

Title	Exploring Nonlinear Responses of Quantum Dissipative Systems from Reduced Hierarchy Equations of Motion Approach(Digest_要約)
Author(s)	Sakurai, Atsunori
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2013-05-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17771
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

1. 概略

凝縮系の量子ダイナミクスはこれまで多くの興味を集めてきており、現在もなお興味深い研究対象である。このような問題は、たとえば振動緩和、化学反応、電子移動、プロトン移動、そして分子集合体における励起子移動など、多くの分子が複雑に関わる現象である。しかしこれらの現象は本質的に莫大な自由度を含むので、原子や電子の個々の運動を完全に追跡しながら理解しようとする試みは現実的ではない。この困難を乗り越えるため、これまで多くの理論的アプローチが提案されてきた。量子散逸系の理論はそのようなアプローチの一つであり、複雑な現象を理解するのにこれまで多くの成功を収めてきたものである。

問題の構造を簡潔にするため、量子散逸系の方法論では系全体を興味ある系（システム）と環境（熱浴）とに分離する。システムの選び方は考える問題による。もし液体分子の振動分光に興味がある場合、双極子モーメントを持つ溶質分子をシステムに選び、そのほかの溶媒分子は熱浴として扱う。一般に系全体の状態は密度行列 $\hat{\rho}_{\text{tot}}$ で記述されるが、これは我々が必要とするよりはるかに多くの情報を含む。そこで熱浴の自由度を積分した縮約密度行列 $\hat{\rho} = \text{Tr}_B[\hat{\rho}_{\text{tot}}]$ を用いる。縮約密度行列が従う運動方程式はこれまで数多く提案されてきたが、その多くは直接的な表記を導くことが難しく、実際の計算を行うためにいくつかの近似がなされてきた。例えば **Bloch-Redfield** 方程式では、システムと熱浴の相互作用について 2 次の摂動展開のもと、熱浴の相関時間を無視する近似（白色ノイズ近似）を課して導かれたものである。

2. 方法論

システムに調和振動子熱浴が結びついたモデルに対して経路積分を用いることで、摂動展開に代わる強力な方法を得ることができる。その際、システムに対する熱浴の影響は **Feynman-Vernon** の影響汎関数を通じて考慮される。この方法論はシステム-熱浴間の結合が強くても取り扱うことが可能である。**Caldeira** と **Leggett** は、熱浴に対して白色ノイズ、高温近似を仮定したもつでこの方法論を適用し、量子 **Fokker-Planck** 方程式を得ることに成功した。谷村と久保はさらに有色ノイズの効果を取り入れるため、**Caldeira-Leggett** の方法と久保の確率理論を融合し、階層的に方程式が連なった **Gaussian-Markovian** 量子 **Fokker-Planck** 方程式を導出した。しかしこの方程式は高温近似の制限は取り払っておらず、そのため量子効果が著しくなるような低温系には適用できなかった。石崎と谷村はこの問題を克服し、低温補正 **Gaussian-Markovian** 量子 **Fokker-Planck** 方程式の導出に成功した。その方程式の表式から、これは階層型運動方程式とも呼ばれている。

本論文はこの階層型運動方程式を、液体分子の 2 次元赤外分光、共鳴トンネルダイオー

ドにおける電子移動の問題に適用し、解析を行ったものである。

3. 2次元赤外分光

液体分子の分子内振動のスペクトルは、溶媒からの揺動や散逸を反映して一般に広がりを持つ。このような複雑な系の振動分光スペクトルを計算するため、古典分子動力学に基づいたシミュレーションが広く行われている。しかし分子内振動は高振動数であるため本来は量子効果が強く、それが凝縮相の振動分光においてどの程度重要であるかはこれまで十分に確かめられていなかった。これを確認するため、モースポテンシャルにおける振動子系の量子・古典の1次元および2次元赤外分光スペクトルを計算し比較した。

計算の結果、スペクトルピーク的位置が量子系では古典系よりも低振動数側に出たが、これはポテンシャルの非調和性に起因するものである。さらにノイズの相関時間が長くなるにつれて、量子系では1-2遷移に対応するピークが現れた。この効果は線形スペクトルではごく小さなものであったが、2次元スペクトルでは顕著であった。しかしこの1-2遷移に対応するピークは、ノイズの相関時間が短くなると観察されなくなった。

対象とする物質によりノイズ相関時間は種々のものが考えられるが、長い相関時間を持つ対象に対しては、分子動力学シミュレーションのような古典計算によってこの1-2遷移に対応するピークを見落とさないよう注意が必要である。一方、ノイズ相関時間が十分短ければ量子と古典のスペクトルの違いは軽微なものであり、古典分子動力学計算の妥当性が基礎的な立場から裏付けられたといえる。

4. 共鳴トンネルダイオード

共鳴トンネルダイオード(**Resonant Tunneling Diode; RTD**)は、二重障壁ポテンシャルの間に形成される量子井戸の共鳴準位を介して、電子がトンネルすることを利用したダイオードである。電流-電圧特性が負性抵抗を示し、その領域でヒステリシスが観測されるなど特徴的な振る舞いがあり、最近ではTHz領域の発振素子として精力的に研究がなされている。RTDにおける電子のダイナミクスはこれまでPoisson-Boltzmann方程式を用いて研究されることが多かったが、この手法はフォノン-電子カップリングを定性的にしか扱っておらず、フォノンの相関時間を無視する近似下に限定されるなど、揺動の取り扱いが量子力学的に適切には取り扱われていなかった。そこで階層型運動方程式を用いて解析を行った。

計算の結果、バイアス電圧を上げていくか下げていくかによって負性抵抗領域でヒステリシスが観測された。さらに電圧を上げていく場合、負性抵抗領域において電流の発振が観測された。発振の際には、電荷分布に対するフィードバックの効果により、エミッター側に形成された量子井戸の中で波束が竜巻のように運動している様子が観測された。また電流の発振振動数を解析すると、エミッター側の量子井戸に形成される固有状態間の遷移振動数と一致した。

以上から、電流-電圧図のヒステリシスは、電荷分布のフィードバックによってエミッタ

一側に形成される量子井戸の形成によるものであり、また電流の発振はこのエミッター領域の量子井戸に形成される電子の固有状態間の遷移によるものであると結論付けた。