1次元ポーラロン系の非平衡輸送緩和:巨視的量子音波

中嶋拓,[A] 田中智,[A] 神吉一樹,[A] Tomio Petrosky[B]
大阪府立大学大学院理学系研究科物理科学科 [A]
テキサス大学オースチン校複雑量子系研究所 [B]

Non-equilibrium transport relaxation process in 1D polaron : Emergence of macroscopic quantum sound mode

Taku Nakajima,[A] Satoshi Tanaka,[A] Kazuki Kanki,[A] and Tomio Petrosky[B]
Department of Physical Science, Osaka Prefecture University[A]
Center for Complex Quantum System, The University of Texas at Austin[B]

Dynamical relaxation process of one-dimensional polaron system weakly coupled with a thermal phonon field is theoretically investigated. In addition to the diffusion relaxation, we have found that there appears a new macroscopic quantum sound mode which stabilizes the wave packet of the quantum particle even under the random collision with the thermal phonon. The coherent sound mode leads to a macroscopic linear wave equation for the probability distribution of the polaron, in addition to the Schrödinger equation for the probability amplitude.

近年のナノテクノロジーの長足の進歩によって、3次元系ばかりでなく低次元ナノ構造物質中での特異な電子の振る舞いが明らかにされてきている [1]。ここでは、ポリジアセチレン、α-ヘリックス、ハロゲン架橋金属錯体、量子細線などの1次元ナノ構造において、格子振動と結合しながら運動する電子の輸送緩和現象を考える [2]。電子格子相互作用が弱い場合には、熱浴である格子振動によるランダムな散乱を受けながら運動する量子ブラウン粒子と見ることができる。この系の輸送散逸現象は、現象論的理論であるランジュバン方程式や Redfield 方程式を用いて研究されてきたが [3]、その微視的力学原理からの基礎づけはなされていない。最近、プリゴジンらにより大きな自由度を有する系では熱力学極限において現れるポアンカレ共鳴により、系が非可積分系となりリウビル演算子の固有値が複素固有値を持ち、時間対称性が破れることがあることが明らかにされている [4]。本研究においては、1次元ポーラロン系の非平衡緩和過程を微視的な力学原理から基礎づけるとともに、時間対称性の破れを導くポアンカレ共鳴特異性が1次元量子系において重要な役割を演じ、流体力学的状況のもとで巨視的量子音波という新しい形の緩和モードが現れることを見出したので報告する。

ここで考える1次元ポーラロン系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \sum_p \varepsilon_p a_p^\dagger a_p + \sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q \\ &+ \sqrt{\frac{2\pi}{L}} \sum_{p,q} g_q a_{p+\hbar q}^\dagger a_p (b_q + b_{-q}^\dagger) \end{aligned} \quad (1)$$

であり、a_p、b_q はそれぞれ電子、格子振動の消滅演算子である。ここでは、エネルギー分散 $\varepsilon_p = p^2/2m$ で与えられる自由電子が、$\hbar\omega_q = \hbar c|q|$ の分散を持つ単一の音響フォノンモード と結合している状況を考える。L は、1次元鎖の長さであり周期的境界条件を付せば、運動量 p、波数 q は量子化される。熱力学極限 $(L\to\infty)$ において、これらは連続変数となる。

全系の時間発展は量子リウビル方程式 $i\partial\rho(t)/\partial t = \mathcal{L}\rho(t)$ に従う。ここでリウビリアン $\mathcal{L}$ は $\mathcal{L}\cdot \equiv [H,\cdot]/\hbar$. で定義される。全系の密度行列 $\rho(t)$ に対して、フォノンに関する熱平均をとった電子の還元密度行列 $f(t) \equiv <\rho(t)>_{ph}$ は、運動量空間におけるウィグナー表示で次のように表現する: $f_k(P,t) \equiv \langle P+\hbar k/2|f(t)|P-\hbar k/2\rangle$ k についてのフーリエ変換であるウィグナー関数

$$f^W(X,P,t) \equiv \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f_k(P,t)e^{ikX}dk \quad (2)$$

