

Title	量子ブラウン運動模型における統一時間系路上でのファインマンルール：溶液中分子のスペクトルの解析への応用(第4回『非平衡系の統計物理』シンポジウム,研究会報告)
Author(s)	奥村, 剛
Citation	物性研究 (1997), 69(1): 134-148
Issue Date	1997-10-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/96157
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

量子ブラウン運動模型における統一時間系 路上でのファインマンルール—溶液中分子 のスペクトルの解析への応用

奥村剛 (分子科学研究所)

May 27, 1996

1 はじめに

光と相互作用する溶液中の分子—これが私の研究のテーマの一つであるがこれは非平衡統計力学の実際的应用といふことができる。なぜならこの問題は散逸系における非平衡状態を取り扱ひ、スペクトルといふ実験と比較できる量を計算することだからである。分子のモデル化にもいろいろあるが、ここでは着目しているモード (断熱ポテンシャル) に対応する振動子として分子を扱う。溶液の自由度は無数個の振動子からなる熱浴として取り込む。分子と光の相互作用は光 (電場) が双極子モーメントと結合しているとする。ただし分子と熱浴は量子力学的に扱うが電場は古典的に扱う (半古典近似)。従つてこの系は量子ブラウン振動子系に他ならない。この種のモデルは統計力学あるいは物理の様々な分野でよく使われるものであるが一般に次のことが仮定されることが多い。

1. 分子 (主系) のポテンシャルは調和型 ($U_S(Q) = M\Omega^2 Q^2/2$)。
2. 溶液 (熱浴) のポテンシャルは調和型 ($U_B(q) = m_i\omega_i^2 q_i^2/2$)。
3. 分子と溶液 (主系と熱浴) の相互作用は線形型あるいは双一次型 ($H_{SB}(Q, q) = -\sum c_i q_i Q$)。

以下ではこれらの3点に対する補正を取り込みながらこの系に対する物理量の非平衡期待値を計算する方法を紹介する。従つてこの方法は何も溶液中分子にのみ使えるものではなくきわめて一般的で応用の範囲も広い。応用例として線形吸収スペクトルの計算結果とその物理的解釈を述べる。なお、詳しくは文末の文献 [1, 2, 3, 4] を参照されたい。

2 非平衡期待値と統一時間経路

はじめにこれから扱う系のハミルトニアンを与えておこう。全ハミルトニアンはダイポール相互作用によって電場 $E(t)$ を通じて以下のような時間依存性を持つ。

$$H_T(t) = H - \mu(Q)E(t) \quad (1)$$

時間に依存しない部分は分子と溶液の部分からなる。

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (2)$$

ただし、

$$H_S = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\Omega^2}{2}Q^2 + V_S(Q) \quad (3)$$

$$H_B = \sum_{i=0}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2}{2}q_i^2 \right] + V_B(q) \quad (4)$$

$$H_{SB} = - \sum_{i=1}^N c_i q_i Q + V_{SB}(Q, q) \quad (5)$$

もちろん散逸を記述するためには後に $N \rightarrow \infty$ とする必要がある。

光学実験での測定量は分極であり、以下の表式で与えられる。(光学実験に限らずあらゆる実験量も同様にして計算できるがここでは例として分極を扱う。)

$$P(t) = \text{Tr}[\mu(Q)\rho(t)] \quad (6)$$

つまり分極はダイポールモーメントの密度行列 $\rho(t)$ による期待値である。時刻 t での密度行列は、初期時刻 $t = -\infty$ において全系の熱平衡状態から出発したとすれば

$$\rho(t) = K_T(t, -\infty)\rho_I[K_T(t, -\infty)]^\dagger \quad (7)$$

と書ける。但し初期時刻においては電場はゼロだと仮定すべきなので初期密度行列は

$$\rho_I = e^{-\beta H} / \text{Tr}e^{-\beta H} \quad (8)$$

となり(指数の肩は H_T ではなく H)、一方時間発展演算子は電場を伴った発展を記述するので(非平衡過程)時間順序演算子 T を用いて

$$K_T(t_2, t_1) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt H_T(t)} \quad (9)$$

で与えられる。射影演算子の方法では(8)式は

$$\rho_I = e^{-\beta H_S} e^{-\beta H_B} / \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (10)$$

で代用しなくてはならず低温や熱浴と強結合している場合にはよい近似にはなっていない。この近似は有名な Caldeira と Leggett の論文でも使われている。ここで紹介する方法はこの近似を導入する必要がなくこの方法の利点のひとつになっている。\$n\$ 次の非線形光学過程は \$P(t)\$ を電場 \$E(t)\$ で展開したときの \$n\$ 次の寄与 \$P^{(n)}(t)\$ によって記述される。例えば3次の分極は（時間に関する変数変換を行った後 [式 (27) 参照]

$$P^{(3)}(t) = \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_3 E(t-\tau_3) E(t-\tau_3-\tau_2) E(t-\tau_3-\tau_2-\tau_1) S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \quad (11)$$

