

経路積分法を用いた散逸系中回転子の解析と光学応答

明星大理工 鈴木 陽子

(2005年3月11日受理)

1 序

散逸系中の分子のダイナミクスを理解するうえで、回転運動は振動運動と同じくらい重要である。振動運動の時間スケールは、フェムト秒からピコ秒のオーダーであり、非共鳴ラマン分光や赤外測定によって観測が行われる。一方、分子の大きさや粘性に依存しているような回転拡散についての時間スケールは、ピコ秒からナノ秒のオーダーであり [1]-[5]、遠赤外やマイクロ波に対する光学応答によって測定される。回転緩和が重要な役割をなしている現象には、誘電体の吸収 [6] と分散、赤外、遠赤外、或いは液体の回転ラマンスペクトルなどがある [7, 8]。

散逸系中の運動を定式化するとき、振動、並進モードは、ブラウン運動によって記述されており、これを量的に取り扱うときは、散逸の効果として分子系と相互作用をする調和振動子熱浴を用いたモデルがよく使われている。分子系が調和振動子系、或いは自由粒子で表されているとき、このモデルは厳密に解くことができる [2, 9]。一方、散逸系中の回転系に対する定式化は、古典的にはランジュバン方程式を用いているが、量的には、散逸がないときの回転エネルギー準位に対して緩和をいれる方法がとられている。このため、量的な取り扱いにおいては、分子運動の描写が見えにくいなどの問題があった。

このような背景を踏まえて、著者は2次元の剛体回転子系を考え、回転子の角度 θ と線形結合をしている調和振動子熱浴を用いることにより、角度 θ に対する緩和を導入した。そして、このようなモデルで記述される凝縮相中分子の回転運動に対する生成母関数を求めた後、そこから導出される遠赤外、或いはマイクロ波に対する1次と3次の応答関数について、解析的表示を示した [10]-[12]。本稿では、まずこの定式化についての解説を行う。1次応答関数からは線形吸収スペクトルが、3次応答関数からは2次元スペクトルが得られる。

多次元スペクトル(非線形光学スペクトル)は、外部からレーザー・パルスをあてることによって平衡状態での系を励起した後、分子の双極子、或いはラマン分極の変化を測定する手法であり、凝縮相中の分子の構造的、力学的な性質を調べる上で、有益な道具である [13, 14]。分子のスペクトルは、空間的な非一様性や、溶媒による緩和のために広がっている。このため、化学的なプロセスを支配している分子相互作用のメカニズムに関する情報が混じり合ってしまう、これを整理して解析することは容易でない。2次元 NMR スペクトルのアナロジーである 2次元スペクトルは、この問題を解決する手法の一つとして有効な手段と考えられている。この手法では、複数のパルス・シーケンスを用いて、分子間、分子内の結合におけるスペクトルの選択則を制御することにより、知りたい情報を得ることができる。具体的には、2つの遅延時間を利用して、シグナルを 2次元の等高線としてプロットすることにより、線形吸収や 3次のラマン・スペクトルなどでは得ることができない情報を示すことができる。

2次元スペクトルを用いた分子内、分子間振動についての研究は、理論、実験の双方から行われてきた。理論的な面から見たとき、ラマン、或いは赤外測定における多次元スペクトルは、非一様分布 [15]、非調和性 [16, 17]、分子間相互作用 [18]-[23]、分子内相互作用 [24]-[30]、緩和のメカニズム [31]-[33]、波動関数のダイナミクス [34] などに結びつけて理解することができる。実験では、例えば、CS₂ 液体の分子内振動について、カスケードイングによって現れる 3次のオーダーの信号を最小限におさえた [35, 36] 5次のラマン測定が Kaufman らによって行われており、振動の非調和性、分極の非線形性の存在が示されている [42]-[44]。また、同様の結果は、斉藤、大峰らによる MD シミュレーションにおいても確認されている [22]。

赤外応答において 2次元スペクトルをプロットするとき、多く場合 3次以上の応答関数を見る必要がある。なぜならば、2次の赤外応答は双極子モーメントの 3体の相関関数を用いて表されており、これは液体のような等方性をもつ系の場合ゼロになるため、等方性を崩すようなパルスが他に必要となるからである。双極子モーメントの 4体の相関関数によって与えられる 3次の赤外応答は、相関関数の形から、分極率に関する 4体の相関関数で表されている 7次のラマン・スペクトルと同等の情報を与える [37]-[40]。(同様に考えると 2次の赤外応答は 5次のラマン・スペクトルと同等の情報を与える。) 2次元 IR スペクトルは、主として、ポテンシャルの非調和性、或いは、モード間のカップリングが存在する分子内振動について行われている。例えば、2ペプチド分子に対する 3パルス・エコー

の2次元フーリエ・プロットにおいて、amid-I バンド中のモード間でおこる結合に対応しているピークを見ることができる [41]。

2次元スペクトルは、散逸系中回転運動の解析においても、振動モードの場合と同様に、有益な役割を果たすと考えられる。なぜならば、回転エネルギーの離散化や、エネルギー準位間の大きさが量子数に依存しているようなエネルギー・レベル間の遷移など、線形吸収スペクトルでは非一様性と緩和のために観測することが困難な量子的な性質が、より多くの情報量を含む2次元スペクトルによって測定される可能性をもつためである。本稿では、その例として、我々のモデルをもとに計算した3次の応答関数を用いて、ガウス・マルコフ型ノイズに対する2次元スペクトルのプロットを行い、線形吸収スペクトルと比較し、2次元スペクトルの方が、より多くの情報を引き出すことができることを示した [12]。

2 モデルハミルトニアン

散逸系中2次元回転子系についてのモデルハミルトニアンを以下のように導入する。

$$\hat{H} = \frac{L^2}{2\mu} + \sum_i \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2}{2} \left(\hat{q}_i - \frac{c_i\theta}{m_i\omega_i^2} \right)^2 \right], \quad (2.1)$$

但し、 μ は慣性モーメント、 L は角運動量を表し $L = (\hbar/i)\partial/\partial\theta$ で定義されている。 \hat{q}_i, \hat{p}_i は熱浴の演算子で、 θ, L と交換する。角度 θ は $-\pi \leq \theta < \pi$ で定義されており、ハミルトニアン (2.1) は熱浴の自由度についてトレースをとったとき 2π の周期境界条件を満たしている。

古典系において、ハミルトニアン H から出発して、ランジュバン方程式を以下のようにして導くことができる。ハミルトニアン H に対する正準方程式は

$$\dot{\theta}(t) = \frac{1}{\mu}L(t), \quad (2.2)$$

$$\dot{L}(t) = \sum_i c_i \left(q_i(t) - \frac{c_i\theta(t)}{m_i\omega_i^2} \right), \quad (2.3)$$

$$\dot{q}_i(t) = \frac{1}{m_i}p_i(t), \quad (2.4)$$

$$\dot{p}_i = -m_i\omega_i^2 q_i(t) + c_i\theta(t). \quad (2.5)$$

(2.4), (2.5) より、 q_i を θ を用いて表すと、

$$q_i(t) = q_i(t_I) \cos[\omega_i(t - t_I)] + \frac{p_i(t_I)}{m_i\omega_i} \sin[\omega_i(t - t_I)] + \int_{t_I}^t dt' \sin[\omega_i(t - t')] \frac{c_i\theta(t')}{m_i\omega_i} \quad (2.6)$$

となり、これを (2.2), (2.3) に代入すると、方程式

$$\mu\ddot{\theta}(t) + \int_{t_I}^t dt' \mu\gamma(t-t')\dot{\theta}(t') = R(t), \quad (2.7)$$

を得ることができる。但し、 t_I は初期時刻を表し、 $\gamma(t)$, $R(t)$ は、緩和関数、ランダム・トルクで、

$$\mu\gamma(t-t') = \sum_i \cos[\omega_i(t-t')] \frac{c_i^2}{m_i\omega_i^2}, \quad (2.8)$$

$$R(t) = \sum_i c_i \left[\sin[\omega_i(t-t_I)] \frac{p_i(t_I)}{m_i\omega_i} + \cos[\omega_i(t-t_I)] \left(q_i(t_I) - \frac{c_i\theta(t_I)}{m_i\omega_i^2} \right) \right], \quad (2.9)$$

によって定義される。初期状態が熱平衡にあるとき、温度 T に対して、 $R(t)$ は、

$$\langle R(t) \rangle_I = 0, \quad (2.10)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle_I = \frac{1}{\beta} \mu\gamma(t-t'), \quad (2.11)$$

を満たす。但し、 $\langle \dots \rangle_I$ は、初期時刻での “...” の期待値を表し、

$$\langle X \rangle_I \equiv \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dq_i \right] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dL}{2\pi\hbar} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-\beta H(\theta(t_I), L(t_I), q_i(t_I), p_i(t_I))} X}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dq_i \right] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dL}{2\pi\hbar} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-\beta H(\theta(t_I), L(t_I), q_i(t_I), p_i(t_I))}}. \quad (2.12)$$

このように、ハミルトニアン (2.1) より、ランジュバン方程式 (2.7), (2.10), (2.11) を得ることができる。

3 生成汎関数

2次元回転子の光学応答について考える。2次元回転子が外場 $E(t)$ (遠赤外、或いはマイクロ波) と相互作用をしているとき、有効ハミルトニアンは、 $\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H} - E(t)d_0 \cos \theta$ と表される。ここで、 d_0 は双極子モーメントの大きさである。 N 次光学応答は、最初に N 個のレーザー・パルスと系が相互作用をした後に、プローブ・パルス E_T をあてて、系がどのように変化したのかを調べる光学過程である。

線形吸収スペクトルは線形応答関数、

$$R^{(1)}(T) = \theta(T) \frac{i}{\hbar} d_0^2 \langle [\cos \theta(T), \cos \theta(0)] \rangle \quad (3.1)$$

