

多時間相関関数と 2 次元分光法^{*)}

分子科学研究所・総合研究大学院大学 谷村吉隆

Email: tanimura@ims.ac.jp

http://fuji.ims.ac.jp

(2001 年 8 月 27 日受理)

実験あつての物理学である。抽象的な議論が先行する場合もあるが、どこかで物に結びつかないと結局、物理とは認められずに忘れられてしまう。物理において実験と理論を照らし合わせる作業は、実験にとっても理論にとってもその正当性を検証する上で重要な作業であるが、現実には実験結果も理論的予想も玉虫色の場合が多く、それは考える程容易な事でない。しかるにこれは、有意と無為の結果の違いが実験的にも理論的にも微小である事に起因すると思われる。結果の白黒をはっきりさせるためには、実験的にも理論的にも、些細な系や状況の違いに反応する観測量を調べる事が肝要であろう。多次元相関関数はそのような物理量であるというのが本詳説の主張するところである。ここではそれを具体的に実験も行われている二次元分光を例として示したい。

1. 物理観測量と 2 時間相関関数¹⁾

量子力学のゴールは波動関数を求める事のように思われがちだが、波動関数自体は物理的観測量ではないので、実験と比較する事は出来ない。磁化や分極といった実験観測量は、量子力学において波動関数に作用する演算子であり、実体のある量は物理量の演算子を波動関数とその共役な波動関数で挟んで期待値を計算する事により求められる。

物理量の演算子を $\hat{A}$ とすると物理量 $A(t)$ はブラケット表示で

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{tr} \{ \hat{A} \hat{\rho}(t) \} \quad (1)$$

と書ける。ここで

$$\hat{\rho}(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int \hat{H}(\tau) d\tau \right] \hat{\rho}^{eq} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int \hat{H}(\tau) d\tau \right] \quad (2)$$

は時間 t における系の密度演算子で、初期状態 $\hat{\rho}^{eq}$ は非摂動のハミルトニアン $\hat{H}_A$ に対して温度 $\beta = 1/k_B T$ の平衡状態にあると仮定して

$$\hat{\rho}^{eq} = \exp[-\beta \hat{H}_A] / \text{tr}_A \{ \exp[-\beta \hat{H}_A] \} \quad (3)$$

で定義される。もし時間発展演算子中のハミルトニアン $\hat{H}(\tau)$ が非摂動のハミルトニアン $\hat{H}_A$ と

^{*)} 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

同じであれば、初期状態の密度演算子と時間発展演算子は可換となり $\hat{\rho}(t)$ は平衡状態のままで時間発展しない。この場合(1)式は物理量 $\hat{A}$ の平衡状態での平均を与えるにすぎない。多くの場合我々は系の平衡状態ではなく、動的応答に興味がある。このためには系に摂動を加えて系の状態を平衡状態からずらす必要がある。この摂動を加えたハミルトニアンを

$$\hat{H}(\tau) = \hat{H}_A - f(\tau)\hat{B} \quad (4)$$

とおこう。 B は外力に相当する演算子で外力は $-f(\tau)$ で時間発展すると仮定した。もし外力を摂動とみなせるなら密度演算子は

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) = & \hat{\rho}^{eq} \\ & + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(\tau) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A(t-\tau)\right] \hat{B} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] \hat{\rho}^{eq} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(\tau) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \hat{\rho}^{eq} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A(t-\tau)\right] \hat{B} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

と展開できるから

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) \equiv & \langle \hat{A}(t) \rangle - \langle \hat{A} \rangle \equiv \text{tr} \{ \hat{A} \hat{\rho}(t) \} - \text{tr} \{ \hat{A} \hat{\rho}^{eq} \} \\ = & \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \text{tr} \left\{ \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \hat{A} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] \hat{B} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] \hat{\rho}^{eq} \right\} \\ & - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \text{tr} \left\{ \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] \hat{B} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A \tau\right] \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \hat{A} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \hat{\rho}^{eq} \right\} + \dots \\ = & \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(\tau) \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(\tau)] \rangle + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

と書ける。この最低次の項を

$$X(t) \equiv \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(t-\tau) \langle [\hat{A}(\tau), \hat{B}] \rangle \quad (7)$$

とおこう。(時間に関して変数変換を行った。) この関数は外力 $-f(\tau)\hat{B}$ に対する物理量 $\hat{A}$ の変化を示す量で応答関数と呼ばれる。このように物理量の時間応答は密度演算子そのものではなく、演算子の反対称の時間相関関数で記述される。したがって理論と実験とを比較しようとするなら、時間相関関数を計算する事が要となる。

2. 多時間相関関数と応答関数

応答関数は、通常外力を摂動とみなす事により 2 時間の相関関数で考慮される場合が殆どである。摂動を強くすると高次の相互作用も貢献するようになるが、これらの影響は低次の摂動の上に乗ってくるので、通常それだけ分離する事は容易ではない。しかし、レーザー分光では、入射レーザーの本数や方向を選ぶ事により異なる次数の相関関数を次数ごとに分離して観測する事が可能である。ハミルトニアンに摂動をもう一つ加えた

$$H(\tau) = H - f(\tau)\hat{B} - g(\tau)\hat{B}' \quad (8)$$

の形を仮定して、それぞれの外力に展開した応答関数を調べてみよう。 $\hat{B}$ と $\hat{B}'$ でそれぞれ展開したとき物理量 $\hat{A}$ に対する応答関数は、

$$\begin{aligned} X(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' f(\tau) g(\tau') \left\langle \left[\left[\hat{A}(t), \hat{B}(\tau) \right], \hat{B}'(\tau') \right] \right\rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' f(t-\tau) g(t-\tau-\tau') \left\langle \left[\left[\hat{A}(\tau), \hat{B}(\tau') \right], \hat{B}' \right] \right\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

もし $f(\tau)\hat{B} = g(\tau)\hat{B}'$ とすれば、上式は(4)式のハミルトニアンに対する2次の摂動展開の項に他ならない。同様にしてより高次の摂動展開の項は高次の反対称の時間相関関数で表される。

例えば(8)式にさらに3つ目の外力 $h(\tau)\hat{B}''$ を加えた時の3次の応答関数は

$$\begin{aligned} X(t) &= -\frac{i}{\hbar^3} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' f(t-\tau) g(t-\tau-\tau') h(t-\tau-\tau'-\tau'') \\ &\quad \times \left\langle \left[\left[\left[\hat{A}(\tau), \hat{B}(\tau') \right], \hat{B}'(\tau'') \right], \hat{B}'' \right] \right\rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

と書かれる。外力の時間発展を除いた相関関数の部分だけを

$$K^{(1)}(t_1) = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{A}(t_1), \hat{B} \right] \right\rangle \quad (11)$$

$$K^{(2)}(t_1, t_2) = -\frac{1}{\hbar^2} \left\langle \left[\left[\hat{A}(t_2), \hat{B}(t_1) \right], \hat{B}' \right] \right\rangle \quad (12)$$

$$K^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = -\frac{i}{\hbar^3} \left\langle \left[\left[\left[\hat{A}(t_3), \hat{B}(t_2) \right], \hat{B}'(t_1) \right], \hat{B}'' \right] \right\rangle \quad (13)$$

と書こう。多次元分光の本質は、この高次時間相関関数が観測する系の機構や初期条件等の微細な違いに敏感だという点にある。以下の議論はレーザー分光を中心として行うが、これは分光に限らない一般的なステートメントで、議論の本質は力学系であろうが誘電体であろうが同じである事を注意しておこう。

3. 2時間相関関数と赤外分光、ラマン分光

3.1 赤外分光

相関関数と実験観測量がどのように結びついているか、分子の振動分光を例として説明する。分子は分子の持つ双極子や分極を通してレーザーは相互作用する。COやHFといった2種類の原子からなる分子（2核原子分子）を考えよう。分子自体のハミルトニアン $\hat{H}_A$ を原子間の距離 q として

$$H_A = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + U(\hat{q}) \quad (14)$$

と書こう。このような分子の多くは、その構成原子がそれぞれ正、負どちらかに帯電しており

(例えば C や H は正、O や F は負)、2つの原子間に双極子モーメントを持つ。(NO 等のようにそのままでは双極子モーメントを持たないがイオン化すると持つものもある。) この双極子モーメントを $\mu(q)$ と表わそう。双極子を持つ物体は電場と双極子・電場相互作用を介して相互作用し、全体のハミルトニアンは

$$\hat{H}(\tau) = \hat{H}_A - E(\tau)\mu(\hat{q}) \quad (15)$$

で記述される。重要なのは双極子演算子 $\mu(\hat{q})$ が位置の関数となっている点で、これよりレーザーは双極子を通して分子を振動させる事が出来る。双極子は一般に

$$\mu(\hat{q}) = \mu_0 + \mu_1\hat{q} + \mu_2\hat{q}^2 + \dots \quad (16)$$

と展開される。定数項 μ_0 はハミルトニアン(14)式と可換なので、密度演算子の時間発展(2)式には貢献しない。この項を無視すると最低次の相互作用は $\mu_1 E(\tau)\hat{q} \Rightarrow f(\tau)\hat{q}$ と書け、(15)式は外力下のポテンシャル系のハミルトニアンと等価である事がわかる。近年のレーザー分光は分子の振動周期よりずっと短いフェムト秒 (10^{-15} sec) 領域のパルスを用い行われる場合が多い。この場合 $f(\tau)$ はデルタ関数とみなす事が可能で、この場合(15)式のハミルトニアンは振動子を金槌で叩いた場合のものと等価となる。レーザー場が周期的で、その振動数が分子の振動数に近い場合には、分子振動は共鳴しレーザーは効率よく吸収される。分子の振動周波数は数千 cm^{-1} 程度であり、この周波数領域の光は赤外光なので、このような共鳴を赤外共鳴と呼ぶ。また、赤外領域のレーザーで励起される振動モードを赤外活性という。

多原子分子の場合は、一つの分子に多数の振動モードが含まれる。このような場合も分子のハミルトニアンを対角化する事による基準座標解析を行う事により個々のモードに分離する事が可能で、この個々のモードについて上記の議論を適用する。この場合のハミルトニアンは異なる周波数を持つ振動子の和で表される。

液体分子の場合も、分子動力学等で得られる瞬間の分子配置をもとにハミルトニアンを構築し、それを対角化する事により同様な議論が行える(瞬間的基準座標解析)。多原子分子や液体分子では、モードにより赤外活性度は異なるのが普通である。例えば CO_2 は対称性のよい分子

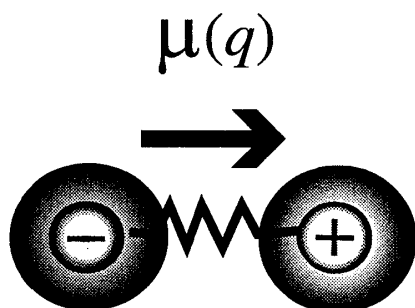


図1 二原子分子の双極子モーメント

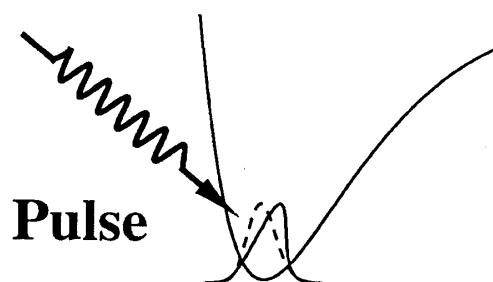


図2 レーザー相互作用による波束の励起

で永久双極子はない。しかしながら図3のような偏角伸縮モードは、原子の位置の対称性が平面上で破れる事により双極子を持つので赤外活性である。分子が赤外活性かどうかは分子の対称性を調べる事でわかる。

以下ではしばらく基準振動解析等によって得られた特定の1モードに注目した議論を行う。赤外分光での実験測定量は双極子モーメント

$$P_{IR}(t) \equiv \langle \mu(\hat{q}(t)) \rangle \quad (17)$$

である。(15)式で示された赤外レーザーで励起された分子の双極子の時間変化は(7)式より

$$P_{IR}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau E(t-\tau) \langle [\mu(\hat{q}(\tau)), \mu(\hat{q}(0))] \rangle \quad (18)$$

となる。ここで時間変化しない定数部分（永久双極子）からの寄与は除いた。レーザーパルスが十分短いとして $E(t) = E_0 \delta(t)$ とし双極子としては(16)式の1次の項までを考えるなら上式は

$$P_{IR}(t) = \frac{i}{\hbar} \mu_1^2 E_0 \langle [\hat{q}(t), \hat{q}(0)] \rangle \quad (19)$$

となる。一般に振動モードのポテンシャルは、エネルギーの低い領域において調和振動子ポテンシャルでよく近似される（図2）。分子振動があまり励起されてない状況を考えるなら、(19)式の運動をつかさどるハミルトニアンは

$$\hat{H}_A = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_0^2 \hat{q}^2 \quad (20)$$

で表される。これより最低次の赤外分光（線形分光）の強度は、調和振動子の位置の反対称時間相関関数で表される事がわかる。この値はハイゼンベルグ演算子を評価する事により簡単に

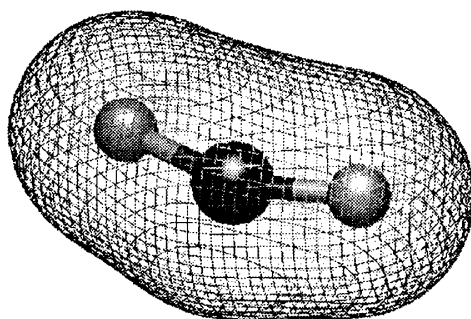


図3 CO₂分子の変角振動モードの電子基底状態。このモードは変角のある面上で双極子を生ずるので赤外活性である。

求まり

$$P_{IR}(t) = \frac{\mu_1^2 E_0 \hbar}{m_0 \omega_0} \sin(\omega_0 t) \quad (21)$$

となる。これは1モードについてであり、たんぱく質や溶液等の自由度の大きな分子ではそれぞれのモード（質量 m_j 、振動数 ω_j ）の和となる。これを

$$P_{IR}(t) = \frac{\mu_1^2 E_0}{\hbar} \int_0^\infty d\omega S_{IR}(\omega) \sin(\omega t) \quad (22)$$

と書こう。ここで

$$S_{IR}(\omega) = \sum_j \frac{\hbar}{m_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j) \quad (23)$$

とおいた。ここで双極子成分が振動モードによらず一定であると仮定した。この $S_{IR}(\omega)$ は分子の振動分布を表すもので、たんぱく質や溶液等の分子を特徴づける重要な量である。これは実験的に得られた $P_{IR}(t)$ を(22)式よりフーリエ変換する事により得られる。得られた $S_{IR}(\omega)$ はたんぱく質や溶液中の化学反応率や電子移動反応率等をモデル計算する時の変数として利用される。

3.2 ラマン分光

同種の核からなるダイマー分子等、双極子を持たない分子の振動モードでは双極子・電場相互作用は起こらない。よって赤外不活性である。しかし、例え無極性の分子であっても電場がかかると、その周りにまとっている電子雲が電場に反応する事により分極が生じ、それを介して電場と相互作用する場合がある（図4）。ラマン分光はこのような過程を利用した分光方法である。電場で誘起された双極子モーメントは、分極率 $\alpha(q)$ を用いて $\mu(q) = \alpha(q)E(t)$ と表される。分極率は電子状態に依存するので、原子の核間距離 q に依存する関数になっている。有限温度では分子は振動しており、このような過程で散乱された光は分子振動周波数の分増加したり（ストークス散乱）減少したり（反ストークス散乱）する。このような過程をラマン過程と呼ぶ。ラマン過程の相互作用を含めたハミルトニアンは

$$\hat{H}(\tau) = \hat{H}_A - E^2(\tau)\alpha(\hat{q}) \quad (24)$$

となる。

ラマン過程は電子励起状態を経由して生ずる量子過程と解釈する事も出来る。ここでは分子の振動準位について議論してきたが、分極を生ずるような過程は電子状態を変化させるもので、振動準位よりもはるかに高いエネルギーの状態が関わってくる。図5にラマン過程の模式図を示した。電子励起状態のポテンシャルは $10000[\text{cm}^{-1}]$ 程度のエネルギー領域にあり、この図のはるか上にある。そのため電子状態を変化させるためには高い周波数のレーザーが必要なのであるが、エネルギー不確定性原理により短時間ならみかけ上エネルギー保存は破れる事もあり、

励起エネルギーよりはるかに低いレーザーエネルギーでも、電子状態を媒介として振動遷移がおこる。このような過程は、レーザーが電子励起状態に共鳴したエネルギーを持っていないことから、非共鳴ラマン過程と呼ばれる。

直感的には図5のように、不確定性原理の許す時間範囲内で、非共鳴なレーザーの一つが波束を持ち上げ、もう一つのレーザーが波束を下におろす描像になっている。分極率が座標に依存しているために、波束が励起した時に波束の形が平衡状態からひずむので、基底状態に戻った波束は平衡状態に戻ろうと運動を始める。分極は分子がまとっている電子雲のひずみに由来しており、一般には分子の x 、 y 、 z 座標方向に依存したテンソル量 ($\alpha_{xy}(q)$ 等) であるが、ここでは簡略化して一次元的な場合を考えた。

ラマン応答のある分子モードをラマン活性と呼ぶ。赤外活性の例としてあげた二核原子分子は、赤外活性であるがラマン活性でもある。3原子分子以上であれば、一つの分子に幾つかの振動モードが含まれ、モードによりラマン活性、赤外活性が異なる。CO₂を例では図6のような対称伸縮モードは、対称性から双極子要素がゼロであり赤外活性ではないが、分子結合が伸びる時に分極率を変化させるのでラマン活性である。一方図3のような偏角伸縮モードが赤外活性である事を示したが、このモードは原子間距離があまり変わらず分極率が変化しないのでラマン不活性である。ラマン活性かどうかを調べるのは、分極率に対応する物理量が、振動モードに対応する変位で変化するかどうかを調べる必要がある。この操作は群論を用いる事により系統的に行う事ができる。最近では市販のパッケージ・プログラムを用いて調べる事も可能である。

分子振動がモードにより、ラマン活性であったり赤外活性であったりするという事実は、モードを選択的に調べるには都合がよい。実際の分子では、伸縮や変角モードが弱く結合している場合が多いのであるが、例えばラマンで励起し赤外で観測すれば、モード結合の効果を観測する事も可能である。

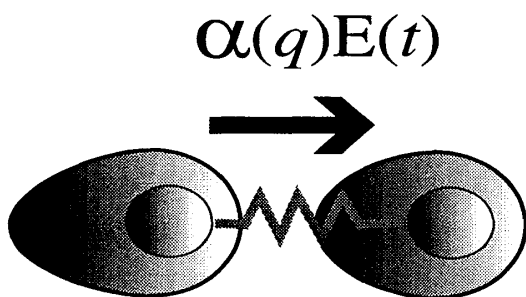


図4 電場 $E(t)$ で誘起された双極子 $\alpha(q)E(t)$ 。

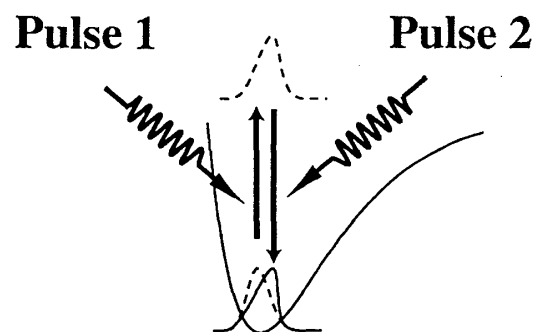


図5 誘起された分極とレーザーが相互作用し基底状態にある波束に摂動を与える。

赤外とラマンはその物理的過程は全く異なるのであるが、(15)式と(24)式を見てわかるようにこのモデルの範囲内では数学的に等価である。分極率も双極子と同様に

$$\alpha(\hat{q}) = \alpha_0 + \alpha_1 \hat{q} + \alpha_2 \hat{q}^2 + \dots \quad (25)$$

と展開されるので、双極子も分極も形式的には同じに扱える。ラマン過程の対象とする分子はそれ自体分極を持っていないから、観測のためにもう一本レーザーパルス ($E_T(t)$) が必要である。ラマン過程ではレーザーパルスが付加されている時のみ、双極子が生じて双極子輻射が観測される。数式で実験観測量を表すと

$$P_{Raman}(t) = E_T(t) \langle \alpha(\hat{q}(t)) \rangle \quad (26)$$

である。レーザー場の係数を除けば、後は双極子の場合と同様で(24)式のレーザー相互作用で展開すると

$$P_{Raman}(t) = \frac{i}{\hbar} E_T(t) \int_0^t d\tau E^2(t-\tau) \langle [\alpha(\hat{q}(\tau)), \alpha(\hat{q}(0))] \rangle \quad (27)$$

を得る。図2と図5を比較してわかるように、分子を励起させるためラマン過程は、レーザーパルス2つが遠赤外レーザー一つ分の働きをしている。また、ラマンでは観測のために1つ余計なレーザーが必要で、結局赤外の N 次の実験は、非共鳴ラマンでは $2N+1$ 次の過程に対応する。(18)式と(27)式を例とするなら、1次の赤外分光は3次の非共鳴ラマン分光と等価である。

