

散逸系の統計力学と化学物理 (分子のフェムト秒分光を中心として)

分子科学研究所 谷村吉隆

1000万種類以上あると言われる化学物質は、互いに反応したり、混ざりあったり、ゲルや液体や固体といった相変化を起こしたりしたり等、無限とも言える程多様な現象を示す¹。この様な化学的な現象を物理的なアプローチから研究する分野を化学物理と呼ぶ。歴史的に見て、統計力学と化学物理はオーバーラップしている部分が多く、相互に影響しあって発展してきた。例えばクラマースは、フォッカー・プランク方程式を化学反応を説明するために導いたのであるし、また、統計力学で発展した揺動散逸定理は、すぐに化学系に適用され、反応速度の解析に絶大な力を揮っている。化学物理は、実践統計力学とも言える分野で、新しいテーマを仕入れるのにも、統計力学の成果を試すのにも、非常によいグラウンドを提供している。

この様に統計力学にとって重要なパートナーとも言える化学物理は、残念ながら日本では、あまり育ってない分野である。例えば、アメリカ物理学会には、Journal of Chemical Physicsの母体になっている化学物理の大きな分科会があり、活発な研究が行われている。化学と物理の間の交流も盛んで、それは、WidomやZwanzigといった物理の巨匠が化学科に属している事からも想像されよう。

本稿では、分子系のレーザー分光を題材に、統計力学と化学物理が如何に密接に関係しており、統計力学の発展のためにも化学物理の発展のためにも、両者が協力し合う事が如何に重要かを示そう。

配位した調和振動子モデルとレーザー相互作用

分子系を対象とした問題のうち、ここでは分子のレーザーによる電子遷移の問題を取り上げよう。近年の技術の進歩により、レーザーはその強度、単色性、パルスの長さなどを驚異的に増し、極限的な条件下での実験が可能となってきた。ここで取り上げる問題も、フェムト秒分光の発展により注目される様になったものである^{1,2}。

e-mail: tanimura@ims.ac.jp

分子の電子状態は分子を構成している原子間の距離 q を変えながらプロットすると、基底や励起状態に対応した複数の断熱ポテンシャルで描かれる。

系の初期状態が基底状態にあり、レーザーの周波数が、基底状態と第一励起状態の周波数にのみ共鳴していると仮定すれば、この二つの準位以外の励起準位は無視する事が許される。それぞれのポテンシャル面は、一般には複雑な形をしているが、低励起状態では調和振動子がよい近似となる場合が多い。図1にそのモデルの例を示す。基底状態を $|g\rangle$ 、励起状態を $|e\rangle$ とすると、分子系のハミルトニアンは

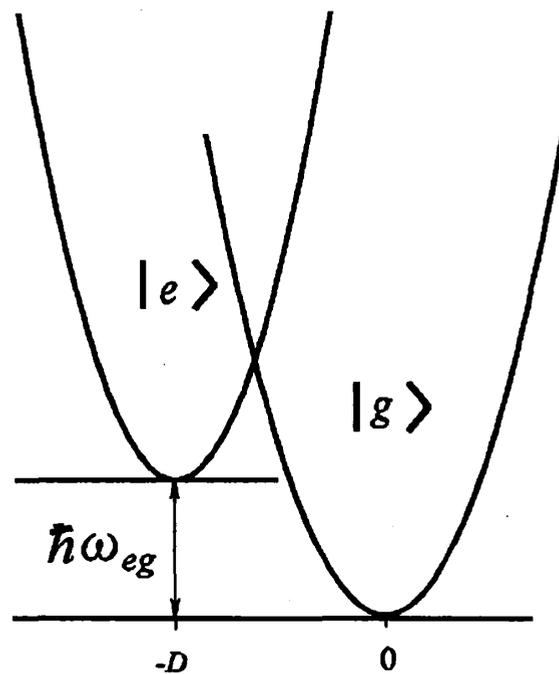


図1. 分子の電子状態の調和振動子モデル

$$H_0 = |g\rangle H_g \langle g| + |e\rangle H_e \langle e|, \quad (1)$$

で記述される。ここで、

$$H_g = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 q^2, \quad H_e = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (q+D)^2 + \hbar \omega_{eg}, \quad (2)$$

で p, q, M はそれぞれ分子の構成原子の運動量、座標、質量、 D は調和振動子の配位の大きさを示す。 ω_0 はポテンシャルの振動数で、その周期はフェムト秒からナノ秒程度の値を取る。このような速いダイナミックスの解析は、最近の数10フェムト秒程度のパルス・レーザーの開発で、始めて可能になったという事を注意しておこう。

レーザー分子の相互作用は、光の電磁場を $E(t)$ 、分子の ge 間のダイポール演算子を V とすると $E(t)V$ と記述される。二準位系の場合、 V はダイポールの大きさ μ を用いて

$$V \equiv \mu (|g\rangle \langle e| + |e\rangle \langle g|), \quad (3)$$

で定義される。観測される物理量は、レーザーにより誘起される分極

$$P(t) \equiv \text{tr}\{V\rho(t)\}, \quad (4)$$

である。ここで、 $\rho(t)$ はレーザー相互作用まで含めた全ハミルトニアンで記述される密度行列を表す。

近年のレーザー光の実験は、方向の異なる幾つかのレーザーを組み合わせで行われる。レーザー光は振動数の他、波数ベクトルを持っており、観測する光の方向を選ぶ事により、レーザーと分子の相互作用の次数を区別して測定する事が出来る。

1次及び2次の光学過程を例にしてそれを示そう。1次光学過程とは、レーザー場と分子が一回相互作用した光学過程で、分子の線形吸収スペクトルはこの過程より得られる。分子が、レーザーと1回相互作用して生じた分極は、密度演算子を $E(t)V$ で展開する事により、

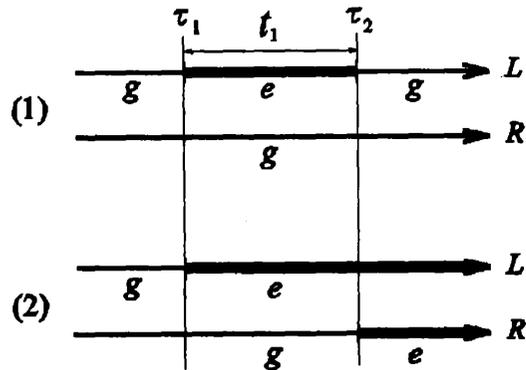


図2. 1次光学過程の両側ファインマン・グラフ。Lは左の、Rは右の波動関数で、細線は波動関数が基底状態、太線は励起状態にある事を示す。

$$P^{(1)}(t) = i \int_0^t d\tau_1 E(\tau_1) \text{tr} \left\{ V \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H^\times (t - \tau_1) \right] V^\times \rho_g \right\} \quad (5)$$

ここで、 ρ_g は密度演算子の基底状態の演算子で、 \times は任意の演算子A、B、Cに対して $A^\times B \equiv AB - BA$ 、 $A^\times B^\times C \equiv A(BC - CB) - (BC - CB)A$ や $\exp[-A^\times t]B$ は $\exp[-iAt]B\exp[iAt]$ と演算する超演算子である。 V^\times は右側の演算子に対し、それぞれ右からと左からに演算するので $P^{(1)}(t)$ は2項からなる。このVの組み合わせに対応する系の時間発展はリュービール径路と呼ばれる、密度演算子中の左右の波動関数の時間発展の径路で記述される。1次光学過程についてのリュービール径路を図2に示す。

