

共役系の励起状態について

京都大学工学部 北尾 修・小森正敏・中辻 博

1. はじめに

我々のグループでは波動関数のクラスター展開法に基づく SAC 法と SAC-CI 法の理論とプログラムの開発を行ってきており¹⁻³⁾ その成果の一部は本計算機センター等に登録され³⁾ また前回の本レポート⁴⁾ において報告した。本稿ではここ数年取り組んできた共役系の励起状態に関する研究の結果を報告する。ちなみにその際行った工夫については前回の本レポート⁵⁾ において報告した。計算法ならびに結果の詳細については論文⁶⁻¹⁰⁾ を参照されたい。

現行の SAC 及び SAC-CI 法の特徴は前回の報告⁴⁾ に詳しいが、励起エネルギーに注目した場合次の 2 点が肝要となる。

- (1) 基底状態と励起状態の電子相関を効率よく計算することができる。
- (2) 解くべき行列の次元は同程度の計算精度を持つ普通の CI 法に比して格段に小さい。

このため、SAC 及び SAC-CI 法は従来の CI 法に比べ比較的容易に精度の高い励起エネルギーの計算が実行できる理論である。またベクトル計算機を有効に利用することにより、大きな基底関数 (~250) による大きな active space (~160) で計算を実行するたがが可能となってきた。即ち現在では良い理論に基づき、大きな計算機環境を使って、 π 系の励起状態を σ 空間の電子相関を充分に取り込んで計算することができる。

2. 共役系の励起状態

2.1 バレンス状態のタイプ II

本論にはいる前に 80 年代前半位までの非経験的手法による分子の励起状態の研究の現状について簡単に触れよう。分子系の励起状態の様子は非経験的立場からはば解明されてきていたが、問題としてバレンス状態のタイプ II に属する電子状態の取扱いの処方箋を書くことが残っていた。この分類は Iwata による¹¹⁾。このタイプには電子相関が非常に重要な役割をはたす電子状態が属する。例えば、分子内電荷移動がある電子状態とか、VB 的に考察してイオンの性格の強い電子状態である。この後者にはエチレンの $V(^1B_{1u})$ 状態、トランス・ブクジエンの $V(^1B_u)$ 状態、そしてベンゼン

の $V(^1E_{1u})$ 状態等, UV スペクトルで大きなブロード・ピークにあたる電子励起状態が属する。本稿でまとめた研究の目的の1つは、波動関数の定量的のみならず定性的な記述の為に、十分な電子相関の考慮が是非とも必要な電子状態を取り上げ、その physics を解明することである。

2.2 エチレン

エチレンは共役二重結合系の構成単位であり、その励起状態に関する理論的研究が、我々のものも含め⁶⁾、たくさん報告されている¹²⁻²⁰⁾。その結果、次の2点が指摘されていた。

- (1) 励起エネルギーに関して、 $T(^3B_{1u})$ 状態、リドベルグ状態 π 電子相関だけで充分に実験結果を再現できるが、 $V(^1B_{1u})$ 状態だけは不充分であり実験値より ~ 1.0 eV 高く算出される。そしてその際、波動関数はリドベルグ的に計算される。
- (2) σ 系の電子相関も考慮することにより、 V 状態の励起エネルギーを実験値より ~ 0.5 eV まで近づけることができる。そして σ 系の電子相関の取り込みとともに波動関数が収縮しバレンスのとなる。

この内容、特に光学的許容な励起状態である V 状態に関する知識は本研究を進める上で重要であった。

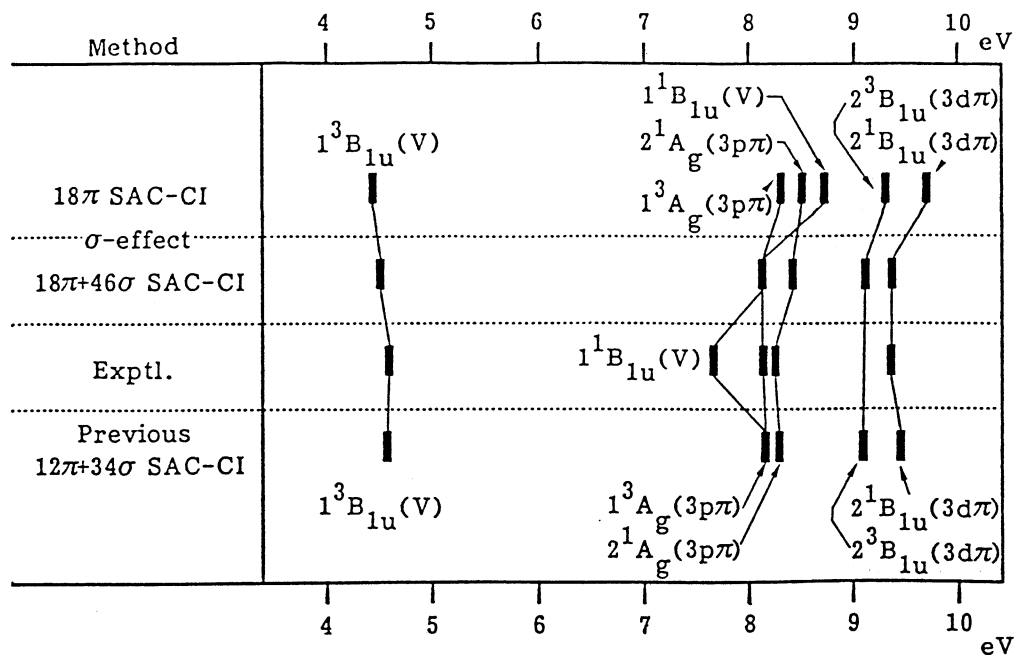


図1 エチレンの理論及び実験による励起エネルギー。実験データは文献 21-23 より。

図1には理論並びに実験による励起エネルギー、図2には面外方向のセカンド・モーメントの期待値(電子部分)をまとめた。これらにおいて、各取扱いの中でV状態に関する値の変化が大きいことが見られ、今までの研究を通して指摘されてきたことが再確認される。

V状態に関し、何故このような変化を見せるのかはVB的考察から了解できる。この電子状態は π 空間だけで考えると、 $(1/\sqrt{2})\{\Phi_a(1)\Phi_b(2)-\Phi_b(1)\Phi_a(2)\}$ と書ける。ここでa, bは原子, 1, 2は電子の番号である。つまりこの波動関数を構成する配置関数はイオン構造だけである。したがって σ 空間を固定して π 空間を最適化すれば、 π 空間は大きく広がり過ぎることになる。ここに σ 系の電子相関を考え合わせると次の変化を見せる。つまり軸上 π 空間が左に広がり過ぎるのを σ 空間が右に正味分極して埋め合わせをする、或いはその逆、というものである。この機構を通じて π 空間は σ 系の電子相関の取り込みとともに収縮し、 $\pi\sigma$ 両電子相関あわせて励起エネルギーが実験値に近づく。この $\pi\sigma$ 相互作用はTanaka¹³⁾, Ryan-Whitten¹⁴⁾, McMurchie-Davidson¹⁸⁾等により研究され、left-right相関と名付けられている。