レーザーパルスの配置の様子を図7に表した。ラマン過程は励起パルスと測定のためのパルスの時間間隔をずらしながら測定される。(20)式で表されるラマン活性な振動モードを考えると(21)-(23)式と平行な議論が適用される。極短パルスで励起したとすると、ラマン活性な集団モードに対して

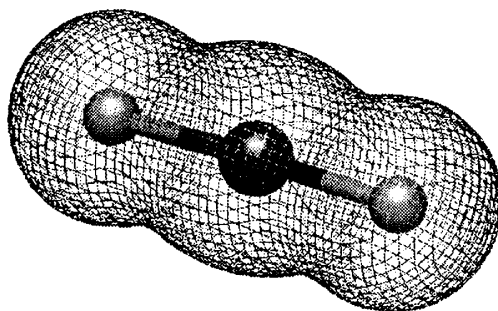


図6 CO₂分子の対称伸縮モードの電子基底状態。
このモードは赤外不活性であるが分極を通して光と相互作用出来る。

$$P_{Raman}(t) = \frac{\alpha_1^2 E_0^2 E_T(t)}{\hbar} \int d\omega S_{Raman}(\omega) \sin(\omega t) \quad (28)$$

及び

$$S_{Raman}(\omega) = \sum_j \frac{\hbar}{m_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j) \quad (29)$$

となる。以上に示したように赤外分光もラマン分光も調和振動子解析の範囲においては形式的に全く等価なのである。実験結果と調和振動子解析等の結果を比較する場合、(23)式や(29)式には双極子や分極の要素が入っている事を注意しておこう。これらの量がモードの周波数に依存している場合これらの効果を差し引いておかないと両者は比較の対象にならない。

ここで、実際の実験について触れておこう²。以下では電場としてレーザーで生じた場を考える。レーザー場は周波数と位相がそろった平面波で、

$$E(\mathbf{r}, t) = E(t) \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\Omega t] + c.c. \quad (30)$$

と表す事が出来る。ここで $\mathbf{r}$ はレーザーの光路上の位置、 $\mathbf{k}$ はレーザーの方向(波数ベクトル)、 $E(t)$ はレーザー強度の時間発展関数で、定常光なら定数、パルス光なら $E(t) = E_0 \exp[-\delta^2 t^2]$ 等と設定される($1/\delta$ はパルス幅を与える)。c.c.は複素共役を表す。ラマンのようなレーザー光の強さに線形に比例しない分光法を非線形分光と呼ぶ(ラマンの場合は3次)。表式(27)を得るのにレーザー相互作用で摂動展開を行ったが、展開は一般に相互作用が弱い時のみ正しい近似であり、今日のような高出力レーザーではいつもこの条件が正しいとは言えない。しかしながらレーザー分光の場合は(30)式で示したように、レーザーの振動数の他にレーザービームが波数ベクトルで表される方向というものを持っており、これをうまく組合す事により異なる次数の相互作用を分離して測定する事が可能である。3次のラマン分光においてレーザービームを

$$E(\mathbf{r}, t) = E_1(t) (\exp[i\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - i\Omega_1 t] + \exp[i\mathbf{k}'_1 \mathbf{r} - i\Omega'_1 t]) + E_T(t) \exp[i\mathbf{k}_T \mathbf{r} - i\Omega_T t] + c.c. \quad (31)$$

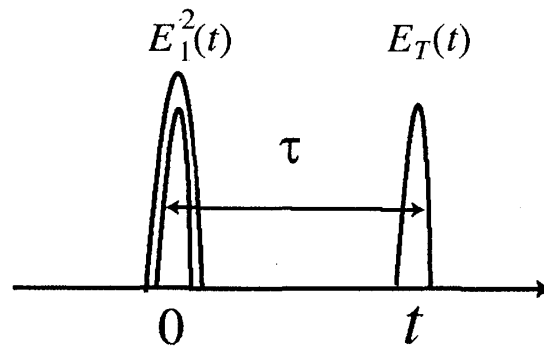


図7 3次のラマン過程のパルス配置
(時間は左から右に発展)

とセットすると、それぞれのレーザーと一回ずつ相互作用した光は $\Delta \mathbf{k} = (\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}'_1 \pm \mathbf{k}_T)$ 方向にしか現われない。ところが例えば $\Delta \mathbf{k} = (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_T)$ 方向に誘起された光の振動数差は $\Delta \Omega = (\Omega_1 + \Omega'_1 - \Omega_T)$ であり、このエネルギー差を解消出来ない過程は起こり難い。そこでもし $\Delta \Omega$ を分子振動の共鳴周波数に合わせるなら、その方向の過程で分子は効率よく光の吸収放出が起こり出てくる光が強いが、それ以外の方向は対応した共鳴準位がなければ光は弱いはずである。図8に3次のラマンに対するレーザー分光の模式図を記した。このようにレーザーの方向と共鳴振動数を合わせる事により異なる次数の分光を分離する条件を位相整合条件と呼ぶ。ここでは 1, 2 及び T のレーザーと一回ずつ相互作用した光学過程例としたが、より高次の過程も同様な議論が可能である。ここではラマン分光について述べたが、 $(2N+1)$ 次のラマン励起のパルス・ペアを

$$E_{\text{Raman}}(\mathbf{r}, t) = \sum_j E_j(t) \left(\exp[i\mathbf{k}_j \mathbf{r} - i\Omega_j t] + \exp[i\mathbf{k}'_j \mathbf{r} - i\Omega'_j t] \right) + c.c. \quad (32)$$

と書いて波数ベクトルの差を $\Delta \mathbf{k}_j = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}'_j$ 、振動数の差を $\Delta \Omega = \Omega_j - \Omega'_j$ とし、また N 次の赤外分光の励起パルスを

$$E_{\text{IR}}(\mathbf{r}, t) = \sum_j E_j(t) \exp[i\mathbf{k}_j \mathbf{r} - i\Omega_j t] + c.c. \quad (33)$$

とすると $\Delta \mathbf{k}_j \rightarrow \mathbf{k}_j$ 、 $\Delta \Omega_j \rightarrow \Omega_j$ と考えれば赤外分光もラマンと同様な位相整合条件に従う事が理解されよう。ここでは触れなかったが、ラマンの場合は位相整合条件の他に偏光の方向を用いてさらに感度をあげる事も可能である。このような偏光を用いて感度をあげた検出方法は光学的カー効果 (OKE) 実験と呼ばれている。光の波の位相をそろえて感度をあげる手法 (ヘテロダイン検出) も開発されている。

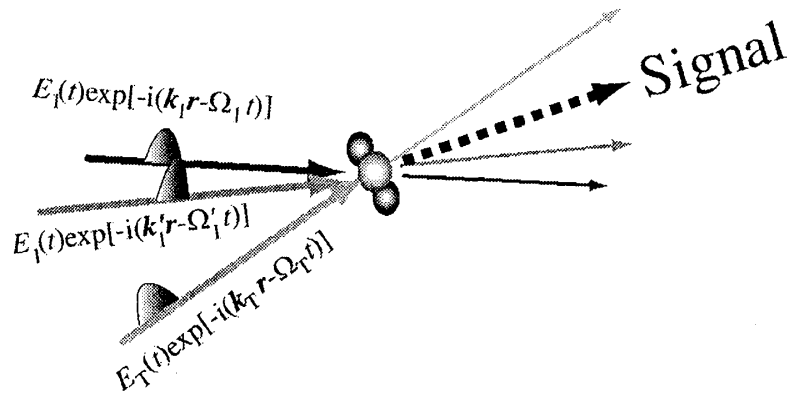


図8 3次の非共鳴ラマン分光のパルス配置。信号は位相整合条件の一致した所にあられる。

アセトニトリル（図 9）液体に対し3次の非共鳴ラマン分光（OKE）で測定された実験結果をフーリエ変換したものを図 10 に示す。液体の振動モードを振動子の集まり（基準振動的モデル）と考えるなら、この結果は(28)式のフーリエ変換である(29)式に相当するものである。しかし、この基準振動的考え方が正しいかどうかは、この実験結果からだけでは定かではない。その一番の理由は、比較する対象がないからである。多次元相関関数に基礎をおく2次元ラマン分光は、より精密な解析のためのリファレンスとして考案された。後に示すように、高次相関関数のプロファイルは系の微妙な違いに大変敏感であり、ナイーブな違いを議論するのに大変有効である。

次の章では、高次分光の物理測定量を定義し、これを評価する式を調和振動子モデルを基に導出しその解析を行う。

4. 赤外及びラマンの多次元分光³

4.1 基準振動子型モデル

(17)・(19)式や(26)・(27)式の結果と、1章の結果を比較すれば高次への拡張は自明であろう。例えば非共鳴のレーザーパルスのパアを2つ使って励起するラマン分光（5次のラマン分光）の信号は

$$P_{Raman}^{(5)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} E_T(t) \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 E_1^2(t-t_1) E_2^2(t-t_1-t_2) \times \left\langle \left[\left[\alpha(\hat{q}(t_1+t_2)), \alpha(\hat{q}(t_1)) \right], \alpha(\hat{q}(0)) \right] \right\rangle \quad (34)$$

赤外パルスを3つ使って励起する赤外分光（3次の赤外分光）の信号は

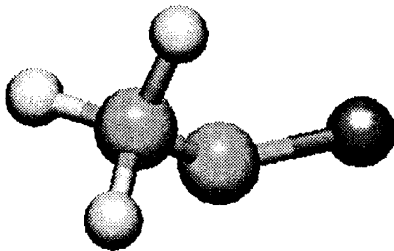


図 9 アセトニトリル分子

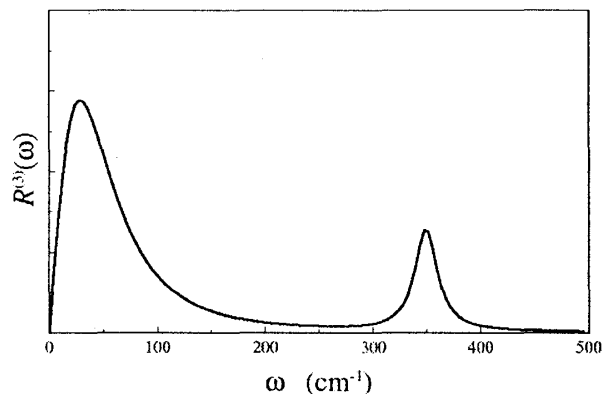


図 10 アセトニトリル液体のラマン（OKE）のフーリエ成分。350cm⁻¹のピークはCNの回転に対応。

$$P_{IR}^{(3)}(t) = -\frac{i}{\hbar^3} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 E_1(t-t_1) E_2(t-t_1-t_2) E_3(t-t_1-t_2+t_3) \quad (35)$$

$$\times \left\langle \left[\left[\left[\mu(\hat{q}(t_1+t_2+t_3)), \mu(\hat{q}(t_1+t_2)) \right], \mu(\hat{q}(t_1)) \right], \mu(\hat{q}(0)) \right] \right\rangle$$

と書かれる。前に述べたように5次のラマン分光は2次の赤外分光、3次の赤外分光は7次のラマン分光と数学的には等価である。この被積分関数の部分を

$$R_{Raman}^{(2N+1)}(t_1, t_2, \dots, t_N) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^N \left\langle \left[\left[\left[\left[\alpha(\hat{q}(t_1+\dots+t_N)), \alpha(\hat{q}(t_1+\dots+t_{N-1})) \right], \dots \right], \alpha(\hat{q}(t_1)) \right], \alpha(\hat{q}) \right] \right\rangle \quad (36)$$

または

$$R_{IR}^{(N)}(t_1, t_2, \dots, t_N) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^N \left\langle \left[\left[\left[\left[\mu(\hat{q}(t_1+\dots+t_N)), \mu(\hat{q}(t_1+\dots+t_{N-1})) \right], \dots \right], \mu(\hat{q}(t_1)) \right], \mu(\hat{q}) \right] \right\rangle \quad (37)$$

としよう。(図 11、12 参照) ところで、ラマンの分極率成分も赤外分光の分極成分も共に座標のベキで定義されている ((16) 及び (25) 式)。振動を主に扱うのでハミルトニアンは調和振動子的なものでよい。ゆえに高次の光学過程の信号を計算する事は、調和振動子の多時間の反対称座標相関関数を計算する事に帰着される。このような問題を解くのに生成汎関数による手法が便利である。

例として(6)式 2 行目の第二項の相関関数部分を考よう。経路積分表示でこの項は

$$\begin{aligned} \langle B(\hat{q}(\tau)) A(\hat{q}(\tau')) \rangle &= \text{tr} \{ A(\hat{q}(\tau')) \hat{\rho}^{eq} B(\hat{q}(\tau)) \} \\ &= \int dq_i \int dq'_i \delta(q_i - q'_i) \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_i} D[q(\tau)] \int_{q'(0)=q'_i}^{q'(t)=q'_i} D[q'(\tau)] \\ &\quad \times A(q(\tau')) B(q'(\tau)) e^{\frac{i}{\hbar} \int d\tau L(\dot{q}, q; \tau)} \rho_{eq}(q_i, q'_i; \beta) e^{-\frac{i}{\hbar} \int d\tau L(\dot{q}', q'; \tau)} \end{aligned} \quad (38)$$

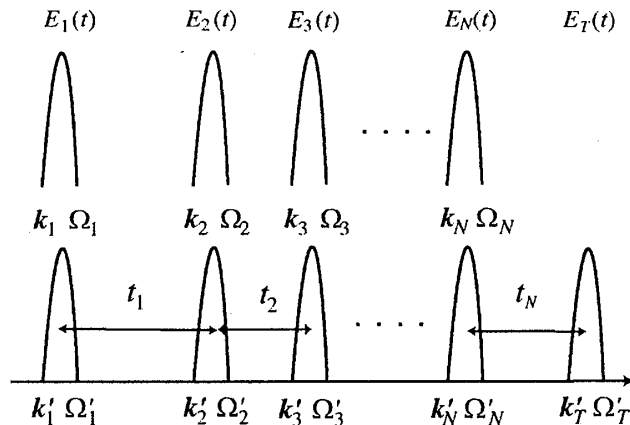


図 11 (2N+1)次の非共鳴ラマン分光のレーザーパルス配置

と定義される。ここで $L(\dot{q}, q; t)$ はラグランジュアンで $\tau' > \tau$ とした。この式はソース項を加え

$$\begin{aligned} \langle B(\hat{q}(\tau)) A(\hat{q}(\tau')) \rangle &= \left\{ A \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(\tau')} \right) B \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J'(\tau)} \right) \left[\int dq_t \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_t} D[q(\tau)] \int_{q'(0)=q'_i}^{q'(t)=q'_t} D[q'(\tau)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times e^{\frac{i}{\hbar} \int d\tau (L(\dot{q}, q; \tau) + J(\tau)q)} \rho_{eq}(q_i, q'_i; \beta) e^{-\frac{i}{\hbar} \int d\tau (L(\dot{q}', q'; \tau) + J'(\tau)q')} \right] \right\} \Bigg|_{J(\tau)=J'(\tau)=0} \quad (39) \\ &\equiv \left\{ A \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(\tau')} \right) B \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J'(\tau)} \right) G(J(t), J'(t)) \right\} \Bigg|_{J(\tau)=J'(\tau)=0} \end{aligned}$$

と書き換えられる。ここで導入された $G(J(t), J'(t))$ は生成母関数と呼ばれ、一度これを計算しておけば任意の関数 $A(q)$ 、 $B(q)$ に対して、座標の代わりに対応する時間の $J(t)$ で生成母関数を微分し $J(t)=0$ と置くだけで相関関数が計算される。これは任意の多時間の相関関数に容易に拡張され例えば1章で現われた3時間相関関数も

$$\begin{aligned} \text{tr} \{ A(\hat{q}(\tau)) B(\hat{q}(\tau')) \hat{\rho}^{eq} B'(\hat{q}) \} &= \\ &= \left\{ A \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(\tau)} \right) B \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(\tau')} \right) B' \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J'(0)} \right) G(J(t), J'(t)) \right\} \Bigg|_{J=J'=0} \quad (40) \end{aligned}$$

で計算される。調和振動子に対する生成母関数は質量を m_0 、振動数を ω_0 として計算すると

$$\begin{aligned} G(J(t), J'(t)) &= \exp \left[\frac{\hbar}{2m_0\omega_0} \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau (J(\tau') - J'(\tau)) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\cos(\omega_0(\tau' - \tau)) \coth \left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2} \right) (J(\tau) + J'(\tau)) - i \sin(\omega_0(\tau' - \tau)) (J(\tau) - J'(\tau)) \right) \right] \quad (41) \end{aligned}$$

となる³。これより(19)式中の反対称2時間相関関数を評価すると

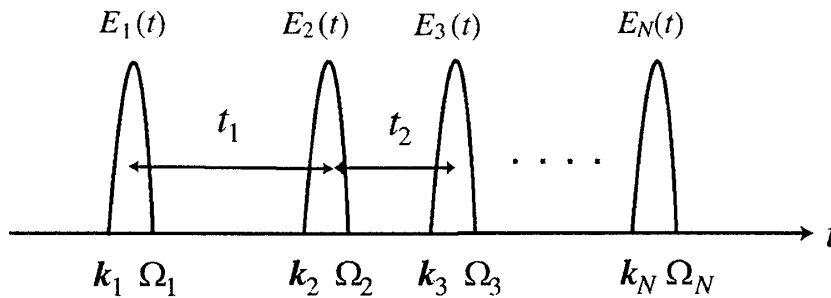


図 12 N 次赤外分光のレーザーパルス配置

$$\begin{aligned}
 R_{IR}^{(3)}(t_1) &= \frac{i\mu_1^2}{\hbar} \langle [q(t_1), q(0)] \rangle \\
 &= \frac{i\mu_1^2}{\hbar} \left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(t_1)} \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J(0)} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial J'(0)} \right] G(J(t), J'(t)) \right\} \Bigg|_{J=J'=0} \\
 &= \frac{\mu_1^2}{m_0 \omega_0} \sin(\omega_0 t_1)
 \end{aligned} \tag{42}$$

より確かに(21)式と同じ式が得られる。分極率として(16)式の形を仮定すると、1モードに対する5次のラマン応答関数は、 $\langle [[q(t_1+t_2), q(t_1)], q(0)] \rangle$ という α_1^3 に比例する項の寄与は平均化に含まれるガウス積分から消え、最低次は分極の $\alpha_1^2 \alpha_2$ に比例する³

$$\begin{aligned}
 R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) &\equiv -\frac{1}{\hbar^2} \langle [[\alpha(t_1+t_2), \alpha(t_1)], \alpha(0)] \rangle \\
 &= \frac{\alpha_1^2 \alpha_2}{m_0^2 \omega_0^2} \sin(\omega_0 t_2) [\sin(\omega_0 t_1) + \sin(\omega_0(t_1+t_2))]
 \end{aligned} \tag{43}$$

となる。3次の赤外分光の応答関数は双極子として(25)式の形を仮定するなら

$$\begin{aligned}
 R_{IR}^{(3)}(t_1, 0, t_3) &\equiv -\frac{i}{\hbar^3} \langle [[[\mu(t_1+t_3), \mu(t_1)], \mu(t_1)], \mu(0)] \rangle \\
 &= \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{m_0^3 \omega_0^3} \sin(\omega_0 t_1) \sin^2(\omega_0 t_3)
 \end{aligned} \tag{44}$$

となる。(ここでは $t_2=0$ とした。) この場合 μ_1^4 に比例する項は互いにキャンセルし合う事により消え、最低次は $\mu_1^2 \mu_2^2$ に比例する項となる。($\mu_1^3 \mu_2$ 等の項はガウス積分によって消える。) これらは単一モードに対する表式であるが、多モードの場合は(22)式や(28)式より

$$R_{Raman}^{(3)}(t_1) = \frac{\alpha_1^2}{\hbar} \int d\omega S(\omega) \sin(\omega t) \tag{45}$$

$$R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2}{\hbar^2} \int d\omega S^2(\omega) \sin(\omega t_2) [\sin(\omega t_1) + \sin(\omega(t_1+t_2))] \tag{46}$$

及び

$$R_{IR}^{(3)}(t_1, 0, t_3) = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{\hbar^3} \int d\omega S^3(\omega) \sin(\omega t_1) \sin^2(\omega t_3) \tag{47}$$

とすればよい事がわかる。最近のレーザーパルスのパルス幅は数フェムト秒 (1×10^{15} 秒) 程度であり、分子振動の周期よりはるかに短いのでデルタ関数で置き換える事が許される。例えば

$$E_1(t) = E_0 \delta(t-T_1), \quad E_2(t) = E_0 \delta(t-T_1-T_2), \quad E_3(t) = E_0 \delta(t-T_1-T_3) \tag{48}$$

等とおける。これを(27)、(34)、(35)式に代入してわかるように、このような極短パルスを用いれば応答関数そのものを観測する事が出来る。そこで以下では $R_{Raman}^{(3)}(T_1)$ 、 $R_{Raman}^{(5)}(T_1, T_2)$ 、 $R_{IR}^{(3)}(T_1, 0, T_3)$ を見ることにする。 $J(\omega)$ を周波数 ω_0 を中心として分布幅 $1/\Delta$ のガウス分布をし