で与えられる。ただし、\$S^{(n)}\$ はダイポールモーメントの \$n+1\$ 次相関関数であり以下のように多重交換子を用いて定義される。

$$\begin{aligned} S^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \langle [[\mu(t), \mu(t-\tau_3)], \mu(t-\tau_3-\tau_2)], \mu(t-\tau_3-\tau_2-\tau_1)] \rangle \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \langle [[\mu(\tau_3+\tau_2+\tau_1), \mu(\tau_2+\tau_1)], \mu(\tau_1)], \mu(0)] \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

ここで期待値 \$\langle \dots \rangle\$ は初期密度行列による平均を表す (\$= \text{Tr}[\rho_I \dots]\$)。\$n\$ 次の分極、相関関数の表式はここに与えた3次の表式から容易に推測できよう。また \$\mu(t)\$ は電場がゼロのときのハイゼンベルグ表示の演算子であり

$$\mu(Q; t) = e^{iHt/\hbar} \mu(Q) e^{-iHt/\hbar} \quad (13)$$

で与えられる。一般に \$S^{(n)}\$ に現れるような多重交換関係の期待値はキュムラント期待値に置き換えられる。例えば、\$\mu_3 \equiv \mu(Q; t_3), \mu_2 \equiv \mu(Q; t_2), \mu_1 \equiv \mu(Q; t_1)\$ (\$t_3 > t_2 > t_1\$) とすると

$$\langle \mu_3 \mu_2 \mu_1 \rangle_c = \langle \mu_3 \mu_2 \mu_1 \rangle - \langle \mu_3 \mu_2 \rangle \langle \mu_1 \rangle - \langle \mu_3 \mu_1 \rangle \langle \mu_2 \rangle - \langle \mu_2 \mu_1 \rangle \langle \mu_3 \rangle + 2 \langle \mu_3 \rangle \langle \mu_2 \rangle \langle \mu_1 \rangle \quad (14)$$

だから

$$\langle [[\mu_3, \mu_2], \mu_1] \rangle_c = \langle [[\mu_3, \mu_2], \mu_1] \rangle \quad (15)$$

となる等。ここでキュムラント相関関数（連結グリーン関数）の生成汎関数 \$W(j)\$ を以下で定義する。

$$e^{iW(j)} = \text{Tr} \left[\rho^{j_3} [K^{j_2}(\infty, 0)]^\dagger K^{j_1}(\infty, 0) \right] \quad (16)$$

ただし

$$K^{j_\alpha}(t_2, t_1) = \text{Te}^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt [H - \sum_i j_{\alpha,i}(t) q_i]} \quad (\alpha = 1, 2) \quad (17)$$

$$\rho^{j_3} = \text{Te}^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} dt [H - \sum_i j_{3,i}(t) q_i]} \quad (18)$$

である。この場合ハミルトニアン H の時間依存性は人為的に導入した外場 $j \equiv (j_0, j_1, \dots, j_N)$ に由来する。ここでゼロモードは分子に対応する $(j_0, q_0, m_0, \omega_0, p_0) \equiv (J, Q, M, \Omega, P)$ 。この生成母関数に対しては図1のような複素時間平面上で統一時間経路 $C = C_1 + C_2 + C_3$ を考えると便利である。この経路上での時間順序演算子 T_C を導入すれば iW/\hbar は次のようにかける。

$$e^{\frac{i}{\hbar} W(j_C)} = \text{Tr} [T_C e^{-\frac{i}{\hbar} \int_C dt [H - \sum_i j_{C,i}(t) q_i]}] \quad (19)$$

ただし $j_{C,i}(t)$ は t が C_α 上にあるときには $j_{\alpha,i}(t)$ であるとする。

この生成汎関数を用いればキュムラント相関関数は J による微分によって与えられる。

$$\partial_1(t) \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_1(t)}, \quad (20)$$

$$\partial_2(t) \equiv -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_2(t)} \quad (21)$$

という微分記号を導入すると (∂_2 のマイナス符号に注意：以下の $W(j)$ を $W(j_C)$ におきかえた場合には $\delta_C(t_2, t'_2) = -\delta(t_2 - t'_2)$ ($t_2, t'_2 \in C_2$) なの

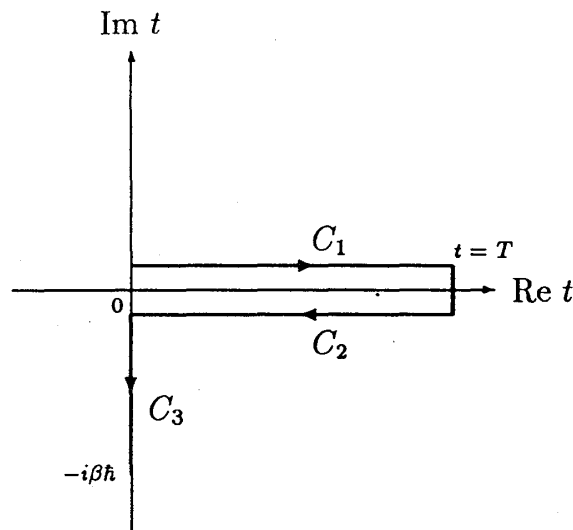


Figure 1: 統一時間経路 ($T \rightarrow \infty$): 原点 ($t = 0$) から出発し無限大まで実軸を通り (C_1)、再び実軸上を原点まで戻り (C_2)、さらに虚軸上を通り $t = -i\beta\hbar$ に至る (C_3)