レーザー場 $E(t)$ が周波数 Ω_1 、波数ベクトル k_1 、パルスの時間発展 $E_1(t)$ を持つ場合を考えるとすると

$$E(t) = E_1(t) e^{-i(\Omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + E_1^*(t) e^{i(\Omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} \quad (6)$$

と書かれる。もし、レーザー周波数が、分子の共鳴周波数に近ければ($\Omega_1 = \Omega \approx \omega_{eg}$)、レーザー相互作用 $E(t)V$ の項の中で、分子が光子を吸って、分子が e から g へ励起されたり、分子が e から g に減衰すると共に光子を放出する、共鳴型の相互作用が主な寄与となる。従ってレーザー相互作用は

$$E(t)V = \mu \left[E_1(t) e^{-i(\Omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} |e\rangle \langle g| + E_1^*(t) e^{i(\Omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} |g\rangle \langle e| \right], \quad (7)$$

で近似出来る(回転波近似)。これを(5)式に代入すると、1次の分極は

$$P^{(1)}(t) = -i\mu \int_0^t d\tau_1 E_1(\tau_1) e^{-i(\Omega \tau_1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \text{tr} \left\{ |g\rangle \langle e| \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_0(t - \tau_1) \right] |e\rangle \langle g| \rho_g \right\} + c.c. \quad (8)$$

と書かれる。この波数ベクトルを見てわかる様に、この分極は k_1 方向に検出される。

3つのパルスと相互作用する場合はどうであろう。レーザーと3回相互作用して生じた分極は、密度演算子を $E(t)V$ で展開する事により、

$$P^{(3)}(t) = i \int_0^t d\tau_3 \int_0^{\tau_3} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_3) E(\tau_2) E(\tau_1) \text{tr} \left\{ V \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H^\times(t - \tau_3) \right] V^\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H^\times(\tau_3 - \tau_2) \right] V^\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H^\times(\tau_2 - \tau_1) \right] V^\times \rho_g \right\} \quad (9)$$

で定義される。おのおのの V^\times は右側の演算子に対しそれぞれ右からと左からに演算し $P^{(3)}(t)$ には3つ V^\times があるから(9)式は 2^3 項からなる。従って、この V の組み合わせに対応する系のリュービイル径路は8つある(図3参照)。3次の分極に関係した光学過程は、一番左の V を勘定にいとると密度演算子中に4つ V が含まれており、実のプロセスとしてこれは2回光子と相互作用している事になる。そこでこの光学過程を2次光学過程という。3つのレーザーパルス($j=1,2,3$)の周波数を Ω とすると、回転波近似での分子とレーザーの相互作用は、

$$E(t)V = \mu \sum_{j=1}^3 \left[E_j(t) e^{-i(\Omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} |e\rangle \langle g| + E_j^*(t) e^{i(\Omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} |g\rangle \langle e| \right] \quad (10)$$

となる。パルス1から3を順に作用させたとし、これを(9)式に代入すると、8つあるリュービイル径路のうち、例えば(1)や(2)のチャートに対応する項は、それぞれ

$$P_1^{(3)}(t) = i\mu^3 \int_0^t d\tau_3 \int_0^{\tau_3} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 E_3(\tau_3) E_2^*(\tau_2) E_1(\tau_1) e^{-i(\Omega \tau_3 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} e^{i(\Omega \tau_2 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} e^{-i(\Omega \tau_1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \text{tr} \left\{ |g\rangle \langle e| \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_0(t - \tau_1) \right] |e\rangle \langle g| \rho_g |g\rangle \langle e| \exp \left[\frac{i}{\hbar} H_0(\tau_3 - \tau_2) \right] |e\rangle \langle g| \right\} \quad (11)$$

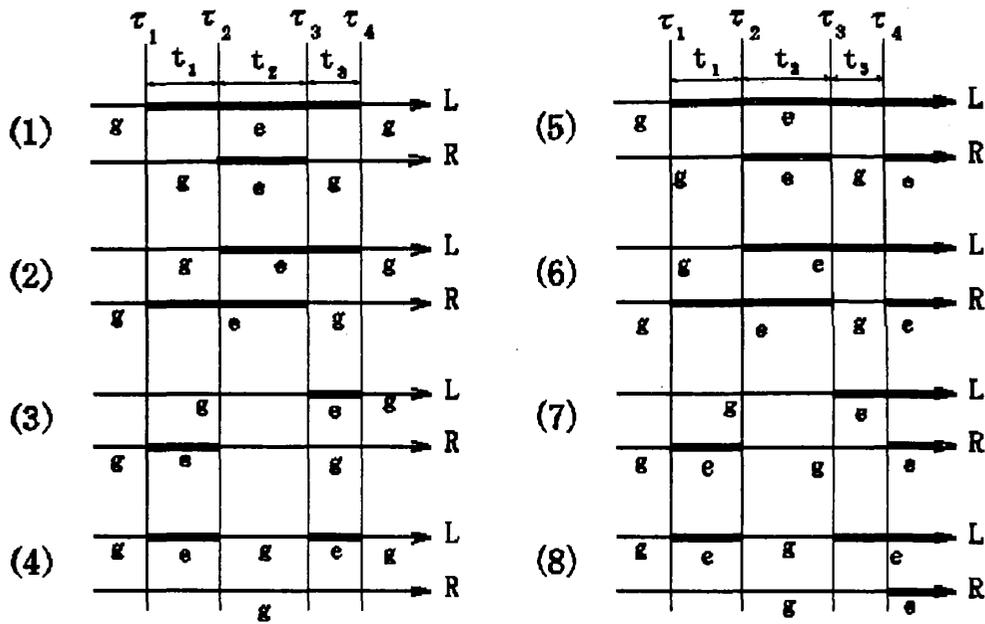


図3. 3次の分極(2次光学過程)に対する両側ファインマン・グラフ。(9)式は $\tau_4=t$ に相当。

$$P_2^{(3)}(t) = i\mu^3 \int_0^t d\tau_3 \int_0^{\tau_3} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 E_3(\tau_3) E_2(\tau_2) E_1^*(\tau_1) e^{-i(\Omega\tau_3 - k_3 t)} e^{-i(\Omega\tau_2 - k_2 t)} e^{i(\Omega\tau_1 - k_1 t)} \quad (12)$$

$$\times \text{tr} \left\{ |g\rangle \langle e| \exp \left[-\frac{i}{\hbar} H_0(t - \tau_2) \right] |e\rangle \langle g| \rho_g |g\rangle \langle e| \exp \left[\frac{i}{\hbar} H_0(\tau_3 - \tau_1) \right] |e\rangle \langle g| \right\}$$

と書き下せる。波数ベクトルに注目すると、(1)は $k_3 - k_2 + k_1$ 方向、(2)は $k_3 + k_2 - k_1$ 方向を向いている事がわかる。ここでは省略したが、(3)と(4)を計算すると、これらはそれぞれ(1)と(2)と同じ方向を向いている事が示される。この事はつまり、光を $k_3 - k_2 + k_1$ 方向に対して検出すれば(1)と(3)の過程のみ、 $k_3 + k_2 - k_1$ 方向について検出すれば、(2)と(4)の過程のみ取り出せる事を示している。2次過程の光は、分極を観測する方向を選ぶ事により、1次過程(k_1 方向)と区別出来るだけでなく、同じ2次過程でも異なるリュビール径路に対応する過程を区別して観測する事も可能である。多くの場合、実際の実験では、(1)+(3)とその共役の過程は、レーザーを $k_2 = k_1$ にとり、 k_3 方向の吸収スペクトルを測定する事に調べられ(パンプ・プローブ)、(2)+(4)とその共役からなる過程は、 $k_2 = k_3$ と取り、 $2k_2 - k_1$ 方向の吸収スペクトルを見る

