総説

分光学的アプローチによる高振動励起多原子分子の振動ダイナミクス —HCP 分子の HCP $\leftrightarrow$ CPH 型異性化反応—

石川 春樹*・三上 直彦

東北大学大学院理学研究科化学専攻 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-8578)

*E-mail: haruki@qclhp.chem.tohoku.ac.jp

(2001年2月9日 受理)

Spectroscopic Approach to the Vibrational Dynamics of Highly Vibrationally Excited Polyatomic Molecules —HCP $\leftrightarrow$ CPH Isomerization of HCP molecule—

Haruki ISHIKAWA* and Naohiko MIKAMI

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578

*E-mail: haruki@qclhp.chem.tohoku.ac.jp

(Received February 9, 2001)

1. はじめに

近年の種々の分光法の発展や計算機性能の進歩などによって、多原子分子の高振動励起状態に関して実験及び理論の両面から様々な研究が行われるようになってきた¹⁾。高振動励起状態の研究は物理、化学の様々な観点から興味を持たれている。化学的観点では、単分子分解や異性化反応などは通常電子基底状態の高エネルギー領域を経て進行するため、高振動励起状態は化学反応の遷移状態とみなすことができ、反応過程において分子がどのように構造を変えるか、あるいはどの振動モードからどのモードへエネルギーが流れていくかなどの詳細な情報が得られると期待される。また、容易に想像できることは、高振動励起状態では振動準位間の相互作用が大きいために振動エネルギー構造が極めて複雑であろう。このような複雑さは、ともするとカオス的と評されるが、いわゆる非線形ダイナミクスの対象としても扱われることが多い。

後述する Stimulated Emission Pumping (SEP) 分光法の確立によって高振動励起状態の検出が可能となり、実験的な研究がさかんに行われるようになった^{1,2)}。振動エネルギーの解析には従来の振動力場計算をはじめ、有効ハミルトニアンやパイブロンモデル³⁾を用いた代数的解析なども発展してきている。理論研究の分野では計算機の発達に

よってより正確なポテンシャルエネルギー曲面の計算が可能となり、それを用いた量子力学的計算によって非常に高エネルギー領域までの振動準位エネルギーと波動関数を求めることや⁴⁾、古典力学あるいは半古典力学的な位相空間内の軌道の解析^{5,6)}による振動ダイナミクスの研究などが行われている。

高振動励起状態について精力的な研究が行われている代表的な分子の例としてアセチレンがある。Field ら⁷⁾、Herman ら⁸⁾、土屋・山内ら⁹⁾、山内ら¹⁰⁾のそれぞれのグループにより高振動励起状態の観測が行われてきた。単分子解離を起こす系については Moore らの D₂CO¹¹⁾、HFCO¹²⁾や Temps らによる CH₃O¹³⁾、DCO¹⁴⁾などの高振動励起状態の観測が行われており、実験、理論の研究が進められている。本稿では3原子水素化合物 HAB 分子の異性化反応

を対象とした高振動励起状態の研究について、筆者らが行ってきた HCP 分子の例を中心として、異性化反応を念頭に置いた高振動励起状態における振動ダイナミクスについての研究を総説する。

2. 高振動励起状態の観測方法

始めに高振動励起状態を実験的に観測する方法をまとめ

ておく。様々な方法があるが、電子基底状態内の振動遷移を直接観測する方法、電子遷移を利用する方法に分けて説明する。

2.1 直接吸収法

フーリエ変換赤外 (FT-IR) 吸収法やキャビティリングダウン (Cavity Ring-Down; CRD) 分光法の発展などにより、吸収スペクトル測定の高感度が向上している。そのために、遷移強度が小さな電子基底状態における振動準位の直接遷移を用いた高振動励起状態の直接観測が可能となってきた。HCN 分子を例にあげると、FT-IR 法¹⁵⁾では 15100 cm^{-1} まで、CRD 分光法¹⁶⁾では 23000 cm^{-1} までという非常に高いエネルギー領域まで振動準位が観測されている。これらの分光法は、振動遷移を直接観測するため、非調和性の大きな伸縮振動モードの高次倍音の観測に適している。これらの方法で観測された振動準位は FT-IR 法、CRD 分光法でそれぞれ $(\nu_{\text{CH}}^{\text{max}}, \nu_{\text{bend}}^{\text{max}}, \nu_{\text{CN}}^{\text{max}}) = (3, 5, 6), (7, 1, 3)$ である。

2.2 分散蛍光法及び SEP 分光法

振動遷移に比べて遷移強度の大きな電子遷移を用いる方法には、分散蛍光 (Dispersed Fluorescence; DF) 法や SEP 分光法がある。どちらも、まず電子励起状態のある振動準位に分子を励起し、そこからの自然放出や誘導放出による電子基底状態の高振動励起状態への遷移を観測する方法である。DF 分光法と SEP 分光法の違いは、中間状態である電子励起状態からの遷移を、蛍光を直接分光器で分光して観測するか、誘導放出による蛍光強度の減少として観測するかの違いであり、遷移の選択則や相対強度などは同一である。遷移強度は電子遷移における Franck-Condon 因子に基づき、適当な中間状態 (電子励起状態における振動準位) を選択することで、電子基底状態の振動基底状態とは大きく構造の異なる振動準位を観測することも可能である。Yang らは振動エネルギーで 18900 cm^{-1} までの領域の HCN 分子の SEP スペクトルを測定した¹⁷⁾。彼らが観測した準位は $(\nu_{\text{CH}}^{\text{max}}, \nu_{\text{bend}}^{\text{max}}, \nu_{\text{CN}}^{\text{max}}) = (0, 14, 7)$ であり、先に述べた FT-IR 法、CRD 分光法に比べると変角振動がより励起された準位が観測されている。これは、HCN 分子が電子基底状態で直線構造をとるのに対し、電子励起状態で曲がった構造になるため、電子遷移において変角振動が Franck-Condon 活性になるためである。

両分光法にはスペクトル分解能や検出感度、一度に掃引できる波数領域に関して一長一短があるので、両者は相補的に用いられている。図 1 に筆者らが測定した HCP 分子の DF 及び SEP スペクトルを示した¹⁸⁾。DF 分光法の利点は一度に掃引できる波長領域が広く、スペクトルの全体像をつかみ易いところにある。一方 SEP 分光法ではレーザーによる誘導放出を利用するため、レーザーの分解能がスペクトル分解能になり、高分解能のスペクトルが得られる。しかし、一度に掃引できる幅が少ないため、局所的な

図 1 HCP 分子の $\tilde{C}(030)-\tilde{X}(v_1v_2v_3)$ 遷移分散蛍光(a)及び SEP (b) スペクトル。励起には $P(2)$ 回転線を用いた。(b) のスペクトルで示したエネルギー領域は (a) 中に $\leftrightarrow$ で示した。SEP スペクトルでは回転線が分離されているが、図中に示したスキームのように回転遷移の選択則から P, R の 2 本が現れる。(文献 18 より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 1998.)

