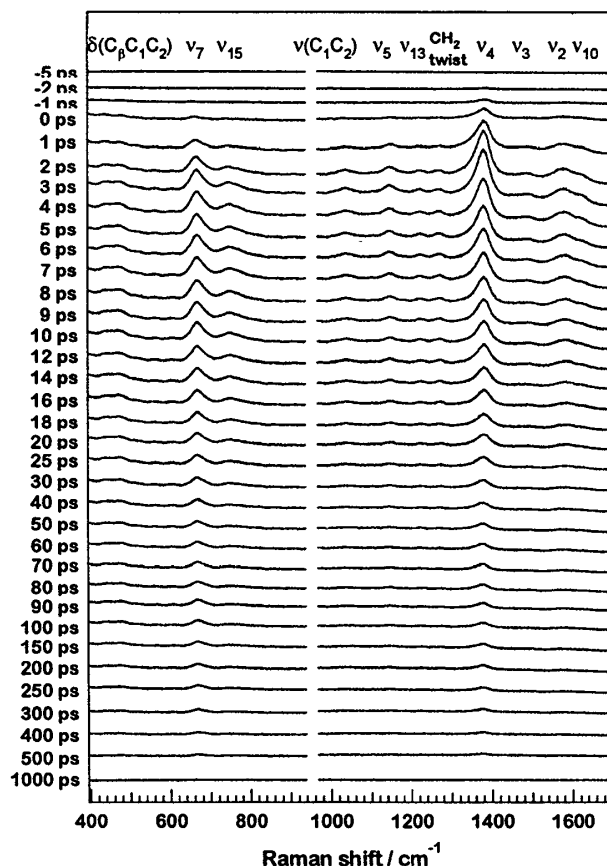


図6. NiOEPのアンチストークスTR³スペクトル

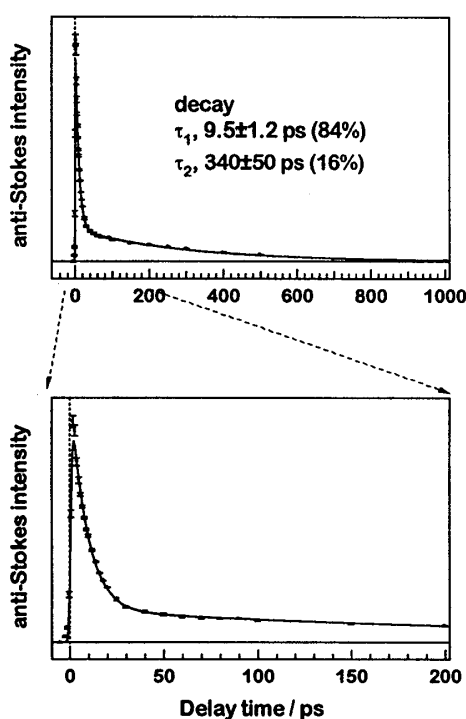


図 7. アンチストークス ν_4 バンド強度の時間変化

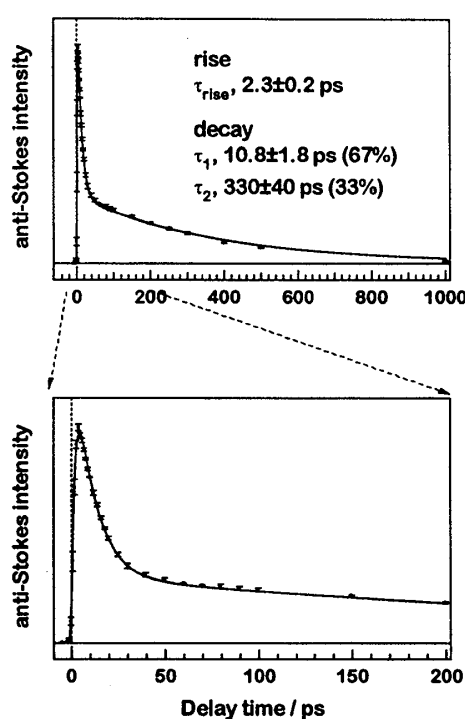


図 8. アンチストークス ν_7 バンド強度の時間変化

みると、ストークスバンドと同様に装置の応答関数で決まる瞬間的な立ち上がりを示すことがわかった。次に、アンチストークス ν_7 バンドについてのプロットを図 8 に示す。このバンドもアンチストークス ν_4 バンドと同様に 2 成分からなる減衰を示し、それらの時定数もほぼ同じであった。立ち上がりについてみると、ストークスバンドやアンチストークス ν_4 バンドとは異なり、立ち上がりに遅れがあることがわかった。そこで、ひとつの立ち上がり成分を入れて考えると、2.3 ピコ秒の立ち上がり成分で実測値をよく再現した。この立ち上がりのずれを確認するために初期の 20 ピコ秒について細かい時間間隔で測定した結果を図 9 に示す。明らかにアンチストークス ν_7 バンドには立ち上がりにずれがあることがわかる。このように、複数のアンチストークスバンドのなかで、立ち上がりにずれが見られるということは、観測の時間スケール内で IVR が完了していないことを示している³⁵。このようなアンチストークス強度の立ち上がりのずれは小さな余剰エネルギーの場合のナフタレンについて報告されているが³⁶、金属ポルフィリンのような大きな分子で観測されたのはこれがはじめてである。

ν_4 、 ν_7 バンドと同様の解析を、観測されたほかの 9 本のアンチストークスバンドについても行った。立ち上がりの

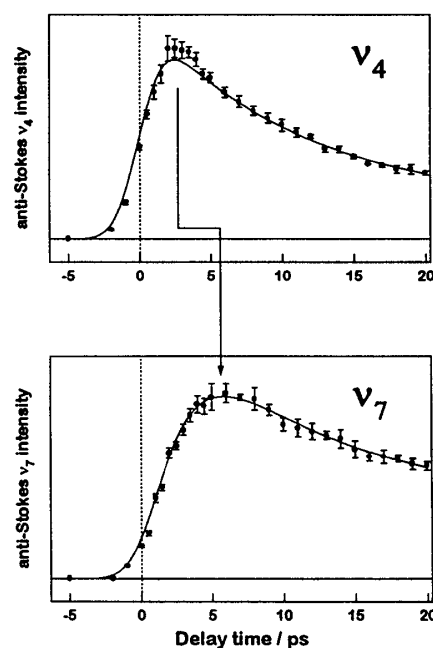


図 9. アンチストークス ν_4 および ν_7 バンド強度の立ち上がりのずれ

表I. アンチストークスバンド強度変化の時定数

