環境と結合した量子系のダイナミクスの理論的研究

大滝 大樹

京都大学大学院理学研究科量子化学分科

2007 年 2 月 5 日

Abstract

環境との相互作用による量子系の散逸過程は多くの分野において理論的にも実験的にも重要な問題であり, これまでに多くの研究がなされてきた. 本研究では 1 つの熱浴に複数のスピンが結合している系を考え, 熱浴に Gauss-Markov 型のノイズ熱浴を用いることで散逸の効果も含んだ量子マスター方程式を導出した. この方程式は今後様々な系への利用が期待される. また, 熱浴との結合強度を一定にして方程式を解き, 緩和時間の熱浴ノイズの相関時間の依存性を調べたところ, 二つの領域が存在することがわかった.

Contents

Chapter 1　序論 **1**

Chapter 2　複数のスピン系に対する Gauss-Markov 型量子マスター方程式 **7**

2.1　系のハミルトニアン 7

2.2　スペクトル分布関数と緩和関数 9

2.3　密度行列の経路積分表示 11

2.4　影響汎関数 12

2.4.1　1 スピン系の場合 13

2.4.2　2 スピン系の場合 15

2.4.3　多スピン系への拡張 21

2.5　Gauss-Markov 型量子マスター方程式 23

Chapter 3　数値計算 **28**

3.1　2 次元 NMR スペクトル 28

3.2　デコヒーレンス 29

3.2.1　$\hat{H}_I \propto \hat{\sigma}_z$ の場合 32

3.2.2 $\hat{H}_I \propto \hat{\sigma}_x$ の場合 35

Chapter 4 コヒーレンスの緩和時間 **39**

4.1 生成消滅演算子を用いたハミルトニアンと密度行列要素 40

4.2 コヒーレント表示 42

4.3 基底非依存の縮約化密度行列の表示 43

4.3.1 $\Lambda_A \propto \hat{\sigma}_z$ の場合 45

4.3.2 $\Lambda_A \propto \hat{\sigma}_x$ の場合 47

4.4 緩和時間の評価 47

Chapter 5 結論 **56**

Appendix A 2 次元 NMR **59**

A.1 回転演算子 59

A.1.1 定義 59

A.1.2 スピン 1/2 の場合の回転演算子の行列表現 60

A.2 直積演算子による基底表現 62

A.3 2 次元 NMR 63

Appendix B コヒーレント状態 **66**

B.1 定義 66

B.2 コヒーレント表示の非直交性 69

B.3 完全性 69

B.4 恒等式の証明 70

B.4.1 正規順序 70

B.4.2 対角要素 72

B.4.3 (4.19) 式の証明 73

Appendix C 積分正弦関数 **74**

Chapter 1　序論

環境との相互作用による量子系のデコヒーレンスや散逸過程は, これまで理論的にも実験的にも重要な問題であり, 多くの研究がなされてきた. NMR などの各種分光法ではこの効果は縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 を用いて記述され, 動力学は (光学的)Bloch 方程式 [Blo46] や Redfield 方程式 [Red65] によって記述される. その解からスペクトルの線幅は横緩和時間 T_2 に逆比例することが示され, これは溶液や分子運動性の大きい試料に対して広く認められている [北丸 87]. また, 近年蛋白質の構造解析に用いられる二次元 NMR[EBW87, ABE76, VWKP68, ASB86] の実験では, 十分な解像度のスペクトルを得るために繰り返し測定するが, 縦緩和時間 T_1 はその測定の時間を長くする原因の一つになっている [荒田 00, Lev01].

上記の二つの緩和時間は当初現象論的に導入されたものであった [Blo46]. その後 Bloembergen らは双極子 – 双極子相互作用による局所磁場が分子運動により揺らぐことによって緩和が引き起こされると考え, T_1, T_2 を分子パラメータで表した式を導いた [BPP47]. 久保と富田は遥動する相互作用ハミルトニアンの相関関数の Fourier 変換から T_1, T_2 を求める一般的な理論を示した [KT54]. 緩和過程は現象論を微視的理論で基礎付けた最たる例であると言えよう.

近年, デコヒーレンスおよびそれに関連する話題に至っては, 量子コンピュータや量子情報理論のような新しい領域の急速な進歩によって大きな関心を集めている. 量子コンピュータは, 波動関数の重ね合わせという量子系ならではの特徴を用いて従来のコンピュータとは全く異なる方式で処理を行う. 以下では従来のコンピュータ – 現在我々が用いているものも含めて – を「古典コンピュータ」或いは「古典計算機」と呼ぶことにしよう.

量子系の情報処理への応用は最初に Benioff によってなされた [Ben82]. 1985 年には Deutsch が大規模な並列処理を実行できる量子コンピュータを提案している [Deu85]. 量子コンピュータにおいて, 古典コンピュータのビット (0 or 1) に対応するのが量子ビット (*qubit*) で, 二つの状態の線形結合で表される [細谷 99, 佐川 03]. 二つの状態は

$$|0\rangle = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.1}$$

であり, 一般的に量子ビットは $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ で表される. ただし $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ である.

古典計算機における「書き換え」は量子計算機では複素空間のユニタリ変換に相当する. 量子ビット N 個で 2^N 個の状態の重ねあわせを実現できる. 例として

$$|0\rangle|0\rangle\cdots|0\rangle \to \left(\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}\right)^N = \frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{a=0}^{2^N-1} |a) \tag{1.2}$$

を考えてみる. $|a)$ は 0 から $2^N - 1$ までの数を 2 進数表示でラベルした状態である. 上の式は全ての状態 $|a)$ を等しい重みで重ね合わせている.

量子計算は 2^N 次元のユニタリ変換をゲートと呼ばれる基本的なユニタリ変換の組み合

わせで実行する. 例として (1.2) の奇数のラベルの状態に負符号をつける変換

$$\frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{a=0}^{2^N-1} |a) \to \frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{a=0}^{2^N-1} (-1)^a |a) \tag{1.3}$$

を考える. 古典計算では個々の状態に対して演算をするため 2^N 回の計算が必要であるが, その一方で量子計算では N 番目の量子ビットにおいて, ユニタリ変換 $|0\rangle \to |0\rangle, |1\rangle \to -|1\rangle$ を行えば良い. このような量子計算の利点を生かすことで, 特定の問題に関しては古典計算機よりも速く, 或いは古典計算機では手に負えなかった問題を量子計算機では効率的に解決できる可能性が示されている [Sho94, EJ96, Gro96, Gro97]. その一例が因数分解の問題である. 一般に L 桁の数の処理を行うのに計算時間が L の多項式で書ける場合は「良いアルゴリズム」とされるが, 古典計算機の場合 L 桁の数 N を因数分解するとき計算時間は L に対して指数関数的に増大する. よく知られている速いアルゴリズムでも $\exp(L^{1/3})$ 程度である. 一方で量子計算における Shor のアルゴリズム [Sho94] では, 計算時間の増加は L の多項式オーダーであり L^2 程度である. さらに暗号論においては RSA 方式に代表される公開鍵暗号を解いてしまう可能性も示されている. 量子計算機は新しい可能性を多く持っているのである.

理論面だけでなく実験面においても量子計算の実現に向けて様々な提案がなされている [BEZ00, LD98, MSS01]. 分子の核スピンもその例外ではない. ^{1}H や ^{13}C などはスピンが 1/2 なので量子ビットと考えることができる. 近年そのような原子核を含む適当な分子に対して NMR を用いて量子計算が行われている. Chuang [CVZ$^+$98] らはクロロホルム ($CHCl_3$, Figure 1.1) を用いて Deutsch-Jozsa のアルゴリズム [DJ92] を, Jones [JMH98] らはシトシ

ン ($C_4H_5N_3O$, Figure 1.2) を用いて 2 ビットの Grover の検索アルゴリズム [Gro96, Gro97] を実行した. また, [VSB+01] には 7 ビット NMR コンピュータ による 15 の因数分解の実験の成功が報告されている [佐川 03]. そのときに用いられた分子を Figure 1.3 に示す. 5 つの ^{19}F と 2 つの ^{13}C が量子ビットとして働き, ビット操作はラジオ波パルス, 計算結果の読み取りは NMR によって行われる.

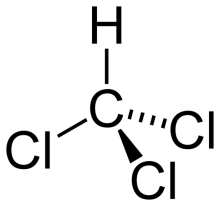

Figure 1.1: クロロホルム.

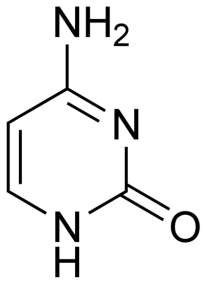

Figure 1.2: シトシン.

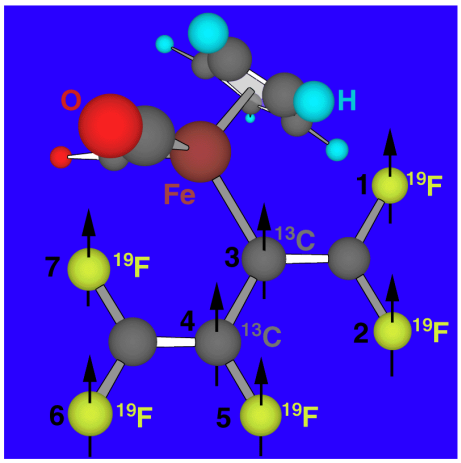

Figure 1.3: 7-qubit molecule として使われた dicarbonylcyclopentadienyl (perfluorobutadien-2-yl) iron. 構造式は $C_{11}H_5F_5O_2Fe$.

上述のように量子計算機は, 特定の問題に限っては古典計算機に比べて桁違いの速さで

解くことができるが, その計算過程においてはコヒーレンスを維持することが必要となる. しかし, 環境との相互作用は必ず存在するであろうから, それによりデコヒーレンスが生じる. デコヒーレンスは量子干渉性やエンタングルメントを破壊する. それによって量子コンピュータによる計算が成功する確率はインプットのサイズ L について指数関数的に減少することが知られている [PSE96]. そのため外部環境との相互作用によるデコヒーレンスは量子計算などでは最も大きな障害となる.

量子コンピュータは実現できるような時代に来ている. これまでは数学や従来の計算機の問題を解決する潜在的な可能性について調べられてきたが, 今ではその新技術の実現化に関わる障害を詳細に調べるのが重要になってきている. このような観点から見ても, 環境と接触していることによる影響を考えるのは重要であるといえる.

本研究では有色ノイズを生み出す環境に結合している二準位系を考える. これは NMR の場合は $I = 1/2$ の核スピン, 量子計算の場合の量子ビットを記述していることになる. 本論文では特に混乱を生じさせない限り, 扱っている対象および系を「スピン (系)」と呼ぶことにする. 系が 1 つのスピンからなる場合は spin-boson モデル [CL83, LCD$^+$87, GPW99] であり, このモデルに対しては久保確率過程的 Liouville 方程式 [Kub62, Kub69] およびその拡張とみなせる Gauss-Markov 型の量子マスター方程式が導出されている [TK89]. これにより熱浴との相互作用を非摂動的に取り扱うことができる.

デコヒーレンスについて調べた研究は多いが [Zur91, Unr95, PSE96], 複数のスピン系のデコヒーレンスや散逸を扱っているものはそれほど多くない [LD98, GGS01]. そこで本研究では, スピンは単一でも複数でもよいが, それらは共通の一つの熱浴に結合しているよ

うな系を考える [DS98]. その場合の Gauss-Markov 型の量子マスター方程式を導出し, 時間発展的に解くことでスピンの振る舞いや二次元 NMR スペクトルなどを計算した. 熱浴との結合強度は Δ^2/γ に比例する形で書ける. ここで Δ は熱浴によって系が受ける遥動の特徴的な大きさ, γ は熱浴ノイズの相関時間に関係している. 数値計算の結果, コヒーレンスの消失を特徴付ける時間は結合強度と γ の大きさによって二つの領域に分かれることが示された. また, 系が熱浴と $\hat{\sigma}_z$ に比例する形で結合しているときは, ほぼ同じモデルを用いてそれらの領域が存在することを解析的に導いた.

本論文の構成は以下の通りである. Chapter 2 では問題とするモデルのハミルトニアンの記述に始まり, 経路積分を用いて量子マスター方程式を導出する. Chapter 3 ではマスター方程式を数値的に解き, その結果を示す. Chapter 4 では別の方法を用いることで, 数値計算で出た結果について解析的に述べる. Chapter 5 で本研究の結論をまとめる.

Chapter 2　複数のスピン系に対する Gauss-Markov 型量子マスター方程式

2.1　系のハミルトニアン

これまでは単一のスピンについて多くの研究がなされてきたが [CL83, LCD+87], 本研究ではスピンが複数の場合を取り扱う. これによって多くの興味ある系への応用が可能になることが予想される. 複数 (或いは単一) のスピンからなる系を系 A と呼び, そのハミルトニアンを $\hat{H}_A$ で表す. $\hat{H}_A$ の形は考える系によって様々であるが, 具体例を挙げてみると, まず固有周波数 ω_0 の単一スピンの場合は Pauli 行列を用いて

$$\hat{H}_A = \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z \tag{2.1}$$

のように書ける. また, 結合定数 J_{12} で弱く結合している 2 スピン系の場合は NMR などで頻繁に扱われる. 二つのスピンの固有周波数を ω_1, ω_2 とすると,

$$\hat{H}_A = \hbar\omega_1\hat{I}_{1z} + \hbar\omega_2\hat{I}_{2z} + 2\pi\hbar J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \tag{2.2}$$

のように書かれる. ここで $\hat{I}_{lz}(l = 1, 2)$ はスピン演算子であり,

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2}\hat{\sigma}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

を用いて,

$$\hat{I}_{2z} = \hat{E} \otimes \hat{I}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

などのように行列表示できる (Appendix A.2). ここで $\hat{E}$ は単位行列である.

このような系 A に熱浴が接触している場合を考える. 系全体のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_I + \hat{H}_B \tag{2.5}$$

で表されるとする. $\hat{H}_B$ は熱浴のハミルトニアンで, ここでは無数の調和振動子の集まりとして取り扱う. このとき $\hat{H}_B$ は

$$\hat{H}_B = \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \hat{x}_j^2 \right] \tag{2.6}$$

と書ける.

$\hat{H}_I$ は系 A と熱浴の相互作用を記述する部分で

$$\hat{H}_I = -\sum_k \left(\hat{V}_k \sum_j c_{kj} \hat{x}_j \right) \tag{2.7}$$

と表される. c_{kj} は熱浴の j 番目のモードと k 番目のスピンとの相互作用を表す係数. また $\hat{V}_k$ は k 番目のスピンと熱浴との結合を表す演算子であり, k 番目のスピンを記述する Pauli 行列を用いて,

$$\hat{V}_k = V_{kx} \hat{\sigma}_{kx} + V_{kz} \hat{\sigma}_{kz} \tag{2.8}$$

と書かれる. V_{kx}, V_{kz} は係数である.

2.2 スペクトル分布関数と緩和関数

熱浴の効果に関する情報は

$$J(\omega) = \sum_j \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j}\delta(\omega - \omega_j) \tag{2.9}$$

で表されるスペクトル分布関数に含まれている. ここで熱浴のモード周波数 ω_j は全て正であるとする.

熱浴の集団座標を

$$\hat{X} \equiv \sum_j c_j \hat{x}_j \tag{2.10}$$

で定義する. X の緩和関数 $\Psi_{XX}(t)$ は

$$\Psi_{XX}(t) = \beta\langle\hat{X}; \hat{X}(t)\rangle \tag{2.11}$$

で与えられる. 右辺はカノニカル相関で [KTH91]

$$\langle\hat{P}; \hat{Q}\rangle \equiv \int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta} \frac{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{H}_0} e^{\lambda\hat{H}_0}\hat{P}e^{-\lambda\hat{H}_0}\hat{Q}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\hat{H}_0}\right]} \tag{2.12}$$

で定義される.

$\Psi_{XX}(\omega)$ は

$$\begin{aligned}\Psi_{XX}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t}\beta\langle\hat{X}; \hat{X}(t)\rangle \\ &= \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{\hbar\omega} C_{XX}(\omega)\end{aligned} \tag{2.13}$$

と書ける. ここで $C_{XX}(\omega)$ は相関関数 $C_{XX}(t) = \langle\hat{X}(t)\hat{X}(0)\rangle$ のスペクトル分解で

$$\begin{aligned}C_{XX}(\omega) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}\langle\hat{X}(t)\hat{X}(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t}\langle\hat{X}(0)\hat{X}(t)\rangle \\ &= 2\pi\hbar\sum_{k,l}\rho_B^{eq}(E_k)\delta(E_l - E_k - \hbar\omega)|\langle k|\hat{X}|l\rangle|^2\end{aligned} \tag{2.14}$$

のように書ける [今田 04]. ここで E_k, E_l は固有状態 $|k\rangle$, $|l\rangle$ のエネルギー, ρ_B^{eq} は熱浴の平衡状態における密度行列である. (2.10) を用いてこの式を評価することにより

$$J(\omega) = \frac{\omega}{2\pi}\Psi_{XX}(\omega) \tag{2.15}$$

が得られる.

