

2. 溶液内化学反応ダイナミクスと超高速分光

谷村 吉隆

化学の本質は、化学反応であるといつて過言ではないだろう。重要な化学反応の多くは、溶液内や蛋白質といった凝縮相中で生ずる。これは、凝縮相を構成する分子が、化学反応を起こす分子に、その最適な環境を提供しているということであろう。この事実は、化学反応を理解するためには、単に反応分子系だけを研究するのでは片手落ちであり、凝縮相まで含めた多体系を、真正面から取り扱う必要性を示唆している。

溶媒分子は、常温でも、またかなり低温でも、熱的に揺らいでいて、溶質分子の構造やその電子状態に揺らぎを与え熱平衡分布させる。

物理現象に統計則を利用して取り扱うのが統計力学であるが、化学反応は動力学的な過程なので、平衡状態の研究だけでは不十分である。実際、溶媒効果を調べる実験は、ターゲットとなる分子(溶質分子)を何らかの形(光や磁場など)で励起して、その時間変化を追う形で行なわれる。励起された分子は、まわりを取り囲む巨視的数の溶媒分子と、衝突などの相互作用をし、そのエネルギーを失ってゆき、やがて周囲の分子と同じ温度になる。溶媒効果は、フェムト秒オーダーの短い時間スケールで起こる重要な現象がたくさんあり、実験的にはこの時間領域に唯一アクセスできるレーザーパルスを用いたものが主流である。

レーザーの周波数や配置の仕方により、ポンプ-プローブやフォトンエコーといった数多くの手法が提唱されている。レーザーと分子の相互作用は本質的に量子力学で記述される必要があり、このような量子過程が溶媒などによる散逸にどのように影響されるかという問題は、散逸系の量子力学と呼ばれる問題の範疇に入る。化学の問題としては、散逸系の量子力学のもつ量子性や統計性のもつ難しさに加え、化学の真髄ともいえる多様性からくる難しさがあり、理論家は現在でもその扱いに苦慮している。しかし、理論の専門家以外にとって(時には理論家にとっても)、どんなケースにどんな理論を使うかは、判断の難しい問題であり、理論の処方を誤り間違った結果を導いている例も少なくない。本総説では、この種の研究によく用いられるブラウン運動モデルについて、その根本となる中心極限定理から説明し、長所短所やその応用について議論する。

1. ガウス過程と調和振動子熱浴

溶媒中において、分子(溶質分子)は、まわりの分子(溶媒分子)の熱的運動で強く揺動される。生体

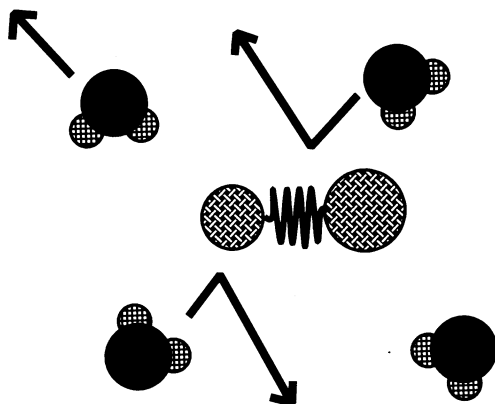


図1 溶媒分子中の2原子分子。

中，たとえば光合成過程においては，溶質はポルフィリン分子などの光合成の反応中心，溶媒は反応中心を取り囲む蛋白質に対応している．溶質と溶媒は，直接的には分子同士の衝突，間接的には分極などの変化を通じて相互作用しており，溶質分子の電子状態や振動状態は溶媒分子により刻一刻と変化させられている(図1)．このような現象を微視的に記述することは，溶媒分子が非常にたくさんあり(アボガドロ数程度)，また溶媒分子同士の相互作用が複雑なうえに，さらに溶媒と溶質分子の相互作用を考慮する必要があるなどの理由で現実には不可能である．

幸いなことに，今世紀はじめの科学の発展により，われわれは乱雑すぎるとかえって単純な記述ができることを知った．それが統計力学である¹⁾．これは，溶媒分子の運動は熱的揺らぎで生じているため乱雑であるのだが，この乱雑さが非常に大きいと，逆に単純な描写が可能となるということを主張している．この有名な例がブラウン運動である．その鍵は，溶媒分子による揺動を個々の事象として捉えるのではなく，時間や集団平均した統計として捉えるというところにある．