事で調べられる。(フォトン・エコー)

ここでは、1次、2次について示したが、同様の議論は高次光学過程でも適用可能であり、困難であるが最近では3次や4次の光学過程の実験も行われている。(高次になると、異なる次数の分極が同じ方向に現れる可能性が出てくるが、この場合はレーザー光の強度と分極の比例関係を使って区別する。)

分子の分極は、分極の波数ベクトルの方向に検出器を置いて直接観測したり、または分極した分子にレーザーを通過させ、その吸収スペクトルを見たりして検出される。この場合、通過させるレーザー(プローブ光)の吸収スペクトルは²

$$S(\Omega, \Omega'; \omega, \tau) = -2 \operatorname{Im} E_i[\omega] P^{(3)}[\omega], \quad (13)$$

で計算される。ここで、フーリエ変換

$$E_i[\omega] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega - \Omega)t] E_i(t),$$

$$P^{(3)}[\omega] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\omega - \Omega)t] P^{(3)}(t) \quad (14)$$

を導入し、プローブ光に関係した物理量は、 t の添え字をつけた。

溶媒や格子振動の効果と熱浴

これまで、分子を単体で扱ってきたが、化学反応等の過程は、気体や液体、固体中で起こっており、衝突や格子振動などの回りの分子との相互作用が、分子単体のダイナミクスに重大な影響を及ぼす事が知られている。この種の問題は、散逸系の問題と呼ばれ、非平衡統計力学の中心問題の一つである。散逸系の統計力学では、注目している系(分子)を主系とし、回りの分子を熱浴として取り扱う。熱浴としては、殆どの場合、調和振動子からなる熱浴を用いるが、これは数学的に扱い易いという事と、多くの摂動からなる相互作用は、中心極限定理により調和振動子系と等価なガウス系になるという点に基礎をおいている。(ただし、これまでの所、これは古典的な場合でしか示されていない) 実際、定性的には驚くべきほど多くの現象が、調和振動子熱浴で説明されている。

熱浴は、分子のダイナミクスを緩和させたり、熱励起させたりするが、量子的なダイナミクスが熱浴によりどう影響されるかは、量子観測問題ともからみ、非平衡統計力学において特に興味深い問題の一つである。化学の問題においても、今

回取り上げている光学過程などは量子過程そのものであるし、化学反応においても、非断熱遷移やトンネル効果など量子性が問題になる場合が数多くあり、これら量子過程が散逸とどう競合していくかを調べる事は、アカデミックな興味だけでなく、化学合成等をする上でも重要である。散逸問題は、化学物理においては生活の糧とも言える非常に実際的な問題なのである。

調和振動子の集合からなる熱浴を考え、(1)式に付加しよう。n番目の振動子の運動量、座標、質量、振動数を p_n 、 q_n 、 m_n 、 ω_n とすると、全体のハミルトニアンは³

$$H=H_0+H', \quad (15)$$

$$H'=\sum_n \left[\frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{m_n\omega_n^2}{2} \left(x_n - \frac{c_n q}{m_n\omega_n^2} \right)^2 \right], \quad (16)$$

と書かれる。ここで c_n は、熱浴と系の相互作用の強さで、上の式には $qc_n x_n$ の相互作用項の他にカウンター項と呼ばれる $-c_n^2 q^2 / 2m_n\omega_n^2$ のが加えてある。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、熱浴をこの形に書いておかないと、熱浴の自由度を消去した時、非物理的な答えを得る⁴。

熱浴の性質は、スペクトル分布関数

$$J(\omega)=\pi \sum_n \frac{c_n^2}{2m_n\omega_n} \delta(\omega-\omega_n), \quad (17)$$

を用いて定義すると便利である。熱浴は有限個の調和振動子の和で表していたが、もし熱浴の調和振動子が有限個の場合は、分子系のエネルギーは、振動子のモードが同期した有限時間で往復するだけで、エネルギー散逸は起こらない。散逸を起こさせるためには、モードの同期が起こらない様に無限個の調和振動子からなる熱浴を考える必要があるのだが、これは $J(\omega)$ を ω の連続関数と選ぶ事で (これは n を無限大に選んでいる事に相当する) 達成される。

分子電子準位の共鳴振動数 ω_{eg} が、 $\beta \equiv 1/k_B T$ で定義される系の初期温度より十分大きいとすると、分子は基底状態 $|g\rangle$ で熱平衡にあると考えられる。全系の初期状態は従って

$$\rho_g = |g\rangle\langle g| \exp[-\beta(H_g + H')] / \text{Tr} \left\{ \exp[-\beta(H_g + H')] \right\}, \quad (18)$$

と書ける。ここで、分子系は熱浴と相互作用しながら熱平衡に達しているの、熱浴との相互作用を含めた全ハミルトニアンを熱平衡状態を用いる必要がある点に注意しておこう。熱浴との相互作用項を抜いた熱平衡状態は、ファクトライズされた初期状態と呼ばれ、半古典的な高温近似下や、特殊な実験状況では悪い近似ではないが、熱浴と分子系の相関が強く効く低温では、非物理的な結果を得る可能性があるの、注意を要する。

リュービイル径路上での径路積分

光学的応答は、(8)や(9)式等を(15)式のハミルトニアンを用いて、(18)式の初期条件の下に解けば得られる。これは径路積分を用いて評価する事が可能である。

システムが一つの調和振動子面からなる場合は、グラバートらの量子ブラウン運動に対する結果があるが⁵、光学過程の問題では、ポテンシャル面が二つあり、それに伴って現れるリュービイル径路の取り扱いがポイントになる。

n 次の光学過程には、図2や図3に示した様に、 2^{2n-1} 個のリュービイル径路がある。その内の任意の一つを α とし、それに対応する密度演算子 $\rho_\alpha^{(n)}$ を計算してみよう。リュービイル径路を指定すれば、時間発展演算子中のポテンシャルをリュービイル径路の状態に伴ったものに置き換える事で、演算子は座標の関数のみで表わされる。例として、図2(1)のリュービイル径路について考えよう。簡単化のため H_0 のみを考えると、対応する左側時間発展演算子は、径路積分表示で

$$\begin{aligned} \langle g|e^{-iH_0(t-\tau_2)}|g\rangle \langle e|e^{-iH_0(\tau_2-\tau_1)}|e\rangle \langle g|e^{-iH_0\tau_1}|g\rangle &= \int D[q] e^{i \int_{\tau_2}^t ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}^2 - U_g(q(s)) \right)} \\ &\times e^{i \int_{\tau_1}^{\tau_2} ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}^2 - U_e(q(s)) \right)} e^{i \int_0^{\tau_1} ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}^2 - U_g(q(s)) \right)}. \end{aligned} \quad (19)$$

ここで、

$$U_g(q) = \frac{1}{2} M \omega_0^2 q^2, \quad U_e(q) = \frac{1}{2} M \omega_0^2 (q+D)^2 + \hbar \omega_{eg}^0, \quad (20)$$