情報のみが得られる。また、誘導放出に用いるレーザー光による飽和効果が起こりやすいのでピーク強度の解析には注意を払う必要がある。最近では、高分解能の分光器と多チャンネル検出器を用いて SEP 分光法に劣らない高分解能 DF スペクトルの測定¹⁰⁾や、従来の方法では選択則や Franck-Condon 因子による制約のために観測できなかった振動準位も赤外-紫外二重共鳴法を励起に用いた DF および SEP 分光法により観測が可能となっている^{10,19)}。

3. HAB $\leftrightarrow$ ABH 型異性化反応に対する分光学的研究

異性化反応にはいろいろな種類があるが、ここでは化学結合の組換えを含む異性化反応を対象とする。特に、その基本となる 3 原子水素化合物 HAB 分子の HAB $\leftrightarrow$ ABH 型異性化反応を取り上げる。この系は最も単純な化学反応系の一つであり、実験理論両面からのアプローチが可能である。一般的に、この反応は電子基底状態の高エネルギー領域で進行するので、その領域の振動回転固有状態の解析によって異性化反応が特徴付けられるはずである。

では、分光学的に異性化反応を捕らえるとはどういうことであろうか。基本的に周波数領域の分光で得られるものは振動回転固有状態の固有エネルギーである。この固有エネルギーの解析から回転定数や振動定数等の分子定数が決

定される。回転定数は、その振動準位における分子の構造を直接反映する。従って、異性化のような大きな構造変化は回転定数の変化として現れると期待される。また、ポテンシャルエネルギー曲面上に大きく支配される振動エネルギー構造の変化も異性化に対する情報を与えるであろう。これらの分子定数の変化は主に異性化に伴う構造の変化を反映したものである。よりダイナミカルなものとしては、振動波動関数の情報がある。波動関数の形状はポテンシャルエネルギー曲面上の古典的な運動と密接に関連している。異性化に関連した新たな運動が生まれる場合には対応した振動波動関数を持つ準位が発生すると期待される。高励起振動準位の波動関数に関する情報を得ることができれば、異性化反応に対する理解が深まると期待される。

以下、まず始めに、 $\text{HAB} \leftrightarrow \text{ABH}$ 系で代表的な HCN 分子についての研究を概観した後、筆者らが研究を続けている HCP/CPH 系について話を進める。

3.1 $\text{HCN} \leftrightarrow \text{CNH}$ 系

HCN/CNH 系は以前から多くの理論的、実験的研究がなされている。理論研究では、*ab initio* 分子軌道計算によるポテンシャルエネルギー曲面を用いた量子力学的計算による振動準位などの情報^{20,21)}や、振動波束の時間発展²²⁾、ポテンシャルエネルギー曲面上での半古典的振動ダイナミクス²³⁾などの研究が行われている。Bowman らはポテンシャルエネルギー曲面の極小点から異性化障壁の上に至るまでの広いエネルギー領域について、 HCN/CNH 系の振動準位のエネルギーと波動関数を量子力学的に求め、振動準位が振動波動関数の形状から3つに分類できることを明らかにした²¹⁾。図2にそれぞれの波動関数の例を示した。一つは図2bのように波動関数が HCN 側の井戸に局在した準位で、次に図2cのように波動関数が CNH 側に局在した準位、最後に図2dのように波動関数が HCN 側から CNH 側まで広がった準位の3つである。それぞれ、 HCN 型準位、 CNH 型準位、“異性化”準位と呼ぶことにする。最後の“異性化”準位はそれらの準位が異性化反応において重要な役割を果たすであろうことから名づけた。この理論研究の結果で注目すべきことは、“異性化”準位が異性化障壁よりもエネルギー的に低いところから現れること、異性化障壁より高いエネルギー領域でも HCN 型や CNH 型の振動準位が依然として存在していることである。

HCN 分子の高振動励起状態に対して FT-IR 法¹⁵⁾、 CRD 分光法¹⁶⁾、 SEP 分光法^{17,24)}などによる実験研究も多く行われている。理論研究で予測されている異性化障壁を十分に超えたエネルギーを持つ振動準位も観測されている。しかしながら、これまでに実験的に観測された準位は全て HCN 型準位と帰属されるものであった。これは、観測された準位における変角振動の励起が前章で述べたように最大でも14量子であり、異性化反応を起こすには不十

図2 理論研究で得られた HCN 分子の高励起振動準位の波動関数。(a)は Jacobi 座標の定義で、 $\gamma=0^\circ$ で HCN 構造、 $\gamma=180^\circ$ で CNH 構造に対応する。(b)、(c)に示した振動準位はそれぞれ HCN 型 (0, 22, 0) 準位 ($E_{\text{vib}} = 14219.3 \text{ cm}^{-1}$)、 CNH 型準位 (0, 22, 0) 準位 ($E_{\text{vib}} = 14536.4 \text{ cm}^{-1}$) である。(c)はエネルギー的に最も低い非局在化した波動関数を持つ振動準位で $E_{\text{vib}} = 15206.0 \text{ cm}^{-1}$ である。(文献21より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 1993.)

分であるためと考えられる。 HCN/CNH 系で異性化反応の研究を行うには、変角振動がさらに励起した準位を観測する必要がある。 DF/SEP 分光法で測定するにはこれまでに用いられた準位と異なる中間状態を選ぶとさらに変角振動の励起した準位を観測できると考えられるが、電子励起状態が真空紫外領域にあたり光源の選択が難しいことや速い前期解離過程のために測定は困難である。そこで、同族の HCP 分子を対象とした研究が行われるようになった。

3.2 $\text{HCP} \leftrightarrow \text{CPH}$ 系

HCP 分子は1961年に Gier によって初めて合成され、3つの基準振動 (CH 伸縮 (ν_1), 縮重変角 (ν_2), CP 伸縮 (ν_3)) の基音が測定された²⁵⁾。振動数はそれぞれ、 3216.89 cm^{-1} , 674.03 cm^{-1} , 1278.28 cm^{-1} である。 HCN 分子との対比から、 HCP 分子にも CPH 型の異性体が存在するかという観点からポテンシャルエネルギー曲面の理論計算が行われてきた²⁶⁻³²⁾。最新の *ab initio* 分子軌道計算³²⁻³⁴⁾から得られたポテンシャルエネルギー曲面を図3に示した。図3aでは、等高線図の形で表示したポテンシャルエネルギー曲面が、3bでは HCP から CPH に至る異性化反応の最小エネルギー経路にそった断面が示されている。理論計算では図3aに示した CP 原子間距離 (r), H 原子と CP の重心との距離 (R), r と R の成す角 (γ) の

図3 理論研究で得られた HCP 分子のポテンシャルエネルギー曲面。(a)等高線図。等高線は最小点のエネルギーを0として0.236 eV から0.25 eV 刻みで示している。CP 核間距離は $r=2.893 a_0$ に固定している。理論計算で用いた Jacobi 座標の定義も図中に示してある。 $\gamma=180^\circ$ が HCP 構造、 $\gamma=0^\circ$ が CPH 構造に対応する。図2の HCN と γ のとり方が異なることに注意。(b) HCP 構造から CPH 構造へ至る最小エネルギー経路に沿ったポテンシャル断面図。横軸は Jacobi 座標 γ である。 $\diamond$ は“ノーマル型”振動準位の波動関数の最大の広がりを示し、 $\circ$ は“異性化”準位の波動関数の最大の広がりを示す。(文献34より転載; Reprinted, with permission, from the Annual Reviews of Physical Chemistry, Volume 50, ©1999, by Annual Reviews www.AnnualReviews.org)