のフーリエ成分の虚部によって与えられる。

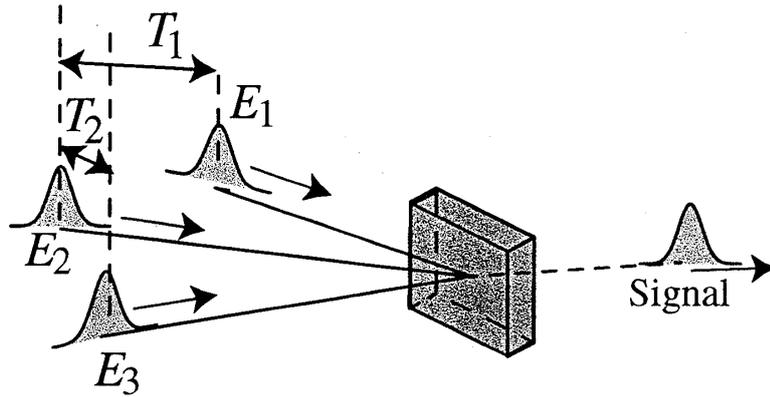


図 1: 3次光学応答。パルス E_1, E_2, E_3 が入射した後、でてきた信号をプローブ・パルスをあてて検出する。

3次光学応答に対する応答関数(3次応答関数)は、図1のように時刻 $t - t_I = 0, T_1, T_1 + T_2$ にてレーザー・パルスをあて、時刻 $t - t_I = T_1 + T_2 + T_3$ にてプローブ・パルスをあてた場合、

$$\begin{aligned}
 R^{(3)}(T_3, T_2, T_1) &= \theta(T_1)\theta(T_2)\theta(T_3) \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 d_0^4 \\
 &\times \langle [\cos \theta(T_1 + T_2 + T_3), \cos \theta(T_1 + T_2)], \cos \theta(T_1), \cos \theta(0)] \rangle, \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

によって表される [13, 14]。

有限温度における相関関数を計算するため、生成汎関数 $Z[J]$ を以下のように導入する。

$$Z[J] = \text{Tr} \left(\hat{\rho}_I^{J_3} \hat{U}_{J_2}^\dagger(\infty, t_I) \hat{U}_{J_1}(\infty, t_I) \right). \quad (3.3)$$

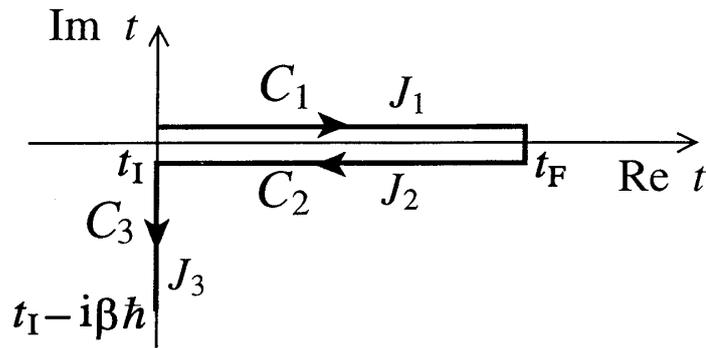
但し、

$$\hat{U}_{J_\alpha}(\infty, t_I) = \text{T}_t \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_I}^{\infty} dt (\hat{H} - J_\alpha(t)\theta)} \right) \quad (3.4)$$

$$\hat{\rho}_I^{J_3} = \text{T}_\tau \left(e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau (\hat{H} - \frac{i}{\hbar} J_3(\tau)\theta)} \right), \quad (3.5)$$

である。 $\hat{U}_J(\infty, t_I)$ は、ハミルトニアン $\hat{H} - J\theta$ のときの時間発展演算子であり、 T_t は時間順序積である。 $\hat{\rho}_I^{J_3=0}$ は初期時刻 t_I における状態密度で、ここでは平衡系のものとしている。 τ は虚時間で $0 \leq \tau \leq \beta\hbar$ を満たしており、 T_τ は虚時間に対する時間順序積である。(3.3)を用いると、 $\cos \theta$ の相関関数は

$$\langle \text{T}_C \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle$$


 図 2: 複素時間経路 C

$$= \sum_{a_1, a_2 = \pm 1} \frac{Z[J]}{4Z[J=0]} \Big|_{J(s) = \hbar(a_1 \delta_C(s-t_1) + a_2 \delta_C(s-t_2))}, \quad (3.6)$$

$$\langle T_C \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \cos \theta(t_3) \cos \theta(t_4) \rangle$$

$$= \sum_{a_1, a_2, a_3, a_4 = \pm 1} \frac{Z[J]}{16Z[J=0]} \Big|_{J(s) = \hbar(a_1 \delta_C(s-t_1) + a_2 \delta_C(s-t_2) + a_3 \delta_C(s-t_3) + a_4 \delta_C(s-t_4))}, \quad (3.7)$$

となる。ここで、添字 C は図 2 のような複素時間経路を意味しており、 T_C 、 $\delta_C(t)$ はそれぞれ時間経路 C 上での時間順序積、及び、デルタ関数である [45, 46]。生成汎関数 $Z[J]$ を導入することの利点は、 $J(s)$ を適当に選べば任意の次数の相関関数が生成汎関数から求めることができることである。また、ポテンシャル $V(\theta)$ が存在するときへの拡張も、摂動的な取り扱いの範囲内ではあるが、容易に行うことができることも挙げられる。

$Z[J]$ を計算するため、熱浴中の自由粒子の場合 [9] と同様にして、 $y_i \equiv m_i \omega_i^2 q_i / c_i$ 、 $p_{yi} \equiv c_i p_i / (m_i \omega_i^2)$ 、 $\mu_i \equiv c_i^2 / (m_i \omega_i^4)$ 、 $r_i \equiv \mu_i / \mu'$ 、 $\mu' \equiv \mu + \sum_j \mu_j$ とおき、以下のような演算子

$$\hat{X} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \theta \sum_i \hat{p}_{yi}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_j r_j L \hat{y}_j\right), \quad (3.8)$$

を用いてユニタリー変換を行なうと、ハミルトニアンは、

$$\hat{H} \equiv \hat{X}^\dagger (\hat{H} - J(t)\theta) \hat{X} = \tilde{H}_S + \tilde{H}_B, \quad (3.9)$$

但し、

$$\tilde{H}_S = \frac{1}{2\mu'} L^2 - J(t)\theta, \quad (3.10)$$

$$\tilde{H}_B = \frac{1}{2\mu} \left(\sum_i \hat{p}_{yi} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\hat{p}_{yi}^2}{2\mu_i} + \frac{1}{2} \mu_i \omega_i^2 \hat{y}_i^2 \right) + J(t) \sum_i r_i \hat{y}_i, \quad (3.11)$$

に変換される。 \tilde{H}_S は熱浴との相互作用から生じるずれを含んだ慣性モーメント μ' の自由粒子のハミルトニアンである。(3.3)より、生成汎関数は

$$Z[J] = Z_S[J]Z_B[J], \quad (3.12)$$

のように、系の部分と熱浴の部分の積として表すことができる。ここで $Z_S[J]$, $Z_B[J]$ は、(3.3)におけるハミルトニアン $\hat{H} - J(t)\theta$ をそれぞれ \tilde{H}_S , \tilde{H}_B と置き直して定義をしたものである。以下では、 $Z_S[J]$, $Z_B[J]$ の導出についてアウトラインのみ記すが、より詳細な計算については、参考文献[11]を参考にされたい。

回転子の部分 $Z_S[J]$ は、複素時間経路 C を $N+1$ の部分 ($t_0 = t_I, t_1, \dots, t_N, t_{N+1} = t_I - i\beta\hbar$)に分け、各々の分割点に完全系

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} |l\rangle\langle l| = 1, \quad (3.13)$$

(但し、 $L|l\rangle = \hbar l|l\rangle$ (l は整数), $\langle l|l'\rangle = \delta_{l,l'}$)を挿入した後、 $\langle l|f(\theta)|l'\rangle = \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-i\theta} f(\theta) e^{il'\theta}$ を用いて経路積分を実行することによって求められ、

$$Z_S[J] = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{0,R_J} \exp \left[-\frac{i\hbar}{2\mu'} \int_{t_I(C)}^{t_I - i\beta\hbar} dt \left(l + \frac{1}{\hbar} \int_{t_I(C)}^t ds J(s) \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

(但し、 $R_J \equiv \int_C ds J(s)/\hbar$)となる。 $\int_C dt$ のように積分範囲において現れる添え字“ C ”は、時間経路 C 上に沿って積分することを意味する。(3.14)を恒等式 $\sum_k \exp[i(Ak^2 + Bk)] = \sum_l \sqrt{i\pi/A} \exp[-i(B + 2\pi l)^2/(4A)]$ を用いて書きなおすと、

$$Z_S[J] = \frac{1}{\delta(0)} \delta_{0,R_J} e^{\Upsilon[J]} Z_0 \sum_l e^{-\frac{1}{\beta\hbar^2} \left[-2\pi l \int_C ds (t_I - i\beta\hbar - s) J(s) + \frac{\mu'}{2} (2\pi l)^2 \right]}, \quad (3.15)$$

が得られる。但し、

$$\begin{aligned} \Upsilon[J] = & \frac{i}{2\hbar} \int_C dt \int_C dt' J(t) J(t') \left\{ \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{i}{2\mu'\omega \sinh \frac{\omega\beta\hbar}{2}} \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left(\theta_C(t-t') \cos \omega(t-t' + \frac{i\beta\hbar}{2}) + (t \longleftrightarrow t') \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

であり、 $\theta_C(t)$ は、複素時間経路 C 上のステップ関数である。また、 Z_0 は自由粒子に対する生成汎関数 $Z_F[J]$ を用いて、 $Z_0 = Z_F[J=0]$ によって定義される定数である。

一方、熱浴の部分 $Z_B[J]$ に関して、 $Z_S[J]$ と同様にして複素時間経路 C を $N+1$ の部分に分け、各々の分割点に完全系

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dy^{(i)} \right] |y\rangle\langle y| = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i \frac{dp_y^{(i)}}{2\pi\hbar} \right] |p_y\rangle\langle p_y| = 1, \quad (3.17)$$

(但し、 $\hat{y}_i|y\rangle = y^{(i)}|y\rangle$, $\hat{p}_{y_i}|p\rangle = p_y^{(i)}|p\rangle$, $\langle y|p_y\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}p_y y}$, $\langle y|y'\rangle = \delta(y - y')$, $\langle p_y|p'_y\rangle = \delta(p_y - p'_y)$) を挿入し、経路積分を実行することにより、

$$Z_B[J] = e^{\Xi[J]} e^{-\Upsilon[J]} Z_B[J = 0], \quad (3.18)$$

但し、

$$\begin{aligned} \Xi[J] \equiv & \frac{i}{2\hbar} \int_{t_I}^{\infty} dt dt' \left(2J_-(t) K_0^{(+ -)}(t, t') J_+(t') + J_-(t) K_0^{(+ +)}(t, t') J_-(t') \right) \\ & + \frac{1}{\hbar} \int_{t_I}^{\infty} dt \int_0^{\beta\hbar} d\tau J_-(t) K_0^{(+ 3)}(t, \tau) J_3(t') \\ & - \frac{i}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_0^{\beta\hbar} d\tau' J_3(\tau) K_0^{(33)}(\tau, \tau') J_3(t'), \end{aligned} \quad (3.19)$$