とおいた。これに対し、右側の時間発展は

表1. 図2のリュービール径路に対応する時間発展ポテンシャル。ここで α は径路の指標を示す。

| α | $U(q, s)$ | $0 \sim \tau_1$ | $\tau_1 \sim \tau_2$ | $\tau_2 \sim t$ |
|----------|--------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| 1 | $U_L(q, s)$ | $U_g(q)$ | $U_e(q)$ | $U_g(q)$ |
| | $U_R(q', s)$ | $U_g(q')$ | $U_g(q')$ | $U_g(q')$ |
| 2 | $U_L(q, s)$ | $U_g(q)$ | $U_e(q)$ | $U_e(q)$ |
| | $U_R(q', s)$ | $U_g(q')$ | $U_g(q')$ | $U_e(q')$ |

$$\langle g | e^{iH_0 t} | g \rangle = \int D[q'] e^{-i \int_0^t ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}'^2 - U_g(q'(s)) \right)} \quad (21)$$

である。以上の事は、光学過程の時間発展は、左右別々に時間発展するポテンシャルを導入する事で、考慮出来る事を示唆している。この左右別々に時間発展するポテンシャルを、それぞれ $U_L(q, t)$ と $U_R(q, t)$ でとしよう。1次の場合の例を表1に示す。 $U_L(q, t)$ と $U_R(q, t)$ に対応する作用

$$S_L[q; t, 0] = \int_0^t ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}^2 - U_L(q, s) \right), \quad S_R[q'; t, 0] = \int_0^t ds \left(\frac{1}{2} M \dot{q}'^2 - U_R(q', s) \right), \quad (22)$$

を導入すれば、密度演算子は通常のブラウン運動のものと同様に書ける。熱浴の自由度を、トレースを取る事により消去した密度演算子(縮約化された密度演算子)は、よって

$$\begin{aligned} \rho_\alpha^{(n)}(q_f, q'_f, t) = & \int dq_i \int dq'_i \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_f} D[q] \int_{q'(0)=q'_i}^{q'(t)=q'_f} D[q'] \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_f} D[q] \\ & \times e^{\frac{i}{\hbar} S_L[q; t, 0]} \left\{ \int dx_f \int dx'_f \delta(x_f - x'_f) \int dx_i \int dx'_i \int_{x(0)=x_i}^{x(t)=x_f} D[x] \int_{x'(0)=x'_i}^{x'(t)=x'_f} D[x'] \right. \\ & \left. \times e^{\frac{i}{\hbar} S'[q, x; t, 0]} \rho_\beta(q_i, q'_i; x_i, x'_i) e^{-\frac{i}{\hbar} S'[q', x'; t, 0]} \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} S_R[q'; t, 0]} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。ここで $S'[q, x; t, 0]$ はハミルトニアン(16)式に対応する作用で、 ρ_β は初期の密度演算子(18)式である。通常の量子ブラウン運動は、左右のポテンシャルの時間発

展が同じ場合 ($U_L(q, t)=U_R(q, t)$) に対応している。熱浴は調和振動子であるから、{}内の熱浴の自由度の径路積分はガウス積分となり、先に実行する事が可能である。その結果、密度演算子は

$$\rho_\alpha^{(n)}(q_f, q_f', t) = \int dq_i \int dq_i' \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_f} D[q] \int_{q(0)=q_i}^{q'(t)=q_f'} D[q'] \rho_g^{\text{CS}}(q, q'; q_i, q_i') \times e^{\frac{i}{\hbar} S_L[q; t, 0]} F[q, q'; t, 0] e^{-\frac{i}{\hbar} S_R[q'; t, 0]} \quad (24)$$

となる。ここで、熱浴の影響は{}内の径路積分によって生じたFeynman-Vernon影響汎関数

$$F[q, q'; t, 0] = \exp \left\{ -\frac{iM}{\hbar} \int_0^t ds [q(s) - q'(s)] \frac{d}{ds} \int_0^s du \gamma(s-u) \left(\frac{q(u) + q'(u)}{2} \right) - \frac{1}{2\hbar} \int_0^t ds \int_0^s du K'(s, u) [q(s) - q'(s)] [q(u) - q'(u)] \right\}, \quad (25)$$

により取り込まれる。ここで積分核は

$$\gamma(s) = \frac{2}{M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos(\omega s), \quad K'(s) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} J(\omega) \coth\left(\frac{\omega \hbar \beta}{2}\right) \cos(\omega s), \quad (26)$$

と定義されている。 $\rho_g^{\text{CS}}(q, q'; q_i, q_i')$ は、主系の初期条件に対応するもので、ファクトライズしていない初期条件を課したゆえ、 q と q' の汎関数でもある。 ρ_g^{CS} の具体的な形は、グラバートらによって計算されたものと同一で、文献3及び5に示してある。(24)式の座標 q, q' に対する径路積分は、左右のポテンシャルが異なる時間発展をする事を除いて、基本的にガウス積分であるから、作用を極小とする径路を求める事により評価出来る。重心座標と相対座標

$$r \equiv \frac{q+q'}{2}, \quad x \equiv q-q', \quad (27)$$

を用いると、最小の作用は一般化されたランジュバン方程式に対応する

$$r + \frac{d}{ds} \int_0^s du \gamma(s-u) r(u) + \omega_0^2 r = \frac{1}{M} F_\alpha^{(n)}(s) + \frac{i}{M} \int_0^t du K'(s, u) x(u) + (r_i C_1(s) - i x_i C_2(s)) + i \int_0^t du R'(s, u) x(u), \quad (28)$$

の方程式の解となる。 $x(s)$ は一般化されたランジュバン方程式のノイズに対応する量で

$$x - \frac{d}{ds} \int_s^t du \gamma(u-s) x(u) + \omega_0^2 x = \frac{1}{M} f_\alpha^{(n)}(s), \quad (29)$$

の方程式で決定される。ここで、関数 $F_\alpha^{(n)}(s)$ 、 $f_\alpha^{(n)}(s)$ は

$$F_\alpha^{(n)}(s) = - \left\{ \frac{d}{dx} [U_L(r+x/2, s) - U_R(r-x/2, s)] \right\} \Big|_{x=r=0}, \quad (30)$$

$$f_\alpha^{(n)}(s) = - \left\{ \frac{d}{dr} [U_L(r+x/2, s) - U_R(r-x/2, s)] \right\} \Big|_{x=r=0},$$

と定義されている。 $f_\alpha^{(n)}(s)$ は左右時間発展演算子が異なる時間発展をする事に起因する量で、もしこれがゼロならば、(28)と(29)式はグラバートらによって得られた、量子ブラウン運動に対する方程式に一致する。 $C_1(s)$ 、 $C_2(s)$ 、 $R'(s, u)$ は、初期条件がファクトライズしてない事に起因する量で、具体的な形は文献3及び5に与えられている。半古典近似に相当する高温極限では、これらの3つの関数はゼロとなり $f_\alpha^{(n)}(s)$ を含む項を除けば、古典的な一般化されたランジュバン方程式になる。

リュービール径路は $F_\alpha^{(n)}(s)$ 、 $f_\alpha^{(n)}(s)$ 、そして、密度演算子に直接現れる位相関数

$$\Phi_\alpha^{(n)}(s) = - \{ U_L(r+x/2, s) - U_R(r-x/2, s) \} \Big|_{x=r=0} \quad (31)$$