たとえば，溶媒分子に揺動されている溶質分子の状態(たとえばエネルギー)の時間発展について考えてみよう．図2(a)は，凝縮相中不純物分子のエネルギー(Ω)の変化を，横軸を時間としてプロットしたものである²⁾．この図を見る限り，この状態の変化は雑音(ノイズ)のようであり，取り掛かりがないように見える．しかし，このノイズを，

$$C(t) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \Omega(t+t') \Omega(t') \quad (1)$$

で定義される二次時間相関関数にしてプロットしてみると，図2(b)のような単純な構造をもっていることがわかる．ここで， t は相関関数の定義されている時間， T は時間平均の長さである．緩和率を γ とすると，これは指数関数を用い

$$C(t) \propto \exp[-\gamma t] \quad (2)$$

でよく表わされる．このように二次の時間相関関数で特徴づけられる揺動をガウス型ノイズ，さらにそれが指数で減衰するものをガウス・マルコフ型ノイズと呼ぶ．さらに γ が大きいたまは右辺は急速に減衰する関数($\propto \delta(t)$)となるが，この相関関数のフーリエ変換は定数となり，光の場合異なる波長が均等に混ざると白色になることより，このような揺動は白色ガウス過程と呼ばれる．

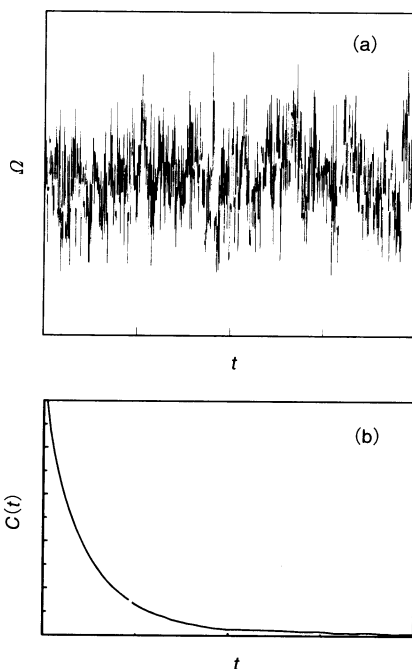


図 2 (a) エネルギー揺らぎの時間発展と, (b) その相関関数.

複雑な相互作用の結果生じた揺動がこのような単純な統計で特徴づけられるという事実は、複雑な溶媒効果も、実は単純なモデルで記述できるという可能性を示唆する。このような理論の最初のもは、アインシュタインによって導かれたブラウン運動の理論である。その斬新さは、揺動を引き起こす力学的な背景をまったく無視して、揺動を現象として確率過程的に捉える点にある。

この理論的根拠は2つあり、その1つが中心極限定理と呼ばれる数学定理である。この定理は、同じぐらいの大きさの揺らぎが集まって構成される揺らぎは必ずガウス分布になるということを主張している。このような過程をガウス過程と呼ぶが、ガウス過程は、ガウス積分に由来して、二時間相関関数ですべて規定されることが知られている。2番目の根拠が時間の粗視化と呼ばれるもので、乱雑な物理過程は、大きなタイムスケール観測すると、一歩先の物理現象がその直前の情報だけから決定されるという、マルコフ過程になるという法則である。式(2)のような指数関数で表わされる相関関数はマルコフ過程であることが知られている³⁾。

揺動を確率過程として取り扱うというアインシュタインの試みは、古典的なブラウン粒子を対象としたものであったが、その後アンダーソンや久保によって量子系にも適用されるようになった⁴⁾。確率過程的取り扱い、対象となる分子を、確率過程的に揺動しているという発想で、分子から溶媒への熱的流れを考慮しておらず、溶媒が高温でのみ使える近似である。分子を対象とした問題は、高温近似が使えない場合も多く、またトンネル現象のように量子効果は低温で重要になるので、この手法には限界がある。温度効果は溶媒をハミルトニアンで与えれば容易に入れられるのであるが、溶媒分子は多体系であり、たとえ古典的であっても解くことは難しい。量子系では、数値的に解くことさえ不可能である。散逸系の量子力学では、揺動力の源(熱浴)として、微視的なハミルトニアンのかわりにガウス揺動を生じさせる効果がある調和振動子の集合で代用するという立場をとる。これがブラウ

