

1E14

量子散逸系ダイナミクスの確率的リウビル-フォン・ノイマン方程式
を用いた解法：スペクトル密度形状への依存性
(東北大院理) ○今井甫、大槻幸義、河野裕彦

A method to calculate the dynamics of quantum dissipative systems
with a stochastic Liouville-von Neumann equation:
Dependence of the dynamics on the shape of its spectral density
(Tohoku Univ.) ○Hajime Imai, Yukiyo Ohtsuki, Hirohiko Kono

[序]大きな系において、その全系を興味ある系とその環境に分けて考えることで、環境から影響を受けた興味ある系の動的な過程について考えることができる。このときの興味ある系が量子散逸系と呼ばれ、物理化学や、固体物理、生物物理、量子測定などの分野の発展において避けることのできない困難で重要な問題を含んでいる。このような量子散逸系の研究では系と環境の間の複雑な相互作用をより簡単な形で記述することに興味を持たれており、さまざまな近似に基づく定式化や量子統計力学に基づいた定式化が試みられている。

例えば確率的リウビル-フォン・ノイマン方程式に基づいて、量子散逸系に作用する環境の影響を確率過程で表された有色ノイズとして定式化することができる[1]。この手法は揺動を表す確率過程を含むハミルトニアンに基づく確率的リウビル方程式[2]に散逸項を表すもう一つの確率過程を加えた、揺動散逸定理を満たす形式となっており、有限の温度での時間発展を表すことができる。

[理論]全系のハミルトニアンを Caldeira-Leggett モデルで表す：

$$H = H_S + H_R + H_I, \quad (1)$$

$$H_S = \frac{p^2}{2m} + V(q), \quad (2a)$$

$$H_R = \sum_{\alpha} \left(\frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{M_{\alpha}\omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2}{2} \right), \quad (2b)$$

$$H_I = - \sum_{\alpha} \left(c_{\alpha} Q_{\alpha} q - \frac{c_{\alpha}^2 q^2}{2M_{\alpha}\omega_{\alpha}^2} \right). \quad (2c)$$

ここで、 $q, p, m, V(q)$ は系の座標、運動量、質量、ポテンシャルを、 $Q_{\alpha}, P_{\alpha}, M_{\alpha}, \omega_{\alpha}$ は調和振動子の集まりで表された環境のモード α の座標、運動量、質量、周波数を、また、 c_{α} は系と環境のモード α のカップリング強度をそれぞれ表す。

このとき、系の縮約密度行列 $\rho_S(q, q'; t)$ が以下の確率過程を含む時間発展方程式によって計算できることが示される[1]：

$$\rho_S(t) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \tilde{\rho}_{Sk}(t), \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_{Sk}(t) = [H_S, \tilde{\rho}_{Sk}(t)] + \frac{\mu}{2} [q^2, \tilde{\rho}_{Sk}(t)] - \xi_k(t) [q, \tilde{\rho}_{Sk}(t)] - \nu_k(t) \{q, \tilde{\rho}_{Sk}(t)\}. \quad (4)$$

ここで、 $\xi_k(t), v_k(t)$ は系が環境から受ける作用を表す確率過程の k 番目のサンプルであり、

$$\xi_k(t) = \int dt' f(t-t')n_k(t'), \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \sqrt{\tilde{L}'(\omega)} e^{-i\omega t}, \quad (5a)$$

$$v_k(t) = \int dt' g(t-t')\{n'_k(t') + in_k(t')\}, \quad g(t) = \frac{1}{2\pi} \text{Re} \int d\omega \frac{\tilde{L}''(\omega)}{\sqrt{\tilde{L}'(\omega)}} e^{i\omega t}, \quad (5b)$$

と置ける。ただし $n_k(t'), n'_k(t')$ ($k = 1, 2, \dots, K$)は $2K$ 個の独立な白色ガウスノイズであり、関数 $\tilde{L}'(\omega), \tilde{L}''(\omega)$ は系と環境の全モードのカップリング強度の情報を含むスペクトル密度関数：

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^2}{M_{\alpha} \omega_{\alpha}} \delta(\omega - \omega_{\alpha}), \quad (6)$$

と温度によって定まる、影響汎関数の積分核の周波数成分である。環境が十分多数のモード α からなるとき、スペクトル密度 $J(\omega)$ は連続関数で表される。

[応用]この手法の適用例として、光合成において光化学反応中心へエネルギーを伝達する役割をもつといわれている、FMO タンパク質複合体の中の色素間の励起エネルギー移動系を2状態でモデル化した系を考える。FMO タンパク質複合体のスペクトル密度は実験的に求められているが[3]、従来の励起エネルギー移動ダイナミクスの研究においては、解析的に扱いやすい Drude-Lorentz 型を仮定していた (Fig. 1)。我々の手法はスペクトル密度関数として任意の関数型を用いることができ、とくに Drude-Lorentz 型スペクトル密度の場合、励起エネルギー分布の時間発展の計算結果は階層型量子マスター方程式の結果[4]を再現した。また、さまざまなスペクトル密度関数に対する分布の時間発展を計算し (Fig. 2)、その形状を特徴づけるパラメータへの系統的な依存性を見出した。

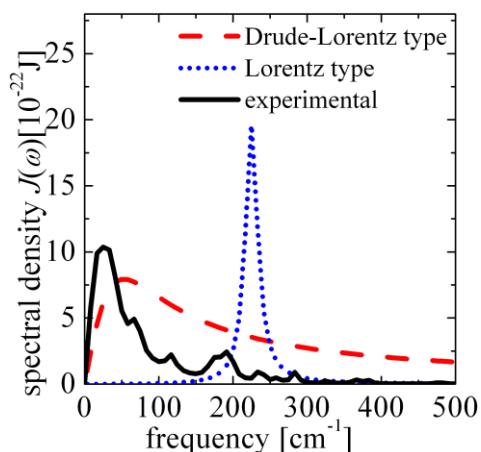


Fig. 1. スペクトル密度関数の例.

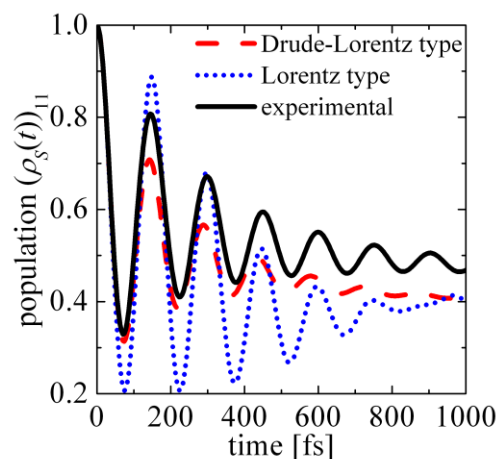


Fig. 2. 励起子分布の時間変化のスペクトル密度関数依存性.

[1] J. T. Stockburger, *Chem. Phys.* 296, 159 (2004).

[2] R. Kubo, *J. Math. Phys.* 4, 174 (1963).

[3] M. Wendling, et al., *J. Phys. Chem. B* 104, 5825 (2000).

[4] A. Ishizaki & G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 130, 234111 (2009).