Jacobi 座標が用いられている。HCP 分子の場合 CPH 型の構造は極小点ではなく、むしろポテンシャル障壁にあたり、異性体は存在しない。CPH 型のポテンシャル障壁の高さは HCP 型のポテンシャル極小点を基準として3.392 eV (27360 cm^{-1})である。解離限界 ($D_0 \sim 41660 \text{ cm}^{-1}$)は CPH 型のポテンシャル障壁よりも15000 cm^{-1} 以上高いので CPH 型の鞍点より上にも離散的な振動準位、つまり CPH 型の構造をとり得る振動準位が存在する。従って、厳密な意味での異性化反応ではないが、H 原子が C 原子側から P 原子側まで移動した状態では化学結合の性質が CH 結合から PH 結合へと変化しているため HCP $\leftrightarrow$ CPH 系は HAB 分子の異性化反応のプロトタイプと考え

ることができる。この意味で本稿では HCP 分子の異性化を特に“異性化”と記す。

まず、HCP 分子のこれまでの分光学的研究について簡単にまとめておく。HCP 分子の電子基底状態については、Dréan らによって純回転スペクトルの測定が³⁵⁾、Cabana ら³⁶⁻⁴⁰⁾や Winnewisser ら⁴¹⁾の研究グループによって6500 cm^{-1} 程度までの領域の詳細な赤外吸収スペクトルの測定が行われている。HCP 分子の電子励起状態に関しては、Johns らによって410-235 nm の広い波長領域にわたる電子遷移が吸収スペクトルによって観測されている⁴²⁾。その後、レーザー誘起蛍光スペクトルによる帰属の再検討^{43,44)}や、*ab initio* 分子軌道計算による電子励起状態に関する理論研究⁴⁵⁻⁴⁷⁾もなされている。これまでに、2つの一重項状態 ($\tilde{A}^1A'$, $\tilde{C}^1A'$) と4つの三重項状態が観測されている^{42,48)}。2つの一重項状態はともに曲がった構造をとるため、変角振動が電子遷移における Franck-Condon 活性なモードとなる。従って電子励起状態から電子基底状態への遷移では、電子基底状態における変角振動が励起した準位への Franck-Condon 強度が大きいので、DF あるいは SEP 分光法による高振動励起状態の研究に適している。HCP 分子の高振動励起準位についての研究は Lehmann らによって始めて行われた⁴⁹⁾。彼らは $\tilde{A}^1A'$ 状態からの DF スペクトルを測定し、変角及び CP 伸縮振動の励起した準位を観測した ($E_{\text{vib}} \leq 16912 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 \leq 27$)。その後、Chen ら⁵⁰⁾、Ishikawa ら⁵¹⁾は SEP 分光法を用いてさらに高エネルギー領域の測定を行い、高エネルギー領域における分子定数の変化などを見出し、“異性化”について議論した。この実験結果がきっかけとなり、多くの理論研究が行われた^{33,52-56)}。現在では HCP 分子の“異性化”について、実験理論両面からのアプローチによりその多くが明らかとなってきた³⁴⁾。

以下本稿では、HCP 分子の高振動励起状態についての実験的、理論的研究結果を概説する。まず、HCP 分子の振動構造の基本となるポリアド構造について説明した後、低エネルギー領域で見られる“異性化”準位の発生についての問題、次にさらに高いエネルギー領域で観測された分子定数の変化と“異性化”反応の関係について述べる。

4. ポリアッド構造

HCP 分子の振動を記述する上で非常に重要な役割を果たしているのがポリアド (polyad) 構造である。以下の議論を理解しやすくするためにもここでポリアド構造の概念を説明する。

振動準位間に Fermi 共鳴⁵⁷⁾のような非調和相互作用が働いている場合、相互作用を通して振動準位間のカップリングが生じる。特に相互作用しあう準位がエネルギー的に近い場合には準位間の混合が大きくなる。HCP 分子の場合、変角振動の倍音と CP 伸縮振動の基本音が近いため変

図4 ポリアッド構造の模式図. HCP 分子における Fermi 共鳴型の相互作用をモデルとした. 左側は 0 次基底 (摂動を受ける前) で表した振動準位, 右側は Fermi 共鳴で振動準位間の相互作用が起こった後の固有振動準位を示した. 振動準位の表記 $[v_1, P, i]$ については本文を参照のこと.

角-CP 伸縮振動の間に CO_2 分子でよく知られている Fermi 共鳴が存在する. まず, Fermi 共鳴により (020) 準位と (100) 準位が相互作用する. 次に (040) 準位は (120) 準位と相互作用するが, (120) 準位は (200) 準位とも Fermi 共鳴しているために (040), (120), (200) の 3 準位が相互作用しあう. 図 4 にその様子を模式的に示した. このようにエネルギー的に近く非調和共鳴の条件を満たして相互作用しあう振動準位群をポリアッドと呼ぶ. 一つのポリアッドに属する振動準位は全て同じポリアッド量子数 P を持つ. HCP 分子の変角-CP 伸縮振動ポリアッドでは $P = v_2 + 2v_3$ と定義される. 縮重変角振動 2 量子と伸縮振動 1 量子の間の Fermi 共鳴の相互作用エネルギーは $\sqrt{(v_2 - l)^2(v_3 + 1)}$ に比例する. 従って振動量子数が大きくなると相互作用は大きくなり, 振動準位間の混合も激しくなる. そのため, 相互作用前の振動量子数による振動準位の帰属はもはや意味をなさなくなる. そこで, (v_2, v_3) により振動準位を指定する代わりにここではポリアッド量子数を用いて $[P, i]$ とする, ここで, i は単の一つのポリアッドの中のエネルギーの順番を表し, $i=0$ が一番エネルギーの高いもの, $i=P/2$ が一番低エネルギーのものとする.

筆者らが解析を行ったエネルギー領域では, CH 伸縮振動と他の振動モードとの相互作用は小さいので, CH 伸縮振動量子数 v_1 はよい量子数となる. 従って, 各ポリアッドは (v_1, P) で指定され, 各振動準位は $[v_1, P, i]$ で指定することができる.