のマイナスは不要) 例えば、 $t_3 > t_2 > t_1$ のときには

$$\begin{aligned} \langle \mu_2 \mu_3 \mu_1 \rangle_c &= \mu(\partial_1(t_1)) \mu(\partial_2(t_2)) \mu(\partial_1(t_3)) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \\ &= \mu(\partial_1(t_1)) \mu(\partial_2(t_2)) \mu(\partial_2(t_3)) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \end{aligned} \quad (22)$$

が得られる。最後に $j = 0$ とおくのは人為的に導入した外場 j を切って元々考えていた系に戻ることを意味する。さらに

$$J^{(+)} = (J_1 + J_2)/2, \quad J^{(-)} = J_1 - J_2 \quad (23)$$

を導入すると

$$\langle \mu_2 \mu_3 \mu_1 \rangle_c = \mu(\partial_1(t_1)) \mu(\partial_2(t_2)) \mu(\partial^{(-)}(t_3)) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \quad (24)$$

と書ける。ここで

$$\begin{aligned} \partial^{(-)}(t) &\equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_1(t)} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_2(t)} \right), \\ \partial^{(+)}(t) &\equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_1(t)} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J_2(t)} \end{aligned} \quad (25)$$

である。この (+, -) 表示の利点については後で触れる。ここで分極を非平衡母関数の微分として与える公式を与えておく。

$$\begin{aligned} P^{(n)}(t) &= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 \cdots \int_0^\infty d\tau_n E(t_1) E(t_2) \cdots E(t_n) \\ &\quad \times \{s_p \mu(\partial_{p_1}(t_1)) \mu(\partial_{p_2}(t_2)) \cdots \mu(\partial_{p_n}(t_n))\}_p \mu(\partial^{(-)}(t)) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \end{aligned} \quad (26)$$

ただし $\{\cdots\}_p$ は $p_i = 1, 2$ に関する和 ($= \sum_{p_1=1}^2 \sum_{p_2=1}^2 \cdots \sum_{p_n=1}^2$) を表し、 s_p は符号因子で n 個の p_i のうち奇数個が $p_i = 2$ となっているときのみマイナスとなる [$s_p = (-1)^{p_1+p_2+\cdots+p_n-n}$]。時刻 t_1, \dots, t_n は

$$\begin{aligned} t_n &= t - \tau_n \\ t_{n-1} &= t - \tau_n - \tau_{n-1} \\ &\vdots \\ t_1 &= t - \tau_n - \tau_{n-1} - \cdots - \tau_1 \end{aligned} \quad (27)$$

である (図 2)。また上式の相関関数に相当する部分は $t_1 = 0$ とおいても値が変わらない (式 (12) 参照) ので

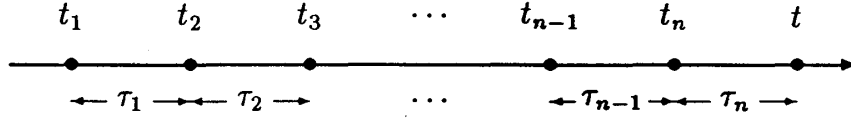


Figure 2: 時間変数の視覚化

$$P^{(n)}(t) = \int_0^\infty d\tau_1 \int_0^\infty d\tau_2 \cdots \int_0^\infty d\tau_n S^{(n)}(\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1) \\ \times E(t - \tau_n - \tau_{n-1} - \cdots - \tau_1) \cdots E(t - \tau_n - \tau_{n-1}) E(t - \tau_n), \quad (28)$$

$$S^{(n)}(\tau_n, \tau_{n-1}, \dots, \tau_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^n \\ \times \{s_p \mu(\partial_{p_1}(0)) \mu(\partial_{p_2}(\tau_1)) \mu(\partial_{p_2}(\tau_1 + \tau_2)) \cdots \mu(\partial_{p_n}(\tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_{n-1}))\}_p \\ \times \mu(\partial^{(-)}(\tau_1 + \tau_2 + \cdots + \tau_n)) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \quad (29)$$

とも書ける。これまでみてきたことから物理的観測量は一般に演算子の非平衡期待値あるいは相関関数によって与えられ非平衡生成汎関数 $W(j)$ の微分によって計算できることが理解されよう。なお Q に依存した物理量の期待値のみを扱ってきたが $P(=M\dot{Q})$ に依存したものも時間に関する微分を余計に行う必要があるほかは同様に扱える。

3 非平衡生成汎関数からファインマンルールへ

式 (29) に現れた非平衡母関数 $W(j)$ の ∂_1, ∂_2 による微分は式 (25) を念頭に置くとすべて $\partial^{(+)}, \partial^{(-)}$ による微分に書き換えられる。経路積分などの方法によって非平衡生成汎関数に関する以下の公式が導かれる。従来3つの時間経路 C_1, C_2, C_3 ごとに経路積分を行っていたが [1, 5]、統一時間系路上での経路積分を一気に行ってしまう方法を文献 [2] の Appendix に書いておいたので参照されたい。

