

第 5 章

非断熱遷移速度

第 4 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 Fermi 黄金則で表すと, 次のようになる.

$$w_{nm}^{(1)} = A \frac{\pi}{\hbar} |U_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega) \quad (5.1)$$

ここで, 式 (4.20) と (4.27) をまとめて扱うために, 前因子 A を導入した. $A = 2$, $\omega = 0$ とすれば式 (4.20) となり, $A = 1/2$ として $\pm\hbar\omega$ の 2 項の和をとれば式 (4.27) が得られる. 第 1 章で見たように, 物質の量子状態は, 電子状態と原子核運動状態からなる. まず, このことを考慮に入れる. 次に, 原子核運動状態について熱平均をとる. このとき, エネルギーに関するデルタ関数は時間に関する Fourier 積分で表せることを利用して, 統計平均を時間相関関数の積分で表す. この形式は, 分子動力学シミュレーションと組合せて計算するのに便利である.

5.1 分子の波動関数と遷移行列要素

前章の一般論では, 量子状態 $|m\rangle$ および $|n\rangle$ の詳細は指定しなかった. ここでは, 分子系について具体的に議論する. 分子系の量子状態は, 電子状態と原子核運動状態を表す量子数によって指定される. 電子状態の始 (initial) 状態と終 (final) 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運動 (振動と回転) の状態を ν, ν' と表すことにする. すなわち, 前章の $|m\rangle$ および $|n\rangle$ は, $|m\rangle = |i, \nu\rangle$ および $|n\rangle = |f, \nu'\rangle$ と表される. 電子座標を r , 原子核座標を R とすれば, 座標表示の波動関数は

$$\begin{aligned} \langle r, R|i, \nu\rangle &= \chi_{i\nu}(R)\varphi_i(r; R) \\ \langle r, R|f, \nu'\rangle &= \chi_{f\nu'}(R)\varphi_f(r; R) \end{aligned} \quad (5.2)$$

と表される. ここで, 分子波動関数が, 各々の電子状態に関して一つの項で表されていることは, それらが断熱近似により分離されていることを意味する. $\varphi_i(r; R)$ と $\chi_{i\nu}(R)$ は, 電

子と核に関する Schrödinger 方程式

$$H_e(r; R)\varphi_i(r; R) = W_i(R)\varphi_i(r; R) \quad (5.3)$$

および

$$H_i\chi_{i\nu}(R) = E_{i\nu}\chi_{i\nu}(R) \quad (5.4)$$

により決定される.

$$H_i = T_N + W_i(R) \quad (5.5)$$

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*. 同様に, 終状態の断熱ポテンシャル面 $W_f(R)$ 上での核ハミルトニアンを H_f , その固有値を $E_{f\nu'}$ とする. このとき, 遷移行列要素 U_{nm} は

$$\begin{aligned} U_{f\nu', i\nu} &= \int dR \int dr \chi_{f\nu'}^*(R)\varphi_f^*(r; R)U(r, R)\varphi_i(r; R)\chi_{i\nu}(R) \\ &= \langle \nu' | U_{fi} | \nu \rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

となる. 2行目では, 電子座標に関する積分を先に実行し,

$$U_{fi}(R) = \int dr \varphi_f^*(r; R)U(r, R)\varphi_i(r; R) \quad (5.7)$$

を定義した. これは, 原子核座標の関数である.

具体的なイメージを得るために, 分子系の電子スペクトルを考える. 通常, 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. 後者は室温の $k_B T$ から大きくはかけ離れていないので, 始状態 i のポテンシャル面 W_i 上で多くの核運動準位 ν が分布を持っていると考えてよい. また, 終状態の核運動状態 ν' を指定することも通常は出来ない. よって, ν については熱平均, ν' については単純和を取り, 電子状態 i, f 間の遷移速度を

$$w_{fi} = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} P_{i\nu} w_{f\nu', i\nu} \quad (5.8)$$

とする. $P_{i\nu}$ は, 電子状態 i における核運動準位 ν の分布であり, 熱平衡では Boltzmann 分布

$$P_{i\nu} = \frac{1}{Z_i} \exp\left(-\frac{E_{i\nu}}{k_B T}\right), \quad Z_i = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{i\nu}}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

とすればよい.