ン運動モデルである。熱浴として、エルミート関数で記述される調和振動子の集合を考えると、ガウス過程を考えるのと等価である。

熱浴系のハミルトニアンは、 j 番目の振動子の運動量、座標、質量、振動数を p_j, x_j, m_j, ω_j 、熱浴と溶質系の相互作用を、溶質の配位座標(たとえば2原子分子の場合、原子間の距離)を Q として線形($Q \sum c_j x_j$, ここで c_j は相互作用の強さ)と仮定すると

$$H_{B+I} = \sum_j \left\{ \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(x_j + \frac{2c_j}{m_j \omega_j^2} Q \right)^2 \right\} \quad (3)$$

と書かれる。上式には、 $Q \sum c_j x_j$ の相互作用項のほかに、カウンター項と呼ばれる $-2c_j^2 Q^2 / m_j^2 \omega_j^2$ の項が加えてある。この項は、ハミルトニアンの並進対象性を保つために重要で、調和振動子熱浴をまとった分子系が運動しているイメージを描けばよい。この場合、熱浴の自由度がハミルトニアンで定義された力学系であるから、温度も系の初期値として自然に導入される。熱浴の性質は、この初期温度と、調和振動子の質量や溶質との結合強度などのスペクトル分布関数

$$J(\omega) = \sum_j \left(\frac{c_j^2}{4m_j \omega_j} \right) \delta(\omega - \omega_j) \quad (4)$$

で規定される。通常、 $J(\omega)$ として連続関数を考えるが、これは無限個からなる調和振動子系を考えたことに相当し、エネルギー散逸が生ずる。この分布関数の選び方は任意であり、式(2)で表わされるようなマルコフ過程も含めた一般の過程を記述できる。実際、フェムト秒分光の解析は時間の粗視化が不可能であるような非常に短い時間スケールの運動を扱っており、ガウス性は保たれてもマルコフ性は要求できない場合が多い。

次に、溶質系について考えよう。溶媒と違い、溶質については、光学遷移、トンネル過程、非断熱遷移過程など、量子過程が重要となる問題がたくさんある。このような量子過程が、溶媒などの熱浴の効果によりどのように変化するかを調べることが重要となる。量子過程を調べるためには、溶質系もモデル化することが必要である。溶質系のモデルとしては、分子のいくつかの電子状態が分子の配位座標を横軸として描いた複数のポテンシャル面で記述される、多準位ポテンシャルモデルがよく用いられる(図3参照)。ハミルトニアンは、一般的に

$$H_{sys} = \frac{P^2}{2M} + \sum_{jk} V_{jk}(Q, t) |j\rangle \langle k| \quad (5)$$

と書かれる。ここで、 P, Q は溶質分子の配位座標、 $V_{jj}(Q, t)$ は j 番目の電子状態に対応したポテンシャル面、 $V_{jk}(Q, t)$ はポテンシャル面間の非断熱結合相互作用やレーザー電場と双極子の相互作用

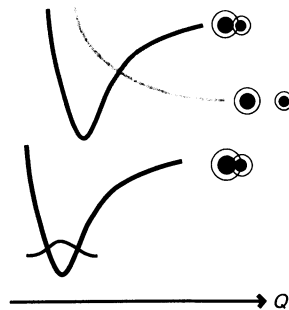


図3 2原子分子の基底、励起、解離状態に対応するポテンシャル面。 Q は2原子間の距離を示す。

用である。溶媒中の溶質分子のポテンシャル面をどう決めるかは、大変難しい問題であるが、分子液体論と量子化学計算をカップルさせて計算するなどの試みがなされている⁹⁾。溶質系のハミルトニアン(H_{sys})だけでなく熱浴のハミルトニアン($H_{\text{B+I}}$)まで含めた全体のハミルトニアン H_{tot} は