$$\mathcal{O} [\partial^{(+)}, \partial^{(-)}] \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} = \\ \exp \left[\sum_{i=0}^N \frac{\partial}{\partial \varphi_i} D_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \right] \mathcal{O} [\varphi_0^{(+)}, \varphi_0^{(-)}] e^{\mathcal{V}[\varphi]} \Big|_{\varphi=0, \text{conn.}}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \varphi_i} D_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} &= \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(-)}(t)} D_i^{(-+)}(t-s) \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(+)}(s)} \\
 &+ \frac{1}{2} \int_0^\infty dt \int_0^\infty ds \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(-)}(t)} D_i^{(--)}(t-s) \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(-)}(s)} \\
 &+ \int_0^\infty dt \int_0^{\beta \hbar} d\tau \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(-)}(t)} D_i^{(-3)}(t+i\tau) \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(3)}(\tau)} \\
 &+ \frac{1}{2} \int_0^{\beta \hbar} d\tau \int_0^{\beta \hbar} d\tau' \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(3)}(\tau)} D_i^{(33)}(-i\tau+i\tau') \frac{\partial}{\partial \varphi_i^{(3)}(\tau')}, \quad (31)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}[\varphi] &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \left[V(\varphi^{(+)}(t)/2 + \varphi^{(-)}(t)) - V(-\varphi^{(+)}(t)/2 + \varphi^{(-)}(t)) \right] \\
 &\quad - \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} d\tau V(\varphi^{(3)}(\tau)). \quad (32)
 \end{aligned}$$

これから説明するようにこの公式からファインマンルールが読み取れる。すなわち $D_i^{(lm)}(t,s)[l,m=(+,-,3)]$ がプロパゲーターであり $\mathcal{V}[\varphi]$ がヴァーテックス、そして $\mathcal{O}[\varphi_0^{(+)}, \varphi_0^{(-)}]$ が外点に相当する。ここで $\mathcal{V}[\varphi]$ は分子及び溶液の非調和性と分子と溶液の相互作用を表し次の $V(\varphi)$ を通じて定義される。

$$V(\varphi) \equiv V_S(\varphi_0) + V_B(\{\varphi_i\}) + V_{SB}(\varphi_0, \{\varphi_i\}) - \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \varphi_0 \quad (33)$$

下添え字ゼロは分子の自由度 ($\varphi_0, D_0^{(lm)}$) を表しそれ以外は溶液の自由度 ($\{\varphi_i\}, \{D_i^{(lm)}\}$) を表す。今の場合溶液の自由度は直接観測しないので外点としては分子自由度のみが現れる。

さてファインマンルールを読み取るには次のように考えればよい。簡単のためプロパゲーター $D_i^{(lm)}(t,s)$ を D_{IJ} と表す [$I=(l,t), J=(m,s)$]。上の公式で \mathcal{O} と \mathcal{V} は $\varphi_I, \varphi_J, \dots$ の多項式で与えられるので $\mathcal{O}e^{\mathcal{V}}$ も同様の多項式となる。従って次のような量の計算が現れる。

$$\exp \left[\sum_{IJ} \frac{\partial}{\partial \varphi_I} D_{IJ} \frac{\partial}{\partial \varphi_J} \right] \varphi_K \varphi_L \varphi_M \varphi_N \cdots \Big|_{\varphi=0}$$

もし $\varphi_K \varphi_L \varphi_M \varphi_N \cdots$ が偶数個の φ の積ならばこの量は次のようなプロパゲーターの積の和となる。

$$D_{KL} D_{MN} \cdots + D_{KM} D_{LN} \cdots + \cdots$$

もし奇数個の積ならば（最後に $\varphi=0$ と置くので）この量はゼロである。こ

の過程はまさに与えられたヴァーテックスと外点からウィック縮約を行って
 ファインマン図形を作ることに一致する。

平衡系やゼロ温度系では各自由度につき一つのプロパゲーターしか必要
 とされない（例えば平衡系では松原グリーン関数 $D_i^{(3)}(t)$ のみが必要）が非
 平衡系では3つの時間経路（図1参照）があるので 3×3 種類（うち独立なのは
 4種類）必要となる。これらのプロパゲーターは相関関数に他ならない。
 調和系 ($V(\varphi) = 0$) のキュムラント相関関数 $C(t + i\tau)$ ($0 < \tau < \beta\hbar$) を

$$C_i(t + i\tau) = \langle q_i(0)q_i(t + i\tau) \rangle_c \quad (34)$$

によって定義しその実部と虚部を S, A と記せば ($C = S + iA$)、4種類のプロ
 パゲーターは次のように表せる。

$$D_i^{(-3)}(t + i\tau) = C_i(t + i\tau), \quad (35)$$

$$D_i^{(--)}(t) = S_i(t), \quad (36)$$

$$D_i^{(-+)}(t) = -2i\theta(t)A_i(t), \quad (37)$$

$$D_i^{(33)}(t) = \theta(\tau)C_i(-i\tau) + \theta(-\tau)C_i(i\tau). \quad (38)$$

キュムラント相関関数 $C(t)$ の表式はここでの議論では重要でないので割愛
 する。

途中で (1, 2) 表示から (+, -) 表示へ移ったが [$(J_1, J_2) \rightarrow (J^{(+)}, J^{(-)})$ に
 相当] この事によって本来 3×3 行列 $D^{(\alpha, \beta)}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) の成分であったプロ
 パゲーターのうちの独立な4種類のみでルールが書けるようになった。こ
 の事はファインマン図形の数を減らすことにつながる。