モード	ν / cm^{-1}	$\tau_{\text{rise}} / \text{ps}$	τ_1 / ps	τ_2 / ps
A _{1g} 骨格モード				
ν_2	1596	<0.2	9.9±1.4	330±60
ν_3	1470	<0.2	10.9±3.4	370±80
ν_4	1370	<0.2	9.5±1.2	340±40
ν_5	1135	0.7±0.2	9.2±1.2	340±50
ν_7	667	2.3±0.2	10.8±1.8	330±40
B _{1g} 骨格モード				
ν_{11}	1556	0.8±0.2	9.0±1.5	320±60
ν_{13}	1210	1.1±0.3	11.8±2.0	310±60
ν_{15}	750	2.7±0.5	12.1±1.9	350±50
エチル基モード				
CH ₂ twist	1255	3.4±1.3	8.4±3.0	390±60
$\nu(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1022	1.0±0.2	11.0±1.5	340±50
$\delta(\text{C}_\beta\text{C}_1\text{C}_2)$	460	2.9±1.0	12.7±4.0	320±60

(注) (d, d)励起状態のラマン線の帰属は基底状態のラマン線の帰属に拠る

時定数、冷却過程の時定数、および電子緩和の時定数をそれぞれ表 I にまとめた。また、振動はその対称性によって3つに分類した³⁴。冷却過程の時定数、電子緩和の時定数はモードによってほとんど違いはないが、立ち上がりの時定数はモードに大きく依存する。この依存性についてながめてみると、2つの傾向があることがわかる。ひとつは、全対称モードでは立ち上がりは一般に速く、それに対して非全対称モードでは必ず立ち上がりに遅れがみられるということ、もうひとつは全対称モードの中でも高波数側にあるものは立ち上がりが早く、低波数側にあるものは立ち上がりが遅いということである。これは無輻射遷移直後の初期エネルギー分布を反映している可能性がある。以下、この2つの傾向について考察してみたい。

