

量子ゆらぎが大きな系での量子ダイナミックスと緩和現象

東大・工・物工 宮下精二

最近、興味を持たれているナノスケール系での動的現象を紹介し、それらを解析する量子力学、統計力学的方法をいろいろ調べ、それぞれの特徴を議論する。また、量子ゆらぎが大きな系での外場への応答の新しい特徴を考察する。それぞれの解析における数値計算の具体的手法についても触れる。

1 Introduction

具体的な講義は以下に述べるような内容を考えている。(1) 非平衡統計力学の基礎、つまり線形応答理論や確率過程について触れ、量子ダイナミックスが重要な役割をする現象に関する統計力学的手法をの紹介を行う。(2) 量子効果とその緩和現象に顕著な役割をするナノスケール分子磁性の実験の紹介をする。(3) 量子ダイナミックスの大きな特徴である非断熱遷移によって生じる典型的な現象とその機構の説明し、上のナノスケール分子磁性における現象の説明を試みる。(4) 周期的変動をする外場のもとでの興味深い現象として、系の固有振動や外場の高調波などではない非自明な周期を持つ振動現象がある。それをいわゆる Floquet 演算子の固有状態のとして解析も紹介する。

2 非平衡統計力学

オンサーガーの相反定理、揺動散逸定理など線形応答理論の一般論と久保公式や森公式の導出。その応用として、最近我々が行っている電子スピン共鳴 (ESR) の直接数値解析の方法 [1] を紹介する。また、確率過程についてはマルコフ過程の一般論と Wiener 過程 (white-gaussian noise) によるランジェバン方程式、さらにそれとのフォッカープランク方程式の関係等との説明をする。

熱浴と接している量子系の運動を記述する方法として量子マスター方程式 (資料参照) と量子ランジェヴァン方程式 (文献 [3] 参照) の方法を紹介する。ここでは micro cavity の中で原子系と相互作用する光子系の非古典状態の解析 [2] を例にとって紹介する。また、次に紹介する微小磁性体での磁化過程の解析 [4] も紹介する。

3 微小磁性体の準安定状態緩和

通常の磁石のような一軸性の強磁性体が逆向きの磁場中に置かれた場合の緩和現象は、準安定状態の緩和として最も典型的な例である。通常の熱励起による緩和現象はエネルギー障壁 ΔE をもつアレニウス型緩和と呼ばれ、緩和時間 τ は不安定核（ドロプレット）生成時間として $\tau \sim \exp(\Delta E/T)$ の温度依存性を示す[5]。しかしながら、温度が低くなると緩和時間が温度に依存しなくなることが微小磁性体で報告され、トンネル効果として注目されてきている。特に、ferritinと呼ばれる鉄の化合物ではそのトンネル共鳴を測定したとの報告もある[6]。しかし、粒子サイズの分布の問題もあり、単一粒子[7]、磁性分子の結晶(Mn_{12} , Fe_8)[8, 9, 10]などより洗練された実験が行なわれる様になってきている。

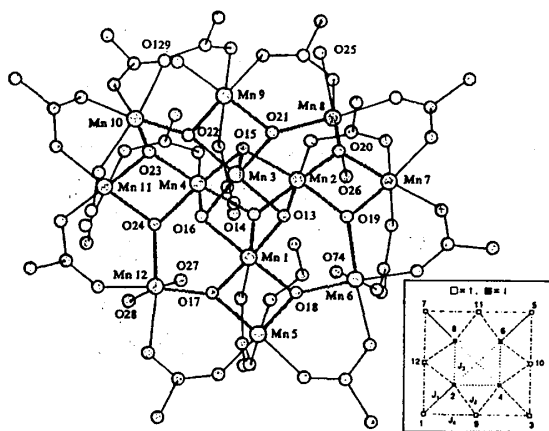


図5 ナノスケール磁性体の代表例である Mn_{12} の分子模型と磁気構造模型。(R. Sessoli, et al.: J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1804 より加筆転載。)