4 分子ポテンシャルの非調和性—ファインマンルー ルの実例

以下では非調和性 $V(\varphi)$ と外点（ダイポールモーメント） $\mu(Q)$ の形を限定す
 ることによりファインマンルールをより具体的に与える。最初の例としては
 できるだけ簡単でしかも出てくる結果は面白いものが良い。ここでは溶液の
 非調和性と溶液分子間相互作用の非線形性を無視する。分子の非調和性は4
 次まで取り込む。またダイポールモーメントに対しては線形近似を行う。つ
 まり

$$\begin{aligned} V_B(q) &= V_{SB}(Q, q) = 0 \\ V_S(Q) &= \frac{g_3}{3!}Q^3 + \frac{g_4}{4!}Q^4, \\ \mu(Q) &= \mu_0 + \mu_1 Q_1 \end{aligned} \quad (39)$$

ここで μ_1 は単なるc数である。従って $V(\varphi) = g_3\varphi_0^3/3! + g_4\varphi_0^4/4! - \sum c_i\varphi_i\varphi_0$ となるので公式(30)に現れる $\mathcal{V}[\varphi]$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{V}[\varphi] = & -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \left(\frac{g'_3}{3!} [\varphi_0^{(+)}(t)]^3 + \frac{g_3}{2!} \varphi_0^{(+)}(t) [\varphi_0^{(-)}(t)]^2 \right) \\ & -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt \left(\frac{g'_4}{3!} [\varphi_0^{(+)}(t)]^3 \varphi_0^{(-)}(t) + \frac{g_4}{3!} \varphi_0^{(+)}(t) [\varphi_0^{(-)}(t)]^3 \right) \\ & -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left(\frac{g_3}{3!} [\varphi_0^{(3)}(\tau)]^3 + \frac{g_4}{4!} [\varphi_0^{(3)}(\tau)]^4 \right) \\ & +\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N c_i \int_0^\infty d\tau \left(\varphi_i^{(+)}(t) \varphi_0^{(-)}(t) + \varphi_i^{(-)}(t) \varphi_0^{(+)}(t) \right) \\ & +\frac{1}{\hbar} \sum_{i=1}^N c_i \int_0^{\beta\hbar} d\tau \varphi_i^{(3)}(t) \varphi_0^{(3)}(t) \end{aligned} \quad (40)$$

となる。ただし $g'_3 = g_3/4$, $g'_4 = g_4/4$ とおいた。

ダイポールモーメントの線形近似によって1次の分極は2次相関関数

$$S^{(1)}(\tau_1) = \frac{i}{\hbar} \mu_1^2 \partial^{(+)}(0) \partial^{(-)}(\tau_1) \frac{i}{\hbar} W(j) \Big|_{j=0} \quad (41)$$

によって表される。

以上のことから相関関数 $S^{(1)}(\tau_1)$ は次の要素を4種のプロパゲーター $D_i^{(-+)}$, $D_i^{(--)}$, $D_i^{(-3)}$, $D_i^{(33)}$ でつないで作られるあらゆる図形の和として表される。

1. 2つの外点 $[(+, 0), (-, \tau_1)]$
2. 任意の個数の3点ヴァーテックス(分子の非調和性) $[(+, -, -), (+, +, +), (3, 3, 3)]$ の3種
3. 任意の個数の4点ヴァーテックス(分子の非調和性) $[(+, +, +, -), (+, -, -, -), (3, 3, 3, 3)]$ の3種
4. 任意の個数の2点ヴァーテックス(分子と溶液の相互作用) $[(+, -), (-, +), (3, 3)]$

ところが今の場合溶液に関するヴァーテックスは2点ヴァーテックスしかないのでそれによる補正は全て分子のプロパゲーターに押し込んでしまうことができる。つまり添え字(lm)を無視してプロパゲータを点線で2点ヴァーテックスを黒丸で表せば分子のプロパゲーターは次のように補正される。

$$\begin{aligned}
 D_{IJ} &= \text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---} + \text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---}\overset{B}{\cdot}\text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---} + \text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---}\overset{B}{\cdot}\text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---}\overset{B}{\cdot}\text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---} + \dots \\
 &= \frac{1}{(\text{---}\overset{S}{\cdot}\text{---})^{-1} - (\text{---}\overset{B}{\cdot}\text{---})} \tag{42}
 \end{aligned}$$

このように双一次補正を受けた分子のプロパゲーターを $D^{(lm)}(t, s)$ と呼びこのプロパゲーターで $S^{(1)}$ のグラフルールを言い直すと次のようになる (図 3 参照)。

$S^{(1)}(t) = \{ \text{2つの外点 } [(+, 0), (-, t)] \text{ と}$
 任意の個数の3点ヴァーテックス $[(+, -, -), (+, +, +), (3, 3, 3)] \text{ の3種} \}$ と

