

Title	非平衡母関数法による回転子系の解析と分光への応用(第9回『非平衡系の統計物理』シンポジウム,研究会報告)
Author(s)	鈴木, 陽子
Citation	物性研究 (2002), 77(5): 812-820
Issue Date	2002-02-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/97185
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

非平衡母関数法による回転子系の解析と分光への応用

分子科学研究所

鈴木 陽子

1 序

分子の運動を記述する上で、回転モードは振動や並進と同等の重要な働きをなす。散逸系中の振動、並進モードはブラウン運動によって記述されており、量子的な取り扱いをする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用いられている。系が調和振動子系、或いは自由粒子であらわされているとき、厳密に解くことが出来る [1, 2]。一方、散逸系中の回転系に対する定式化は、Langevin 方程式を用いた古典的なものはあったが、量子的な取扱いは、角運動量を用いて表された散逸がないときのエネルギー準位に対して緩和をいれる方法が用いられており、分子運動の描写が見えにくいなどの問題があった。本研究では、2次元の剛体回転子系を考え、回転子の角度 θ に対する緩和を θ と線形結合をしている調和振動子熱浴を用いて導入することにより、凝縮相中分子の回転運動に対する光学応答の解析的表示を求め、得られた解を用いて量子効果、緩和の影響、温度の効果を見ることを目的とする。

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。

古典系においてはハミルトニアン H より、Langevin 方程式を以下のようにして導くことが出来る。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

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

を得ることが出来る。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したとき、温度 T に対して、 $R(t)$ は、

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

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

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

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

このように、ハミルトニアン (2.1) より、Langevin 方程式 (2.7), (2.10), (2.11) を求めることが出来る。

3 生成汎関数

2次元回転子の光学応答について考えたとき、線形吸収スペクトルは、双極子モーメントに対する2時間相関関数のフーリエ変換によって計算される。双極子モーメントは $d = d_0 \cos \theta$ であらわされるので、吸収スペクトルは

$$\sigma(\omega) = \text{Im} \left[\frac{i}{\hbar} d_0^2 \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [\cos \theta(t), \cos \theta(0)] \rangle \right]. \quad (3.1)$$

で与えられる [3]。

有限温度に置ける相関関数 $\langle T \cos \theta(t) \cos \theta(t') \rangle$ 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。

$$Z[J] = \text{Tr} \left(\hat{\rho}_I^{J_3} \hat{U}_{J_2}^\dagger(\infty, t_I) \hat{U}_{J_1}(\infty, t_I) \right). \quad (3.2)$$

但し、

$$\hat{U}_{J_\alpha}(\infty, t_I) = T_t \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_I}^\infty dt (\hat{H} - J_\alpha(t)\theta)} \right) \quad (3.3)$$

$$\hat{\rho}_I^{J_3} = T_\tau \left(e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau (\hat{H} - \frac{i}{\hbar} J_3(\tau)\theta)} \right), \quad (3.4)$$

である。ここで、 $\hat{U}_J(\infty, t_I)$ 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、 $\hat{\rho}_I^{J_3=0}$ は初期時刻 t_I での状態密度が平衡系と仮定している。 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。(3.2) を用いると、 $\cos \theta$ の相関関数は

$$\begin{aligned} & \langle T_C \cos \theta(t_1) \cos \theta(t_2) \rangle \\ &= \sum_{a_1, a_2 = \pm 1} \frac{Z[J]}{4Z[J=0]} \Big|_{J(s) = \hbar(a_1 \delta_C(s-t_1) + a_2 \delta_C(s-t_2))}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

添字 C は図 1 のような contour time path を意味しており、 $T_C, \delta_C(t)$ はそれぞれ contour time path 上での時間順序積である [4, 5]。(3.2) のように生成汎関数を導入することの利点は、 $J(s)$ を適当に選べば高次の相関関数も生成汎関数から求めることが出来ること、また、摂動の範囲内ではあるが分子内回転などのポテンシャルの効果を考えることが出来る点である。前者に関しては、例えば 3 次の相関関数については (3.5) と同様に考えて $J(s) = \hbar(a_1 \delta_C(s-t) + a_2 \delta_C(s-t') + a_3 \delta_C(s-t''))$, ($a_1, a_2, a_3 = \pm 1$) とおけば得られる。ポテンシャルの効果についても同様に考えられ、例えば、 $V(\theta) = \sum_n \cos n\theta$ のポテンシャルの時は、生成汎関数を $V(\theta)$ で展開した式は、 $J(s)$ を適当に決めたときの式の和として表すことが出来る。