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{sys}} + H_{\text{B+I}} \quad (6)$$

となる。熱浴を調和振動子系にしたことの利点は、それが量子力学的に解析的に解けるといふところにある。また、調和振動子系においては、振動子の古典的ダイナミクスと量子的ダイナミクスが高温で一致するという特性があるため、古典的結果を量子計算に生かしやすい。熱浴に非調和振動子性があると、この理論を用いる前提は崩れるが、中心極限定理のために多くの溶媒はガウス過程で近似でき、それゆえ量子ブラウン運動モデルの適用範囲は非常に広いものとなっている。

2. 非共鳴ラマン光学過程(一次元ラマン分光)

ブラウン運動モデルがどう使われるかを、溶媒中の2原子分子の非共鳴ラマン分光を例として示そう。2原子分子は、図3のように、モースポテンシャルでよく近似されることが知られている。非共鳴ラマン分光は、非共鳴のレーザーを用いるため、電子基底状態にある分子を電子励起状態に励起することはない。したがって、電子基底状態のポテンシャルだけを考えればよい。分子が軽い原子からなる場合、その基準振動数は高く、常温ではほとんど振動基底状態に局在する。この場合、モースポテンシャルは、調和振動子でよく近似されることが知られている。その振動数を Ω としよう。非共鳴ラマンは、もともと分極のない分子でも、レーザーを加えることで分極が起こり、それがさらにレーザーが相互作用する過程で、その相互作用は分極率を $\alpha(Q)$ 、レーザーの電場を $E(t)$ とすると、 $H_E = (\alpha(Q)E(t)) \times E(t)$ と表わされる⁹⁾。溶質分子とレーザー相互作用をまとめると、ハミルトニアンは

$$H_{\text{sys}} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} M\Omega^2 Q^2 + E^2(t) \alpha(Q) \quad (7)$$

と書ける。上記のハミルトニアンは、外力駆動された調和振動子系のものと等価である。

レーザーパルスとしてフェムト秒のパルスを考えるなら、それは分子の基準振動数 Ω に比較して非常に短いと考えられるから、 $E^2(t)$ は δ 関数で近似される。この場合のハミルトニアンは、激力で駆動された調和振動子にほかならない。もともと振動基底状態にある分子は、レーザーという金槌でたたかれ、振動を始める。ラマン分光は、少し時間をおいた後、観測用のレーザー $E_r(t)$ を分子にあて、そこで誘起された分極を観測する。物理的観測量は、誘起された分極の期待値であり、その期待値をはじめの励起パルスの相互作用で展開することにより、具体的な表式を得ることができる。帯磁率など物理的観測量の多くが相関関数で表わされるが、この場合も例外ではなく、分極 P およびそれより計算される応答関数 R は

$$P(t) = i \int_0^t dt' E_r(t) E^2(t') \langle [\alpha(Q(t)), \alpha(Q(t'))] \rangle \longrightarrow R^{(3)}(t) \approx i\alpha_1^2 \langle [Q(t), Q(0)] \rangle \quad (8)$$

と表わされる。ここで、 $\alpha(Q(t))$ は、レーザー相互作用を除いたハミルトニアンで駆動される、分極のハイゼンベルク演算子である。式(8)を導くにあたり、レーザーパルスが非常に短く δ 関数で近似されるということと、 $\alpha(Q) = \alpha_0 + \alpha_1 Q + \alpha_2 Q^2 \dots$ を用いた。ハイゼンベルグ演算子内ハミルトニア

ンを式(6)とすれば、熱浴を加えることができる。溶質系のポテンシャルが調和振動子であるから、上記の相関関数は、量子ブラウン調和振動子の位置の相関関数にほかならない。この問題は、散逸系の量子力学としてよく知られたものであり、その結果は解析的に計算され⁷⁾

$$C''(t) \equiv \langle [Q(t), Q(0)] \rangle = \int d\omega J'(\omega) \sin(\omega t) \quad (9)$$

となる。ここで

$$J'(\omega) = \frac{M}{2\pi} \frac{2J(\omega)}{M^2(\omega - Q)^2 + 4J^2(\omega)} \quad (10)$$