を得ることができる。ここで K_0 はラプラス・フーリエ表示を用いて

$$K_0^{(+ -)}(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} K_0^{(+ -)}(t) = \frac{1}{\mu z^2 + \mu z \hat{\gamma}(z)}, \quad (3.20)$$

$$K_0^{(33)}(\nu) = \int_0^{\beta\hbar} d\tau e^{i\nu\tau} K_0^{(33)}(\tau) = \frac{i}{\mu\nu^2 + \mu|\nu| \hat{\gamma}(|\nu|)}, \quad (3.21)$$

$$K_0^{(+ 3)}(z, \nu) = \frac{i}{z + \nu} \left(K_0^{(+ -)}(\nu) - K_0^{(+ -)}(z) \right), \quad (3.22)$$

$$K_0^{(+ +)}(z) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\nu_n 0^+} \left[K_0^{(+ 3)}(z, \nu_n) - \left(K_0^{(+ 3)}(z, -\nu_n) \right)^* \right], \quad (3.23)$$

で与えられる。但し、 $\nu_l \equiv 2\pi l / (\beta\hbar)$ 、 $\hat{\gamma}(z)$ は、(2.8) のラプラス変換 $\hat{\gamma}(z) = (z/\mu) \sum_i (\mu_i \omega_i^2) / (\omega_i^2 + z^2)$ である。また、(3.19) において、 $J_+ \equiv (J_1 + J_2)/2$ 、 $J_- \equiv J_1 - J_2$ である。(3.12)、(3.15) 及び (3.18) より生成汎関数は、

$$Z[J] = \frac{1}{\delta(0)} Z_B[J = 0] Z_0 \delta_{0, R_J} e^{\Xi[J]} \sum_l e^{-\frac{1}{\beta\hbar^2} \left[-2\pi l \int_C ds (t_I - i\beta\hbar - s) J(s) + \frac{\mu'}{2} (2\pi l)^2 \right]} \quad (3.24)$$

となる。

4 相関関数

得られた生成汎関数 $Z[J]$ を用いて、ガウス・マルコフ的なノイズ $\gamma(t) = \gamma \omega_D e^{-\omega_D t}$ (γ , ω_D は、緩和の強さ、及び、緩和のメモリーに対応 [47]) の場合を例にとり、相関関数を計算する。

(3.6), (3.24) より、フーリエ成分が線形吸収スペクトルを与える反対称 2 時間相関関数は、

$$\begin{aligned} \theta(t_1 - t_2) \langle [\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)] \rangle &= \theta(t_1 - t_2) \frac{i}{\Lambda} \sum_l e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta\hbar^2}} \cosh \left(2\pi l \frac{t_1 - t_2}{\beta\hbar} \right) \\ &\times e^{-i\hbar\bar{K}_0^{(++)}(t_1-t_2)} \sin \left(-\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(t_1 - t_2) \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

及び、古典論における相互作用に対応している対称 2 時間相関関数は、

$$\begin{aligned} \langle \{\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)\} \rangle &= \frac{1}{\Lambda} \sum_l e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta\hbar^2}} \cosh \left(2\pi l \frac{t_1 - t_2}{\beta\hbar} \right) \\ &\times e^{-i\hbar\bar{K}_0^{(++)}(t_1-t_2)} \cos \left(-\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(t_1 - t_2) \right), \end{aligned} \quad (4.2)$$

但し、 $\Lambda = \sum_l e^{-[\mu'(2\pi l)^2]/(2\beta\hbar^2)}$ である。 $K_0^{(++)}$, $K_0^{(+-)}$ は、式 (3.20), (3.23) において定義されており、 $\bar{K}_0^{(++)}$ は、

$$\bar{K}_0^{(++)}(t) \equiv K_0^{(++)}(t) - K_0^{(++)}(0), \quad (4.3)$$

で定義される。ガウス・マルコフ的なノイズにおいて、 $\bar{K}_0^{(++)}$, $K_0^{(+-)}$ は、

$$\begin{aligned} \bar{K}_0^{(++)}(t) &= \frac{i}{\beta\hbar\mu} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu l t} - 1}{\nu l} \frac{2\gamma\omega_D^2}{(\nu l^2 + \gamma\omega_D)^2 - \nu l^2\omega_D^2} - \frac{it}{\beta\hbar\mu\gamma} \\ &+ \frac{i}{4\mu\zeta\gamma\omega_D} \left[\left(\frac{\omega_D}{2} + \zeta \right)^2 (1 - e^{-(\omega_D/2-\zeta)t}) \cot \left[\frac{\beta\hbar(\omega_D - 2\zeta)}{4} \right] \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\omega_D}{2} - \zeta \right)^2 (1 - e^{-(\omega_D/2+\zeta)t}) \cot \left[\frac{\beta\hbar(\omega_D + 2\zeta)}{4} \right] \right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$K_0^{(+-)}(t) = \frac{1}{\mu\gamma} + \frac{e^{-\frac{\omega_D}{2}t}}{\mu\zeta} \left(1 - \frac{\omega_D}{2\gamma} \right) \sinh(\zeta t) - \frac{e^{-\frac{\omega_D}{2}t}}{\mu\gamma} \cosh(\zeta t), \quad (4.5)$$

$$\zeta = \frac{\omega_D}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}}, \quad (4.6)$$

となる。

古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$) において、(4.1), (4.2) は

$$\theta(t_1 - t_2) \langle [\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)] \rangle = i\theta(t_1 - t_2) \left(-\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(t_1 - t_2) \right) e^{\tilde{S}_D(t_1-t_2)}. \quad (4.7)$$

$$\langle \{\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)\} \rangle = e^{\tilde{S}_D(|t_1-t_2|)}, \quad (4.8)$$

但し、

$$\tilde{S}_D(t) = \frac{1}{\beta\mu} \left\{ -\frac{1}{\gamma\omega_D} + \frac{1}{\gamma^2} - \frac{t}{\gamma} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + e^{-\frac{\omega_D t}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - 4\gamma/\omega_D}} \left(\frac{3}{\gamma\omega_D} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \sinh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right) \right. \\
 & \quad \left. + \left(\frac{1}{\gamma\omega_D} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cosh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right) \right] \Bigg\}. \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

となる。反対称相関関数 (4.7) は $\hbar = 0$ でゼロになり、対称相関関数 (4.8) は、stochastic 法を用いて得られた古典解 ([48]における (3.21), (3.22) 式) に一致する。

3次応答関数については、(3.7), (3.24) を用いて求めることができる。後で、2次元プロファイルをとることを考えて、 $T_2 = 0$ とおいたとき、3次応答関数は、

$$\begin{aligned}
 & R^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \\
 & = -\frac{1}{\Lambda \hbar^3} \left(R_A^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) + R_B^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) + R_C^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \right), \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

但し、

$$\begin{aligned}
 & R_A^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) = R_B^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \\
 & = \sum_l \left\{ e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta \hbar^2}} \cosh \left(\frac{2\pi l}{\beta \hbar} (T_1 + T_3) \right) \right\} \exp \left[-i\hbar \bar{K}_0^{(++)}(T_1 + T_3) \right] \\
 & \quad \times \left[\sin \left(\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(T_3) \right) \right]^2 \sin \left(\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(T_1 + T_3) \right), \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & R_C^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \\
 & = \sum_l \left\{ e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta \hbar^2}} \cosh \left(\frac{2\pi l}{\beta \hbar} (-T_1 + T_3) \right) \right\} \\
 & \quad \times \exp \left[i\hbar \left(-2\bar{K}_0^{(++)}(T_1) - 2\bar{K}_0^{(++)}(T_3) + \bar{K}_0^{(++)}(T_1 + T_3) \right) \right] \\
 & \quad \times \left[\sin \left(\frac{\hbar}{2} K_0^{(+-)}(T_3) \right) \right]^2 \sin \left[\frac{\hbar}{2} \left(K_0^{(+-)}(T_1 + T_3) - 2K_0^{(+-)}(T_1) \right) \right]. \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

で与えられる。

なお、熱浴との相互作用がないときの応答関数は、 $\gamma = 0$ を代入することによって得られ、線形吸収スペクトル $\sigma(\omega)$ は、反対称相関関数のフーリエ成分によって与えられるので、

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{4\hbar} \sum_l \left(e^{-\beta E_l} - e^{-\beta E_{l+1}} \right) \left[\delta \left(\omega - \frac{(2l+1)\hbar}{2\mu} \right) - \delta \left(\omega + \frac{(2l+1)\hbar}{2\mu} \right) \right], \quad (4.13)$$

3次応答関数は、

$$\begin{aligned}
 & R^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1; \gamma = 0) \\
 & = -\frac{1}{\Lambda_0 \hbar^3} \left(R_{A0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) + R_{B0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) + R_{C0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \right), \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

($E_l \equiv \hbar^2 l^2 / (2\mu)$ は、角運動量 $\hbar l$ のときの回転子の持つエネルギー) で与えられる。但し、 $\Lambda_0 = \sum_l e^{-\beta E_l}$ であり、 R_{A0}, R_{B0}, R_{C0} は、 $\gamma = 0$ を R_A, R_B, R_C に代入した

$$\begin{aligned} R_{A0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) &= R_{B0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \\ &= \sum_l \left(\frac{e^{-\beta E_l} - e^{\beta E_{l+1}}}{8} \right) \left(2 \sin \left[\frac{\hbar}{2\mu} (2l+1)(T_1 + T_3) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sin \left\{ \frac{\hbar}{2\mu} [(2l+1)T_1 + (2l+3)T_3] \right\} - \sin \left\{ \frac{\hbar}{2\mu} [(2l+1)T_1 + (2l-1)T_3] \right\} \right), \quad (4.15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{C0}^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \\ &= - \sum_l \left(\frac{e^{-\beta E_l} - e^{\beta E_{l+1}}}{8} \right) \left(2 \sin \left[\frac{\hbar}{2\mu} (2l+1)(T_1 - T_3) \right] \right. \\ &\quad \left. - \sin \left\{ \frac{\hbar}{2\mu} [(2l+1)T_1 - (2l+3)T_3] \right\} - \sin \left\{ \frac{\hbar}{2\mu} [(2l+1)T_1 - (2l-1)T_3] \right\} \right), \quad (4.16) \end{aligned}$$

