

第13章 時間相関関数形式

第12章では、量子状態間の遷移速度を表すフェルミの黄金則の一般的理論を導いた。この章では、それを時間を含む形に書き替え、遷移エネルギーなどの時間相関関数によって表現する。この形式は、分子動力学シミュレーション法と組み合わせて計算するのに便利であることが見てとれる。これは、特に凝縮系のように、原子核運動のエネルギー準位や固有状態の詳細を得るのが困難であり、また必要でもない場合に当てはまる。

13.1 フェルミ黄金則の時間依存形式

前章で見たように、エネルギー $\hbar\omega$ の光子による量子状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移速度をフェルミ黄金則で表すと、次のようになる。

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega) \quad (13.1)$$

前章の一般論では、量子状態 $|m\rangle$ および $|n\rangle$ の詳細については、特に指定しなかったが、ここでは分子系における電子遷移に絞って議論することにする。よって、これらの量子状態は、電子と原子核に対応する量子数によって指定されることになる。そこで、電子状態の初期状態と終状態を、ラベル i, f で表し、これらの電子状態における断熱ポテンシャル面上の原子核振動と回転の状態を、それぞれ ν, ν' と表すことにする。すなわち、 $|m\rangle = |i, \nu\rangle$ および $|n\rangle = |f, \nu'\rangle$ とする。よって、遷移行列要素 U_{nm} は、電子と原子核の両者に関する積分となる。

$$\begin{aligned} U_{f\nu', i\nu} &= \int dR \int dr \chi_{f\nu'}^*(R) \varphi_f^*(r; R) U(r, R) \varphi_i(r; R) \chi_{i\nu}(R) \\ &\equiv \langle \chi_{f\nu'}(R) | \tilde{U}_{fi}(R) | \chi_{i\nu}(R) \rangle_R = \langle \nu' | \tilde{U}_{fi} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (13.2)$$

ここで、 r は電子座標、 R は原子核座標を表す。二行目では、電子座標に関する積分を先に実行し、

$$\tilde{U}_{fi}(R) \equiv \langle \varphi_f(r; R) | U(r, R) | \varphi_i(r; R) \rangle_r \quad (13.3)$$

と定義した。ここで、 $\langle \cdots \rangle_R$ と $\langle \cdots \rangle_r$ は、原子核および電子座標に関する積分の略記を表す。 $\tilde{U}_{fi}(R)$ は R の関数である。

今、我々の持つエネルギー分解能は小さく、終状態の原子核運動状態 ν' を指定することが出来ないとする。これは、分子系の電子分光では普通の状況であ

る。通常、分子系の電子遷移エネルギーは可視から紫外光の領域にあり、原子核運動のエネルギーはマイクロ波から赤外光にあるからである。よって、我々は ν' について和を取る必要がある。

$$w(f \leftarrow i\nu) = \sum_{\nu'} w_{f\nu',i\nu} \quad (13.4)$$

同じ理由で、初期の原子核運動状態 ν を指定することも出来ないので、これらについては熱平均をとる必要がある。通常、分子の回転と振動のエネルギーは、温度 $k_B T$ から大きくはかけ離れていないので、初期電子状態のポテンシャル面上で多くの原子核運動準位が分布を持っていると考えてよい。以上より、原子核状態について平均と和を取った電子状態間の遷移速度は、

$$w(f \leftarrow i) = \sum_{\nu} P_{i\nu} w(f \leftarrow i\nu) = \sum_{\nu, \nu'} P_{i\nu} w_{f\nu',i\nu} \quad (13.5)$$

となる。ここで、 $P_{i\nu}$ は、初期電子状態における原子核準位 ν の分布を表す。熱平衡では、ボルツマン分布 $P_{i\nu} = e^{-\beta E_{i\nu}} / Z_i$ を仮定する。ここで、分母 Z_i は、初期電子状態のポテンシャル面上における原子核状態の分配関数

$$Z_i = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{i\nu}} \quad (13.6)$$