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

$$\hat{X} = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \theta \sum_i \hat{p}_{y_i} \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \sum_i r_i L \hat{y}_i \right), \quad (3.6)$$

を用いてユニタリ変換を行なうと、ハミルトニアンは、

$$\hat{H} \equiv \hat{X}^\dagger (\hat{H} - J(t)\theta) \hat{X} = \tilde{H}_S + \tilde{H}_B, \quad (3.7)$$

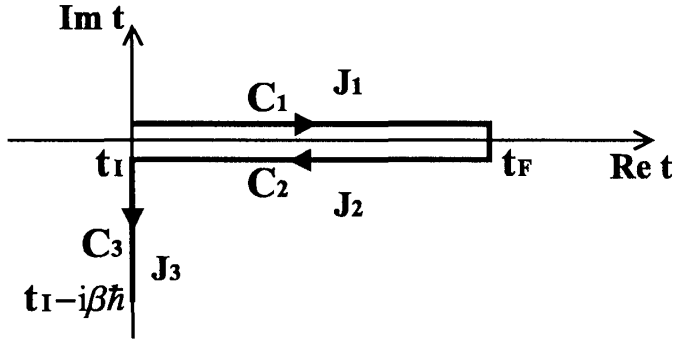


図 1: Contour time path.

但し、

$$\tilde{H}_S = \frac{1}{2\mu'} L^2 - J(t)\theta, \quad (3.8)$$

$$\tilde{H}_B = \frac{1}{2\mu} \left(\sum_i \hat{p}_{yi} \right)^2 + \sum_i \left(\frac{\hat{p}_{yi}^2}{2\mu_i} + \frac{1}{2} \mu_i \omega_i^2 \hat{y}_i^2 \right) + J(t) \sum_i r_i \hat{y}_i, \quad (3.9)$$

に変換される。 \tilde{H}_S は熱浴との coupling 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。(3.2) より、生成汎関数は

$$Z[J] = Z_S[J] Z_B[J], \quad (3.10)$$

のように、系の部分と熱浴の部分の積としてあらわすことが出来る。ここで $Z_S[J]$, $Z_B[J]$ は、(3.2) でハミルトニアン $\hat{H} - J(t)\theta$ をそれぞれ \tilde{H}_S , \tilde{H}_B として定義をしたものである。

回転子の部分 $Z_S[J]$ に対しては、contour time path 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、完全系

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} |l\rangle\langle l| = 1, \quad (3.11)$$

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

$$Z_S[J] = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{0,R_J} \exp \left[-\frac{i\hbar}{2\mu} \int_{t_I}^{t_I - i\beta\hbar} dt \left(l + \frac{1}{\hbar} \int_C ds J(s) \right)^2 \right] \quad (3.12)$$

(但し、 $R_J = \int_C ds J(s)/\hbar$) となる。(3.12) 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、

$$Z_S[J] = \frac{1}{\delta(0)} \delta_{0,R_J} e^{\gamma[J]} Z_0 \sum_l e^{-\frac{l^2}{\beta\hbar^2} \left[-2\pi l \int_C ds (t_I - i\beta\hbar - s) J(s) + \frac{\mu'}{2} (2\pi l)^2 \right]}, \quad (3.13)$$

が得られる。但し、

$$\Upsilon[J] = \frac{i}{2\hbar} \int_C dt \int_C dt' J(t)J(t') \left\{ \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{i}{2\mu'\omega \sinh \frac{\omega\beta\hbar}{2}} \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\theta_C(t-t') \cos \omega(t-t' + \frac{i\beta\hbar}{2}) + (t \leftrightarrow t') \right) \right] \right\}, \quad (3.14)$$

であり、 $\theta_C(t)$ は、contour time path 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 contour time path を $N+1$ の部分に分け、完全系

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i dy^{(i)} \right] |y\rangle \langle y| = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_i \frac{dp_y^{(i)}}{2\pi\hbar} \right] |p_y\rangle \langle p_y| = 1. \quad (3.15)$$