は、密度行列に対する古典対応である。$f_k(P,t)$ の $k=0$ 成分は空間的に一様な運動量分布、$k\neq 0$ 成分は空間的に非一様な分布の時間発展を表す。

弱結合の場合には、運動量分布関数 $f_{k=0}(P,t)$ の時間発展は次のマルコフ型の運動論的方程式に従う：

$$\frac{\partial}{\partial t} f_0(P,t) = -\hat{\mathcal{K}}(P,\frac{\partial}{\partial P}) f_0(P,t) \quad (3)$$

ここで、$\hat{\mathcal{K}}$ は衝突演算子 とよばれ、非平衡統計力学において中心的な役割を演じ, その一般形は次で与えられる [5]：

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{K}} &= i\,\mathrm{Tr}_{\mathrm{ph}}\Big[P^{(0)}\mathcal{L}_{ep}Q^{(0)}\frac{1}{i0^+ - \mathcal{L}_0} \\ &\qquad \times Q^{(0)}\mathcal{L}_{ep}P^{(0)}\rho_{ph}^{eq}\Big] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、ρ_{ph}^{eq} はフォノンの熱平衡分布で、$\mathcal{L}_0$、$\mathcal{L}_{ep}$ はそれぞれ非摂動、相互作用リウビリアンである。

$P^{(0)}$ は $k=0$ の運動量空間への射影演算子で、$Q^{(0)}=1-P^{(0)}$ は $P^{(0)}$ の補空間への射影演算子である。注意すべきは、(4) 中のレゾルベントに現れる $\mathcal{L}_0$ が、熱力学極限 $L\to\infty$ において連続スペクトルを持ち、ポアンカレ共鳴が生じる点である。このために、衝突演算子は非エルミート演算子となり時間対称性の破れが生じ、不可逆性の出現理由となっている [4]。実際に１次元ポーラロン系に対して (4) を適用すると、衝突演算子 $\hat{\mathcal{K}}$ は

$$
\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{K}}(P,\frac{\partial}{\partial P})\\
=\;&\frac{2\pi}{\hbar^2}\int dq|g_q|^2\Big\{\delta(\frac{\varepsilon_P-\varepsilon_{P+\hbar q}}{\hbar}+\omega_q)n_q\\
&+\delta(\frac{\varepsilon_{P-\hbar q}-\varepsilon_P}{\hbar}+\omega_q)(n_q+1)\Big\}\\
-\;&\frac{2\pi}{\hbar^2}\int dq|g_q|^2\Big\{\delta(\frac{\varepsilon_{P-\hbar q}-\varepsilon_P}{\hbar}+\omega_q)n_q\\
&\times\exp[-\hbar q\,\partial/\partial P]\\
&+\delta(\frac{\varepsilon_P-\varepsilon_{P+\hbar q}}{\hbar}+\omega_q)(n_q+1)\\
&\times\exp[\hbar q\,\partial/\partial P]\Big\}
\end{aligned}
\tag{5}
$$

となる。第一項と第二項は、それぞれ 分布 $f_0(P,t)$ に対する損失と利得を表す。ポアンカレ共鳴特異性は $\hat{\mathcal{K}}$ の中のエネルギーに関するデルタ関数として現れ、この共鳴条件の下で散逸現象が生じる。以下に示すようにこの共鳴効果が、１次元量子系特有の輸送緩和モードを引き起こすが、Redfield 方程式などの現象論的な取り扱いでは、この共鳴効果が近似的にしか取り扱われていない [3, 6]。(5) 式で 古典極限 $\hbar\to 0$ をとると、$\hat{\mathcal{K}}=0$ となる：このことは、１次元ポーラロン系での散逸現象が、純粋な量子効果であることを示している。