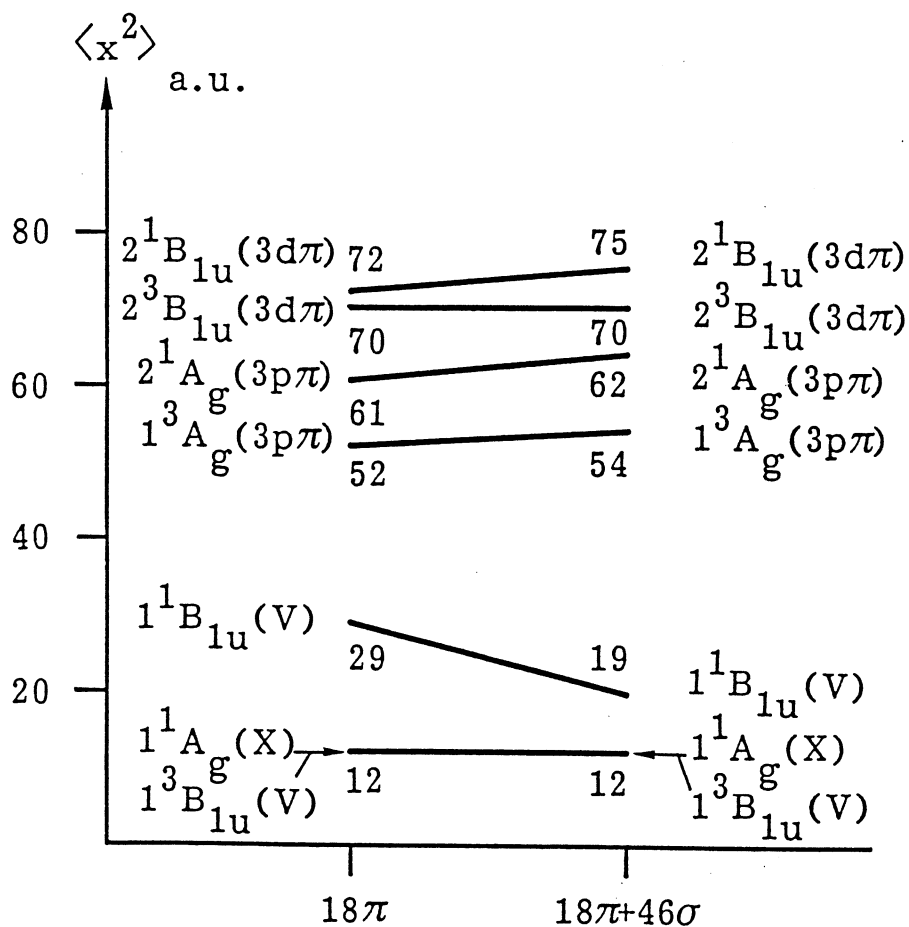


図2 エチレンのセカンド・モーメントの期待値(電子部分)。X軸が面外方向。

2.3 ブタジエン

トランス・ブタジエンの励起状態については幾つかの報告²⁴⁻²⁷⁾があるが、いずれも $1B_{1u}$ 状態の記述に問題を残していた。この共役系に特徴的なブロード・ピークの励起エネルギーは実験値よりも1.0~2.1 eV 高く算出されていたのである。つい最近まで最も信頼できる理論的取扱いであった Buenker 等 (1976)²⁶⁾の結果は図3の上にまとめてある。この取扱で既に σ 系の電子相関は考慮されているので、彼らはその大きな不一致を励起に伴う構造の変化に原因すると考えた。その線に沿った研究もあるが²⁸⁾ 決定的な結論はない。従って、共役系の化学で最も大切である、大きな振動子強度を持つ電子励起状態(トランス・ブタジエンの $1B_u$ 状態を初めとして、ベンゼンの $1E_{1u}$ 状態等)は理論的立場からどうも様子の良く分からない電子状態であった。我々の結果⁷⁾は図3に実験値とあわせてまとめてある。この図より、Buenker 等の結果は σ 系の電子相関を取り込んでいたとはいえ、その程度が不十分であったといえる。我々の $\pi+\sigma$ -CIの結果は、尚まだ実験値からの隔たりがあるとはいえ、電子状態の順番を実験結果の通りに算出できている。図4には面外方向のセカンド・モーメント(電子部分)の計算結果をまとめてある。これらの計算結果より、バレンス型 $1B_{1u}$ 状態の記述が困難であった理由は1番目(V)と2番目($3p\pi$)の $1B_{1u}$ 状態でバレンスとリドベルグの性質が強

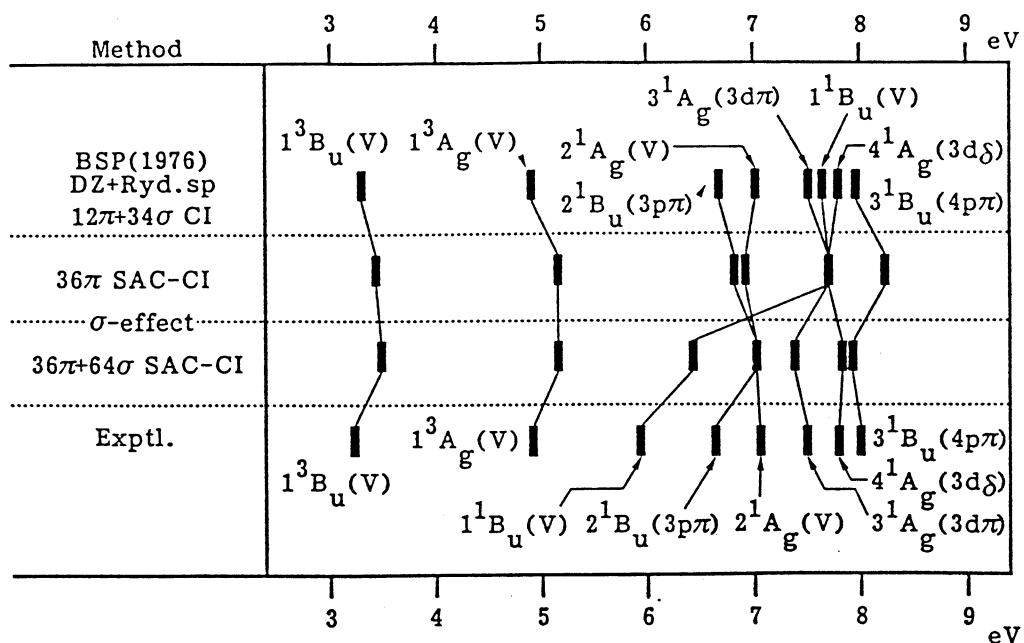


図3 トランス・ブタジエンの理論及び実験による励起エネルギー。BSPは文献26、実験データは文献29より。

く混在する為であることが解明された。 σ 電子相関の取り込みでその混在が改称し、1 番目の ${}^1B_{1u}$ 状態の波動関数が収縮しパレンス的となること (61 \rightarrow 44), 2 番目の ${}^1B_{1u}$ 状態はリドベルグ的となること (56 \rightarrow 65) が確かめられた。最近 Cave と Davidson³⁰⁾ も σ 系の電子相関を充分に取り込んだ計算を行っており、彼らの ${}^1B_{1u}$ 状態の性格はパレンス型である事が理論的にも確定した、としてよからう。