本研究では白色ノイズ熱浴ではなく Gauss-Markov 型のノイズ熱浴を用いる. これによって熱浴の緩和時間が無視できないような時間領域についても考えることができる. この場合スペクトル分布関数 $J(\omega)$ は Ohmic form with the Lorentzian cutoff:

$$J(\omega) = \frac{\hbar\eta}{\pi\omega_0}\frac{\gamma^2\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.16}$$

で与えられる. ここで η は熱浴との結合強度, ω_0 はその系を特徴付ける周波数, γ はカットオフの周波数で, 熱浴によるノイズの相関時間にも関係している. 前節の最後の結果より

$$\Psi_{XX}(\omega) = \frac{2\pi}{\omega}J(\omega) = \frac{\hbar\gamma\eta}{\omega_0}\frac{2\gamma}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.17}$$

であるからこれを Fourier 変換することで緩和関数が

$$\Psi_{XX}(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\Psi_{XX}(\omega)e^{-i\omega t} = \frac{\hbar\gamma\eta}{\omega_0}e^{-\gamma|t|} \tag{2.18}$$

という形で求まる. つまり Ohmic form with the Lorentzian cutoff は緩和関数が単純な指数関数になることを仮定しているのと同等である. この式から明らかなように,

$$\lim_{\gamma\to\infty}\Psi_{XX}(t) \propto \delta(t) \tag{2.19}$$

であるから, γ が大きい極限では白色ノイズの場合に相当する. したがって上の定式化は白色ノイズの場合も含めて考えることができる.

さて, 上式より

$$\Psi_{XX}(0) = \frac{\hbar\gamma\eta}{\omega_0} \tag{2.20}$$

であるが, (2.11) より,

$$\Psi_{XX}(0) = \beta\langle\hat{X}; \hat{X}\rangle \equiv \beta\hbar^2\Delta^2 \tag{2.21}$$

として Δ を導入しよう. これは主系 A と熱浴との相互作用の特徴的な大きさを与える [TK89]. この二式より

$$\Delta = \sqrt{\frac{\gamma\eta}{\beta\hbar\omega_0}} \tag{2.22}$$

が得られる. この結果を用いて $J(\omega)$ を Δ を用いて書き換えると

$$J(\omega) = \frac{\hbar^2\Delta^2}{\pi}\frac{\beta\gamma\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.23}$$

と書ける.

2.3 密度行列の経路積分表示

全系, 系 A, 熱浴の密度演算子をそれぞれ ϱ, ρ, ρ_B で表す. 系全体の初期状態を

$$\varrho(-\infty) = \rho(-\infty)\otimes\rho_B^{eq} \tag{2.24}$$

であると仮定する. ここで, $\rho(-\infty)$ は系 A の初期状態である. ρ_B^{eq} は熱浴の平衡状態で, その行列要素は

$$\rho_B^{eq}\left(\{x_i\},\{x_i'\}\right) = \prod_j \sqrt{\frac{m_j\omega_j}{2\pi\hbar\sinh\left(\beta\hbar\omega_j\right)}} \times \exp\left\{\frac{-m_j\omega_j\left[\left(x_j^2+x_j'^2\right)\cosh\left(\beta\hbar\omega_j\right)-2x_jx_j'\right]}{2\hbar\sinh\left(\beta\hbar\omega_j\right)}\right\} \tag{2.25}$$

と表される. しかし全系のハミルトニアンは $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_I + \hat{H}_B$ であり, 相互作用ハミルトニアンの部分を無視している (2.24) は全系の完全な平衡状態ではないことは注意すべきことである.

全系の密度行列を経路積分表示して熱浴について縮約化する. 縮約化された密度演算子の要素を $\rho(Q,Q';t)$ で書くことにすると,

$$\rho\left(Q,Q';t\right) = \int_{-\infty}^{\infty}dQ_i\int_{-\infty}^{\infty}dQ_i'\int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(t)=Q}\mathscr{D}[Q(\tau)]\int_{Q'(-\infty)=Q_i'}^{Q'(t)=Q'}\mathscr{D}[Q'(\tau)] \times \exp\left(\frac{i}{\hbar}S_A[Q(t)]\right)\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t),Q'(t)]\exp\left(-\frac{i}{\hbar}S_A[Q'(t)]\right)\rho\left(Q_i,Q_i';-\infty\right) \tag{2.26}$$

となる. ここで S_A は系 A の作用, $\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t),Q'(t)]$ は Feynman-Vernon の影響汎関数である [FH65, FV63]. これについては次節で詳しく述べる.

2.4 影響汎関数

ここでは前節の縮約化密度演算子の中に含まれる影響汎関数について述べる. まず導入として系 A が 1 スピン系の場合について述べ, 続いてスピンが 2 つの場合について述べる. その結果, 複数のスピンが熱浴と接触している場合の影響汎関数はある仮定の下では見かけ上 1 スピン系の場合と同じ形に書けることがわかる.

2.4.1　1スピン系の場合

まず最初に熱浴と接触しているスピンが一つだけの場合を考える. 全系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_A + \hat{H}_I + \hat{H}_B \\ &= \hat{H}_A - V(\hat{Q})\sum_j c_j \hat{x}_j + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2}m_j\omega_j^2\hat{x}_j^2\right]\end{aligned} \tag{2.27}$$

と表される. ここで V は $\hat{Q}$ と同次元の関数である. このとき影響汎関数は

$$\begin{aligned}\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t), Q'(t)] = \exp\Bigg[&-\frac{1}{\hbar}\sum_j \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \Big[V(Q(s)) - V(Q'(s))\Big] \\ &\times \Bigg\{\Big[V(Q(s')) - V(Q'(s'))\Big]\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right)\cos\big(\omega_j(s-s')\big) \\ &\qquad - i\Big[V(Q(s')) + V(Q'(s'))\Big]\sin\big(\omega_j(s-s')\big)\Bigg\}\Bigg]\end{aligned} \tag{2.28}$$

となる.

スペクトル分布関数

$$J(\omega) = \sum_j \frac{c_j^2}{2m_j\omega_j}\delta(\omega - \omega_j) \tag{2.29}$$

を用いると影響汎関数は

$$\begin{aligned}\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t), Q'(t)] = \exp\Bigg[&-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\infty} d\omega\, J(\omega)\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \Big[V(Q(s)) - V(Q'(s))\Big] \\ &\times \Bigg\{\Big[V(Q(s')) - V(Q'(s'))\Big]\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\cos\big(\omega(s-s')\big) \\ &\qquad - i\Big[V(Q(s')) + V(Q'(s'))\Big]\sin\big(\omega(s-s')\big)\Bigg\}\Bigg]\end{aligned} \tag{2.30}$$

のように書ける. 更に,

$$\begin{aligned}\Phi(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J(\omega)\sin\left(\omega(s-s')\right)\\ \Gamma(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\cos\left(\omega(s-s')\right)\end{aligned} \tag{2.31}$$

$$\begin{aligned}V^\times(t) &\equiv V^\times(Q,Q';t) = V(Q(t)) - V(Q'(t))\\ V^\circ(t) &\equiv V^\circ(Q,Q';t) = V(Q(t)) + V(Q'(t))\end{aligned} \tag{2.32}$$

とおくと [LCD$^+$87, DS98]

$$\mathscr{F}_{\rm FV}[Q(t),Q'(t)] = \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int^t ds\int^s ds' V^\times(s)\left\{V^\times(s')\Gamma(s-s') - i\ V^\circ(s')\Phi(s-s')\right\}\right] \tag{2.33}$$

と書ける.

いま, $J(\omega)$ は Ohmic form with the Lorentzian cutoff (2.23)

$$J(\omega) = \frac{\hbar^2\Delta^2}{\pi}\frac{\beta\gamma\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.34}$$

を仮定している. これを用いてこのとき (2.31) で定義される Φ , Γ を計算すると, まず Φ は

$$\Phi(s-s') = \frac{\hbar^2\Delta^2\beta\gamma}{2}e^{-\gamma(s-s')} \tag{2.35}$$

と計算できる. 一方 Γ は高温近似 $\beta\hbar\gamma \ll 1$ の下で

$$\Gamma(s-s') \simeq \hbar\Delta^2 e^{-\gamma(s-s')} \tag{2.36}$$

が得られる. これより $\mathscr{F}_{\rm FV}[Q(t),Q'(t)]$ は

$$\mathscr{F}_{\rm FV}[Q(t),Q'(t)] = \exp\left[-\Delta^2\int_{-\infty}^t ds\int_{-\infty}^s ds' e^{-\gamma(s-s')}V^\times(s)\left(V^\times(s') - i\ \frac{\beta\hbar\gamma}{2}V^\circ(s')\right)\right] \tag{2.37}$$

となる.

2.4.2　2 スピン系の場合

次に 2 つのスピンが 1 つの熱浴に接触している場合を考える. ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B - V(\hat{Q}_1)\sum_j c_{1j}\hat{x}_j - V(\hat{Q}_2)\sum_j c_{2j}\hat{x}_j \tag{2.38}$$

で与えられる. c_{kj}, $V(Q_k)$ を便宜的にベクトルの各成分とみなして, $\vec{c}_j = (c_{1j}, c_{2j})$, $\vec{V}(Q) = (V(Q_1), V(Q_2))$ と書くことにすると, 影響汎関数は (2.28) のように c と $V(Q)$ を分離できない. このことに注意して再び計算しなおすと

$$\begin{aligned}
&\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\
&\quad = \exp\Bigg[-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \sum_j \Bigg\{ \left(\vec{c}_j \cdot \vec{V}^{\times}(s)\right) \\
&\qquad \times \Bigg(\vec{V}^{\times}(s') \cdot \frac{\vec{c}_j}{2m_j\omega_j} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \cos\left(\omega_j(s-s')\right) \\
&\qquad\qquad - i\ \vec{V}^{\circ}(s') \cdot \frac{\vec{c}_j}{2m_j\omega_j} \sin\left(\omega_j(s-s')\right) \Bigg) \Bigg\} \Bigg]
\end{aligned} \tag{2.39}$$

となる. 但し, 1 スピン系の場合に (2.32) で定義した $V^{\times}$, V° も上の $\vec{V}(Q)$ の定義に合わせて,

$$\begin{aligned}
\vec{V}^{\times}(t) &\equiv \vec{V}^{\times}(Q, Q'; t) = \vec{V}(Q(t)) - \vec{V}(Q'(t)) \\
\vec{V}^{\circ}(t) &\equiv \vec{V}^{\circ}(Q, Q'; t) = \vec{V}(Q(t)) + \vec{V}(Q'(t))
\end{aligned} \tag{2.40}$$

とした.

調和振動子の各モードの部分 $\sum_j \{\cdots\}$ に注目すると, c と V が分離できないことに起因して交差項が出てくることがわかる. (2.40) で定義した $\vec{V}^{\times}(t)$, $\vec{V}^{\circ}(t)$ の各成分を

$$\begin{aligned}
\vec{V}^{\times}(t) &= \Big(V(Q_1(t)) - V(Q_1'(t)), V(Q_2(t)) - V(Q_2'(t))\Big) \\
&\equiv \Big(V_1^{\times}(t), V_2^{\times}(t)\Big) \\
\vec{V}^{\circ}(t) &= \Big(V(Q_1(t)) + V(Q_1'(t)), V(Q_2(t)) + V(Q_2'(t))\Big) \\
&\equiv \Big(V_1^{\circ}(t), V_2^{\circ}(t)\Big)
\end{aligned} \tag{2.41}$$

と書くことにすると, (2.39) の $\{\cdots\}$ の部分は

$$\begin{aligned}
\sum_j \Big\{\cdots\Big\} = \sum_j \frac{1}{2m_j\omega_j} \Bigg[& \Big(c_{1j} V_1^{\times}(s) + c_{2j} V_2^{\times}(s)\Big) \\
& \times \Bigg\{ \Big(c_{1j} V_1^{\times}(s') + c_{2j} V_2^{\times}(s')\Big) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \cos\Big(\omega_j(s-s')\Big) \\
& \qquad - i \Big(c_{1j} V_1^{\circ}(s') + c_{2j} V_2^{\circ}(s')\Big) \sin\Big(\omega_j(s-s')\Big) \Bigg\} \Bigg]
\end{aligned} \tag{2.42}$$

と書ける.

ここで

$$\begin{aligned}
\Xi_j^{pq}(s,s') \equiv \frac{c_{pj}c_{qj}}{2m_j\omega_j} V_p^{\times}(s) \Bigg\{ & V_q^{\times}(s') \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) \cos\Big(\omega_j(s-s')\Big) \\
& - i\, V_q^{\circ}(s') \sin\Big(\omega_j(s-s')\Big) \Bigg\}
\end{aligned} \tag{2.43}$$

によって $\Xi_j^{pq}(s,s')$ を定義すると,

$$\begin{aligned}
& \mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\
& \quad = \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \sum_j \Big\{ \Xi_j^{11}(s,s') + \Xi_j^{22}(s,s') + \Xi_j^{12}(s,s') + \Xi_j^{21}(s,s') \Big\} \right]
\end{aligned} \tag{2.44}$$

と書ける. $\Xi_j^{11}(s,s')$, $\Xi_j^{22}(s,s')$ は, それぞれ 1, 2 番目のスピンが孤立して熱浴と接触している場合の寄与であり, 残りの $\Xi_j^{12}(s,s')$, $\Xi_j^{21}(s,s')$ は熱浴を介して 2 つのスピンが相互作用していることによる寄与と考えることができる.

ここで $k = 1, 2$ として, スペクトル分布関数を

$$J_k(\omega) = \sum_j \frac{c_{kj}^2}{2m_j\omega_j}\delta(\omega - \omega_j), \quad J_{12}(\omega) = \sum_j \frac{c_{1j}c_{2j}}{2m_j\omega_j}\delta(\omega - \omega_j) \tag{2.45}$$

とすれば, 影響汎関数は

$$\begin{aligned}&\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\ &\quad = \mathscr{F}_1[Q_1(t), Q_1'(t)] \cdot \mathscr{F}_2[Q_2(t), Q_2'(t)] \cdot \mathscr{F}_{12}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)]\end{aligned} \tag{2.46}$$

と書ける. ただし $\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)]$ $(k = 1, 2)$, $\mathscr{F}_{12}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)]$ は,

$$\begin{aligned}\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)] = \exp\Bigg[-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' V_k^{\times}(s) \\ \times \left\{ V_k^{\times}(s')\Gamma_k(s-s') - i\ V_k^{\circ}(s')\Phi_k(s-s') \right\} \Bigg]\end{aligned} \tag{2.47}$$

$$\begin{aligned}&\mathscr{F}_{12}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\ &\quad = \exp\Bigg[-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \Big\{ \left[V_1^{\times}(s)V_2^{\times}(s') + V_2^{\times}(s)V_1^{\times}(s') \right] \Gamma_{12}(s-s') \\ &\qquad\qquad -i\ \left[V_1^{\times}(s)V_2^{\circ}(s') + V_2^{\times}(s)V_1^{\circ}(s') \right] \Phi_{12}(s-s') \Big\} \Bigg]\end{aligned} \tag{2.48}$$

で与えられる. ここで, 単一スピンの場合と同様に

$$\begin{aligned}\Phi_k(s-s') &= \int_0^{\infty} d\omega\ J_k(\omega) \sin\left(\omega(s-s')\right) \\ \Gamma_k(s-s') &= \int_0^{\infty} d\omega\ J_k(\omega) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cos\left(\omega(s-s')\right)\end{aligned} \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{12}(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_{12}(\omega)\sin\left(\omega(s-s')\right)\\ \Gamma_{12}(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_{12}(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\cos\left(\omega(s-s')\right)\end{aligned} \tag{2.50}$$

を定義して用いた. $\mathscr{F}_k$ は単一スピンの影響汎関数と同じ形であり, 結局二つのスピンが共通の熱浴と接触していることの効果は $\mathscr{F}_{12}$ という形で現れることになる.

さて, この場合でも Ohmic form with the Lorentzian cutoff:

$$J_k(\omega) = \frac{\hbar\eta_k}{\pi\omega_0}\frac{\gamma^2\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.51}$$

を用いて計算を進めよう. γ は熱浴ノイズの相関に関係しているのであるから, スピンによらず共通の値を取ると仮定していいだろう [DS98].

ここで熱浴の集団座標を

$$\hat{X}_k = \sum_j c_{kj}\hat{x}_j \tag{2.52}$$

で定義し, 2.2 節と同じ手続きを踏むことにより,

$$\beta\hbar\omega_0 = \frac{\eta_k\gamma}{\Delta_k^2} \tag{2.53}$$

が得られる. Δ_k は (2.21) によって同じような形で定義される. また, 交差項については,

$$J_{12}(\omega) = \frac{\omega}{2\pi}\Psi_{X_1X_2}(\omega) \tag{2.54}$$

が示せるが, 交差項についても同様に Ohmic form with the Lorentzian cutoff:

$$J_{12}(\omega) = \frac{\hbar\eta_{12}}{\pi\omega_0}\frac{\gamma^2\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.55}$$

を仮定しよう [DS98]. すると (2.54) を用いて

$$\Psi_{X_1X_2}(t) = \frac{\hbar\eta_{12}\gamma}{\omega_0}e^{-\gamma|t|} \tag{2.56}$$

が示せる. これより

$$\Psi_{X_1X_2}(0) = \frac{\hbar\eta_{12}\gamma}{\omega_0} \tag{2.57}$$

であるが,

$$\Psi_{X_1X_2}(0) \equiv \beta\langle X_1; X_2\rangle \tag{2.58}$$

であるので, これは (2.53) で定義した Δ_k を用いて $\beta\hbar^2\Delta_1\Delta_2$ とすべきだと考えられる. よって,

$$\frac{\eta_{12}\gamma}{\omega_0} = \beta\hbar\Delta_1\Delta_2 \tag{2.59}$$

となり, その結果,

$$J_{12}(\omega) = \frac{\hbar^2\Delta_1\Delta_2}{\pi}\frac{\beta\gamma\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.60}$$

が得られる.

