

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	さくらい あつのり 櫻井 敦教
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Exploring Nonlinear Responses of Quantum Dissipative Systems from Reduced Hierarchy Equations of Motion Approach (階層型運動方程式による量子散逸系の非線形応答の研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 谷村 吉隆 教授 安藤 耕司 教授 寺嶋 正秀 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士（理学）	氏名	櫻井 敦教
論文題目	Exploring Nonlinear Responses of Quantum Dissipative Systems from Reduced Hierarchy Equations of Motion Approach (階層型運動方程式による量子散逸系の非線形応答の研究)		
(論文内容の要旨)			
分子分光や電子移動、そして光合成など、凝縮相において量子ダイナミクスが重要になる現象は多い。しかしながらこれらの現象は、関与する粒子数が非常に膨大であるため、粒子個々の運動を追跡して解析を行うことは非常に困難である。そこで現象に本質的な少数の自由度のみを取り出し、それ以外の自由度は熱浴として取り扱う方法論がこれまで数多く提案されてきた。量子散逸系の動力学は、熱浴を多数の調和振動子で取り扱い、系と熱浴の間に適切な相互作用を仮定することで、揺動や散逸など多体効果に由来する影響を系に生じさせるものである。 本学位論文では、量子散逸系のダイナミクスを記述する上で現在最も有用である階層型運動方程式の方法に基づいて、(I)共鳴トンネルダイオードにおける電子移動、(II)赤外振動分光における量子効果の2つに対して解析を行った。以下これらについて述べる。 (I)共鳴トンネルダイオードは、二重障壁ポテンシャル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（I-V 図）が負性抵抗を示し、その領域でヒステリシスや I-V 図のプラトー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（白色ノイズ近似）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。階層型運動方程式はこれらの問題を解決できる方法である。 計算の結果、I-V 図において負性抵抗が再現され、またバイアス電圧を上げるか下げる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く場合、I-V 図は負性抵抗領域でプラトー構造を示し、この電圧領域で電流の発振も観測された。プラトー領域におけるポテンシャルの形状を調べると、電子の蓄積によってエミッター側にくぼみが生じており、このくぼみに形成される束縛準位と、量子井戸の共鳴準位とが結合することで状態が安定化して、プラトーが生じていることが明らかになった。また電流の振動数は束縛準位間の遷移振動数に一致していることから、電流の発振は束縛準位間の電子状態の遷移により生じていることが判明した。また、共鳴準位と結合する束縛状態の準位に応じて、異なるいくつかのプラトー状態が生じることも分かった。 (II)近年、液体分子の分子内振動のスペクトルを古典分子動力学に基づいたシミュレーションで計算することが広く行われるようになってきている。しかしながら分子内振動は高振動数であり本来量子効果が強く、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十分確かめられてこなかった。この効果を確認するため、古典的・量子的な場合の振動分光スペクトルを計算し両者を比較した。 計算の結果、量子系ではスペクトルピークの位置が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。また溶媒の緩和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。この効果は線形吸収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、系と熱浴の結合強度が強くなると 1-2 遷移に対応するピークは消失し、同時に非調和性によるピークシフトもなくなった。			

(論文審査の結果の要旨)

申請者は本学位論文において、(I)共鳴トンネルダイオードにおける電子移動、(II)赤外振動分光における量子効果のそれぞれに関して、量子散逸系の動力学に基づいて解析を行っている。

(I)共鳴トンネルダイオードは電流-電圧特性(I-V 図)が負性抵抗を示し、その領域でヒステリシスや I-V 図のプラトー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。しかしながらプラトーの起源については、(i)共鳴トンネルダイオード自身をもつ固有の双安定性、(ii)外部回路の影響、の2つがこれまで提案されており、いまだ明確な決着はついていなかった。申請者は共鳴トンネルダイオードを単独で理論的にシミュレーションすることで、外部回路の影響がなくともプラトーが再現されることを示した。またその起源は、エミッター側に形成されるポテンシャルのくぼみに生じる束縛準位と、中心の量子井戸の共鳴準位が結合し、状態が安定化することであることを突き止めた。さらに数値シミュレーションで初めて、I-V 図のマルチプラトーの再現にも成功し、共鳴準位と結合する束縛状態の準位に応じて異なる I-V 図のプラトーが生じることも明らかにした。

申請者はさらに共鳴トンネルダイオードの定常状態の振る舞いだけでなく、電流の時間発展も追跡し、プラトー領域において電流の発振が生じることも見出した。この電流の発振周波数は、束縛状態の準位間の遷移周波数と一致することから、電流の発振は束縛準位間の電子状態の遷移により生じていることも明らかにした。

共鳴トンネルダイオードの理論研究はこれまで Poisson-Boltzmann 方程式による取り扱いが一般的であったが、これはフォノンの相関時間を無視する近似(白色ノイズ近似)下に解析が限定されており、また揺動の取り扱いが量子力学的に適切に取り扱われていないなど、いくつかの制約があった。階層型運動方程式は、熱浴の相関時間を取り込むことができ(有色ノイズ)、任意の温度、任意のシステム-熱浴結合強度に適用できるなど、方法論自体も従来の研究を超えるものである。それを量子輸送の問題に初めて適用したことは意義深く、とくに今回の電流の発振は高振動数の現象であるため、従来の理論研究で無視されてきた熱浴の相関時間の効果が現象の解析に重要であったことは強調に値する。

(II)液体分子の分光スペクトルは、分子間相互作用やミクロな動的挙動を反映して一般に広がりを持つ。これを再現するには多体効果に由来する揺動・散逸の効果を取り入れなくてはならないが、すべての自由度を量子力学的に取り扱うことは不可能であるため、古典分子動力学シミュレーション(MD)による計算が近年広く行われるようになってきた。しかしながら分子内振動は高振動数であるため本来量子効果が強く、この領域においても古典 MD の計算結果が妥当であるかは十分確かめられてこなかった。申請者は量子・古典スペクトルの両者を比較することで、分子内振動における量子効果を抽出し、それが線形吸収ではわずかなものであるが、2次元振動スペクトルでは緩和時間の長さにより無視できない場合があることを見出した。

以上を鑑みて、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年3月12日論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降