図5 量子力学計算によって得られた HCP 分子の高励起振動準位の波動関数とそれに対応する古典周期軌道 (実線). (a) は “ノーマル型” 変角振動励起準位で (b) は “異性化” 準位と帰属された. 変角振動量子数及び振動エネルギーはそれぞれ, (a) 24, 15141.5 cm^{-1} , (b) 26, 15497.1 cm^{-1} . (文献34より転載; Reprinted, with permission, from the Annual Reviews of Physical Chemistry, Volume 50, ©1999, by Annual Reviews www.AnnualReviews.org)

5. 振動ダイナミクスから見た HCP 分子の異性化反応

5.1 量子力学的振動波動関数から見た “異性化”

Schinke らのグループは先に述べた *ab initio* ポテンシャルエネルギー曲面を用いた量子力学的計算によってポテンシャル障壁を超えるまでの広いエネルギー領域にわたる振動準位のエネルギーと波動関数を求めた^{33,52,53}. 非常に高精度のポテンシャルエネルギー曲面を用いた結果, 量子力学計算で求められた振動準位エネルギーは実測のそれと非常に良い一致を示している³³. HCP 分子は先に述べたように CH 伸縮, 変角, CP 伸縮の 3 つの振動モードを持つ. しかしながら, 振動波動関数を注意深く観察した結果, 彼らは性質の異なる 2 種類の変角振動が存在することを見出した. この 2 種類の振動の違いは波動関数を見ると明らかである. 図 5 に代表的な波動関数の例を示した. 図 5 は変角座標 γ と CP 伸縮座標 r に対するポテンシャルの断面上に波動関数を射影したものである. 振動波動関数からわかるように, 図 5a の振動準位では HCP 分子が曲がるに伴って CP 結合距離が増加する. この波動関数の形状は変角振動と CP 伸縮振動の相互作用を示しており, 先に述べた Fermi 共鳴を示している. 一方, 図 5b の振動準位は純粋な変角振動の波動関数形状を示しており, 変角振動と CP 伸縮振動が独立している. ここで注目すべきことは, 低いエネルギー領域では, 前者のような CP 伸縮振動準位と Fermi 共鳴した変角振動準位のみが存在し, 後者のような純粋な変角振動準位は振動エネルギーが 11000 cm^{-1} を超えたところで初めて現れることである.

Schinke らは古典力学的な位相空間内の運動の軌道の解析も行っている. エネルギーの低い領域では 3 種類の周期軌道が存在する. 彼らはそれらを $[B]$ 型, $[R]$ 型, $[r]$ 型と呼んだが, それぞれ変角振動, CH 伸縮振動,

CP 伸縮振動に対応する。[B] 型軌道のポテンシャルエネルギー曲面上での軌跡は上述の CP 伸縮振動と Fermi 共鳴を起こした形の変角振動の波動関数とよい一致を示している。エネルギーが高くなると突然2つの周期軌道が発生する。一つは安定な周期軌道でもう一方は不安定な周期軌道である。この様子はサドル・ノード型の分岐 (saddle node bifurcation) であるため、それぞれ [SN] 型、[$\overline{SN}$] 型と呼ばれた。量子力学的計算で見出された純粋な変角振動はちょうど [SN] 型周期軌道に対応した振動となっている事がわかった。

HCP 分子では Fermi 共鳴を起こしている変角振動状態 ([B] 型) はポテンシャルの底から非常にエネルギーの高い領域まで存在している。従って、HCP 分子においてはこのような振動が典型的な変角振動であり、これを以下“ノーマル型”準位と呼ぶことにする。反対に純粋な変角振動準位は HCP 分子においてはむしろ“イレギュラー”であり、このような準位を“異性化”準位と呼ぶ。後者が“異性化”準位と呼ばれる所以は以下のような事実による。図 3b には振動エネルギーを増加していった場合の“ノーマル型”及び“異性化”準位における変角座標 γ の最大振幅が示されている。“ノーマル型”では波動関数の変角座標方向の振幅が約 40° の領域に限られているのに対し，“異性化”準位の場合はエネルギーの増加につれて最大振幅角度も大きくなり、CPH 領域へ波動関数が伸びていっている。“異性化”準位がエネルギーの増加につれてどのように発展していくかは図 6 に示したとおりで，“異性化”反応の最小エネルギー経路に沿って波動関数が発展していく様子がよく現れている。この図を見ると図 5b の準位が“異性化”準位と呼ばれる準位に属することがよくわかる。波動関数の形状以外の違いとしては，“異性化”準位は“ノーマル型”準位に比べて大きな (5-10%) 回転定数を持つこと、非調和性が大きく振動エネルギー間隔の変化が大きいことなどが示されている。

さらに、Schinke らは“異性化”準位の発生とポリアド構造の関係について言及している。図 7 に $(v_1, P) = (0, 14)$ 及び $(0, 22)$ のポリアドに属する振動準位の波動関数を示した。 $[v_1, P, i] = [0, 14, 0]$ 準位の波動関数は先に述べた [B] 型のもので、[B] 型周期軌道の軌跡に沿って波動関数が広がり、それと直交するような節が並んでいる。エネルギーが低くなるにつれて、すなわち i が大きくなるにつれて、波動関数の形は [B] 型から [r] 型へと徐々に変化していく。[r] 型周期軌道の軌跡は図中の r 軸上になるので、 $[0, 14, 7]$ 準位の波動関数は r 軸に沿って広がっている。 $P=22$ ポリアッドの場合、エネルギーが高い準位では、節の数や波動関数の広がりには違いはあるものの基本的に $P=14$ ポリアッドの場合と同じ特徴の形状を示している。ところが、 $[v_1, P, i] = [0, 22, 9]$ 及び $[0, 22, 11]$ の準位で明らかに異なる形状の波動関数を持

図6 “異性化”準位の波動関数。それぞれ上段は (γ, r) 平面、下段は (γ, R) 平面でのポテンシャルエネルギー曲面 (a), (f) と波動関数 (b)-(e), (g)-(j))。変角振動量子数はそれぞれ, (a), (g) 15, (c), (h) 18, (d), (i) 21, (e), (j) 26。横軸 γ は 180° - 40° 、縦軸は r が 2.32 - $4.00 a_0$, R が 1.58 - $6.00 a_0$ の範囲を示している。(文献53より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 1997.)

図7 量子力学計算で得られた HCP 分子の高励起振動準位の波動関数。(a) $(v_1=0, P=14)$ ポリアッドに属する振動準位。(b) $(v_1=0, P=22)$ ポリアッドに属する準位。左上は (γ, r) 平面でのポテンシャルエネルギー曲面。振動準位の表記 $([v_1, P, i])$ については本文を参照のこと。(文献34より転載; Reprinted, with permission, from the Annual Reviews of Physical Chemistry, Volume 50, ©1999, by Annual Reviews www.AnnualReviews.org)

つ振動準位が現れている。これらの準位の波動関数は [SN] 型周期軌道の軌跡に沿って広がっており，“異性化”準位であることがわかる。この“異性化”準位の発生

とポリアドの関係については有効ハミルトニアンを用いた解析や半古典力学的解析で議論する。

5.2 HCP 分子の“異性化”状態の実験的観測

筆者らは理論研究によって“異性化”準位が出現すると予測されたエネルギー領域の高励起振動準位を観測し、回転定数や振動構造、あるいは振動準位の性質を表す波動関数の形状の変化という観点から HCP 分子の“異性化”準位の実験的同定およびその解析を行った^{18,58)}。