ていると仮定して、

$$S(\omega) = \frac{\hbar e^{-\Delta^2(\omega-\omega_0)^2}}{m\omega} \quad (49)$$

とおき、 $\omega_0 = 38.5[\text{cm}^{-1}]$ としてそれぞれをプロットしたのが図 13 である。(a) では $\Delta = \omega_0$ 、 $3\omega_0$ 、 $5\omega_0$ 、 $10\omega_0$ と変化させた（ピーク幅が遅いものから太いものへそれぞれ対応している）。(b)、(c) では $\Delta = \omega_0$ としている。(28)、(46)、(47)式の形を見てわかる様に、これらの結果は温度依存性がない。これは調和振動子は振動準位間の間隔が等しい事に起因している。各グラフは周波数が平均化される事により、振動的な振る舞いはあまり見えない。5次のラマンの図(b)では $T_1 = T_2$ のところにピーク（エコーピーク）が生じているが、これは $\alpha_1^2 \alpha_2 < [[q(T_1 + T_2), q^2(T_1)], q] >$ の項によるもので、真中の $\alpha_2 q^2(T_1)$ がスピンエコー等という所の位相の再配置をもたらしている。これに比較して(c)の3次の赤外の方ではこのような項は現われない。このように3次の赤外（または7次のラマン）の信号にエコーが観測されないのが調和振動子モデルの特徴である。

4.2 ブラウン運動モデル

これまでの議論では分子振動を相互作用しないモードの単純な和で表されると考えた。これを分子動力学的に考えるなら、分子内振動なら分子座標のハミルトニアンを調和振動子で近似し対角化した成分（基準振動子解析）、液体分子ならそれぞれの分子をある瞬間の配置で凍らせて、その配置から個々の分子を少しだけ変位させる事により求めたポテンシャルを対角化させた成分（瞬間基準振動子解析）と解釈すればよい。

これ以外のモデル化として、分子内の伸縮や回転、分子間の特徴的なモードが、この自由度以外の回りの分子との乱雑な相互作用により緩和が生じ、スペ

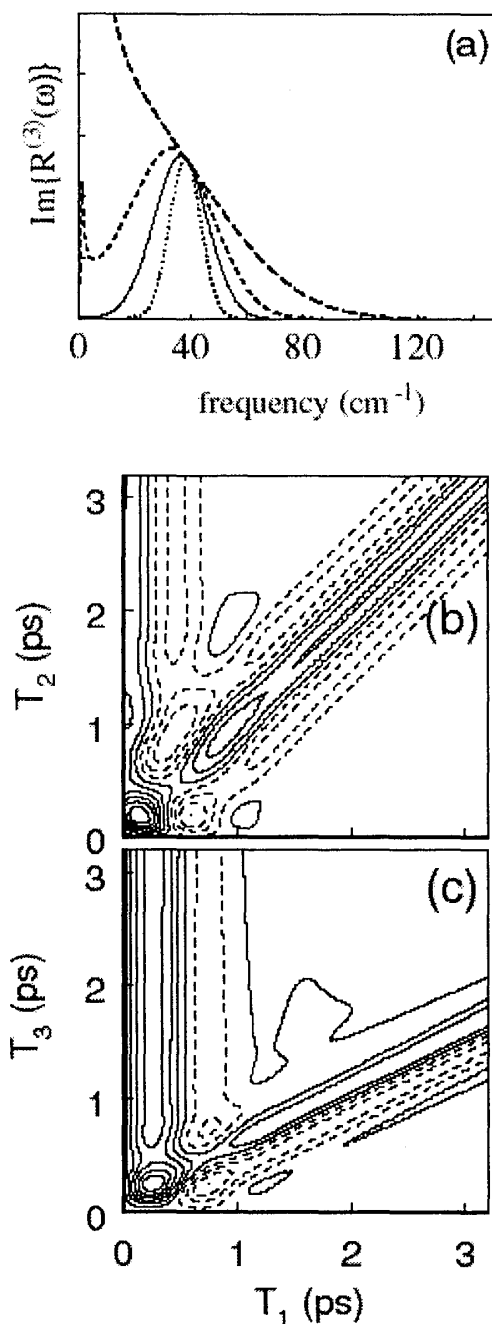


図 13 (a) 3 次のラマン(振動数領域)、(b) 5 次のラマン、(c) 3 次の赤外分光応答関数のプロット。点線は負の部分を表す。

クトルはそれによって広がったピークで記述されているという考え方がある。図 10 のスペクトルはアセトニトリルのもので、このうちの 350cm^{-1} 周辺のピークは C N の回転運動と解釈されるのであるが、この考え方では $350 [\text{cm}^{-1}]$ の回転運動が回りの分子との相互作用で緩和し、そのためピークに幅が出ていると解釈される。(一方の基準座標的な考え方では、全ての原子についての運動は対角化され、ピークは減衰のない基準振動の和と解釈される。 $350 [\text{cm}^{-1}]$ あたりの基準振動は、回転に対応するが局所的な配置の違いにより異なった振動数を持つ。

このようなモデルの中で最も有名なものは、減衰を他の無限自由度の調和振動子モードとの線形相互作用で取り入れるブラウン運動モデルであろう。

特徴的なモードが s 個あってその座標、運動量、質量、周波数を q_s 、 p_s 、 m_s 、 ω_s その自由度と $F(q_s) \sum_j c_j^s x_j^s$ で結びついている散逸場(調和振動子熱浴系)の座標、運動量等を x_j^s 、 p_j^s 、 m_j^s 、 ω_j^s とすればハミルトニアンは

$$H = \sum_s \left\{ \left[\frac{p_s^2}{2m_s} + U_s(q_s) \right] + \sum_j \left[\frac{(p_j^s)^2}{2m_j^s} + \frac{1}{2} m_j^s (\omega_j^s)^2 \left(x_j^s - \frac{c_j^s F(q_s)}{m_j^s (\omega_j^s)^2} \right)^2 \right] \right\} \quad (50)$$

と書かれる。ここではハミルトニアンの並進対称性を保つために、カウンター項と呼ばれる項、 $(c_j^s)^2 F^2(q_s) / 2m_j^s (\omega_j^s)^2$ を付け加えてある。この章では熱浴と系は線形に結合しており $F(q_s) = q_s$ ポテンシャルは調和振動子の場合

$$U_s(q_s) = \frac{1}{2} m_s \omega_s^2 q_s^2 \quad (51)$$

を考えよう。 q_s に対する相関関数を求めるために、このハミルトニアンに対する生成母関数を求めよう。それには、熱浴系まで含めた分子系が初期に温度 $\beta = 1/k_B T$ にあるとして、

$\sum_s J_s(t) q_s(t)$ というソース項を加え経路積分を実行すればよい。中途の計算は大変面倒である

が、最終結果は単純で

$$G(\mathbf{J}(t), \mathbf{J}'(t)) \equiv \prod_s G_s(J_s(t), J'_s(t)) \quad (52)$$

ここで

$$G_s(J_s(t), J'_s(t)) = \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau (J_s(\tau') - J'_s(\tau')) \right. \\ \left. \times (S_s(\tau' - \tau) (J_s(\tau) + J'_s(\tau)) - i C_s(\tau' - \tau) (J_s(\tau) - J'_s(\tau))) \right] \quad (53)$$

は関数

$$S_s(t) = \frac{\hbar}{2\pi m_s} \int d\omega \frac{\omega \gamma_s(-i\omega)}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_s^2(-i\omega)} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \cos(\omega t) \quad (54)$$

$$C_s(t) = \frac{\hbar}{2\pi m_s} \int d\omega \frac{\omega \gamma_s(-i\omega)}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_s^2(-i\omega)} \sin(\omega t) \quad (55)$$

及び

$$\gamma^s(\omega) = \sum_j \left(\frac{c_j^s}{m_j^s \omega_j^s} \right)^2 \delta(\omega - \omega_j^s) \quad (56)$$

と定義されている。

とりあえず1つのモードを考え（それを s とする） $\gamma_s(\omega) = \gamma_s$ と考えるなら3次、5次のラマン、3次の赤外（=7次のラマン）の応答関数は

$$R_{Raman}^{(3)}(t_1) = \frac{\alpha_1^2}{\hbar} C_s(t_1) \quad (57)$$

$$R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2}{\hbar^2} C_s(t_2) [C_s(t_1) + C_s(t_1 + t_2)] \quad (58)$$

$$R_{IR}^{(3)}(t_1, 0, t_3) = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{\hbar^3} C_s(t_1) [C_s(t_3)]^2 \quad (59)$$

となる³。ここで

$$C_s(t) = \frac{\hbar}{m_s \sqrt{\omega_s^2 - \frac{1}{4} \gamma_s^2}} e^{-\gamma_s t} \sin\left(\sqrt{\omega_s^2 - \frac{1}{4} \gamma_s^2} t\right) \quad (60)$$

は白色ノイズ熱浴と相互作用しているブラウン振動子の反対称の相関関数になっている⁴。

前と同様、調和振動子の周波数を $\omega_s = 38.7[\text{cm}^{-1}]$ ($1/\omega_s = 861[\text{fs}]$)、 $\gamma_s = 10[\text{cm}^{-1}]$ （緩和が弱い場合）として、ブラウン運動モデルでの信号をプロットしてみよう。4.1章の場合と同様この結果には温度依存性がない。図14は1次元ラマンのシグナルである。減衰振動に対応してピークは広がっている。図(b)は5次のラマン分光に対応する結果である。2つの時間 T_1 、 T_2 の相関関数の入り方が対称的でない事から、ピークの緩和も非対称になる。(58)式からわかる様に T_2 方向は緩和が -2Γ になる項があるので T_1 より早く緩和する。3次の赤外分光に対しては(59)式より T_1 、 T_3 が振動関数の積の形になっており T_1 の周期が T_3 の2倍の振動が観測される。

この様に系が調和振動子系の場合は全て $D_s^{(+)}(t)$ 記述されてしまうので2次元の実験を行っていても1次元以上の情報は得られない。しかしながら、もし系に“3次の応答関数だけで

記述できない要素”が含まれていたら（例えば非調和振動子性等）、2次元シグナルは1次元から予測されるものと異なるはずである。実際、図13(a)の Δ の小さい場合（点点線）と図14(a)の場合は類似しており両者を区別する事は困難であるが、5次のラマンや3次の赤外分光の結果では、違いは明らかであろう。これは基準振動子型モデルでは個々の信号の集団平均を取るのに対し、ブラウン振動子モデルでは個々の相関関数を計算する時点で統計平均を取っている事に起因している。3次のラマンではこのような平均操作の違いが信号に反映し難い実験なのに対し、高次はその違いが鋭く現われるのである。ブラウン運動モデルを用いた高次分光の解析は、比較的手軽であり、様々な観点から調べられている⁵。モデルの妥当性は実験やシミュレーションとの比較で確認されるべきものである⁶。

計算手法としては、座標表示の変わりに振動のエネルギー固有関数を用いたやり方もあるが、スペクトルに現われる振動数の解析が楽な反面、高次分光に現われるファインマンダイアグラムが多くなり計算が面倒になる事と、エネルギー領域で議論するため、分子振動の物理的イメージが見えにくくなる欠点もある^{7,8}。

5. 非調和振動子性と2次元分光

(50)式では調和振動子ポテンシャルで表される系が、熱浴と系が線形に相互作用している場合を考えた。線形に結合した調和振動子熱浴はガウス型ノイズを生じさせる事が知られているが、これは例えば2原子分子の振動モードに溶液やたんぱく質等の多自由度の分子が弱く結合している状況をイメージすれば、周囲の効果は中心極限定理よりガウス型分布を持つ揺動を生むと考えられるので、ある程度妥当なモデルと言えよう。規準振動モード的な考え方をするなら、これは2原子分子系に対してのみ対角化

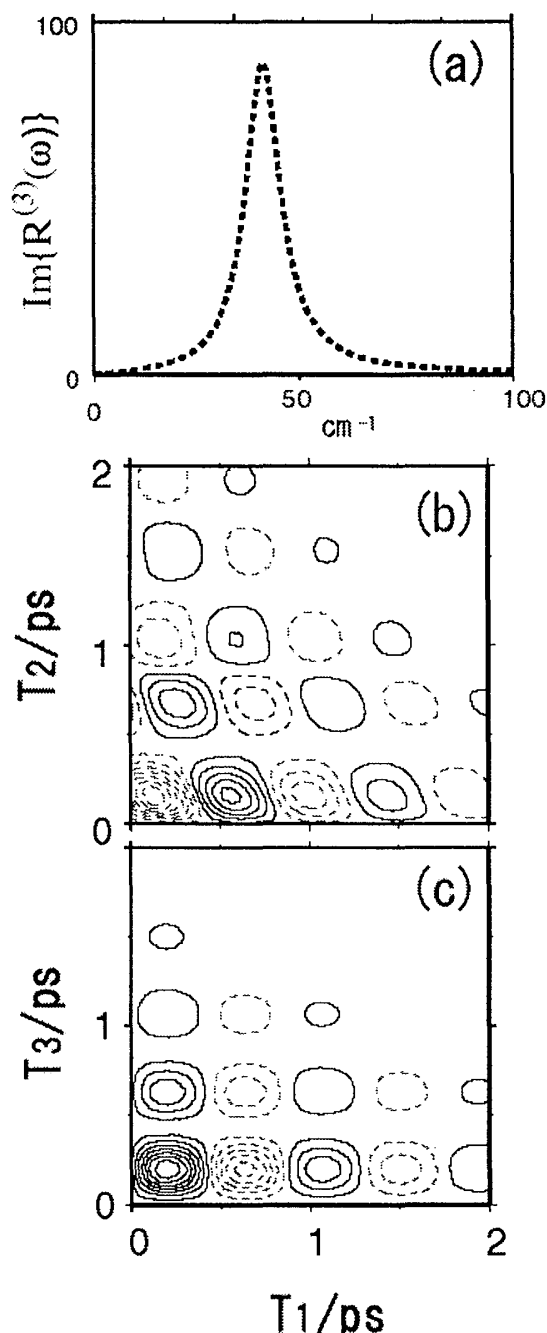


図14 ブラウン運動モデルに対する(a)3次のラマン(振動数領域)、(b)5次のラマン、(c)3次の赤外分光応答関数のプロット。点線は負の部分を表す。

を行なった表示と思えばよい。観測する物理量が2原子分子の座標の関数でのみ表されるとするならば、このモデル化の方が計算が容易な事は明らかであろう。ところで実際の分子系は回転や双極子・双極子相互作用等、分子の運動には調和振動子で表されない要素が多く含まれており、振動モードが調和振動子の和やその線形結合で表されるというのは、最低次の近似と考えるべきである。より正確にはポテンシャルの非調和振動子性や振動モード間の非線形結合の効果等を考える必要がある。これらの効果は2時間相関関数（通常の線形分光での測定量）を見る限りには、マイナーな効果であるが、2次元分光では顕著な効果となる事が示される。

この章では非調和性や振動モードと熱浴の非線形結合等を考慮する上で便利な運動方程式を基礎にした高次相関関数の計算方法を解説し、次に非調和振動子性と非線形熱浴結合がある場合のダイナミックスを記述する運動方程式を紹介し、その2次元分光の結果を示そう。

5.1 運動方程式を用いた相関関数の計算

運動方程式を用いて任意の演算子に対する多時間相関関数を求める事はそれほど自明ではない。各モード s が相互作用していないとすると変数分離される。そこでまず1モード（以後 $q_s \rightarrow q$ ）で熱浴との相互作用がない場合を考えて説明し、熱浴の効果は後にそれを一般化して含める事にする。ハミルトニアンは(14)式で与えられるものとする。密度演算子に対する運動方程式を

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_A(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}_A(t), \hat{H}_A] \equiv -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A^\times \hat{\rho}_A(t) \quad (61)$$

と書こう。ここで

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}^\times \hat{B} \quad (62)$$

と定義した。そして(61)式の形式解を

$$\hat{\rho}_A(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \hat{\rho}_A(0) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \equiv \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A^\times t\right] \hat{\rho}_A(0) \quad (63)$$

と書くことにする。この記法で(6)式に示した相関関数を書き換えると

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{A}(t), \hat{B}] \right\rangle &= \text{tr}_A \left\{ \hat{A} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \frac{i}{\hbar} (\hat{B} \hat{\rho}^{eq} - \hat{\rho}^{eq} \hat{B}) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A t\right] \right\} \\ &= \text{tr}_A \left\{ \hat{A} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_A^\times t\right] \frac{i}{\hbar} (\hat{B}^\times \hat{\rho}^{eq}) \right\} \end{aligned} \quad (64)$$

となる。この式は $t=0$ で初期条件

$$\hat{\rho}_A(0) = \frac{i}{\hbar} \hat{B}^\times \hat{\rho}_A^{eq} \quad (65)$$

にある密度演算子が(61)式に従って t まで時間発展した後、左側から演算子 $\hat{A}$ が作用して

$$\hat{\rho}'_A(t) \equiv \hat{A} \hat{\rho}_A(t) \quad (66)$$

となった密度演算子 $\hat{\rho}'_A(t)$ のトレースを計算している事になっている。従って2時間相関関数の計算は密度演算子の運動方程式を特殊な初期値に対して時間発展的に解けばよい事がわかる。

数值的に解くにあたっては、複素数で $(q-q')$ に対してその位相が大きく振動する関数である密度演算子要素 $\rho_A(q, q'; t) \equiv \langle q | \hat{\rho}_A(t) | q' \rangle$ よりもその位相でフーリエ変換したウイグナー分布関数⁹

$$W(p, r; t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-i\frac{px}{\hbar}} \rho_A\left(r + \frac{x}{2}, r - \frac{x}{2}; t\right) \quad (67)$$

の方が実関数であり古典極限で位置と運動量の位相空間での解に対応するので物理的洞察も得易く便利である。この関数に対して量子力学的リユービュル方程式 ((61)式) は

$$\frac{\partial}{\partial t} W(p, r; t) = -\hat{L}_A W(p, r; t) \quad (68)$$

と書かれる。ここで

$$-\hat{L}_A W(p, r; t) \equiv -\frac{p}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial r} W(p, r; t) - \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp' V(p-p', r) W(p', r; t) \quad (69)$$

でポテンシャルの効果は積分核

$$V(p, r) \equiv 2 \int dx \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) \left[U\left(r + \frac{x}{2}\right) - U\left(r - \frac{x}{2}\right) \right] \quad (70)$$

を通して取り入れられる¹⁰。この表示では演算子 $A(\hat{q})$ ((66)式) や交換子 $B^\times(\hat{q})$ ((65)式) が $\hat{q}$ だけの関数であるならそれぞれ

$$\hat{A} \hat{\rho}_A \Rightarrow \hat{A} \hat{W} \equiv \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} A(p-p', r) W(p', r) \quad (71)$$

$$\frac{i}{\hbar} \hat{B}^\times \hat{\rho}_A \Rightarrow \hat{X}_B \hat{W} \equiv \frac{1}{\hbar} \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} X_B(p-p', r) W(p', r) \quad (72)$$

ここで

$$A(p, r) \equiv i \int dx e^{\frac{ipx}{\hbar}} A\left(r + \frac{x}{2}\right) \quad (73)$$

$$X_B(p, r) \equiv 2 \int dx \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) \left[B\left(r + \frac{x}{2}\right) - B\left(r - \frac{x}{2}\right) \right] \quad (74)$$

と定義されている。相関関数はこの表示では

$$\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{A}(t_1), \hat{B} \right] \right\rangle = \text{tr}_A \left\{ \hat{A} \exp\left[-\hat{L}_A t_1\right] \left(\hat{X}_B \hat{W}^{eq} \right) \right\} \quad (75)$$

となる。

5.2 非調和振動子性と2次元分光

まず非調和振動子性の影響について調べよう。調和振動子での近似は波束が殆どポテンシャルの底にいるような低温ではよいが、高温では悪い近似となる。例えば調和振動子近似での解析解は1次元、3次元とも温度依存性を示さないが、これは非調和振動性を考慮しなかったためである。また調和振動子近似では2次元シグナルが分極の $\alpha_1^2 \alpha_2$ に比例する項で $\langle [[q(t_1+t_2), q(t_1)], q(0)] \rangle$ という α_1^3 に比例する項の寄与がない。これは調和振動子系では振動子のエネルギー準位を $|j\rangle$ とした時 $\hat{q}$ が上下のエネルギー準位しか遷移を起こせないため ($\hat{q} \propto |j+1\rangle\langle j| + |j-1\rangle\langle j|$)、統計平均 $\langle \rangle$ に現われる $\hat{\rho}^{eq} = |j\rangle e^{-\beta \hbar \omega} \langle j|$ に対して $\hat{q}(t')\hat{q}(t'')\hat{q}$ 等で対角成分 $|j\rangle\langle j|$ が構成できず、 tr でゼロになってしまうからである。しかしもしポテンシャルに非調和振動子性があると、 $\hat{q}(t) = \exp[i\hat{H}t/\hbar]\hat{q}\exp[-i\hat{H}t/\hbar]$ に含まれている時間発展演算子が非対角成分を持ち他の準位に結びつける事が出来るためこの項の寄与もでてくる。普通この寄与の方が $\alpha_1^2 \alpha_2$ より大きく、またの時間依存性も大きく異なると期待されるので、この寄与を調べる事は調和振動子以外のポテンシャルを解析する上で重要である。このような問題を取り扱うのに、生成母関数を用いて非調和振動子性を摂動的に取り扱うやり方があるが^{11,12}、ここでは運動方程式を用いて解析する。(解析的な扱いについては6章でモード結合との関係で議論する。) 任意のポテンシャル $U(q)$ に対する1モード ($q_s \rightarrow q$) のブラウン運動系のハミルトニアン ((50)式) を考えよう。熱浴との結合の周波数分布としてオーム型 $\gamma(-i\omega) = \gamma$ を仮定し、熱浴の初期温度を高温と仮定すると (この制限が厳しい場合はガウス・マルコフ型の量子フォッカー・プランク方程式を用いればよい^{13,14,15,16})、熱浴系の自由度を縮約した密度演算子 $\rho_A(q, q'; t) = \text{tr}_B \{ \rho(q, x, q', x'; t) \}$ に対する運動方程式を閉じた形で求める事が出来る。ウイグナー分布関数に対しその運動方程式は¹⁷

$$\frac{\partial}{\partial t} W(p, r; t) = -\hat{L}_A W(p, r; t) + \hat{\Gamma} W(p, r; t) \quad (76)$$