で、 $P_{i\nu}$ を規格化する。

13.1.1 密度演算子による表示

今の議論では、電子と核の自由度は断熱（ボルン・オッペンハイマー）近似によって分離されていることを思い出そう。よって、分子波動関数は $\varphi_i(r; R)$ と $\chi_{i\nu}(R)$ の積で表され、それらは電子と核に関するシュレディンガー方程式

$$H_e(r; R)\varphi_i(r; R) = W_i(R)\varphi_i(r; R) \quad (13.7)$$

および

$$H_i\chi_{i\nu}(R) = E_{i\nu}\chi_{i\nu}(R) \quad (13.8)$$

により決定される。 $H_i \equiv T_N + W_i(R)$ は、断熱ポテンシャル面 $W_i(R)$ 上での核ハミルトニアンである。ここで、この断熱ポテンシャル上での核運動の熱平衡状態を表す密度演算子を導入すると便利である*。

$$\rho_i \equiv e^{-\beta H_i} / Z_i \quad (13.9)$$

* より一般的な密度演算子については、第 16 章で議論する。

この熱平衡密度演算子により、ポテンシャル面 $W_i(R)$ 上での物理量 $A(R)$ の熱平均は、

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_i &= \sum_{\nu} P_{i\nu} \langle \nu | A | \nu \rangle = \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{i\nu}}}{Z_i} \langle \nu | A | \nu \rangle = \sum_{\nu} \langle \nu | \frac{e^{-\beta H_i}}{Z_i} A | \nu \rangle \\ &= \text{Tr}_{(\text{nuc})} [\rho_i A]\end{aligned}\quad (13.10)$$

で与えられる。上の最後の等号が、核状態に関する対角和 (trace) を定義している。対角和は基底関数のユニタリ変換に関して不変なので、それを上手く利用できることもある。分配関数 Z_i は、

$$Z_i = \text{Tr}_{(\text{nuc})} [e^{-\beta H_i}] \quad (13.11)$$

と表される。

13.1.2 久保・豊沢理論

まず、式 (13.1) を用いて、式 (13.4) を書き下すと、

$$w(f \leftarrow i\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu'} |U_{f\nu',i\nu}|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega) \quad (13.12)$$

エネルギーに関する δ 関数を、関係式 $\delta(\omega) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$ (従って、 $\delta(\hbar\omega) = \hbar^{-1} \delta(\omega)$) によって時間領域の積分に書き直し、式 (13.2) を用いると、

$$w(f \leftarrow i\nu) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu'} |\langle \nu' | \tilde{U}_{fi} | \nu \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-iE_{f\nu'}t/\hbar + iE_{i\nu}t/\hbar \mp i\omega t} \quad (13.13)$$

行列要素のエルミート性 $\langle \nu' | \tilde{U}_{fi} | \nu \rangle^* = \langle \nu | \tilde{U}_{fi}^* | \nu' \rangle$ および、 $|\nu\rangle$ と $|\nu'\rangle$ が核ハミルトニアン H_i 、 H_f の固有値 E_i 、 E_f の固有関数であることを使うと、次式が得られる。

$$\begin{aligned}w(f \leftarrow i\nu) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu | \tilde{U}_{fi}^* e^{-iH_f t/\hbar} | \nu' \rangle \langle \nu' | \tilde{U}_{fi} e^{iH_i t/\hbar} | \nu \rangle e^{\mp i\omega t} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu | \tilde{U}_{fi}^* e^{-iH_f t/\hbar} \tilde{U}_{fi} e^{iH_i t/\hbar} | \nu \rangle e^{\mp i\omega t}\end{aligned}\quad (13.14)$$

ここで、核固有状態の完全性 $\sum_{\nu'} |\nu'\rangle \langle \nu'| = 1$ を用いた。これにより、 ν' に関する和は表から消え、初期核状態 $|\nu\rangle$ に関する期待値だけが残った。式 (13.5) の辺りで議論したように、初期核状態の分布に関して平均を取る。

$$\begin{aligned}w(f \leftarrow i) &= \sum_{\nu} P_{i\nu} w(f \leftarrow i\nu) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \text{Tr}_{(\text{nuc})} [\rho_i \tilde{U}_{fi}^* e^{-iH_f t/\hbar} \tilde{U}_{fi} e^{iH_i t/\hbar}] e^{\mp i\omega t}\end{aligned}\quad (13.15)$$