によって与えられる。

5 数値計算結果

得られた解析解に対して、無極性溶媒中のトルエン分子のメチル基の内部回転 (図 3) を例にとり、具体的に数値を入れてプロットする。メチル基の慣性モーメントは $\mu = 2.1 \times 10^{-47}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^2$) で、後の議論で用いるため、 μ を用いたパラメーター $\alpha = \hbar / (2\mu) = 2.6$ (THz) を導入する。また、無極性溶媒を、ガウス・マルコフ型のノイズを用いて表し、その効果をパラメーター γ, ω_D を変化させることによって調べる。

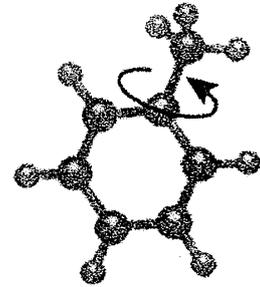


図 3: トルエン分子におけるメチル基の内部回転

ここでは、周波数領域における 2次元シグナルを求め、吸収スペクトルとの違いについて考えることを主な目的とする。周波数領域における 2次元シグナルとして、

$$\bar{I}^{(3)}(\omega_3, \omega_1) = \int_0^\infty dT_1 \int_0^\infty dT_3 e^{i\omega_1 T_1 + i\omega_3 T_3} R^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1). \quad (5.1)$$

の絶対値 $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1) = |\bar{I}^{(3)}(\omega_3, \omega_1)|$ をとって考える。後で見るように、2次元スペクトルは線形吸収スペクトルに比べて、系のダイナミクスについての情報をより多く含んでいる [10, 11]。線形吸収スペクトルにおいては、散逸系中の回転子のスペクトル線は連続になり、その幅は、温度、緩和の強さ、緩和のメモリーの効果に依存している。このため、これらの効果が混ざり合っで見分けをつけることが困難になっている。一方、2次元スペ

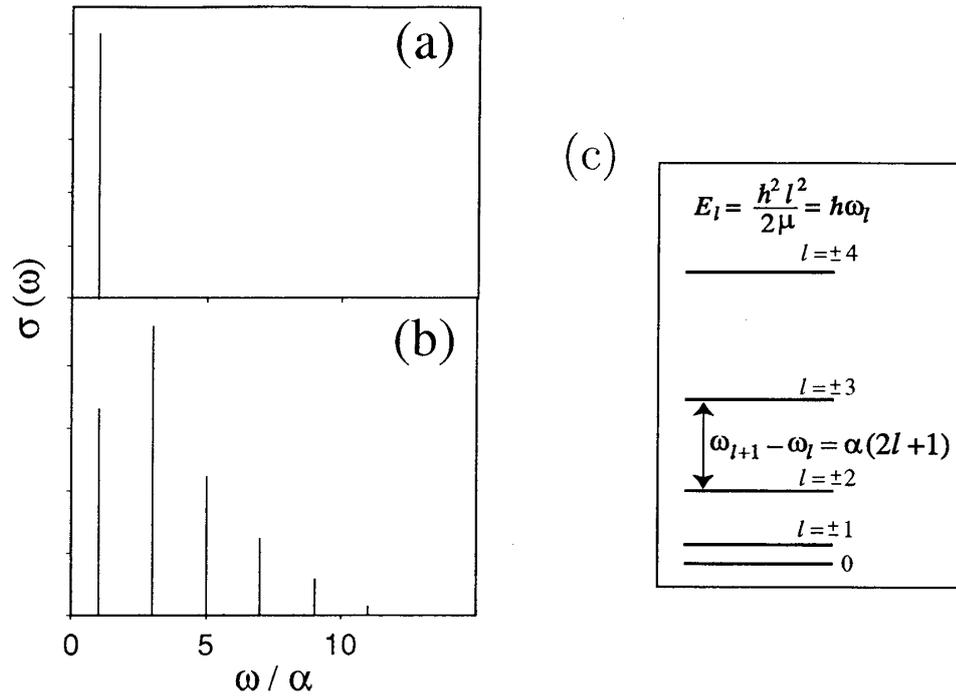


図 4: 熱浴と相互作用をしていない回転子の線形スペクトル $\sigma(\omega)$ 。(a) $T = 1(\text{K})$, (b) $T = 100(\text{K})$ 。(c) ピークの位置は、 $|l\rangle \rightarrow |l \pm 1\rangle$ の遷移を表す。

クトルでは、変数を一つ増やしてプロットしたことにより、1次元スペクトルでは見ることができなかった離散的なエネルギー・レベルを見ることができ、更に緩和の効果についても、よりはっきりと見ることができる。

5.1 緩和がないとき

図 4 は、熱浴と相互作用をしていない回転子の線形吸収スペクトル (4.13) を、(a) $T = 1(\text{K})$ 及び (b) $T = 100(\text{K})$ に対してプロットしたものであり、ピークが、 $\omega = (2l + 1)\alpha$ ($l = 0, 1, \dots$) の位置に強度 ($e^{-\beta E_l} - e^{-\beta E_{l+1}}$) で存在する離散的なスペクトルになっている。ピーク的位置は、 $|l\rangle \rightarrow |l \pm 1\rangle$ の遷移を表し、ピークの強度は初期状態の温度分布によって決められる (図 4(c))。

図 5 では、(4.14) 及び (5.1) を用いることにより、熱浴と相互作用をしていない回転子に対する 2次元シグナル $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1)$ を (a) $T = 1(\text{K})$ 及び (b) $T = 100(\text{K})$ のときについてプロットしている。ピークは $(\omega_1, \omega_3) = ((2l + 1)\alpha, \pm(2l + 1)\alpha), ((2l + 1)\alpha, \pm(2l + 3)\alpha), ((2l + 1)\alpha, \pm(2l - 1)\alpha)$ ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) において見られる。図 5 において、各ピーク

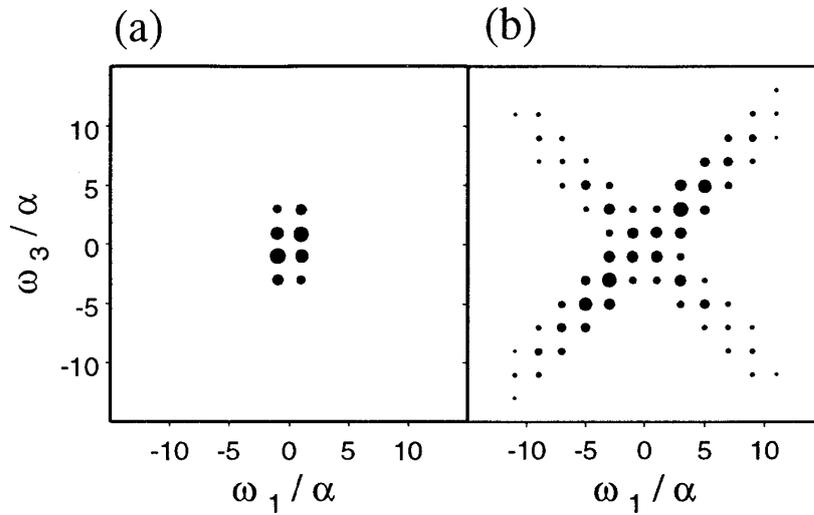


図 5: 熱浴と相互作用をしていない回転子の 2 次元シグナル $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1)$ 。(a) $T = 1(\text{K})$, (b) $T = 100(\text{K})$ 。

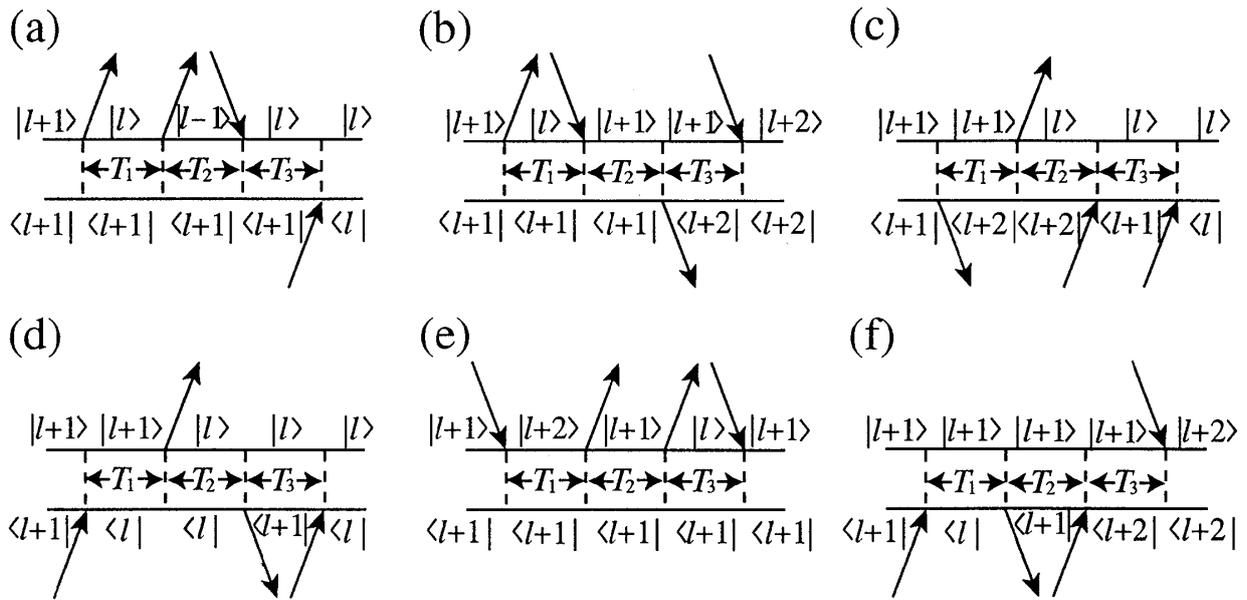


図 6: $R^{(7)}(T_3, T_2, T_1)$ に対する double-sided Feynman diagram の例。

位置における円の断面積はピークの強度を表しているが、実際にはピークの幅はゼロである。

図 5 のピークの位置については、図 6 のようなダイアグラムを使うことにより、理解することができる [13]。図 6 は、 $R^{(3)}(T_3, T_2, T_1)$ に対するダイアグラムのうちいくつかの例をとって表したものであり、それぞれのグラフにおいて、上のほうにある横軸、下のほうにある横軸はそれぞれ、ケット・ベクトルで表される波動関数、及び、ブラ・ベクトルで表