* これらは, 1.2節の式 (1.7), (1.8), (1.9) に相当する.

■問題 可視から紫外光の波長範囲を 700 nm ~ 200 nm とする. 対応する光子エネルギー $E = h\nu$ を計算せよ. $T = 300$ K のときの $k_B T$ を計算し, 上と比較せよ.

5.2 エネルギー表示から時間表示へ

式 (5.8) に Fermi の黄金則 (5.1) を適用すると,

$$w_{fi} = \frac{A\pi}{\hbar} \sum_{\nu, \nu'} P_{i\nu} |U_{f\nu', i\nu}|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega) \quad (5.10)$$

上式の δ 関数を

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \quad (5.11)$$

および $\delta(\hbar\omega) = \hbar^{-1}\delta(\omega)$ によって時間積分に書き直し, 式 (5.6) を用いると,

$$w_{fi} = \frac{A}{2\hbar^2} \sum_{\nu, \nu'} P_{i\nu} |\langle \nu' | U_{fi} | \nu \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iE_{f\nu'}t/\hbar - iE_{i\nu}t/\hbar \pm i\omega t} \quad (5.12)$$

エルミート性 $\langle \nu' | U_{fi} | \nu \rangle^* = \langle \nu | U_{fi}^* | \nu' \rangle$ および $H_i | \nu \rangle = E_i | \nu \rangle$, $H_f | \nu' \rangle = E_f | \nu' \rangle$ より,

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \frac{A}{2\hbar^2} \sum_{\nu, \nu'} P_{i\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu | U_{fi}^* e^{iH_f t/\hbar} | \nu' \rangle \langle \nu' | U_{fi} e^{-iH_i t/\hbar} | \nu \rangle e^{\pm i\omega t} \\ &= \frac{A}{2\hbar^2} \sum_{\nu} P_{i\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \nu | U_{fi}^* e^{iH_f t/\hbar} U_{fi} e^{-iH_i t/\hbar} | \nu \rangle e^{\pm i\omega t} \end{aligned} \quad (5.13)$$

2 行目で, 固有状態の完全性 $\sum_{\nu'} |\nu'\rangle \langle \nu'| = 1$ を用いた. これによって $|\nu'\rangle$ が表から消える. 実数である E_i, E_f を, 敢えて演算子 H_i, H_f に置き換えるような式変換をしたのはそのためである. 上式は, 核状態 ν による期待値を分布 $P_{i\nu}$ に従って平均した形になっている. これは, 始状態のポテンシャル W_i 上での熱平均である. 記号を簡略化して

$$\langle \cdots \rangle_i = \sum_{\nu} P_{i\nu} \langle \nu | \cdots | \nu \rangle \quad (5.14)$$

を定義すると,

$$w_{fi} = \frac{A}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle U_{fi}^* e^{iH_f t/\hbar} U_{fi} e^{-iH_i t/\hbar} \rangle_i e^{\pm i\omega t} \quad (5.15)$$

となる.