の形になる。ここで緩和の演算子 (オルンスタイン・ウーレンベック演算子) は

$$\hat{\Gamma} \equiv \eta \frac{\partial}{\partial p} \left(p + \frac{\beta}{m} \frac{\partial}{\partial p} \right) \quad (77)$$

で定義されている。相関関数の計算において、演算子 $\hat{A}$ 、 $\hat{B}$ は熱浴の関数でないと仮定したので、(75)式中の演算子の操作は熱浴系の運動そのものは変えない。よって(65)式の時間発展は熱浴がある時は(68)式の代わりに(76)式に従う。以下ではレーザー分光の場合を考えよう ($A(q) = B(q) = \alpha(q)$ または $\mu(q)$)。よって3次のラマン分光の応答関数は¹⁸

$$R_{\text{Raman}}^{(3)}(t) = \text{tr}_A \left\{ \hat{A}_\alpha \exp \left[-(\hat{L}_A - \hat{\Gamma})t \right] (\hat{X}_\alpha \hat{W}^{eq}) \right\} \quad (78)$$

と置き換えられる。2時間の相関関数だけを例としたが、より高次の相関関数も同様に評価さ

る。5次のラマン（2次のIRと等価）と3次の赤外（7次のラマンと等価）についてそれぞれ書き下せば

$$R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) = tr_A \left\{ \hat{A}_\alpha \exp \left[-(\hat{L}_A - \hat{\Gamma}) t_2 \right] \left\{ \hat{X}_\alpha \exp \left[-(\hat{L}_A - \hat{\Gamma}) t_1 \right] (\hat{X}_\alpha \hat{W}^{eq}) \right\} \right\} \quad (79)$$

$$R_{IR}^{(3)}(t_1, 0, t_2) = tr_A \left\{ \hat{A}_\mu \exp \left[-(\hat{L}_A - \hat{\Gamma}) t_2 \right] \left\{ \hat{X}_\mu \left\{ \hat{X}_\mu \exp \left[-(\hat{L}_A - \hat{\Gamma}) t_1 \right] (\hat{X}_\mu \hat{W}^{eq}) \right\} \right\} \right\} \quad (80)$$

となる。ここで $\hat{A}_\alpha$, $\hat{X}_\mu$ 等は α, μ に対する(66)式、(65)式である。

ここで2時間相関関数（3次のラマン又は1次の赤外分光）と3時間相関関数（5次のラマン又は2次の赤外分光）を量子フォッカー・プランク方程式で評価するステップをまとめておこう。（3次のIR（7次のラマン）については(79)式において t_2 で $\hat{X}_\mu$ （又は $\hat{X}_\alpha$ ）をもう一つ加えればよい）

2時間相関関数（(78)式）

- ① 適当な初期条件を選び（例えば古典的平衡分布）量子フォッカー・プランク方程式(76)式を定常状態になるまで解く。これが $\hat{W}^{eq}$ である。
- ② $\alpha(q)$ （又は $\mu(q)$ ）の交換子のウイグナー表現である $X_\alpha(p, r)$ （ $X_\mu(p, r)$ ）を作用させて(72)式に従い p' で積分する。
- ③ それを初期条件として量子フォッカー・プランク方程式を時間 0 から t_1 まで時間積分して解く。
- ④ $\alpha(q)$ （又は $\mu(q)$ ）のウイグナー表現 $A_\alpha(p, r)$ （ $A_\mu(p, r)$ ）を作用させて(71)式に従い p' で積分する。
- ⑤ 求まった分布関数を p と r で積分する（tr 演算に相当）事により、時刻 t_1 での $R_{Raman}^{(3)}(t_1)$ （又は $R_{IR}^{(1)}(t_1)$ ）が求められる。

3時間相関関数（(80)式）

- ④ ①から③までは1Dラマンと同じ
- ⑤ $\alpha(q)$ （又は $\mu(q)$ ）の交換子のウイグナー表現である $X_\alpha(p, r)$ （ $X_\mu(p, r)$ ）を作用させて(72)式に従い p' で積分する。
- ⑥ ⑤で求まった分布を初期条件として量子フォッカー・プランク方程式を t_1 から $t_1 + t_2$ まで時間積分して解く。
- ⑦ $\alpha(q)$ （又は $\mu(q)$ ）のウイグナー表現 $A_\alpha(p, r)$ （ $A_\mu(p, r)$ ）を作用させて(71)式に従い p' で積分する。
- ⑧ 求まった分布関数を p と r で積分（tr 演算）する事により、時刻 t_1, t_2 での $R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2)$

(又は $R_{IR}^{(2)}(t_1, t_2)$) が求められる。

さらに高次の相関関数も同様に計算される。例えば(80)式は3次の計算でステップ⑤をもう一度繰り返せばよい。

この処方箋を用いて計算したモース・ポテンシャル系

$$U(q) = U_e \{1 - \exp[-aq]\}^2 \quad (81)$$

に対する3次と5次のラマンに対する計算結果を示そう。モース・ポテンシャルの底付近の振動数は $\omega_0 = \sqrt{U''(q)/m}$ で定義されるが、ここでは前章の結果と比較出来るよう

$\omega_0 = 38.5[\text{cm}^{-1}]$ とするために、パラメーターとして $U_e = 3649.5[\text{cm}^{-1}]$ 、 $a = 0.6361$ を用いた。

減衰が弱い場合 ($\Gamma = 10[\text{cm}^{-1}]$) と強い場合 ($\Gamma = 100[\text{cm}^{-1}]$) の二通についての数値計算の結果を示そう。

分極率は $\alpha(q) = \alpha_1 q + \alpha_2 q^2$ の形を仮定し(1)線形の場合 ($\alpha_1 = 1$ 及び $\alpha_2 = 0$) と(2)非線形の場合 ($\alpha_1 = 1$ 及び $\alpha_2 = 0.005$) の二つの場合を考えた。調和振動子の場合と異なり、今回は温度依存性があり、 $T = 150, 300, 450 [\text{K}]$ の三通りを考慮した。これらの温度は、量子フォッカー・プランク方程式の適用条件 $2\pi\omega_0/k_B T \ll 1$ を満足している。

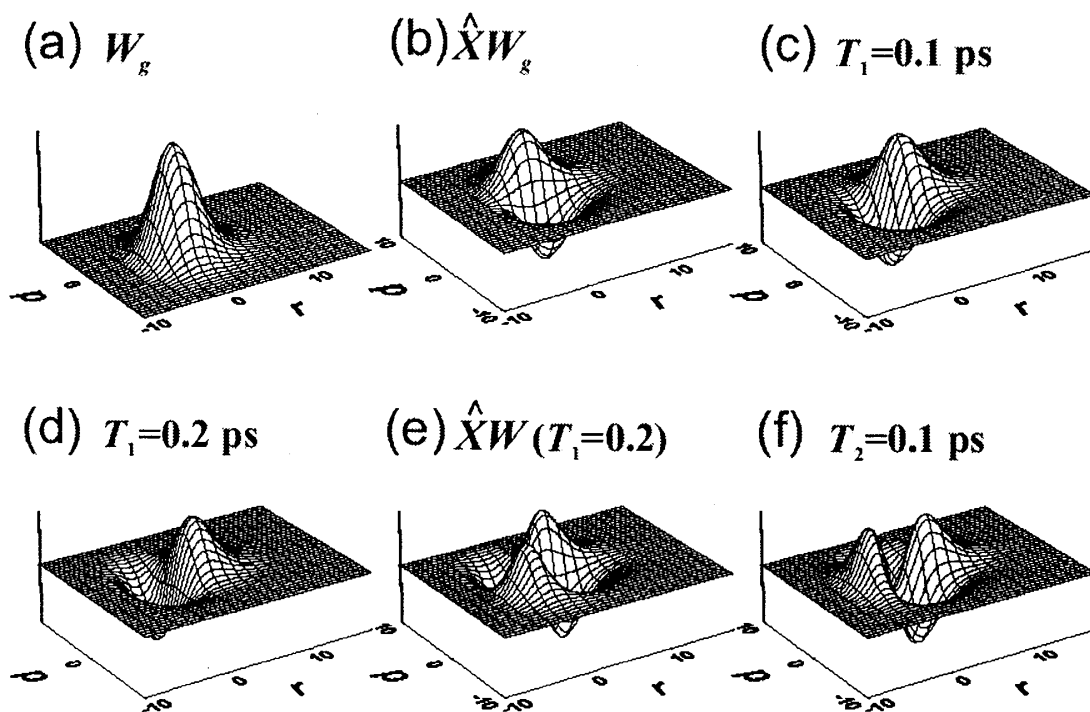


図 15 三時間相関関数中の波束の時間発展¹⁸

数値積分を実行するにあたり、座標と運動量を $q\sqrt{m\omega_0/\hbar} \rightarrow q$ 及び $p\sqrt{1/m\hbar\omega_0} \rightarrow p$ として無次元化を行った。

シグナルを見る前に、まずこの章でまとめた処方箋で、波束がどの様に時間発展するのかを見ておこう。図 15 に 2 次元ラマン信号に対応する 3 時間相関関数内の波束の時間発展を示す。この図は温度が 300[K]、緩和の弱い場合を考えている。図(a)は古典的熱平衡状態を量子フォッカー・プランク方程式で長時間、時間積分する事により得た量子力学的な熱平衡状態である。ポテンシャルがモース形のため波束の形が中心から少しゆがんでいる。

図 15(b)は、分極率演算子 $\alpha(\hat{q})$ が作用した直後の分布関数である。この時間を $T_1 = 0 [ps]$ とセットする。交換子型の位相空間表示であるこの演算子は $\alpha(\hat{q}) = \alpha_1 \hat{q}$ を仮定すると位相空間上に運動量ゼロの線を中心として一方に正、一方に負の対称なピークを作り出す。この波束は相関関数内の観測を挿まない仮想的な過程で生じているものであり、ウイグナー関数が負になる事とは事情が異なる。実際量子力学的フォッカー・プランク方程式の代わりに、古典的な運動方程式を用いても負になる。

図 15(e)は時刻 $T_1 = 0.2 [ps]$ において、二つ目のパルスが相互作用した後を示したものである。それは(d)の波束に(b)の形の重みを掛け合わせた形になっている。変形された波束は図 15(f) に示した様に運動方程式に従い回転する。2 次相関関数の場合と異なり 3 次の場合、二つのパルスの相互作用で出来た二つの主軸があり、重み $A_\alpha(p, r)$ とのマッチングも複雑なものとなる。

モース・ポテンシャルの場合、変形された波束は平衡値に近づこうとするため、時間とともに形が崩れる。それと共に重み A で拾える波束も小さくなり、信号が緩和する事となる。

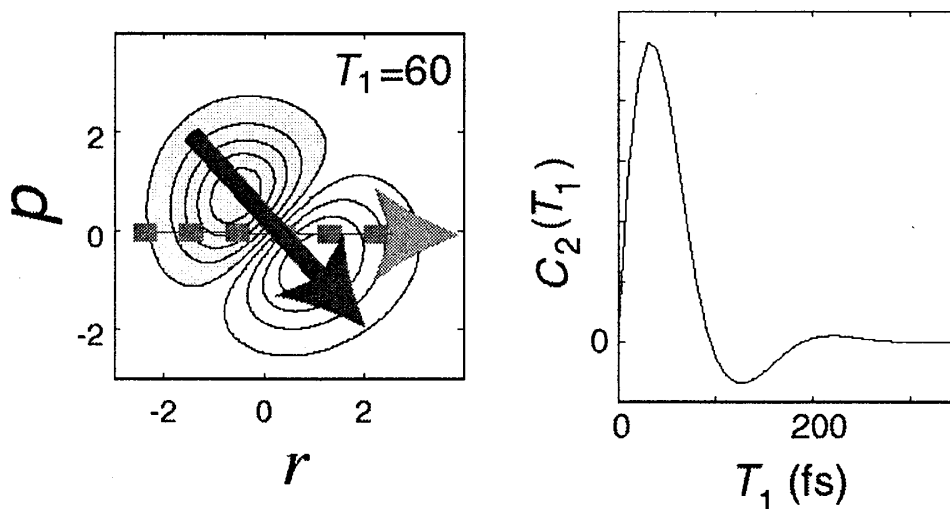


図 16 二時間相関関数中の波束の時間発展。左図で高さの高い部分が白で示されている。実線矢印は誘起された分極の演算方向、点線の矢印は測定される分極の演算方向を示す。

図 17 に量子フォッカー・プランク方程式を用いて計算した減衰の弱い場合（左図）と強い場合（右図）の1次元ラマンのシグナルを示す。(a)、(a')は調和振動子、(b)、(b')はモース・ポテンシャルで、線形分極の場合 ($\alpha(q) = \alpha_1 q + \alpha_2 q^2$ で $\alpha_1 = 1$ 及び $\alpha_2 = 0$)、(c)、(c')はモース・ポテンシャルで非線形分極の場合 ($\alpha_1 = 1$ 及び $\alpha_2 = 0.005$) の場合計算結果である。(a)の調和振動子系の結果は、フォッカー・プランク方程式を解いて求めたものであるが、解析的な結果 (57式) と一致する。調和振動子の結果(a)、(a')は、温度依存性がないので、300[K]での計算結果のみを示した。モース形の場合(b)-(c')はいずれも温度依存性がある。この理由はポテンシャルを振動準位で考えればよく理解できる。モース形では振動準位のエネルギー・間隔は、上の方に行くほど小さい。温度が低い時は下の方の振動が重要であり、関与する振動レベル間の振動数も似た様なものなので、調和振動子の場合の様に一つのまとまった振動が観測されるのであるが、温度が高くなると小さい振動数を持つ振動の貢献が大きくなり小さい振動数の振動は長い周期を持つので、信号は温度が高くなるにつれ長周期側にシフトする。図 17(b)ではこれが観測されている。減衰が大きい場合は、振動が観測されないのでこの様なシフトの効果は小さくなる (図 17(b'))。(c) は非線形分極の場合であるが、この結果は基本的に(c)の結果に $\alpha_1 \alpha_2 < [q^2(t), q]$ 等の補正が加わったものである。 q^2 の貢献度は q に比較して波束がポテン

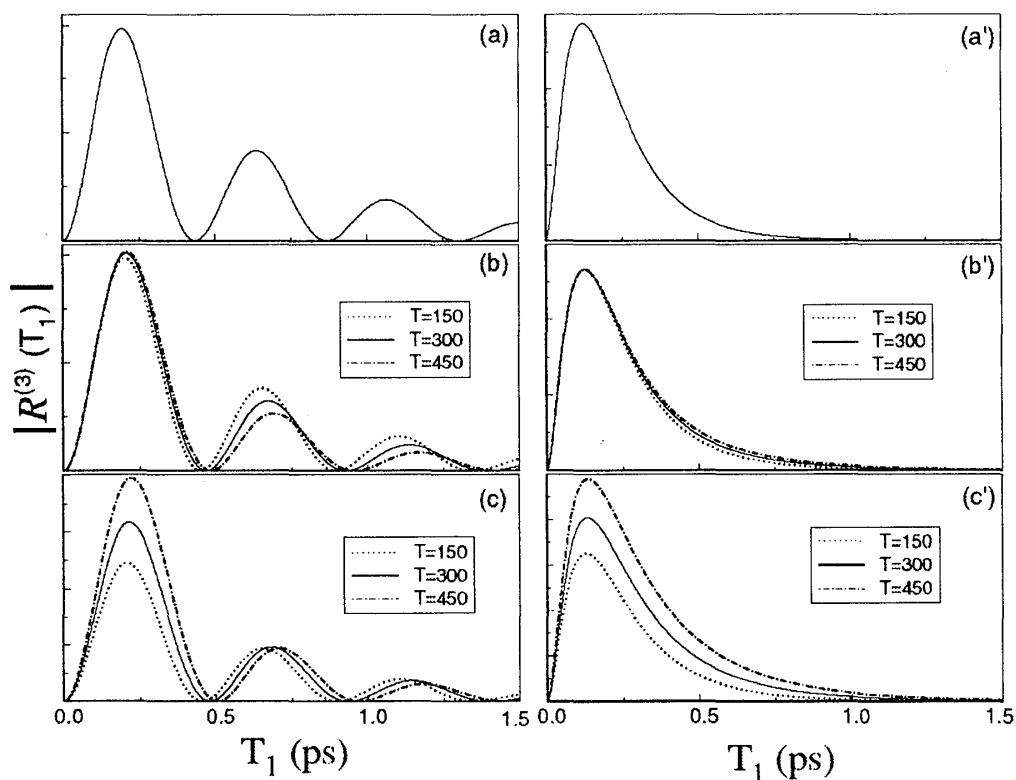


図 17 異なる温度での1次元ラマン。(a)は調和振動子（非線形分極）、(b)はモース・ポテンシャル（線形分極）、(c)はモース・ポテンシャル（非線形分極）。左図（ダッシュ無し）は緩和の弱い場合、右図（ダッシュ付き）は緩和の強い場合を示す。¹⁸

シャルの中心に局在していれば小さい。従って温度が低い時は $\alpha_1\alpha_2$ の効果は小さい。しかしながら温度が高いと波束は広がり二乗でいく q^2 の効果は、非常に大きくなる。図 17(c)を見ると、温度が低い時は(b)に近いが、温度が高くなると $\alpha_1\alpha_2$ の分ピークの高さが大分高くなっているのがわかる。減衰が強い場合は波束が振動できずに、ポテンシャルの中心付近に局在するので、この効果はやはり小さくなる (図 17(c'))。

1次元の結果を見る限り調和振動子形とモース形の差は、温度依存性等があるものの非常に小さい。特に減衰が強い場合は、1次元ラマンの結果だけから区別するのは困難である。しかしながら2次元ラマンではこの状況は大きく変化する。その理由は前に述べた様に、非調和性のある場合の2次元ラマンシグナルの一番大きな寄与は、調和振動子では消えてしまった α_1^3 に比例する $\langle [[q(t'), q(t'')], q(0)] \rangle$ の寄与であるからだ。

図 18 に調和振動子ポテンシャル、図 19、20 にモースポテンシャルでの結果を示す (信号の絶対値を取った)。モースの場合は温度を 300[K]で固定した。4.2 章で示したように図 18 の調和振動系の信号は $\alpha_1^2\alpha_2$ に比例する。図 19(a)はモース系で緩和が弱い場合について線形分極の結果をプロットした (図 17(b) に相当)。この信号は α_1^3 に比例し、比例調和振動子の結果 (図 18(a)) に比べてピークが T_2 方向にシフトしている。モース系においては $q(t)$ の時間発展演算子に非調和ポテンシャル項があるため、調和振動子系で現われない $\alpha_1^3 \langle [[q(t'), q(t'')], q(0)] \rangle$ の項が生じている。これより同じ実験でも調和系と異なる相関関数を見ている事になり、相関関数の時間依存性が大きく変わってしまった。また振動周期も長くなり温度が増加すると特に顕著になるが、これは1次元の所で説明した様に、高いエネルギーレベルの振動準位が効いているためである。図 19(b)は非線形分極の場合である。この場合は図 19(a)の線形分極の効果に調和振動子の $\alpha_1^2\alpha_2$ に比例する寄与 (図 18(a)) が加わったものになっており、図のピークも両者の足しあわせの広がったものとなる。減衰が強い場合の結果を図 20 に示す。1次元ラマン (図 17(b')、(c')) では両者の違いは僅かであったが2次元で見るとその差は大きい。2次