無輻射遷移に関する理論としては、無輻射遷移をBO近似の破れとする、Lin³⁷やBixon-Jortner³⁸の理論が知られている。電子状態を m, n 、それぞれの電子状態での振動を調和振動子で表したとき、相互作用行列要素は、

$$V_{mn}^{NBO} = \sum_k \frac{\hbar^2}{M_k} J_{mn}^k F_{mn}^k \quad (1)$$

ただし、

$$J_{mn}^k = - \left\langle \varphi_m(q, Q) \left| \frac{\partial}{\partial Q_k} \right| \varphi_n(q, Q) \right\rangle \quad (2)$$

$$F_{mn}^k = \left\langle \chi_{mk}(\nu_{mk}) \left| \frac{\partial}{\partial Q_k} \right| \chi_{nk}(\nu_{nk}) \right\rangle \prod_{j \neq k} \langle \chi_{mj}(\nu_{mj}) | \chi_{nj}(\nu_{nj}) \rangle \quad (3)$$

ここで、 φ, χ はそれぞれ電子波動関数、振動波動関数を、 q, Q は電子、核の座標をあらわす。この理論では相互作用行列要素 V_{mn}^{NBO} は、電子部分 J_{mn}^k と振動部分 F_{mn}^k に分けられ、さらに振動部分

は核座標を含む項と含まない項とに分けられる。 F_{mn}^k において、核座標を含まない項は余剰エネルギーを受け取るモード、accepting modeと呼ばれ、核座標を含む項は振動量子数を変化させ振電相互作用を引き起こすモード、promoting modeと呼ばれる。ある分子振動がpromoting modeになりうるための条件は、この J_{mn}^k の積分がゼロにならないこと、すなわち始状態と終状態の電子状態の対称性の直積が、振動モードと同じ対称性をもつことである。これをふまえて、NiOEPの場合について考えてみる。

ポルフィリンは大きな分子であり、またポテンシャルに関しての情報は特に電子励起状態についてほとんどないのでポテンシャルについて次のような仮定を置く (図10)。すなわち、無輻射遷移の始状態と終状態との間で振動数は変わらない、また基準振動の性質は変わらない (Duschinsky回転はない) ものとする。ただし、ポテンシャルの極小位置は2つの電子状態の間で変わるものとする。全対称モードに関してはその大きさを Δ とする。非全対称モードに関してはこのような仮定の下では極小位置は変化しないことになる。

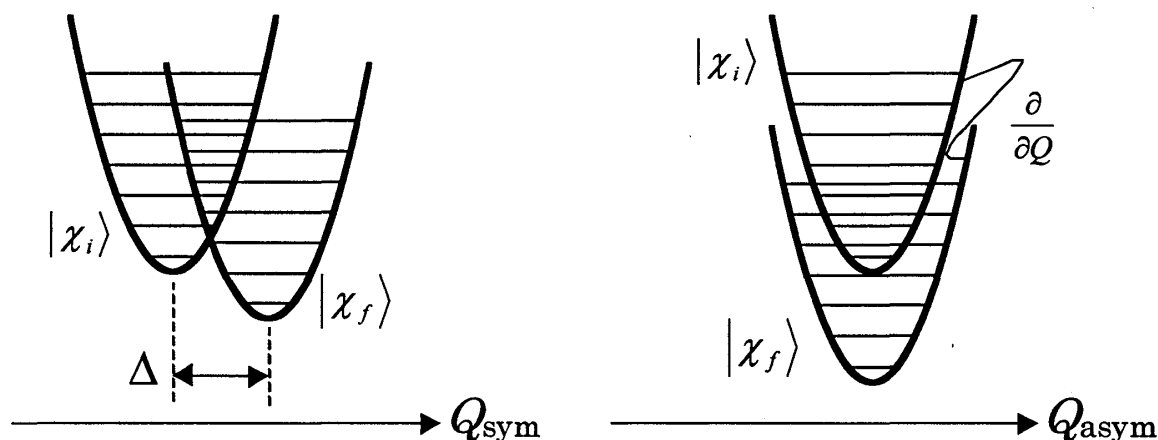


図10. 全対称モード (左) および非全対称モード (右) に関する無輻射遷移前 ($|\chi_i\rangle$) と無輻射遷移後 ($|\chi_f\rangle$) の振動ポテンシャル