13.1.3 応用：振動・回転スペクトル

上式は、初期状態と終状態の電子状態が等しいとき、すなわち $H_f = H_i$ のときに、大分簡単になる。この節では、これらの添字を取って、単に H と書く。このとき、行列要素 \tilde{U}_{fi} は単一の電子状態に関して計算され、光と分子の相互作用に双極子近似を適用するならば、 $\tilde{U}_{ii} \propto \mu$ 、すなわち分子の双極子モーメントに比例する。光吸収スペクトルは遷移速度 (13.15) に比例し、

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \operatorname{Tr}_{(\text{nuc})} [\rho \mu^* e^{-iHt/\hbar} \mu e^{+iHt/\hbar}] e^{i\omega t} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mu^*(0) \mu(-t) \rangle e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (13.16)$$

となる。ここで、ハイゼンベルグ表示 $\mu(t) = e^{+iHt/\hbar} \mu e^{-iHt/\hbar}$ を用いた。このように、単一の電子状態における遷移速度やスペクトルは、摂動エネルギーの時間相関関数によって表される。特に、凝縮相のような多自由度系では、式 (13.12) 中のエネルギー準位に関する和を実行するよりも、例えば分子動力学シミュレーションによって時間相関関数を計算する方が実用上便利である。しかし、式 (13.16) の時間相関関数は量子力学的な複素関数であって、その計算方法は古典力学的な場合ほどには自明ではないことに注意を要する。

13.2 キュムラント展開法

初期状態と終状態で電子状態が異なる場合には、前節の例のようには式 (13.15) を簡単化することは出来ない。しかしながら、 $e^{iH_i t/\hbar}$ や $e^{-iH_f t/\hbar}$ といった因子が、初期電子状態と終電子状態のポテンシャル面上での時間発展演算子であることに着目すると、進むべき方向のヒントが得られるだろう。例えば、これら二つのポテンシャル面上で量子波束を数値的に時間発展させ、式 (13.15) を直接計算することが考えられる。これについては、ガウス波束法を説明した後、第 XX 節で取り扱う。本節では、よく定義された仮定のもとで、式 (13.15) を時間相関関数形式に変換する方法を紹介する。最終式である式 (13.25) に辿り着くまでに、コンドン近似、キュムラント展開、時間順序指数関数といった便利で応用の広い近似や手法に慣れることが出来るだろう。

13.2.1 コンドン近似

定義式 (13.3) に見られるように、 $\tilde{U}_{fi}(R)$ は一般には核座標 R に依存する。しかし、ここではこの依存性を無視して、この量を適当な核配置 R_0 での値で代表させる。言い換えるならば、この量のテイラー展開

$$\tilde{U}_{fi}(R) = \tilde{U}_{fi}(R_0) + \left(\frac{\partial \tilde{U}_{fi}}{\partial R} \right)_0 (R - R_0) + \dots \quad (13.17)$$

を考え、最初の定数項のみを残して $\tilde{U}_{fi}(R) \simeq \tilde{U}_{fi}(R_0)$ とする。これにより、式 (13.5) の核状態に関する平均からこの量をくり出すことが出来て、

$$w(f \leftarrow i) = \frac{1}{\hbar^2} |\tilde{U}_{fi}(R_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle e^{-iH_f t/\hbar} e^{+iH_i t/\hbar} \rangle_i e^{\mp i\omega t} \quad (13.18)$$

と近似される。ただし、簡略化された記法 $\langle \cdots \rangle_i = \text{Tr}_{(\text{nuc})}[\rho_i \cdots]$ を用いた。 H_i と H_f は非可換なので、 $e^{-iH_f t/\hbar} e^{+iH_i t/\hbar} \neq e^{-i(H_f - H_i)t/\hbar}$ であることに注意を要する。

次に、 $\langle \cdots \rangle_i$ 中の時間発展演算子の積は、次式で定義される量に関する時間順序指数関数（第 12.5.3 節参照）に等しいことを示そう。

$$\Delta V \equiv H_f - H_i = W_f - W_i \quad (13.19)$$

この量では、運動エネルギー演算子が打ち消されて、二つの断熱ポテンシャルの差になるので、扱い易くなる。まず、問題の関数に

$$f(t) \equiv e^{-iH_f t/\hbar} e^{+iH_i t/\hbar}$$

と名前を付けて、時間微分を考える。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} e^{-iH_f t/\hbar} (H_f - H_i) e^{+iH_i t/\hbar} \\ &= \frac{i}{\hbar} e^{-iH_f t/\hbar} e^{+iH_i t/\hbar} e^{-iH_i t/\hbar} (H_f - H_i) e^{+iH_i t/\hbar} \\ &= \frac{i}{\hbar} f(t) \Delta V_i(t) \end{aligned} \quad (13.20)$$