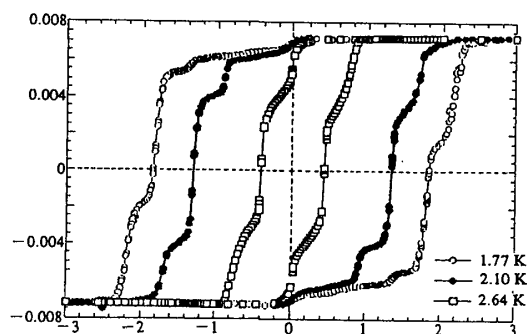


図6 Mn_{12} の磁化過程。(L. Thomas, et al.: Nature 383 (1996) 3830 より加筆転載。)

Figure 1: Mn_{12} 分子とその段階的磁化過程 (文献 [12])

4 量子ダイナミクス

量子緩和の際のトンネル確率を計算する方法はいろいろと開発されてきているが[11]、ここでは非断熱遷移現象に注目する。[13, 14, 15]

パラメータが時間変化する場合、全系のエネルギーは保存しない。パラメータの変化が十分ゆっくりの場合、離散的なエネルギー準位においてはその準位を保ちながら運動する（断熱定理）。しかし、有限の速度での変化には必ず準位間の遷移が起こる。それを非断熱遷移という。（文献[16, 17]参照）

一軸的な磁性体の磁場逆転に伴う非断熱遷移の機構はその最も典型的なものであり、二準位系で古くから研究されてきている。（Landau-Zener-Stückelberg）[18] そこでは二つのエネルギー準位があるパラメータの変化

によって交差する際の状態の時間変化を次のように扱っている。二つの状態をもつ系のハミルトニアンをパウリ行列により

$$\mathcal{H} = -H(t)\sigma^z - \Gamma\sigma^x \quad (1)$$

と表し、準位間のエネルギーが時間的に

$$H(t) = -ct \quad (2)$$

の変化をする場合を考える。ここで Γ は状態間の量子力学的結合を与えている。ここで、 $H(t)$ の関数として系の全エネルギーを図示すると図2のようになる。 $H = 0$ でのエネルギーギャップは

$$\Delta E = 2\Gamma \quad (3)$$

であり、量子揺動の強さの目安を与えている。また、このエネルギーギャップは古典的に縮退した二状態が量子効果でトンネル共鳴を起こす場合の共鳴振動数 ω に対応している:

$$\Delta E = \hbar\omega. \quad (4)$$

この系の Schrödinger 方程式は具体的に

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -H(t) & -\Gamma \\ -\Gamma & H(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (5)$$

となる。初期条件として $t = -\infty$ において、系は状態1にいる、つまり

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

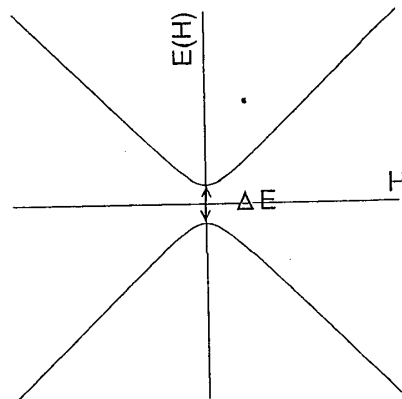


Figure 2: 擬レベルクロス

とし、(5)に従って時間発展した結果、 $t = \infty$ において基底状態、つまり状態2、にいる確率を求めている。(資料参照)

$$|b(\infty)|^2 = 1 - \exp\left(\frac{-\pi\Gamma^2}{c}\right) \quad (7)$$

これは、パラメターの時間変化が無限に遅いと、つまり、 $c = 0$ のとき、系は基底状態に留まり、その時間変化が速いと基底状態に留まる確率が小さくなることを示している。この機構は、時間変化するパラメターのもとのいろいろな現象の解析に用いられてきている。[16, 17]

この公式を用いると、外部のパラメターによって安定、準安定の関係が入れ替わる状況において、ある速度でパラメターを掃引した場合に、もともと基底状態にあった系がどのくらいの割合で基底状態に留まるか評価できる。その割合を決めるのは掃引速度 c と $H(t) = 0$ でのエネルギーギャップ ΔE であることに注意すると、掃引速度を系の状態変化から逆に ΔE が決められる。たとえば、上向きと下向きの二つの状態が古典的に縮退した一軸性の磁性体でのトンネル周波数は磁場を逆転した場合の磁化の変化から次のように評価できる[14]。基底状態に留まる確率は

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{\pi(\Delta E)^2}{4\hbar c}\right) \quad (8)$$