それでは、このような仮定の下でNiOEPの場合について考えてみよう。用いたポンプ光の振動数はNiOEPの0-0遷移にほぼ一致しているので、遷移前の始状態では分子はほとんど振動励起されていないと考えられる。終状態で振動励起されているためにはその振動モードがpromoting modeかあるいはaccepting modeにならないといけない。まず、accepting modeになるには、つまり振動量子数ゼロとゼロ以外との振動波動関数の間で重なり積分が値を持つためには、ポテンシャルの極小点がずれていなければならない。このような要請を満たすものは、全対称振動のみとなる。また、promoting modeになるには、その振動の対称性が始状態 (E_u) と終状態 (B_{1g}) の電子状態の対称性の直積、 E_u 対称でなければならない ($E_u \times B_{1g} = E_u$)。したがって、観測された2種類の骨格振動、 A_{1g} と B_{1g} のうち、 A_{1g} モードはaccepting modeになりうるが、 B_{1g} モードはaccepting modeにもpromoting modeにもなりえないことになる。したがって、終状態で振動励起されている可能性のあるものは A_{1g} モードのみということがわかる。 A_{1g} モードにのみ速い立ち上がりが見られるのはこのような理由からであると考えられる。

次に、もうひとつの傾向、低波数にいくにしたがって立ち上がりに遅れが見られるという傾向について考えてみる。この傾向は、次のように説明することができる。ある大きさのエネルギーを受け取るためには、低波数のモードほど振動量子数を大きく変化させねばならない。振動量子数ゼロとゼロ以外の振動波動関数の重なり積分、

$$\left| \langle \chi_0 | \chi_n \rangle \right|^2 = \frac{s^{v_n}}{v_n!} e^{-s} \quad (4)$$

$$\text{ただし、} s = \frac{\Delta^2}{2} \quad (5)$$

をいくつかの Δ について示したものが図11である。 Δ の現実的な大きさの範囲内では、重なり

積分は振動量子数の変化が大きくなるにしたがって小さくなることがわかる。したがって、 Δ の大きさが大きく変わらなければ、低波数のモードほどaccepting modeとして働きにくいことになる。

以上のように、アンチストークスバンドの立ち上がりの違いは、振動モードがaccepting modeとしてよく働くかどうかの違いを反映していると考えられる。つまり、本研究では無輻射遷移直後の振動エネルギーの分布が、IVRによって十分に分子内で緩和する以前の状態を観測できたと考えられる。したがって、今後 F_{mn}^k の具体的な見積もりを行うことなどによって、いつくらいに振動エネルギーの統計的分布が達成されるかという問題だけではなく、accepting modeの概念に対する実験的な検証もできるのではないかと考えている。

4. まとめ

われわれが最近おこなった金属ポルフィリンの振動エネルギー緩和に関する研究成果について述べた。本研究において、IVRによる分子内のエネルギー移動の様子がはじめて観測された。本稿では紙面の都合で省略したが、IETの機構についてもわれわれは研究を行っている³⁹。TR³分光法は振動エネルギー緩和過程をモードごとにみることができユニークな手法であり、この手法が多くの分子に対して適用されれば、図1に示したような平衡状態へ至る分子内・分子間のエネルギーの流れが、大きな分子についてもより具体的に理解できるようになるに違いない。

謝辞

本稿で述べたわれわれの研究結果は、すべて分子科学研究所、北川禎三教授との共同研究の成果である。また、振動緩和の問題に目を向けるきっかけは、著者のポストドク時代のボスであるペンシルバニア大学、Robin M. Hochstrasser教授による。共鳴ラマン分光と金属ポルフィリンの面白さを教えてくださった北川教授と、高速分光の面白さを教えてくださったHochstrasser教授に深く感謝する。