図 5 と図 6 にはシス・ブタジエンの励起エネルギーと面外方向のセカンド・モーメント (電子部分) の計算結果をまとめてある。シス・ブタジエンには実験値が無いが、1, 3-ジエンのパレンス型最低励起一重項状態に関する一連の実験から、シス体の方がトランス体よりも ~ 0.5 eV 低いことが知られており³³⁾, 本研究ではブタジエンについて、そのことを理論的に確認した。

2.4 ベンゼン

ベンゼンのパレンス型励起状態については Hay と Shavitt による MR- π -CI (1974)³⁴⁾ 以来これを越える結果はなかったが、去年 (1987) になり我々⁸⁾ 及び Motos 等³⁵⁾ によって充分な σ 系電子相関を考慮した計算が報告されるようになった。図 7 には我々の結果を Hay と Shavitt の結果並びに実験値と一緒に整理した。その HOMO-LUMO 遷移から生ずる 6 個のはパレンス型一・三重項励

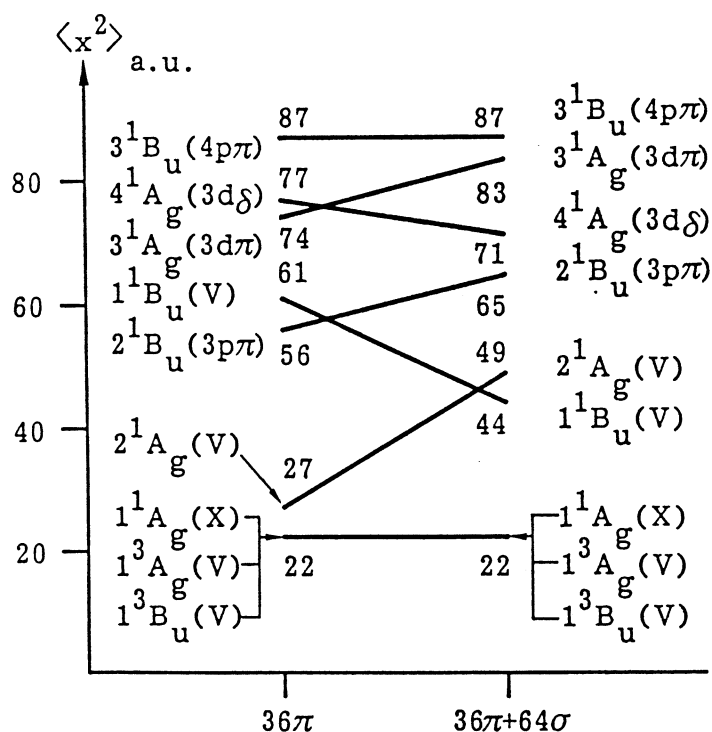


図 4 トランス・ブタジエンのセカンド・モーメントの期待値 (電子部分)。X 軸が面外方向。

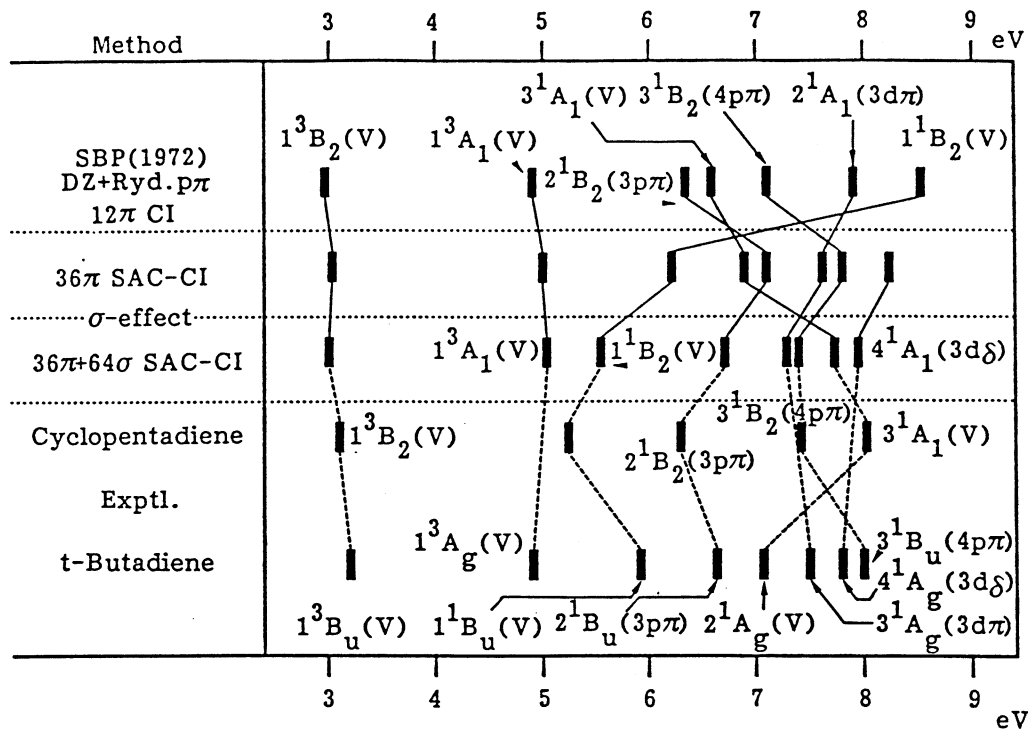


図5 シス・ブタジエンの理論及び実験による励起エネルギー。SBPは文献24, 実験データは文献29, 31, 32より。

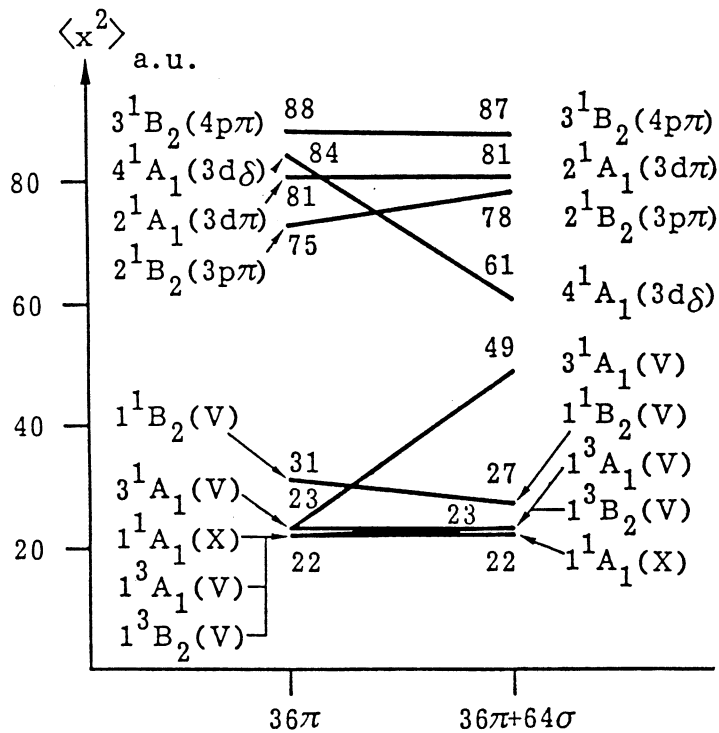


図6 シス・ブタジエンのセカンド・モーメントの期待値 (電子部分)。X軸が面外方向。

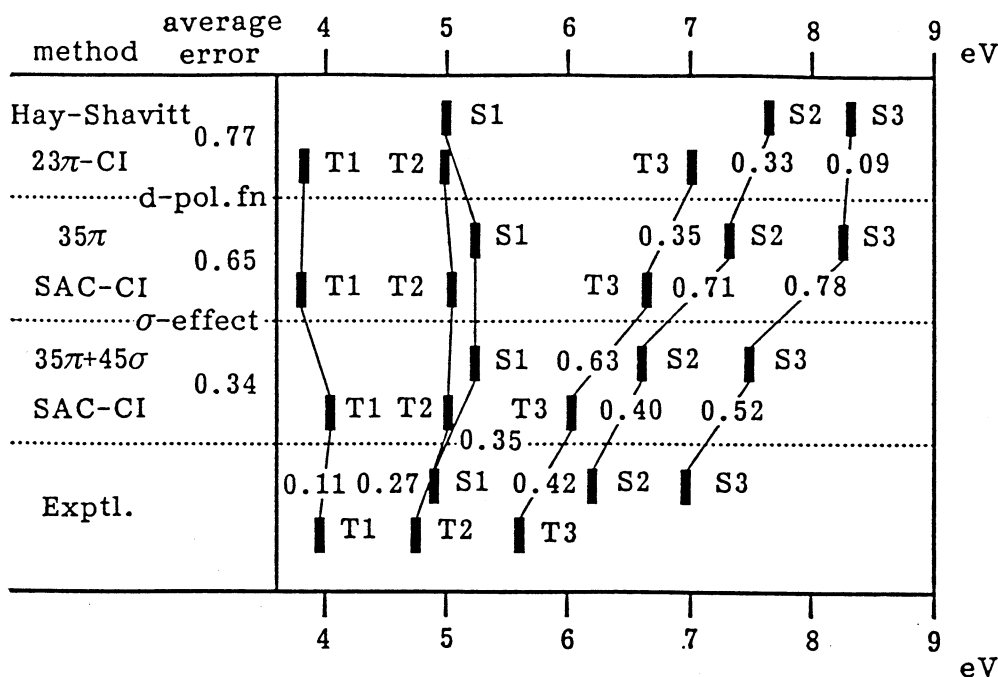


図7 ベンゼンの理論及び実験による励起エネルギー。HSは文献34, 実験データは文献36, 37より。