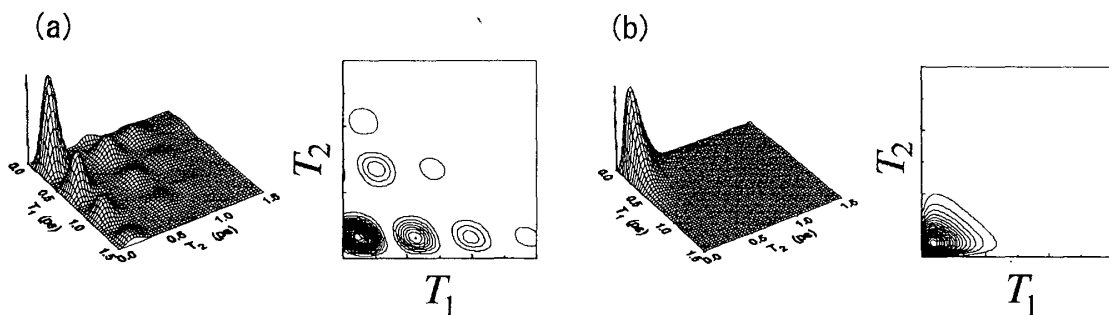


図 18 調和振動子ブラウン運動モデルに対する 5 次の 2 次元ラマン信号。左図(a)は緩和の弱い場合、右図(b)は緩和の強い場合に相当

元ラマンは2次元にマップされた信号の全体の特徴を用いて解析出来る点が、スペクトルピークの位置や幅の広がりだけで議論する通常の分光とは異なる。通常の分光ではピークをブラウン振動モード等にマップするのが容易であるが、そのモデルの妥当性を検証するのは容易ではない。2次元ラマンではモデルが系の本質を突いていない限り（場当たりの解析では）2次元プロットをフィットする事は出来ないので非常に厳しい検証になる。

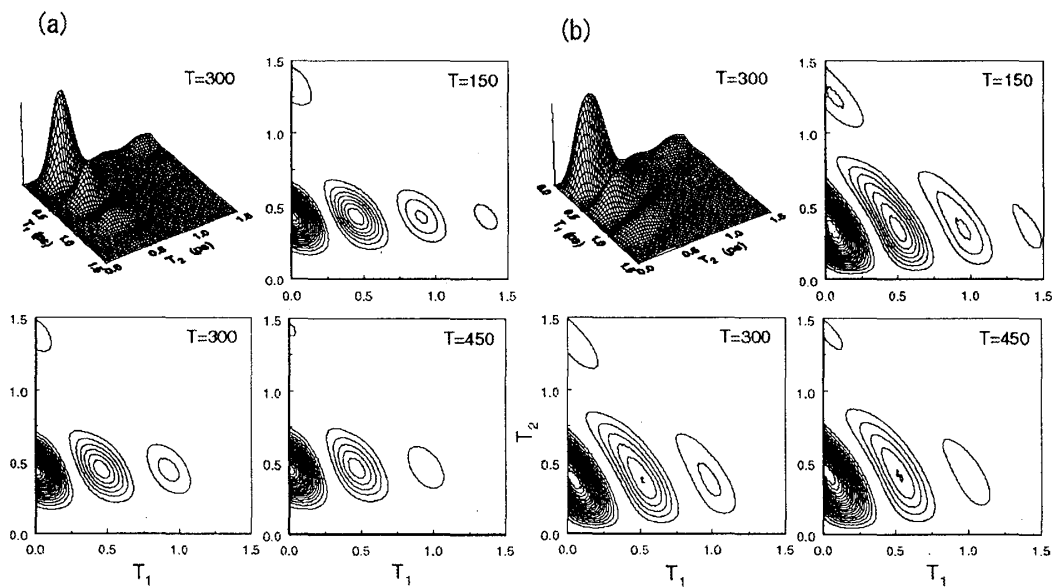


図 19 モース・ポテンシャル系の2次元ラマン。緩和の弱い場合を異なる温度について(a)、線形分極の場合と(b)非線形分極の場合についてそれぞれプロットした。¹⁸

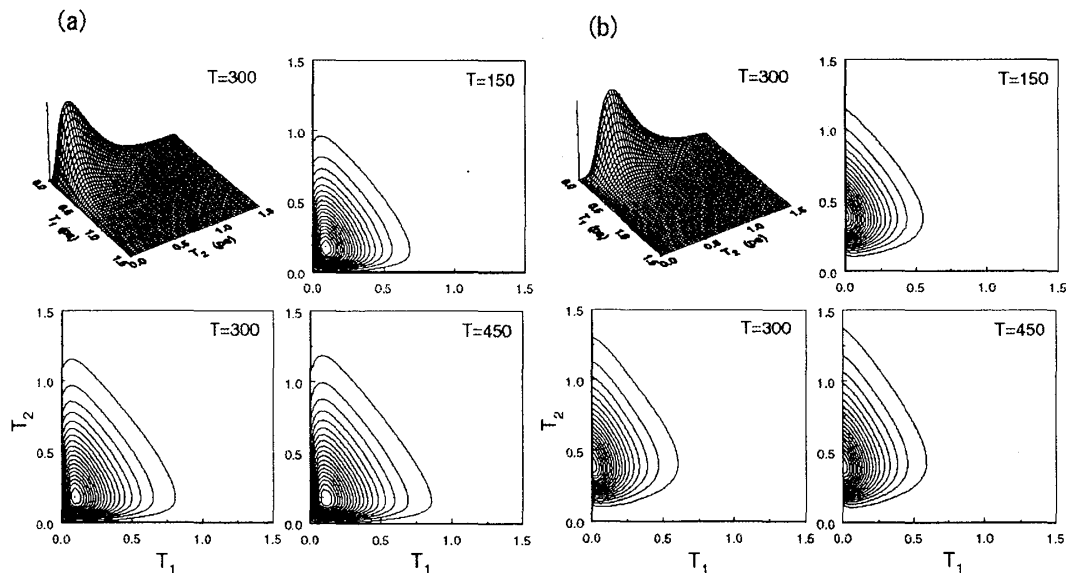


図 20 モース・ポテンシャル系の2次元ラマン。緩和の強い場合を異なる温度について(a)、線形分極の場合と(b)非線形分極の場合についてそれぞれプロットした。¹⁸

5.3 熱浴との非線形結合と2次元分光^{19,20}

5.1 で述べたように分子間相互作用は複雑な形をしており、それを基準座標解析で便宜的に帰属しても実はそのモードは独立ではなく、非線形の相互作用等を通して相互作用している。線形の相互作用は基準座標を選ぶことにより解消されたとすると、最も低次の相互作用は $q_1^2 q_2$ 等の3次の相互作用である。このような相互作用の効果は分光ではフェルミ共鳴と呼ばれている。(4次相互作用 $q_1^2 q_2^2$ はダーリング・デニンソン共鳴と呼ばれる)。これら個々のモード結合の効果については6章で議論するとして、ここでは特定のモードに非線形の集団モードが結合している場合を考えよう。状況としては2原子分子や3原子分子の振動モードに溶液等の他のモードが非線形に結合している場合をイメージすればよい。もちろんより低次の相互作用(の場合線形結合)も存在するはずであるが、ここでは線形の項の影響は小さいと仮定し、非線形項の及ぼす効果についてのみ議論する。

揺動の振る舞いはスペクトル分布関数により規定される。ここではノイズ相関関数が指数的に緩和するオーム摩擦型分布関数にローレンツ形のカットオフを加えた形²¹

$$J(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\xi \gamma \omega}{\gamma^2 + \omega^2} \quad (82)$$

を仮定する。カットオフの大きさが大きくなればノイズの相関が短くなり(白色ノイズ極限)、小さくなれば長くなる。

ポテンシャルとしては調和振動子系を考える。このように非線形に結合したモデルは、その相互作用の形よりポテンシャルの曲率が揺動しているモデルになっている。(これに比較して、線形結合のモデルでは熱浴は緩和を与えるだけで曲率は変化しない。)これはポテンシャルのエネルギー固有関数で考えるとより明確になる。系の生成消滅演算子を a^+ 、 a 、 j 番目の熱浴振動子の生成消滅演算子を b_j^+ 、 b_j とすると線形結合は $(a+a^+) \sum (b_j+b_j^+)$ と書ける。この形の相互作用は回転波近似と呼ばれる近似 $\rightarrow \sum (a^+ b_j + a b_j^+)$ のもとで白色ノイズ $J(\omega) \propto \eta \omega$ を仮定すると、NMRでの縦緩和時間 (T_1)、横緩和時間 (T_2) と $1/T_1 = 2/T_2$ を満たすような形で与える事が知

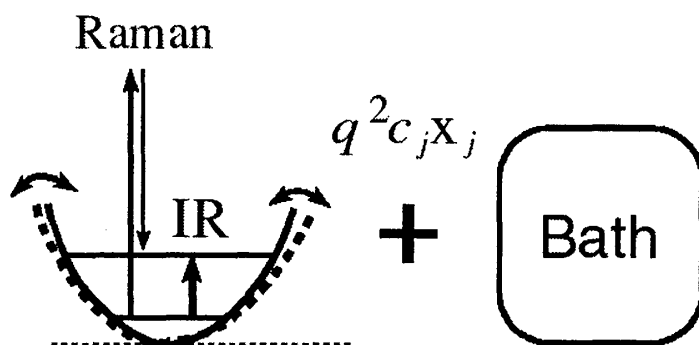


図 21 熱浴との非線形結合は調和振動子系の振動数の揺らぎに相当する効果がある。

られている。このような緩和ではエネルギー準位は揺動していない。これに対し非線形結合は $(a+a^\dagger)^2 \Sigma(b_j+b_j^\dagger)$ であるから $(aa^\dagger+aa^\dagger) \Sigma(b_j+b_j^\dagger)$ という項を持っており、これはエネルギー準位が揺動している描像である。これは白色ノイズ近似のもとでは横緩和のみを与え $1/T_1 < 2/T_2 + 1/T_2'$ という関係になる事が知られている。

時間平均が統計平均と一致するとするエルゴート性を仮定しよう。観測時間に比較して揺動が速い場合は、十分に時間平均がなされるが、逆に遅い場合は平均されないと考えられよう。これを空間分布で解釈すると揺動が速い場合は、空間的に分布している分子が十分に平均を取られた状況、つまり空間的に一様に分布している状況、これに対し揺動が遅い場合は空間的に非一様分布に対応していると見なせるだろう。このような解釈は電子準位間の揺動（スピン・ボソンモデルで記述される）のフォトンエコー理論に対して行われた。フォトンエコー理論は電子準位間のレーザー遷移に対して3次の理論であるが、ここでは振動分光について3次の赤外応答（ラマンでは7次）について信号がどのようなになるか考察しよう。

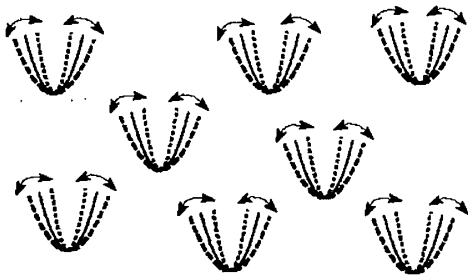
(50)式のハミルトニアンで非線形な系と熱浴の相互作用を仮定する ($F(q)=q^2$)。 (82)式のスペクトル分布に対して、高温 $\coth(\beta\hbar\omega/2) \approx 2/\beta\hbar\omega$ ($\beta=1/k_B T$) を仮定するとその運動方程式は $\hbar$ の1次のオーダーまでの近似で²⁰

$$\frac{\partial}{\partial t} W^{(0)}(p, r; t) = -\hat{L}_A W^{(0)}(p, r; t) + 2r \frac{\partial}{\partial p} W^{(1)}(p, r; t) \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W^{(1)}(p, r; t) = & -(\hat{L}_A + \gamma) W^{(1)}(p, r; t) + 2r \frac{\partial}{\partial p} W^{(2)}(p, r; t) \\ & + 2\zeta r \left(p + \frac{m}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \right) W^{(0)}(p, r; t) \end{aligned} \quad (84)$$

および

(a) 揺動が速い場合（均一広がり）



(b) 揺動が遅い場合（不均一広がり）



図 22 二準位系のフォトンエコー理論との類推で揺動が速い場合は均一広がりの場合、揺動が遅い場合は不均一広がりの場合と解釈する事も出来る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W^{(n)}(p, r; t) = & -(\hat{L}_A + n\gamma) W^{(n)}(p, r; t) + 2r \frac{\partial}{\partial p} W^{(n+1)}(p, r; t) \\ & + 2n\zeta r \left(p + \frac{m}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \right) W^{(n-1)}(p, r; t) \end{aligned} \quad (85)$$

の形の階層方程式で書かれる事が知られている。¹⁹ この階層は無限に続くが、系を特徴付ける特性振動数（調和振動子ポテンシャルにおいては振動周波数） ω_A に対し $N\gamma \gg \omega_A$ を満たすような十分深い階層に対し

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W^{(N)}(p, r; t) = & -(\hat{L}_A + N\gamma) W^{(N)}(p, r; t) + 4\zeta r \frac{\partial}{\partial p} r \left(p + \frac{m}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \right) W^{(N)}(p, r; t) \\ & + 2N\zeta r \left(p + \frac{m}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \right) W^{(N-1)}(p, r; t) \end{aligned} \quad (86)$$

という関係式で閉じさせる事が出来る。この方程式は久保の確率過程的リユービュル方程式と似た3重対角の階層を持っているが²²、これは(82)式のスペクトル分布が確率過程的なマルコフノイズを生じさせる事に由来している^{13,14,15}。しかしながら確率過程的揺動を最初から仮定した確率過程的理論と異なりこの方程式はハミルトニアン系から導かれたので温度に比例した項がある。この方程式はこの項のおかげで系は熱平衡（古典極限でボルツマン分布）になるが、確率過程的理では平衡分布に達しない。確率過程的方程式は温度無限大の熱浴と結合している場合と等価であるが、2準位系などと違い今問題にしているポテンシャル系では、熱浴が無限大の温度を持つと全てのエネルギー状態が励起されてしまい物理的に意味のある答えを持つ事が出来ないという根本的な問題がある。この方程式の階層要素 $W^{(n)}$ は確率過程的理論で確率時間発展演算子の固有関数で展開した要素と同等の役割をしているが、動力的導出されたこの方程式では物理的な意味を持っている。すなわち $W^{(0)}$ は熱浴との相互作用を全て含んだ厳密な密度分布関数、 $W^{(1)}$ は厳密なものから一つだけ熱浴との相互作用を抜いたもの、 $W^{(2)}$ は2つ、

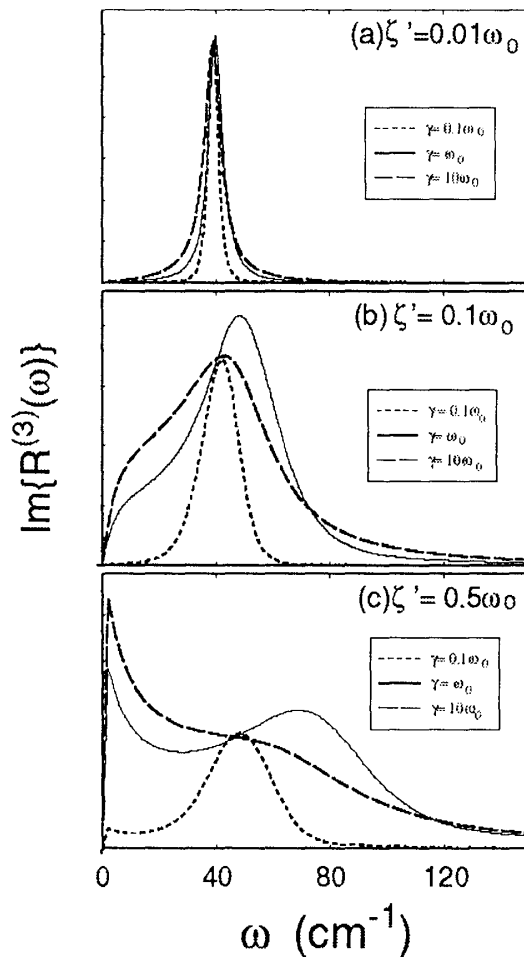


図 23 振動数揺動モデルでの2時間相関関数のフーリエ変換²⁰

と階層が増すにつれて摂動の次元が下がる形になっている。(これは通常の摂動理論と全く逆の次数依存性を持っている点に注意) 階層方程式は異なる次数の階層要素を結ぶレート方程式と解釈できる。このようなレート方程式は一般には閉じた形にならないが、ガウス・マルコフ的なスペクトル分布についてはこのように3重対角要素で閉じさせる事が出来るのである。

相関関数は5.1、5.2章の処方箋に従って計算される。解くべき運動方程式はこの場合階層方程式(83)-(86)であり、 N 個の要素全てを5.2の処方に従って時間発展させる必要がある。 $\zeta' \equiv \hbar \zeta / m \omega_0^2$ として異なる熱浴との相互作用の強さ、ノイズの緩和時間についての相関関数をフーリエ変換してプロットしたものを図23に示す。これらは図13(a)、14(a)に示された1次元の信号と比較される。相互作用の弱い場合(a)は緩和の速さによらずローレンツ形のスペクトルとなる。小さな ζ' についての結果、図23(a)は線形モデルの場合図14(a)に近い。線形モデルでは緩和はエネルギー準位のポピュレーション緩和によるが、非線形モデルの場合は $(aa^+ + aa^-) \Sigma (b_j + b_j^+)$ の項に由来する弾性的な揺動に起因する。この違いは後で見る高次分光でのみ詳細に区別可能である。図23(b)と(c)には熱浴との結合が中間的な場合と強い場合について示した。緩和が遅い場合(点線)ではピークはガウス型をしており図13(a)の δ が小さい場合に似ている。これは図22に示した不均一広がりでも説明した状況と一致している。このガウスピークは結合の強さが増加すると、有効振動数が増加するのでブルー(右)側にシフトする。緩和が速くなるとスペクトルは調和振動子の周波数ピークの他にゼロ周波数近くにピークを持つとうとする。これは大きな不均一広がりではゼロ周波数近くの振動子が現われるからである。(ゼロ以下はない)。図13と図23の違いは僅かでありこれを見る限りでは静的に振動子が分布している図13の状況と時間平均と揺動の速さの兼ね合いで不均一に分布していると解釈している図23の違いは区別できない。しかしながら、以下に見るように高次の相関関数で見ればこのような微妙な違いも大きな差異となって観測される。

2次元分光の信号を示す事にしよう。まずは5次のラマンまたは2次に赤外分光に対応するものを示そう。図24には異なる ζ' に対して γ が大きい場合と小さい場合の2つのケースについてプロットした。相関関数を生にプロットし、負の部分を実線で示している。このモデルでは $\langle [[q(t''), q(t')], q(0)] \rangle$ の項の寄与は消え、信号は $\alpha_1^2 \alpha_2$ に比例する事を注意しておこう。図24(a)、(a')は小さな熱浴結合の場合のものである。3次のラマン(又は1次の赤外)で示したように、1次元の分光では線形モデル(図14)も非線形モデル(図23)もローレンツ形を示しあまり区別されない。しかし2次元の分光では2者の違い(図14(b)と図24(a)、(a'))は明確である。線形モデルでは緩和はポピュレーション緩和で全てのエネルギー準位に生じるが、非線形モデルでは主に緩和は弾性的な準位の振動により生じており、対角成分 $|j\rangle\langle j|$ より非対角成分 $|j\rangle\langle j\pm 1|$ より主に生ずる。結果として T_2 方向に対する緩和の方が T_1 に対する緩和よりはるかに遅くなっている。熱浴との結合が中ぐらいの場合は図24(b)、(b')に示す。相関時間が長い場合(γ が小さい場合)は、図13(b')に示されたような $T_1 = T_2$ 軸のピーク(エコーピーク)

として観測される不均一広りの兆候が観測される。これに対して振動子の振動周期がノイズ相関時間と同じとなるような場合は、振動する前に緩和が起こってしまい、図 13(b)に示されたようなこのようなピークは観測されない。図 24(b.)に示されたように、このような効果は熱浴との結合が大きくなるとさらに顕著になる。ノイズの相関の効果は通常あまり顕著な効果として観測されないが、ここに示したように2次元分光では熱浴との相互作用の強さのみならず、ノ