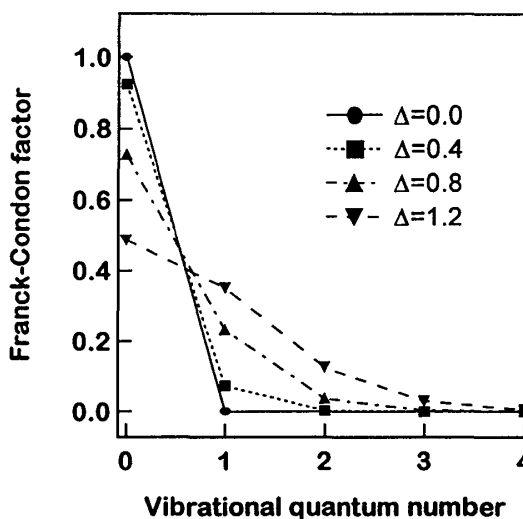


図11. 振動量子数ゼロとゼロ以外の振動波動関数の重なり積分

参考文献

- 1 T. Elsaesser and W. Kaiser, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 83-107 (1991).
- 2 A. Seilmeier and W. Kaiser, in *Ultrashort laser pulses, generation and applications*, Vol. 60, Second ed., edited by W. Kaiser (Springer-Verlag, Berlin, 1993), pp. 279-317.
- 3 J. C. Owrutsky, D. Raftery, and R. M. Hochstrasser, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 519-555 (1994).
- 4 N. H. Gottfried, A. Seilmeier, and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 326-332 (1984).
- 5 A. Laubereau, D. v. d. Linde, and W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1162-1165 (1972).
- 6 J. H. Andrae, E. L. Heasell, and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 625 (1956).
- 7 J. H. Andrae, *Proc. Phys. Soc. B* **70**, 71 (1957).
- 8 R. Bass and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. A* **254**, 94 (1957).
- 9 H. Graener and A. Laubereau, *Appl. Phys. B* **29**, 213-218 (1982).
- 10 H. Graener, R. Dohlus, and A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 306-310 (1987).
- 11 M. Bonn, M. J. P. Brugmans, and H. J. Bakker, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 81-86 (1996).
- 12 S. Woutersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker, *Science* **278**, 658-660 (1997).
- 13 H. Graener, M. Hofmann, and R. Zurl, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1745-1749 (1997).
- 14 A. Mokhtari, J. Chesnoy, and A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 593-598 (1989).
- 15 F. Wondrazek, A. Seilmeier, and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 121-128 (1984).
- 16 W. Wild, A. Seilmeier, N. H. Gottfried, and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 259-263 (1985).
- 17 F. Laermer, T. Elsaesser, and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 381-386 (1989).
- 18 R. J. Sension, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **97**, 5239-5242 (1992).
- 19 R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **98**, 6291-6315 (1993).
- 20 K. Lenz, M. Preiffer, A. Lau, and T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 340-346 (1994).
- 21 M. C. Schneebeck, L. E. Vigil, and M. R. Ondrias, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 251-256 (1993).
- 22 M. C. Simpson, E. S. Peterson, C. F. Shannon, D. D. Eads, J. M. Friedman, C. M. Cheatum, and M. R. Ondrias, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5110-5117 (1997).
- 23 S. Sato and T. Kitagawa, *Appl. Phys. B* **59**, 415-431 (1994).
- 24 J. Qian, S. L. Schultz, and J. M. Jean, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 9-15 (1995).
- 25 S. L. Schultz, J. Qian, and J. M. Jean, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1000-1006 (1997).
- 26 T. Nakabayashi, H. Okamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7189-7193 (1997).
- 27 T. Nakabayashi, H. Okamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9686-9695 (1998).
- 28 A. Nitzan, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 489 (1988).
- 29 D. Kim, C. Kirmaier, and D. Holten, *Chem. Phys.* **75**, 305-322 (1983).
- 30 J. Rodriguez and D. Holten, *J. Chem. Phys.* **91**, 3525-3531 (1989).
- 31 R. L. Ake and M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **17**, 408-416 (1970).
- 32 Y. Mizutani and T. Kitagawa, *Science* **278**, 443-446 (1997).
- 33 Y. Uesugi, Y. Mizutani, and T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5809-5815 (1998).
- 34 X.-Y. Li, R. S. Czernuszewicz, J. R. Kincaid, P. Stein, and T. G. Spiro, *J. Phys. Chem.* **94**, 47-61 (1990).
- 35 Y. Mizutani, Y. Uesugi, and T. Kitagawa, *submitted for publication*.
- 36 N. H. Gottfried and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **101**, 331-336 (1983).
- 37 S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **44**, 3759-3767 (1966).
- 38 M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715-726 (1968).
- 39 水谷泰久、北川禎三、1998年分子構造総合討論会要旨集、1E05.