ところで, (2.53) より

$$\eta_{12} = \frac{\beta\hbar\omega_0}{\gamma} \times \sqrt{\frac{\eta_1\gamma}{\beta\hbar\omega_0}} \times \sqrt{\frac{\eta_2\gamma}{\beta\hbar\omega_0}} = \sqrt{\eta_1\eta_2} \tag{2.61}$$

が得られる. 結局交差項の記述で導入した定数 η_{12} は, 個々のスピンと熱浴の結合定数の相乗平均で表せることがわかる.

このように交差項のスペクトル密度 $J_{12}(\omega)$ も同じ形の関数で書けるから, 1 スピンのと

きと同様の手続きで,

$$\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)] = \exp\left[-\Delta_k^2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V_k^{\times}(s) \left(V_k^{\times}(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V_k^{\circ}(s') \right) \right] \tag{2.62}$$

$$\begin{aligned} &\mathscr{F}_{12}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\ &\quad = \exp\left[-\Delta_1\Delta_2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V_1^{\times}(s) \left(V_2^{\times}(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V_2^{\circ}(s') \right) \right] \\ &\quad \times \exp\left[-\Delta_1\Delta_2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V_2^{\times}(s) \left(V_1^{\times}(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V_1^{\circ}(s') \right) \right] \end{aligned} \tag{2.63}$$

と書けることが分かる.

ここで Δ を用いて

$$\Delta_k V_k^{\alpha} \Rightarrow \Delta V_k^{\alpha} \quad (k = 1, 2. \;\; \alpha = \circ \text{ or } \times) \tag{2.64}$$

のように Δ_k を V_k^{α} の中に含めた形で V_k^{α} を再定義すれば, 2 スピン系の影響汎関数は

$$\begin{aligned} &\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\ &\quad = \mathscr{F}_1[Q_1(t), Q_1'(t)] \cdot \mathscr{F}_2[Q_2(t), Q_2'(t)] \cdot \mathscr{F}_{12}[Q_1(t), Q_1'(t); Q_2(t), Q_2'(t)] \\ &\quad = \exp\left[-\Delta^2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V^{\times}(s) \left(V^{\times}(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V^{\circ}(s') \right) \right] \end{aligned} \tag{2.65}$$

となる. ここで

$$V^{\times}(s) = V_1^{\times}(s) + V_2^{\times}(s), \quad V^{\circ}(s) = V_1^{\circ}(s) + V_2^{\circ}(s) \tag{2.66}$$

とおいた. 結局 2 スピン系の場合も見かけ上は 1 スピン系の場合と同じ形で書けることがわかる.

2.4.3　多スピン系への拡張

これまでの結果より 3 つ以上のスピンが同じ熱浴に結合している場合への拡張は容易である. 一般に N 個のスピンが熱浴に結合しているとき, これまでの議論で考えてきたベクトル $\vec{c}_j, \vec{V}(Q)$ は

$$\vec{c}_j = \left(c_{1j}, c_{2j}, \cdots, c_{Nj}\right) \tag{2.67}$$

$$\vec{V}(Q) = \Big(V(Q_1), V(Q_2), \cdots, V(Q_N)\Big) \tag{2.68}$$

のように N 次元になる. 影響汎関数は

$$\begin{aligned}
&\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); \cdots; Q_N(t), Q_N'(t)] \\
&\qquad = \left(\prod_k \mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)]\right)\left(\prod_{k<l} \mathscr{F}_{kl}[Q_k(t), Q_k'(t); Q_l(t), Q_l'(t)]\right)
\end{aligned} \tag{2.69}$$

と書ける. 個々の因子 $\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)]$, $\mathscr{F}_{kl}[Q_k(t), Q_k'(t); Q_l(t), Q_l'(t)]$ は,

$$\begin{aligned}
\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)] = \exp\Bigg[&-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' V_k^{\times}(s) \\
&\times \left\{ V_k^{\times}(s')\Gamma_k(s-s') - i\ V_k^{\circ}(s')\Phi_k(s-s') \right\} \Bigg]
\end{aligned} \tag{2.70}$$

$$\begin{aligned}
&\mathscr{F}_{kl}[Q_k(t), Q_k'(t); Q_l(t), Q_l'(t)] \\
&\quad = \exp\Bigg[-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' \Big\{ \left[V_k^{\times}(s) V_l^{\times}(s') + V_l^{\times}(s) V_k^{\times}(s') \right] \Gamma_{kl}(s-s') \\
&\qquad\qquad -i\ \left[V_k^{\times}(s) V_l^{\circ}(s') + V_l^{\times}(s) V_k^{\circ}(s') \right] \Phi_{kl}(s-s') \Big\} \Bigg]
\end{aligned} \tag{2.71}$$

で与えられる. ここで,

$$\begin{aligned}\Phi_k(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_k(\omega)\sin\left(\omega(s-s')\right)\\ \Gamma_k(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_k(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\cos\left(\omega(s-s')\right)\end{aligned} \tag{2.72}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{kl}(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_{kl}(\omega)\sin\left(\omega(s-s')\right)\\ \Gamma_{kl}(s-s') &= \int_0^\infty d\omega\ J_{kl}(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\cos\left(\omega(s-s')\right)\end{aligned} \tag{2.73}$$

である.

さらに全ての k, l について Ohmic form with the Lorentzian cutoff:

$$J_k(\omega) = \frac{\hbar\eta_k}{\pi\omega_0}\frac{\gamma^2\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.74}$$

$$J_{kl}(\omega) = \frac{\hbar\eta_{kl}}{\pi\omega_0}\frac{\gamma^2\omega}{\omega^2+\gamma^2} \tag{2.75}$$

を仮定すれば, $\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)]$ および $\mathscr{F}_{kl}[Q_k(t), Q_k'(t); Q_l(t), Q_l'(t)]$

は

$$\mathscr{F}_k[Q_k(t), Q_k'(t)] = \exp\left[-\Delta_k^2\int_{-\infty}^t ds\int_{-\infty}^s ds' e^{-\gamma(s-s')}V_k^\times(s)\left(V_k^\times(s') - i\ \frac{\beta\hbar\gamma}{2}V_k^\circ(s')\right)\right] \tag{2.76}$$

$$\begin{aligned}&\mathscr{F}_{kl}[Q_k(t), Q_k'(t); Q_l(t), Q_l'(t)]\\ &\quad= \exp\left[-\Delta_k\Delta_l\int_{-\infty}^t ds\int_{-\infty}^s ds' e^{-\gamma(s-s')}V_k^\times(s)\left(V_l^\times(s') - i\ \frac{\beta\hbar\gamma}{2}V_l^\circ(s')\right)\right]\\ &\quad\times \exp\left[-\Delta_k\Delta_l\int_{-\infty}^t ds\int_{-\infty}^s ds' e^{-\gamma(s-s')}V_l^\times(s)\left(V_k^\times(s') - i\ \frac{\beta\hbar\gamma}{2}V_k^\circ(s')\right)\right]\end{aligned} \tag{2.77}$$

と表すことができる.

最後に, (2.64) のように Δ を導入し, V_k^α を定義し直すことで

$$\begin{aligned}&\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q_1(t), Q_1'(t); \cdots ; Q_N(t), Q_N'(t)] \\ &\quad = \exp\left[-\Delta^2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V^\times(s) \left(V^\times(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V^\circ(s') \right) \right]\end{aligned} \tag{2.78}$$

が得られる. ここで

$$V^\times(s) = \sum_k V_k^\times(s), \quad V^\circ(s) = \sum_k V_k^\circ(s) \tag{2.79}$$

である.

2.5 Gauss-Markov 型量子マスター方程式

以上より影響汎関数は

$$\mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t), Q'(t)] = \exp\left[-\Delta^2 \int_{-\infty}^{t} ds \int_{-\infty}^{s} ds' e^{-\gamma(s-s')} V^\times(s) \left(V^\times(s') - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V^\circ(s') \right) \right] \tag{2.80}$$

$$V^\times(s) = \sum_k V_k^\times(s), \quad V^\circ(s) = \sum_k V_k^\circ(s) \tag{2.81}$$

と書けることがわかった. ここで, $Q_1(t) \cdots Q_N(t), Q_1'(t) \cdots Q_N'(t)$ をまとめて $Q(t), Q'(t)$ と書いた. ここではこれまでの結果を用いて量子マスター方程式を導出する [TK89].

$$\begin{aligned}\rho_n\big(Q, Q'; t\big) = &\int_{-\infty}^{\infty} dQ_i \int_{-\infty}^{\infty} dQ_i' \int_{Q(-\infty)=Q_i}^{Q(t)=Q} \mathscr{D}[Q(\tau)] \int_{Q'(-\infty)=Q_i'}^{Q'(t)=Q'} \mathscr{D}[Q'(\tau)] \\ &\times \left\{ -i\Delta \int_{-\infty}^{t} ds e^{-\gamma(t-s)} \left(V^\times(s) - i \, \frac{\beta\hbar\gamma}{2} V^\circ(s) \right) \right\}^n \\ &\times \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_A[Q(t)] \right) \mathscr{F}_{\mathrm{FV}}[Q(t), Q'(t)] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} S_A[Q'(t)] \right) \rho\big(Q_i, Q_i'; -\infty\big)\end{aligned} \tag{2.82}$$

を成分とする補助演算子 $\hat{\rho}_n$ を定義する. こうすると (2.26) を要素に持つ縮約化密度演算子 $\hat{\rho}$ については

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 \tag{2.83}$$

の関係が成り立つ. これから分かるように物理的に意味があるのは $\hat{\rho}_0$ のみである.

(2.80) を用いて (2.82) の $\rho_n\big(Q, Q'; t\big)$ を終時間 t で微分すると, 次のように $n = 0$ から無限に続く階層方程式が得られる.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\rho_0\big(Q, Q'; t\big) =& - i\mathscr{L}\rho_0\big(Q, Q'; t\big) \\
& - i\Delta V^{\times}(Q, Q')\rho_1\big(Q, Q'; t\big) \\
\frac{\partial}{\partial t}\rho_1\big(Q, Q'; t\big) =& - \left(i\mathscr{L} + \gamma\right)\rho_1\big(Q, Q'; t\big) \\
& - i\Delta V^{\times}(Q, Q')\rho_2\big(Q, Q'; t\big) - i\Delta\Theta(Q, Q')\rho_0\big(Q, Q'; t\big) \\
& \vdots \\
\frac{\partial}{\partial t}\rho_n\big(Q, Q'; t\big) =& - \left(i\mathscr{L} + n\gamma\right)\rho_n\big(Q, Q'; t\big) \\
& - i\Delta V^{\times}(Q, Q')\rho_{n+1}\big(Q, Q'; t\big) - in\Delta\Theta(Q, Q')\rho_{n-1}\big(Q, Q'; t\big) \\
& \vdots
\end{aligned} \tag{2.84}$$

ここで $\mathscr{L}$ は

$$i\mathscr{L} = \frac{i}{\hbar}\left(H_A(Q) - H_A(Q')\right) \tag{2.85}$$

である. また,

$$\Theta(Q, Q') = V^{\times}(Q, Q') - i\,\frac{\beta\hbar\gamma}{2}V^{\circ}(Q, Q') \tag{2.86}$$

とおいた.

演算子形式では上の階層方程式は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_0(t) &= -i\hat{\mathscr{L}}\hat{\rho}_0(t) - i\Delta\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_1(t) \\
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_1(t) &= -\left(i\hat{\mathscr{L}} + \gamma\right)\hat{\rho}_1(t) - i\Delta\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_2(t) - i\Delta\hat{\Theta}\hat{\rho}_0(t) \\
&\vdots \\
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_n(t) &= -\left(i\hat{\mathscr{L}} + n\gamma\right)\hat{\rho}_n(t) - i\Delta\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_{n+1}(t) - in\Delta\hat{\Theta}\hat{\rho}_{n-1}(t) \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{2.87}$$

と書ける. ここで,

$$\hat{\Theta} \equiv \hat{V}^{\times} - i\,\frac{\beta\hbar\gamma}{2}\hat{V}^{\circ} \tag{2.88}$$

$$\hat{V}^{\times}\hat{O} \equiv \hat{V}\hat{O} - \hat{O}\hat{V} \tag{2.89}$$

$$\hat{V}^{\circ}\hat{O} \equiv \hat{V}\hat{O} + \hat{O}\hat{V} \tag{2.90}$$

を定義した. これを利用すれば勿論 $\hat{\mathscr{L}}$ は

$$i\hat{\mathscr{L}}\hat{O} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}_A^{\times}\hat{O} \tag{2.91}$$

で表される.

方程式 (2.87) は無限に続く階層方程式である. このような形により熱浴との相互作用を非摂動的に取り込むことができる. また, この方程式は (2.88) の第二項に温度を含んだ項をもつ. この項はオリジナルの久保確率過程的 Liouville 方程式 [Kub62, Kub69] にはなかった項であり, 散逸の効果が遥動散逸定理に矛盾しない形で含まれている. 温度無限大

の極限では第二項の寄与がなくなり, (2.87) はオリジナルの久保確率過程的 Liouville 方程式に一致する.

方程式 (2.87) は無限の階層を持つので, そのままの形で数値的に解くことは難しい. そこで, 以下では適当な近似を用いて階層を打ち切る方法について述べる [Tan06].

系の特徴的な周波数を ω_0 とするとき, $N\gamma \gg \omega_0$ を満たすような N をとろう. N 番目の階層の方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_N(t) = -\left(i\hat{\mathscr{L}} + N\gamma\right)\hat{\rho}_N(t) - i\Delta\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_{N+1}(t) - iN\Delta\hat{\Theta}\hat{\rho}_{N-1}(t) \tag{2.92}$$

である. 次の階層の方程式に対しては $\hat{\mathscr{L}}$ による部分は無視できて,

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{N+1}(t) = -(N+1)\gamma\hat{\rho}_{N+1}(t) - i\Delta\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_{N+2}(t) - i(N+1)\Delta\hat{\Theta}\hat{\rho}_N(t) \tag{2.93}$$

と近似できる. この形式解は

$$\hat{\rho}_{N+1}(t) = -i\Delta\int_0^t d\tau \exp\left[-(N+1)\gamma(t-\tau)\right]\left\{\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_{N+2}(\tau) + (N+1)\hat{\Theta}\hat{\rho}_N(\tau)\right\} \tag{2.94}$$

である. ここで, $N\gamma \gg 1$ より

$$\exp\left[-(N+1)\gamma(t-\tau)\right] \approx \frac{1}{(N+1)\gamma}\delta(t-\tau) \tag{2.95}$$

とできるから, 上の形式解は

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{N+1}(t) &\approx -\frac{i\Delta}{(N+1)\gamma}\hat{V}^{\times}\hat{\rho}_{N+2}(t) - \frac{i\Delta}{\gamma}\hat{\Theta}\hat{\rho}_N(t) \\ &\approx -\frac{i\Delta}{\gamma}\hat{\Theta}\hat{\rho}_N(t)\end{aligned} \tag{2.96}$$

と変形される. これを最初の方程式に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_N(t) = -\left(i\hat{\mathscr{L}} + N\gamma\right)\hat{\rho}_N(t) - \frac{\Delta^2}{\gamma}\hat{V}^{\times}\hat{\Theta}\hat{\rho}_N(t) - iN\Delta\hat{\Theta}\hat{\rho}_{N-1}(t) \tag{2.97}$$

となり, 無限の階層で続いている方程式を十分大きい N で閉じる事ができる.

最後に, この方程式は高温近似 $\beta\hbar\gamma \ll 1$ の下で導かれたものであり, 適用範囲に制限があることを再度述べておきたい[1].

[1]低温領域にも使用できる方程式は文献 [IT05] を参照されたい.

Chapter 3　数値計算

前節で導いた Gauss-Markov 型量子マスター方程式 (2.87) を解くことで系の時間発展を追うことができる. ここではこの方程式を解くことで 2 次元 NMR スペクトルと 1 スピン系のコヒーレンスの計算を行った.

以下ではこれまでに出てきたパラメータを無次元化して,

$$\chi \equiv \frac{\eta}{\omega_0}, \quad \zeta \equiv \frac{\Delta}{\omega_0}, \quad \xi \equiv \frac{\gamma}{\omega_0}, \quad \tau \equiv \omega_0 t \tag{3.1}$$

として議論を行う.

3.1　2 次元 NMR スペクトル

まず, 主系 A が複数のスピンの場合の応用例として 2 次元 NMR スペクトルを計算しよう. ここでは弱く結合した 2 スピン系に対する COSY スペクトルを計算することにした (Appendix A.3).