される波動関数の時間発展を表している。図 6 において、初期状態は $|l+1\rangle\langle l+1|$ ととっている。但し、 $|l\rangle$ は、 $L|l\rangle = \hbar l|l\rangle$ ($l = 0, \pm 1, \dots$) によって表される L の固有状態である。横軸に交わっている矢印は、左から時刻 $t - t_l = 0, T_1, T_1 + T_2$ において系に作用する外場、及び、 $T_1 + T_2 + T_3$ における矢印は最後に系に照射するプローブ場を意味している。上のほうの横軸に向かう矢印、及び、出て行く矢印は外場によってそれぞれ、状態が $|l\rangle$ から $|l+1\rangle$ へ、及び、 $|l\rangle$ から $|l-1\rangle$ へ遷移することを意味する。また、下のほうの横軸に向かう矢印、及び出て行く矢印は、状態がレーザー場によって $|l\rangle$ から $|l-1\rangle$ へ、及び、 $|l\rangle$ から $|l+1\rangle$ へ遷移することを意味している。各ダイアグラムにおける 4 本の矢印は、レーザー・パルス照射する 4 箇所の時間に対応する位置で、上の軸か下の軸かのどちらかに作用している。応答関数を計算するときはトレースをとるため、最後のプローブ光を照射した後に、ブラ・ベクトルとケット・ベクトルが同じとなる条件が課せられるので、2 つの矢印は出ていくもの、2 つの矢印は入っていくものになる。以上のようなダイアグラムは、全部で 96 通り存在する。ここでは $T_2 = 0$ ととって考える。もし、 T_1 の間の状態と、 T_3 の間の状態がそれぞれ、 $|l_1\rangle\langle l'_1|$ 、及び $|l_3\rangle\langle l'_3|$ と表されているならば、 $e^{-i\alpha\varphi_{13}(T_1, T_3)} \equiv e^{-i[(E_{l_1} - E_{l'_1})T_1 + (E_{l_3} - E_{l'_3})T_3]/\hbar}$ の因子が出てくる。状態 $|l_i\rangle\langle l'_i|$ ($i = 1, 3$) について、 $l_i \neq l'_i$ のときは状態 l_i と状態 l'_i 間のコヒーレンスを、 $l_i = l'_i$ のときには状態 l_i の占位数を表している。図 6 のダイアグラム (a)-(f) に対して φ_{13} を計算することにより、図 6 のピークの位置が得られ、(a) $(-(2l+1)\alpha, -(2l+1)\alpha)$, (b) $(-(2l+1)\alpha, -(2l+3)\alpha)$, (c) $(-(2l+3)\alpha, -(2l+1)\alpha)$, (d) $((2l+1)\alpha, -(2l+1)\alpha)$, (e) $((2l+3)\alpha, -(2l+1)\alpha)$, (f) $((2l+1)\alpha, -(2l+3)\alpha)$ ($l = 0, \pm 1, \dots$) となる。

式 (4.14)-(4.16) より、ピークの大きさは初期状態における熱的な分布に依存する。初期状態 $|l\rangle\langle l|$ に対する熱的な分布は、 $e^{-\beta\hbar\alpha l^2}$ によって与えられるので、ピークの分布は、温度が高くなると高周波数に広がる。このことは、図 5 の (a) と (b) におけるピーク分布の広がり差として表れている。

5.2 緩和が弱いとき

次に弱く減衰している回転子 ($\gamma < \alpha$) について考える。図 7 は、温度 (A) $T = 1$ (K), (B) $T = 100$ (K) における吸収スペクトルを表している。緩和の強さ、及び、緩和のメモリの効果は、(i) $\gamma = 1.3 \times 10^6$ (Hz), $\omega_D = \infty$ (実線); (ii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}$ (Hz), $\omega_D = \infty$ (破線); (iii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}$ (Hz), $\omega_D = 0.1\gamma$ (点線) とした。(3.10) で見るように、慣性モーメ

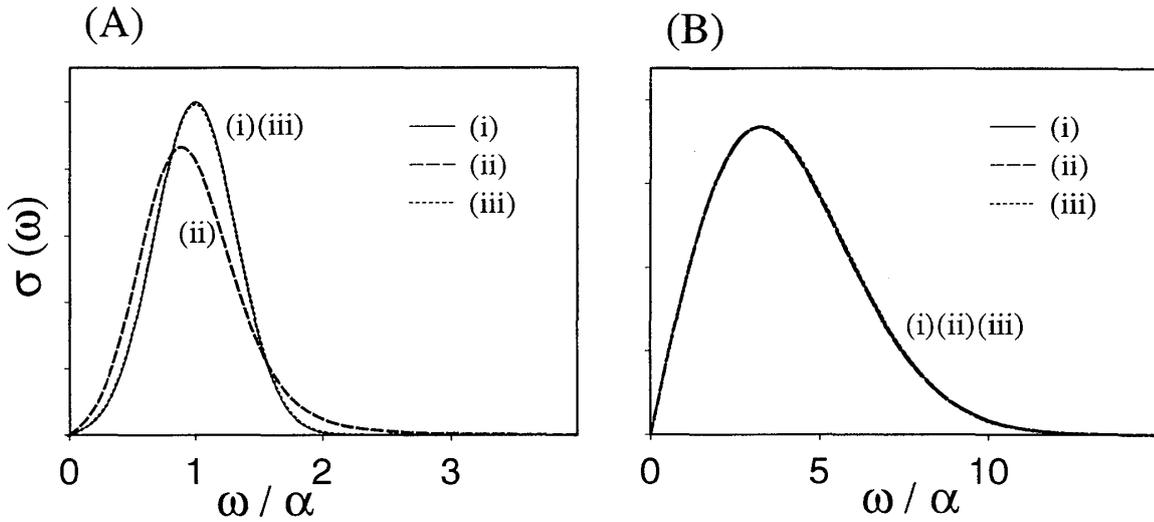


図 7: 減衰運動をしている回転子の吸収スペクトル。温度は (A) $T = 1$ (K)、(B) $T = 100$ (K) ととっている。緩和の強さ、及び、緩和のメモリーの効果は、(i) $\gamma = 1.3 \times 10^6$ (Hz), $\omega_D = \infty$ (実線); (ii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}$ (Hz) $\omega_D = \infty$ (破線); (iii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}$ (Hz), $\omega_D = 0.1\gamma$ (点線) ととっている。

ント μ は、系と熱浴との間の線形結合によって μ' となる。ノイズがガウス・マルコフ的であるとき、 μ' は無限大となり、エネルギー・レベルが連続的になる。このため、線形吸収スペクトル (図 7) は連続的な形になる。そして、スペクトルの形に対して温度効果が支配的になるため、 γ, ω_D によって表されるノイズの違いがあまり反映されない。図 7(A) において直線と点線は重なり、図 7(B) においては 3 本の線 (直線、破線、点線) は区別が付かない。

一方、図 8 は、図 7 ((i)-(iii)) と同じパラメータのセットを用いた 2 次元シグナル $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1)$ を、(A) $T = 1$ (K)、(B) $T = 100$ (K) に対して、プロットしたものである。ノイズの効果は、線形吸収曲線よりも 2 次元シグナルのほうがより鮮明に現れ、信号は $\omega_1 = -\omega_3$ 、 $\omega_1 = -\omega_3 \pm \alpha$ の 3 本の線に沿ってピークを持つ。但し、図 8(B-ii) は例外で、各ピークが広がりあわさってしまい、 $\omega_1 = -\omega_3$ 上のみピークが現れる。

図 8 のピークについて、図 6(d)-(f) におけるダイアグラムから説明できる。回転子に対して、図 6(a)-(c) は、因子 $\sum_l \rho_{l+1} e^{ihl(T_1+T_3)/\mu}$ を与え、図 6(d)-(f) は、因子 $\sum_l \rho_{l+1} e^{ihl(-T_1+T_3)/\mu}$ を与える。但し、 hl は角運動量を表し、 ρ_l は、 $\rho_l \equiv e^{-\beta \hbar^2 l^2 / (2\mu)}$ を表している。線形吸収スペクトルの場合と同様に、系と熱浴との間の線形結合によって、有効的な慣性モーメント μ' が無限大になるために、初期分布関数 ρ_l の l 依存性は無限に小さくなる。 $T_1, T_3 > 0$ に対して、 l について和をとると、図 6 のダイアグラム (d)-(f) に対応する時間領域での 2 次