共鳴条件 $\varepsilon_{P\pm\hbar q}-\varepsilon_P=\pm\hbar\omega_q$ を満たす状態は、Fig.1(a) に示すように電子とフォノンのエネルギー分散曲線の交点として与えられる。以下のように $|P_0|\le mc$ として

$$
P_{0;n}\equiv(-1)^n(P_0-2nmc)\quad(n=0,\pm1,\pm2,\cdots)
\tag{6}
$$

を定義すると、共鳴条件は連続する３つの運動量状態 $|P_{0;n-1}\rangle$, $|P_{0;n}\rangle$ $|P_{0;n+1}\rangle$ 間での１フォノン吸収、放出過程として表される。これから、Fig.1(a) に示されているように、$-mc$ から mc の間の連続値 P_0 で指定され、フォノンの吸収・放出の連鎖によってつながる互いに独立な一つながりの運動量空間が得られる。

運動量分布 ($k=0$ の分布）に対する衝突演算子 $\hat{\mathcal{K}}$ についての固有値問題

$$
\hat{\mathcal{K}}(P,\frac{\partial}{\partial P})\phi_j^{(0)}(P)=\lambda_j^{(0)}\phi_j^{(0)}(P)
\tag{7}
$$

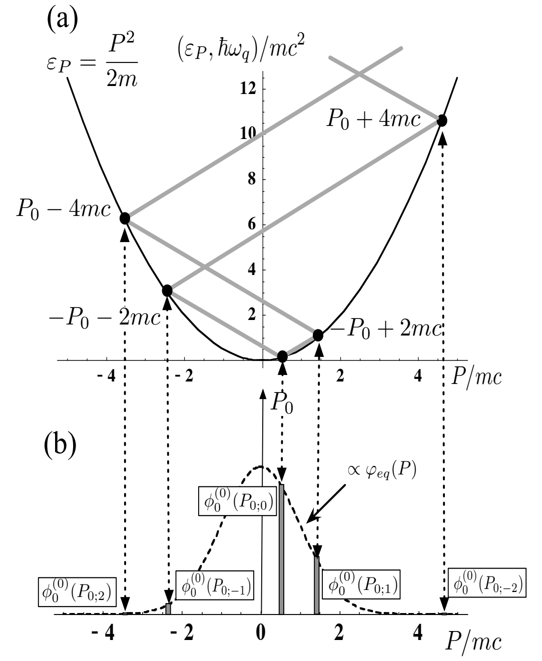

Figure 1: (a) 共鳴条件を満たす状態。(b) P_0 に対する衝突不変量の運動量空間での分布

が解ければ、運動量分布関数 $f_0(P,t)$ の時間発展は固有関数による展開によって $f_0(P,t)=\sum_j\exp[-\lambda_j^{(0)}t]\phi_j^{(0)}(P)c_j^{(0)}$ と求められる。$c_j^{(0)}$ は、初期分布 $f_0(P,0)$ によって決められる展開係数である。

(7) において $\phi_j^{(0)}(P)$ との内積をとると、

$$
\begin{aligned}
\lambda_j^{(0)}\;=\;&\frac{2\pi}{\hbar^2}\int dP\int dq|g_q|^2\varphi_{eq}^{-1}(P)n_q\\
&\times\delta(\frac{\varepsilon_P-\varepsilon_{P+\hbar q}}{\hbar}+\omega_q)\\
&\times\left|\phi_j^{(0)}(P)-e^{\beta\hbar\omega_q}\phi_j^{(0)}(P+\hbar q)\right|^2\ge 0
\end{aligned}
\tag{8}
$$

が示せる。これは、運動量分布が一方向的に定常熱平衡状態（衝突不変量と呼ぶ）へ近づくことを表す H 定理が成立することを示している。衝突不変量以外の $\lambda_{j\neq0}^{(0)}=0$ を持つ全ての固有状態は指数的に崩壊する。