と定義した。

図4にCS₂に対するラマン信号を、(a)弱い緩和と(b)強い緩和の2つの場合について示した。ここでは、単一モードについての表式を示したが、多モードの場合は上式の和となる。この結果は量子力学的なものであるが、ここにはプランク定数が含まれていない。これはすなわち、古典的結果も量子力学的結果も、ラマン応答に関しては一致することを意味している。これは、溶質系として調和振動子系を考えたからであって、図3に示すような励起状態まで含めた一般のポテンシャルに対しては、もちろん、両者が一致することはない。しかしながら、基底状態だけであるが、古典および量子力学の結果が一致するというのは有用であり、量子力学的モデルハミルトニアンである式(3)の $J(\omega)$ は、熱浴が調和振動子で記述できるという仮定が正しければ、何も量子力学的なシミュレーションを行なって求めなくとも、たとえば古典力学的MDで求めたもので代用できることを示している⁸⁾。溶媒分子の基準振動解析は、そもそも分子の運動を調和振動子の振動モードに射影する操作であり、そうして求めた振動モードを $J(\omega)$ と同一視することは、厳密とはいえないが、近似的には正しいと考えられる。実験結果から $J(\omega)$ を評価し、それをを用いて励起状態ダイナミクスなど、より複雑な物理過程を計算するという操作もよく行なわれている。調和振動子で熱浴を表わすという点が鍵で、調和振動子熱浴は、 $J(\omega)$ と初期温度によりすべてが規定されてしまうから、このような議論が

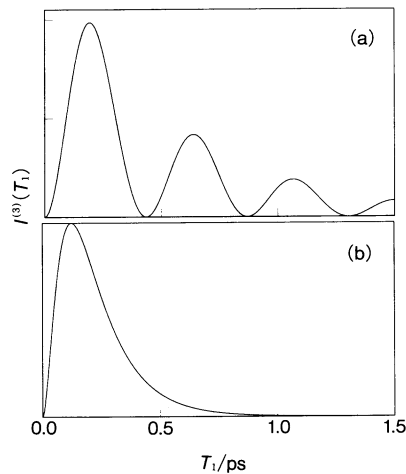


図4 CS₂を調和振動子ポテンシャルで近似したときの一次元ラマン信号。 $(I^{(3)}(T_1) = |R^{(3)}(T_1)|^2)$ 。(a)(b)はそれぞれ、熱浴の緩和が小さいときと大きいときに対応する。

できるのである。

実際の溶媒では、分子衝突や電気双極子・電気双極子相互作用など、さまざまな短距離力や長距離力の影響で非調和振動子性が問題となる場合も多く、水のような水素結合でつながろうとする系では、その水素結合の数が分子すべてを安定に結合するには足りないため、分布に歪みを生じてしまうなど、調和振動子で記述しきれない場合が多数あると考えられている。しかし、現在の理論やシミュレーションの力ではこれらの効果を取り入れることは難しく、これらの効果を入れることは、これからの課題となっている。

3. 二次元ラマン分光

理論的に非調和振動子などの効果を入れることは難しいが、実験的にこれらの効果が存在するかどうかを検証することは可能である。それが、高次光学過程を応用した二次元ラマン分光である。着想は非常に単純で、通常のラマン分光だけでは、その対象としている系が調和振動子近似がよいか悪いかかわからないので、そのリファレンスとなるような実験を行ない比較しようというものである。リファレンスとしてレーザー相互作用の回数を上げた実験を行なえば、溶質とレーザーが何回も相互作用することから、系の違いが増強されることが期待される。また、異なる時間に励起された振動が複雑に干渉することになり、調和振動子からのずれを観察できるであろう。このような実験は、通常のラマン(一次元ラマン)にもう一組のレーザーパルスを加えることにより可能となる。これは、5つのレーザーパルスを用いた5次光学過程の実験である。はじめのパルスと新たに加えたレーザーパルスの