として、取り込まれる。配位した調和振動子モデルでは、 $\Phi_\alpha^{(n)}(s)$ は単なる c 数なので、この量は、径路積分する事なく直接評価される。 $F_\alpha^{(n)}(s)$ は古典的ランジュバン方程式との対比してわかる様に、力に相当するものであるのに対し、 $f_\alpha^{(n)}(s)$ は、左右の時間発展演算子の位相に違いにより、生じた項からくるもので、位相力と呼んでいる。力 $f_\alpha^{(n)}(s)$ は虚数で、奇異な感じを与えるかもしれないが、これはリュービール径路の一つに対してであり、実際の物理過程は、この径路に共役な径路からくる寄与との和の形で求まるので、最終結果は常に実となる。

$F_\alpha^{(n)}(s)$ の他、 $f_\alpha^{(n)}(s)$ 、 $\Phi_\alpha^{(n)}(s)$ が含まれているため多少腕力を要するが、(28)と(29)式

は、解析的に解く事が可能である。 $F_\alpha^{(n)}(s)$ 、 $f_\alpha^{(n)}(s)$ 、 $\Phi_\alpha^{(n)}(s)$ の形のまま解いておけば、後から対応するリュービイル径路の値を代入してやるだけで、任意の次元の物理量を計算する事も出来る。詳細は文献3に記すとして、密度行列の最終結果を示すと

$$\rho_\alpha^{(n)}(x, r, t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi \langle q^2 \rangle_g}} \exp \left[-\frac{1}{2 \langle q^2 \rangle_g} \left(r - \langle \bar{r} \rangle_\alpha^{(n)} \right)^2 - \frac{i}{2\hbar^2} \langle p^2 \rangle_g x^2 + \frac{1}{\hbar} \langle \bar{p} \rangle_\alpha^{(n)} x + Q_\alpha^{(n)}(t) \right] \quad (32)$$

となる。ここで

$$\langle \bar{r} \rangle_\alpha^{(n)} = \int_0^t dt' \chi(t-t') F_\alpha^{(n)}(t') + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' S(t-t') f_\alpha^{(n)}(t'), \quad (33)$$

$$\langle \bar{p} \rangle_\alpha^{(n)} = M \int_0^t dt' \dot{\chi}(t-t') F_\alpha^{(n)}(t') + \frac{iM}{\hbar} \int_0^t dt' \dot{S}(t-t') f_\alpha^{(n)}(t'),$$

$$Q_\alpha^{(n)}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[\Phi_\alpha^{(n)}(t') + f_\alpha^{(n)}(t') \int_0^{t'} dt'' \chi(t'-t'') F_\alpha^{(n)}(t'') \right] - \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' f_\alpha^{(n)}(t') f_\alpha^{(n)}(t'') S(t'-t''), \quad (34)$$

は、それぞれリュービイル径路 α に対応する位置と運動量の期待値、位相因子で、調和振動子の反対称、対称の位置相関関数

$$\chi(t) \equiv \frac{i}{\hbar} \langle q(t)q - qq(t) \rangle_g = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\omega \tilde{\gamma}(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \tilde{\gamma}^2(\omega)} \sin(\omega t), \quad (35)$$

$$S(t) \equiv \frac{1}{2} \langle q(t)q + qq(t) \rangle_g = \frac{\hbar}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\omega \tilde{\gamma}(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \tilde{\gamma}^2(\omega)} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \cos(\omega t),$$

を用いて表せられる。ここで、 $\tilde{\gamma}(\omega) \equiv J(\omega)/\omega$ は摩擦に対応する関数である。また、

$$\langle q^2 \rangle_g = \frac{\hbar}{M} \Lambda = S(0), \quad \langle p^2 \rangle_g = \hbar M \Omega = -M^2 \dot{S}(0), \quad (36)$$

は位置と運動量の二乗平均である。

グラバートらの量子ブラウン運動の結果との違いは、位置と運動量の期待値 ((33)式) に、位相力があるために現れた虚数項 (それぞれの式の右辺第二項) がついた

事と、位相因子 $Q_\alpha^{(n)}(t)$ が現れた事である。もし位相力 $f_\alpha^{(n)}(s)$ と位相因子 $\Phi_\alpha^{(n)}(s)$ がゼロなら、グラバートらの結果に一致する。運動量や位置の期待値は複素数であるが、これは特定のリュウビイル径路に対してであり、実際の物理量はその径路 α と複素共役な径路との和の形で現れるので、最終結果はもちろん実になる。

n 次光学過程の応答関数

分極率は、位置と運動量に関してトレースを取ったもの(積分したもの)から計算できる。積分の結果残るのは、位相部分で

$$R_\alpha^{(2n-1)}(t) \equiv \exp[Q_\alpha^{(2n)}(t)], \quad (37)$$

となる。 $R^{(2n-1)}(t)$ は、 $2n-1$ 次の応答関数と呼ばれ、 n 次の光学過程のスペクトルなどの物理量はこれから計算される。

$2n$ 次のリュウビイル径路は、 α のかわりに符号因子 $\varepsilon_j = \pm (j=1, 2, \dots, 2n-1)$ の組み $\alpha \rightarrow \{\varepsilon\} = \{\pm, \pm, \dots\}$ を用いて表した方が便利である。この記法を用い演算子 V の作用した時間を $\tau_1, \tau_2 \dots$ とすれば(図2、3参照)、 n 次の光学過程の応答関数は

$$\begin{aligned} Q_\omega^{(2N)}(t) = & -i(\omega_{eg} + \lambda) \sum_{j=1}^N \varepsilon_{2j-1} (\tau_{2j} - \tau_{2j-1}) - \sum_{j=1}^N g_{\varepsilon_{2j-1} \varepsilon_{2j-2}} (\tau_{2j} - \tau_{2j-1}) \\ & - \sum_{j=k+1}^N \sum_{k=1}^{N-1} \varepsilon_{2j-1} \varepsilon_{2k-1} \left[g_{\varepsilon_{2k} \varepsilon_{2k-1}} (\tau_{2j-1} - \tau_{2k}) - g_{\varepsilon_{2k} \varepsilon_{2k-1}} (\tau_{2j} - \tau_{2k}) \right. \\ & \left. - g_{\varepsilon_{2k-1} \varepsilon_{2k-2}} (\tau_{2j-1} - \tau_{2k-1}) + g_{\varepsilon_{2k-1} \varepsilon_{2k-2}} (\tau_{2j} - \tau_{2k-1}) \right] \end{aligned} \quad (38)$$

と書かれる。ここで $\varepsilon_0 = -$ と定義し、光学過程の位相因子

$$g_\pm(t) \equiv \xi^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left[S(t'') \pm \frac{i\hbar}{2} \chi(t'') \right]. \quad (39)$$

$$\lambda \equiv \frac{MD^2 \omega_0^2}{2\hbar}, \quad \xi \equiv \frac{MD \omega_0^2}{\hbar}. \quad (40)$$

を導入した。 λ はストークス・シフトと呼ばれている量である。

(38)式より、例えばよく知られている二次光学過程の応答関数は、

$$Q_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3}^{(4)}(t_3, t_2, t_1) = -i(\omega_{eg} + \lambda)(\varepsilon_1 t_1 + \varepsilon_3 t_3) - g_{-\varepsilon_1}(t_1) - g_{\varepsilon_2}(t_3) - \varepsilon_1 \varepsilon_3 \left[g_{\varepsilon_1, \varepsilon_2}(t_2) - g_{\varepsilon_1, \varepsilon_2}(t_2 + t_3) - g_{-\varepsilon_1}(t_1 + t_2) + g_{-\varepsilon_1}(t_1 + t_2 + t_3) \right], \quad (41)$$

