

多次元分光シグナルでみる凝縮相量子力学

京都大学大学院理学研究科 ○石崎章仁・谷村吉隆

ishizaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

超高速非線形レーザー分光法の発展により、凝縮相中の分子量子力学の詳細を実験的に探ることが可能になってきた。特に近年、COSY や NOESY などの二次元 NMR の赤外光領域における対応物である二次元赤外分光法が、理論的にも実験的にも注目を集めている。

二次元赤外分光実験における量子力学は、二次元 NMR 実験におけるスピン力学に比べると複雑であり、従来から知られている量子マスター方程式の枠組みではモデル化・記述することはできない。よく用いられている Redfield 方程式は、Markov 近似を用いた理論であるため、熱浴モードの運動より速い動力学を記述することは本質的に不可能である。また、分子内振動のような量子性著しい系においては各エネルギー準位の占有確率が負に成り得るという致命的欠陥をも有している。このような現状を踏まえると、従来の枠組みを超えて、量子性著しい系の揺動・散逸・緩和過程を適切に記述できる理論を構築することは重要な課題である。

我々は最近、上述の欠点を解決した新しい量子散逸理論の構築に成功した [1, 2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(\mathbf{j}; t) = & - \left[i \hat{\mathcal{L}} + \sum_{k=0}^K j_k \nu_k + \hat{\mathcal{E}} \right] \hat{\rho}(\mathbf{j}; t) \\ & - \sum_{k=0}^K \hat{\Phi}_k \hat{\rho}(\mathbf{j}_{k+}; t) - \sum_{k=0}^K j_k \nu_k \hat{\Theta}_k \hat{\rho}(\mathbf{j}_{k-}; t). \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\mathcal{L}}$ は考えている系の Liouville 演算子、 $\hat{\Phi}_k$, $\hat{\Theta}_k$, $\hat{\mathcal{E}}$ は熱浴による緩和演算子である。 $\nu_0^{-1} \equiv \tau_B$ は熱浴モードの時間スケールを表し、 $\nu_k = 2\pi k / \beta \hbar$ ($k \geq 1$) はボソン松原振動数である。 \mathbf{j} は $K + 1$ 個の非負整数から成るベクトル $\mathbf{j} \equiv (j_0, j_1, \dots, j_K)$ であり $\mathbf{j}_{k\pm} \equiv (j_0, \dots, j_k \pm 1, \dots, j_K)$ である。ただし、物理的に意味のある密度演算子は $\hat{\rho}(\mathbf{0}; t) \equiv \hat{\rho}_{\text{phys}}(t)$ のみであり、その他は補助演算子であることに注意されたい。

講演では、方程式 (1) の詳細について述べる。また、種々の系に対して式 (1) を解くことにより多次元分光シグナルを計算し、凝縮相量子力学の詳細が多次元分光シグナルを通してどのように理解できるかを議論する。

Reference

- [1] A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3131 (2005).
- [2] A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 084501 (2006).