スピン結合定数を J_{12}, 2 つのスピンの固有周波数を ω_1, ω_2 とすると, ハミルトニアンは

$$\hat{H}_A = \hbar\omega_1 \hat{I}_{1z} + \hbar\omega_2 \hat{I}_{2z} + 2\pi\hbar J_{12} \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \tag{3.2}$$

と書ける. (3.2) のハミルトニアンで書けるスピン系に対して, COSY では両周波数軸の

$\omega_1 \pm \pi J_{12}, \omega_2 \pm \pi J_{12}$ のところに計 16 本のピークが現れる.

計算は (3.2) のハミルトニアンでの Gauss-Markov 型量子マスター方程式で時間発展させる. パルスはデルタ関数的であると考え, 回転演算子 $\hat{R}_\alpha(\beta)$ (Appendix A.1) を密度行列に掛けることで行った. パラメータは $\omega_1 = 6.0$, $\omega_2 = 4.0$, $\pi J_{12} = 0.2$, $\beta\hbar\omega_0 = 0.01$, $\xi = 10.0$, $\chi_1 = \chi_2 = 4.0 \times 10^{-5}$ とし, 主系と熱浴との結合は σ_z に比例するとした. この条件の下で (2.8) の V_{1z}, V_{2z} の値を変えてスペクトルを計算した.

計算結果を Figure 3.1, 3.2 に示す. 係数 V_{kz} の値が大きい方の周波数の線幅が広くなり, ピークが低くなっていることがわかる. 特に交差ピークでは Ω_1 軸側から見た場合の線幅と Ω_2 軸側から見た場合の線幅が大きく異なっている. これは V_{kz} の値が大きくなることにより, 実効的な熱浴との結合強度が大きくなり緩和が速く起こってしまうためだと考えられる. このように複数のスピン系に対しても量子マスター方程式は緩和の効果を考えて計算できる.

3.2 デコヒーレンス

次に 1 スピン系の系の時間的振る舞いを調べた. 無次元化されたパラメータのもとで結合強度 χ は (2.22) を用いて

$$\chi = \frac{\zeta^2}{\xi}\beta\hbar\omega_0 \tag{3.3}$$

と表せる. ここでは χ を固定した上で熱浴ノイズの相関 ξ の値を変えて二準位系のコヒーレンスの絶対値を計算した.

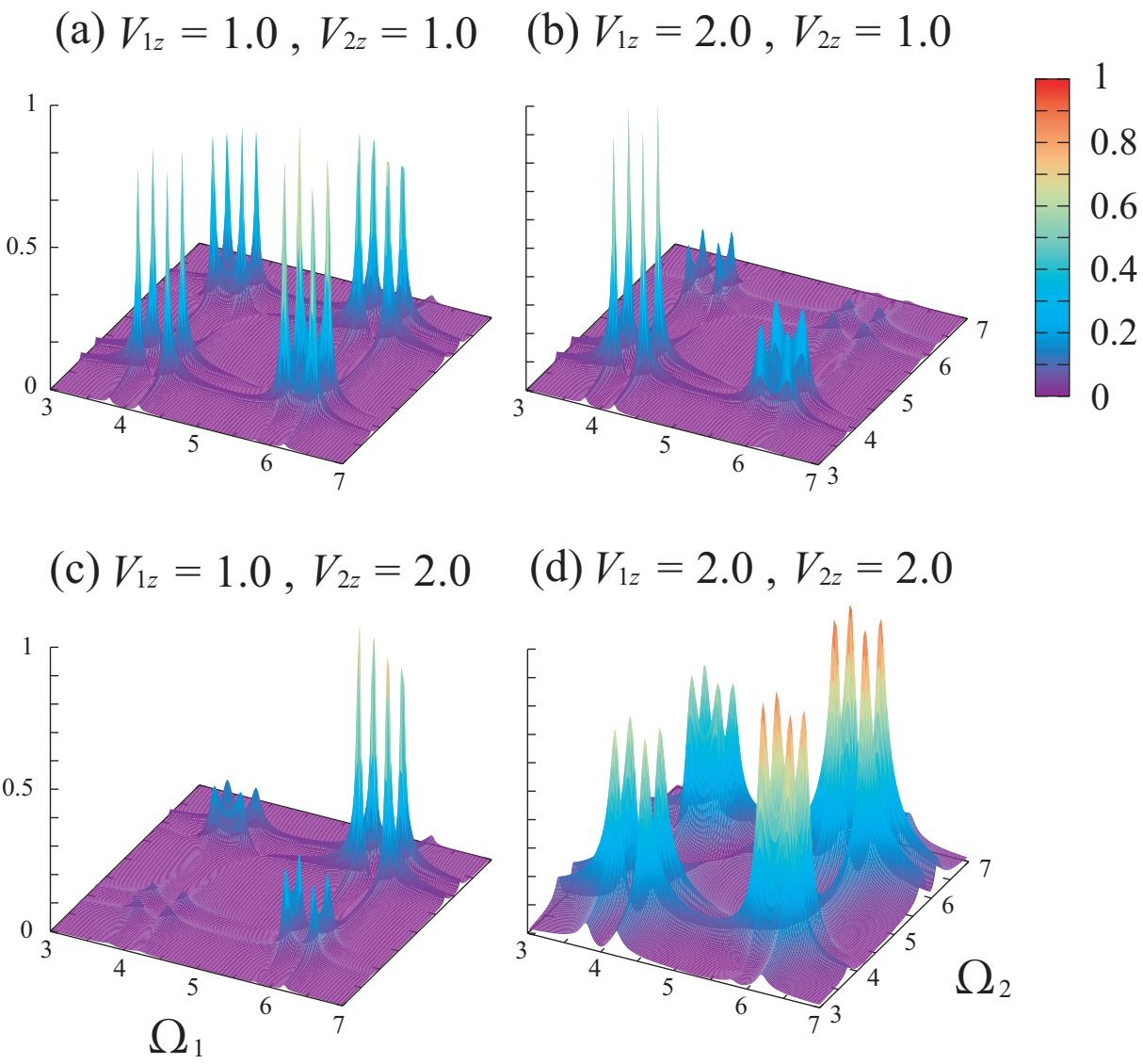

Figure 3.1: 弱く結合した 2 スピン系での COSY スペクトル. スペクトルは絶対値で取り, ピークの最大値が 1 となるように規格化してある.

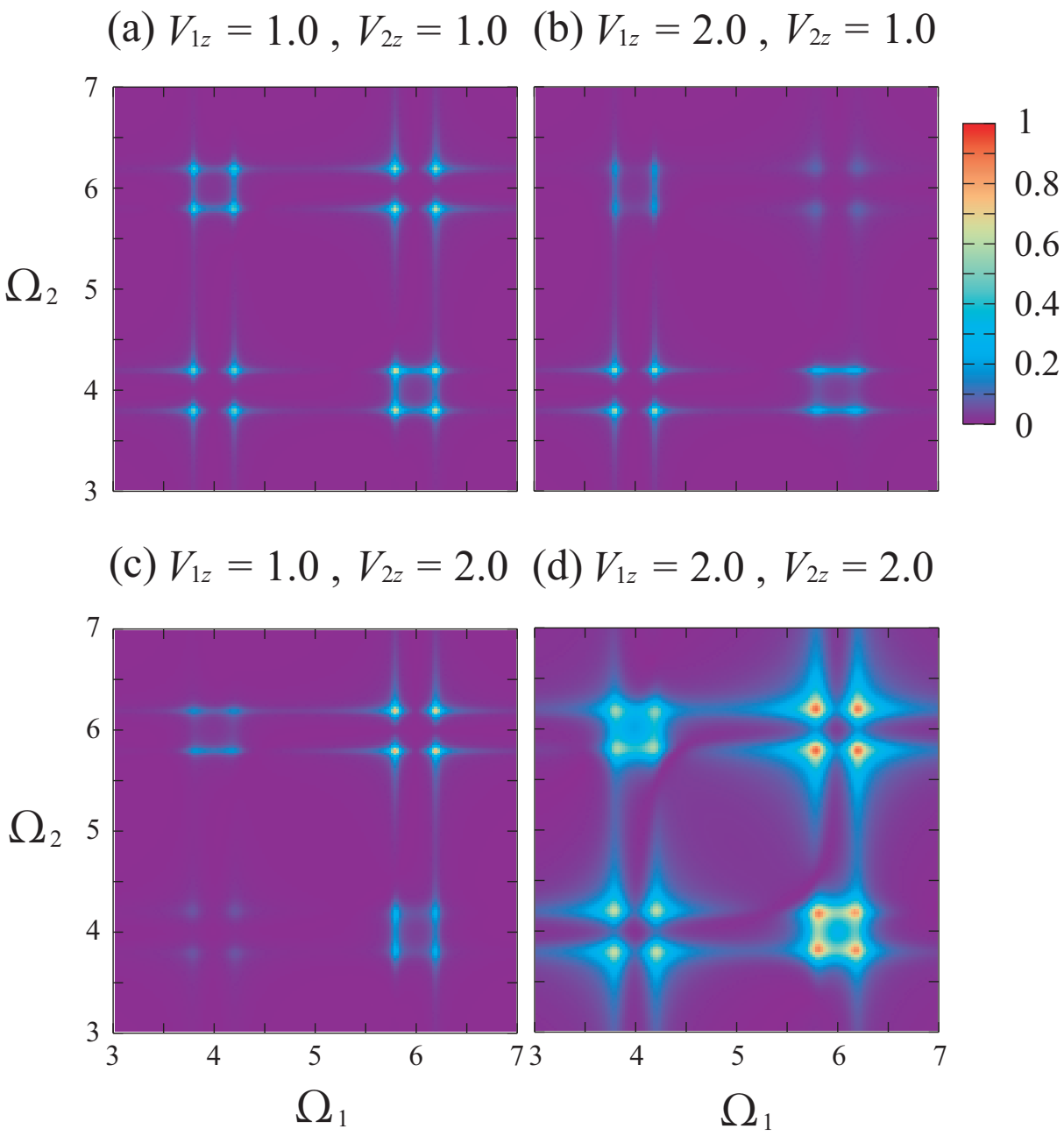

Figure 3.2: Figure3.1 の等高線図.

初期状態は対角成分の片方 ρ_{00}(或いは ρ_{11}) のみを 1 とし, そこから NMR における $\pi/2$ パルスを当てた状態にとった. これは回転演算子 $\hat{\mathscr{R}}$(Appendix A.1 参照) を用いて

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\mathscr{R}}_x(\pi/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

と書ける. ここで $\hat{\mathscr{R}}_x(\pi/2)$ は x 軸回りに $\pi/2$ だけ回転させる回転演算子である. パルスはデルタ関数的であると考え, パルスによる変換の最中の状態変化は考えないものとする.

これから分かるように $|\rho_{01}(0)| = 1/2$ である.

3.2.1 $\hat{H}_I \propto \hat{\sigma}_z$ の場合

まず熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合について計算した. パラメータは $\beta\hbar\omega_0 = 0.01$, $\chi = 10^{-4}$, $\hat{H}_I$ の係数は $V_z = 1.0$ として, ξ を 0.01 から 10.0 まで動かして計算した. 結果を Figure 3.3, 3.4 に示す. ξ が大きい方ではコヒーレンスは単純な指数関数的な減衰を示すことが見て取れるが, ξ が小さくなると最初に異なる振る舞いを示した後で指数関数的な減衰を示すことがわかった.

この緩和の遅延の ξ に対する振る舞いを見るために, 緩和時間 τ_c を

$$2|\rho_{01}(\tau_c)| = 1/e \tag{3.5}$$

で定義し, 各 ξ に対して求めた結果を Figure 3.5, 3.6 に示す. ξ が小さくなるにつれて τ_c は単調に増加する. 縦軸 (τ 軸) の方も対数でとると, ξ が大きい領域ではほぼ一定で, ξ が小さい領域では両対数軸で直線的な振る舞いになることがわかる. これは緩和時間 τ_c が ξ の冪で書けることを意味する.

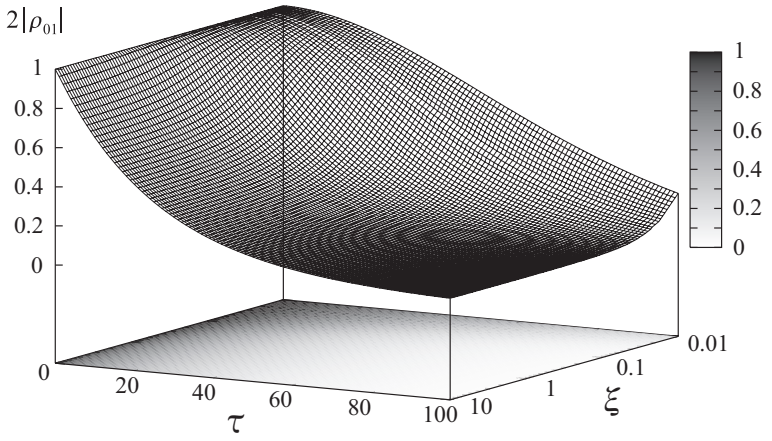

Figure 3.3: 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合のコヒーレンスの時間変化.

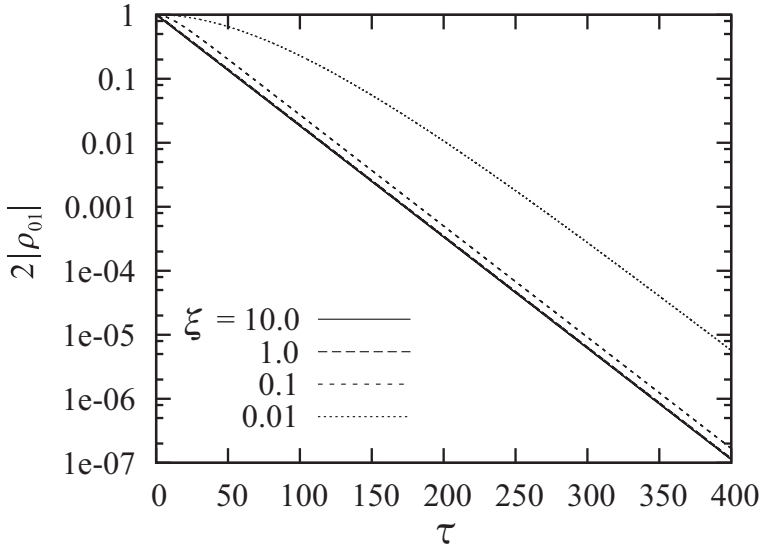

Figure 3.4: 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合のコヒーレンスの時間変化. Figure 3.3 のうち, ξ = 0.01, 0.1, 1.0, 10.0 の結果だけ取り出したもの.

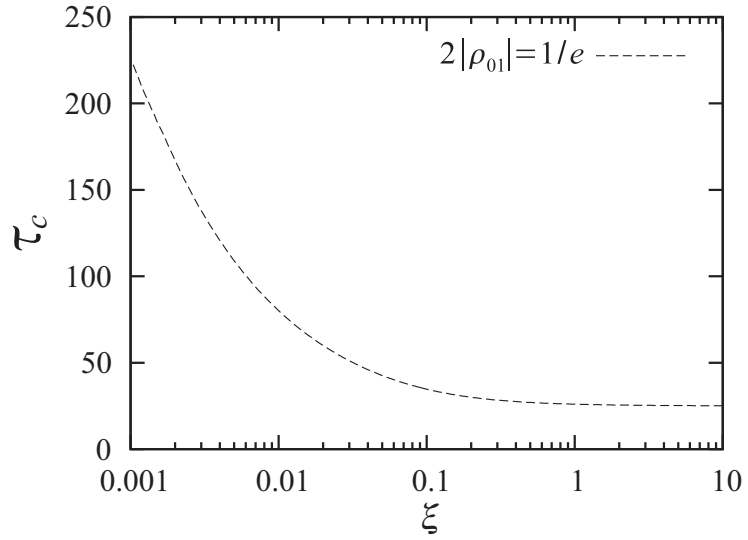

Figure 3.5: 緩和時間 τ_c の ξ 依存性. 熱浴との結合は $\hat{\sigma}_z$.

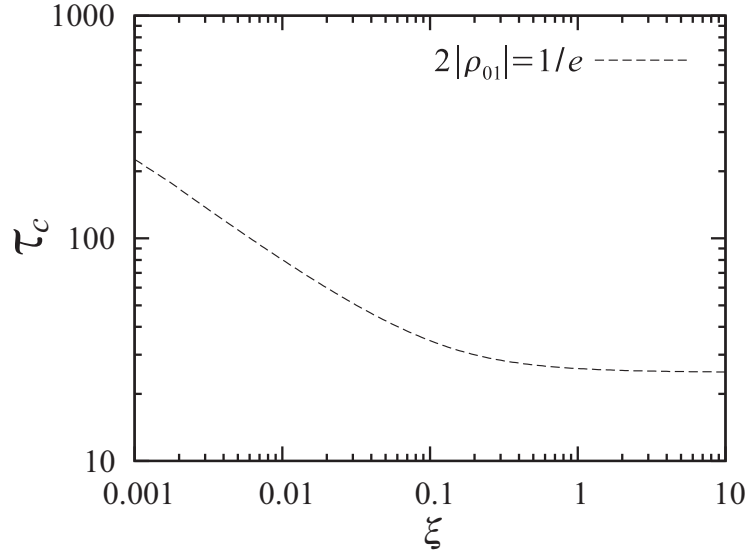

Figure 3.6: 緩和時間 τ_c の ξ 依存性 (log plot).