起状態の内, 下から3個 T 1 (${}^3B_{1u}$), T 2 (${}^3E_{1u}$), および S 1 (${}^1B_{2u}$) がコバレント状態であり π -CI の範囲内で実験値を問題無く再現できていた。残りの3個 T 3 (${}^3B_{2u}$), S 2 (${}^3B_{1u}$), および S 3 (${}^1E_{1u}$) がイオン状態で π -CI では ~ 1.4 eV 高く算出されていた。この図に見られる通り, 基底関数の改良及び σ 系の電子相関の十分な取り込みにより後の3つの電子状態を ~ 1.0 eV ずつ改良し, 実験値から 0.5 eV の範囲内で記述した。図8には面外方向のセカンド・モーメント(電子部分)をまとめてある。大きな変化が S 3 に見られる。この変化はエチレンの ${}^1B_{1u}$, トランス・ブタジエンの 1B_u , それから次項でふれるピリジンの S 3 (2^1B_2), S 4 (2^1A_1) についても見られるものである。

Iwata と Freed¹⁵⁾ は VB 的な考察からベンゼンの S 2, S 3 及び T 3 の電子状態において σ の電子相関が大きな意味を持つことを指摘している。つまりこれらの3つの電子状態は mono-polar 等, イオン構造だけで展開できるため, コバレント構造の混じってくる基底状態 S 0 (1A_g) やその他の S 1, T 1 及び T 2 の電子状態に比べ大きな σ 系の電子相関があるだろうということである。その理由は本稿のエチレンの項で説明したものと本質的に同じである。この内容は70年代前半には指摘はされていたが, 実際にそれを確かめる計算が行われるようになったのはここ2, 3年のことである。その結果は上で見た通りで, 我々は σ 系の電子相関の意味を励起に伴う波動関数の変化にもとづく差電子密度を用いて解析し, 次の内容を見いだした。S 3 は典型的な V 状態, つまりイオンの性格の強い電子状態であるから, π 系の電子相関を考えるだけでは π 空間がエチレンの場合と同様広がり過ぎる。そこに σ 系の電子相関を取り入れると, 分子全体で見た場合, σ 空間が6員環の