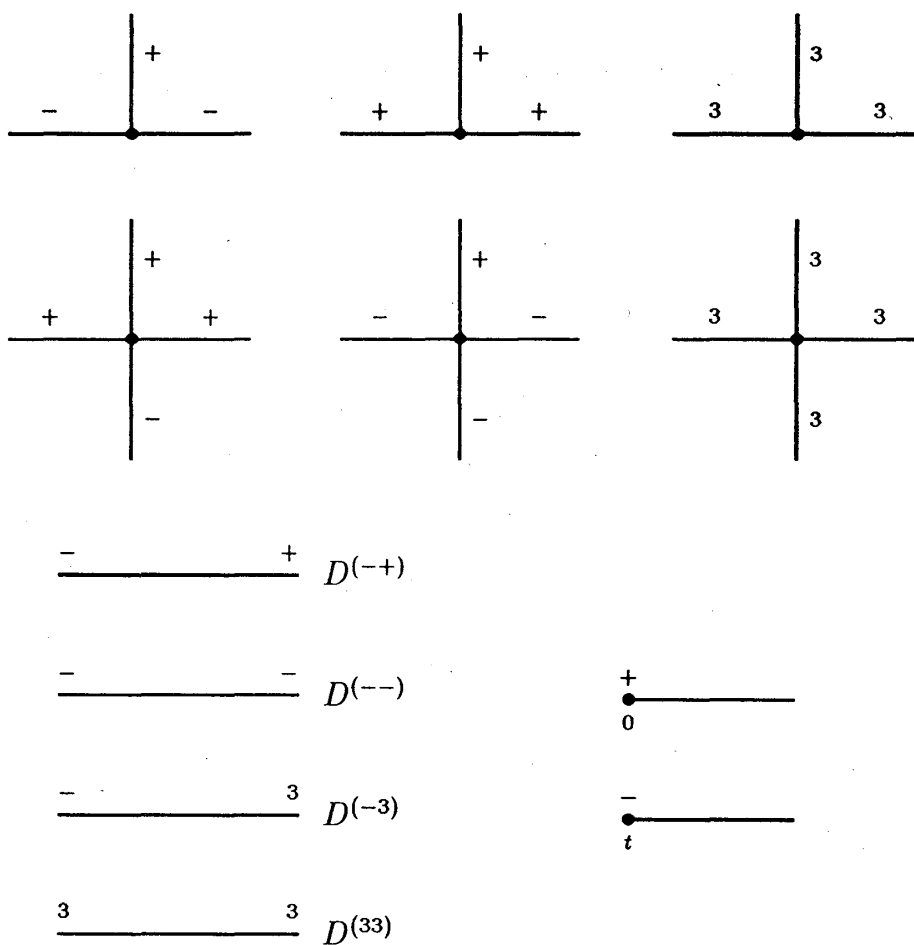


Figure 3: 相関関数 $S^{(1)}(t)$ のファインマン図の構成要素：プロパゲーター、ヴァーテックス、及び外点

4点ヴァーテックス [(+, +, +, -), (+, -, -, -), (3, 3, 3, 3) の3種] を
 プロパゲーター [$D^{(-+)}$, $D^{(-)}$, $D^{(-3)}$, $D^{(lm)}$ の4種] で
 つないで作られるあらゆるファインマン図形の和 } (43)

今の場合には溶液に関しては非調和性も分子との非線形相互作用もないため溶液に関するプロパゲーターは必要なくなるが、一般の場合にはもちろんこの限りではない。

具体的にファインマン図をいくつかかき出すと次のようになる。

$$\begin{aligned}
 S^{(1)}(t) = & \text{---}^+ + \frac{\text{---}^+ \text{---}^-}{\text{---}^+ \text{---}^-} \\
 & + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ \\
 & + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ \\
 & + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \text{---}^+ \text{---}^- \text{---}^+ + \dots
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

例えば2番目の図形の解析表現は

$$\frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} \mu_1^2 \left(\frac{-ig_4}{\hbar} \right) \int_0^\infty dt' D^{(-+)}(t-t') D^{(-)}(t'-t') D^{(-+)}(t'). \tag{45}$$

で与えられる。はじめの因子1/2は対称性因子であり図形の対称性から容易に求められる。あるいは、この図形が

$$\frac{i}{\hbar} \mu_1^2 e^{\frac{\partial}{\partial \varphi} D \frac{\partial}{\partial \varphi}} \varphi^{(-)}(t) \varphi^{(+)}(0) \left(\frac{-ig_4}{3! \hbar} \right) \int_0^\infty dt' \varphi^{(+)}(t') [\varphi^{(-)}(t')]^3 \Big|_{\varphi=0, \text{conn.}} \tag{46}$$

から出てくることに注意しても対称性因子が求められる。

各々のファインマン図形より解析表現を書き下す規則をまとめておく。

1. 外点-に時間ラベル t を外点+に時間ラベル 0 をつける。
2. ヴァーテックス (内点) に時間ラベル (t_1, t_2, \dots) をつける。
3. すべてのプロパゲーター (両端は内点か外点になっている)、ヴァーテックス (内点) 及び外点に次の因子を対応させる。

