

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。

それらから、 $\delta A(0)\delta A(t)$ の平均を計算する。古典的時間相関関数 $C_{cl}(t)$ は、時間 t に関して偶の実関数である。

一方、量子力学的な時間相関関数は、 $\delta A(t)$ のハイゼンベルグ表示に基づき、密度演算子で重み付けられたトレース計算により与えられる。

$$C_q(t) = \langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle = \text{Tr}[\rho \delta A e^{-iHt/\hbar} \delta A e^{iHt/\hbar}]$$

これより $C_q(-t) = C_q^*(t)$ が導かれる。よって、その実部は時間に関して偶関数、虚部は奇関数である。すなわち、 $\Re C_q(-t) = \Re C_q(t)$ および $\Im C_q(-t) = -\Im C_q(t)$ が成り立つ。以下では、量子論と古典論の区別が議論にとって本質的でない限り、単に $C(t)$ と書く。

$t = 0$ における時間相関関数は、平均二乗揺らぎ (または偏差) を表す。

$$C(0) = \langle \delta A(0)^2 \rangle \geq 0.$$

9.2 節で述べたように、規則的な運動の時間相関関数は減衰しない。時間相関関数が減衰するのは、運動の不規則性や乱雑さのためであり、典型的には、液相で見られるような、構造の不規則性に起因する。

$$C(t) \rightarrow 0 \quad \text{as } t \rightarrow \infty$$

このことは、次のように説明される。時間間隔 t が大きくなるにつれ、 $\delta A(0)$ と $\delta A(t)$ は相互の相関を失い、互いに独立に正の値や負の値を取るようになる。よって、 $\delta A(0)\delta A(t) > 0$ と < 0 の両者がランダムに実現され、それらの平均は消えてしまう。言い換えると、時間間隔が大きくなると、 $A(0)$ と $A(t)$ は「統計的に独立」となり、積の平均は個別の平均値の積に因数分解される。よって、 $C(t) \rightarrow \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle = 0 \times 0 = 0$ となる。

13.3.1 エルゴード仮定

式 (13.26) では、古典的時間相関関数を位相空間の代表点に関する集団平均として定義した。これに対し、単一の古典軌跡のみに着目し、それを十分長い時間追いかけたときに、関係する位相空間が均一に覆い尽くされると仮定するならば、位相空間代表点に関する集団平均を、十分に長く取った時間平均で置き換えてもよいことになる。すなわち、

$$C(t) = \langle \delta A(0)\delta A(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt_0 \delta A(t_0)\delta A(t_0 + t) \quad (13.27)$$

と置ける。上式の積分は、一本の軌跡 $\delta A(t)$ の上で、初期時刻 t_0 を走査して平均を取ることを意味する。式 (13.27) を分子動力学シミュレーションへ実装する方法は、9.2 節で記述した。

このように、時間平均を位相空間平均 (集団平均) と等しいとする仮定は、エルゴード仮定と呼ばれる。これの厳密な証明は未だなされていないが、カオス的な動力学を示す多自由度系に関しては、直感的に受け入れられるものとされることが多い。

13.4 時間相関関数とスペクトル形状

前に式(13.16)において、振動・回転スペクトルが双極子モーメントの時間相関関数で表されることを見た。

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu(t)\mu(0) \rangle e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{i\omega t} dt \quad (13.28)$$

ここでは、時間相関関数についていくつかの典型的な関数形を仮定し、スペクトル形状がどのように影響を受けるかを調べる。その次に、どのような物理的モデルがそれらの関数形を持つ時間相関関数を与えるかについて、簡単な例を見る。関連する話題である、電子スペクトルや磁気共鳴スペクトルにおいて観測される「運動による尖鋭化」については、次節で議論する。

指数関数型の時間相関関数 最も典型的で単純な時間相関関数は、指数関数

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma|t|}$$

で、ローレンツ関数型のスペクトル形状

$$\sigma(\omega) \propto C(0) \frac{2\gamma}{\gamma^2 + \omega^2}$$

を与える。

ガウス型の時間相関関数 ガウス関数のフーリエ変換は、やはりガウス関数であるから、時間相関関数

$$C(t) = C(0) e^{-\lambda^2 t^2}$$

の与えるスペクトル形状は

$$\sigma(\omega) \propto C(0) e^{-\omega^2/4\lambda^2}$$

となる。

時間的に振動する時間相関関数 上の二つの典型的な減衰関数に、時間的に振動する因子 $\exp(i\omega_0 t)$ をかけると、減衰振動する時間相関関数が得られる。指数関数型の減衰振動については、

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma|t|+i\omega_0 t} \Rightarrow \sigma(\omega) \propto \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

となり、一方、ガウス関数型の減衰振動の場合は、

$$C(t) = C(0) e^{-\lambda^2 t^2 + i\omega_0 t} \Rightarrow \sigma(\omega) \propto e^{-(\omega - \omega_0)^2/4\lambda^2}$$