と評価される。ここで、 ε_j は 8 つのリュービイル径路を示す符号関数で、また、 $t_j = \tau_{j+1} - \tau_j$ と定義した。(38)式より三次光学過程の位相関数も、容易に書き下す事が可能で

$$Q_{\omega}^{(6)}(t) = -i(\omega_{eg} + \lambda)(\varepsilon_1 t_1 + \varepsilon_3 t_3 + \varepsilon_5 t_5) - g_{\varepsilon_1, \varepsilon_0}(t_1) - g_{\varepsilon_2, \varepsilon_0}(t_3) - g_{\varepsilon_3, \varepsilon_0}(t_5) - \varepsilon_3 \varepsilon_1 \left[g_{\varepsilon_2, \varepsilon_1}(t_2) - g_{\varepsilon_2, \varepsilon_1}(t_2 + t_3) - g_{\varepsilon_1, \varepsilon_0}(t_1 + t_2) + g_{\varepsilon_1, \varepsilon_0}(t_1 + t_2 + t_3) \right] - \varepsilon_5 \varepsilon_1 \left[g_{\varepsilon_2, \varepsilon_1}(t_2 + t_3 + t_4) - g_{\varepsilon_2, \varepsilon_1}(t_2 + t_3 + t_4 + t_5) - g_{\varepsilon_1, \varepsilon_0}(t_1 + t_2 + t_3 + t_4) + g_{\varepsilon_1, \varepsilon_0}(t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5) \right] - \varepsilon_5 \varepsilon_3 \left[g_{\varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_4) - g_{\varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_4 + t_5) - g_{\varepsilon_3, \varepsilon_2}(t_3 + t_4) + g_{\varepsilon_3, \varepsilon_2}(t_3 + t_4 + t_5) \right] \quad (42)$$

となる。ここで、 $\{\varepsilon\} = \{+++++\}$ や $\{++++-}$ 等、3 2 の組み合わせがある。任意の次数の光学過程も同様に解析的に調べる事が可能である。

非コンドン効果と生成汎関数

応答関数を計算するにあたり、これまでダイポール成分 μ は座標に依存しない関数と仮定していた(コンドン近似)。しかし、実際には $\mu(q) = \mu_0 + \mu_1 q + \mu_2 q^2 + \dots$ の形で書ける弱い座標依存がある。この効果は、共鳴領域の実験ではあまり重要でないが、非共鳴領域のラマン散乱や遠赤外光の実験などでは、主要な寄与となり、無視する事は許されない。(非コンドン効果)

ダイポール成分が座標依存する場合の応答関数もリュービイル径路を用いて記述される。例えば 1 次の光学過程の応答関数は

$$R_1^{(1)}(\tau_2, \tau_1) = \langle \mu(q(\tau_2)) \mu(q(\tau_1)) \rangle_1^{(2)}, \quad (43)$$

となる。この様な値を計算するためには、(24)式の左側時間発展演算子に $c_1 q(\tau_1) + c_2 q(\tau_2)$ を付加した関数(生成母関数)

$$\Xi_1^{(2)}(c_1, c_2, t) = \int dq_i \int dq_i' \int dq_f \int dq_f' \delta(q_f - q_f') \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_i'} D[q] \int_{q(0)=q_i}^{q'(t)=q_i'} D[q'] \rho_g^{\text{CS}}(q, q'; q_i, q_i') \times e^{\frac{i}{\hbar} S_L[q; t, 0] + c_1 q(\tau_1) + c_2 q(\tau_2)} F[q, q'; t, 0] e^{-\frac{i}{\hbar} S_R[q'; t, 0]}, \quad (44)$$

を計算し、それを用いて等式

$$\langle \mu(q(\tau_2))\mu(q(\tau_1)) \rangle_1^{(2)} = \left[\mu(\partial/\partial c_2)\mu(\partial/\partial c_1)\Xi_1^{(2)}(c_1, c_2; t) \right] \Big|_{c_1=c_2=0}, \quad (45)$$

より計算すると効率がよい。(44)式は、(32)式において

$$\begin{cases} F_1^{(2)}(s) \rightarrow F_1^{(2)}(s) - \frac{ic_1\hbar}{2}\delta(s-\tau_1) - \frac{ic_2\hbar}{2}\delta(s-\tau_2), \\ f_1^{(2)}(s) \rightarrow f_1^{(2)}(s) - ic_1\hbar\delta(s-\tau_1) - ic_2\hbar\delta(s-\tau_2), \end{cases} \quad (46)$$

と置くだけ計算出来る。ここでは1次光学過程を取り上げたが、任意の次数についての生成母関数も、左側時間発展演算子に加える生成力 $(c_i\delta(t-\tau))$ と、右側発展演算子につける生成力 $(c_i'\delta(t-\tau))$ を一般的に加えた関数

$$\begin{aligned} h_x(t, \{c, c'\}) &= -\frac{i\hbar}{2} \left[\sum_l c_l \delta(t-\tau_l) - \sum_l c_l' \delta(t-\tau_{l'}) \right], \\ h_r(t, \{c, c'\}) &= -i\hbar \left[\sum_l c_l \delta(t-\tau_l) + \sum_l c_l' \delta(t-\tau_{l'}) \right], \end{aligned} \quad (47)$$

を導入すれば、単純な置き換え

$$F_\alpha^{(n)}(t) \rightarrow F_\alpha^{(n)}(t) + h_x(t, \{c, c'\}), \quad f_\alpha^{(n)}(t) \rightarrow f_\alpha^{(n)}(t) + h_r(t, \{c, c'\}), \quad (48)$$

で簡単に計算出来る。最終結果は

$$\Xi_\alpha^{(n)}(\{c, c'\}; t) = \exp \left[Q_\alpha^{(n)}(t) + X_\alpha^{(n)}(t, \{c, c'\}) \right], \quad (49)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} X_\alpha^{(n)}(t, \{c, c'\}) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \chi(t'-t'') h_r(t', \{c, c'\}) \left[F_\alpha^{(n)}(t'') + h_x(t'', \{c, c'\}) \right] \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \chi(t'-t'') f_\alpha^{(n)}(t') h_x(t'', \{c, c'\}) \\ &\quad - \frac{2}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' S(t'-t'') \left[2f_\alpha^{(n)}(t') + h_r(t', \{c, c'\}) \right] h_r(t'', \{c, c'\}). \end{aligned} \quad (50)$$

この結果を用いれば、例えば

$$\mu(q) = \mu_0 \exp(cq) \approx \mu_0 + \mu_0 cq + \frac{1}{2} \mu_0 c^2 q^2 + \dots, \quad (51)$$

のダイポール成分に対する非コンドンの2次光学過程の応答関数は

$$R_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}^{(3)}(t_3, t_2, t_1; c) = \exp\left[Q_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_3, t_2, t_1) + X_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_3, t_2, t_1; c)\right], \quad (52)$$

と計算される。ここで位相 Q は(38)式に与えられており、生成関数を与える因子は

$$X_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_3, t_2, t_1; c) = c \left(\langle \bar{q}_1(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} + \langle \bar{q}_2(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} + \langle \bar{q}_3(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} + \langle \bar{q}_4(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} \right) + c^2 \xi^{-2} \left(\ddot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1) + \ddot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) + \ddot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) + \ddot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2+t_3) + \ddot{g}_{\varepsilon_2}(t_2+t_3) + \ddot{g}_{\varepsilon_3}(t_3) + 2\ddot{g}(0) \right), \quad (53)$$

$$\begin{cases} \langle \bar{q}_1(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} = -i\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1) - \varepsilon_3 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) + \varepsilon_3 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2+t_3) \right], \\ \langle \bar{q}_2(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} = -i\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1) + \varepsilon_3 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_2+t_3) - \varepsilon_3 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) \right], \\ \langle \bar{q}_3(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} = -i\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) - \varepsilon_1 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) + \varepsilon_3 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_3) \right], \\ \langle \bar{q}_4(t) \rangle_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3} = -i\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2+t_3) - \varepsilon_1 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_2+t_3) + \varepsilon_3 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_3) \right]. \end{cases} \quad (54)$$