と与えられる。ここで c はZeemanエネルギーの変化

$$c = g\mu_B M \frac{dH}{dt}, \quad M: \text{磁化} \quad (9)$$

である。初期状態での磁化を M_0 、磁場掃引後の磁化を M_R とすると

$$M_R = (1 - 2p)M_0 \quad (10)$$

の関係があるので、 M_R/M_0 から ΔE が決められる。

さらに、異方性の無い磁性体にかけた磁場を回転させた時、

$$\mathcal{H} = J\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}, \quad |\mathbf{H}| \text{一定} \quad (11)$$

磁化がどのような運動をするかについても調べられており、Rosen-Zener-Demkovの機構と呼ばれている。[19]

実際 Mn_{12} で観測される現象は温度に異存しており、完全な量子現象とはいえない。特に、非常に低温で緩和過程自身が温度に依存しなくなったように見える場合にも、その現象は量子遷移だけからは説明できず前に説明した熱浴による散逸効果が重要な働きをしていると見られる事が最近の研究でわかってきている[4]。図4に、 Mn_{12} に対応した $S = 10$ の横磁場イ

ジングモデルで磁場逆転の場合の磁化の振舞を示す。波線は純粋な量子力学的運動で細かい振動は才差運動によるものである。実線は非常に弱い散逸を含む場合である。どちらの場合も階段的であるが磁化の変化の大きさが違う。これは磁化が負から正、つまりポテンシャル的に考えて準安定状態から安定状態の谷へ移行した状態が基底状態に緩和するかどうかの違いである。

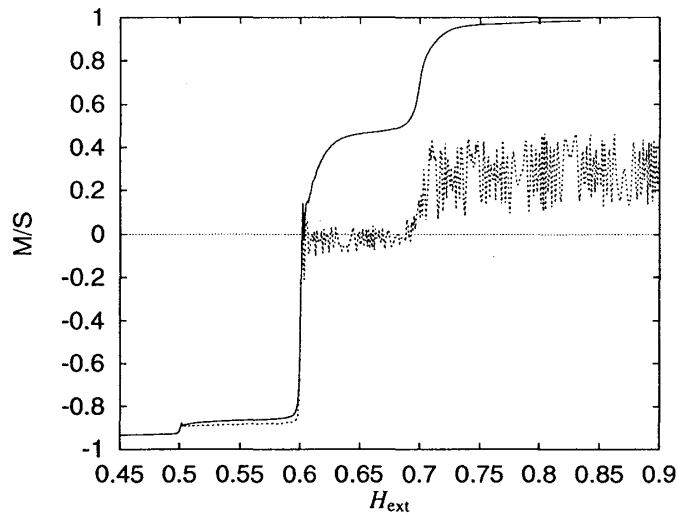


Figure 3: 散逸がある場合の見かけの階段磁化

4.1 Floquet 定理

非断熱遷移は例えば磁場の掃引のように一方的に変化をさせた場合上で紹介したような現象として現れるが、外場を周期的に変動させた場合には Floquet 現象として知られる現象が現れる。つまり、系のハミルトニアンの固有値、固有ベクトルを

$$E_i, |i\rangle, : \mathcal{H}_0|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (12)$$

とすると、外場が周期的に変動する場合

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + H(t)M, \quad H(t) = h \cos(\omega t) \quad (13)$$

に、系の時間発展を与える演算子は

$$\mathcal{L} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t \mathcal{H}(s) ds\right) \quad (14)$$

であり、一般には元のハミルトニアンと交換しない。そのため固有値、固有ベクトルが $E_i, |i\rangle$ と一致せず元のハミルトニアンのエネルギー差が系

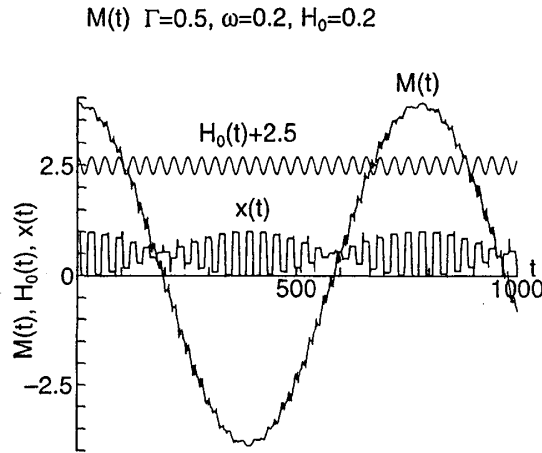


Figure 4: Floquet 現象による非自明振動（文献 [20]）ここで $x(t)$ はその時刻での波動関数における基底状態の成分

の固有な振動数を与えなくなる。系の正しい振動数は外場の一周分分の時間発展

$$\mathcal{L} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^{2\pi/\omega} \mathcal{H}(s) ds\right) \quad (15)$$