実験的に得られるスペクトルには波動関数の情報はスペクトル強度として間接的に含まれている。電子遷移における遷移強度には Franck-Condon 因子として振動波動関数が関与しているが、直接波動関数について議論できることは少ない。しかしながら、波動関数の形状が大きく異なる準位への Franck-Condon 因子はやはり大きく異なると期待される。従って、スペクトルパターンの変化や不規則なバンドの出現は波動関数の形状についての情報の一つと考えられる。

図 8 に筆者らが測定した HCP 分子の $\tilde{C}^1A' - \tilde{X}^1\Sigma^+$ 遷移の DF スペクトルを示した¹⁸⁾。横軸は電子基底状態における振動エネルギーに変換したものである。明瞭な変角振動 2 量子のプログレッションが見られる。これは、電子励起状態での平衡構造が曲がった構造をとっているためである。振動エネルギーが大きくなってくると、このプログレッションからは外れているが大きな強度を持つバンド（図 8 中の*印）が $\tilde{X}$ 状態における高エネルギー領域に観測された。低エネルギーの領域から続くプログレッションは“ノーマル型”準位への遷移であると帰属できるので、高エネルギー領域において初めて現れる異常な強度パターンを示すバンドは“ノーマル型”準位とは異なる形状の波動関数を持つ準位、すなわち“異性化”準位への遷移であると予想される。SEP スペクトルの測定からこれらのバンドに対応する $\tilde{X}$ 状態の振動準位はどれも他の準位に比べて大きな (5–10%) 回転定数を持っていることがわかった。このことは、理論研究による“異性化”準位は大きな (5% 程度) 回転定数を持つという予測とも一致しており、存在するエネルギー領域も合せて考慮し、これらの準位を“異性化”準位と帰属した。これは、“異性化”状態の初めての実験的同定である。さらに以下に述べる有効ハミルトニアンモデルを用いた解析の結果、今回観測した“異性化”準位が確かに異なる形状の波動関数を持つことが示された。

5.3 有効ハミルトニアンモデルを用いた解析⁵⁹⁾

通常的光学的解析では適当なモデルを設定し、観測した準位エネルギーを再現するように分子定数を求め、分子構造を決定する。系のハミルトニアン ($\hat{H}$) 中のポテンシャル関数の非調和項の影響は通常摂動論に基づいて扱われ、その結果振動エネルギーは振動量子数の多項式で表される。Fermi 共鳴のように摂動的に扱えない場合はその相

図 8 HCP 分子の $\tilde{C}^1A' - \tilde{X}^1\Sigma^+$ 遷移 DF スペクトル。励起に用いた中間準位は図中に示した。図中*印の各バンドに対応する電子基底状態の振動準位が“異性化”準位であると帰属された。(文献18より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 1998.)

互作用をあらわに取り扱う必要がある。ここでは、先に述べたように HCP 分子で知られている変角振動 2 量子と CP 伸縮振動 1 量子との間の Fermi 共鳴をあらわに取り入れた解析を行った^{18,34)}。Fermi 共鳴を与えるポテンシャル関数の非調和項を $\hat{V}'$ とし、全ハミルトニアンが $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}'$ で表されるとする。 $\hat{H}_0$ の固有 (振動) エネルギー、固有関数 (振動波動関数) は $\hat{H}_0$ の固有状態を基底とするハミルトニアン行列の対角化によって得られる。ハミルトニアン行列要素は以下のように置いた。

$$\begin{aligned} \langle v_1, v_2', v_3 | \hat{H} | v_1, v_2', v_3 \rangle &= \langle v_1, v_2', v_3 | \hat{H}_0 | v_1, v_2', v_3 \rangle \\ &= \sum_i \omega_i^0 v_i + \sum_{i \leq j} x_{ij}^0 v_i v_j + \sum_{i,j,k} y_{ijk}^0 v_i v_j v_k + z_{222}^0 v_2^3 + g_{22} l^2 \quad (1) \\ \langle v_1, v_2', v_3 | \hat{H} | v_1, (v_2-2)^l, v_3+1 \rangle &= \langle v_1, v_2', v_3 | \hat{V}' | v_1, (v_2-2)^l, v_3+1 \rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \sqrt{(v_2^2 - l^2)(v_3+1)} \left\{ k_{223} + \lambda_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \lambda_2 v_2 \right. \\ &\quad \left. + \lambda_3 (v_3+1) + \mu_{22} v_2^2 + \mu_{23} v_2 (v_3+1) + \mu_{33} (v_3+1)^2 \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

解析を行ったエネルギー領域では、CH 伸縮振動と他の振動モードとの相互作用や異なるポリアド量子数 P をもつ準位間の相互作用は小さく無視できるので、 v_1 及び P がよい量子数となる。ここでは、実測値の多い $v_1=0$, $l=0$ の準位エネルギーのみを用いて最小二乗フィットを

表1 最小二乗法により得られた有効ハミルトニアンのパラメータ. 全ての値は cm^{-1} 単位で, () 内の数字はパラメータ誤差を示す. フィットには実測の82振動単位エネルギー ($E_{\text{vib}} \leq 22052 \text{ cm}^{-1}$) を用い, 実測値と計算値のずれの標準偏差は 8.3 cm^{-1} であった

パラメータ	値	パラメータ	値
ω_2^0	679.01(15)	$k_{223} + \lambda_1/2$	12.51(29)
ω_3^0	1284.09(30)	λ_2	0.279(28)
x_{22}^0	-4.935(38)	λ_3	-1.186(47)
x_{23}^0	-4.98(14)	μ_{22}	-0.0069(12)
x_{33}^0	-5.56(12)	μ_{23}	0.0151(23)
y_{222}^0	0.2255(20)	μ_{33}	0.0298(25)
y_{223}^0	0.0065(35)		
y_{233}^0	0.0698(98)		
y_{333}^0	-0.0358(99)		
z_{2222}^0	-0.005898(34)		

行い, 実測の振動エネルギーを再現するように $\hat{H}$ 中のパラメータを決定した. 表1にその結果を記した. 通常の分光研究では分子定数の決定を目的とすることが多いが, ここではさらに波動関数について解析を行った. ポリアッド P の i 番目の $\hat{H}$ の固有関数 (振動波動関数) ($\Psi(P, i)$) は, ハミルトニアン行列の対角化の際に得られた係数 (固有ベクトルの成分 a_n^i) を用いることで $\hat{H}_0$ の固有関数 ($\phi(v_2, v_3)$) の線形結合で表すことができる.

$$\Psi(P, i) = \sum_{n=0}^{P/2} a_n^i \phi(v_2 = P - 2n, v_3 = n) \quad (3)$$

図9, 10に有効ハミルトニアンモデルを用いた解析の結果を示す. 図9には $P=14, 22$ の例として, それぞれの固有振動準位を構成する0次波動関数の重み ($|a_n^i|^2$) をヒストグラムで示した. $P=14$ のように低いエネルギー領域では, 0次波動関数が分配されて固有状態をつくっていることがわかる. 波動関数の変化をよりわかりやすく見るために, 固有状態の波動関数を図10に示した. (3)式で示したように0次波動関数がわかれば固有関数を求めることができる. ここでは, 正確ではないが調和振動子の波動関数を0次波動関数として用いた結果を示す. 高エネルギー側の準位が (q_2, q_3) 平面でU字型の波動関数を持っているが, この形状は $2\omega_{\text{bend}} : 1\omega_{\text{stretch}}$ 型 Fermi 共鳴に良く見られるパターンであり, 複数の0次波動関数が寄与している. 一方, エネルギーの低い準位ではよりCP伸縮振動励起準位の重みが大きくなり, 最も低いエネルギーの準位 ($i=P/2=7$) では, ほぼCP伸縮励起準位になっている. このポリアッドでは, まだ“異性化”準位が発生しない領域で, ポリアッド内の0次波動関数の重みの分布が固有エネルギーの高い方から低い方へ比較的滑らかに変化している. 実験結果の解析から得られた波動関数の形状やポリアッド内での変化の様子が理論研究で求められ

