

化学過程の多くは固相や液相等の凝縮相中で起こっており、レーザーやNMR等を用いた多くの実験も、この様な過程を探る事を目標にしている。また、近年のレーザー技術等の進歩により、化学過程そのものを、直接レーザー等で制御する事も試みられる様になったが、重要な反応の多くは溶媒中で起こっており、そこでも凝縮相の効果を考慮する事が重要となっている。

溶媒等の分子は、溶質の分子に熱的な効果を及ぼす。光解離過程や、非断熱的遷移過程等は量子過程なのであるが、この様な量子過程が、熱的效果でどう変化するかを調べる事は、非平衡量子統計力学の重要なテーマであり、理論的に非常に難しい問題を含んでいる。溶媒の効果がない場合は、ターゲットにしている分子のシュレディンガー方程式を素直に解けばよいのだが、不可逆過程である熱的效果を取り入れようとすると、径路積分法¹⁾や、量子マスター方程式や量子フォッカー・プランク方程式等の散逸系の運動方程式²⁾等を用いる必要が出てくる。散逸系の運動方程式による解析は別の機会に譲るとして、今回は径路積分法による解析について説明しよう。

分子系を対象とした問題のうち、ここでは分子のレーザーによる電子遷移の問題を取り上げる。分子の電子状態は、基底や励起状態に対応したポテンシャル面で記述される。基底状態を $|g\rangle$ 、励起状態を $|e\rangle$ とし、そのポテンシャル面が $U_g(R)$ 、 $U_e(R)$ で記述される二準位系を考えよう (図1)。全体のハミルトニアンは

$$H_0 = \frac{P^2}{2M} + |g\rangle U_g(R) \langle g| + |e\rangle U_e(R) \langle e|,$$

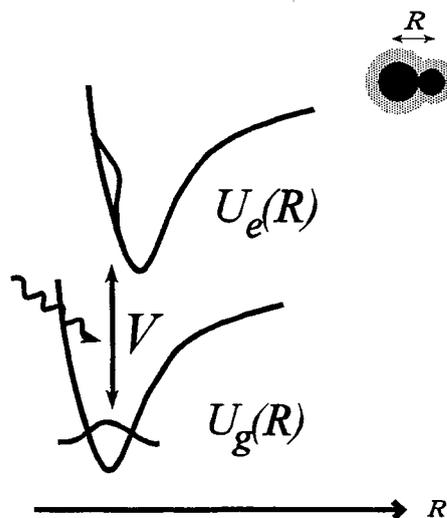
で記述される。ここで、 P 、 M はそれぞれ分子の構成原子の運動量、質量を示す。

レーザーと分子の相互作用は光の電磁場を $E(t)$ 、分子の ge 間のダイポール演算子を

$$V = \mu(R) (|g\rangle \langle e| + |e\rangle \langle g|),$$

とすると $E(t)V$ と記述される。ここで $\mu(R)$ は二準位間のダイポールの大きさである。

散逸系の統計力学では、注目している系 (分子) を主系とし、回りの分子 (溶媒) を熱浴として取り扱う³⁾。熱浴としては、殆どの場合、調和振動子からなる系を用いるが、これは数学的に扱い易いという事と、多くの摂動からなる相互作用は、少なくとも古典的には調和振動子



系と等価なガウス系になるという点（中心極限定理）に基礎をおいている。調和振動子熱浴を加えた全系のハミルトニアンは、 n 番目の振動子の運動量、座標、質量、振動数を p_n, q_n, m_n, ω_n とすると、

$$H = H_0 + E(t)V + \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2m_n} + \frac{m_n \omega_n^2}{2} \left(x_n - \frac{c_n q}{m_n \omega_n^2} \right)^2 \right]$$

と書かれる。観測される物理量は、レーザーにより誘起される分極

$$P(t) = \text{Tr}\{V\rho(t)\},$$

である。ここで、 $\rho(t)$ はレーザー相互作用まで含めた全ハミルトニアンで記述される密度行列を表す。近年のレーザー実験は、幾つかのレーザーパルスを組み合わせる事により行われる。レーザー光の利点は、波数ベクトルで表される方向性を持つ事で、観測する方向を選ぶ事により 3 次、5 次、7 次と異なる次数の光学過程を分離して測定する事が出来る。上記の分極の式を $E(t)V$ で展開する事により、それぞれの次数の光学過程の表式を得る事が出来る。例えばレーザーと 3 回相互作用して生じた分極は⁴⁾,