5.2.1 応用：振動・回転スペクトル

簡単な応用例として、始状態と終状態の電子状態が等しいとき、すなわち $H_f = H_i$ を考える。これらを単に H と書く。このとき、行列要素 U_{fi} は単一の電子状態における U_{ii} となる。光と分子の相互作用に双極子近似を適用するならば、 $U_{ii} \propto \mu$ となり、分子の双極子モーメントに比例する。スペクトルは遷移速度 (5.15) に比例し、

$$\sigma(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \mu(0)\mu(t) \rangle e^{\pm i\omega t} \quad (5.16)$$

となる。ここで、Heisenberg 表示

$$\mu(t) = e^{iHt/\hbar} \mu e^{-iHt/\hbar} \quad (5.17)$$

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。(時間相関関数については、6章で扱う。) 特に、凝縮相のような多自由度系では、式 (5.10) 中のエネルギー準位に関する和を実行するよりも、分子動力学シミュレーション等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 (5.16) の時間相関関数は量子力学的なものであって、その計算方法は古典力学の場合ほどには自明でないことに注意を要する。

5.3 電子状態間遷移

始状態と終状態で電子状態が異なる場合には、前節のように式 (5.15) を単純化することは出来ない。本節では、幾つかの仮定のもとで式 (5.15) 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 (5.31) に辿り着くまでに、Condon 近似、キュムラント展開、時間順序指数関数といった近似や手法を用いる。

5.3.1 Condon 近似

定義式 (5.7) に見られるように、 $U_{fi}(R)$ 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

$$U_{fi}(R) = U_{fi}(R_0) + \left(\frac{\partial U_{fi}}{\partial R} \right)_0 (R - R_0) + \dots \quad (5.18)$$

を考え、最初の変数項のみを残して $U_{fi}(R) \simeq U_{fi}(R_0)$ とする。これにより、式 (5.15) の平均からこの量をくり出すことが出来て、

$$w_{fi} = \frac{A}{2\hbar^2} |U_{fi}(R_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle e^{iH_f t/\hbar} e^{-iH_i t/\hbar} \rangle_i e^{\pm i\omega t} \quad (5.19)$$

と近似される。

H_i と H_f は非可換なので、 $\langle \dots \rangle_i$ 中の時間発展演算子の積については

$$e^{iH_f t/\hbar} e^{-iH_i t/\hbar} \neq e^{i(H_f - H_i)t/\hbar}$$

であることに注意を要する。しかし、この左辺は以下に示すような変形によって H_f と H_i の差

$$\Delta V = H_f - H_i = W_f - W_i \quad (5.20)$$

で表すことができる。これにより、運動エネルギー演算子が打ち消されるので扱い易くなる。まず、問題の関数を

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

とにおいて、時間微分を考える。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} e^{iH_f t/\hbar} (H_f - H_i) e^{-iH_i t/\hbar} \\ &= \frac{i}{\hbar} e^{iH_f t/\hbar} e^{-iH_i t/\hbar} e^{iH_i t/\hbar} (H_f - H_i) e^{-iH_i t/\hbar} \\ &= \frac{i}{\hbar} f(t) \Delta V_i(t) \end{aligned} \quad (5.21)$$

ここで、 H_i に従って運動する ΔV の Heisenberg 表示

$$\Delta V_i(t) = e^{iH_i t/\hbar} \Delta V e^{-iH_i t/\hbar}. \quad (5.22)$$

を定義した。式 (5.21) を形式的に積分し、逐次展開する。

$$\begin{aligned} f(t) &= f(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau f(\tau) \Delta V_i(\tau) \\ &= 1 + \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V_i(\tau) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \Delta V_i(\tau') \Delta V_i(\tau) + \dots \\ &= \exp_{(-)} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V_i(\tau) \right] \end{aligned} \quad (5.23)$$

最終行が、時間順序指数関数 (time-ordered exponential) の定義である。

5.3.2 Franck-Condon 因子

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。まず、式 (5.8) に式 (5.6) を用いると、

$$w_{fi} = \frac{A\pi}{\hbar} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} P_{i\nu} |\langle \nu' | U_{fi} | \nu \rangle|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega)$$

ここで、Condon 近似 $U_{fi}(R) \simeq U_{fi}(R_0)$ を用いれば、

$$w_{fi} \simeq \frac{A\pi}{\hbar} |U_{fi}(R_0)|^2 \sum_{\nu, \nu'} P_{i\nu} |\langle \nu' | \nu \rangle|^2 \delta(E_{f\nu'} - E_{i\nu} \pm \hbar\omega) \quad (5.24)$$