3.2.2 $\hat{H}_I \propto \hat{\sigma}_x$ の場合

次に熱浴との結合が $\hat{\sigma}_x$ の場合の結果を Figure 3.7, 3.8, 3.9 に示す. パラメータは結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合と同じで, $\hat{H}_I$ の係数は同様に $V_x = 1.0$ とした. 3.8 を見て分かるように, この場合は絶対値をとってもコヒーレンスは振動しながら減衰する. また, $\hat{\sigma}_z$ の場合に見られた短時間領域の振る舞いは見られないが, ξ が大きい場合と小さい領域で緩和のタイムスケールが大きく異なっている. ξ が大きいときは緩和のタイムスケールは $\hat{\sigma}_z$ の場合の 2 倍程度であるが, ξ が小さくなるとタイムスケールは 1000 倍にもなる.

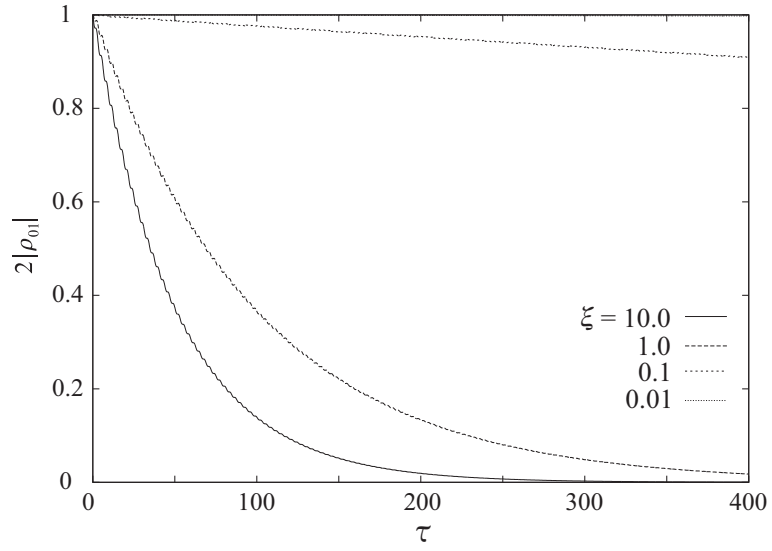

Figure 3.7: 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合のコヒーレンスの時間変化. $\xi = 0.01$ のときはこの時間領域では殆ど緩和せず, 上側の枠線と重なってしまっている.

次に (3.5) で定義される緩和時間 τ_c を求めた結果を Figure 3.10 に示す. $\hat{\sigma}_x$ の場合は絶対値を取っても振動しながら減衰するため, $2|\rho_{01}(\tau_c)| = 1/e$ を満たす τ_c が一つに定まらないことがある. そこで, ここではこの式を満たす τ の中で最も小さいものを τ_c とした.

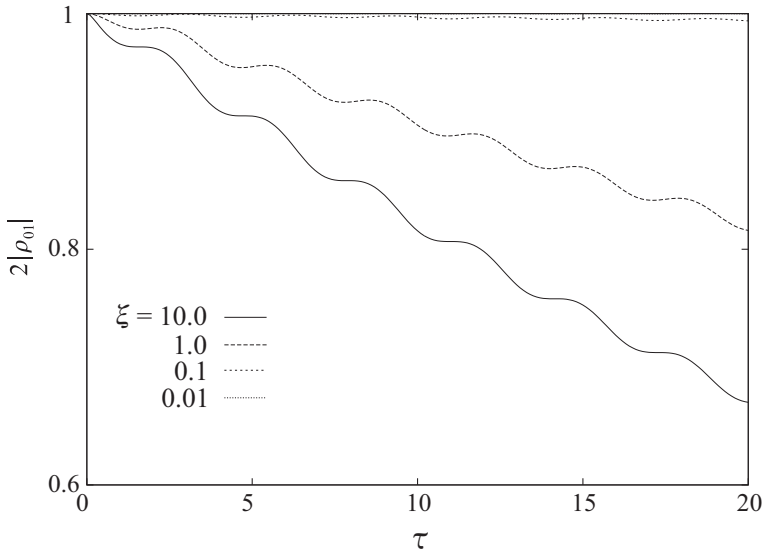

Figure 3.8: 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ の場合のコヒーレンスの時間変化 ($0 \leq \tau \leq 20$ の領域).

この場合も両対数グラフでは $\hat{\sigma}_z$ の場合と同じような 2 つの領域があることが見て取れる.

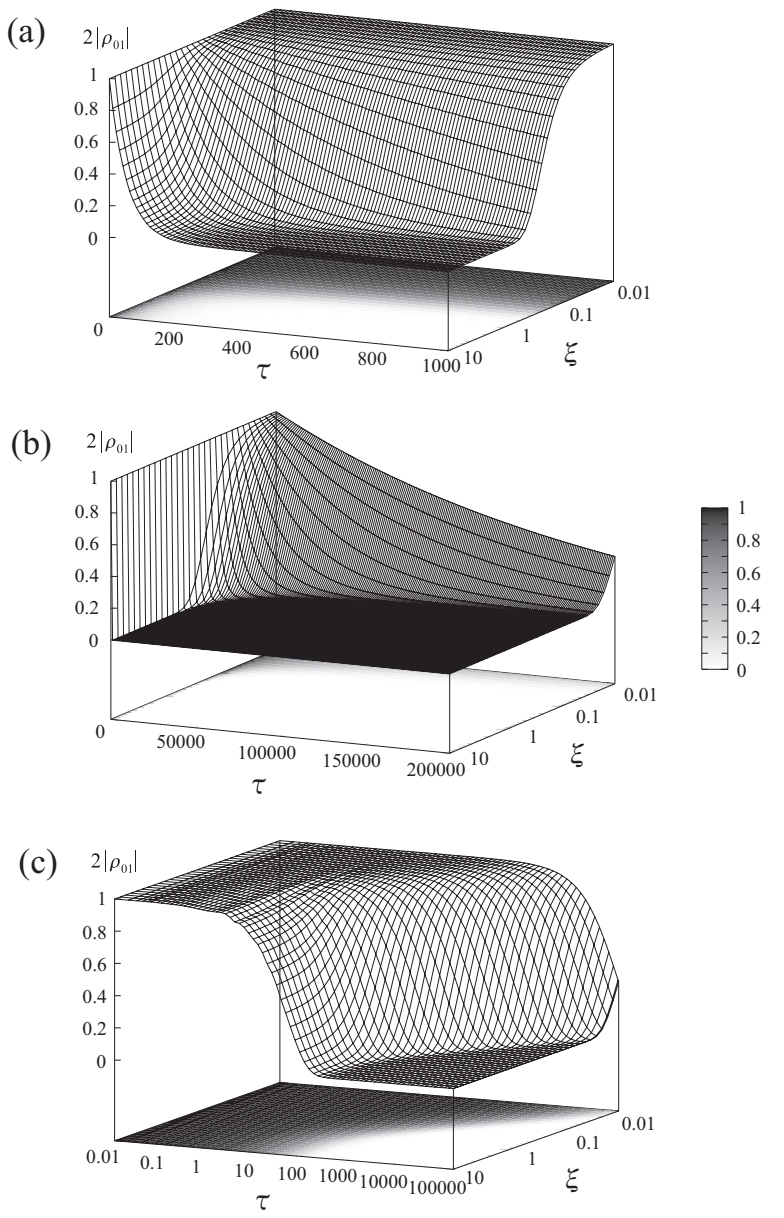

Figure 3.9: 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_x$ の場合のコヒーレンスの時間変化. (a) $0 \leq \tau \leq 1000$ の短時間領域. (b) $0 \leq \tau \leq 200000$ の長時間領域. (c) 長時間領域で時間軸を対数軸でとったもの. ξ の大小で緩和のタイムスケールが大きく異なっていることが分かる.

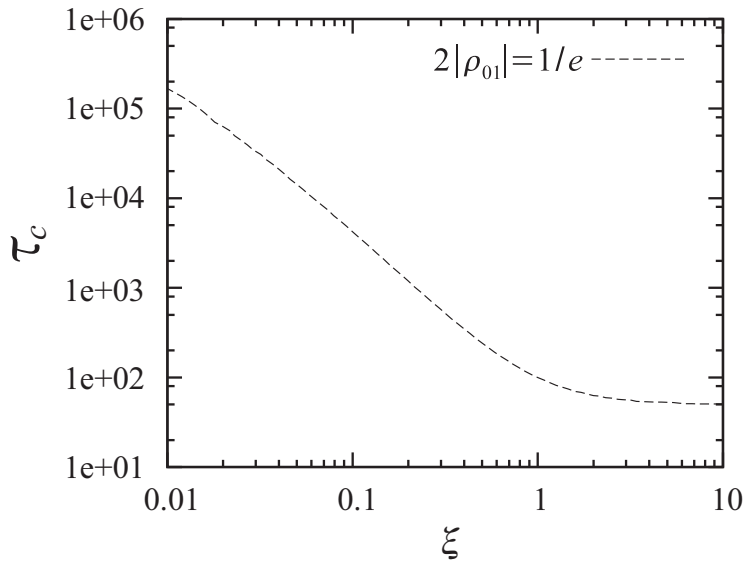

Figure 3.10: 緩和時間 τ_c の ξ 依存性 (log plot).

Chapter 4　コヒーレンスの緩和時間

数値計算の結果から, (3.5) で定義される緩和時間 τ_c が ξ の大きい領域ではほぼ一定で, 逆に小さい領域では ξ の冪で書けることが予想される. これについてこの章では Privman らによる方法を用いて解析を行う [MP98, MP00, Pri02, Pri03a]. 熱浴の部分をモードの運動量と座標で書かずに生成消滅演算子で記述したハミルトニアンから始め, 縮約化密度行列の計算を行う. この方法は熱浴に対してマルコフ近似を仮定しており, また, マスター方程式の $\beta\hbar\gamma$ の部分のような散逸の効果が含まれないなど, 前章までの記述と完全に一致した対応が取れているわけではないが[1], 主系と熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ に比例する場合は解析的に解を導ける. そしてこれによって上記の二つの領域が存在することを示すことができる.

[1] しかし, 高温近似のためマスター方程式の散逸項の寄与は小さく, これに関しては近似的に対応が取れていると考えてよいだろう.

4.1 生成消滅演算子を用いたハミルトニアンと密度行列要素

扱う系はこれまでと全く同じであるが, ここでは環境に関する部分を生成消滅演算子で記述する. そのときのハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_A + \hat{H}_I + \hat{H}_B \\ &= \hat{H}_A + \Lambda_A \sum_k J_k + \sum_k M_k\end{aligned} \tag{4.1}$$

と書かれる. ここで $\hat{H}_B$, $\hat{H}_I$ は

$$\hat{H}_B = \sum_k M_k = \sum_k \hbar\omega_k b_k^\dagger b_k \tag{4.2}$$

$$\hat{H}_I = \Lambda_A \sum_k J_k = \Lambda_A \sum_k \left(g_k b_k^\dagger + g_k^* b_k \right) \tag{4.3}$$

である. Λ_A は系 A のエルミート演算子であり, 環境のモードと上のように結合する. 系 A の二つの演算子 $\hat{H}_A$, Λ_A に対する固有値および固有状態を

$$\hat{H}_A|m\rangle = E_m|m\rangle, \quad \Lambda_A|\mu\rangle = \lambda_\mu|\mu\rangle \tag{4.4}$$

で表す. $\hat{H}_A$ の固有状態をローマ文字で, Λ_A の固有状態をギリシャ文字で表すと約束する.

次に熱浴の各モードの密度行列を θ_k とする. 初期状態 $t = 0$ でこれらが熱平衡状態にあるとすれば

$$\theta_k = e^{-\beta M_k} / Z_k = e^{-\beta\hbar\omega_k b_k^\dagger b_k} / Z_k \tag{4.5}$$

$$Z_k = \mathrm{Tr}_k[e^{-\beta M_k}] = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}\right)^{-1} \tag{4.6}$$

と書ける. Z_k は各モードの分配関数である.

系 A の密度行列を ρ で書くことにすれば, 縮約する前の全系の密度行列 ϱ の初期状態は

$$\varrho(0) = \rho(0) \prod_k \theta_k \tag{4.7}$$

で与えられる. この時間発展は

$$\varrho(t) = e^{-i(\hat{H}_A+\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} \varrho(0) e^{i(\hat{H}_A+\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} \tag{4.8}$$

のように記述できる.

ここで短時間近似を用いる [Pri03a]. t が十分小さい領域では上の指数関数部分は

$$e^{i(\hat{H}_A+\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} = e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{i(\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} + O(t^3) \tag{4.9}$$

と近似できる. 「短時間」近似と述べたが, $\hat{H}_A$ と $\hat{H}_I$ が可換であるときはこの式およびこの近似に基づいた以下の議論は厳密なものとなり, t が大きい領域も考えて良い.

縮約化密度行列の要素は

$$\begin{aligned}
\rho_{mn}(t) &= \mathrm{Tr}_B \left[\left\langle m \middle| \varrho(t) \middle| n \right\rangle \right] \\
&\simeq \mathrm{Tr}_B \left[\left\langle m \middle| e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{-i(\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \varrho(0) e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{i(\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| n \right\rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.10}$$

と書ける. $\hat{H}_A$ の部分をブラケットの外に出し, 指数関数の間に完全性条件を挟み込むことで,

$$\begin{aligned}
\rho_{mn}(t) = \sum_{p,q,\mu,\nu} \mathrm{Tr}_B \Bigg[& e^{-iE_m t/2\hbar} \left\langle m \middle| e^{-i(\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} \middle| \mu \right\rangle \left\langle \mu \middle| e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| p \right\rangle \\
& \times \left\langle p \middle| \varrho(0) \middle| q \right\rangle \left\langle q \middle| e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| \nu \right\rangle \left\langle \nu \middle| e^{i(\hat{H}_B+\hat{H}_I)t/\hbar} \middle| n \right\rangle e^{iE_n t/2\hbar} \Bigg]
\end{aligned} \tag{4.11}$$

となる. 更に (4.4), (4.7) を用いて整理すると

$$\rho_{mn}(t) = \sum_{p,q,\mu,\nu} \Bigg\{ e^{i(E_q+E_n-E_p-E_m)t/2\hbar} \langle m|\mu\rangle\langle\mu|p\rangle\langle q|\nu\rangle\langle\nu|n\rangle \rho_{pq}(0) \times \prod_k \mathrm{Tr}_k \left[e^{-i(M_k+\lambda_\mu J_k)t/\hbar} \theta_k e^{i(M_k+\lambda_\nu J_k)t/\hbar} \right] \Bigg\} \tag{4.12}$$

が得られる. 調和振動子熱浴の場合, 互いに異なるモードの演算子は可換であるから, 熱浴部分のトレースは上記のようにモード毎に行うことができる.

ここで熱浴部分のトレース

$$\prod_k \mathrm{Tr}_k \left[e^{-i(M_k+\lambda_\mu J_k)t/\hbar} \theta_k e^{i(M_k+\lambda_\nu J_k)t/\hbar} \right] = \prod_k S_{\mu\nu,k} \tag{4.13}$$

を計算しよう. 以下記述の簡略化のために添字 k を落とすと, $S_{\mu\nu}$ は

$$S_{\mu\nu} = Z^{-1} \mathrm{Tr} \left[e^{-i\gamma_\mu t} e^{-\beta\hbar\omega b^\dagger b} e^{i\gamma_\nu t} \right] \tag{4.14}$$

と書ける. ここで

$$\gamma_\mu = \omega b^\dagger b + \frac{\lambda_\mu}{\hbar} \left(g b^\dagger + g^* b \right) \tag{4.15}$$

とおいた.

4.2 コヒーレント表示

ここで, 以下の計算で用いるコヒーレント表示について述べておく. コヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ は消滅演算子 b の固有状態として

$$b|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{4.16}$$

で定義される. b は非エルミートであるから α は複素数である. ここではすぐに用いるいくつかの関係式を挙げる. 詳細な議論については Appendix B を参照されたい.

完全性

コヒーレント表示での完全性条件は

$$\int |\alpha\rangle\langle\alpha| \frac{d^2\alpha}{\pi} = 1 \tag{4.17}$$

で与えられる. ここで, 積分は複素平面全体にわたる積分を意味する.

直交性

一般に二つのコヒーレント状態は直交しない.

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\beta|^2}{2} + \alpha\beta^*\right) \tag{4.18}$$

恒等式

任意の c-数 x に対して

$$e^{xb^\dagger b} = \mathscr{N}\left[e^{(e^x-1)\alpha^*\alpha}\right] \tag{4.19}$$

が成り立つ. ここで $\mathscr{N}$ は正規順序化演算子である.