ここで、 H_i に従って運動する ΔV のハイゼンベルグ表示

$$\Delta V_i(t) \equiv e^{-iH_i t/\hbar} \Delta V e^{+iH_i t/\hbar}$$

を定義した。以下の手続きは、第 12.5.3 節で示したものと類似しており、まず式 (13.20) を形式的に積分してから逐次展開する。

$$\begin{aligned} f(t) &= f(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(\tau) \Delta V_i(\tau) \\ &= 1 + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V_i(\tau) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \Delta V_i(\tau') \Delta V_i(\tau) + \cdots \\ &\equiv \exp_{(-)} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V_i(\tau) \right] \end{aligned} \quad (13.21)$$

13.2.2 フランク・コンドン因子

既に多くの数式を扱ってきたので、ここで一度立ち止まり、少し異なった視点から見直してみる。元の式(13.4)から出発するが、デルタ関数のフーリエ変換は取らないでくと、

$$w(f \leftarrow i) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} P_{i\nu} |\langle \nu' | \tilde{U}_{fi} | \nu \rangle|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega)$$

を得る。ここで、コンドン近似 $\tilde{U}_{fi}(R) \simeq \tilde{U}_{fi}(R_0)$ を用いると、

$$w(f \leftarrow i) \simeq \frac{2\pi}{\hbar} |\tilde{U}_{fi}(R_0)|^2 \sum_{\nu} \sum_{\nu'} P_{i\nu} |\langle \nu' | \nu \rangle|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega) \quad (13.22)$$

となる。

練習問題： 上式をフーリエ変換して、式(13.18)を導け。

上式は、核波動関数の重なり積分 $\langle \nu' | \nu \rangle$ を含んでいる。この絶対値の二乗の因子は、フランク・コンドン因子と呼ばれている。標準的な物理化学の教科書では、フランク・コンドン原理は定性的に記述されることが多い。すなわち、軽い電子が遷移する間、重い原子核の配置は凍結していると見なす。同じ考え方を、前節と本節でのコンドン近似に適用することもできるだろう。ここでの定式化は、フランク・コンドン原理を定量的に記述し、その背後にある近似を明らかにしている。この枠組からの逸脱は、「非コンドン効果」と呼ばれ、式(13.17)の右辺第二項を考慮することにより、その1次の効果が取り入れられる。

式(13.18)と(13.22)は等価なので、前者を正しく計算すれば、後者において重なり積分 $\langle \nu' | \nu \rangle$ として現れている核の量子効果が考慮されることになる。これは、前者の時間相関関数形式では見えにくくなっているだけに、重要な点であろう。

13.2.3 キュムラント展開

第13.2.1節の続きに戻ろう。式(13.18)における核状態に関する平均の中身が、式(13.21)の時間順序指数関数で置き換えられることを見た。しかしながら、これは振動する関数であるから、平均を計算する際の振舞いは余り良くない。このような場合に便利なのがキュムラント展開法で、これによれば、

$$\langle e^{i\lambda x} \rangle = e^{i\lambda \langle x \rangle_c + \frac{1}{2}(i\lambda)^2 \langle x^2 \rangle_c + \dots} \quad (13.23)$$

のように、「指数関数の平均」が「平均値の指数関数」で置き換えられる。上式の右辺がキュムラント平均を定義しており、両辺を展開して λ の各次数につい

て比較することにより、各次のキュムラント平均を得ることができる。

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= \langle x \rangle \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3\end{aligned}$$

1次と2次のキュムラントは、通常の平均値と分散に等しい。

キュムラント展開には、幾つかの利点がある。第一には、上述のように、振動する指数関数を平均する際に生じ得る問題を回避することが出来る。代りに、まずキュムラント平均を計算してから、指数に乗せれば良い。第二に、例えば式(13.23)の右辺で...として省略された項を無視するなどして、キュムラント展開を有限次数で打ち切ったとしても、パラメータ λ に関して無限次まで取り込まれていることである。すなわち、級数の部分和を取ったことになっている。第三の点は物理的に最も重要なもので、力学変数 x がガウス過程に従うときには、3次以上のキュムラント平均はゼロになることが示されることである[†]。