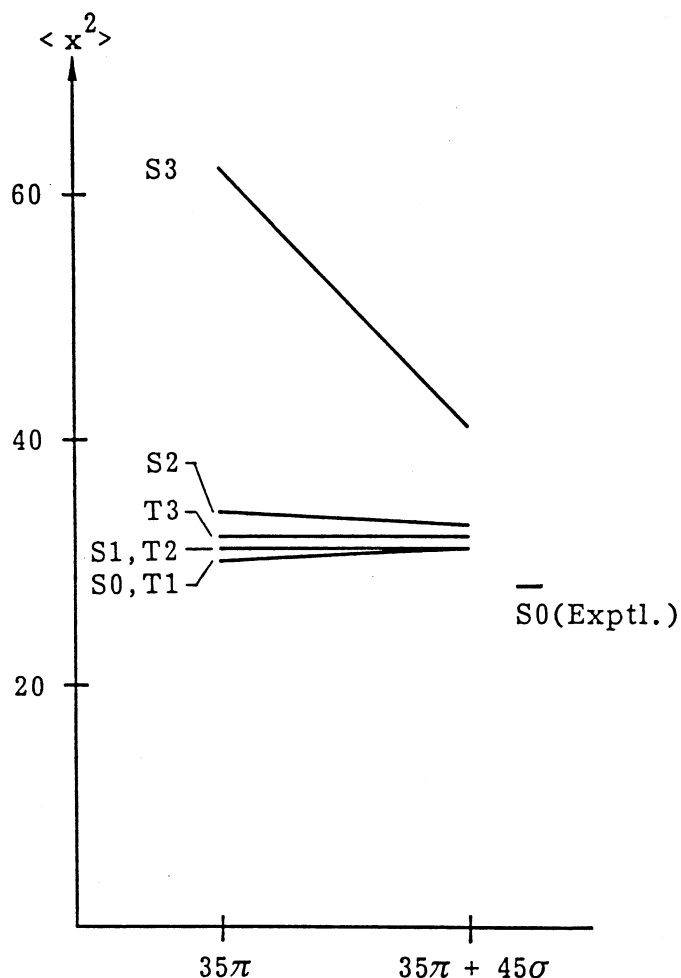


図8 ベンゼンのセカンド・モーメントの期待値(電子部分)。X軸が面外方向。実験データは文献38より。

骨格の内側に正味の分極をし、 π 空間が分子の外側に広がりすぎるのを埋め合わせるというものである。この機構を通じて π 空間は σ 系の電子相関と共に収縮し、 $\sigma\pi$ 両電子相関あわせて励起エネルギーは実験値に近づく。我々はこの $\pi\sigma$ 相互作用を molecular in-out 相関と呼ぶことにした。この考え方は明らかにエチレンのV状態に関し言われていた left-right 相関を包含するものであり、広く共役系のイオンの性格の強い電子励起状態に当てはまる考えである。

図9にはHOMOに収束する一重項リドベルグ型励起状態の実験及び理論的取扱いの結果をまとめた。この分子のHOMOに収束するリドベルグ系列は最近のMPI等の実験的手法の進歩により丁度この研究が行われていた項にほぼ総て同定された³⁹⁻⁴³⁾。ところが理論的取扱いはHayとShavittによるMR- π -CI³⁴⁾以来進展はなく、我々は σ 系を含む初めての組織的理論的取扱いを行った。このタイプの電子状態は物理的内容が簡単で、一電子近似が非常に良く当てはまる。従って、充分

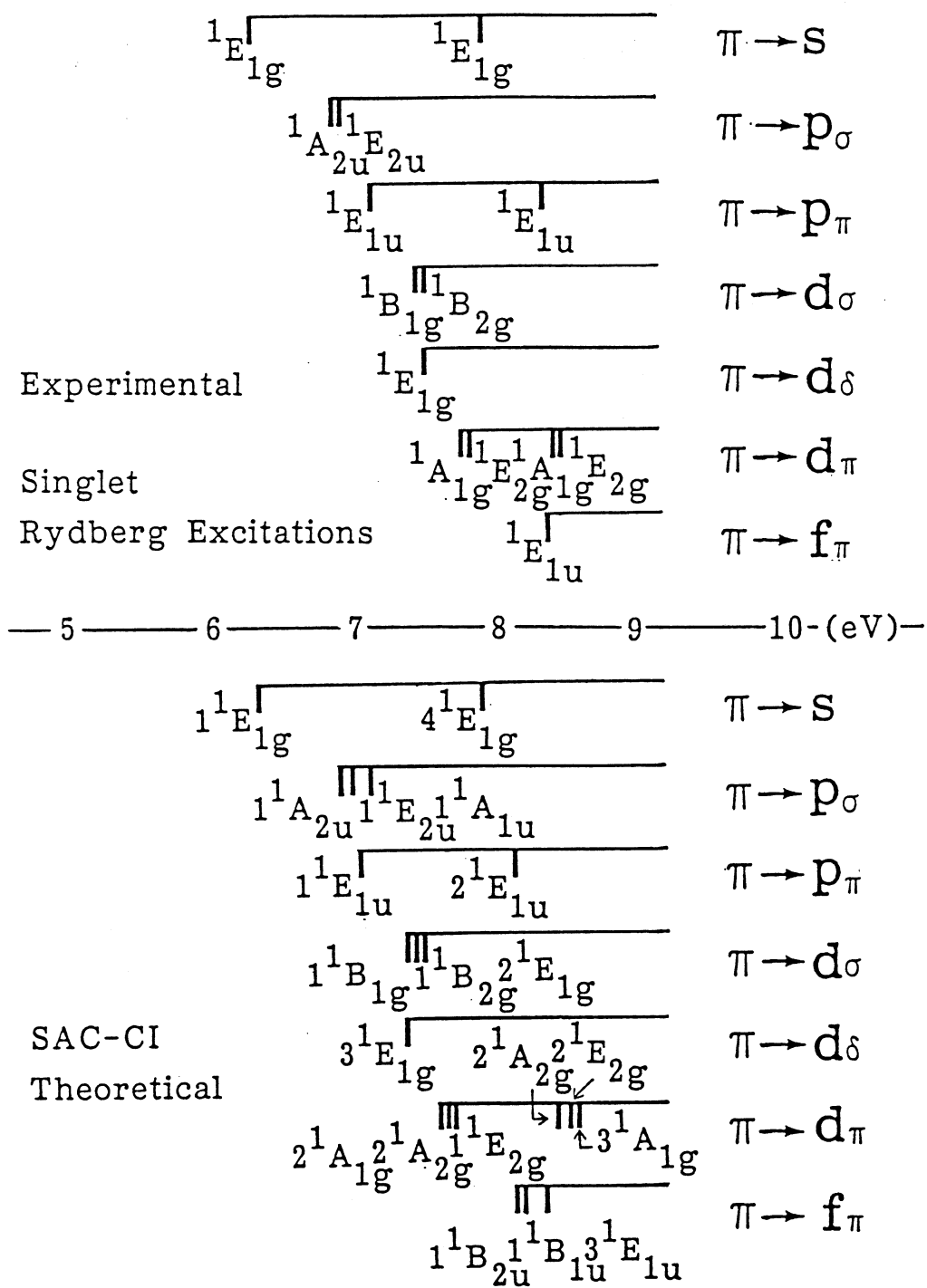


図9 ベンゼンの理論及び実験による一重項リドベルグ型励起エネルギー。実験データは文献 39-43 より。

な広がり基底関数さえ含めておけば十分な精度で励起エネルギーを再現することができる。その一致の程度はこの図に見られる通り、非常に良好である。これらによりベンゼンの励起状態の全体像がかなり明確になったと言える。