図9 HCP分子の有効ハミルトニアン行列の固有ベクトル解析で得られた各振動固有単位における0次振動準位の重み ($|a_n^i|^2$). それぞれ(a)は ($v_1=0, P=14$) ポリアッド, (b)は ($v_1=0, P=22$) ポリアッド. 引数 i, n はそれぞれ振動固有単位, 0次振動準位を指す.

図10 HCP分子の有効ハミルトニアン行列の固有ベクトル解析で得られた振動波動関数. (a)は ($v_1=0, P=14$) ポリアッド, (b)は ($v_1=0, P=22$) ポリアッド. 横軸は変角振動座標 (q_2), 縦軸はCP伸縮振動座標 (q_3) を表す. 各 i は図9と対応している.

たもの (図7) と非常によく一致していることがわかる. $P=22$ ポリアッドについての解析結果も図9b, 10bにそれぞれ示した. このポリアッドでは, “異性化” 準位が発生

している ($i=8, 10$ の準位). エネルギーの高い準位では 0 次波動関数の重みの分布や固有波動関数の基本的形状が $P=14$ のものによく似ていることがわかる. ところが, エネルギーが低い準位では様相が異なっている. $P=14$ ではポリアッド内の 0 次波動関数の重みの分布が固有エネルギーの高い方から低い方へ比較的滑らかに変化していたが, $P=22$ では $i=7, 8, 9, 10, 11$ の間で分布の様子がそれぞれ大きく異なっている. $i=0-7, 9, 11$ と並べてみると比較的 $P=14$ と似かよっていることがわかる. この挙動は固有波動関数を見てもわかる. $i=8, 9, 10, 11$ の順番が理論研究の結果とは入れ替わっているが, 基本性質は同じである. $i=8, 9, 10, 11$ で波動関数の性質が入れ替わる様子は後述の半古典論で理解できる.

有効ハミルトニアンモデルの解析から得られた結果は量子力学的に求められたものと非常に良い一致を示した. 解析の結果, 性質が大きく異なる“異性化”準位と“ノーマル型”準位ではあるが, それらはフェルミ共鳴の枠組みの中で同時に取り扱えることが明かとなった. 観測した“異性化”準位の帰属は上述の回転定数の大きさだけでなく, 波動関数の形状からも確かめることができた.

5.4 古典論, 半古典論から見た振動ダイナミクス

高振動励起状態における振動ダイナミクスは古典力学, 半古典力学に基づいた解析からも理解できる. まず, 上述の有効ハミルトニアンに対応する古典ハミルトニアンを以下のように置く^[34,54,55].

$$H = \sum_i \omega_i I_i + \sum_{i \leq j} x_{ij} I_i I_j + y_{222} I_2^2 + z_{2222} I_2^4 + 2I_2 I_3^{1/2} \cos(2\varphi_2 - \varphi_3) \left(k + \sum_i k_i I_i \right) \quad (4)$$

ここで (I_k, φ_k) は作用, 角変数様の共役座標の組であり,

$$\begin{aligned} q_k &= \sqrt{2I_k} \cos \varphi_k, \\ p_k &= -\sqrt{2I_k} \sin \varphi_k \quad (1 \leq k \leq 3). \end{aligned} \quad (5)$$

である. ここで, 以下のようなカノニカル変換により (I_2, φ_2) 及び (I_3, φ_3) から新しい共役変数の組 (I, θ) 及び (J, ψ) を取り直すと古典力学的解析が簡単になる.

$$\begin{aligned} I &= I_2 + 2I_3, \\ J &= 2I_3, \\ \theta &= \varphi_2, \\ \psi &= \frac{\varphi_3}{2} - \varphi_2. \end{aligned} \quad (6)$$

この場合, I_1, I は運動保存量となり, Einstein-Brillouin-Keller (EBK) 量子化則により作用積分は

$$\begin{aligned} I_1 &= v_1 + \frac{1}{2}, \\ I &= P + 2. \end{aligned} \quad (7)$$

図11 半古典振動準位の振動エネルギーに対する作用積分 J のプロット. (a) は $(v_1=0, P=12)$ ポリアッド, (b) は $(v_1=0, P=22)$ ポリアッド. 各図における黒丸は半古典力学的量子化で得られた振動準位 (SC levels) を示し, 実線は古典軌道解析で得られる J を示している. 一点鎖線はそれぞれ図中に示した古典周期軌道のエネルギーを示している. (文献55より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 2000.)

となる. 作用 J についての作用積分を J_J と置くと,

$$J_J = \frac{1}{2\pi} \int_{\psi \in [0, \pi]} J d\psi = n + \frac{1}{2} \quad (8)$$

となる. ここで $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ である.

半古典力学に基づいて振動ダイナミクスを観察する方法にはいくつかあるが, 図11にエネルギーに対して作用積分 J_J をプロットしたものを示した⁵⁵⁾. $P=12$ では古典的周期軌道 $[B]$ と $[r]$ に挟まれた領域に軌道が存在し, スムーズにつながっている. サドル・ノード分岐が起こった後では, $[SN]$ 型周期軌道のようなセパトリックスによって位相空間が分割されるために一つのポリアッドの中でも軌道はスムーズにつながらない. 図11bにその様子が示されている. エネルギーが低くなると $[SN]$ 型周期

軌道に対応するエネルギーのところで軌道のつながりが不連続になり、2つに分裂する。一方は[SN]型であり、もう一方は[r]型となる。エネルギーの順に量子化された軌道を並べると始め[B]型準位がスムーズに続くが[SN]周期軌道のエネルギーを境にして[SN]型準位と[r]型準位が交互に並ぶようになる。この様子が波動関数による表現でも現れている。また、セパトリックスによる位相空間の分割の様子はポアンカレ断面による表示⁵⁵⁾や Kellman らが発展させた Phase sphere を用いた表現でもよく表されている^{6,55)}。図12に $P=22$ の場合の phase sphere を示した。この phase sphere は極座標 (I', θ', ψ') で表されており、それぞれの変数は上述の作用、角変数を用いて表される。

$$I' = \frac{1}{4},$$

図12 ポリアッド phase sphere 表示による ($v_1=0, P=22$) ポリアッド。有効ハミルトニアンに対角化で得られた振動準位に対応する軌道を球面上に示している。安定な周期軌道は丸で示されている。([R]型及び[SN]型の周期軌道は裏側の球面上にある。) 不安定周期軌道[SN]はXで示されている。破線はセパトリックスを示している。(文献55より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 2000.)