を得る。

■問題 式 (5.24) に式 (5.11) を用いて、式 (5.19) 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、Franck-Condon 因子と呼ばれる。標準的な物理化学の教科書における Franck-Condon 原理は、「軽い電子が遷移する間、重い原子核は静止していると見なせる」というように定性的に記述されることが多い。遷移行列要素 $U_{fi}(R)$ を $U_{fi}(R_0)$ で置き換える Condon 近似も同様に解釈される。ここでの定式化は、この Franck-Condon 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 Condon 効果」と呼ばれる。例えば、式 (5.18) の右辺第 2 項を考慮することにより、1 次の非 Condon 効果が取り入れられる。

式 (5.19) と (5.24) 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表面から見えなくなっているが、重要な点である。

5.3.3 キュムラント展開

第 5.3.1 節の続きに戻ろう。式 (5.19) における平均 $\langle \dots \rangle_i$ の中身が、式 (5.23) 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、これは振動する関数なので、平均を計算する際の振舞いは必ずしも良くない。このような場合に便利なのがキュムラント展開法で、

$$\langle e^{i\lambda x} \rangle = e^{i\lambda \langle x \rangle_c + \frac{1}{2}(i\lambda)^2 \langle x^2 \rangle_c + \dots} \quad (5.25)$$

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。

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= \langle x \rangle \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3\end{aligned}\tag{5.26}$$

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。

■問題 式(5.26)を確かめよ。

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(5.26)の右辺で...として省略された高次の項を無視して、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。第三には、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である[†]。

5.3.4 時間順序指数関数のキュムラント展開

式(5.19)と(5.23)に戻り、キュムラント展開を実行する。以下、最終結果の式(5.31)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。

$$\begin{aligned}\left\langle \exp_{(-)} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \Delta V(\tau) \right] \right\rangle \\ = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle \Delta V(\tau) \rangle_c + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \langle \Delta V(\tau') \Delta V(\tau) \rangle_c + \dots \right]\end{aligned}\tag{5.27}$$

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2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、

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

[†] 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。

となる. ここで, ΔV の平均値からのずれ

$$\delta\Delta V(t) = \Delta V(t) - \langle \Delta V \rangle \quad (5.28)$$

を定義した. 上式は τ と τ' の2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.

$$\langle \delta\Delta V(\tau') \delta\Delta V(\tau) \rangle = \langle \delta\Delta V(0) \delta\Delta V(\tau - \tau') \rangle \quad (5.29)$$

積分変数を (τ, τ') から $(s = \tau - \tau', \tau')$ へ変換すれば, 2つの時間変数に関する積分を次のように簡単化できる.

$$\begin{aligned} g(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \langle \delta\Delta V(\tau') \delta\Delta V(\tau) \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds \int_0^{t-s} d\tau' \langle \delta\Delta V(0) \delta\Delta V(s) \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t ds (t-s) \langle \delta\Delta V(0) \delta\Delta V(s) \rangle \end{aligned} \quad (5.30)$$

ここで定義した $g(t)$ は, 線幅関数 (**line-broadening function**) と呼ばれることがある.

■補足 上式の積分領域と変数変換は図 XX のようになる. 変数変換の Jacobian は1である.

以上より, 遷移速度 (5.19) は, エネルギーギャップ $\delta\Delta V(t)$ の時間相関関数 (5.29) で表され,

$$w_{fi} = \frac{A}{2\hbar^2} |U_{fi}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-g_i(t) + i(\langle \Delta V \rangle_i / \hbar \pm \omega)t) \quad (5.31)$$

となる. 上式では添字 i を復元し, 熱平均は始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. また, 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[‡]. 章の冒頭でも指摘したように, 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.

[‡] 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.