の固有値の差で与えられる。この系では外場の強度を変えると系の振動の周期が変わるなど興味深い現象が観測される。図 4.1 に $\mathcal{H}_0 = -J \sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z - \gamma \sum_i \sigma_i^x - H(t) \sum_i \sigma_i^z$ に交流磁場をかけた場合の磁化の変化を示す。

5 議論

これまでは系全体がコヒーレントに逆転する場合を考えてきたが、系が核生成を経て変化する（空間的に不均一）場合には量子核生成を考えなくてはならない。そこではある意味で負の温度状態になっているとも考えられ量子系特有の核生成機構が考えられる。それらをふまえて、量子核生成とコヒーレントな逆転との違いについても考察したい。

また、以上の計算に用いた数値計算の方法、特に、鈴木の数値分解公式 [21] についても触れたい。

5.1 資料：非断熱遷移

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a} = -H(t)a - \Gamma b \\ i\hbar \dot{b} = -\Gamma a + H(t)b \end{cases} \quad (16)$$

$$\frac{d^2 b}{dt^2} = icb - (\Gamma^2 + (ct)^2)b \quad (17)$$

ここで変数変換

$$z = \sqrt{2c} e^{-i\pi/4 t} \quad (18)$$

$$n = i \frac{\Gamma^2}{2c} \quad (19)$$

を行うと

$$\frac{d^2 b}{dz^2} + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4}\right)b = 0 \quad (20)$$

が得られる。これは Weber 方程式として知られているもので Weber 関数 $D_{-n-1}(iz)$ が解を与える。 z が大きい時の $D_{-n-1}(iz)$ の漸近形はよく調べられており、 $|z| \rightarrow \infty$ で偏角が $-\frac{3}{4}\pi$ と $-\frac{1}{4}\pi$ の場合 $D_{-n-1}(iz) \rightarrow 0$ であることがわかっている。初期条件 ($t = \infty$ で $b = 0$) より

$$b = AD_{-n-1}(-iz) \quad (21)$$

となることがわかる。ここでの比例係数 A を決めるために、式 (16) に $D_{-n-1}(iz)$ の漸近形

$$\lim_{R \rightarrow \infty} D_{-n-1}(iRe^{-i\pi/4}) = e^{-\pi(n+1)i/4 - iR^2/4} R^{-n-1} \quad (22)$$

を代入し $a = 1$ を用いると

$$\|A\| = \gamma^{1/2} e^{-\pi\gamma/4} \quad (23)$$

であることがわかる。ここで n が純虚数であることを用いた。

5.2 資料：量子マスター方程式 [22]

In this subsection, we introduce a phonon reservoir and derive the master equation that governs time evolution for the reduced density matrix of a system in contact with the reservoir. The total Hamiltonian H_{tot} is given as

$$H_{\text{tot}} = H + \lambda H_{\text{Int}} + H_{\text{R}}, \quad (24)$$

where H denotes the Hamiltonian for the system of interest, H_{R} denotes the Hamiltonian for the reservoir, and λH_{Int} describes the interaction between the system and the reservoir. We assume that the reservoir consists of an infinite number of mutually independent harmonic oscillators [23, 24, 25], that is,

$$H_{\text{R}} = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{m_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 x_{\alpha}^2}{2} = \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} \left(b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} + \frac{1}{2}\right), \quad (25)$$

where $b_{\alpha}^{\dagger}$ and b_{α} are the creation and annihilation operators for the α th mode. Moreover, we assume linear coupling between a Hermitian operator of the system, X , and a reservoir's operator as

$$H_{\text{Int}} = \sum_{\alpha} \left(\frac{m_{\alpha}\omega_{\alpha}}{2}\right)^{1/2} \gamma_{\alpha} x_{\alpha} X = \sqrt{\hbar} \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}) X, \quad (26)$$

where γ_{α} s are some constants. We call the above reservoir including the style of coupling a phonon reservoir. In this section, we do not make any assumption for the system, though it will be taken as the harmonic chain in the next section.