4.3 基底非依存の縮約化密度行列の表示

以上を用いて (4.14) の計算を行う. まず完全性条件 (4.17) により,

$$ZS_{\mu\nu} = \int \frac{d^2z_0}{\pi} \int \frac{d^2z_1}{\pi} \int \frac{d^2z_2}{\pi} \langle z_0|e^{-i\gamma_\mu t}|z_1\rangle\langle z_1|e^{-\beta\hbar\omega b^\dagger b}|z_2\rangle\langle z_2|e^{i\gamma_\nu t}|z_0\rangle \tag{4.20}$$

ここで z_0, z_1, z_2 は複素数である. 各因子は (4.18), (4.19) を用いると

$$\begin{aligned}\langle z_0|e^{-i\gamma_\mu t}|z_1\rangle &= \exp\left(it\frac{\lambda_\mu^2|g|^2}{\hbar^2\omega}\right)\langle z_0|z_1\rangle \exp\left[\left(z_0^* + \frac{\lambda_\mu g^*}{\hbar\omega}\right)(e^{-i\omega t}-1)\left(z_1+\frac{\lambda_\mu g}{\hbar\omega}\right)\right] \\ &= \exp\left(it\frac{\lambda_\mu^2|g|^2}{\hbar^2\omega}\right)\exp\left(-\frac{|z_0|^2}{2}-\frac{|z_1|^2}{2}+z_0^*z_1\right) \\ &\quad\times\exp\left[\left(z_0^* + \frac{\lambda_\mu g^*}{\hbar\omega}\right)(e^{-i\omega t}-1)\left(z_1+\frac{\lambda_\mu g}{\hbar\omega}\right)\right]\end{aligned} \tag{4.21}$$

$$\langle z_1|e^{-\beta\hbar\omega b^\dagger b}|z_2\rangle = \exp\left[z_1^*z_2 - \frac{1}{2}|z_1|^2 - \frac{1}{2}|z_2|^2 + z_1^*(e^{-\beta\hbar\omega}-1)z_2\right] \tag{4.22}$$

などの様に計算できる. この積分は結局 z_0, z_1, z_2 の実部, 虚部についての 6 個のガウス積分になる. 長くなるが, この積分は解析的に実行できて,

$$S_{\mu\nu,k} = \exp\left(-\frac{|g_k|^2}{\hbar^2\omega_k^2}P_{\mu\nu,k}\right) \tag{4.23}$$

$$P_{\mu\nu,k} = 2(\lambda_\mu-\lambda_\nu)^2\sin^2\left(\frac{\omega_k t}{2}\right)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right) + i(\lambda_\mu^2-\lambda_\nu^2)(\sin\omega_k t - \omega_k t) \tag{4.24}$$

が得られる.

以上より縮約化密度行列の各要素は

$$\begin{aligned}\rho_{mn}(t) = \sum_{p,q,\mu,\nu}\Bigg\{ & e^{i(E_q+E_n-E_p-E_m)t/2\hbar}\langle m|\mu\rangle\langle\mu|p\rangle\langle q|\nu\rangle\langle\nu|n\rangle\rho_{pq}(0) \\ & \times\exp\left[-\frac{1}{4}B^2(t)(\lambda_\mu-\lambda_\nu)^2 + iC(t)(\lambda_\mu^2-\lambda_\nu^2)\right]\Bigg\}\end{aligned} \tag{4.25}$$

と求まる. ここで,

$$B^2(t) = 8\sum_k\frac{|g_k|^2}{\hbar^2\omega_k^2}\sin^2\left(\frac{\omega_k t}{2}\right)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right) \tag{4.26}$$

$$C(t) = \sum_k\frac{|g_k|^2}{\hbar^2\omega_k^2}(\omega_k t - \sin\omega_k t) \tag{4.27}$$

とおいた.

ここで積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \exp\left[iyB(\Delta\lambda)\right] dy = \sqrt{\pi} \exp\left[-B^2(\Delta\lambda)^2/4\right] \tag{4.28}$$

を用いて, $\exp[-\frac{1}{4}B^2(t)(\lambda_\mu - \lambda_\nu)^2]$ の部分を積分表示すると

$$\begin{aligned}
\sqrt{\pi}\rho_{mn}(t) = \sum_{p,q,\mu,\nu} \Bigg\{ & \left\langle m \middle| e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| \mu \right\rangle \left\langle \mu \middle| e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| p \right\rangle \left\langle p \middle| \rho(0) \middle| q \right\rangle \left\langle q \middle| e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| \nu \right\rangle \\
& \times \left\langle \nu \middle| e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} \middle| n \right\rangle \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} \exp\left[iyB(t)(\lambda_\mu - \lambda_\nu) + iC(t)(\lambda_\mu^2 - \lambda_\nu^2)\right] \Bigg\} \\
= \Bigg\langle m \Bigg| \int_{-\infty}^{\infty} & dy\ e^{-y^2} e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{i[yB(t)\Lambda_A + C(t)\Lambda_A^2]} e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \\
& \times \rho(0) e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{-i[yB(t)\Lambda_A + C(t)\Lambda_A^2]} e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} \Bigg| n \Bigg\rangle
\end{aligned} \tag{4.29}$$

したがって密度行列の基底に依存しない表現 (basis-independent representation) として

$$\begin{aligned}
\sqrt{\pi}\rho(t) = \int_{-\infty}^{\infty} & dy\ e^{-y^2} e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{i[yB(t)\Lambda_A + C(t)\Lambda_A^2]} e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} \\
& \times \rho(0) e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} e^{-i[yB(t)\Lambda_A + C(t)\Lambda_A^2]} e^{i\hat{H}_A t/2\hbar}
\end{aligned} \tag{4.30}$$

が得られる.

次に相互作用ハミルトニアンが $\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x$ に比例する場合を考えて (4.30) を用いて具体的に解を求めてみる.

4.3.1 $\Lambda_A \propto \hat{\sigma}_z$ の場合

最初に相互作用部分の Hamiltonian が $\hat{\sigma}_z$ に比例する場合について求める. この場合, $\hat{H}_I$ は $\hat{H}_A$ と可換になるので上の議論は t に関する制限もなく厳密に成り立つ.

初期状態はこれまでに合わせて

$$\rho(0) = \mathscr{R}_x(\pi/2)\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & i\\ -i & 1\end{pmatrix} \tag{4.31}$$

で考える. さらに1スピン系を考え, 主系 A のハミルトニアンは $\hat{H}_A = \Omega\sigma_z$ と書けるとする. また, 簡単のため比例定数を除いて $\Lambda_A = \sigma_z$ として (4.30) を計算しよう. まず,

$$e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar}\rho(0)e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & ie^{-i\Omega t}\\ -ie^{i\Omega t} & 1\end{pmatrix} \tag{4.32}$$

となる. 次の部分は $\Lambda_A^2 = 1$ となり, $e^{C(t)}$ は c-数同様に扱えるから

$$\begin{aligned} e^{i[yB(t)\Lambda_A + C(t)\Lambda_A^2]}e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar} &= e^{i[yB(t)\sigma_z + C(t)]}\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & ie^{-i\Omega t}\\ -ie^{i\Omega t} & 1\end{pmatrix}e^{-i[yB(t)\sigma_z + C(t)]}\\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & ie^{-i\Omega t}e^{2iyB(t)}\\ -ie^{i\Omega t}e^{-2iyB(t)} & 1\end{pmatrix} \end{aligned} \tag{4.33}$$

となる. このように行列部分を最後まで計算すると,

$$\sqrt{\pi}\rho(t) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-y^2}\begin{pmatrix}1 & ie^{-2i\Omega t}e^{2iyB(t)}\\ -ie^{2i\Omega t}e^{-2iyB(t)} & 1\end{pmatrix} \tag{4.34}$$

が得られる. 次に積分を行うと, 最終的な解は

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & ie^{-2i\Omega t}e^{-B^2(t)}\\ -ie^{2i\Omega t}e^{-B^2(t)} & 1\end{pmatrix} \tag{4.35}$$

と求まる. したがってコヒーレンスの絶対値は

$$|\rho_{01}(t)| = \frac{1}{2}e^{-B^2(t)} \tag{4.36}$$

となる. これからわかるように, 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ に比例する場合はコヒーレンスの絶対値は主系 A の固有周波数に依存しない.

4.3.2 $\Lambda_A \propto \hat{\sigma}_x$ の場合

次に相互作用部分の Hamiltonian が σ_x に比例する場合について求める．この場合は (4.30) はもちろん短時間近似が成り立つ範囲で成立する. 前節と同じ初期状態で考えると,

$$e^{-i\hat{H}_A t/2\hbar}\rho(0)e^{i\hat{H}_A t/2\hbar} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & ie^{-i\Omega t} \\ -ie^{i\Omega t} & 1 \end{pmatrix} \tag{4.37}$$

までは同じである. 次の $e^{i[yB(t)\sigma_x]}$ の部分によって計算は少々煩雑になるが, Appendix A.1 に述べた回転演算子を用いて計算すると最終的な解として

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & e^{-i\Omega t}(\sin\Omega t + ie^{-B^2(t)}\cos\Omega t) \\ e^{i\Omega t}(\sin\Omega t - ie^{-B^2(t)}\cos\Omega t) & 1 \end{pmatrix} \tag{4.38}$$

が得られる. したがってコヒーレンスの絶対値は

$$|\rho_{01}(t)|^2 = \frac{1}{4}\left[1 - \left(1 - e^{-2B^2(t)}\right)\cos^2\Omega t\right] \tag{4.39}$$

となり, 絶対値をとっても主系 A の固有周波数で振動することがわかる. これは先に示した計算結果と一致する.

4.4 緩和時間の評価

前節の計算により, 結合が $\hat{\sigma}_z$ のときは

$$|\rho_{01}(t)| = \frac{1}{2}e^{-B^2(t)} \tag{4.40}$$

$$B^2(t) = 8\sum_k \frac{|g_k|^2}{\hbar^2\omega_k^2}\sin^2\left(\frac{\omega_k t}{2}\right)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right) \tag{4.41}$$

という解が得られる. したがって, (3.5) で定義される緩和時間 τ_c は $B^2(\tau) = 1$ の解ということになる.

さて, 熱浴のモードは無数になるから, 連続極限をとって

$$B^2(t) = 8\int_0^\infty d\omega \frac{dk}{d\omega} G(\omega) \frac{|g(\omega)|^2}{\hbar^2\omega^2} \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{4.42}$$

と書こう [PSE96]. ここで $G(\omega)$ はモードの密度である.

熱浴モードの分布としてよく用いられる形は, 小さい周波数領域では ω の冪で書かれ, 高周波側で指数関数型のカットオフを入れるものである [LCD+87]. これはカットオフ周波数を ω_c として

$$\frac{dk}{d\omega} G(\omega)|g(\omega)|^2 \propto \omega^n \exp(-\omega/\omega_c) \tag{4.43}$$

と書かれる. 特に $n = 1$ の場合は Ohmic form と呼ばれる. しかし我々はこれまでの議論を一貫させたものにするため, ここでも Ohmic form with the Lorentzian cutoff を考えよう. すなわち,

$$\frac{dk}{d\omega} G(\omega)|g(\omega)|^2 \propto \frac{\gamma^2\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \tag{4.44}$$

とするのである. この場合は γ がカットオフ周波数に相当する. Ohmic form と Ohmic form with the Lorentzian cutoff を比較したものを Figure 4.1 に示す. Ohmic form は指数関数でカットオフを入れているため高周波数領域は殆ど 0 であるが, Ohmic form with the Lorentzian cutoff は ω が大きい領域では $1/\omega$ となり, 高周波側の寄与も含むことになる.

こうすると評価すべき式 $B^2(t)$ は

$$B^2(\tau) \propto \int_0^\infty dx \frac{\xi^2}{x^2 + \xi^2} x^{-1} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \tag{4.45}$$

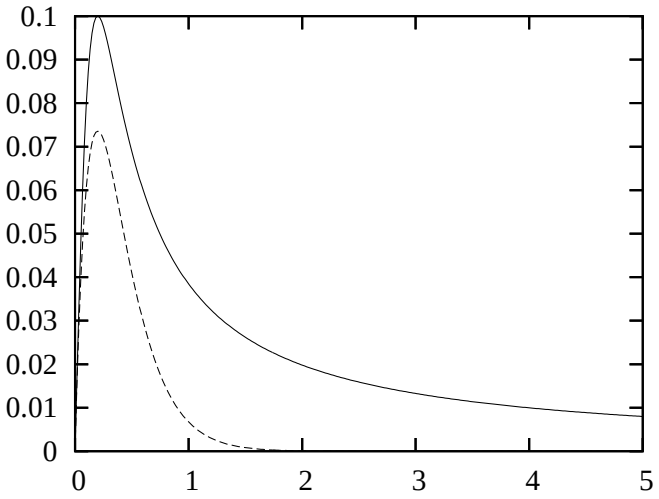

Figure 4.1: Ohmic form with the Lorentzian cutoff(実線) と Ohmic form(破線) の比較. カットオフの周波数 γ, ω_c は共に 0.2 とした.

となる. ここで, これまでのように $x = \omega/\omega_0, \tau = \omega_0 t, \xi = \gamma/\omega_0$ として方程式を無次元化した. 右辺の積分を $I(\tau)$ と書き, 以下でこの式を評価する.

まず最初に積分を二つに分割する.

$$\begin{aligned} I(\tau) = &\int_0^{x_c} dx \frac{\xi^2}{x^2+\xi^2} x^{-1} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \\ &+ \int_{x_c}^{\infty} dx \frac{\xi^2}{x^2+\xi^2} x^{-1} \sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right) \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \qquad (4.46) \\ \equiv\ & I_1(\tau) + I_2(\tau) \end{aligned}$$

ここで x_c は $x_c\tau \ll 1$ を満たすとする. もう少し具体的には

$$\sin\frac{x_c\tau}{2} \simeq \frac{x_c\tau}{2}$$

という近似が成り立つものとする. この近似を用いると第一項は

$$I_1(\tau) = \int_0^{x_c} dx \frac{\xi^2}{x^2+\xi^2} \frac{x\tau^2}{4} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \qquad (4.47)$$

となる. ここで, 任意の τ に対して x_c は常に $x_c\tau \ll 1$ かつ $\beta\hbar\omega_0 x_c \ll 1$ を満たすようにとれる. 二つ目の条件を用いてさらに近似をすると $I_1(\tau)$ は,

$$\begin{aligned} I_1(\tau) &\simeq \int_0^{x_c} dx \frac{\xi^2}{x^2+\xi^2}\frac{x\tau^2}{4}\frac{2}{\beta\hbar\omega_0 x} \\ &= \frac{\tau^2\xi}{2\beta\hbar\omega_0}\arctan\left(\frac{x_c}{\xi}\right) \end{aligned} \tag{4.48}$$

と計算できる.

次に第二項

$$I_2(\tau) = \int_{x_c}^{\infty} dx \frac{\xi^2}{x^2+\xi^2} x^{-1}\sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \tag{4.49}$$

であるが, この積分を ξ と x_c の大小関係によって二つの場合に分けて考えよう. これは無次元化時間 τ が $1/\xi$ を境に二つの領域に分けられることに対応している.

短時間領域

まず $\xi \ll x_c$ となる領域を考える. $x_c\tau \ll 1$ であるから, $\tau \ll 1/\xi$. つまりこれは短時間領域の場合である. このとき $I_2(\tau)$ は

$$I_2(\tau) \simeq \int_{x_c}^{\infty} dx \frac{\xi^2}{x^3}\sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_0 x}{2}\right) \tag{4.50}$$

となる. ここで $x_c \le x \lesssim 1/\beta\hbar\omega_0$ の領域では被積分関数が x^{-4} に比例することに注目する. $x_c \ll 1/\beta\hbar\omega$ であるからこの区間は十分に広いと考えてよく, その間で被積分関数は急激に減少する. したがって積分の上端を無限大から $x_c'(\sim 1/\beta\hbar\omega_0)$ で近似できる. ここ

で再び coth に関する近似を用いると,

$$\begin{aligned} I_2(\tau) &\simeq \frac{2\xi^2}{\beta\hbar\omega_0}\int_{x_c}^{x_c'} dx \frac{1}{x^4}\sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right) \\ &= \frac{2\xi^2}{\beta\hbar\omega_0}\left[-\frac{2+(-2+x^2\tau^2)\cos x\tau + x\tau\sin x\tau}{12x^3} - \frac{\tau^3\,\mathrm{Si}(x\tau)}{12}\right]_{x_c}^{x_c'} \end{aligned} \tag{4.51}$$

となる. ここで, 積分正弦関数

$$\mathrm{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \tag{4.52}$$

を用いた.