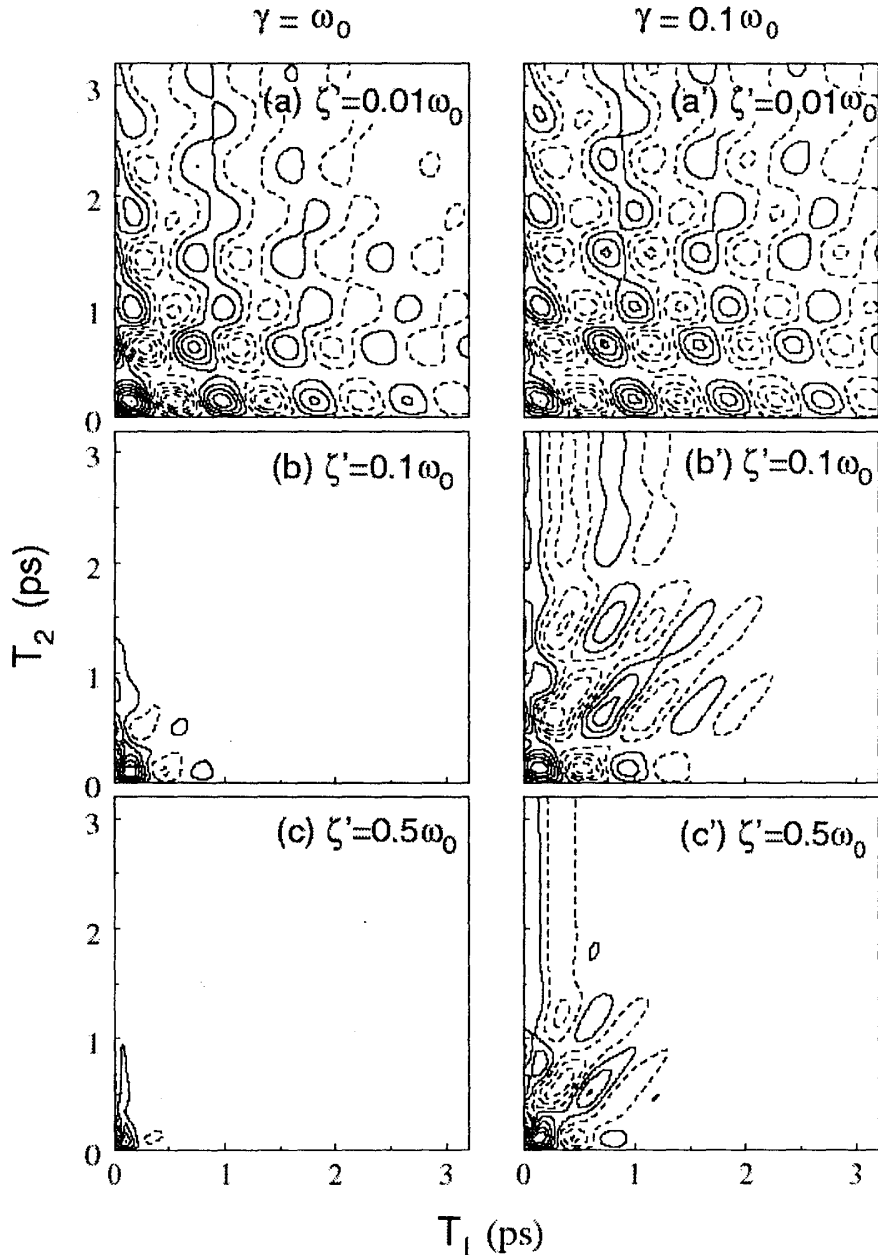


図 24 非線形熱浴結合に対する5次の2次元ラマン(又は2次の2次元赤外)。異なる熱浴結合強度、相関についてプロットした。左側はノイズ相関が短い場合、右は長い場合で上から下に行くに従い結合強度は増加する。(a)が均一広りの状況図 22(a)、(c')が不均一広がり図 22(b)に対応する²⁰。

イズ相関の長さまで評価可能となる。

不均一と均一の描像の対応は3次と5次のラマン（1次と2次の赤外）を見ている限りうまく行っているようであるが、7次のラマン（又は3次の赤外）を見ると相違が出てくる。この分光は遅延時間が3つあり、本来3次元分光であるが、ここでは真中の遅延時間をゼロとして、2次元分光として扱った。図25に7次のラマンの信号をプロットした。図25(a)は均一広がり

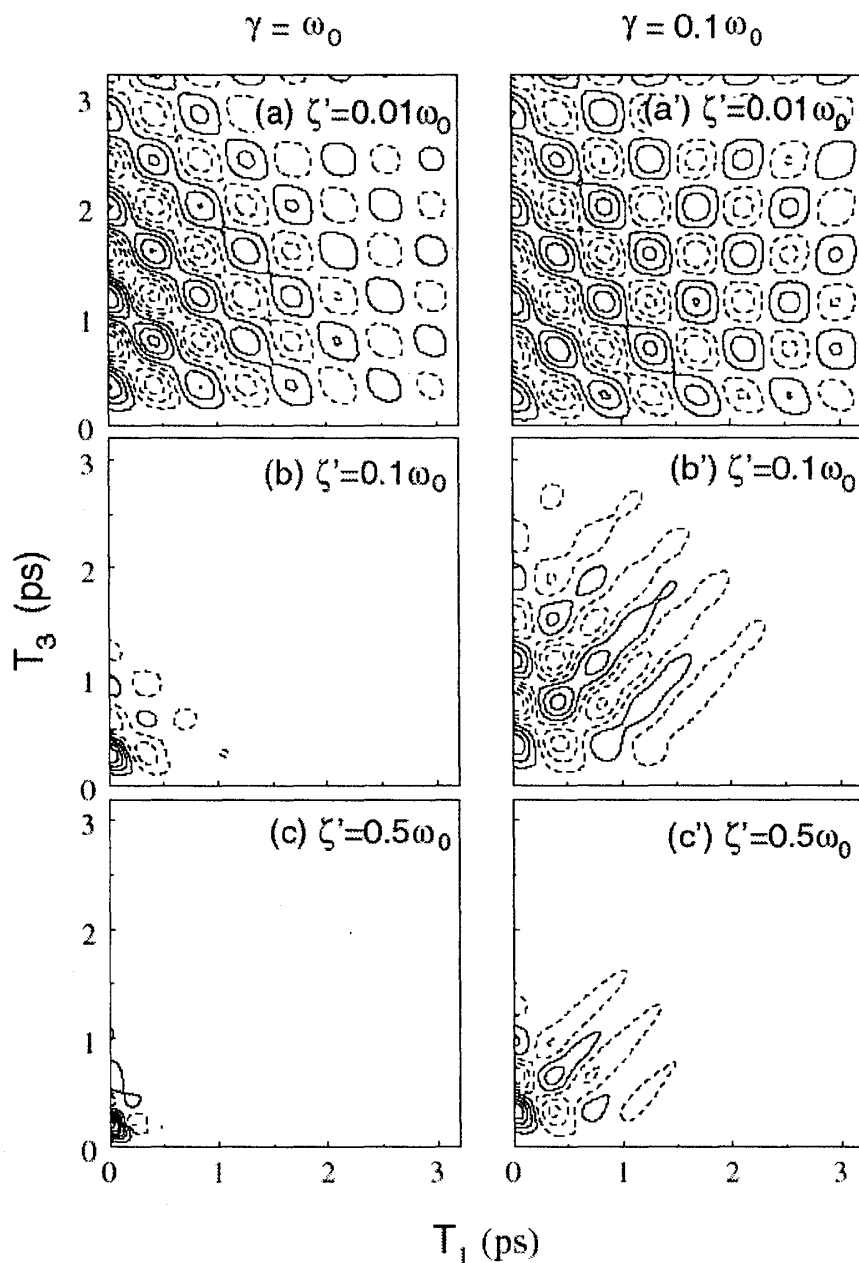


図25 非線形熱浴結合に対する7次の2次元ラマン（又は3次の2次元赤外）。信号を異なる熱浴との結合強度、相関についてプロットした。他の条件は図24と等しい。(a)が均一広がり図22(a)、(c)が不均一広がり図22(b)に対応する²⁰。

に対応しており、信号の振動がはっきり観測されている。熱浴との結合が増加すると、振動子の持つ振動数がはばけてくるので、このようなコヒーレント振動ははばけてくる。不均一の結果（図 22(c)と比較すべきは図 25(c')である。ラマンエコーや赤外エコー理論で予測されるところのエコーピーク（ $T_1=T_3$ のピーク）は図 22(c)においては観測されない。これは図 22(c)に示したような静的なモデルにおいては、調和振動子のエネルギー準位が等間隔であるためレベル間の振動がキャンセルし、 $\langle [q(t''), q(t')], q(t'), q(0) \rangle$ から生ずる α_1^4 に比例する項からの寄与が消えてしまうためである。（赤外やラマンエコーで予測されるエコー信号はこのオーダーである。）これに対して、非線形モデルでは振動数の揺動のためにこのキャンセルが完全におこらず α_1^4 である。これに由来して図 25(c')ではエコーが観測されている。この事は 7 次のラマンや 3 次の赤外では、静的な不均一分布と動的な不均一分布を区別可能な事を示している。またこのモデルについて 5 次のラマン（又は 2 次の赤外）と比較して重要な事は、5 次の場合信号は $\alpha_1^2 \alpha_2$ に比例しており α_2 が小さいと観測が困難であるに対し、7 次のラマン（3 次の赤外）では α_1^4 に比例するので α_2 によらず観測可能である。一般に高次の非線形分光の方が観測困難であるが、この場合のように 5 次より 7 次の方が観測が容易である可能性もある。

6. モード結合、非調和振動子性と周波数領域での 2 次元分光

これまで主に独立した 1 つの振動モードに着目して議論してきたが、ここで相互作用のある多モードについて議論しよう。簡単な例としては CO_2 の偏角や伸縮モードのような分子内の 2 モードを考えればよい（たんぱく質の多数のモードが結合しているような状況への拡張は自明であろう）。モデルとして緩和のある 2 つの振動モードを考える。各モードには弱い非調和振動子性があり、またモード間の相互作用があるとする。モデルハミルトニアンとして

$$H = \sum_s \left\{ \left[\frac{p_s^2}{2m_s} + \frac{1}{2} m_s \omega_s^2 q_s^2 \right] + \sum_j \left[\frac{(p_j^s)^2}{2m_j^s} + \frac{1}{2} m_j^s (\omega_j^s)^2 \left(x_j^s - \frac{c_j^s q_s}{m_j^s (\omega_j^s)^2} \right)^2 \right] \right\} + g(q_1, \dots, q_s, \dots) \quad (87)$$

の形を考えよう。ここでそれぞれのモードの非調和振動子性、モード結合は $g(q_1, \dots, q_s, \dots)$ で表わされるとした。以下非調和振動子性としては

$$g_{Anh}(q_1, \dots, q_s, \dots) = \frac{1}{3!} g_{sss} q_s^3 + \frac{1}{4!} g_{ssss} q_s^4 \quad (88)$$

モード結合としては 3 次のフェルミ共鳴

$$g_{Fermi}(q_1, \dots, q_s, \dots) = \frac{1}{3!} g_{ss's'} q_s q_{s'}^2 + \frac{1}{3!} g_{sss'} q_s^2 q_{s'} \quad (89)$$

と 4 次のダーリング・デニンソン共鳴

$$g_{DD}(q_1, \dots, q_s, \dots) = \frac{1}{2!2!} g_{ss's'} q_s^2 q_{s'}^2 \quad (90)$$

の場合について考察しよう。(双極子相互作用(たんぱく質分子等で重要)については文献²³参照。)多モード系では分極率や双極子もモードの座標の多寡関数になる。例えば分極の場合

$$\alpha(q_1, \dots, q_s, \dots) = \sum_s \alpha_1^{(s)} q_s + \frac{1}{2} \sum_{ss'} \alpha_2^{(ss')} q_s q_{s'} + \dots \quad (91)$$

多モードの多次元ラマンや赤外分光の応答関数は、5次のラマンと3次の赤外を例とすれば

$$R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) \equiv -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ss's'} \left\langle \left[\left[\alpha(\{q_{s'}(t_1+t_2)\}), \alpha(\{q_{s'}(t_1)\}) \right], \alpha(\{q_s(0)\}) \right] \right\rangle \quad (92)$$

や

$$R_{IR}^{(3)}(t_1, 0, t_3) \equiv -\frac{i}{\hbar^3} \sum_{s's's} \left\langle \left[\left[\left[\mu(\{q_{s'}(t_1+t_3)\}), \mu(\{q_{s'}(t_1)\}) \right], \mu(\{q_{s'}(t_1)\}) \right], \mu(\{q_s(0)\}) \right] \right\rangle \quad (93)$$

とかける。振動モードの中には赤外でだけ応答するもの(赤外活性)、ラマンでだけ応答するもの(ラマン活性)があり、一般に異なる活性を持つモード間の結合を調べる事は大変困難であるが、多次元分光においては、例えばラマンで励起して赤外で測定する事によりこれらの効果も調べる事が出来る。例えば2つの赤外で励起してラマンで観測する実験を考えるならこれは

$$R_{IR-Raman}^{(3)}(t_1, t_2) \equiv -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{s's's} \left\langle \left[\left[\alpha(\{q_{s'}(t_1+t_2)\}), \mu(\{q_{s'}(t_1)\}) \right], \mu(\{q_s(0)\}) \right] \right\rangle \quad (94)$$

と書かれる^{24,25}。モード間の結合がある場合の例としてあげたが、仮に1モードでも赤外、ラマン活性の両方を持つモードであればこのような実験は可能である。2次の赤外分光の信号は、固体表面に付着した分子等、異方性がある場合しか観測されない事が知られているが、赤外とラマンを混ぜる事によりこの次元の分光が可能となる。実際、ウイスコンシン大学の Wright らにより周波数変調する2本の赤外レーザーと1本の検出用ラマンレーザーによりこのような実験がなされている²⁶。

モード結合を検出するような実験においては時間領域の2次元プロットより2つの時間についてフーリエ変換した周波数領域でプロットした方が周波数の異なるモードを分離して見る事が出来るので議論しやすい。例えば周波数領域の5次のラマンは

$$R^{(5)}(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty dT_1 \int_0^\infty dT_2 e^{i\omega_1 T_1} e^{i\omega_2 T_2} R^{(5)}(T_1, T_2) \quad (95)$$

と定義される。モード結合が含まれるような多時間相関関数はハミルトニアンのうちモード結合を摂動展開し、多モードに対する生成母関数((52)式)を用いて計算すればよい。2モードの場合を考えると、フェルミ共鳴の場合相互作用中に座標が奇数個含まれているので5次のラマン(2次の赤外分光)では分極の最低次($\alpha(q_s) = \sum_s \alpha_1^{(s)} q_s$)として $\alpha_1^{(1)} (\alpha_1^{(2)})^2 g_{221} \langle [[q_2(t_1+t_2), q_2(t_1)], q_1(0)] \rangle$ や $(\alpha_1^{(1)})^2 \alpha_1^{(2)} g_{112} \langle [[q_1(t_1+t_2), q_1(t_1)], q_2(0)] \rangle$ 等の

寄与がある。それぞれのモードについて相互作用も含めて偶数個含まれていないと、 $\langle \rangle$ に含まれているガウス積分のため寄与は消える。ダーリング・デニンソン共鳴は相互作用中に座標が偶数個含まれており α_1^3 に比例する項はない。しかし 7 次のラマン (3 次の赤外分光) になると逆に α_1^4 に比例する項はフェルミ共鳴では相互作用に座標が奇数個現われてしまうため寄与せず、逆にダーリング・デニンソン共鳴では偶数個なので $(\alpha_1^{(1)})^2 (\alpha_1^{(2)})^2 g_{1122} \langle [[q_1(t_1+t_3), q_1(t_1)], q_2(t_1)], q_2(0)] \rangle$ 等の形の寄与がある。多次元分光ではこのように異なった次元の分光を行う事で異なった機構のモード結合を検出する事が可能である。非調和振動子成分や 3 次以上のモード結合がなければ、非線形分極率の効果が重要になる。多モードでは (91) 式に示したように分極率が多変数で表わされる場合があり、 $(\alpha_1^{(1)})^2 \alpha_2^{(12)} \langle [[q_2(t_1+t_2), q_1(t_1)], q_1(0)] \rangle$ 等の寄与が生ずる点が 1 モードと大きく異なる。

生成母関数を用いて計算した周波数領域での結果をまとめると以下ようになる²⁷。

$$R^{(5)}(\omega_1, \omega_2) = R_P^{(5)}(\omega_1, \omega_2) + R_{Anh}^{(5)}(\omega_1, \omega_2) \quad (96)$$

ここで

$$R_P^{(5)}(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \frac{\alpha_1^{(s)} \alpha_1^{(s')} \alpha_2^{(ss')}}{\zeta_s \zeta_{s'} M_s M_{s'}} \sum_{n=1}^4 \frac{(-1)^n (-\Omega_{1n} \Omega_{2n} + \Gamma \Gamma_n - i \Gamma_n \omega_1 - i \Gamma_n \omega_2 - \omega_1 \omega_2)}{(\Gamma^2 + \Omega_{1n}^2 - 2i \Gamma \omega_1 - \omega_1^2)(\Gamma_n^2 + \Omega_{2n}^2 - 2i \Gamma_n \omega_2 - \omega_2^2)} \quad (97)$$

は非線形分極から寄与

$$R_{Anh}^{(5)}(\omega_1, \omega_2) = - \sum_{ss's''} \frac{g_{ss's''} \alpha_1^{(s)} \alpha_1^{(s')} \alpha_1^{(s'')}}{4 M_s M_{s'} M_{s''} \zeta_s \zeta_{s'} \zeta_{s''}} \sum_{n=1}^4 (-1)^n \left(\tilde{F}_{1n}(\omega_1, \omega_2) - \tilde{F}_{2n}(\omega_1, \omega_2) \right) \quad (98)$$

及び

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{2n}(\omega_1, \omega_2) = & \frac{\Gamma_0 [\Omega_{2n}^{(m)} (\Gamma - i\omega_1) + \Omega_{1n} (\Gamma_m - i\omega_2)]}{(\Gamma_0^2 + \Omega_{0n}^2)(\Gamma^2 + \Omega_{1n}^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2)[\Gamma_m^2 + (\Omega_{2n}^{(m)})^2 - 2i\Gamma_m\omega_2 - \omega_2^2]} \\ & + \frac{\Omega_{0n} (-\Omega_{1n} \Omega_{2n}^{(m)} + \Gamma \Gamma_m - i \Gamma_m \omega_1 - i \Gamma_m \omega_2 - \omega_1 \omega_2)}{(\Gamma_0^2 + \Omega_{0n}^2)(\Gamma^2 + \Omega_{1n}^2 - 2i\Gamma\omega_1 - \omega_1^2)[\Gamma_m^2 + (\Omega_{2n}^{(m)})^2 - 2i\Gamma_m\omega_2 - \omega_2^2]} \end{aligned} \quad (99)$$

は 3 次の非調和振動子性とフェルミ共鳴によるモード結合の効果の寄与である。ここで

$$\Gamma = \gamma_s/2, \quad \zeta_s = \sqrt{\Omega_s^2 - \gamma_s^2/4} \quad (100)$$

で簡略化のため

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Omega_{11} & \Omega_{21} \\ \Gamma_2 & \Omega_{12} & \Omega_{22} \\ \Gamma_3 & \Omega_{13} & \Omega_{23} \\ \Gamma_4 & \Omega_{14} & \Omega_{24} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \gamma_s/2 & \zeta_{s'} & \zeta_s \\ \gamma_s/2 & -\zeta_{s'} & \zeta_s \\ (\gamma_s + \gamma_{s'})/2 & \zeta_{s'} & \zeta_s + \zeta_{s'} \\ (\gamma_s + \gamma_{s'})/2 & -\zeta_{s'} & \zeta_s - \zeta_{s'} \end{pmatrix} \quad (101)$$

と置いた。

緩和モードとして $\Omega_1 = 258 [\text{cm}^{-1}]$ 、 $\Omega_2 = 368 [\text{cm}^{-1}]$ 、 $\gamma_1 = 15 [\text{cm}^{-1}]$ 、 $\gamma_2 = 22 [\text{cm}^{-1}]$ の2つを考える。(緩和が弱いので $\zeta_s \approx \Omega_s$ である。) 上記の式をもとに (a) 非線形分極で結合した場合 ($g_{ss's'} = 0$)、(b) $\alpha_2^{(ss')} = 0$ 、 $g_{233} = g_{323} = g_{332} = g$ 以外の $g_{ss's'}$ がゼロの場合、(c) $\alpha_2^{(ss')} = 0$ 、 $g_{322} = g_{232} = g_{223} = g$ 以外の $g_{ss's'}$ がゼロの場合の3つの場合をプロットしたのが図26である。

まずモード結合がない場合 ((97)式)、図26(a)では分極率の2次の展開が二つの座標の関数で表される事に由来する相関関数の交差項 ($(\alpha_1^{(s)})^2 \alpha_2^{(ss')}$ に比例) の寄与が含まれている。独立の2つのモードが存在する場合、(58)式よりピーク位置は $(\omega_1, \omega_2) = (\pm\zeta_s, \zeta_s)$ 、 $(\pm\zeta_s, 0)$ 、 $(\pm\zeta_s, \pm 2\zeta_s)$ 等に現れる。(しかしながら図26では各モードの緩和の違い等によりグラフ上で全部は見えていない。) 分極率を介してしてのモード間の結合があると、これ以外に小さいが $(\zeta_s, \zeta_{s'})$ や $(\zeta_s, \zeta_{s'} - \zeta_s)$ 等のピークが生じている事が観測される。フェルミ共鳴がある場合を図26(b)、(c)に示す。モード結合があると交差項の存在がより顕著になる事が理解される。特徴的なのは交差項の形により (Ω_1, Ω_1) 及び (Ω_2, Ω_2) のピークの強度が入れ代わる事である。これは相関関数の要素として $g_{221} \langle [q_2(t_1+t_2), q_2(t_1)], q_1(0) \rangle$ や $g_{112} \langle [q_1(t_1+t_2), q_1(t_1)], q_2(0) \rangle$ 等のうち $[q_2(t_1+t_2), q_2(t_1)]$ や $[q_1(t_1+t_2), q_1(t_1)]$ 等の部分が振動に現われてくるからである。