2.5 ピリジン

前項で述べたベンゼンの励起状態の理論的取扱いの現状からも察せられるが、ピリジンの励起状態に関する厳密な意味での非経験的な理論的取扱いの例はなく⁴⁴⁾、おそらくこれが初めての報告⁹⁾である。図10には理論計算の結果と実験あいまとめた。図11にはベンゼンとピリジンの理論及び実験による励起エネルギーの比較をまとめた。ピリジンの($\pi \rightarrow \pi^*$)励起状態の性格はベンゼンのそれと関連づけて理解できる。ピリジンのT2 (1^3B_2)とT3 (1^3A_1)はベンゼンのT2に、ピリジンのS1 (1^1B_2)はベンゼンのS1に対応付られ、これらの電子状態では σ 系の電子相関は基底状態のそれと同質であるため、 π -C1の結果と $\pi+\sigma$ -CIの結果は殆ど変わらない(< 0.2 eV)。ピリジンのT4 (2^3B_2)はベンゼンのT3に、ピリジンのS2 (1^1A_1)はベンゼンのS2に、そしてピリジンのS3 (2^1B_2)とS4 (2^1A_1)はベンゼンのS3に対応付られ、これらの電子状態では σ 系の電子相関は基底状態のそれと比べかなり大きく、 π -CIの結果は σ 系の電子相関を取り込むことで大幅に実験値に近づけられる(0.4~0.7 eV)。また、C-Hを窒素に変えた振動はN上に節の無い A_1 状態でより大きいことが図11で確かめられる。実験値との比較という点では次の2点が興味ふかい。この分子の最低励起一重項は $S_n(n \rightarrow \pi^*)$ と計算され、これは実験⁴⁹⁾と一致している。この結論は充分な σ 系の電子相関を考慮しないことには得られない。最低励起三重項に関してはT1 ($\pi \rightarrow \pi^*$)であり、そのすぐ上に $T_n(n \rightarrow \pi^*)$ がある。この問題についてはこの実験の方で議論があ

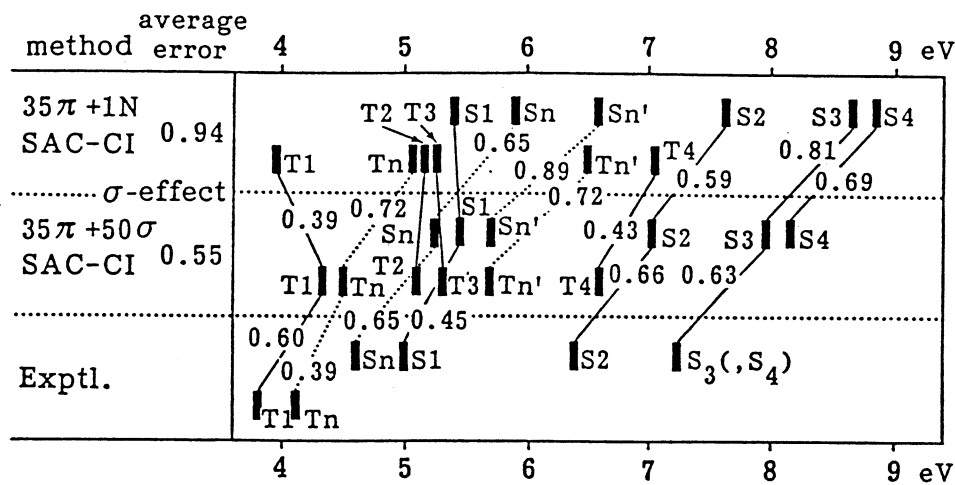


図10 ピリジンの理論及び実験による励起エネルギー。実験データは文献45-48より。

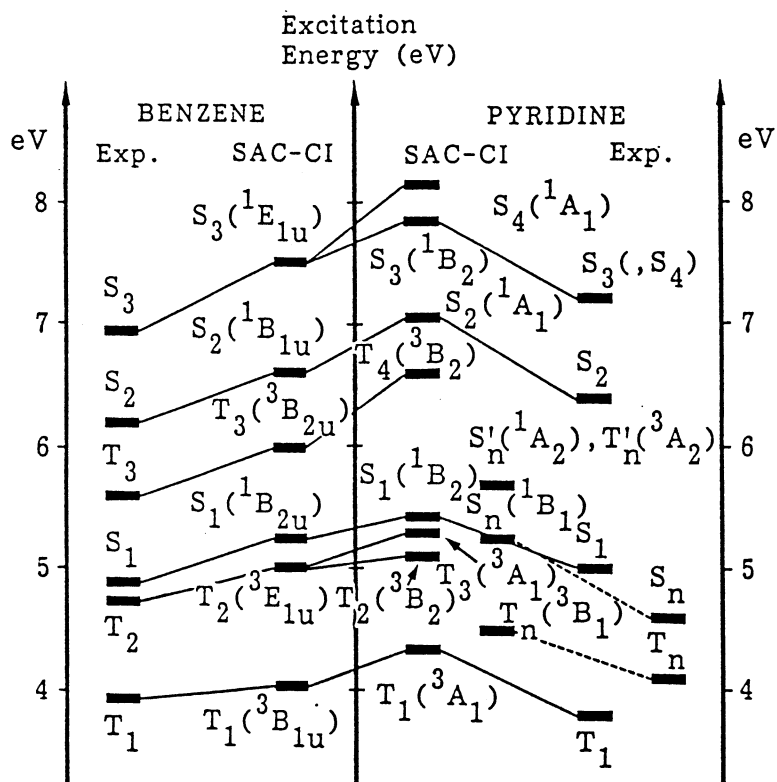


図11 ベンゼンとピリジンの理論及び実験による励起エネルギーの比較。実験データは文献 36, 37, 45-48 より。

る⁵⁰⁾ が、いずれにせよこれら2つの電子状態は非常に接近しており(計算結果では0.15 eV)、その相互作用の結果下側のポテンシャル面が変形を受けていることが推測される⁵¹⁾。これはピリジンの系においてT1励起エネルギーがベンゼンとの対応で考えた場合(0.11 eV)よりも意外に高く算出されている(0.60 eV)こととつじつまが合っている。

図12, 図13には面外方向のセカンド・モーメント(電子部分)と双極子モーメントの計算結果をまとめた。まず図12ではベンゼンのS3の縮退が解けたS3とS4において、やはりσ系の電子相関に伴う波動関数の収縮が見られる。この機構についてはベンゼンの項で詳しく触れた。大きな振動子強度をもつ電子励起状態における大きなσπ相互作用は図13の双子極子モーメントにおいてかなりはっきりと現れている。この物理両はπ空間で殆ど決まるがここでもS3, S4においてσ系の電子相関に伴う大きな変化が見られる。この図の2つの電子状態の変化の傾向は簡単に次の様に理解できる。つまりπ-CIの段階ではまず、N付近にπ電子雲が集まる。そこにσ系の電子相関を考慮すればσ空間でN付近に電子雲が集まり、それが先程のπ電子雲をNとは反対の方向に追いやるのである。