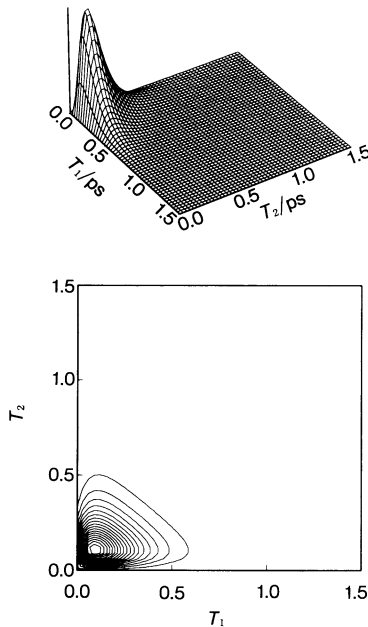


図5 調和振動子ポテンシャルに対する二次元ラマンの信号。 $I^{(5)}(T_1, T_2) = |R^{(5)}(T_1, T_2)|^2$ パラメーターは図4(b)と同じである。

時間間隔を T_1 、それとプローブパルスの時間間隔を T_2 としよう。5 次の高次ラマン光学過程の信号は、ブラウン運動モデルの高次の位置相関関数などと等価であり、経路積分などを用いれば計算できる。その結果は、

$$P(t) = \int dt' \int dt'' E_T(t) E^2(t') E^2(t'') \langle [[\alpha(Q(t)), \alpha(Q(t'))], \alpha(Q(t''))] \rangle \quad (11)$$

$$\longrightarrow R^{(5)}(T_1, T_2) \approx \alpha_1^2 \alpha_2 C''(T_2) [C''(T_1) + C''(T_1 + T_2)]$$

となる⁹⁾。ここで、 $C''(t)$ は式(9)で与えられる調和振動子の反対称の二次相関関数である。式(11)は、 T_1 と T_2 の関数として二次元面にプロット可能であり、それゆえ二次元ラマン分光とも呼ばれる。図4(b)の緩和が強い場合に対してプロットした二次元ラマン信号を図5に示す。二次元ラマン分光は、実験系とモデル系(特に調和振動子系)が一致しているかどうか検証するのに有用な方法である。その手順は

- ① 非共鳴ラマン分光(通常の一次元のラマン分光)を行なう。
- ② 観測対象が、調和振動子系で記述されると仮定して、式(9)より $J''(\omega)$ を求める。
- ③ それを用いて、二次元ラマン信号を式(11)より計算する。
- ④ 二次元ラマン分光の実験を行ない、③の結果と比較する。

モデルがわずかでも調和振動子とずれていたら、二者は大きく異なった結果を示すので、これよりモデルの妥当性を検証する。

二次元ラマンの敏感さを示すため、モース振動子系の二次元ラマンを図6に示す¹⁰⁾。図6を計算するにあたり、ポテンシャルを基底状態で図5の場合の振動数に一致するように定め、それ以外のパラメーターは同じにした。加味している非調和振動子性はわずか1%程度なのであるが、図5と比較し

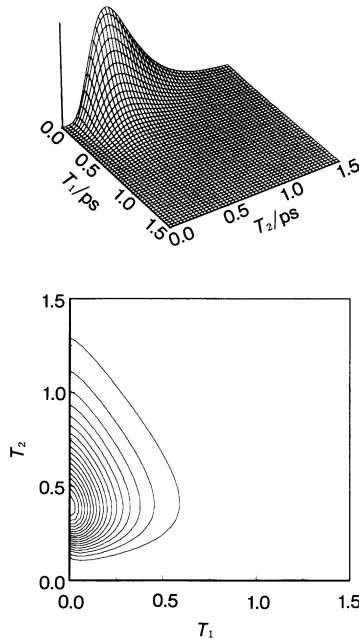


図6 モースポテンシャル系に対する二次元ラマン信号。ポテンシャル以外のパラメーターは図5と同じである。

て、信号が大きく変化することが見てとれる。図5, 6のケースは通常の分光法ではピークが広がってしまい、まったく解析不能となるような、強い緩和の場合の結果であることを注意しておこう。実際、同じ系に対する一次元ラマンの信号は、調和振動子系の図4(b)の場合とほとんど変化がなく、実験上区別することは不可能である。