となる。いずれにおいても、振動因子は、スペクトルピークの中心を ω_0 ヘシフトするという効果を持つ。

上で用いたパラメータ γ および λ は、時間の逆数の次元を持つので、これらを減衰時定数によって表現することもある。

13.4.1 ガウス型時間相関関数の例

次に、ガウス型時間相関関数を示す力学モデルの一つを考察しよう。永久双極子を持つ極性分子が、無極性溶媒（あるいは、極性の弱い溶媒）に溶けている希薄溶液を考える。溶質分子と溶媒分子の間の静電的相互作用は弱いので、短い時間スケールにおける溶質分子の運動は、自由回転に近いものと期待できる。言い換えると、溶質分子は溶媒分子に衝突するまでの短い時間だけほぼ自由に回転する。この短時間の運動を「慣性運動 (inertial motion)」と呼ぶ。この運動の角速度を Ω とする。簡単のために、三つの回転軸のうちの一つだけを考えることにする。このとき、双極子の運動の時間相関関数は、次のように計算される。

まず、自由回転であるならば、

$$\mu(0)\mu(t) = |\mu|^2 \cos \Omega t$$

となる。これの熱平均を取るためには、角速度 Ω の分布関数が必要。双極子分子の慣性モーメントを I とすれば、回転の運動エネルギーは $I\Omega^2/2$ なので、角速度が Ω と $\Omega + d\Omega$ の間の値を取る確率は、ボルツマン分布として

$$P(\Omega)d\Omega \propto e^{-E/k_B T} d\Omega = A e^{-I\Omega^2/2k_B T} d\Omega$$

となる。規格化定数 A は、条件

$$\int_0^\infty P(\Omega)d\Omega = 1$$

から決定され、 $A = 2(I/2\pi k_B T)^{1/2}$ となる。

したがって、双極子の時間相関関数は、次のように計算され、ガウス型が得られる。

$$\langle \mu(0)\mu(t) \rangle = \int_0^\infty P(\Omega) |\mu|^2 \cos \Omega t d\Omega = |\mu|^2 e^{-k_B T t^2 / 2I}$$

このようなガウス型の時間相関関数は、極性分子液体のコンピュータ・シミュレーションにおいて広く観察されている。

13.4.2 指数関数型時間相関関数の例

指数関数型の時間相関関数を与える物理系の良い例は、ブラウン運動であろう。質量 m のブラウン粒子の速度 $v(t)$ が、ランジュバン方程式

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v(t) + R(t)$$

に従うとする。 γ は摩擦係数、 $R(t)$ はランダムな外力である。

指数関数型の時間相関関数は、次のようにして導かれる。まず、上式の両辺に $v(0)$ を掛け、次に統計平均を取る。

$$\langle v(0)\dot{v}(t) \rangle = -\gamma \langle v(0)v(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle v(0)R(t) \rangle$$

ここで、速度相関関数を $C(t) \equiv \langle v(0)v(t) \rangle$ とし、速度とランダム力の間に相関はない、すなわち $\langle v(0)R(t) \rangle = 0$ と仮定する。これにより、

$$\frac{d}{dt}C(t) = -\gamma C(t)$$

を得て、その解は指数関数

$$C(t) = C(0) e^{-\gamma t}$$

となる。

練習問題： 上の導出では、次式が暗黙に仮定されている。

$$\langle v(0) \frac{dv(t)}{dt} \rangle = \frac{d}{dt} \langle v(0)v(t) \rangle$$

古典力学と量子力学でこの式が成り立つことを確かめよ。

13.4.3 ブラウン振動子モデル

上で考察したブラウン粒子を調和ポテンシャルの下に置いたとすると、運動方程式は次のように変更される。

$$\ddot{x} = -\omega_0^2 x - \gamma \dot{x} + R(t)/m$$

これは、ブラウン振動子モデルと呼ばれ、凝縮系における分子振動のモデルとして便利である。

両辺に $x(0)$ を掛けて統計平均を取ると、

$$\langle x(0)\ddot{x}(t) \rangle = -\omega_0^2 \langle x(0)x(t) \rangle - \gamma \langle x(0)\dot{x}(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle x(0)R(t) \rangle$$

よって、時間相関関数 $C(t) \equiv \langle x(0)x(t) \rangle$ は、

$$\ddot{C}(t) + \gamma \dot{C}(t) + \omega_0^2 C(t) = 0$$

を満たす。この微分方程式を解く方法は一通りではない[§]が、いずれにせよ解は

$$C(t) = C(0) \left(\cos \omega_1 t + \frac{\gamma}{2\omega_1} \sin \omega_1 t \right) e^{-\gamma t/2}$$

となる。ここで、 $\omega_1^2 \equiv \omega_0^2 - \gamma^2/4$ である。摩擦係数 γ と振動子の周波数 ω_0 との大小関係に依存して、次の三つの場合がある。