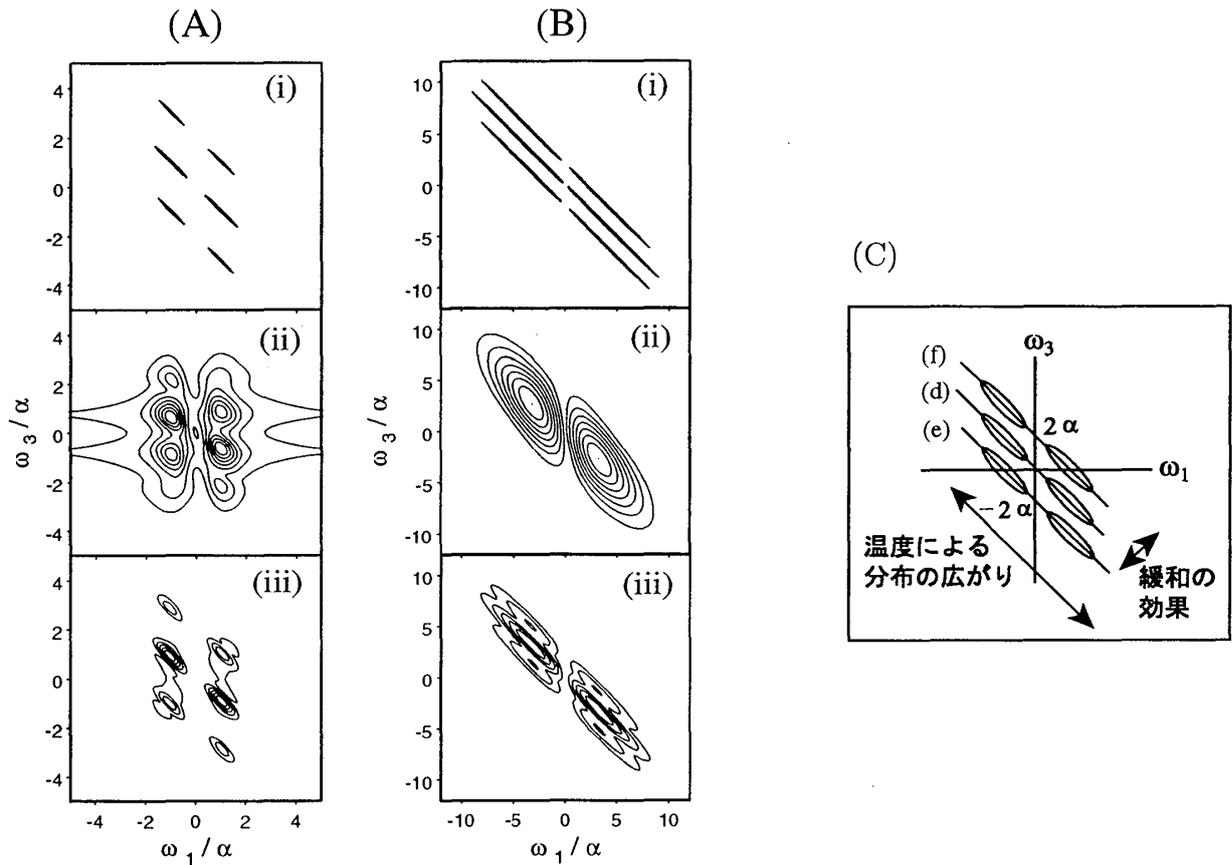


図 8: 弱い緩和における回転子の2次元シグナル $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1)$ 。温度は、(A) $T = 1\text{K}$ (左側の列), (B) $T = 100\text{K}$ (右側の列) ノイズに関するパラメータは、それぞれ、(i) $\gamma = 1.3 \times 10^6\text{Hz}$, $\omega_D = \infty$, (ii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}\text{Hz}$, $\omega_D = \infty$, (iii) $\gamma = 1.3 \times 10^{11}\text{Hz}$, $\omega_D = 0.1\gamma$ 。(C) 2次元スペクトルの広がり。図中の (d), (e), (f) は、図 6 のダイアグラム (d), (e), (f) の寄与を意味する。

元シグナルは、 $T_1 = T_3$ に沿ったエコー状のものになる。即ち、周波数領域では、図 8 にみられるような $\omega_3 = -\omega_1 + (\text{定数})$ 上に現れるピークとなる。一方、図 6(a)-(c) の寄与は、 $e^{i\hbar l(T_1+T_3)/\mu}$ を l について和をとったとき、項の間でキャンセルを起こすため小さくなる。スペクトルが現れる線 $\omega_3 = -\omega_1 + (\text{定数})$ のうち、(定数) の部分は、図 6 のダイアグラム (d), (e), (f) における角運動量 l に依存しない付加的な位相 (d) $e^{2i\alpha(-T_1+T_3)}$, (e) $e^{2i\alpha(-3T_1+T_3)}$, (f) $e^{2i\alpha(-T_1+3T_3)}$ から決められる。これらの位相 (d), (e), (f) に対応する定数部分は、それぞれ、(定数) = 0, 2α , -2α である。即ち、回転子系における角運動の量子化の結果あらわれる付加的な因子のために、2次元スペクトルでは $\omega_3 = -\omega_1$ に平行な 3本の線上にピークが現れる。

緩和された回転子に対して、回転準位間のエネルギー・ギャップに対する情報は、1次元スペクトル (図 7) では得られない。系と熱浴の相互作用が、周期境界条件によるエネルギーの離散化の効果を抑制してしまうため、1次元スペクトルは初期の熱的分布を反映した広いなだらかな 1つのピークの形になる [10, 11]。

シグナルの温度依存性を見るため、図 8(A-i),(A-ii), (A-iii) と、図 8(B-i),(B-ii), (B-iii) とをそれぞれ比較すると、初期状態の温度分布の効果が、 $\omega_3 = -\omega_1$ 方向に沿ったスペクトル線に残っているため、温度が高くなるにつれ、 $\omega_3 = -\omega_1$ に平行なピーク的位置は、高周波側にシフトしてする (図 8(C))。このような温度依存性は、線形吸収スペクトルにおいても見ることができる [10]。

温度効果が $\omega_3 = -\omega_1$ に平行な方向に現れることを見るため、 $\gamma \ll \alpha$ を満たすような小さな γ に対して (図 8(A-i), (B-i) に相当)、3次応答 (4.10) を、

$$R^{(3)}(T_3, T_2 = 0, T_1) \simeq -\frac{1}{\hbar^3} \sin^2(\alpha T_3) \times \left[2e^{-(T_1+T_3)^2/(2\mu\beta)} \sin\{\alpha(T_1 + T_3)\} + e^{-(-T_1+T_3)^2/(2\mu\beta)} \sin\{\alpha(-T_1 + T_3)\} \right], \quad (5.2)$$

と近似する。 $T_1, T_3 > 0$ を考えているので、(5.2) において温度依存性を表す因子 $e^{-(-T_1+T_3)^2/(2\mu\beta)}$ による寄与は、もう一方の因子 $e^{-(T_1+T_3)^2/(2\mu\beta)}$ による寄与よりも大きくなり、温度依存性は $\omega_3 = -\omega_1$ の方向に沿って強く現れることがわかる。

2次元シグナルにおける緩和の影響を見るため、図 8(A-i), (B-i) と、図 8(A-ii), (B-ii) を比較すると、 $\omega_3 = \omega_1$ 方向に沿った線幅は、緩和の強さが大きくなるにつれて広がる (図 8(C))。なぜならば、初期の熱分布の影響が、高次光学過程においてキャンセルしあい、緩和の影響があらわになるためである。こうした $\omega_3 = \omega_1$ 方向に沿ってみられるような 2次元スペクトルに対する緩和の影響は、線形吸収スペクトルでは初期状態の温度分布

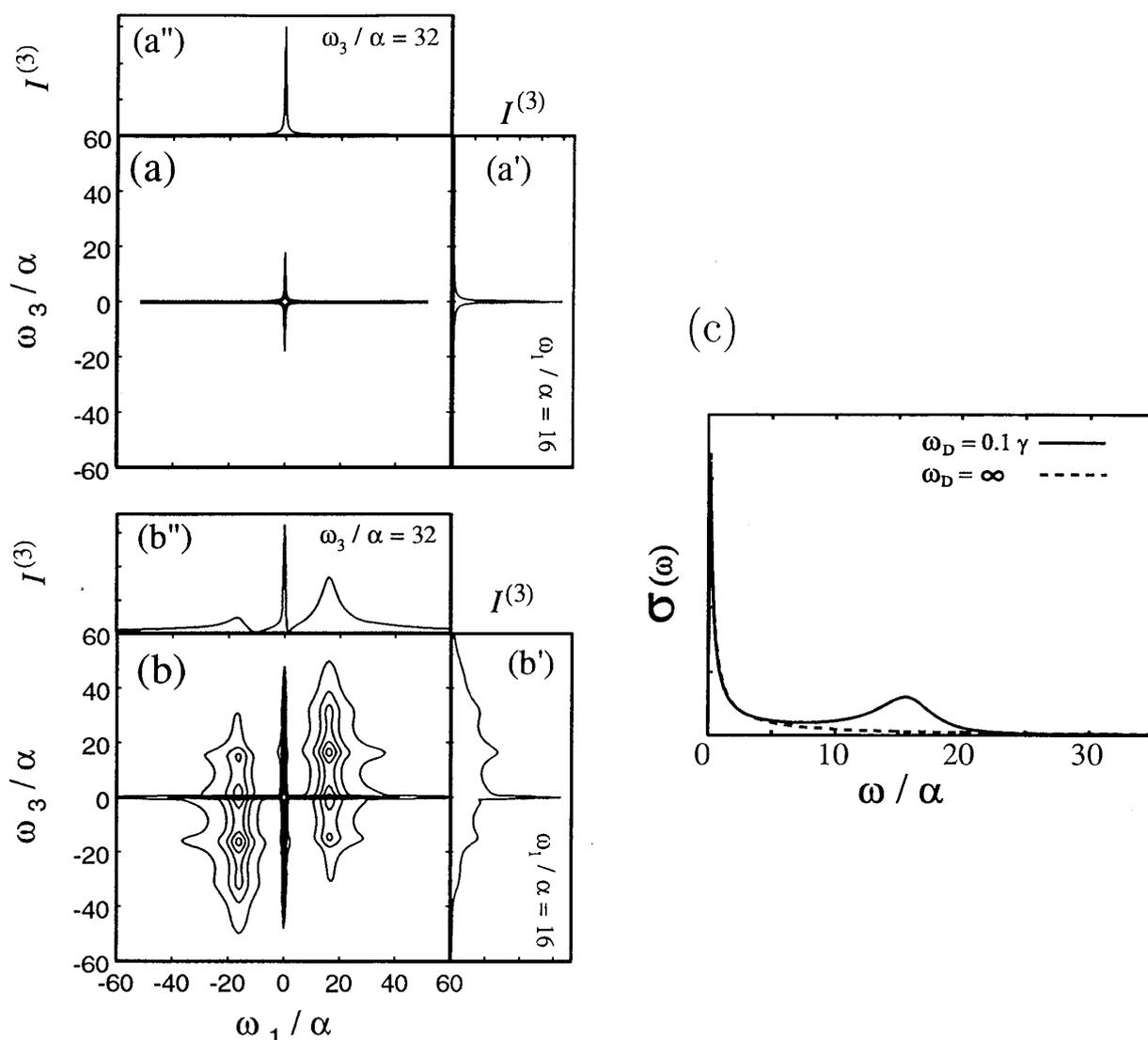


図 9: 強く緩和された回転子の (a)(b)2次元シグナル $I^{(3)}(\omega_3, \omega_1)$ 及び (c) 線形吸収スペクトル。緩和の強さは、 $\gamma = 1.3 \times 10^{14}(\text{Hz})$ 、温度は $T = 50(\text{K})$ とし、カットオフ周波数をそれぞれ (a) $\omega_D = \infty$ 、(b) $\omega_D = 0.1\gamma$ 、(c) $\omega_D = \infty$ (破線)、 $\omega_D = 0.1\gamma$ (実線) とした。(a),(b)の右側と上側にあるプロット (b)-1 及び (b)-2 は、それぞれ、 $\omega_1/\alpha = 16$ 、及び $\omega_3/\alpha = 32$ における断面を表している。