13.2.4 時間順序指数関数のキュムラント展開

ここで、式(13.18)と(13.21)に戻り、キュムラント展開を実行する。以下、最終結果の式(13.25)以外では、 $\langle \dots \rangle_i$ と $\Delta V_i(t)$ の添字 i は省略する。まず、時間依存指数関数のキュムラント展開を次式で定義する。

$$\begin{aligned}& \left\langle \exp_{(-)} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V(\tau) \right] \right\rangle \\ &= \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle \Delta V(\tau) \rangle_c + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \langle \Delta V(\tau') \Delta V(\tau) \rangle_c + \dots \right]\end{aligned}\tag{13.24}$$

前節と同様に、両辺を展開して各次数の項を比較することにより、まず1次について

$$\langle \Delta V(\tau) \rangle_c = \langle \Delta V(\tau) \rangle = \langle \Delta V(0) \rangle = \langle \Delta V \rangle$$

を得る。ここで、最後の二つの等号では、熱平衡定常状態における平均値は時間に依存しないことを用いた。2次については、

$$\langle \Delta V(\tau') \Delta V(\tau) \rangle_c = \langle \Delta V(\tau') \Delta V(\tau) \rangle - \langle \Delta V \rangle^2 = \langle \delta \Delta V(\tau') \delta \Delta V(\tau) \rangle$$

となる。ここで、 ΔV の平均値からのずれを $\delta \Delta V(t) \equiv \Delta V(t) - \langle \Delta V \rangle$ と定義した。上式は τ と τ' の二つの時間を含むが、熱平衡では時間相関関数はそれらの間隔のみに依存する。

$$\langle \delta \Delta V(\tau') \delta \Delta V(\tau) \rangle = \langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau' - \tau) \rangle$$

[†]詳細は、例えば、久保・戸田・橋爪「統計物理学」(岩波書店)などを参照。

練習問題： $\langle \dots \rangle = \text{Tr}\{\rho \dots\}$ および $\delta\Delta V(t)$ のハイゼンベルグ表示を用いて、上式を確認せよ。

積分変数を (τ, τ') から $(\tau', s \equiv \tau - \tau')$ へ変換し、そのヤコビアンが1であることに注意すれば、二つの時間変数に関する積分を次のように簡単化できる。

$$\begin{aligned} g(t) &\equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \langle \delta\Delta V(\tau') \delta\Delta V(\tau) \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \int_0^{t-s} d\tau' \langle \delta\Delta V(0) \delta\Delta V(s) \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds (t-s) \langle \delta\Delta V(0) \delta\Delta V(s) \rangle \end{aligned}$$

この $g(t)$ は、線幅関数 (**line-broadening function**) と呼ばれることがある。

以上より、遷移速度 (13.18) は、時間相関関数で表され、

$$w(f \leftarrow i) = \frac{1}{\hbar^2} |\tilde{U}_{fi}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-g_i(t)} e^{i(\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \mp \omega)t} \quad (13.25)$$

となる。上式ではキュムラント展開を2次までで切ったが、これは $\Delta V_i(t)$ がガウス過程となる場合に正確である。凝縮系では、中心極限定理のために、ガウス過程が実現される場合が多い[‡]。上の最終式では添字 i を復元し、熱平均は初期電子状態のポテンシャル面 W_i において取ることを明示してある。章の最初に指摘したように、時間相関関数形式は、分子動力学シミュレーションと組み合わせるのに便利である。

13.3 時間相関関数

9.2節では、分子動力学シミュレーションから時間相関関数を計算する実際的な方法を見たが、取扱いは古典力学に限定されていた。形式的には、力学変数 $A(t)$ の揺らぎの古典的時間相関関数は、位相空間分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ に関する平均として記述される。

$$\begin{aligned} C_{cl}(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) \end{aligned} \quad (13.26)$$

ここで、 $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$ は平均値からの揺らぎを表す。この位相空間積分の意味は、次のようになる。まず、分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ に従い、位相空間の代表点の集団を用意する。これらが、古典軌跡 $A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$ の集団の初期条件となる。

[‡]この辺については、岩波講座 現代物理学の基礎 6「統計物理学」(岩波書店)第5章に詳しい。