$$\theta' = \arccos \left(\frac{2J-I}{I} \right), \quad (9)$$

$$\psi' = \frac{\psi}{2}$$

この phase sphere 上で4つの古典周期軌道はそれぞれ点で現れ、セパトリックスは[SN]点を通る破線で示されている。半古典的に量子化された軌道(振動準位に対応する)は周期軌道の点の周りを周回する軌跡となり、セパトリックスによって振動準位が分類されている様子がよくわかる。

このようにして、HCP分子における“異性化”準位がポリアド構造で記述される振動構造の中から発生する様子が、実験結果を基にした分光学的解析、古典力学、半古典力学、量子力学に基づいた理論的解析の全てによって統一的に示された³⁴⁾。このようにHCP分子の“異性化”についての研究は実験、理論両面の研究結果が定性的だけでなく定量的にもよい一致を示している数少ない例の一つであるといえる。

6. 分子定数の変化

前章では、 $10000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$ のエネルギー領域におけるHCP分子の“異性化”準位の発生について議論した。この章では、さらに高いエネルギー領域におけるHCP分子の挙動について議論する。Ishikawa らはSEP分光法を用いて 25000 cm^{-1} までの領域について観測を行った⁵¹⁾。その結果、図13に示したように縮重振動における振動角運動量の違いによるエネルギー差を示す g_{22} 定数や回転定数 (B) などの分子定数の変角量子数 (v_2) 依存性が $v_2=36$ で大きく変化することを見出した。さらに $v_2=32$ 以上の領域では、振動準位間の摂動が急に激しくなることが見出された。このような変化が見られたエネルギー領域はちょうどポテンシャルエネルギー曲面における最小エネルギー経路の曲率が大きく変わるところと一致しており、その

図13 SEP分光法で得られた高励起振動準位の(a)回転定数 B 及び(b) g_{22} 定数の変角振動量子数 v_2 依存性。(文献51より転載; Reprinted with permission, Copyright, American Institute of Physics, 1996.)

ために分子定数の変角量子数依存性が大きく変化すると考えられた。

本来の回転定数は慣性モーメントの逆数の期待値であり、その振動準位における平均的な構造を反映する。しかしながら、分光学的に得られる回転定数 (B) は複数の回転準位エネルギーを $BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 + \dots$ のような式でフィットして得られる定数、つまり、実効的回転定数である。従って実効的回転定数は構造以外の要因を含んでいる。代表的なものは非調和相互作用やコリオリ相互作用による他の振動準位との相互作用である。Schinke らは慣性モーメントの逆数の期待値から求めた回転定数 ($B_{\text{mech.}}$) と $J=0$ と $J=1$ の2つの回転準位のエネルギー差から求めた回転定数 ($B_{\text{spec.}}$) を比較した。その結果、実験で見られたような変化が $v_2 > 36$ の領域で起こり、その領域で $B_{\text{mech.}}$ と $B_{\text{spec.}}$ の差が大きくなっていることを見出した³⁴⁾。前章で取り扱ったポリアッド構造では、異なるポリアッド間の相互作用を無視していたが、この領域で非調和相互作用やコリオリ相互作用によるポリアッド間相互作用が大きくなった効果が実効的な回転定数の変化として現れたと考えられた。

最近、Jacobson と Child により Spherical pendulum モデルを用いた HCP 分子の高振動励起状態の研究が行われた⁶⁰⁾。彼らは、HCP の変角振動を CP コアの回りを H 原子が動いているというモデルで扱った。これは、ちょうど理論計算で用いられた Jacobi 座標を取ることで HCP 側から CPH 側へスムーズに移行することができる。彼らのモデルでは球面調和関数が基底関数として用いられた。彼らの解析により、実測や理論計算で求められていた分子定数の急激な変化が再現され、実験や理論で示された分子定数の変化がポテンシャルエネルギー曲面における曲率の変化を反映したものであることが示された。彼らは、HCP 分子の振動エネルギーが“異性化”ポテンシャル障壁を超えた領域で、H 原子が CP コア回りを周回運動するような振動準位が存在することを予測し、そのような振動準位では大きなコリオリ相互作用のため実効的回転定数が非常に大きくなることを示した。筆者らの予備的な実験では Jacobson と Child の予測に対応するような振動準位が観測されており、今後の結果が期待される。

7. ま と め

本稿では、筆者らが行ってきた HCP 分子の高振動励起状態の研究を中心として、高振動励起多原子分子の振動ダイナミクスについて述べてきた。HCP 分子の“異性化”の問題は筆者らの実験研究と多くの理論研究の結果、“異性化”準位の発生とポリアッド構造の関係、さらに高エネルギー領域で見られた分子定数の変角量子数依存性の急激な変化とポテンシャルエネルギー曲面の関係など多くのことが明らかになってきた。最近では、これまで実測のなか

った CH 伸縮振動と変角振動の両方が励起した振動準位も赤外-紫外二重共鳴法を励起に用いた DF 法や SEP 分光法による観測が可能となった^{19,61)}他、“異性化”ポテンシャル障壁の上に存在する振動準位の観測を行い、Jacobson と Child によって予想された H 原子が CP コアの回りの周回運動を実験的に捕らえる試みなどの研究を進めている。

謝辞

ここで述べた筆者らの研究を進めるにあたり、有益な助言と議論を頂いた R. W. Field 教授 (Massachusetts Institute of Technology), R. Schinke 教授 (Max-Planck-Institut für Strömungsforschung) に感謝いたします。また HCP 分子の合成に際してご協力頂いた吉藤正明教授、佐々木茂博士 (東北大学大学院理学研究科)、実験に携わった長尾知生子、佐々木俊之、保国裕美、生井昌仁諸氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping*, ed. H.-L. Dai and R. W. Field (World Scientific, Singapore, 1995).
- 2) C. E. Hamilton, J. L. Kinsey, and R. W. Field: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 493 (1986).
- 3) F. Iachello and R. D. Levine: *Algebraic Theory of Molecules* (Oxford University Press, New York, 1995): 最近の研究例では、T. Sako, K. Yamanouchi, and F. Iachello: *J. Chem. Phys.* **113**, 7292 (2000), や T. Müller, P. H. Vaccaro, F. Pérez-Bernal, and F. Iachello: *J. Chem. Phys.* **111**, 5038 (1999).
- 4) 例えば H_2O 分子の例では、H. Partridge and D. W. Schwenke: *J. Chem. Phys.* **106**, 4618 (1997).
- 5) S. C. Farantos: *Int. Rev. Phys. Chem.* **15**, 345 (1996).
- 6) M. E. Kellman: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 395 (1995).
- 7) M. P. Jacobson and R. W. Field: *J. Phys. Chem. A* **104**, 3073 (2000).
- 8) M. Herman, J. Lievin, J. V. Auwera, and A. Campargue: *Adv. Chem. Phys.* **108**, 1 (1999).
- 9) K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* **95**, 6330 (1991).
- 10) K. Hoshina, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, M. P. Jacobson, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* (印刷中).
- 11) W. F. Polik, D. R. Guyer, and C. B. Moore: *J. Chem. Phys.* **92**, 3453 (1990); W. F. Polik, D. R. Guyer, W. H. Miller, and C. B. Moore: *J. Chem. Phys.* **92**, 3471 (1990).
- 12) Y. S. Choi and C. B. Moore: *J. Chem. Phys.* **97**, 1010 (1992).
- 13) A. Geers, J. Kappert, F. Temps, and J. Wiebrecht: *J. Chem. Phys.* **99**, 2271 (1993).
- 14) C. Stöck, X. Li, H.-M. Keller, R. Schinke, and F. Temps: *J. Chem. Phys.* **106**, 5333 (1997), H.-M. Keller, M. Stumpf, T. Schröder, C. Stöck, F. Temps, R. Schinke, H.-J. Werner, C. Bauer, and P. Rosmus: *J. Chem. Phys.* **106**, 5359 (1997).
- 15) A. L. Smith, S. L. Coy, and W. Klemperer: *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 134 (1989).
- 16) D. Romanini and K. K. Lehmann: *J. Chem. Phys.* **99**, 6287