音響型フォノンとの相互作用として 変形相互作用ポテンシャル: $g_q=\alpha|q|/\sqrt{\omega_q}$ を考え、いくつかの温度に対して衝突演算子に対する固有値を数値的に求めた結果を Fig.2 に示す。スペクトルは離散的であり、固有値 $\lambda_0^{(0)}=0$ を持つ定常平衡状態と第１励起状態の間には有限のギャップ $\lambda_1^{(0)}$ があることに注意されたい。このギャップ $\lambda_1^{(0)}$ で

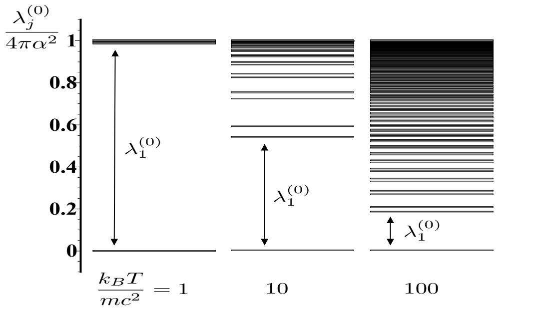

Figure 2: 温度 $k_BT/mc^2 = 1,\,10,\,100$ に対する衝突演算子 $\hat{\mathcal{K}}$ の固有スペクトル。

定義される逆数の時間（緩和時間） $t_r \equiv 1/\lambda_1^{(0)}$ のうちに運動量分布は熱平衡状態に緩和する。一方、空間的分布には変化は無い。すなわち、運動量分布と空間的分布の緩和時間には明確な時間スケールの違いが現れ、運動量分布が緩和時間内で緩和し局所平衡に達した後に、空間的非一様分布が緩和する。

特に重要な発見は、先に述べた１次元量子系におけるポアンカレ共鳴の働きによって生じる $P_0(|P_0| \le mc)$ ごとの独立な部分空間に対応して、無限個の衝突不変量が存在することである（衝突不変量の縮重）。Fig.1(b) には、P_0 に対する衝突不変量の運動量空間での分布を示した。P_0 を決めた場合に、Fig.1(a) に示したように離散的な運動量状態だけが共鳴条件を満足することを反映し、衝突不変量は

$$\begin{aligned}\phi_0^{(0)}(P) &= \mathcal{N}_{P_0}^{-1}\sum_n \exp[-\beta\varepsilon_P]\delta(P-P_{0;n}) \\ &\equiv \psi_{P_0}(P) \qquad (9)\end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 $\mathcal{N}_{P_0}$ は規格化定数である。

非平衡統計力学でよく知られているように、音波モードや拡散モードなどの流体力学的緩和モードは、空間的非一様性を持つ分布が局所平衡に達した後、衝突不変量の縮退が「流れ項」によって摂動論的に解かれることから生じる [7]。このようにして、巨視的現象論的輸送方程式の微視的力学からの基礎づけが与えられる [7]。空間的非一様な分布 $f_k(P,t)$ $(k \neq 0)$ に対する運動論的方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}f_k(P,t) = -(\hat{\mathcal{K}} + ikP/m)f_k(P,t) \qquad (10)$$

で与えられ、第２項が自由リウビリアン $\mathcal{L}_0$ に由来する「流れ項」である。分布関数 $f_k(P,t)$ の時間発展は、ふたたび (10) 式に相当する固有値問題

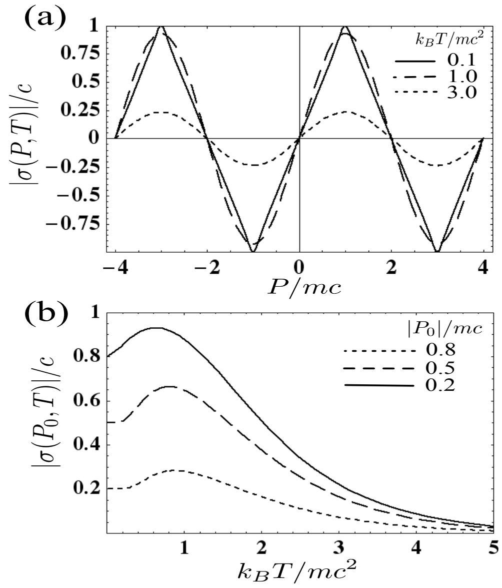

Figure 3: 音速 $\sigma(P,T)$ の P 依存性 (a) と T 依存性 (b)。

$(\hat{\mathcal{K}} + ikP/m)\phi_j^{(k)}(P) = \lambda_j^{(k)}\phi_j^{(k)}(P)$ を解き、固有関数を用いた展開により求めることができる。