の寄与に隠れて見ることはできない。

図 8(A-iii), (B-iii) は、有色ノイズにおけるシグナルを表している。ここで、実質的な緩和の強さは、 $|\gamma(\omega)|$ (但し、 $\gamma(\omega) = \gamma/(1 - i\omega/\omega_D)$) によって表されるため、図 8(A-ii), (B-ii) よりも弱くなる。そのため、 $\omega_3 = \omega_1$ 方向に沿った線幅は、図 8(A-iii) (図 8(B-iii)) におけるほうが、図 8(A-ii) (図 8(B-ii)) におけるものよりも狭くなっている。

5.3 緩和が強いとき

次に、緩和が強さが量子的な効果や緩和の効果よりも強い場合 ($\gamma \gg \alpha$, $\gamma \gg (\beta\hbar)^{-1}$) について考える。図 9(a),(b) は、緩和の強い場合における 2次元スペクトルを表しており、緩和の強さ $\gamma = 1.3 \times 10^{14}$ [Hz]、温度 $T = 50$ [K] で、(a) $\omega_D = \infty$ (ガウス・ホワイト型)、(b) $\omega_D = 0.1\gamma$ (ガウス・マルコフ型) について、プロットをしている。また、図 9 は 2次元スペクトルの場合と同じパラメータを用いたときの線形吸収スペクトルで、緩和の強さ $\gamma = 1.3 \times 10^{14}$ [Hz]、温度 $T = 50$ [K]、カットオフ周波数は $\omega_D = \infty$ (破線)、及び $\omega_D = 0.1\gamma$ (実線) ととっている。2次元シグナルを詳しく調べるため、図 9(a),(b) の右側に付随している図 (図 9(a'), (b')) と上側に付随している図 (図 9(a''), (b'')) は、それぞれ $\omega_1/\alpha = 16$ 、及び $\omega_3/\alpha = 32$ におけるシグナルを表している。2次元スペクトルにおいて、ノイズがガウス・ホワイト型の場合 (図 9(a))、ピークは、 $(\omega_1, \omega_3) = (0, 0)$ に存在する。これは、強く緩和されたためにすぐにとまってしまうような回転子の運動を表した図 9(c) の破線に対応している [11]。有色ノイズの場合、 $\omega_D < \gamma$ のとき、図 9(b) のように、ピークは、原点におけるものの他に、 $(\omega_1, \omega_3) = \pm(\bar{\Omega}, n_3\bar{\Omega})$ ($n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) 及び $(\omega_1, \omega_3) = (0, n'_3\bar{\Omega})$ ($n'_3 = 0, \pm 1, \pm 2$)、但し $\bar{\Omega} = 15.8\alpha$ において見ることができる。このときの 2次元スペクトルの形は、緩和の弱い場合の回転子のものとも、振動モードに対するものとも違っている。

これを説明するため、モデルハミルトニアン (2.1) を以下のように近似する。カットオフ周波数 ω_D が小さいため、熱浴を表す振動子の振動数 ω_i は、ある周波数 $\omega_0 \sim 0$ ($\omega_0 \neq 0$) の周りの狭い領域に分布していると仮定する。このとき、熱浴全体の動きを近似的に代表する座標 \hat{q}_0 と、それに共役な運動量 \hat{p}_0 を導入することにより、ハミルトニアン (2.1) は、

$$\hat{H} = \frac{L^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\bar{\Omega}^2\theta^2 + \frac{\hat{p}_0^2}{2\bar{m}} + \frac{1}{2}\bar{m}\bar{\omega}^2\hat{q}_0^2 - \bar{c}\hat{q}_0\theta + \hat{H}', \quad (5.3)$$

の形に近似的に表すことができる。ここで、 $\bar{\Omega} = \sqrt{\gamma\omega_D}$ 、 $1/\bar{m} = \sum_i (1/m_i)$ 、 $\bar{\omega}^2 = \sum m_i\omega_i^2/\bar{m}$ 、 $\bar{c} = \sum_i c_i$ であり、 \hat{H}' は、 $(\hat{q}_i - \hat{q}_0)$ や $(\hat{p}_i - \hat{p}_0)$ の高次の項

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & \sum_i \left[\frac{(\hat{p}_i - \hat{p}_0)\hat{p}_0}{m_i} + m_i\omega_i^2(\hat{q}_i - \hat{q}_0) \left(\hat{q}_0 - \frac{c_i\theta}{m_i\omega_i^2} \right) \right] \\ & + \sum_i \left[\frac{(\hat{p}_i - \hat{p}_0)^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2}{2}(\hat{q}_i - \hat{q}_0)^2 \right], \end{aligned} \quad (5.4)$$

を表している。また、式 (5.3) を表す際に、 $\int_0^\infty d\omega I(\omega)d\omega = \sum_i c_i^2/(2m_i\omega_i^2) = \mu\gamma\omega_D/2$ の

関係を用いた。 $(\hat{q}_i - \hat{q}_0)$ 、または $(\hat{p}_i - \hat{p}_0)$ の最低次の項は、

$$\hat{H} \sim \sum_{j=I,II} \left[\frac{p_{y_j}^2}{2A\bar{m}\mu} + A\bar{m}\mu\lambda_j^2 y_j^2 \right], \quad (5.5)$$

の形で対角化される。但し、 $A = \sqrt{(\bar{\Omega}^2 - \bar{\omega}^2)^2 + 4c^2/(\mu\bar{m})}$ 、 $\lambda_{I,II} = \sqrt{(\bar{\Omega}^2 + \bar{\omega}^2 \mp A)/2}$ である。式(5.5)において、基準座標 I 及び II は、

$$y_I = f_{11}\theta + f_{12}\hat{q}_0, \quad (5.6)$$

$$y_{II} = f_{21}\theta + f_{22}\hat{q}_0, \quad (5.7)$$

で定義されており、 p_{y_j} は y_j に対して共役な運動量である。(5.7)における係数 f_{jk} ($j, k = 1, 2$) は、

$$f_{11} = -\frac{1}{2A} \sqrt{\frac{A + \bar{\Omega}^2 - \bar{\omega}^2}{\bar{m}}}, \quad (5.8)$$

$$f_{12} = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{A - \bar{\Omega}^2 + \bar{\omega}^2}{\mu}}, \quad (5.9)$$

$$f_{21} = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{A - \bar{\Omega}^2 + \bar{\omega}^2}{\bar{m}}}, \quad (5.10)$$

$$f_{22} = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{A + \bar{\Omega}^2 - \bar{\omega}^2}{\mu}}, \quad (5.11)$$

$$(5.12)$$

によって与えられる。 $\bar{\omega}/\bar{\Omega} \ll 1$ に対して、基準振動の周波数は、近似的に $\lambda_I \sim 0$ ($\lambda_I \neq 0$)、及び $\lambda_{II} \sim \bar{\Omega}$ で与えられる。 $(\hat{q}_i - \hat{q}_0)$ 、 $(\hat{p}_i - \hat{p}_0)$ によって表されている振動子と、 $\hat{q}_0, \hat{p}_0, \theta$ の間の結合によって、基準座標 y_I, y_{II} の減衰が生じる。従って、モード I と II は、それぞれ過減衰運動、及び、減衰振動に対応している。

回転子の回転角が $\theta = 2A\bar{m}(f_{11}y_I + f_{12}y_{II})$ によって表されているので、レーザー場と相互作用する双極子モーメントは $d_0 \cos \theta = d_0 \cos[2A\bar{m}(f_{11}y_I + f_{12}y_{II})]$ で与えられる。このため、 $(y_I)^{n_1} (y_{II})^{n_2}$ ($n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) で表されるようなモード I と II に関する多量子遷移過程が起こる。ピークの位置は、図 6 と似たようなダイアグラムによって理解することができる。外場を作用させたときの状態 $|n_I, n_{II}\rangle$ (但し n_I, n_{II} は、それぞれモード I、II に対する量子数) の変化について考える。レーザーと系の相互作用 ($\propto d_0 \cos[2A\bar{m}(f_{11}y_I + f_{12}y_{II})]$) によって、 $|n_I, n_{II}\rangle$ から $|n_I + \Delta n_I, n_{II} + \Delta n_{II}\rangle$ ($\Delta n_I, \Delta n_{II} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) への遷移が起こるので、ダイアグラムを用いて図 6 と同様に考えると、ピークが $(\omega_1, \omega_3) = (n_1\bar{\Omega}, n_2\bar{\Omega})$

(但し、 n_1, n_2 は整数) の位置に存在することを確かめることができる。例えば、原点におけるピークは、モード I に対する遷移過程に対応している。また、 $\pm(\bar{\Omega}, n'\bar{\Omega})$ ($n = 0, \pm 2$) におけるピークは、モード II に対する遷移過程を表しており、 $\omega_1 = \pm\bar{\Omega}$ は時間間隔 T_1 における周波数 $\bar{\Omega}$ のコヒーレンス、 $\omega_3 = \pm 2\bar{\Omega}$ は時間間隔 T_3 における周波数 $2\bar{\Omega}$ のコヒーレンスに対応している。 $(0, n\bar{\Omega})$ ($n = \pm 1, \pm 2$) におけるピークは、双極子モーメントに含まれるモード I とモード II の結合による部分、 $\bar{\theta}_I\bar{\theta}_{II}$, $\bar{\theta}_I^2\bar{\theta}_{II}$, $\bar{\theta}_I\bar{\theta}_{II}^2$ によるものである。