- 外点には μ_1 を対応させる。
- 両端に $(l, t), (m, t')$ という添え字を持ったプロパゲーターには $D^{(lm)}(t, t')$ ($l, m = +, -, 3$)を対応させる。
- $-ig'_3/\hbar, -ig_3/\hbar, -ig'_4/\hbar, -ig_4/\hbar, -g_3/\hbar, -g_4/\hbar$ という因子を各ヴァーテックス $[\varphi^{(+)}]^3, \varphi^{(+)}[\varphi^{(-)}]^2, \varphi^{(-)}[\varphi^{(+)}]^3, \varphi^{(+)}[\varphi^{(-)}]^3, [\varphi_3]^3, [\varphi_3]^4$ に対応させる。

4. これらの因子のすべての積に対称性因子と i/\hbar を掛けたものをはじめに内点につけた時間ラベル t_1, t_2, \dots で積分する。

n 次の相関関数のファインマンルールも同様になることは明らかであろう。

5 線形吸収スペクトル

周波数 ω の光の線形吸収 $\sigma(\omega)$ は1次の光学過程であり、 $\frac{i}{\hbar}\theta(t)S^{(1)}(t)$ のフーリエ変換の虚部で与えられる。以下では $S^{(1)}$ を次のように近似する。

$$S^{(1)}(t) \equiv \frac{i}{\hbar}\mu_1^2 D_C^{(-+)}(t) \quad (47)$$

$$D_C^{(-+)}(t) = [D^{(-+)} + D^{(-+)}\Sigma D^{(-+)} + \dots]_t \quad (48)$$

$$= \left(\frac{1}{[D^{(-+)}]^{-1} - \Sigma} \right)_t \quad (49)$$

$$\Sigma(t) = \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} \\ + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ \text{---} \bigcirc \text{---} \\ | \\ t \end{array} \quad (50)$$

この近似は質量演算子 $\Sigma(t)$ を $g_3 = g_4 \equiv g$ として g の2次までで打ち切るものである。しかし、相関関数 $S^{(1)}$ には分子の非調和性に関して無限次のオーダーの図形も一部取り込まれていることに注意されたい。従って、後で議論するように、この近似は比較的大きな g の値に対してもよい近似になっている可能性がある。

この式を解釈してみると次のようになる。調和系では2つの外点 $(-, +)$ の間に分子のエネルギー間隔 $\hbar\Omega$ 付近にポールを持つ(共鳴する)プロパゲーター $D^{(-+)}$ が直接走る。非調和性によって質量演算子 Σ が外点 $(-, +)$ の間に走るようになるが、これにより他のポール(共鳴)を持つようになり各ポールでの留数も補正される。つまり、溶液の衣を着た分子が非調和性のために自分自身と(ひいては溶液と)何度も相互作用するという描像になる。

これらの事を数値的に確かめるため上記の近似表現(のフーリエ変換)を熱浴がオーミックであると仮定していろいろな非調和ポテンシャルに対してプロットしたのが図4である。オーミック近似では Q に対する古典運動方程式に散逸項が $M\gamma\dot{Q}(t)$ の形で現れる。従って γ は散逸の強さを表す。横軸 ω (レーザー光の周波数)の単位は分子の特徴的周波数 Ω にとってあり、温度 $k_B T$ は調和分子のエネルギー間隔 $\hbar\Omega$ を単位にしてある。まず全ての非調和ポテンシャルにおいて散逸が強くなるとスペクトルの幅が広がっている。これは溶液による均一広がり(の)の現れである。分子に関する物理的な情報は、鋭いスペクトルに多く含まれているので、以下では $\gamma = 0.001$ の場合を中心に見ていく。

弱い非調和性のある時[図4(a.1), (b.1)]には、調和系で観測されるべき $\omega = \Omega$ 付近でのピークの他に $\omega = 2\Omega$ と(見にくい)が $\omega = 3\Omega$ 付近にオーバートーンが見える。これらのオーバートーンは式(50)の最後の3つの図形から当然期待されるものである。 $\omega = \Omega$ のピークが2つに分離しているのはまさに非調和性が原因である。この温度においては平衡状態において第一励起状態の占有確率がゼロでないために基底状態-第一励起状態間の遷移のほかに第一励起状態-第二励起状態間の遷移が見えているのである。非調和性により両者のエネルギー間隔は異なっているためピークが分離する。当然のことながらこの分離は低温では観測されないことも(数値計算で)確かめた。

強い非調和性の場合にもやはり基底状態-第一励起状態間のエネルギーの相当するピークが一番強く、2番目に強いピークは基底状態-第二励起状態遷移に相当していると思われる。このように強い非調和性のある場合も第一近似としてはうまくいっていると考えられる。これは今行っている近似によって落とされた項の寄与がそれほど大きくないことを示唆するものであろう。 $\omega = \Omega$ での弱いピークは第一励起状態-第二励起状態間の遷移に帰属できる。

6 おわりに

これまで見てきたように、統一時間系路上でのファインマンルールを使えば散逸系の非平衡状態の物理量がシステマティックに計算できる事が分かった。このルールはここでテーマとした分子分光以外(の)分野にも広く適用できるものである。分子分光以外(の)分野でこのルールを使った仕事をしていただければ望外の幸せである。現在は、5次の光学スペクトルに関する結果をまと