である。密度演算子要素 (波束) も

$$\rho_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}^{(3)}(x, r, t) = A \exp \left[-\frac{1}{2 \langle q^2 \rangle_g} (r - \bar{r}_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t; c))^2 - \frac{i}{2\hbar^2} \langle p^2 \rangle_g x^2 + \frac{1}{\hbar} \bar{p}_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t; c) x \right] R_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}^{(3)}(t; c) \quad (55)$$

から計算する事が出来る (詳しくは文献3)。ここで

$$\begin{aligned} \bar{r}_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_1, t_2, t_3; c) &= -i\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \dot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) - \varepsilon_1 \dot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) \right] + c\xi^{-2} \left[\ddot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) + \ddot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) \right], \\ \bar{p}_{\varepsilon, \varepsilon_2, \varepsilon_3}(t_1, t_2, t_3; c) &= -iM\xi^{-1} \left[\varepsilon_1 \ddot{g}_{-\varepsilon_1}(t_1+t_2) - \varepsilon_1 \ddot{g}_{\varepsilon_2}(t_2) \right] + cM\xi^{-2} \left[\bar{g}_{\varepsilon_1}(t_1+t_2) + \bar{g}_{\varepsilon_2}(t_2) \right], \end{aligned} \quad (56)$$

と定義し、 $\{t\} = \{t_1, t_2, t_3\}$ と置いた。

解析的な結果ばかり示したが、この辺で具体的に式中的変数を選んで、スペクトルを計算してみよう。(35)式で $\gamma(\omega) \rightarrow \gamma$ とすると、位相関数 $g_{\pm}(t)$ は(39)式より⁶

$$g_{\pm}(t) = \lambda \left\{ \left[\frac{\lambda_1^2}{2\zeta\omega_0^2} (e^{-\lambda_1 t} + \lambda_1 t - 1) \coth\left(\frac{i\beta\hbar\lambda_2}{2}\right) - \frac{\lambda_2^2}{2\zeta\omega_0^2} (e^{-\lambda_2 t} + \lambda_2 t - 1) \coth\left(\frac{i\beta\hbar\lambda_1}{2}\right) \right] - \frac{4\gamma\omega_0^2}{\beta\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_n t} + \nu_n t - 1}{\nu_n [(\omega_0^2 + \nu_n^2)^2 - \gamma^2 \nu_n^2]} \right\} \pm i\lambda \left[e^{-\gamma t/2} \left(\frac{\gamma^2/2 - \omega_0^2}{\zeta\omega_0^2} \sin(\zeta t) + \frac{\gamma}{\omega_0^2} \cos(\zeta t) \right) + t - \frac{\gamma}{\omega_0^2} \right], \quad (57)$$

と書き下せる。ここで $\nu_n = 2\pi n/\hbar\beta$ 及び

$$\lambda_1 = \frac{\gamma}{2} + i\zeta, \quad \lambda_2 = \frac{\gamma}{2} - i\zeta, \quad \zeta = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4} \quad (58)$$

である。

レーザーパルスの長さが、系を特徴づける周波数 (ω_0 など) に比較して十分短いと仮定すると、パルスはデルタ関数で近似される。(最近のフェムト秒レーザーは、十分この域にある) 実験としてパンプ・プローブ分光を考えよう。パンプ・プローブ分光は、一つ目のパルスと分子を二回相互作用させたのち ($k_2 = k_1$ と選ぶ事に相当)、 τ 秒後に k_3 方向のパルスをを通過させ、その吸収スペクトルを測定する実験である。パルスを

$$E_1(t) = \theta_1 \delta(t), \quad E_2(t) = \theta_2 \delta(t - \tau), \quad (59)$$

とする (θ_1 と θ_2 はパルスの強さ)。この時のプローブ吸収スペクトルは

$$S(\omega_2 - \Omega_2; \tau) = S_{ee}(\omega_2 - \Omega_2; \tau) + S_{gg}(\omega_2 - \Omega_2; \tau) \quad (60)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} S_{ee}(\omega_2 - \Omega_2) &= 2\text{Re} \int_0^{\infty} dt_3 \exp[i(\omega_2 - \Omega_2)t_3] R_{++}^{(3)}(t_3, \tau, 0), \\ S_{gg}(\omega_2 - \Omega_2) &= 2\text{Re} \int_0^{\infty} dt_3 \exp[i(\omega_2 - \Omega_2)t_3] R_{--}^{(3)}(t_3, \tau, 0), \end{aligned} \quad (61)$$

で $\mu_0\theta_1 = \mu_0\theta_2 = 1$ とおいた。対応するリュウビール径路を見て分かる様に、 S_{ee} は励起状態、 S_{gg} は基底状態にある波束の運動に対応するスペクトルである。

まず、(55)式を用いて、物理的な直感の得やすい波束の運動から計算する。 $g_{\pm}(t)$ として (57)式を用い、変数として温度 $T=100[K]$ 、ポテンシャル内の運動が弱い減数

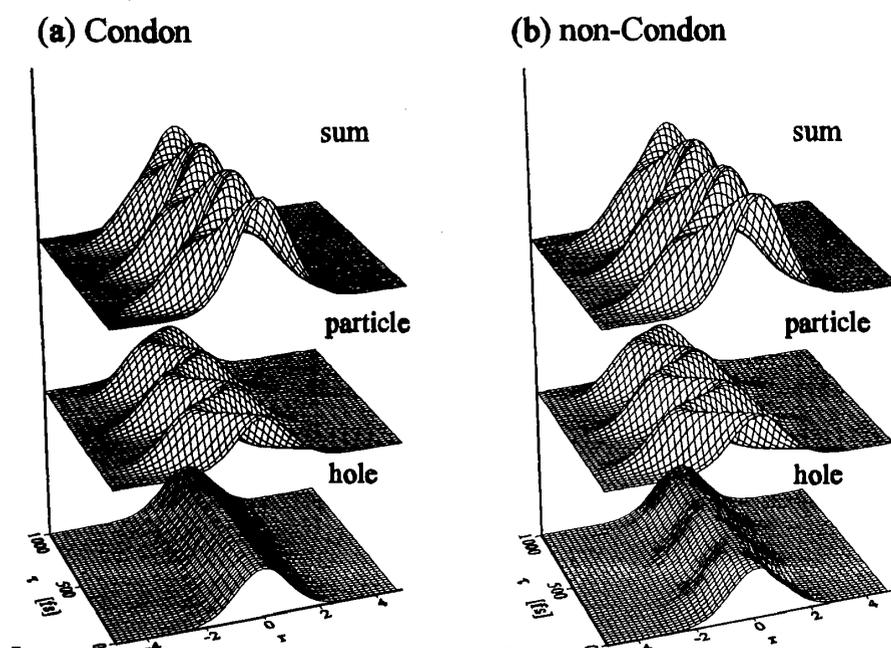


図4 (a)コンドン近似と(b)非コンドン近似下での波束の運動。(rの単位は $\sqrt{\hbar/M\omega_0}$) 図において、一番下が基底状態、二番目が励起状態、一番上がその和を示す。