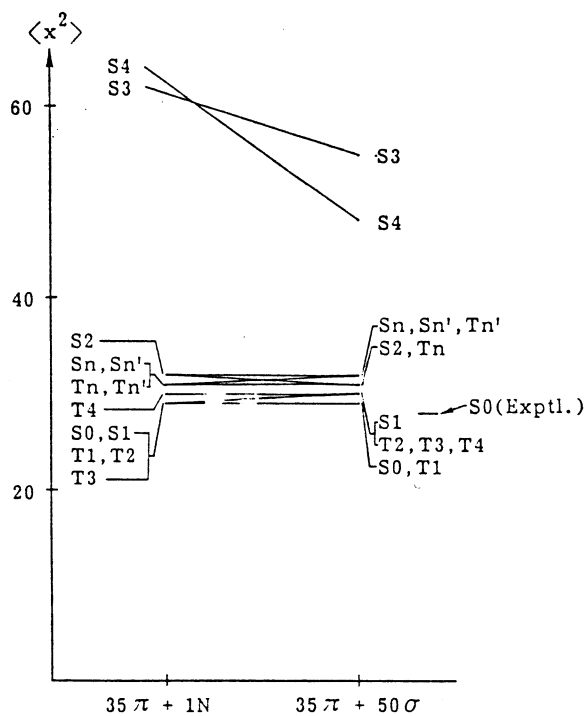


図 12 ビリジンのセカンド・モーメントの期待値 (電子部分)。X 軸が面外方向。実験データは文献 52 より。

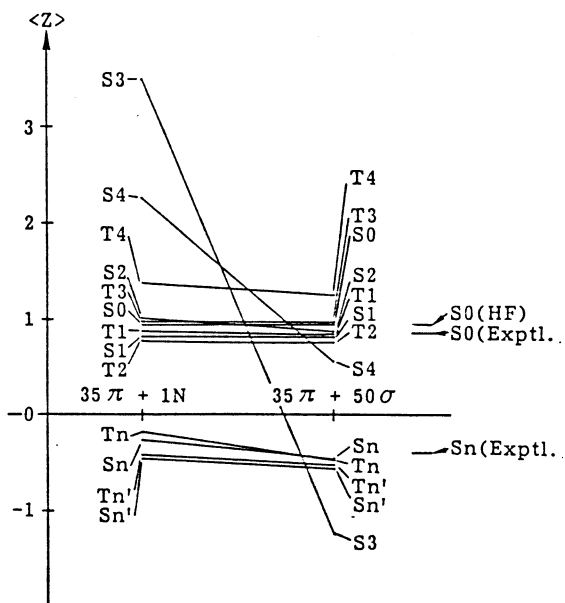


図 13 ビリジンの双極子モーメントの期待値。分子は y_z 平面におかれ、N が z 軸上正の方向。実験データは文献 53 (S0), 54 (Sn) より。

2.6 ナフタレン

最後に今までに十分な理論的取扱いの例がない⁵⁵⁾ ナフタレンについてのべる¹⁰⁾。図 14 には、実験と理論によるイオン化スペクトルをまとめた。この分子のイオン化スペクトルは 13 eV より深いピークに関し同定されていなかったが、本研究では全ての Koopmans タイプのピークについて理論的立場から同定した。また 16 eV の浅い側のピークは Shake up peak であると帰属した。これは mono-pole 近似⁵⁷⁾ に基づいて計算された強度がかなり小さめに出るという経験による。従って、~15 eV に計算された Koopmans タイプのピークが実験スペクトルでは肩になっていると考えられる。さらに 17 eV, 及び 18~21 eV の吸収を shake up peak と帰属した。

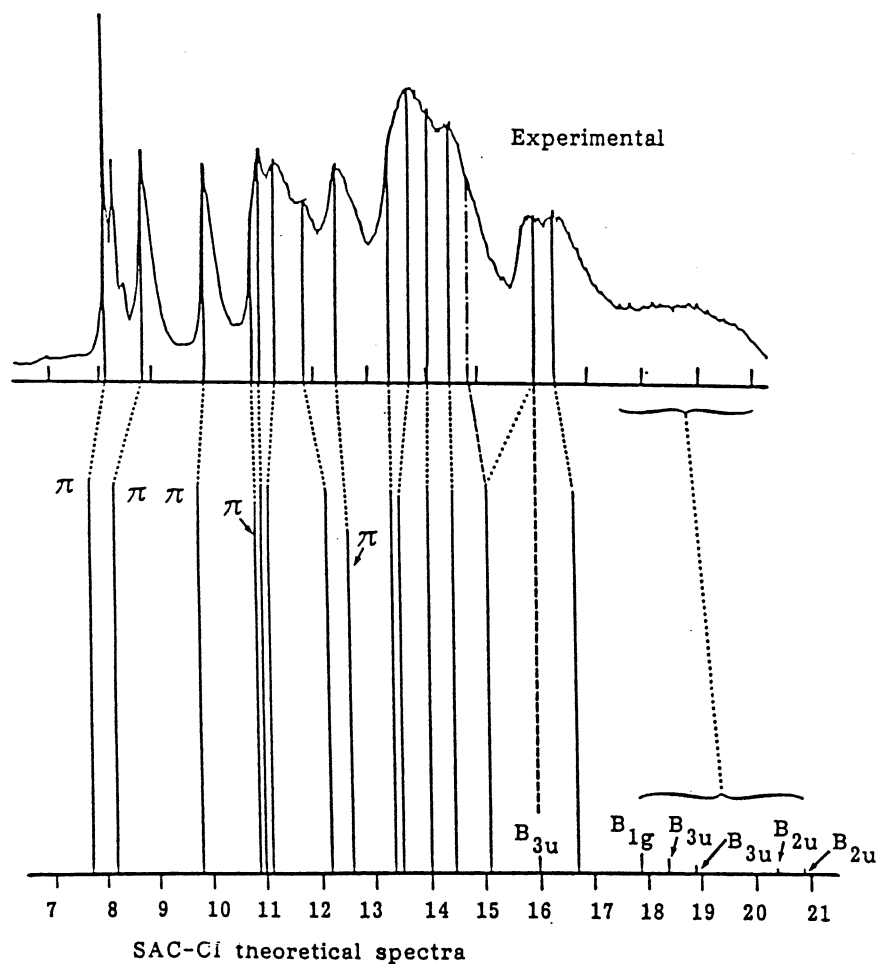


図 14 ナフタレンの理論及び実験によるイオン化スペクトル。実験データは文献 56 より。

3. ま と め

共役系の励起スペクトルは理論実験共に多くの研究がなされてきている。特に光学許容な($\pi \rightarrow \pi^*$)状態は振動子強度が大きいこともあり議論の対象となってきた。エチレンについては特に多くの研究があり、その $V(^1B_{1u})$ 状態の理論的記述には σ 系の電子相関が重要であることが指摘されていた。その場合の $\sigma\pi$ の相互作用の様子はleft-right相関という概念で整理されていた。この内容は80年代前半までに確立していたわけだが、この時点ではこの内容が一般の共役系の励起状態に成立することなのか、或いはエチレンに特有の事なのかは不明であった。なぜならば、実験スペクトルでは同じ様な形を持つトランス・ブタジエンの $V(^1B_u)$ 状態やベンゼンの $V(^1E_{1u})$ 状態が理論的にはうまく説明できていなかった為である。この問題の解決の方策としては大きく2つあった。(1) σ 系の電子相関をさらに充分取り込むこと、(2)励起に伴う構造の変化を考慮することである。本研究では、 σ の電子相関を従来に比べ相当大きく取り込んでみた。その結果、(1)共役系の $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$ は、第一義として垂直遷移であり、スペクトルに対する励起に伴う構造の変化の影響は従来考えられた程大きな意味を持たない。(2)注目される大きな振動子強度を持つ励起状態の波動関数の記述は π 系の励起状態ではあるが σ 系の電子相関も充分に考慮しなければならず、その際の大きな σ 空間と π 空間の相互作用の様子はmolecular in-out相関という考え方で整理できる。