古典ガス系では空間的非一様性を表す長さのスケール $1/k$ が、緩和時間で決まる平均自由行程より長い場合に、巨視的流体力学緩和モードが現れることが知られている [7]。１次元ポーラロン系では、その条件は $|k|c \ll \lambda_1^{(0)}$ にあたる。すなわち、電子の空間的非一様分布の長さのスケールが、ct_r によって決まる長さのスケールよりずっと長い場合である。この条件のとき (10) 式の流れ項 kP/m は衝突演算子が表す散逸効果に対して摂動として働く。流れ項に関する１次摂動により衝突不変量の縮退は取り除かれ、P_0 ごとに異なる音速

$$\begin{aligned}&\sigma(P_0,T) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dP\varphi_{eq}^{-1}(P)\psi_{P_0}(P)(P/m)\psi_{P_0}(P) \\ &= \frac{\sum_{n=-\infty}^{\infty}(P_{0;n}/m)\exp[-\beta\varepsilon_{P_{0;n}}]}{\sum_{n=-\infty}^{\infty}\exp[-\beta\varepsilon_{P_{0;n}}]} \qquad (11)\end{aligned}$$

を持つ音波モードが導かれる。

これから任意の整数 j に対する $P_{0;j}$((6) 式) について $\sigma(P_0,T) = \sigma(P_{0;j},T)$ が成立することがわかる。すなわち、音速 $\sigma(P,T)$ は、温度 T に依存し、電子の運動量 P に関しては周期 $4mc$ の周期関数となる。Fig.3(a) に、 いくつかの温度に対する音速を P の関数として示した。また、Fig.3(b) に温度依存性を示した。Fig.1(b) からわかるように、$T=0$ では、P_0 の部分空間におい

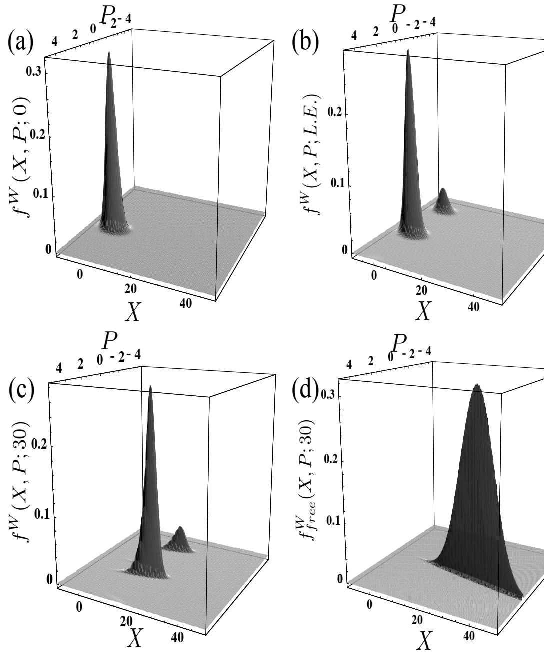

Figure 4: ポーラロンの波束の伝播 の様子: (a) 初期分布、 (b) 局所平衡時、 (c) $t-t_0 = 30\hbar/mc^2$。(d) 同じ初期分布に対する自由電子の波束の伝播 $(t = 30\hbar/mc^2)$。