(但し、 $\hat{y}_i|y\rangle = y^{(i)}|y\rangle$, $\hat{p}_{yi}|p\rangle = p_y^{(i)}|p\rangle$, $\langle y|p_y\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}p_y \cdot y}$, $\langle y|y'\rangle = \delta(y-y')$, $\langle p_y|p'_y\rangle = \delta(p_y-p'_y)$) をはさみ、経路積分を実行すると、

$$Z_B[J] = e^{\Xi[J]} e^{-\Upsilon[J]} Z_B[J=0], \quad (3.16)$$

但し、

$$\Xi[J] \equiv \frac{i}{2\hbar} \int_{t_I}^{\infty} dt dt' (2J_-(t)K_0^{(+)}(t,t')J_+(t') + J_-(t)K_0^{(++)}(t,t')J_-(t')) \\ + \frac{1}{\hbar} \int_{t_I}^{\infty} dt \int_0^{\beta\hbar} d\tau J_-(t)K_0^{(+3)}(t,\tau)J_3(t') \\ - \frac{i}{2\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \int_0^{\beta\hbar} d\tau' J_3(\tau)K_0^{(33)}(\tau,\tau')J_3(t'), \quad (3.17)$$

K_0 はラプラス・フーリエ表示で

$$K_0^{(+)}(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt} K_0^{(+)}(t) = \frac{1}{\mu z^2 + \mu z \hat{\gamma}(z)}, \quad (3.18)$$

$$K_0^{(33)}(\nu_l) = \int_0^{\beta\hbar} d\tau e^{i\nu_l \tau} K_0^{(33)}(\tau) = \frac{i}{\mu \nu_l^2 + \mu |\nu_l| \hat{\gamma}(|\nu_l|)}, \quad (3.19)$$

$$K_0^{(+3)}(z, \nu_l) = \frac{i}{z + \nu_l} (K_0^{(+)}(\nu_l) - K_0^{(+)}(z)), \quad (3.20)$$

$$K_0^{(++)}(z) = \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\nu_n 0^+} [K^{(+3)}(z, \nu_n) - (K^{(+3)}(z, -\nu_n))^*], \quad (3.21)$$

で与えられる。ここで $J_+ \equiv (J_1 + J_2)/2$, $J_- \equiv J_1 - J_2$, $\hat{\gamma}(z) = (z/\mu) \sum_i (\mu_i \omega_i^2)/(\omega_i^2 + z^2)$, $\nu_l \equiv 2\pi l/(\beta\hbar)$ である。(3.10), (3.16) 及び (3.13) より生成汎関数は、

$$Z[J] = \frac{1}{\delta(0)} Z_B[J=0] Z_0 \delta_{0,RJ} e^{\Xi[J]} \sum_l e^{-\frac{1}{\beta\hbar^2} \left[-2\pi l \int_C ds (t_I - i\beta\hbar - s) J(s) + \frac{\mu'}{2} (2\pi l)^2 \right]} \quad (3.22)$$

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 $\gamma(t) = \gamma\omega_D e^{-\omega_D t}$ の場合を例にとり、2時間相関関数を計算する。(3.5), (3.22) より、反対称2時間相関関数、及び対称2時間相関関数は

$$\begin{aligned} \theta(t_1 - t_2) \langle [\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)] \rangle &= \theta(t_1 - t_2) \frac{i}{C} \sum_l e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta\hbar^2}} \cosh \left(2\pi l \frac{t_1 - t_2}{\beta\hbar} \right) \\ &\times e^{\tilde{S}_{D1}(t_1 - t_2)} \sin \left(-\frac{\hbar}{2\mu} \tilde{S}_{D2}(t_1 - t_2) \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \langle \{\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)\} \rangle &= \frac{1}{C} \sum_l e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta\hbar^2}} \cosh \left(2\pi l \frac{t_1 - t_2}{\beta\hbar} \right) \\ &\times e^{\tilde{S}_{D1}(|t_1 - t_2|)} \cos \left(-\frac{\hbar}{2\mu} \tilde{S}_{D2}(|t_1 - t_2|) \right), \end{aligned} \quad (4.2)$$