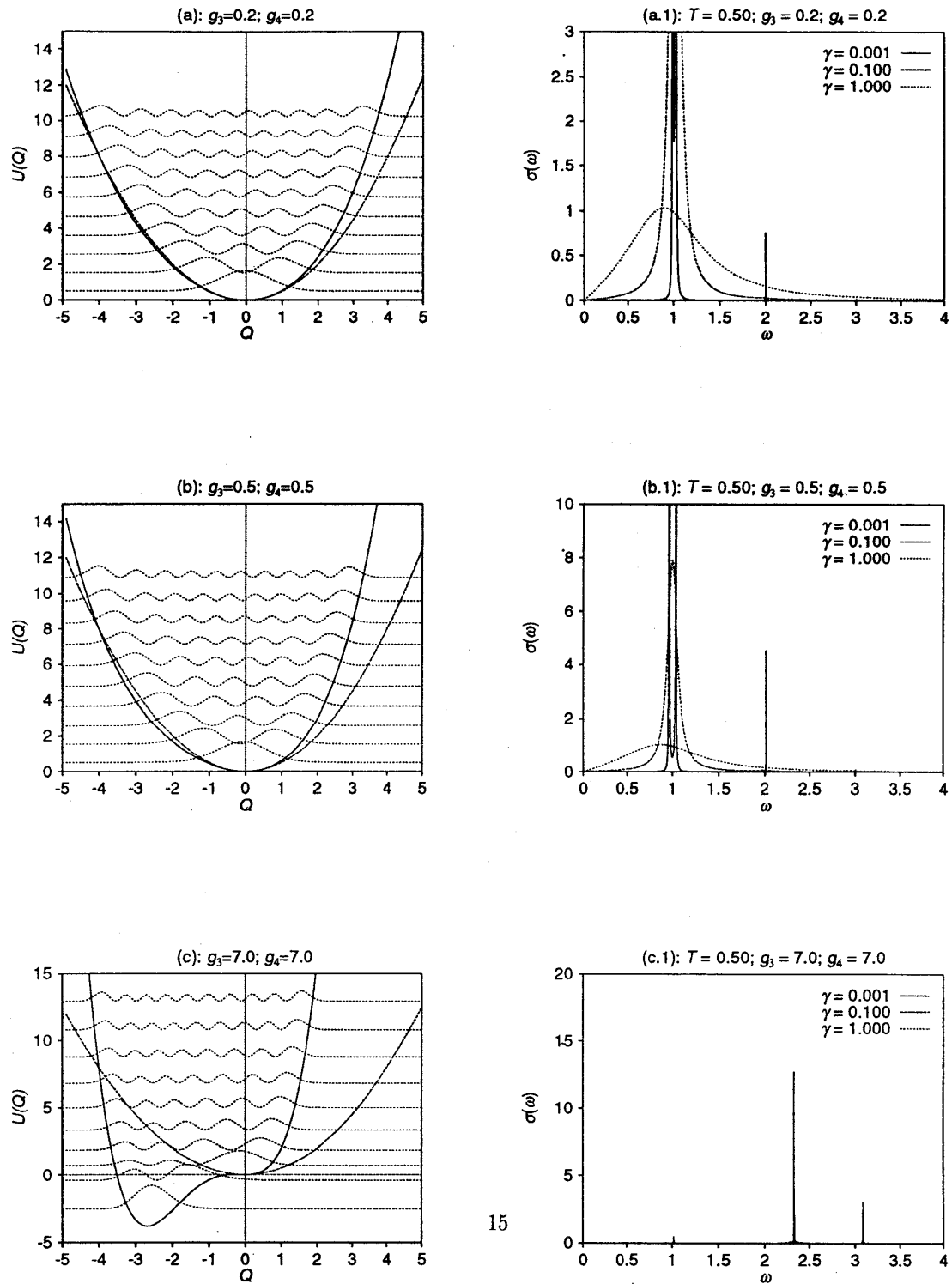


Figure 4: 非調和ポテンシャルと吸収スペクトル：左側には非調和ポテンシャル（実線）が調和ポテンシャル（破線）と重ねて書いてある。また各エネルギー固有値にその波動関数の絶対値の2乗を重ねて書いておいた。右側のグラフは光の周波数 ω にたいする吸収を3つの散逸の強さの値 γ にたいしてプロットしたものである。

めているが [4]、線形スペクトルに限ってみてもさらに溶液の非調和性、溶液分子の非線形結合の効果及び強非調和性の取り扱いの向上についても調べなくてはならない。

末筆ながら筆者の関心を化学物理に向けて下さった共同研究者の谷村吉隆氏に感謝します。

References

- [1] R. Fukuda, M. Sumino and K. Nomoto, "Feynman rule of a nonequilibrium process," *Phys. Rev. A* 45, 3559 (1992)
- [2] K. Okumura and Y. Tanimura, "Unified time-path approach to the generating functional of the Brownian oscillator system: The bilinearly corrected Feynman rule for nonequilibrium processes," *Phys. Rev. E* 53, 214 (1996)
- [3] K. Okumura and Y. Tanimura, "Unified time-path approach to the effect of anharmonicity on the molecular vibrational spectroscopy in solution," *J. Chem. Phys.* (submitted)
- [4] K. Okumura and Y. Tanimura (準備中)
- [5] H. Grabert, P. Schramm, and G.-L. Ingold, *Phys. Rep.* 168, 115 (1988)