このような 2 つの基準モードは、線形吸収スペクトルにおいても見ることができる (図 9 の実線)。一方、2 次元スペクトルは、過減衰モード、及び、振動モードが存在しているという情報に加えて、双極子モーメントがそれらの結合を含んでいるといった情報も与えている。ちなみに、減衰が強くカットオフ周波数 ω_D が小さい場合の 2 つのモードは、ブラウン振動子系においても見ることができる [49]。

6 まとめ

熱浴と相互作用をしている回転系の生成汎関数を経路積分を用いて解析的に求めた。得られた生成汎関数より、凝縮系における回転子の任意の次数の相関関数を求めることができる。今回は、線形吸収スペクトル、及び、3 次光学応答に対応している、2 次と 4 次の相関関数を計算し、ガウス・マルコフ的なノイズの場合を例にとり結果を比較した。3 次光学応答を 2 次元スペクトルの形でプロットすると、パラメーターが増えたことにより、線形吸収スペクトルでは見ることができなかつた情報を得ることができる。散逸がないとき、2 次元スペクトルにおいては、 $\omega_3 = \pm\omega_1$, $\omega_3 = \pm\omega_1 + \alpha$, $\omega_3 = \pm\omega_1 - \alpha$ の 6 本の線上に、離散的なピークが表れる。これらのピークはそれぞれ特定の光学過程に対応している。緩和が量子効果に比べてあまり強くないときは、ピークは $\omega_3 = -\omega_1$ に平行な 3 本の線上における連続的なものになる。これは回転子と熱浴が線形結合をした結果、慣性モーメントが実質的に無限大となり、エネルギー準位間のとびが無限小になるため起こるものである。温度が高くなると、初期状態分布が広がるため、 $\omega_3 = -\omega_1$ の方向にスペクトルの分布が広がる。この方向における緩和の効果による変化は、温度効果に隠れてあまり見ることはできない。同様のことは、線形吸収スペクトルにおいてもいえる。一方、2 次元スペクトルにおける $\omega_3 = \omega_1$ の方向については、初期状態分布の影響が高次光学過程を経てキャンセルしあうため、温度効果が小さくなり、緩和の影響を見ることができる。即ち、この方向のスペクトル幅は、緩和の効果が大きいほど広がる。このように線形吸収

スペクトルでは見るができなかった緩和の効果に対する影響を、2次元スペクトルをプロットすることによりはっきりと見るができる。これはちょうど、真横から山を見たとき得られなかった、奥行きに対する情報(この場合、緩和による広がり)を上から鳥瞰的に見ることによって知ることができるのに似ている。また、緩和の強さが大きく、緩和の相関時間が長いときには、スペクトルの形はかなり変わり、回転子と熱浴の振動子の集団運動から生じる過減衰モードと振動モードに対応したピークが、線形吸収スペクトルにおいても、2次元スペクトルにおいても現れる。更に、2次元スペクトルにおいては、2つのモードの存在だけでなく、これらのモード間の結合についての情報も得ることができる。

本稿では、散逸系中の回転子として、回転子が熱浴と線形に結合したモデルを解析的に解くことを中心に考えた。このモデルは古典極限でランジュバン方程式に帰着しており、統計力学的な面から見ても重要な問題である。しかし、実際の実験との比較という見地から、この他にも様々なモデルを考える必要がある。例えば、熱浴の自由度でトレースをとらなくても回転子座標系に対する周期境界条件を満たすような相互作用を、熱浴-回転子間で行っているようなモデルである。これは、ケージ中の分子回転に対して有効なものであると予想される。また、ここでは2次元回転子を考えたが、分子によっては3次元回転運動が重要になるものもあり、3次元回転子への拡張が必要である。更に、双極子分子液体、或いはペプチドの赤外光学応答を調べる際には、回転子同士の双極子間相互作用を考える必要がある。これは、本研究で与えた生成母関数に双極子間相互作用の影響を加えた形へ拡張することにより取り扱うことが可能である。

回転子と熱浴との相互作用に対する量子効果も含めたモデルは、本稿で取り上げたものも含めて様々なものが考えられる。そのようなモデルに対して2次元スペクトルを求め、実験やMDと比較し正当性をチェックしていくことは、2次元スペクトルが線形吸収スペクトルに比べモデルに対する依存性をよりはっきりした形で提示するため、散逸系中回転子のダイナミクスの機構を調べる上で有効な手段となることが期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、様々なご助言をいただきました京都大学の谷村吉隆教授に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Physica A* **121**, 587 (1983); **130**, 374(E) (1985).
- [2] H. Grabert, P. Schramm, and G-L Ingold, *Phys. Rep.* **168**, 115 (1988).
- [3] P. Hänggi, P. Talkner, and M Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 745 (1990).
- [4] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems, 2nd ed.*, (World Scientific, Singapore, 1999).
- [5] J. L. Skinner and D. Hsu, *Adv. Chem. Phys.* **65**, 1 (1986); *J. Phys. Chem.* **90**, 4931 (1986); *Chem. Phys.* **128**, 35 (1988).
- [6] P. Debye, *Polar Molecules* (Reinhold Publishing, New York, 1929).
- [7] *Molecular Spectroscopy*, ed. D. A. Long, D. J. Millen and R. F. Barrow (Chemical Society, London, 1974) Vol. 2.
- [8] W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids* (John Wiley, New York, 1984).
- [9] V. Hakim and V. Ambegaokar: *Phys. Rev. A* **32** (1985) 423.
- [10] Y. Suzuki and Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1161 (2001).
- [11] Y. Suzuki and Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2414 (2002).
- [12] Y. Suzuki and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **119**, 1650 (2003).
- [13] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford, New York, 1995).
- [14] 谷村吉隆, 「化学物理入門 (臨時別冊・数理科学)」(サイエンス社, 2002).
- [15] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- [16] K. Okumura and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **106**, 1687 (1997); *ibid.* **107**, 2267 (1997); *Chem. Phys. Lett.* **277**, 159 (1997); Y. Tanimura, *Chem. Phys.* **233**, 217 (1998).
- [17] Y. Tanimura, *Proc. of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, ed. by Y. Ozaki, pp. 144-153, (American Institute of Physics, 2000).

- [18] K. Okumura and Y. Tanimura, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 175 (1997).
- [19] M. Cho, K. Okumura, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **108**, 1326 (1998).
- [20] M. Cho, *J. Chem. Phys.* **109**, 5327 (1998); *ibid.* **109**, 6627 (1998); J. Sung and M. Cho, *ibid.* **113**, 7072 (2000).
- [21] A. Ma and R. M. Stratt, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1004 (2000); *J. Chem. Phys.* **116**, 4962 (2002); **116**, 4972 (2002).
- [22] S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **108**, 240 (1998); **106**, 4889 (1997).
- [23] S. Saito and I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207401 (2002).
- [24] K. Okumura, A. Tokmakoff, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **111**, 492 (1999).
- [25] M. Cho, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, ed. by Y. Fujimura and S. H. Lin, Vol. 12, pp. 1-71 (World Scientific, Singapore, 1999).
- [26] M. Cho, *PhysChemComm.* **7**, 1 (2002).
- [27] K. Tominaga and H. Maekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 279 (2001).
- [28] M. Khalil and A. Tokmakoff, *Chem. Phys.* **266**, 213 (2001).
- [29] C. Scheurer, A. Piryatinski, and S. Mukemel, *J. Am. Soc.* **123**, 3114 (2001); A. Piryatinski, S. Tretiak, V. Chernyak, and S. Mukamel, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 125 (2000).
- [30] R. Akiyama and R. F. Loring, *J. Chem. Phys.* **116**, 4655 (2002).
- [31] T. Steffen and Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3115 (2000).
- [32] Y. Tanimura and T. Steffen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4095 (2000).
- [33] T. Kato and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **117**, 6221 (2002); T. Kato and Y. Tanimura, *ibid.* (submitted).
- [34] Y. Suzuki and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **115**, 2267 (2001).

- [35] J. C. Kirkwood and A. C. Albrecht, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 107 (2000); J. C. Kirkwood, A. C. Albrecht, and D. J. Ulness, *J. Chem. Phys.* **111**, 253 (1999); J. C. Kirkwood, A. C. Albrecht, D. J. Ulness, and M. J. Stimson, *ibid.* **111**, 272 (1999).
- [36] M. Cho, D. A. Blank, J. Sung, K. Park, S. Hahn, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **112**, 2082 (2000).
- [37] R. F. Loring and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **83**, 2116 (1985).
- [38] M. Berg and D. A. Vanden Bout, *Acc. Chem. Res.* **30**, 65 (1997); D. Vanden Baut, J. E. Freitas, and M. Berg, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 97 (1994).
- [39] K. Tominaga and K. Yoshihara, *Prog. Cryst. Ch* **33**, 371 (1996).
- [40] K. Tominaga, G. P. Keogh, and K. Yoshihara, *J. Mol. Liq.* **65-66**, 389 (1995).
- [41] S. Gnanakaran and R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12886 (2001).
- [42] V. Astinov, K. J. Kubarych, C. J. Milne, R. J. D. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 3334 (2000); K. J. Kubarych, C. L. Milne, S. Lin, V. Astinov, and J. D. Miller, *J. Chem. Phys.* **116**, 2016 (2002); K. J. Kubarych, C. L. Milne, S. Lin, and J. D. Miller, *Apple. Phys. B* **74**, [supple] S107 (2002).
- [43] O. Golonzka, N. Demirdöven, M. Khalil, and A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **113**, 9893 (2000).
- [44] L. J. Kaufman, J. Heo, L. D. Ziegler, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207402 (2002); L. J. Kaufman, D. A. Blank, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **114**, 2312 (2001); D. A. Blank, L. J. Kaufman, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **113**, 771 (2000); D. A. Blank, L. J. Kaufman, and G. R. Fleming, *ibid.* **111**, 3105 (1999).
- [45] R. Fukuda, M. Sumino, and K. Nomoto, *Phys. Rev. A* **45**, 3559 (1992).
- [46] R. Fukuda, M. Komachiya, Y. Yokojima, Y. Suzuki, K. Okumura and T. Inagaki: *Novel Use of Legendre Transformation in Field Theory and Many Particle Systems —On-shell Expansion and Inversion Method—*
Prog. Theor. Phys. Supple. **121**, 1 (1995).

- [47] Y. Tanimura and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 101 (1989).
- [48] C. Uchiyama and F. Shibata: Physica A. **153**, 469 (1988) 469.
- [49] Y. Suzuki and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **358**, 51 (2002).