但し、

$$\begin{aligned} C &= \sum_l e^{-\frac{\mu'(2\pi l)^2}{2\beta\hbar^2}}, \\ \tilde{S}_{D1}(t) &= \frac{1}{\beta\mu} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu_l t} - 1}{\nu_l} \frac{2\gamma\omega_D}{(\nu_l^2 - x_1^2)(\nu_l^2 - x_2^2)} - \frac{t}{\beta\mu\gamma} \\ &+ \frac{\hbar}{2\mu(x_1 - x_2)} \left[(e^{-x_2 t} - 1) \left(1 - \frac{x_1}{\gamma} \right) \cot \left(\frac{\beta\hbar x_2}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. - (e^{-x_1 t} - 1) \left(1 - \frac{x_2}{\gamma} \right) \cot \left(\frac{\beta\hbar x_1}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{D2}(t) &= \frac{1}{x_1 - x_2} \left[(e^{-x_2 t} - 1) \left(1 - \frac{x_1}{\gamma} \right) - (e^{-x_1 t} - 1) \left(1 - \frac{x_2}{\gamma} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\gamma} + \frac{2e^{-\frac{\omega_D}{2}t}}{\omega_D \sqrt{1 - 4\gamma/\omega_D}} \left(1 - \frac{\omega_D}{2\gamma} \right) \sinh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right) \\ &\quad - \frac{e^{-\frac{\omega_D}{2}t}}{\gamma} \cosh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right), \end{aligned} \quad (4.4)$$

で与えられる。

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

$$\theta(t_1 - t_2) \langle [\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)] \rangle = i\theta(t_1 - t_2) \left(-\frac{\hbar}{2\mu} \tilde{S}_{D2}(t_1 - t_2) \right) e^{\tilde{S}_{D3}(t_1 - t_2)}. \quad (4.5)$$

$$\langle \{\cos \theta(t_1), \cos \theta(t_2)\} \rangle = e^{\tilde{S}_{D3}(|t_1 - t_2|)}, \quad (4.6)$$

但し、

$$\tilde{S}_{D3}(t) = \frac{1}{\beta\mu} \left\{ -\frac{1}{\gamma\omega_D} + \frac{1}{\gamma^2} - \frac{t}{\gamma} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + e^{-\frac{\omega_D t}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - 4\gamma/\omega_D}} \left(\frac{3}{\gamma\omega_D} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \sinh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right) \right. \\
 & \left. + \left(\frac{1}{\gamma\omega_D} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cosh \left(\frac{\omega_D t}{2} \sqrt{1 - \frac{4\gamma}{\omega_D}} \right) \right] \Bigg\}. \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

となる。(4.5) は $\hbar = 0$ でゼロになり、(4.6) は、stochastic 法を用いて得られた古典解 ([6] における (3.21), (3.22) 式) に一致する。

5 数値計算結果

得られた解析解に対して、ここでは、トルエン分子のメチル基の内部回転を例にとり、具体的に数値を入れてプロットしてみる。慣性モーメントは $\mu = 2.062$ [kg·m²] で、パラメータ $\alpha = \hbar/(2\mu) = 2.547 \times 10^{12}$ [Hz] ($\hbar\alpha = 2.674 \times 10^{-22}$ [J] = 1.666×10^{-3} [eV]) を導入する。

図 2 は、異なる温度 (a) $T = 1$ [K], (b) $T = 10$ [K], (c) $T = 100$ [K] に対する吸収スペクトルを示す。横軸は α によって規格化された周波数である。緩和のメモリーは $\omega_D \rightarrow \infty$ として、 $\gamma(t) = \gamma\delta(t)$ (Ohmic dissipation) の場合を考える。実線は自由回転子 ($\gamma = 0$ [Hz])、破線は緩和のあるときの回転子 ($\gamma = 1.3 \times 10^6$ [Hz]) である。自由回転子のとき、(4.1) は、 $\sigma(\omega) = \{\pi/(4\hbar)\} \sum_l a_l \{\delta(\omega - (2l+1)\alpha) - \delta(\omega + (2l+1)\alpha)\}$ 、但し、 $a_l \equiv (e^{-\beta E_l} - e^{-\beta E_{l+1}})$ 、 $E_l = \hbar^2 l^2 / (2\mu)$ である。 E_l は周期境界条件によって得られるエネルギー準位に一致する。実線は $(2l+1)\alpha$ の位置に高さ a_l の離散的なスペクトルであり、ピークの位置は $|l\rangle \rightarrow |l\pm 1\rangle$ の遷移を表し、ピークの強度 a_l は初期状態の温度分布によって決められる。一方、緩和のあるときの回転子 (破線) については、連続的なスペクトルが得られる。これは、熱浴が θ に結合したことにより慣性モーメントが μ から μ' へと変化し、回転のエネルギーレベルが $E'_l = \hbar^2 l^2 / (2\mu')$ となるが、ガウス・マルコフ的ノイズを考えたとき $\mu' \rightarrow \infty$ となるため、エネルギーレベルが連続的なものになることによるものである。また、初期状態の温度依存性により、温度によるピークのブルー・シフトもみられる。