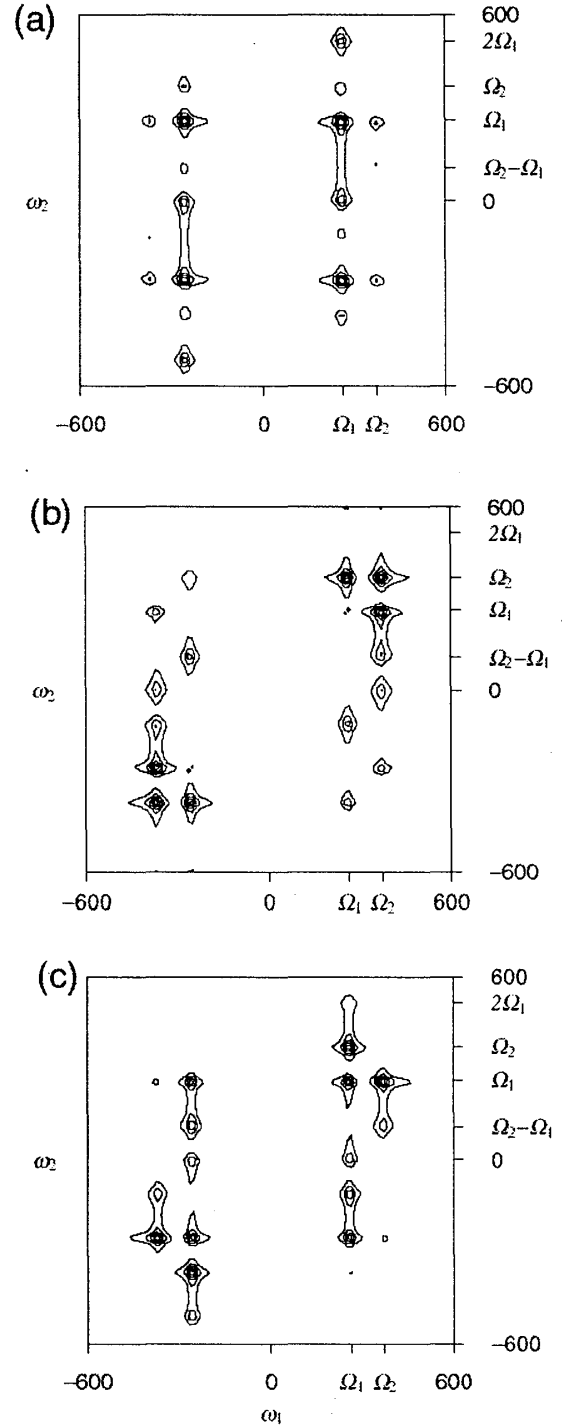


図26 周波数領域の5次ラマン。(a)は非線形分極、(b)は $q_1 q_2^2$ 、(c)は $q_1^2 q_2$ 型のモード結合がある場合²⁷

次にダーリング・デニンソン共鳴についての結果を示そう。この過程は分極率か双極子の1次のオーダーとして、7次のラマンか3次の赤外分光で検出される。分極率が線形であると過程すると周波数領域での3次の赤外分光の信号は²⁸

$$I(\omega_1, \omega_2) = I_{Anh}(\omega_1, \omega_2) + I_{D-D}(\omega_1, \omega_2) \quad (102)$$

と書ける。ここで非調和振動子の成分は

$$I_{Anh}(\omega_1, \omega_2) = F^{(1111)}(\omega_1, \omega_3) + F^{(2222)}(\omega_1, \omega_3) \quad (103)$$

ダーリング・デニンソン結合部分は

$$I_{D-D}(\omega_1, \omega_2) = F^{(1122)}(\omega_1, \omega_3) + F^{(1212)}(\omega_1, \omega_3) + F^{(1221)}(\omega_1, \omega_3) \\ + F^{(2112)}(\omega_1, \omega_3) + F^{(2121)}(\omega_1, \omega_3) + F^{(2211)}(\omega_1, \omega_3) \quad (104)$$

と書かれる。ここで $\Gamma_{jkl} = \Gamma_j + \Gamma_k + \Gamma_l$ 、 $\zeta_{jkl} = \varepsilon_j \zeta_j + \varepsilon_k \zeta_k + \varepsilon_l \zeta_l$ ($\varepsilon_4 = -\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3$ とした) とおき

$$F^{(ijkl)}(\omega_1, \omega_3) = \frac{1}{8} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^4 \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 = \pm} \frac{1}{M_i M_j M_k M_l \zeta_i \zeta_j \zeta_k \zeta_l} \\ \times \frac{\varepsilon_1 (\Gamma_{jkl} - i\omega_3) [(\Gamma_j - i\omega_1)(\Gamma_i - i\omega_3) + \varepsilon_2 \zeta_i \zeta_j] + \zeta_{jkl} [(\Gamma_j - i\omega_1) \zeta_i - \varepsilon_2 (\Gamma_i - i\omega_3) \zeta_j]}{\prod_{s=\pm} [\Gamma_i - (i\omega_3 - s\zeta_i)] [\Gamma_j - (i\omega_1 - s\zeta_j)] [\Gamma_{jkl} - i(\omega_3 - s\zeta_{jkl})]} \quad (105)$$

と定義した。ダーリング・デニンソン結合及び4次の非調和振動子がある場合の7次のラマン又は3次の赤外分光に対する2次元信号を図27に示す。計算を実行するにあたり、メチルクロライドのCH伸縮を想定して $\Omega_1 = 3112[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\Omega_2 = 3174[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 36[\text{cm}^{-1}]$ とし、非線形性や非調和振動子性の強度として $g_{1122} = g_{1111} = g_{2222} = -31.6$ と選んだ。

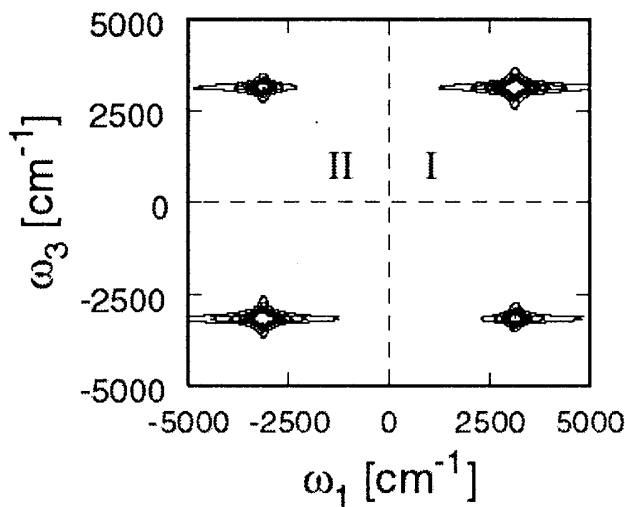


図27 ダーリング・デニンソン結合及び4次の非調和振動子性のある2モード振動子の2次元赤外分光。

このうち第一象限、第二象限の部分を実際の信号[(a)、(a')]、ダーリング・デニンソン結合部分からの寄与[(b)、(b')]、4 次の非調和振動子部分からの寄与[(c)、(c')]にわけて図に示した。第一象限の結果においては、非調和振動子による効果は、周波数の対角成分 (Ω) に強くピークが現れ、モード結合は対角成分も非対角成分も均等に現れている。これに対し第

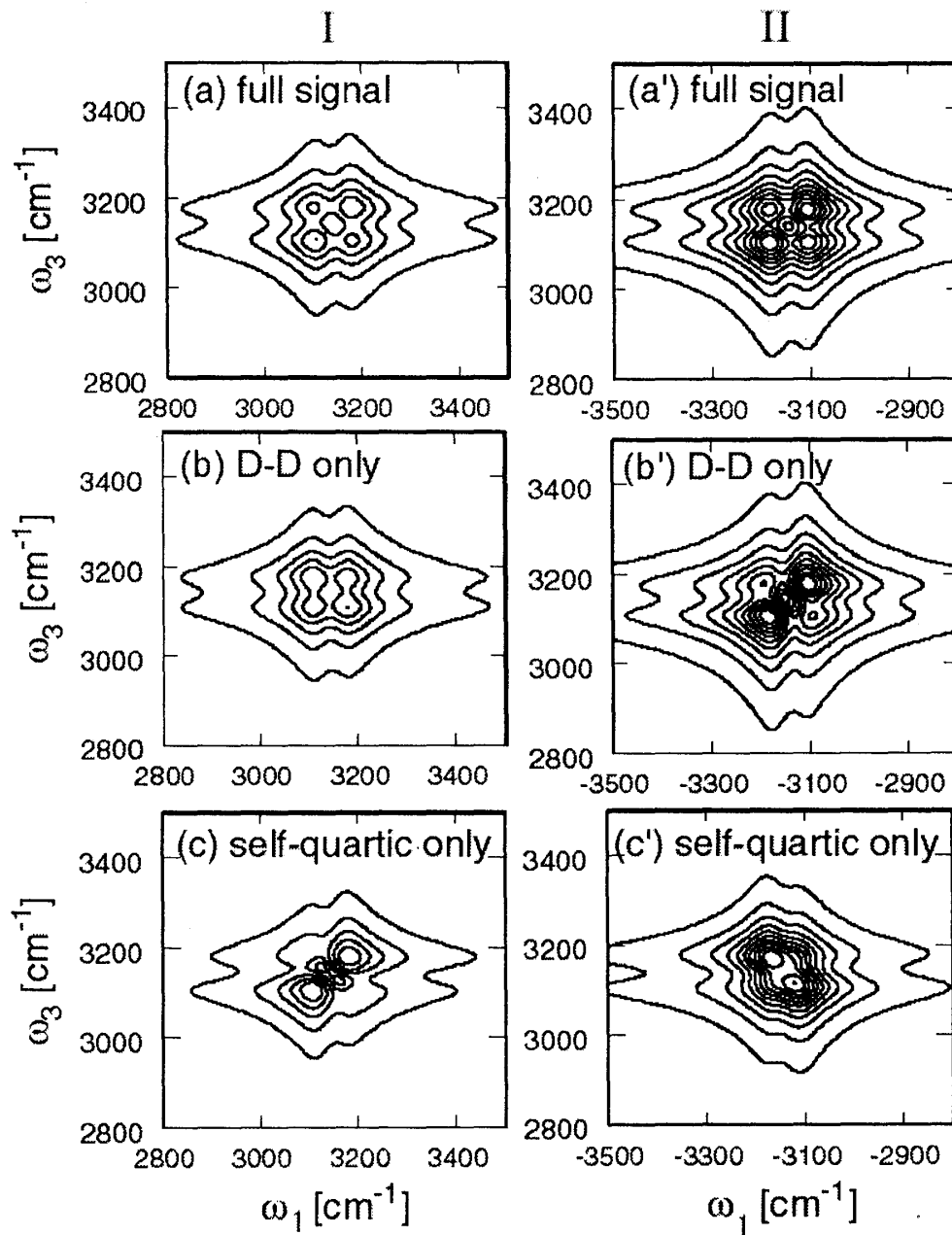


図 28 図 27 の第一象限(I)、第二象限(II)を (a)全体、(b)ダーリング・デニンソン結合部分、(c)4 次の非調和振動子部分にわけて図に示した。

二象限の結果は(b')と(c')で対角と非対角で反対方向に現われている。第一象限の対角成分のピークは対応するダイアグラムを書き下す事により、位相が再配置しないタイプの過程に対応するが、第2象限については位相が再配置するタイプの過程に対する事が示されている。両方を組み合わせて比較する事により、それぞれの強度を個々に評価する事が可能である。

これらの応用として、2次元分光法はたんぱく質中の構造等を研究する上で重要な、双極子・双極子相互作用を介したモード結合等の研究にもその有用性が示されている²⁹。なお、3次の赤外については準位モデルを用いた研究もあるが、結果は同様である^{30,31}。

7. 分子動力学によるシミュレーション

分子動力学のアプローチから複雑な分子性液体やたんぱく質等の動力学的性質を調べ、実験観測量を計算し実験結果と比較する事は、実験結果を解釈する上でも、またシミュレーションの正しさを検証する上でも重要である。2次元分光の実験観測量は、複数の量子力学的な交換子で定義されており、またモデルや近似に大変敏感な物理量なので、分子動力学で計算する事は容易ならざる問題である。にもかかわらず、急激に発展しつつある実験を解析するという必然性と、これまでの物理量では観測されなかった物理が見えるのではという期待から、いくつかの試みがなされてきた。これまで行われたシミュレーションは実験の興味とも対応し、5次の2次元ラマンは液体分子の分子間振動について、3次の2次元赤外分光はペプチド等の分子の分子内振動について行われている。以下でそれらについて紹介しよう。

7.1 5次の2次元ラマン分光のシミュレーション

量子力学的複交換子で定義されている多次元の信号を、古典的なMDで計算するためには、なんらかの処方が必要である。アプローチの一つとして分子の運動を基準振動解析して、調和振動子の集まりとして表し(46)式等より計算する手法がある。これはシミュレーションをもとにしたモデル計算とも言えるもので、3次のラマン分光では非常によい一致を見たが、高次相関関数は非調和振動子性等に非常に敏感な物理量なので、その有効性はケースバイケースであるがアプローチとしては比較的容易であり、シミュレーションの原点となる。斉藤らは2硫化イオウ溶液と水について基準座標解析を基礎にした不均一極限について議論し、分極を介してモードが結合している場合の2通りについて興味深い考察を行っている^{32,33} (基準座標による解析については、Keyes らの文献も参照³⁴)。他のアプローチとしては、交換子を古典近似を仮定する事によりポアソン括弧

$$-\frac{i}{\hbar}[\hat{A}, \hat{B}] \rightarrow \{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (106)$$

に置きかえ、これを分子動力学シミュレーションで直接評価するやり方がある。この処方に従うと3次のラマン応答関数

$$R_{Raman}^{(3)}(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [\alpha(\mathbf{q}(t)), \alpha(\mathbf{q})] \rangle = \frac{i}{\hbar} \text{tr} \left(\alpha(\mathbf{q}(t)) [\alpha(\mathbf{q}), \hat{\rho}^{eq}] \right) \quad (107)$$

は

$$\begin{aligned} R_{Raman}^{(3)}(t) &\rightarrow -\text{tr} \left(\alpha(\mathbf{q}(t)) \{ \alpha(\mathbf{q}), \rho^{eq} \} \right) = -\text{tr} \left(\alpha(\mathbf{q}(t)) \left[\frac{\partial \alpha(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial \rho^{eq}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial \alpha(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial \rho^{eq}}{\partial \mathbf{q}} \right] \right) \\ &= -\text{tr} \left(\alpha(\mathbf{q}(t)) \left[\frac{\partial \alpha(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \left(-\beta \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \rho^{eq} \right) \right] \right) = \beta \text{tr} \left(\alpha(\mathbf{q}(t)) \left[\frac{\partial \alpha(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \rho^{eq} \right] \right) \\ &= \beta \langle \alpha(\mathbf{q}(t)) \dot{\alpha}(\mathbf{q}) \rangle \end{aligned} \quad (108)$$

となる。これを用いて5次の2次元ラマンの応答関数((34)式)は

$$\begin{aligned} R_{Raman}^{(5)}(t_1, t_2) &= \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \langle \alpha(\mathbf{q}(t_1 + t_2)) \dot{\alpha}(\mathbf{q}(t_1)) \alpha(\mathbf{q}) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{k_B T} \langle \alpha(\mathbf{q}(t_1 + t_2)) \{ \alpha(\mathbf{q}(t_1)), \dot{\alpha}(\mathbf{q}) \} \rangle \end{aligned} \quad (109)$$

と書かれる。非線形分光の信号を得るためには、個々の粒子に対するニュートン方程式を解く他に、この要素であるポアソン括弧に由来する軌道の変化

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \\ \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{q} \partial \mathbf{p}} & \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}} \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{q} \partial \mathbf{q}} & -\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{q} \partial \mathbf{p}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \\ \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \end{pmatrix} \quad (110)$$

を解く必要がある。この軌道は、多時間相関関数であるために収束が遅く計算が困難であるが、原子又は分子数を少数にする事により計算を軽減しXeに対しての計算がなされている³⁵。その結果は基準座標解析を基にした結果と異なっているが、直接分極等を計算するこの手法は回転運動等、非調和振動子的要素を取り入れており、より正確な記述をしていると期待されるが、現状では統計平均の難しさから非常に少数の分子系についてしかシミュレーションが実行出来ないという難点がある。最近新たに試みられたアプローチとしては、分子動力学計算している分子に分極を付加し、そこに外場として実際の実験状況に対応した複数のレーザー場をかけて、分子に誘起された分極とそれが周囲の分子に及ぼす影響を取り入れながら、直接信号をシミュレーションするやり方がある^{36,37,38}。この手法は相関関数を直接計算する必要がない点計算は容易であるが、結果は完全に古典的である。交換子で表されたレーザー場の相互作用を、ポアソンブラケットで置き換えた半古典的近似と、この手法が一致するかどうかは注意深く検証する必要がある。

7.2 3次の2次元赤外分光のシミュレーション

赤外の2次元分光の大きな目標の一つは、たんぱく質等の大きな分子の分子内振動を解析する事により、構造の変化や機能を探求する事にある。このような分子を溶媒の効果も取り入れてシミュレーションする事は、それ自体が非常に困難であり、現状では直接相関関数を計算するまでいたってない。これまでなされた試みは、溶液やペプチド分子に対しMDシミュレーションをもとにエネルギー準位等、モデル化した分子振動のパラメーターを決め、それを基に計算するというものである^{39,40,41,42}。今後は5次の2次元ラマンと同様、直接相関関数やレーザー場下での双極子を計算する方向に向かうと思われるが、3次の2次元赤外分光はレーザー相互作用の交換子が3つ含まれており、対象となる分子も大きく平均化が大変である等、克服すべき問題はたくさんある。しかしながら、たんぱく質の分子内振動や、たんぱく質と溶媒間のモード結合がわかれば、たんぱく質からのエネルギーの流れが理解する上で有用な情報をもたらすであろう。

なお、実験と計算結果を比較する場合、位相整合条件⁴³や偏光⁴⁴や誘起された双極子の方向⁴⁵等を考慮する事も重要である。

8. 実験

8.1 2次元ラマン分光

2次元分光の有用性が理論的に示されて以来³、多くの実験が試みられている。まず行われたのが5次の2次元ラマン分光である。実験はまず分子研吉原グループ富永ら^{46,47}によって試みられた。さらにシカゴ大学 Fleming グループの Tokmakoff^{48,49,50}、グロニンゲン大学 Dupprn グループ Steffen⁵¹らにより2次元マップがとられた。しかしながらこれら初期の実験は、カスケード効果と呼ばれる、複数の分子間に跨る低次の光学過程の組み合わせによる信号の効果が

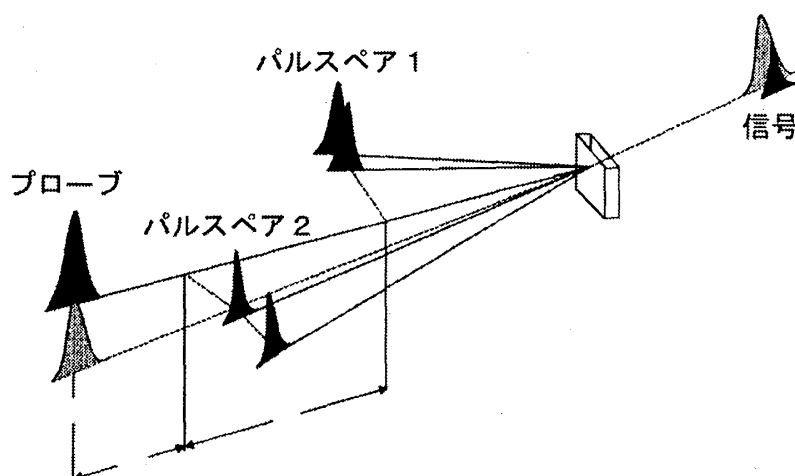


図 29 2次元5次光学過程の実験のパルス配置

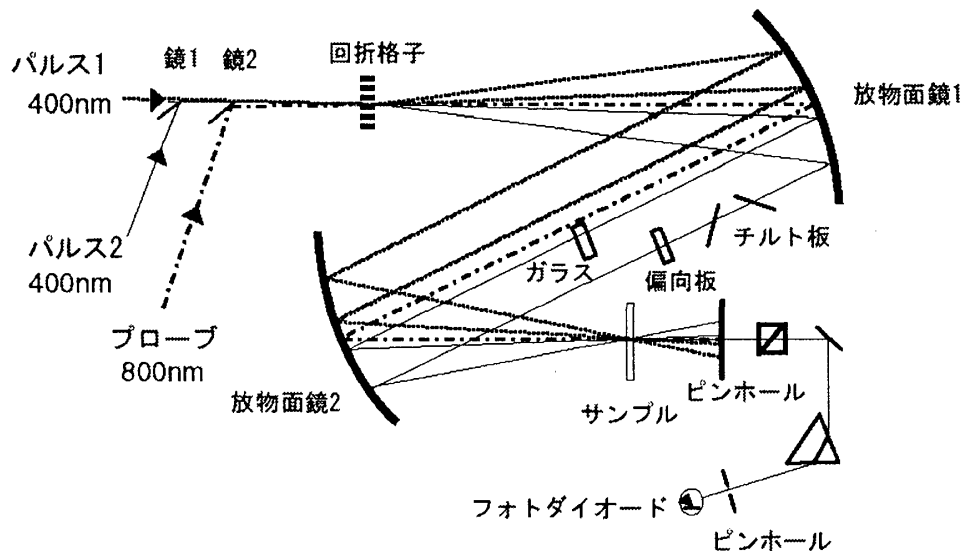


図 30 回折分光法による2次元の5次光学過程の実験装置 (Miller 氏提供の図を基に作成)