ここで2.1に戻って問題を捕え直すと、本研究の内容は、パレンス型タイプIIの電子状態の処方箋を書くという長年の懸案に対して一つの指針を与えたもの、と言えよう。即ち、励起状態の理論的取扱いに付随する本質的困難はこの研究を通して確実に取り除かれたと我々は考えている。

参 考 文 献

- 1) H. Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2053 (1978).
- 2) H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978). 67, 329, 334 (1979).
- 3) H. Nakatsuji, Program system for SAC and SAC-Cl calculations, Program Library No. 146 (Y3/SAC), Data Processing Center of Kyoto University (1985). Program Library SAC85 (No. 1396), Computer Center of the Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan (1986).
- 4) 中辻博, "SUPERCOMPUTER WORKSHOP REPORT 5", 27 (1987).
- 5) 北尾修, "SUPERCOMPUTER WORKSHOP REPORT 5", 148 (1987).
- 6) H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 80, 3703 (1984).
- 7) O. Kitao and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 143, 528 (1988).
- 8) O. Kitao and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 87, 1169 (1987).
- 9) O. Kitao and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 88, 4913 (1988).
- 10) H. Nakatsuji, M. Komori, and O. Kitao, Chem. Phys. Lett. 142, 446 (1987).
- 11) 岩田末寅, 「非経験的理論計算の信頼性」, 量子化学データベース報告集 1, 14 (1978).
- 12) S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 36, 71 (1962).

- 13) K. Tanaka, *Int. J. Quantum. Chem.* 6, 1087 (1972).
- 14) J. A. Ryan and J. L. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* 15, 119 (1972).
- 15) S. Iwata and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* 61, 1500 (1974).
- 16) R. S. Mulliken, *Chem. Phys. Lett.* 25, 305 (1974).
- 17) T. Shibuya, Y. J. I'Haya and V. Mckoy, *Int. J. Quantum. Chem.* 9, 505 (1975).
- 18) L. E. McMurchie and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 66, 2959 (1977).
- 19) B. R. Brooks and H. S. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* 68, 4839 (1978).
- 20) R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and S. Shih, *Chem. Phys. Lett.* 69, 7 (1980).
- 21) A. J. Merer and R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69, 639 (1969).
- 22) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 66, 2488 (1977). 71, 556 (1979).
- 23) D. G. Wilden and J. Comer, *J. Phys.* B13,1009 (1980).
- 24) S. Shih, R. J. Buenker, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 16, 244 (1972).
- 25) R. P. Hosteny, T. H. Dunning, Jr., R. R. Gilman, A. Pipano, and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 62, 4764 (1975).
- 26) R. J. Buenker, S. Shih, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* 44, 385 (1976).
- 27) M. A. C. Nascimento and W. A. Goddard, III, *Chem. Phys.* 36, 147 (1979).
- 28) 例えは, M. Aoyagi, Y. Osamura, and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* 83, 1140 (1985).
- 29) W. M. Flicker, O. A. Mosher, and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 59, 6502 (1973). *Chem. Phys.* 30, 307 (1978).
- 30) R. J. Cave and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 91, 4481 (1987).
- 31) R. P. Frueholz, W. M. Flicker, O. A. Mosher, and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 70, 2003 (1979).
- 32) P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edqvist, B. O. Jonsson, and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 6, 203 (1971).
- 33) R. McDiarmid and J. P. Doering, *Chem. Phys. Lett.* 88, 602 (1982).
- 34) P. J. Hay and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 60,2865 (1974).
- 35) J. M. O. Matos, B. O. Roos, and P. A. Mainqvist, *J. Chem. Phys.* 86,1458 (1987).
- 36) E. N. Lassette, A. Skerbele, M. A. Dillon, and K. J. Ross, *J. Chem. Phys.* 48, 5066 (1968).
- 37) J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* 51, 2866 (1969).
- 38) R. L. Schoemaker and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 51, 2988 (1969).
- 39) P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* 64, 4143 (1976).
- 40) P. M. Johnson and G. M. Koronowski, *Chem. Phys. Lett.* 97, 53 (1983).
- 41) R. L. Whetten, S. R. Grubb, C. E. Otis, A. C. Albrecht, and E. R. Grand, *J. Chem. Phys.* 82, 1115 (1985). S. G. Grubb, C. E. Otis, R. L. Whetten, E. R. Grant, and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 82, 1135 (1985).
- 42) P. G. Wilkinson, *Can. J. Phys.* 34, 596 (1956).
- 43) P. A. Snyder, P. A. Lund, P. N. Schatz, and E. M. Rowe, *Chem. Phys. Lett.* 82, 546 (1981).
- 44) S. Takekiyo, *Mol. Phys.* 35, 1705 (1978).
- 45) A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* 103, 240 (1984).
- 46) L. Goodman, *J. Mol. Spectrosc.* 6, 109 (1961).
- 47) S. Japar and D. A. Ramsay *J. Chem. Phys.* 58, 5832 (1973).
- 48) J. P. Doering and J. H. Moor, Jr., *J. Chem. Phys.* 56, 2176 (1972).
- 49) 例えは, H. Sponer and H. Stucklen *J. Chem. Phys.* 14, 101 (1946).
- 50) K. Sushida, M. Fujita, T. Takemura and H. Baba, *Chem. Phys.* 88, 221 (1984). W. J. Buma, E. J. J. Groene, and J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* 127, 189 (1986).

- 51) J. T. Selco, P. L. Holt, and R. B. Weisman, *J. Chem. Phys.* 79, 3269 (1983).
- 52) J. H. S. Wang and W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 52, 5636 (1970).
- 53) R. C. Weast, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 65th ed. Florida, CRC Boca Raton (1984).
- 54) R. M. Hochstrasser and J. W. Michaluk, *J. Chem. Phys.* 55, 4668 (1971).
- 55) T. Ha and U. P. Wild, *J. Comput. Chem.* 3,1 (1982).
- 56) C. R. Brundle, M. B. Robin, and N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Phys.* 94, 1466 (1972).
- 57) L. S. Cederbaum, *Mol. Phys.* 28, 479 (1974). S. Suzer, S. T. Lee, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* 13, 1842 (1976).