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

で表される。おのおのの V^* は右側の演算子に対しそれぞれ右からと左からに演算するし $P^{(3)}(t)$ には 3 つ V^* があるから上記の式は 2^3 項からなる。それぞれの項に対応した時間発展径路はリュウビル径路と呼ばれる。この径路の特徴は、左右の時間発展演算子中のポテンシャルが異なる時間発展をしている点であり、この点を除けば量子ブラウン運動の問題と等価である。左右のポテンシャルをそれぞれ $U_L(R, t)$, $U_R(R, t)$ で記述し、径路積分法による量子ブラウン運動の定式化を用いる事にしよう。

熱浴の自由度に対する径路積分は実行可能で、その結果分子系の密度行列の成分は

$$\rho^{(n)}(R_f, R_f', t) = \int dR_i \int dR_i' \int_{R(0)=R_i}^{R(t)=R_f} D[R] \int_{R(0)=R_i'}^{R'(t)=R_f'} D[R'] \rho_g(R_i, R_i') e^{\frac{i}{\hbar} S_L[R; t, 0]} F[R, R'; t, 0] e^{-\frac{i}{\hbar} S_R[R'; t, 0]}$$

となる。ここで、左右のポテンシャルに対応する作用を S_L, S_R とし、熱浴の効果は Feynman-Vernon 影響汎関数で、散逸を表す関数

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

を用い（ここで、 $J(\omega)$ を熱浴と分子系の結合のスペクトル関数）

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

で定義される。 $\rho_g(q_i, q_i')$ は、分子系の初期条件に対応するものである。密度行列の表式中の座標 q, q' に対する径路積分は、左右のポテンシャルが異なる時間発展をする事を除いて基本的にガウス積分であるから、作用を極小とする径路を求める事により評価出来る。特にポテンシャルが調和振動系の場合、この径路積分は厳密に計算する事が可能で、高次の光学過程応答に対応する式を導出出来る¹⁾。また、分子系に外力 $RF(t)$ を含めて径路積分を実行すると、これは高次光学過程に対する生成母関数が求まり、これを用いれば、分極成分が座標依存する場合（非コンドン効果）のスペクトル応答^{1, 5)} や、非調和振動子性も含んだ式⁶⁾を解析的に導出する事も可能である。非コンドン効果は、遠赤外領域やラマン分光の解析を行う上で重要で、高次光学過程の測定を組み合わせ、液体の均一、不均一広がり分布の性質を探る事も可能である⁵⁾。非調和振動子性に対しても、高次光学過程を用いれば、そのダイナミクスの違いから他の要素から生じるスペクトルと分離出来る可能性がある。

フォッカー・プランクなどの運動方程式による手法²⁾に比較すると、得られた結果は解析的で使い易く、量子効果が重要となる極低温の場合にも適用出来る。反面、非調和振動子性は摂動的に入れてるので、調和振動子から大きくずれたポテンシャルで記述される様な系には適用出来ない難点がある。

レーザー分光を中心として解説を行ったが、結果は NMR等の他の実験にも適用可能である。

文献：

- 1) Y. T. and S. Mukamel, Phys. Rev. **E47**, 118(1993); J. Opt. Soc. Am. **B10**, 2263 (1993); *Ultrafast Spectroscopy in Chemical System*, edited by J. D. Simon. p. 327 (Kluwer, 1994).
- 2) Y. T. and R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 101(1989); Y. T. and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **96**, 8485 (1992); Y. T. and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **101**, 3049 (1994); Y. T. and Y. Maruyama, to be submitted to J. Chem. Phys.
- 3) A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Physica A **121**, 587 (1983); G. Grabert, P. Schramm, and G.-L. Ingold, Phys. Rep. **168**, 115 (1988).
- 4) S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy* (Oxford, 1995).
- 5) Y. T. and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
- 6) K. Okumura and Y. T., Phys. Rev. E **53**, 214 (1996); J. Chem. Phys. **105**, 7294 (1996); J. Chem. Phys. **106** (1997) in press.
- 7) Y. Tanimura and K. Okumura, J. Chem. Phys. **106** (1997) in press.