[§]例えば第 10.2 章で一般化ランジュバン方程式を形式的に解いた際に用いたラプラス変換法を適用して見るのも良い練習となるだろう。

1. $\omega_0^2 > \gamma^2/4$ のとき、 $C(t)$ は、 ω_1 の周波数で振動し、 $2/\gamma$ の緩和時間で減衰する減衰振動となる。
2. $\omega_0^2 = \gamma^2/4$ のとき、 $C(t) = C(0)(1 + \gamma t/2) e^{-\gamma t/2}$ となり、振動を示さない。
3. $\omega_0^2 < \gamma^2/4$ のときは、 ω_1 は虚数となり、 $C(t)$ は二つの（実の）指数関数の和になる。

後二者の振動しない場合は、「過減衰 (over-damped)」と呼ばれる。

13.5 運動による尖鋭化

前節の前半で、スペクトル形状が時間相関関数の関数形に依存することを見た。指数型とガウス型の時間相関関数は、それぞれローレンツ型とガウス型のスペクトルを与える。その際に考察したのは、式 (13.28) であり、電子遷移のない場合であった。

本節では、電子遷移を伴うような場合のスペクトルを調べる。基本となる式 (13.25) を以下に再掲する。

$$w(f \leftarrow i) = \frac{1}{\hbar^2} |\tilde{U}_{fi}(\mathbf{R}_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-g_i(t)} e^{i(\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt$$

ただし、

$$g_i(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau) \rangle_i$$

振動・回転スペクトルの場合と異なり、電子スペクトルは、時間相関関数の積分の指数関数のフーリエ変換として与えられる。

ここでは、エネルギーギャップの時間相関関数について、指数型を仮定する。

$$\langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau) \rangle = D^2 e^{-|\tau|/\tau_c}$$

ただし、 D は $\delta \Delta V$ の揺らぎの大きさ、 τ_c は相関時間である。このとき、 $g(t)$ の定義式の時間積分を実行できて、

$$g(t) = \frac{1}{\hbar^2} (D\tau_c)^2 \left(e^{-|t|/\tau_c} + \frac{|t|}{\tau_c} - 1 \right)$$

となる。この $g(t)$ から計算されるスペクトル形状は、相関時間 τ_c の大きさに依存して変化する。次の二つの極限で、解析的に解くことが出来る。

τ_c が大きい場合： 相関時間が長い場合、すなわち $\delta\Delta V$ の変調が遅い場合には、 $g(t)$ 中の指数関数を展開して2次で切断する「短時間展開」により、

$$g(t) \simeq D^2 t^2 / 2\hbar^2$$

を得る。これより、遷移速度は次のようになる。

$$\begin{aligned} w(f \leftarrow i) &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D^2 t^2 / 2\hbar^2} e^{i(\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}|\tilde{U}|^2}{\hbar D} \exp\left[-\frac{\hbar^2(\omega \mp \langle \Delta V \rangle_i)^2}{2D^2}\right] \end{aligned}$$

すなわち、相関時間が長いときには、ガウス型のスペクトルが観測される。

τ_c が小さい場合： 一方、相関時間が短くて、 $\delta\Delta V$ の変調が速い場合には、

$$e^{-|t|/\tau_c} + |t|/\tau_c - 1 \simeq |t|/\tau_c$$

のように近似できる（「長時間近似」）。この場合、計算は指数関数のフーリエ変換になり、ローレンツ型のスペクトル

$$\begin{aligned} w(f \leftarrow i) &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-D^2 \tau_c |t| / \hbar^2} e^{i(\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \mp \omega)t} dt \\ &= \frac{|\tilde{U}|^2}{\hbar^2} \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (\omega \mp \langle \Delta V \rangle_i)^2} \end{aligned}$$

を与える。スペクトル幅を表すパラメータ γ は、 $\gamma \equiv D^2 \tau_c / \hbar^2$ で定義される。

まとめると、相関時間 τ_c が長いときには、スペクトル幅は基本的に τ_c には依存しなくなり、むしろ D で決まる。 τ_c が短くなるにつれ、スペクトル幅は τ_c に比例して小さくなる。この種の現象は、実際に観測されており、磁気共鳴分光の分野では「運動による尖鋭化 (motional narrowing)」と呼ばれている。また、幅が変わるだけでなく、形状もガウス型からローレンツ型に定性的に変化する。

ガウス型のスペクトル形状の物理的な解釈は単純である。既に議論したように、 $\Delta V(t)$ は分子配置の運動により変調される電子遷移エネルギーを表す。 τ_c が大きくて、 ΔV の変化が遅い場合には、電子遷移の起こる時間スケールにおいて ΔV は固定されていると見なせる。よって、通常ガウス型である ΔV の静的な分布が、スペクトル形状に直接反映される。

一方、 τ_c が小さい場合には、 ΔV の揺らぎが十分に速くなり、その静的な分布は電子遷移の時間スケールでは平均化されてしまう。よって、スペクトル形状はむしろ相関時間 τ_c で決まるようになる。