According to the standard method (see e.g. [26, 27, 28]), we derive the master equation for the reduced density matrix as follows. We start from the quantum Liouville equation for the total system

$$\frac{\partial \rho_{\text{tot}}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H_{\text{tot}}, \rho_{\text{tot}}(t)], \quad (27)$$

where $\rho_{\text{tot}}(t)$ is the density matrix for the total system. Under the condition that the reservoir is initially in the equilibrium state at inverse temperature β , the degrees of freedom that belong to the reservoir are traced out with the aid of projection operators. Then, we assume that the coupling strength λ is so small that the interaction can be dealt with by perturbation. Moreover, we adopt Markovian approximation which is valid if correlations between reservoir variables are short-lived. As the result we obtain the following equation for the reduced density matrix $\rho(t) = \text{Tr}_R \rho_{\text{tot}}(t)$ (Tr_R means the trace concerning the reservoir's degrees of freedom) in the second-order perturbation with respect to λ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)] - \lambda^2 \Gamma \rho(t), \quad (28)$$

where $\Gamma \rho(t)$ is defined as

$$\begin{aligned} \Gamma \rho(t) = & \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t'} \Phi(\omega) \{ X X(-t') \rho(t) \\ & - e^{\beta \hbar \omega} X \rho(t) X(-t') + e^{\beta \hbar \omega} \rho(t) X(-t') X - X(-t') \rho(t) X \}. \end{aligned} \quad (29)$$

At the same time when the Markovian approximation is valid, the upper limit of the time integral in the right hand side may be replaced by the infinity, and we put so in the following. In Eq. (29), $X(-t')$ means the Heisenberg operator at time $-t'$,

$$X(-t') = e^{-iHt'/\hbar} X e^{iHt'/\hbar}, \quad (30)$$

and $\Phi(\omega)$ denotes the Fourier transform of the two-point function of the reservoir operator coupling to X , namely,

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \Phi(t) dt, \quad (31)$$

where $\Phi(t)$ is given by

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \text{Tr}_R \left[\sum_{\alpha, \alpha'} \left(\frac{m_{\alpha} \omega_{\alpha}}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{m_{\alpha'} \omega_{\alpha'}}{2} \right)^{1/2} \gamma_{\alpha} \gamma_{\alpha'} x_{\alpha}(0) x_{\alpha'}(t) e^{-\beta H_R} \right] / \text{Tr}_R e^{-\beta H_R} \\ &= \hbar \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha}^2 \frac{e^{i\omega_{\alpha} t} + e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} e^{-i\omega_{\alpha} t}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1}. \end{aligned} \quad (32)$$

Hence, denoting the reservoir's density of states with respect to frequency ω by $D(\omega)$, we have

$$\Phi(\omega) = \hbar \gamma(\omega)^2 \frac{D(\omega) - D(-\omega)}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (33)$$

where we introduced the smooth function $\gamma(\omega)$ that satisfies $\gamma(\pm\omega_{\alpha}) = \gamma_{\alpha}$. We also define the spectral density $I(\omega)$ as

$$I(\omega) = \gamma(\omega)^2 D(\omega) \quad (34)$$

for later convenience.

Making use of the relations:

$$\int_0^{\infty} e^{i\nu t} dt = \pi \delta(\nu) + \mathcal{P} \frac{i}{\nu}, \quad (35)$$

neglecting the principal value [26, 27, 28], the Kubo-Martin-Schwinger (KMS) condition

$$\Phi(\omega)e^{\beta\hbar\omega} = \Phi(-\omega), \quad (36)$$

and introducing the operator R whose matrix elements are

$$\langle l|R|m\rangle = \frac{1}{\hbar}X_{l,m}\Phi\left(\frac{E_l-E_m}{\hbar}\right), \quad (37)$$