振動の場合に対応する $\gamma=40[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\omega_0=600[\text{cm}^{-1}]$ 及び $d=D\sqrt{M\omega_0/\hbar}=1.0$ と選んだ。計算は、(a) コンドン近似の場合 ($c=0$) と、(b) 非コンドンの場合($c=0.1$)の場合について、それぞれ、図3(1)の場合の基底状態の運動 $\{\epsilon\}=\{+++}$ と、(3)の場合の励起状態の運動 $\{\epsilon\}=\{-++\}$ を別々に計算し、その和と共に図4に示した。 τ はパンプとプローブのパルス間の時間差であるが、この場合は単に波束の時間発展の時間と考えてよい。図では、励起状態の波束の運動を particle、基底状態の波束の運動をholeと記している。

まず、コンドンの場合の particle の運動から議論しよう。分子系は、初期に基底状態で熱平衡のガウス系をしている。レーザーで励起すると基底状態と同じガウス形の波束が励起状態に作られる。その作られる場所は基底状態の真上で(図1参照)、励起状態の安定位置ではないので、作られた波束は、ポテンシャルの底に向かって運動を始める。もし、熱浴の影響がなければ、この波束は励起状態のポテンシャルの底を中心に単振動するが、熱浴の影響で運動は減衰し、やがて励起状態のポテンシャルの底で熱平衡形になり静止する。図5の particle では、ポテンシャルの底 ($r=0$) で振動している様子がわかる。しかしながら、緩和が弱いので、図に示した時間内では平衡状態になってはいない。particle に比べ hole の波束は時間発展しない。この理由はコンドン近似にある。コンドン近似では、ダイポール成分が位置に依存しな

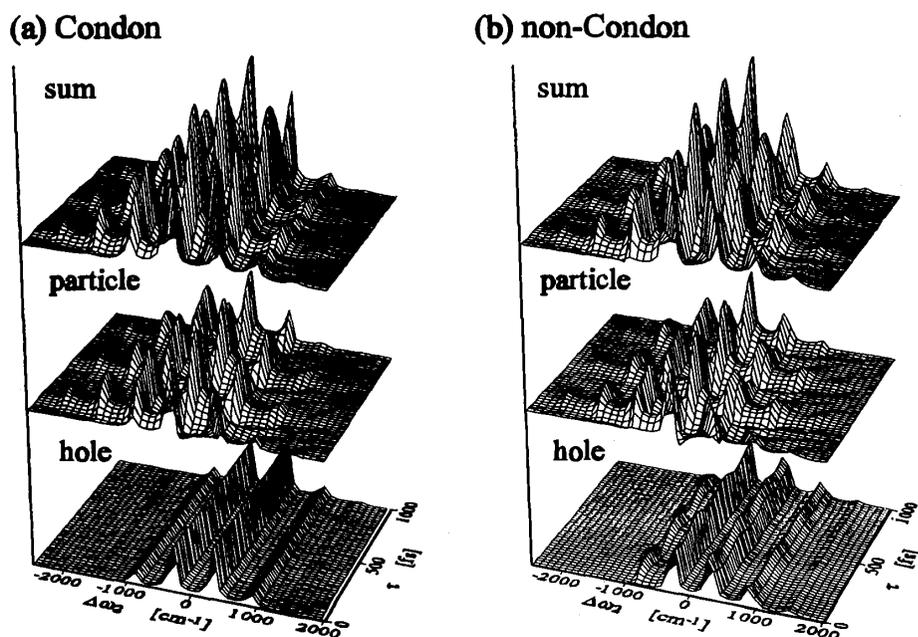


図5. コンドン近似と、非コンドン近似下でのパンプ・プローブ・スペクトル。ここで、 $\Delta\omega = \omega_2 - \Omega_2 - \omega_{eg}$ とおいた。

いから、もともと基底状態で熱平衡形をしている波束は、レーザーでどの位置も等しく励起される結果、基底状態の波束は、大きさは変わっても形は元のままで、熱平衡の形を保ち続ける。それゆえ、holeの波束は時間発展しない。もし、非コンドン効果を取り入れると、ダイポール成分が位置の関数なので、励起されたparticleも基底状態にあるholeも、ガウス形ではなくなる。従って、(b)図の様にholeも運動し始める。

次に(61)式より計算したパンプ・プローブ・スペクトルを示そう。波束の場合と同様にコンドン近似の場合($c=0$)と、非コンドンの場合($c=0.1$)について、それぞれ S_{ee} 、 S_{gg} 、そしてその和の三つの場合について計算した。実際の実験では S_{ee} 、 S_{gg} の二つは分けて観測できないが、理論では分離して計算可能である。コンドンの場合のparticleのスペクトルは、波束の激しい振動(図4参照)に対応して、沢山にピークが現れる。図では沢山のピークに隠れ見えにくいだが、実は細かいピークは広がった低いピークの上に乗っており、その広がったピークは、図4の波束と同様の振動を行っている。これは、波束の位置が変わると、共鳴周波数が変わるために起こる現象で、ダイナミカル・ストークス・シフトと呼ばれる。この現象は緩和がある程度強い場合の方が観測し易い⁶。holeからの寄与の方は、波束の運動が起こらない事に対応して、コンドン近似では全く変化していない。非コンドンの場合は、particle

の方は、非コンドンによる波束の運動に対応して、スペクトルの時間発展が観測される。レーザー励起が、共鳴に近いこの場合は、非コンドン効果は、補正程度の効果しかないが、基底状態だけを励起する遠赤外レーザーなどの非共鳴パルスを用いる場合は、コンドン近似は使えず、非コンドン効果が本質的に重要になる⁷。

まとめ

ここにあげた例の様に、化学物理の研究に統計力学の手法は大変な威力を発揮する。この他に、化学反応の問題や、高分子の相転移の問題等、統計力学的手法が化学物理という水を得て花開いた例は、枚挙に暇が無い。また、現実的な問題を対象にする事により、統計力学に新たな研究動機を与えてくれる事もある。例えば、ここで解説した研究は、相当骨の折れる計算をして、量子ブラウン運動の研究を一般化したものなのだが、敢えてこれにトライした理由は、散逸場中の分子のスペクトルを計算するという、はっきりした動機があったからである。

ここで解説した研究は、調和振動子ポテンシャルを、より現実的な非調和振動子ポテンシャルに拡張したり⁸、化学反応理論に結果を応用するなど、さらなる広がりを見せている。化学現象は多彩でネタの宝庫であり、統計力学に限らず、物性や素粒子等の、異分野の研究者の活躍する余地も広くあるので、多くの研究者の参入を願ってやまない。

参考文献

- [1]. アトキンス著、千原・中村訳、物理化学（上・下）、東京化学同人
- [2]. S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, (Oxford, N.Y. 1995)
- [3]. Y. Tanimura and S. Mukamel, *Phys. Rev. E* **47**, 118 (1993).
- [4]. Y. Tanimura and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **43**, 4131 (1991).
- [5]. H. Grabert, P. Schramm, and G.-L. Ingold, *Phys. Rep.* **168**, 115 (1988).
- [6]. Y. Tanimura and S. Mukamel, *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, ed. by J. D. Simon, p327 (Kluwer, 1994); *ibid.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2263 (1993).
- [7]. Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- [8]. K. Okumura and Y. Tanimura, *Phys. Rev. E* 投稿中