よく分離されていないという指摘があり、さらなる実験の改良が求められた^{52,53}。トロント大学 Miller グループ^{54,55}、U C B の Fleming グループの Blank ら^{56,57}、MIT の Tokmakoff グループ⁵⁸らはこれらの困難を克服し、 CS_2 についての実験を成功させた。ここでは Miller グループらに実験装置とその結果について紹介しよう。

レーザー分光の実験では、位相整合条件と呼ばれるレーザーの入射方向や周波数、偏光を選ぶ事により、特定の次数の光学過程を分離抽出して測定する事が可能である。5 次の場合も同様である。図 29 に Miller らの用いたレーザーパルスの配置図を示す。ラマン過程は一組のレーザーパルスが一つの振動励起を引き起こす。ポンプ・パルスと呼ばれる励起パルス 1 番目の組のレーザーを 1、2、二番目のレーザーの組を 3、4 としよう。ラマンは自発的に光を放出する過程ではないので (散乱過程)、分極を誘起させる測定用のレーザーが必要である。これを 5 番目のレーザーとする。1 組目と 2 組目のレーザーパルスの時間差を T_1 、2 組目と測定用のパルスの時間差を T_2 とする。位相整合条件は信号の検出される方向を $\mathbf{k}_s$ 、5 本のレーザーの方向を $\mathbf{k}_j$ とすると、 $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_5 + (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) - (\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4)$ となる。誘起された分極を測定するためには、その光をそのまま見るやり方もあるが、ここでは、図 29 に示したように $\mathbf{k}_s$ 方向に 6 つ目のレーザーパルスを配置し、その吸収強度の変化から分極の大きさを調べている。6 本のレーザーを用いているので、6 波混合と呼ばれる事もある。

Miller らの実験の特徴は、図 30 に示したように 6 本のレーザービームを 1 本のビームより回折格子を通過させて分離する事により同時に生成している点で、これにより各レーザーの位相が揃い測定感度を大幅に向上する。

光源として 800nm の波長、80fs のパルス幅のチタンサファイア・レーザーが用いている。この一本のレーザーをハーフミラー等で 3 本のわけ、それをさらに回折格子を通す事により 2 組のポンプパルスと 1 組のプロープパルスとして用いる。それぞれのパルスは違う経路を通過させ、光路長を変化させる事により、パルスが試料に到達する時間を変化させる事が出来る。2 組のポンプ・パルスは周波数変調により 800nm から 400nm に落として使っている。この 3 組のパルスは回折格子の同じところを通過させて生成されており、それらを放物面鏡で反射させ、位相整合条件を満たしてサンプルに照射するよう調節されている。

試料を通過した光のうちプロープ光だけピンホールを用いて取り出され、光ダイオードで

その強度が検出される。レーザーの実験では、方向や強さ以外に、偏光という自由度があるのだが、この実験でも放物面鏡の間に偏光板を挿入する事でこのような改良もなされている。実験結果を図 31 に示す。枠内は実験に対応するレーザーの配置を示したものである。実験は偏光を用いて感度をよくしており（ヘテロダイン検出）、ここで示した図はそのうちの zzzzzz 成分と呼ばれるものである。実験結果では $T_1 = 0$ [fs] でゼロにならないが、これは実際の実験ではパルス幅 70fs と有限である事に起因する。実験結果は縦に大きく伸びており、現在理論的な側面からその原因が究明されているが、図 13(b) や図 24(c) や (c') に表れている $T_1 = 0$ のピークと類似しており、均一広がり的な事に起因しているのではないかと想像される。分子動力学との比較等、詳細な研究は現在進行中である。Miller らの結果は実験状況が微妙に異なっており、Fleming らや Tokmakoff らの結果と微妙に異なっているのであるが、この理由についても現在詳細な検討が行われている。液体分子の集団モードは調和振動子性が高いため、5 次の光学過程で信号を得るためには α_2 に依存する信号を検出するため、非常に困難な実験になるが、分極率に依存するラマン分光は液体分子の構造を探るには優れた手法であり、今後も異なる溶液について行われていくものと思われる。またこれまで試みられた事がないが、非調和振動子性の高い分子内振動は、信号が非線形の分極に依存しない分溶液より信号の検出が容易なはずであり、将来性のある方向であると思われる。

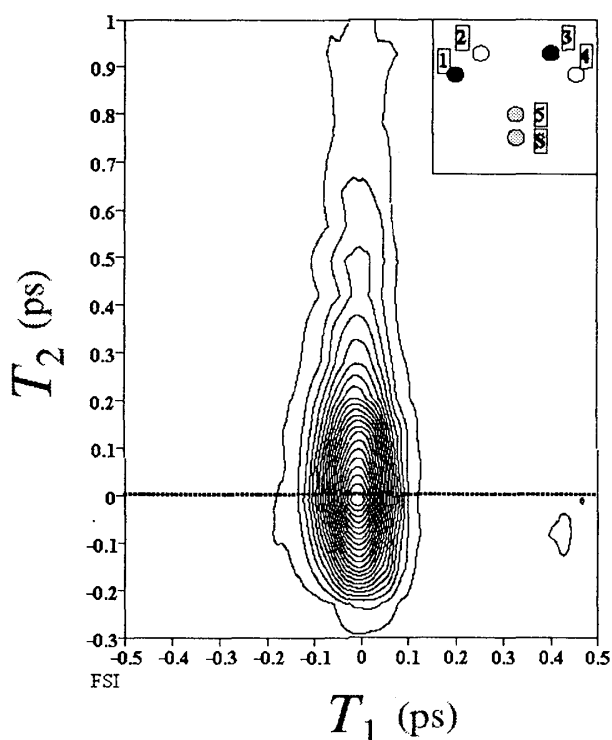


図 31 C S₂ について得られた 2 次元分光⁵⁴

8.2 2次元赤外2重共鳴分光 (DOVE)

分光には3章で示した時間間隔の異なる複数のパルスを用いる時間領域の実験の他に、周波数の異なる複数の連続発振するレーザーを用いた周波数領域の実験がある。例えば(18)式中のレーザー場を $E(t-\tau) = E_0 \sin \omega(t-\tau)$ とし、連続波 ($t \rightarrow \infty$) を考えると信号はレーザー周波数のフーリエ変換の形となり、周波数を変える事により周波数領域のデータが得られる事がわかる。この考えをさらに発展させれば、複数の周波数変調可能なレーザーを用いた、周波数領域での2次元分光も可能であろう⁵⁹。このような提案と独立に、ウイスコンシン大学のWrightらは、2つの周波数可変なレーザーと一つのラマン検出レーザーを用いた周波数領域の実験を行った。^{26,60,61,62,63,64,65,66} この実験は2次の2次元赤外分光(5次の2次元ラマンに相当)に相当する情報を周波数領域で行っているのであるが、この実験がユニークなのは検出にラマン過程を用いたところで、これより赤外分光のみでは分子の対称性より3時間の相関関数が消えてしまうという原理的問題点を克服している。Wrightらはこの実験でアセトニトリルとその同位体の混合溶液やベンゼンとその同位体の混合溶液等の測定を行っている。

8.3 2次元赤外分光

分子振動を励起するには、二つのレーザーの周波数差を用いたラマン過程か、1つのレーザーで励起する赤外共鳴励起過程が考えられる。赤外励起を用いた2次元分光は、等方的な分子では3時間の相関関数が消える事より、表面や検出にラマンを用いる等の特別な場合を除き、4次の相関関数を対象とした3次の2次元赤外分光が、最低次の2次元分光の実験となる。赤外領域のレーザーパルスを得る事は近年まで技術的に困難であったが、冷戦が終わり軍事技術であった赤外分光の技術が有用になった事もあり、ここ数年急速に発達している。多次元の赤外の実験は、まずペンシルバニア大HochstrasserグループのHammらによりペプチドを対象として行われた^{67,68,69}。Hochstrasserグループは3次の赤外分光である3パルス赤外エコー技術を用いてミオグロビン分子の振動緩和、最近ではシクロヘキサン色素等の液体、N-methylacetamide-D ($\text{CH}_3\text{CONDCH}_3$)⁷⁰やacetylproline-NH₂^{71,72}のモード結合を調べる等、精力的に研究を行っており、またその解析のためMDシミュレーションも始めている。Hammはドイツに帰国後、2次元分光のたんぱく質ホールディングへの応用を探る一方、D₂O中のAla₃の不均一広がりやモード結合を調べるなど精力的に研究を行っている^{73,74}。これとは独立にTokmakoffグループは、ヘキサン溶液中のRh(CO)₂(C₅H₇O₂)の分子の2つモード結合についての2次元赤外スペクトルを得て、モデルと比較しながら詳細な解析を行っている^{75,76,77}。溶液については、イリノイ大学のDlottが3つのパルス間隔を全て可変にして(3D)水やアルコールを解析している⁷⁸。理論的な側面からもさまざまな研究がなされている^{79,80,81}。2次元ラマン分光に比較すると2次元赤外分光の方が扱うレーザービーム数が少ないという点において実験が多少容易である。たんぱく質等の構造解析を目標として、今後もこの方面の研究は進む事と

期待されるが、複雑な分子に対して得られる信号は一般に複雑で解析が難しく、そのためにはシミュレーション等の理論的なサポートが不可欠である。

9. まとめ

以上を示したように高次相関関数は系の些細な違いに敏感に反応する物理量であり、凝縮相中分子の分光解析のように、スペクトルが広がってしまい解析が困難な物質を調べるのに有用な物理量である。今回は示さなかったが、多次元分光の観測量は振動子の初期値にも敏感であり、振動モードの非平衡な初期状態を調べるのにも役に立つ⁸²。液体論を用いた計算等、理論的なアプローチも多様となってきたが⁸³、様々なモデルや条件で多次元相関関数が敏感に変化する事は理解されてきたが、実際どのように変化するかを計算してみなるまでわからない。ここでは分光を対象としたが、この議論のポイントは高次相関関数の鋭敏性であり、マイクロ波や音波等の多次元応答関数を測定する事が可能であれば、これらへの応用も考えられる。本格的な研究はまさに端尾にいたばかりと言ってよい。

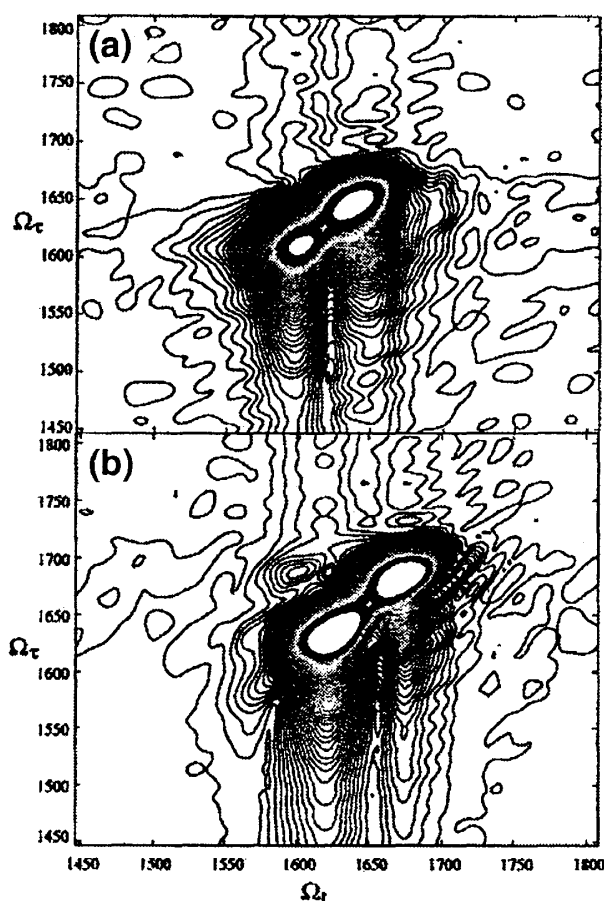


図 32 D₂O 中の N-methylacetamide-D に対する 2 次元赤外分光の信号。(a)では D₂O のピークが 1620 及び 1670 cm^{-1} に (b)ではクロロホルムのピークが対角ピークとして同様に現われる。詳細は文献 71 参照

参考文献

-
- [1] 谷村吉隆、「化学物理」数理科学別冊（サイエンス社、近刊）
 - [2] S. Mukamel, *Principles of nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
 - [3] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
 - [4] H. Grabert, P. Schramm and G.-L. Ingold, Phys. Rep. **168**, 115 (1988).
 - [5] M. Cho, J. Chem. Phys. **113**, 7746 (2000).
 - [6] S. Mukamel, A. Piryatinski, V. Chernyak, J. Chem. Phys. **110**, 1711 (1999).
 - [7] T. Steffen and K. Duppen, Phys. Rev. Lett. **76**, 1224 (1996).
 - [8] T. Steffen, J. T. Fourkas, and K. Duppen J. Chem. Phys. **105**, 7364 (1996).
 - [9] E. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).
 - [10] W. R. Frensley, Rev. Mod. Phys. **62**, 745 (1990).
 - [11] K. Okumura and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **105**, 7294 (1996).
 - [12] K. Okumura and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **106**, 1687 (1997).
 - [13] Y. Tanimura and P. G. Wolynes, Phys. Rev. A **43**, 4131 (1991).
 - [14] Y. Tanimura and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **96**, 8485 (1992).
 - [15] Y. Tanimura and Y. Maruyama, J. Chem. Phys. **107**, 1779-1793 (1997).
 - [16] Y. Maruyama and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **292**, 28 (1998).
 - [17] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Physica, A **121**, 587 (1983).
 - [18] Y. Tanimura, Chem. Phys. **233**, 217 (1998).
 - [19] T. Steffen and Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3115 (2000).
 - [20] Y. Tanimura and T. Steffen, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 4095 (2000).
 - [21] Y. Tanimura and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1199 (1989).
 - [22] R. Kubo, Adv. Chem. Phys. **15**, 101 (1969).
 - [23] K. Okumura, A. Tokmakoff, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **111**, 492 (1999).
 - [24] M. Cho, J. Chem. Phys. **111**, 4140 (1999).
 - [25] M. Cho, Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy, ed. by Y. Fujimura and S. H. Lin, **12**, 1 (World Scientific, Singapore, 1999).
 - [26] W. Zhao and J. C. Wright, Phys. Rev. Lett., **83**, 1950 (1999).
 - [27] K. Okumura and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **278**, 175 (1997).
 - [28] K. Okumura, D. M. Jonas, and Tanimura, Chem. Phys. **266**, 237 (2001).
 - [29] K. Okumura, A. Tokmakoff, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **111**, 492 (1999).
 - [30] M. Khalil and A. Tokmakoff, Chem. Phys. **266**, 213 (2001)
 - [31] K. Tominaga, H. Maekawa, B. Chem. Soc. Jpn. **74**, 279 (2001).
 - [32] S. Saito and I. Ohmine J. Chem. Phys. **108**, 240. (1998).
 - [33] I. Ohmine and S. Saito, Acc. Chem. Res. **32**, 741 (1999). *ibid*, **32**, 825 (1999).
 - [34] T. Keys, J. T. Fourkas, J. Chem. Phys. **112**, 287 (2000).
 - [35] A. Ma, R. M. Stratt, Phys. Rev. Lett. **85**, 1004 (2000).
 - [36] T. I. C. Jansen, J. G. Snijders, and K. Duppen, J. Chem. Phys. **113**, 307 (2000).
 - [37] T. I. C. Jansen, J. G. Snijders, and K. Duppen, J. Chem. Phys. **114**, 10910 (2001).
 - [38] R. M. Hochstrasser, Chem. Phys. **266**, 273 (2001).
 - [39] K. F. Everitt, E. Geva, J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **114**, 1326 (2001).
 - [40] R. B. Williams and R. F. Loring, J. Chem. Phys. **113**, 10651 (2000).
 - [41] C. Scheuer, A. Piryatinski, and S. Mukamel, J. Am. Chem. Soc. **123**, 3114 (2001).
 - [42] M. T. Zanni, M. C. Asplund, and R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **114**, 4579 (2001).
 - [43] T. Kato and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **341**, 329 (2001).
 - [44] A. Tokmakoff, J. Chem. Phys. **105**, 1 (1996).
 - [45] A. Tokmakoff, J. Chem. Phys. **105**, 13 (1996).
 - [46] K. Tominaga and K. Yoshihara, Phys. Rev. Lett. **74**, 3061 (1995).
 - [47] K. Tominaga and K. Yoshihara, J. Chem. Phys. **104**, 1159 (1996)
 - [48] A. Tokmakoff, G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **106**, 2569 (1997).

-
- [49] A. Tokmakoff, M. J. Lang, D. S. Larsen, and G. R. Fleming, V. Chernyak and S. Mukamel Phys. Rev. Lett., **79**, 2702 (1997).
 - [50] A. Tokmakoff, M. J. Lang, D. S. Larsen and G. R. Fleming, Chem. Phys. Lett.. **272**, 48 (1997).
 - [51] T. Steffen and K. Duppen, Chem. Phys. **233**, 267 (1998).
 - [52] D. A. Blank, L. J. Kaufman, and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **111**, 3105 (1999).
 - [53] M. Cho, D. A. Blank, J. Sung,,K. Park, S.Hahn, and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **112**, 2082 (2000).
 - [54] V. Astinov, K. Kubarych, C.j. Milne, and R. J. D. Miller, Opt. Lett. **25**, 853 (2000).
 - [55] V. Astinov, K.J. Kubarych, C.J. Milne, and R.J. D. Miller, Chem. Phys. Lett. **327**, 334 (2000).
 - [56] D. Blank, L. J. Kaufman, and G. R. Fleming, J. Chem. Phys.**113**, 771 (2000).
 - [57] L. J. Kaufman, J. Heo., Graham R. Fleming, J. Sung and M. Cho, Chem. Phys. **266**, 251 (2001).
 - [58] O. Golonzka, N. Demirdoven, M. Khalil, A. Tokmakoff, J. Chem. Phys **113**, 9893 (2000).
 - [59] M. Cho, K. Okumura, and Y. Tanimura, J Chem. Phys. **108**, 1326 (1998).
 - [60] W. Zhao and J. C. Wright: J. Am. Chem. Soc., **121**, 10994. (1999),
 - [61] W. Zhao and J. C. Wright: Phys. Rev. Lett. **84**, 1411 (2000).
 - [62] W. Zhao , K. M. Murdoch, J. Lumin. **87-89**, 90 (2000).
 - [63] K. M. Murdoch, N. J. Condon, W. Zhao, D. M. Besemann, K. A. Meyer and J. C. Wright, Chem. Phys. Lett. **335**, 349 (2001).
 - [64] D. E. Thompson and J. C. Wright, J. Phys. Chem. A**104**, 11282 (2000).
 - [65] W. Zhao, K.M. Murdoch, D.M. Besemann, App. Spectroscopy **54**, 1000 (2000).
 - [66] D.M. Besemann, N. J. Condon, K. M. Murdoch, W. Zhao, K. A. Meyer and J. C. Wright, Chem. Phys. **266**, 177 (2001).
 - [67] P. Hamm, M. Lim, and Robin M. Hochstrasser ,J.Phys. Chem. B **102**, 6123. (1998).
 - [68] P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, and R. M. Hochstrasser, Proc. Natl. Aca. Sci. **96**, 2036 (1999).
 - [69] P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, and R. M. Hochstrasser J.Chem. Phys. **112**, 1907 (2000).
 - [70] M. T. Zanni, M. C. Asplund, and R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **114**, 4579 (2001).
 - [71] M. C. Asplund, M. T. Zanni, and R. M. Hochstrasser, Proc. Nat. Acad. Sci. **8219**(2000).
 - [72] M. T. Zanni, S. Gnanakaran, J. Stenger, and R. M. Hochstrasser,J. Phys. Chem. B **105**, 6520 (2001).
 - [73] S. Woutersen and P. Hamm, J. Phys. Chem. B, **104**, 11316(2000).
 - [74] S. Woutersen, P. Hamm, J. Chem. Phys. **114**, 2727 (2001).
 - [75] O. Golonzka and A. Tokmakoff, J. Chem. Phys.**115**, 297 (2001).
 - [76] M. Khalil and A. Tokmakoff, Chem. Phys. **266**, 213 (2001).
 - [77] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock and P. Hamm, Chem. Phys.**266**, 137 (2001).
 - [78] D. D. Dlott, Chem. Phys. **266**, 149 (2001).
 - [79] R. B. Williams and R. F. Loring, Chem. Phys. **266**, 167 (2001).
 - [80] K. F. Everitt and J. L. Skinner, Chem. Phys. **266**, 197(2001).
 - [81] A. Piryatinski, V. Chernyak and S. Mukamel, Chem. Phys. **266**, 285 (2001).
 - [82] Y. Suzuki and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **115**, 2267 (2001).
 - [83] R. A. Denny and D. R. Reichman, Phys. Rev. E **63**, 065101(2001).