- (1993).
- 17) X. Yang, C. A. Rogaski, and A. M. Wodtke: *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1835 (1990).
- 18) H. Ishikawa, C. Nagao, N. Mikami, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* **109**, 492 (1998).
- 19) H. Ishikawa, C. Nagao, and N. Mikami: *Chem. Lett.* 941 (1999).
- 20) J. A. Bentley, C.-M. Huang, and R. E. Wyatt: *J. Chem. Phys.* **98**, 5207 (1993).
- 21) J. M. Bowman, B. Gazdy, J. A. Bentley, T. J. Lee, and C. E. Dateo: *J. Chem. Phys.* **99**, 308 (1993).
- 22) B. L. Lan and J. M. Bowman: *J. Phys. Chem.* **97**, 12535 (1993).
- 23) D. Sugny, M. Joyeux, and E. L. Sibert III: *J. Chem. Phys.* **113**, 7165 (2000).
- 24) D. M. Jonas, X. Yang, and A. M. Wodtke: *J. Chem. Phys.* **97**, 2284 (1992).
- 25) T. E. Gier: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769 (1961).
- 26) J. N. Murrell, S. Carter, and L. O. Halonen: *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 307 (1982).
- 27) E. Goldstein, S. Jin, M. R. Carrillo, and R. J. Cave: *J. Comput. Chem.* **14**, 186 (1993).
- 28) L. L. Lohr: *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 162 (1993).
- 29) N. L. Ma, S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, and W.-K. Li: *Chem. Phys. Lett.* **213**, 189 (1993).
- 30) C. Puzzarini, R. Tarroni, P. Palmieri, J. Demaison, and M. L. Senent: *J. Chem. Phys.* **105**, 3132 (1996).
- 31) J. Koput: *Chem. Phys. Lett.* **263**, 401 (1996).
- 32) J. Koput and S. Carter: *Spectrochim. Acta, Part A* **53**, 1091 (1997).
- 33) C. Beck, R. Schinke, and J. Koput: *J. Chem. Phys.* **112**, 8446 (2000).
- 34) H. Ishikawa, R. W. Field, S. C. Farantos, M. Joyeux, J. Koput, C. Beck, and R. Schinke: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 443 (1999).
- 35) P. Dran, J. Demaison, L. Poteau, and J.-M. Denis: *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 139 (1996).
- 36) J.-M. Garneau and A. Cabana: *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 319 (1978).
- 37) J.-M. Garneau and A. Cabana: *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 502 (1980).
- 38) J.-M. Garneau and A. Cabana: *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 490 (1981).
- 39) J. Lavigne and A. Cabana: *Can. J. Phys.* **60**, 304 (1982).
- 40) A. Cabana, Y. Doucet, J.-M. Garneau, C. Ppin, and P. Puget: *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 342 (1982).
- 41) M. Jung, B. P. Winnewisser, and M. Winnewisser: *J. Mol. Struct.* **413-414**, 31 (1997).
- 42) J. W. C. Johns, H. F. Shurvell, and J. K. Tyler: *Can. J. Phys.* **47**, 893 (1969).
- 43) M. A. Mason and K. K. Lehmann: *J. Chem. Phys.* **98**, 5184 (1993).
- 44) M. A. Mason : 学位論文 (Princeton University) (1995).
- 45) S. P. Karna, P. J. Bruna, and F. Grein: *Can. J. Phys.* **68**, 499 (1990).
- 46) A. B. Sannigrahi and F. Grein: *Chem. Phys. Lett.* **214**, 609 (1993).
- 47) S. Nanbu, S. K. Gray, T. Kinoshita, and M. Aoyagi: *J. Chem. Phys.* **112**, 5866 (2000).
- 48) Johns らが文献で帰属した $\tilde{B}$ 状態はその後 $\tilde{A}$ 状態と三重項状態が相互作用している準位であると再帰属されている。
- 49) K. K. Lehmann, S. C. Ross, and L. L. Lohr: *J. Chem. Phys.* **82**, 4460 (1985).
- 50) Y.-T. Chen, D. M. Watt, R. W. Field, and K. K. Lehmann: *J. Chem. Phys.* **93**, 2149 (1990).
- 51) H. Ishikawa, Y.-T. Chen, Y. Ohshima, J. Wang, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* **105**, 7383 (1996).
- 52) S. C. Farantos, H.-M. Keller, R. Schinke, K. Yamashita, and K. Morokuma: *J. Chem. Phys.* **104**, 10055 (1996).
- 53) C. Beck, H.-M. Keller, S. Y. Grebenshchikov, R. Schinke, S. C. Farantos, K. Yamashita, and K. Morokuma: *J. Chem. Phys.* **107**, 9818 (1997).
- 54) M. Joyeux, S. Y. Grebenshchikov, and R. Schinke: *J. Chem. Phys.* **109**, 8342 (1998).
- 55) M. Joyeux, D. Sugny, V. Tyng, M. E. Kellman, H. Ishikawa, R. W. Field, C. Beck, and R. Schinke: *J. Chem. Phys.* **112**, 4162 (2000).
- 56) J. Bredenbeck, C. Beck, R. Schinke, J. Koput, S. Stamatiadis, S. C. Farantos, and M. Joyeux: *J. Chem. Phys.* **112**, 8855 (2000).
- 57) E. Fermi: *Z. Phys.* **71**, 250 (1931).
- 58) H. Ishikawa, C. Nagao, N. Mikami, and R. W. Field: *J. Chem. Phys.* **106**, 2980 (1997).
- 59) 本稿では、筆者らの実験結果と最新の理論研究の結果 (文献33) を比較し、実測の振動準位の再帰属を行い、文献18と同様の解析を行った結果を記した。
- 60) M. P. Jacobson and M. S. Child: *J. Chem. Phys.* **114**, 250 (2001); **114**, 262 (2001).
- 61) H. Ishikawa, C. Nagao, and N. Mikami: *J. Mol. Spectrosc.* **194**, 52 (1999).