て、$P = P_0$ の状態だけが許されるため音速は $\sigma(P_0, T = 0) = P_0$ となる。温度が上昇するとともに、P_0 より大きな運動量を持つ状態が熱分布するため、音速も増加する。さらに温度が上昇すると、今度は、P_0 と逆符号を持つ運動量状態に熱分布し、そのため音速も減少し、高温極限では $\lim_{T\to\infty} \sigma(P, T) = 0$ となる。

上で得られた音速 $\sigma(P, T)$ を用いて、局所平衡に達した後の空間的非一様分布の時間変化が $f_k(P; t) \simeq \int_{-mc}^{mc} dP_0 \exp[-ik\sigma(P_0, T)(t - t_0)]\psi_{P_0}(P)c_{P_0}^{(k)}$ で与えられる。ここで $t_0 \simeq t_r$ で、緩和時間後の適当な時刻である。これをフーリエ変換することにより、位相空間での電子分布 (ウィグナー関数 $f^W(X, P, t)$) が得られる。このウィグナー関数は、以下の巨視的な流体力学的波動方程式に従う。

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} f^W(X, P; t) = \sigma^2(P, T) \frac{\partial^2}{\partial X^2} f^W(X, P; t) \tag{12}$$

このようにして、古典ガス系の場合と全く同様にして [7]、１次元ポーラロン系に対し、ポアンカレ共鳴に由来する衝突不変量の縮重が流れ項により取り除かれることにより、微視的な力学原理から巨視的流体力学的音波モードが導きだされる。注意すべきは、Fig.1(a) に示された共鳴条件が、電子とフォノン間の運動量交換が有限であることに基づく量子効果である点である。この意味で、ここで現れた音波モードを量子音波と呼ぶ。

最小波束 $f^W(X, P; t_0) = \exp[-X^2/\xi^2 - (P - P_{in})^2\xi^2]/\pi$ を初期分布とした場合の、量子音波の伝搬の様子を Fig.4 に示した。初期分布 (Fig.4(a)) は、 $P_{in} = mc$ に鋭いピークを持つが、局所平衡が達成すると、空間的分布はそのままで運動量分布だけが熱緩和する (Fig.4(b))。その後、(12) に従い、量子音波は波束の形を崩さず伝搬する (Fig.4(c))。大変興味深いのは、この量子音波の出現機構自体がフォノンとのランダムな散乱による散逸効果から生じているため、直感とは逆に、温度が上昇すればするほどこの音波が長時間安定に存在する点である。もし、相互作用が無ければ、電子のエネルギー分散に基づく位相混合により波束の形は崩れていく (Fig.4(d))。両者の比較から、フォノンとの熱的ランダムな衝突自身が量子音波を安定に存在させていることが分かる。さらに時間が経過すると、拡散モードにより波束は崩壊していく。最後に、この量子音波は、1 次元系特有のポアンカレ共鳴に由来し、2 次元系や 3 次元系では現れないこと、 さらに、光学フォノンと結合している場合には衝突不変量の運動量空間での分布が対称であるために現れないことを指摘しておく。

References

[1] たとえば　数理科学 2002 年 2 月号特集「ナノスケールの物理世界へ」.

[2] T. Matsuoka, *et al.*, Phys. Rev. Lett.**91,** 247402 (2003), *Davydov's Soliton Revisited*, ed. by P. L. Christiansen and A. C. Scott, (Plenum, 1990), and references therein.

[3] A. M. Jayannavar and N. Kumar, Phys. Rev. Lett. 48, 553 (1982), H. Grabert, Chem. Phys. 322, 160 (2006), M. Esposito and P. Gaspart, Phys. Rev. B71, 214302 (2005).

[4] T. Petrosky and I. Prigogine, Adv. Chem. Phys. **99,** 1 (1997).

[5] I. Prigogine, *Nonequilibrium statistical mechanics* (John Willey & Sons, 1962).

[6] H. J. Carmichael, *Statistical Methods in Quantum Optics 1* (Springer, 2002).

[7] P. Résibois and M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids,* (John Willey & Sons, 1977).