6 まとめ

ここでは、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を用いて、凝縮系における回転子の任意の次数の相関関数を求

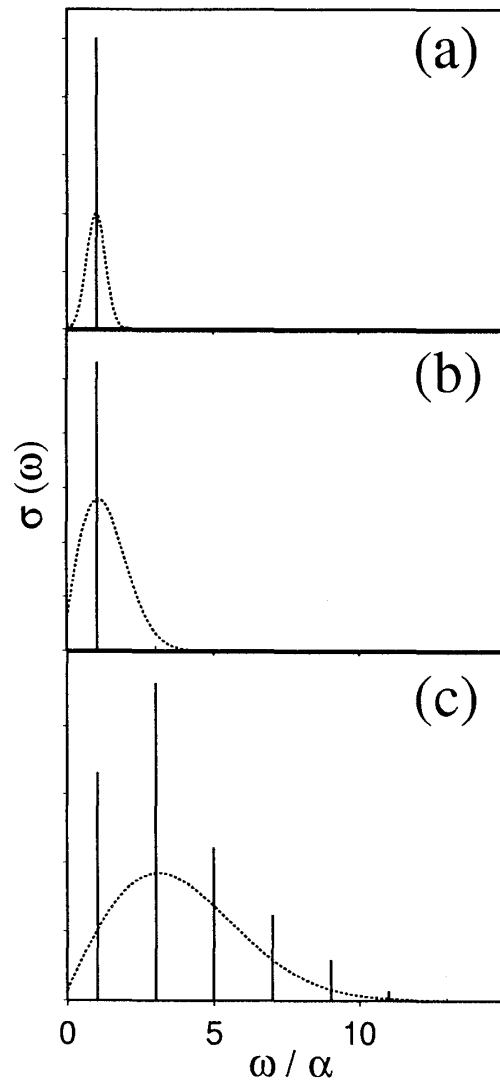


図 2: 異なる温度 (a) $T = 1$ [K], (b) $T = 10$ [K], (c) $T = 100$ [K] に対する吸収スペクトル。実線は緩和が $\gamma = 0.0$ [Hz] (自由回転子)、破線は緩和が $\gamma = 1.3 \times 10^6$ [Hz] のときを表している。

めることが出来る。ここでは2次の相関関数を計算した。結果は量子的で、任意の熱浴のスペクトル分布を、結合の強さや温度に対して考察することが出来る。そして、得られた解析解を用いて、ガウス・マルコフ的ノイズの場合を例にとり、スペクトルを計算した結果、散逸による幅の広がり、温度効果をみる事が出来た。今後は、分子内回転等のポテンシャルの効果などをいれた計算や、高次相関関数の計算を行ないたい。

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分子科学研究所の谷村吉隆助教授、お茶の水女子大学の奥村剛助教授に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Grabert, P. Schramm and G.-L. Ingold: Phys. Rep. **168** (1988) 115.
- [2] V. Hakim and V. Ambegaokar: Phys. Rev. A **32** (1985) 423.
- [3] S. Mukamel: *Principle of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford, New York, 1995).
- [4] R. Fukuda, M. Sumino and K. Nomoto: Phys. Rev. A **45** (1992) 3559.
- [5] 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** (1995).
- [6] C. Uchiyama and F. Shibata: Physica A. **153** (1988) 469.