ここで, $x_c \ll x_c'$ であることを考えると, $[\cdots]$ の中の第一項は x_c による寄与だけ考えれば良いことが分かる. したがって,

$$\begin{aligned} I_2(\tau) \simeq \frac{2\xi^2}{\beta\hbar\omega_0}\Bigg[&\frac{1}{6x_c^3}(1-\cos x_c\tau) + \frac{\tau^2}{12x_c}\cos x_c\tau \\ &+ \frac{\tau}{12x_c^2}\sin x_c\tau + \frac{\tau^3}{12}\big(\mathrm{Si}(x_c\tau) - \mathrm{Si}(x_c'\tau)\big)\Bigg] \end{aligned} \tag{4.53}$$

定義より $x_c\tau \ll 1$ であるから結局,

$$I_2(\tau) \simeq \frac{\xi^2\tau^3}{6\beta\hbar\omega_0}\left[\frac{2}{x_c\tau} + x_c\tau - \mathrm{Si}(x_c'\tau)\right] \tag{4.54}$$

が得られる. $x_c \ll x_c'$ であるから, $\mathrm{Si}(x_c'\tau) \sim \pi/2$ である. したがって, 括弧の中は第一項が支配的で,

$$I_2(\tau) \simeq \frac{\xi^2\tau^2}{3\beta\hbar\omega_0 x_c} \tag{4.55}$$

となり $I_2(\tau)$ は τ^2 に比例することがわかる.

以上の結果より $I(\tau)$ は

$$I(\tau) \simeq \frac{\xi\tau^2}{2\beta\hbar\omega_0}\arctan\left(\frac{x_c}{\xi}\right) + \frac{\xi^2\tau^2}{3\beta\hbar\omega_0 x_c} \tag{4.56}$$

と近似できる. 仮定より $\xi \ll x_c$ であるから, $\arctan(x_c/\xi) \simeq \pi/2$. 結局

$$I(\tau) \simeq \frac{\xi\tau^2}{12\beta\hbar\omega_0}\left(3\pi + \frac{4\xi}{x_c}\right) \simeq \frac{\pi\xi\tau^2}{4\beta\hbar\omega_0} \tag{4.57}$$

が得られる. したがって, この領域で等高線を描くとき, つまり, 各 ξ の値に対し $I =$ const. を満たす τ を見つけるとき,

$$\tau \propto \frac{1}{\sqrt{\xi}} \tag{4.58}$$

の関係が成り立つ.

長時間領域

次に長時間領域 $\tau \gg 1/\xi$ で, さらに $x_c \ll \xi$ が成り立つ領域を考えよう. ここで短時間領域のときと同様に積分の上端を無限大から x_c' で近似する. ただしここでは,

$$x_c' \sim \min\{\xi, 1/\beta\hbar\omega_0\} \tag{4.59}$$

とする. すると, 短時間領域の場合と同じ手続きで結局,

$$\begin{aligned} I_2(\tau) &\simeq \frac{2}{\beta\hbar\omega_0}\int_{x_c}^{x_c'} dx \frac{1}{x^2}\sin^2\left(\frac{x\tau}{2}\right) \\ &\simeq \frac{2}{\beta\hbar\omega_0}\left[-\frac{\cos x_c\tau}{2x_c} + \frac{1}{2x_c} + \frac{\tau}{2}\big(\mathrm{Si}(x_c'\tau) - \mathrm{Si}(x_c\tau)\big)\right] \\ &\simeq \frac{\tau}{\beta\hbar\omega_0}\big[\mathrm{Si}(x_c'\tau) - x_c\tau\big] \end{aligned} \tag{4.60}$$

となる. ここで $x_c \ll \xi$ であるから $\arctan(x_c/\xi) \simeq x_c/\xi$. さらに $\mathrm{Si}(x_c'\tau) \sim \pi/2$ を用いると,

$$I(\tau) \simeq \frac{(\pi - x_c\tau)\tau}{2\beta\hbar\omega_0} \tag{4.61}$$

が得られる. これは τ の二次関数であるが, $x_c\tau \ll 1$ によって定義域に制限がある. この条件により $I(\tau)$ は τ の一次関数とみなして良く, 等高線を描こうとすると, この領域では

$$\tau \sim \text{const.} \tag{4.62}$$

となり, ξ に依存しない.

以上の結果から, $B^2(\tau)$ は $\xi\tau = 1$ を境界にして 2 つの異なる振る舞いをすることが分かる. 上の積分 $I(\tau)$ を数値積分し, 比例定数 a を用いて $\exp[-B^2(\tau)] = \exp[-aI(\tau)]$ としてプロットしたものを Figure 4.2, 4.3 に示す. Figure 4.2 は $a = 10^{-6}$ とした場合の等高線, Figure 4.3 は a の値を $10^0 \sim 10^{-7}$ で変化させたときの $\exp[-aI(\tau)] = 1/e$ となるときの τ の値をプロットしたものである. 上で示したような特徴が見て取れる.

このように, Gauss-Markov 型の熱浴を用いて有色ノイズの状況を考えると, 白色ノイズの場合と緩和の状況が異なることが示された. 数値計算の結果から, 結合が $\hat{\sigma}_x$ の場合も同じように緩和時間がほぼ一定の領域と ξ の冪で書ける領域があることが予想されるが, 上の解析では短時間近似を用いているため長時間領域の振る舞いを含めて評価できない. 別の方法を用いた解析が望まれる.

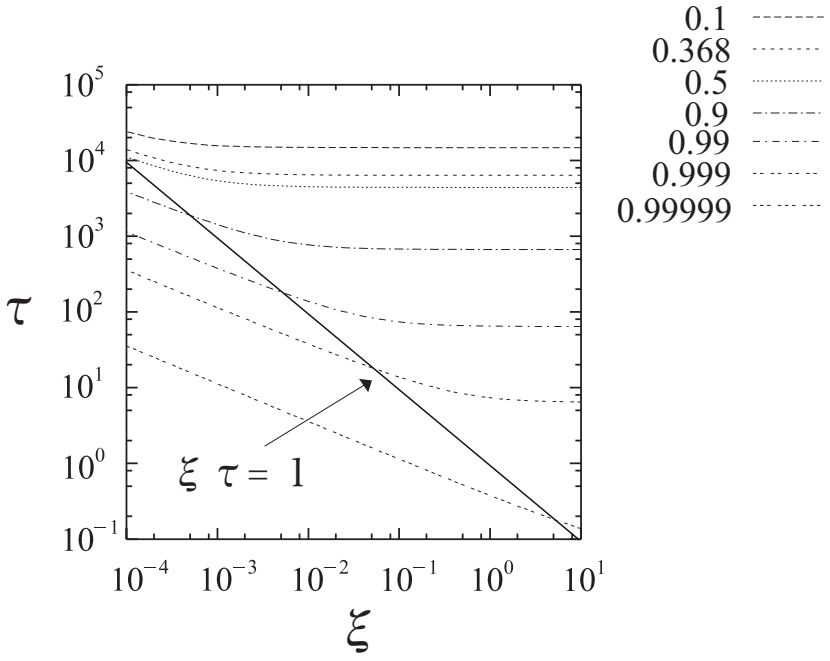

Figure 4.2: $\exp[-aI(\tau)](a = 10^{-6})$ の等高線.

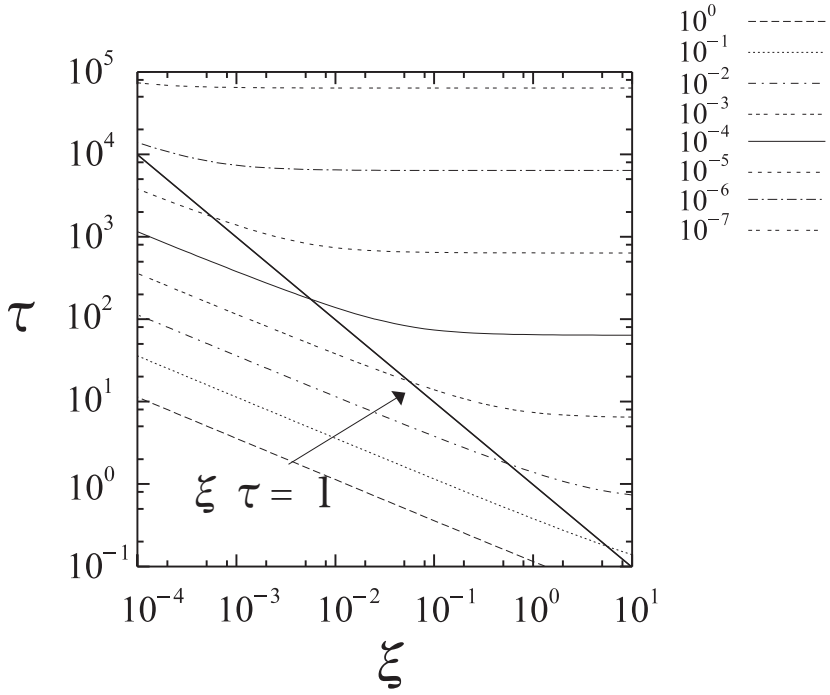

Figure 4.3: $\exp[-aI(\tau)] = 1/e$ の等高線を a の値を変えてプロットしたもの.

Chapter 5　結論

この修士論文では一つの熱浴と結合したスピン系の振る舞いについて調べた. このような系を扱うために有色ノイズを引き起こす熱浴を考えて, Gauss-Markov 型量子マスター方程式を導出し, 2 スピン系の 2 次元 NMR スペクトルや 1 スピン系のコヒーレンスの時間発展を計算した.

2 次元 NMR スペクトルの計算では, 熱浴との結合による線幅の違いが見られ, 他の様々な系へ応用できる可能性が示された. また, 1 スピン系のコヒーレンスの計算では, その結果から ξ の大小によって緩和時間がほぼ一定になる領域と ξ の冪で書ける領域があることが予想され, 解析の結果, 熱浴との結合が $\hat{\sigma}_z$ のときは ξ が小さい領域では緩和時間が $\xi^{-1/2}$ に比例することが示された. 一方で, 結合が $\hat{\sigma}_x$ の時も数値計算の結果から 2 つの領域が存在することが見て取れるが, 今回の方法では短時間近似を用いているため詳細な解析ができなかった.

本研究で用いた Gauss-Markov 型量子マスター方程式は密度行列の階層方程式であるが, スピンが多い系, 例えば $I = 1/2$ のスピンが N 個の系を考えると, 密度行列の大きさは $2^N \times 2^N$ となり, 更に ξ の大きさによっては階層が深くなるので計算は非常に大変になる. そのため, 扱えるのはせいぜい十数個程度の少数多体系であるが, 現在実現へ向かってい

る量子コンピュータのアルゴリズムなどを散逸や緩和を含んだ形で考える際のモデル計算としては十分有用であると考えられる [Jon01, GK06].

しかし量子デバイスにおけるコヒーレンスの持続時間は非常に短く, NMR の場合のラジオ波パルスのような外部からの制御にかかる時間も無視できず, ゲートはデルタ関数的に扱えない. また, 非常に低温であることが要求される場合もあり [Pri03b], 本論文の理論体系だけではまだ不十分であり, 現実の系へと対応付けられる理論への改善を必要とする.

謝辞

本研究は京都大学大学院理学研究科化学専攻量子化学研究室で行われました. その間様々な面で様々な方から助けと励ましをいただき, この論文を書き上げることができました. この場を借りて感謝の意を述べたいと思います.

研究面に関しては, まず最初に, 研究室に私を迎え入れ, 自由な気風の下で研究をさせてくださった谷村吉隆教授に感謝いたします. また, カリフォルニア大学アーバイン校の Shaul Mukamel 教授には議論をしていただき様々な助言を頂きました. 心から感謝を申し上げたいと思います. そして, 安藤耕司助教授, 金賢得助手, 秘書の植野由美子さん, 鈴木洋一さん, 石崎章仁さん, その他量子化学研究室の全ての皆様に感謝いたします.

研究面以外でも多くの助けを頂きました. 悩み, 迷ったときに相談に乗ってくれたり, 酒に付き合ってくれたり, 帰省した際に酒の席を設けてくれたり, 話を聞いてくれたり. こういう人達がいてくれたおかげで今の自分がいると思います. ここに全員の名前を挙げることはできませんが, 京都大学理学部で物理を共に学んだ方々, 理学部一組の方々, 地元の友人, 京都で知り合った方々等、私の周囲の方々にお礼を述べたいと思います.

最後に, 学生生活に渡って私を支え続けてくれた父 定栄, 母 三根子, 兄弟 友樹, 智美, 将志に心から感謝いたします.

Appendix A　2次元 NMR

本論文では 2 次元 NMR スペクトルの計算を行ったが, そのため NMR でよく用いられている記法を用いている箇所がいくつかある. ここではそれについて簡単に述べようと思う. 詳細は文献 [Lev01] を参考にされたい.

A.1　回転演算子

A.1.1　定義

3 つの演算子 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ について

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} \quad \circlearrowleft \tag{A.1}$$

が成り立つとする. $\circlearrowleft$ は $\hat{A} \to \hat{B} \to \hat{C} \to \hat{A}$ という循環的な置換に対しても上の式が成り立つことを意味する. このとき 3 つの演算子について,

$$\exp(-i\theta\hat{A})\hat{B}\exp(i\theta\hat{A}) = \hat{B}\cos\theta + \hat{C}\sin\theta \tag{A.2}$$

が成り立つ. スピン演算子 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ は (A.1) を満たす. よく使う形として $\theta = \omega t$ とすると,

$$\begin{aligned} \exp(-i\omega\hat{I}_z t)\hat{I}_x\exp(i\omega\hat{I}_z t) &= \hat{I}_x\cos\omega t + \hat{I}_y\sin\omega t \\ \exp(-i\omega\hat{I}_z t)\hat{I}_y\exp(i\omega\hat{I}_z t) &= \hat{I}_y\cos\omega t - \hat{I}_x\sin\omega t \end{aligned} \tag{A.3}$$

などが得られる. これからわかるように $\exp(-i\theta\hat{I}_x)$, $\exp(-i\theta\hat{I}_y)$, $\exp(-i\theta\hat{I}_z)$ はそれぞれ右手系での x, y, z 軸回りの角度 θ の回転を表していて, 回転演算子と呼ばれる. 回転演算子は回転の中心軸および回転する角度によって

$$\hat{R}_x(\theta) = \exp(-i\theta\hat{I}_x), \quad \hat{R}_y(\theta) = \exp(-i\theta\hat{I}_y), \quad \hat{R}_z(\theta) = \exp(-i\theta\hat{I}_z) \tag{A.4}$$

のように書かれる.

A.1.2 スピン 1/2 の場合の回転演算子の行列表現

スピン 1/2 の場合の $\hat{R}_\alpha(\beta)(\alpha = x, y, z)$ の行列表示を考えよう. ここで $\hat{R}_\alpha(\beta)$ は上で述べた回転演算子で, α 軸まわりに角度 β だけ回転させる.

$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ の行列表示は

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{I}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

である. $\hat{I}_z$ は対角行列であるから $\hat{R}_z(\beta)$ は

$$\hat{R}_z(\beta) = \exp\left(-i\beta\hat{I}_z\right) = \begin{pmatrix} \exp\left(-i\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(i\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

となる.

次に $\hat{R}_x(\theta)$ を計算する. $(2\hat{I}_x)^2 = 1$ であることを利用すると, 定義式より

$$\begin{aligned}\hat{R}_x(\beta) &= 1 + (-i\beta\hat{I}_x) + \frac{(-i\beta)^2}{2!}\hat{I}_x^2 + \frac{(-i\beta)^3}{3!}\hat{I}_x^3\cdots \\ &= 1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^4 + \cdots \\ &\qquad - i(2\hat{I}_x)\left[\left(\frac{\beta}{2}\right) - \frac{1}{3!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^3 + \frac{1}{5!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^5 + \cdots\right] \\ &= \cos\frac{\beta}{2} - i\ 2\hat{I}_x \sin\frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -i\sin\frac{\beta}{2} \\ -i\sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{A.7}$$

が得られる. 同様にして $\hat{R}_y(\beta)$ を計算すると,

$$\begin{aligned}\hat{R}_y(\beta) &= 1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^4 + \cdots \\ &\qquad - i(2\hat{I}_y)\left[\left(\frac{\beta}{2}\right) - \frac{1}{3!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^3 + \frac{1}{5!}\left(\frac{\beta}{2}\right)^5 + \cdots\right] \\ &= \cos\frac{\beta}{2} - i\ 2\hat{I}_y \sin\frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\beta}{2} & -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} & \cos\frac{\beta}{2}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{A.8}$$

が得られる.

密度行列に作用させるときは, $\hat{R}_\alpha(\beta)$ を被演算子の左側から作用させると同時に $\hat{R}_\alpha^\dagger(\beta) = \hat{R}_\alpha(-\beta)$ を右側から作用させる必要がある. 作用前後の密度行列をそれぞれ $\hat{\rho}, \hat{\rho}'$ とすると,

$$\hat{\rho}' = \hat{R}_\alpha(\beta)\hat{\rho}\hat{R}_\alpha^\dagger(\beta) \equiv \hat{\mathscr{R}}_\alpha(\beta)\hat{\rho} \tag{A.9}$$

と書ける. ここで回転を表す超演算子 $\hat{\mathscr{R}}_\alpha(\beta)$ を定義した.

NMR においては初期状態は熱平衡状態であり, 対角成分のみが 0 でない値をとる. そのため実験においてはまず最初にラジオ波パルスによってコヒーレンスを誘起させ, その後に測定法によって様々なパルス操作を行うことが必要になってくる. これらのパルスが上の回転演算子 $\hat{R}_\alpha(\beta)$ および $\hat{\mathscr{R}}_\alpha(\beta)$ で表される. よく使われるパルスとしてはスピンを 90

度回転させる $\pi/2$ パルス $\hat{R}_\alpha(\pi/2)$ ($\hat{\mathscr{R}}_\alpha(\pi/2)$) や, スピンを 180 度回転, つまりスピンを反転させる π パルス $\hat{R}_\alpha(\pi)$ ($\hat{\mathscr{R}}_\alpha(\pi)$) がある.