$\Gamma\rho(t)$ is represented as follows

$$\Gamma\rho(t) = \frac{\pi}{\hbar}\left(XR\rho(t) - R\rho(t)X - X\rho(t)R^\dagger + \rho(t)R^\dagger X\right) \quad (38)$$

$$= \frac{\pi}{\hbar}\left([X, R\rho(t)] + [X, R\rho(t)]^\dagger\right), \quad (39)$$

and we arrive at the master equation

$$\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho(t)] - \frac{\pi\lambda^2}{\hbar}\left([X, R\rho(t)] + [X, R\rho(t)]^\dagger\right). \quad (40)$$

References

- [1] S. Miyashita, T. Yoshino and A. Ogasahara, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 655.
- [2] S. Miyashita, H. Esaki and E. Hanamura, Phys. Rev. A **57** (1998) 2046.
- [3] G. W. Ford, J. T. Lewis and R. F. O'Connell, Phys. Rev. A **37** (1988) 4419.
高木伸, 巨視的トンネル現象 (岩波書店, 1997)
- [4] K. Saito, S. Miyashita and H. de Raedt, cond-mat 9904323.
- [5] P. A. Rikvold, H. Tomita, S. Miyashita and S. W. Sides, Phys. Rev. E **49**, 5080 (1994) and references therein.
- [6] D. D. Awschalom, J. F. Smyth, G. Grinstein, D. P. DiVincenzo and D. Loss, Phys. Rev. Lett. **68**, 3092 (1992), *ibid* **70**, 2198 (1993) and **71**, 4249 (1993). S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann and M. Chaparala, Science **268**, 77 (1995)
- [7] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demony, A. Loiseau, H. Pascard and D. Mailly, Phys. Rev. Lett. **78**, 1791 (1997).
- [8] J. R. Friedman and M. P. Sarachik, T. Tejada and R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76**, 3830 (1996). L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, Nature **383**, 145 (1996). J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, and T. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik and R. Ziolo, Phys. Rev. B **55**, 5858 (1997). L. Thomas et al., Nature **383**, 145 (1996). F. Lioni, L. Thomas, R. Ballou, Barbara, A. Sulpice, R. Sessoli and Gatteschi, J. Appl. Phys. **81**, 4608 (1997). C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, Phys. Rev. Lett. **78**, 4645 (1997).
- [9] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, and S. Hill, and T. Hathaway, and N. S. Dalal, Phys. Rev. B **330** (1998).

- [10] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangreotio, R. Sessoli, D. Mailly and C. Paulsen, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) May, and cond-mat 9901290.
- [11] E. M. Chudnovsky and L. Gunter, Phys. Rev. Lett. **60**, 661 (1988) and Phys. Rev. B**37**, 9455 (1988). 多々良 源, 大学院物性物理 (講談社 1996) 253.
- [12] 宮下精二, 日本物理学会誌 53 (1998) 259.
- [13] S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3207 (1995).
- [14] S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2734 (1996).
- [15] H. De Raedt, S. Miyashita, K. Saito, D. García-Pablos, and N. García, Phys. Rev. B, **56** 11761 (1997).
- [16] 中村宏樹, 日本物理学会誌 51 (1996) 829.
- [17] H. Nakamura, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, ed. R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker 1996) 473.
- [18] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **2**, 46 (1932). C. Zener, Proc. R. Soc. London, Ser. A**137**, 696 (1932). E. C. G. Stückelberg, Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932).
- [19] N. Rosen and C. Zener, Phys. Rev. 40 (1932) 502. N. Denkov, Soviet Phys. JETP 18 (1964) 138.
- [20] S. Miyashita, K. Saito, and H. De Raedt, Phys. Rev. Lett. **80** 1525 (1998).
- [21] M. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3015 (1992), M. Suzuki, Proc. Japan. Acad. Ser. B **69**, 161 (1993)
- [22] K. Saito, S. Takesue, S. Miyashita, unpublished, cond-mat/9810069.
- [23] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Ann. Phys. (NY) **149**, 374 (1983).
- [24] H. Grabert, P. Schramn, and G. Ingold, Phys. Rep. **3**, 115 (1988).
- [25] D. P. Visco Jr and S. Sen, Phys. Rev. E, **57**, 224 (1998).
- [26] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II* (Springer-Verlag, New York, 1985).
- [27] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation* (Wiley, New York, 1973).
- [28] W. Weidlich and F. Haake, Z. Phys. **185**, 30 (1965).