このように、二次元ラマンは、そのプロファイルを使って系の違いを解析する方法で、系の違いを判別するには大変強力な手法である。しかし、どの系に対しどのようなプロファイルになるかは、計算してみないとわからない部分があるので、いろいろな系に対し計算を行なっておき、博物学的に分類する必要がある。実験、解析ともに手数がかかるが、他の実験方法では得ることのできない情報が得られる点、唯一無比の手法である。

初期の二次元ラマン分光の実験は、カスケード効果と呼ばれる、1つの分子の吸収・放出した光を周囲の分子が再吸収してしまう過程の信号で覆い隠すという問題があった¹¹⁾が、非公式であるが、ヘテロダイン分光(光の偏向を利用した分光)を、6本のレーザーの位相を固定して行なうなどにより飛躍的に感度を増し、さらにレーザーの入射方向や測定方向を工夫することにより、CS₂に対する5次の信号が観測されたという報告がされてきた¹²⁾。また、同等の実験を、遠赤外レーザー2本を励起光とし、ラマン分光によって検出を行なった例や¹³⁾、赤外パルス3本を用いて行なった例も報告されるなど¹⁴⁾、実験手法も多様になり、大きな広がりを見せている。

4. 高次の共鳴分光および非断熱遷移

これまで基底状態の振動モードのみを考えてきたが、非線形超高速秒分光の実験で、量子効果など、面白いダイナミクスの多くは励起状態にあり、このような問題を解く試みも行なわれている。励起状態も調和振動子ポテンシャルで近似できる場合は(配位した調和振動子モデル)、量子ブラウン運動の理論を拡張し、経路積分を実行することにより、任意の次数の光学過程について解析的に解くことができる¹⁵⁾。ポテンシャルが調和振動子でない場合は、数値的に解くしかない。そのためには、熱浴系の自由度を消去し、溶質系の自由度だけに対する運動方程式(縮約化した運動方程式)を導き出す必要がある。このような方程式として、よく知られているのは、2準位系に対する光学的ブロッホ方程式であろう。

これらは電子準位のポテンシャル面を考慮していないが、それを含めた方程式を導き出すことも可能で、それをいけば量子トンネル現象¹⁶⁾、非断熱遷移過程¹⁷⁾など、さまざまな光学過程についてシミュレーションを行なうことが可能である¹⁸⁾。しかし、散逸系の運動方程式は、波動関数ではなく、その2乗次元ある密度演算子を対象にしており、今日の計算機では一次元系を扱うのが限界である。調和振動子を超えた、より現実的な熱浴の取り扱いや、多準位、多次元ポテンシャル面での散逸系内の量子力学的計算などは、今後の課題として残されている。

文 献

- 1) 戸田盛和, 久保亮五, 橋爪夏樹, 斎藤信彦, 岩波講座, 現代物理学の基礎5巻, “統計物理学”, 岩波書店 (1978).
- 2) Y. Tanimura, H. Takano, and J. Klafter, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1851 (1998).
- 3) N.G. Van Kampen, “Stochastic Processes in Physics and Chemistry”, North Holland (1981).
- 4) R. Kubo, “Stochastic Processes in Chemical

- Physics", K. Schuler (ed.), Wiley (1969), p.101.
- 5) S. Ten-no, F. Hirata, and S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7443 (1994).
 - 6) S. Mukamel, "Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy", Oxford (1995).
 - 7) H. Grabert, P. Schramm, and G.-L. Ingold, *Phys. Rep.*, **168**, 115 (1988).
 - 8) S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4889 (1997).
 - 9) Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9496 (1993).
 - 10) Y. Tanimura, *Chem. Phys.*, **233**, 217 (1998).
 - 11) D.A. Blank, L.J. Kaufman, and G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3105 (1999).
 - 12) V. Astinov, K. Kubarych, C. Milne, and R.J.D. Miller, *Opt. Lett.*, 投稿予定.
 - 13) W. Zhao and J.C. Wright, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1950 (1999).
 - 14) P. Hamm, M. Lim, W.F. DeGrado, and R.M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 2036 (1999).
 - 15) Y. Tanimura and K. Okumura, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2078 (1997).
 - 16) Y. Tanimura and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, **96**, 8485 (1992).
 - 17) Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3049 (1994).
 - 18) Y. Tanimura and Y. Maruyama, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1779 (1997).