A.2 直積演算子による基底表現

基底となる演算子 $\hat{O}_k$ を適当に取れば, 密度演算子は

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k c_k(t)\hat{O}_k \tag{A.10}$$

のように線形結合で表される [Fan57, vdVH83, PW83]. 基底 $\{\hat{O}_k\}$ の選び方は任意であるが, ここでは直積演算子を導入する [SEL$^+$83].

$$\hat{O}_k = 2^{q-1}\prod_{l=1}^{N}(\hat{I}_{lv})^{a_{kl}} \tag{A.11}$$

ここで N は系のスピンの数, l はスピンを番号付けする添字, $v = x, y, z$ であり, q は直積で用いる 1 スピン系のスピン演算子の数を表す. また, a_{kl} は q 個のスピンに対して 1, $N-q$ 個の残りのスピンに対しては 0 を取る (今は全てのスピンが $I = 1/2$ の場合を考えている).

$I = 1/2$ のスピンからなる系での直積演算子はトレースに対して直交するが, 必ずしも規格化されているわけではない. 実際

$$\mathrm{Tr}\left\{\hat{O}_j\hat{O}_k\right\} = \delta_{jk}2^{N-2} \tag{A.12}$$

であり, 上の定義で規格化条件も満たされるのは 2 スピン系の場合だけである.

2 スピン系での基底となる 16 個の直積演算子 $\hat{O}_k$ をここに挙げておく.

$$
\begin{aligned}
q = 0 \qquad & \tfrac{1}{2}\hat{E} \ \ (\hat{E} = \text{恒等演算子}) \\
q = 1 \qquad & \hat{I}_{1x}, \hat{I}_{1y}, \hat{I}_{1z}, \hat{I}_{2x}, \hat{I}_{2y}, \hat{I}_{2z} \\
q = 2 \qquad & 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}, 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \\
& 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}, 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \\
& 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}, 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}
\end{aligned}
$$

スピン系の基底の行列表現を考えてみる. 1 スピン系 ($I = 1/2$) のスピン演算子の行列表示は (A.5) で与えられており, 直積演算子の具体的な形はこれらの行列の直積で計算できる. 例えば $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}$ は

$$
\begin{aligned}
2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} &= 2\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & 1\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ 1\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & 0\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{A.13}
$$

となる.

A.3 2 次元 NMR

2 次元 NMR はパルス系列に対する応答を見るもので, そのパルス系列には COSY, INEPT, INADEQUATE など様々なものがある. 目的に応じてパルス系列を作ることによって, 試料に対する多くの情報を得ることができる.

実験では, パルス系列の中の特定のパルス間の時間を t_1, 最後のパルスの直後からのシグナルの検出時間を t_2 として, 2 つの時間に対するデータ $s(t_1, t_2)$ を得る (Figure A.1). この得られたデータを 2 次元 Fourier 変換することによって Ω_1 と Ω_2 の 2 つの周波数軸からなる 2 次元スペクトル $S(\Omega_1, \Omega_2)$ が得られる (Figure A.2). Figure A.1 から分かるように, t_1 を変えながら何度も測定を行うため実験には非常に時間がかかるが, その分 1 次元 NMR よりも多くの情報を見ることができる [EBW87, Lev01, 荒田 00].

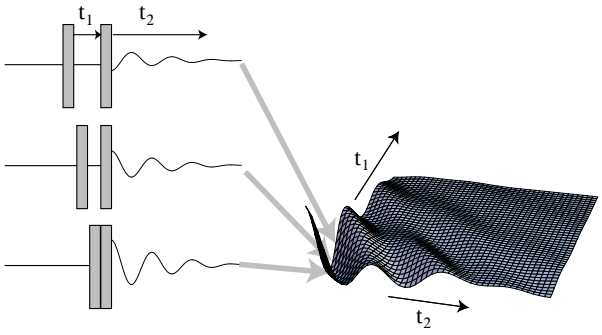

Figure A.1: 2 次元 NMR の実験の模式図.

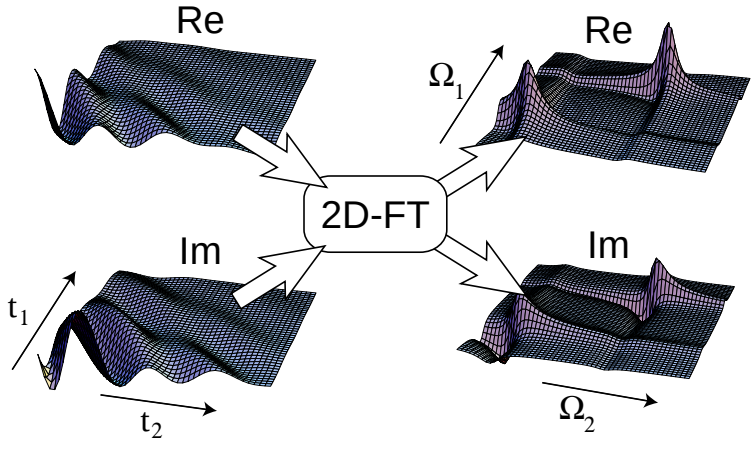

Figure A.2: 検出された 2 次元シグナルを Fourier 変換するときの模式図.

COSY

COSY のパルス系列は Figure A.3 のように 2 つの $\pi/2$ パルスからなるが (Appendix A.1), これによって得られるスペクトルは, スピン間結合 J があるスピンに対しては 2 つの周波数軸の対角部分のピーク以外にクロスピークと呼ばれる 2 つの周波数軸の非対角の部分にピークが生じる. また対角ピーク, クロスピークともに分裂を起こす. 分裂幅はスピン間結合 J に比例する.

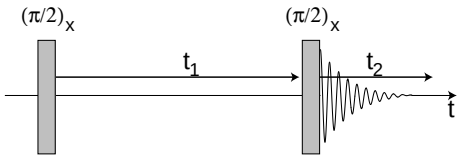

Figure A.3: COSY のパルス系列.

Appendix B　コヒーレント状態

ここでは (4.14) の計算のときに用いられるコヒーレント表示について述べる [Lou73, GZ04]. コヒーレント状態は波束の不確定性を最小にする状態であり, この表示を用いることで経路積分や量子統計力学を見通しよく定式化することができる [崎田 86, 今田 04]. しかしここではその詳細な説明はせず, 定義から始まり式 (4.17), (4.18), (4.19) の証明までに止めておく.

B.1　定義

コヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ は消滅演算子 b の固有状態として

$$b|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{B.1}$$

で定義される. b は非エルミートであるから α は複素数である. $b^\dagger b|n\rangle = n|n\rangle$ で表される数状態による完全性を用いると

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n|\alpha\rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty} c_n(\alpha)|n\rangle \tag{B.2}$$

ここで

$$c_n(\alpha) \equiv \langle n|\alpha\rangle \tag{B.3}$$

を定義した. $|c_n(\alpha)|^2 = |\langle n|\alpha\rangle|^2$ は, 状態が $|\alpha\rangle$ のときに, エネルギーが $n\hbar\omega$ であることを見出す確率である. 上の式および $b|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ であることを用いると,

$$b|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(\alpha)\sqrt{n}|n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_{n+1}(\alpha)\sqrt{n+1}|n\rangle \tag{B.4}$$

また,

$$b|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha c_n(\alpha)|n\rangle \tag{B.5}$$

であるから,

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_{n+1}(\alpha)\sqrt{n+1}|n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha c_n(\alpha)|n\rangle \tag{B.6}$$

が成り立つ. この両辺の左側から $\langle m|$ をかけることで,

$$c_{n+1}(\alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} c_n(\alpha) \tag{B.7}$$

すなわち,

$$\begin{aligned} c_1(\alpha) &= \frac{\alpha}{\sqrt{1}} c_0(\alpha) \\ c_2(\alpha) &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} c_1(\alpha) = \frac{\alpha^2}{\sqrt{2!}} c_0(\alpha) \end{aligned} \tag{B.8}$$

一般に,

$$c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0(\alpha) \tag{B.9}$$

が得られる. したがって,

$$|\alpha\rangle = c_0(\alpha) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{B.10}$$

と書ける.

コヒーレント状態の規格化条件を

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1 \tag{B.11}$$

で定める. このとき

$$\begin{aligned} 1 = \langle\alpha|\alpha\rangle &= |c_0|^2 \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^m \alpha^n}{\sqrt{n!m!}} \langle m|n\rangle \\ &= |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(|\alpha|^2)^n}{n!} \\ &= |c_0|^2 \exp|\alpha|^2 \end{aligned} \tag{B.12}$$

となる. したがって,

$$|c_0|^2 = e^{-|\alpha|^2} \quad \Longleftrightarrow \quad c_0 = e^{-|\alpha|^2/2} \tag{B.13}$$

が得られる (c_0 は実数として差し支えない).

以上より $c_n(\alpha) = \langle n|\alpha\rangle$ およびコヒーレント状態は

$$c_n(\alpha) = \langle n|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \tag{B.14}$$

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{B.15}$$

と書ける. ここで

$$|n\rangle = \frac{(b^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \tag{B.16}$$

であるから,

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha b^\dagger)^n}{n!} |0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha b^\dagger} |0\rangle \tag{B.17}$$

となることがわかる. $|c_n(\alpha)|^2$ は

$$|c_n(\alpha)|^2 = |\langle n|\alpha\rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2} \frac{(|\alpha|^2)^n}{n!} \tag{B.18}$$

となり, これは数状態 $|n\rangle$ に対する Poisson 分布を与えている.

B.2 コヒーレント表示の非直交性

数表示と異なり, コヒーレント表示は直交性を満たさない. 実際, (B.15) より,

$$\begin{aligned}\langle\beta|\alpha\rangle &= \left(e^{-|\beta|^2/2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\beta^m}{\sqrt{m!}}|m\rangle\right)^{\dagger}\left(e^{-|\alpha|^2/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle\right)\\ &= \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}-\frac{|\beta|^2}{2}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\alpha\beta^*)^n}{n!}\\ &= \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}-\frac{|\beta|^2}{2}+\alpha\beta^*\right)\end{aligned} \tag{B.19}$$

となる. $\alpha \neq \beta$ のときに 0 であれば直交していることになるが,

$$|\langle\beta|\alpha\rangle|^2 = \exp\left(-|\alpha|^2-|\beta|^2+\alpha\beta^*+\alpha^*\beta\right) = \exp\left(-|\alpha-\beta|^2\right) \tag{B.20}$$

であるから, $|\alpha-\beta|\to\infty$ の場合に限り $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ は直交することになる.

B.3 完全性

コヒーレント表示は完全性を満たす. その式は

$$\int|\alpha\rangle\langle\alpha|\frac{d^2\alpha}{\pi} = 1 \tag{B.21}$$

で与えられる. ここで α は複素数で, $\alpha = x+iy = re^{i\theta}$ であり, 積分は複素平面全体にわたる積分, すなわち

$$\int d^2\alpha = \int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dy = \int_0^{\infty}rdr\int_0^{2\pi}d\theta \tag{B.22}$$

を意味する. 以下で (B.21) を証明する.

(B.15) を用いて積分を計算する.

$$\begin{aligned}\int |\alpha\rangle\langle\alpha| \frac{d^2\alpha}{\pi} &= \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle m|}{\pi\sqrt{m!n!}} \int d^2\alpha e^{-|\alpha|^2} (\alpha^*)^m \alpha^n \\ &= \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle m|}{\pi\sqrt{m!n!}} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{m+n+1} dr \int_0^{2\pi} e^{i(n-m)} d\theta\end{aligned} \tag{B.23}$$

ここで,

$$\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)} d\theta = 2\pi\delta_{mn} \tag{B.24}$$

であるから,

$$\begin{aligned}\int |\alpha\rangle\langle\alpha| \frac{d^2\alpha}{\pi} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle n|}{n!} \int_0^{\infty} 2r^{2n+1} e^{-r^2} dr \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle n|}{n!} \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} d\xi\end{aligned} \tag{B.25}$$

この積分部分はガンマ関数で, $\Gamma(n+1) = n!$ が成り立つから,

$$\int |\alpha\rangle\langle\alpha| \frac{d^2\alpha}{\pi} = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = 1 \tag{B.26}$$

が得られる. ■

B.4 恒等式の証明

B.4.1 正規順序

生成消滅演算子で書かれる関数 $f(b, b^\dagger)$ を考える. 一般的に $f(b, b^\dagger)$ は

$$f(b, b^\dagger) = \sum_{l,m,n,\cdots,q} b^{\dagger l} b^m b^{\dagger n} \cdots b^q f(l, m, n, \cdots, q) \tag{B.27}$$

と書ける. $l, m, n, \cdots, q$ は全て非負整数で, $f(l, m, n, \cdots, q)$ は展開係数である. これらの関数は交換関係 $[b, b^\dagger] = 1$ を使えばいくらでも形を変える. 例えば,

$$f(b, b^\dagger) = bb^\dagger = b^\dagger b + 1 \tag{B.28}$$

を考えればよい. この二つの関数は形は違うが意味は同じものである. そこで演算子で書く関数に制約を付ける. それは演算子関数に対して交換関係を用いることにより, 全ての生成演算子を消滅演算子の左側に書くというものである. この決まりは正規順序 (normal order) と呼ばれる. $f(b, b^\dagger)$ が正規順序に基づいて書かれたとき, 上付きの添字として (n) をつけて $f^{(n)}(b, b^\dagger)$ と書くことにする. このとき一般的に

$$f(b, b^\dagger) = f^{(n)}(b, b^\dagger) = \sum_{r,s} f_{rs}^{(n)} b^{\dagger r} b^s \tag{B.29}$$

と書ける. $f_{rs}^{(n)}$ は展開係数である.

正規順序で書かれた演算子関数は一意であるから, 通常の関数と一対一の対応をつけることができる. $f^{(n)}(b, b^\dagger)$ に対し, $b, b^\dagger$ を複素数 α, α^* で書き換えた関数を $\bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*)$ と書く[1]. ここで正規順序で書かれた演算子関数の生成消滅演算子を上のように複素数で置き換える演算子 $\mathscr{N}^{-1}$ を定義する.

$$\mathscr{N}^{-1}\left\{b^{\dagger l} b^m\right\} = \alpha^{*l} \alpha^m \tag{B.30}$$

この演算子は明らかに線形であるから,

$$\mathscr{N}^{-1}\left\{f^{(n)}(b, b^\dagger)\right\} = \mathscr{N}^{-1}\left\{\sum_{r,s} f_{rs}^{(n)} b^{\dagger r} b^s\right\} = \bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*) \tag{B.31}$$

[1] この段階では α はコヒーレント状態に対応する複素数である必要はない.

が得られる.

次に正規順序化演算子 $\mathscr{N}$ を

$$\mathscr{N}\left\{\alpha^l \alpha^{*m}\right\} = b^{\dagger m} b^l \tag{B.32}$$

で定義する. この演算子は単純に置き換えるだけでなく, 全ての生成演算子を消滅演算子の左側になるように並べ替えていることに注意されたい.

以上の議論より演算子 $\mathscr{N}$ は明らかに全単射である.

B.4.2 対角要素

再びコヒーレント状態

$$b|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad \langle\alpha|b^\dagger = \alpha^*\langle\alpha| \tag{B.33}$$

を考える. このとき,

$$F(b)|\alpha\rangle = F(\alpha)|\alpha\rangle, \quad \langle\alpha|G(b^\dagger) = G(\alpha^*)\langle\alpha|, \quad \langle\alpha|\alpha\rangle = 1$$

が成り立つ. 演算子関数 $f(b, b^\dagger)$ の対角成分をとると, (B.29), (B.34) より,

$$\langle\alpha|f(b, b^\dagger)|\alpha\rangle = \sum_{r,s} f_{rs}^{(n)} \langle\alpha|b^{\dagger r} b^s|\alpha\rangle = \bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*) \tag{B.34}$$

となる. この式は, $\bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*)$ が $f(b, b^\dagger)$ の対角要素であることを示している.

B.4.3 (4.19) 式の証明

演算子関数 $f(b^\dagger b)$ を考える. $b^\dagger b$ は数演算子であるから, $f(b^\dagger b)|n\rangle = f(n)|n\rangle$. したがって,

$$f(b^\dagger b) = \sum_{n=0}^{\infty} f(b^\dagger b)|n\rangle\langle n| = \sum_{n=0}^{\infty} f(n)|n\rangle\langle n| \tag{B.35}$$

この両辺の対角要素をコヒーレント状態でとる. (B.18), (B.34) より,

$$\bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*) = \langle\alpha| f(b^\dagger b)|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f(n) e^{-\alpha^*\alpha} \frac{(\alpha^*\alpha)^n}{n!} \tag{B.36}$$

この両辺に正規順序化演算子 $\mathscr{N}$ を作用させると,

$$f^{(n)}(b^\dagger b) = \mathscr{N}\left[\sum_{n=0}^{\infty} f(n) e^{-\alpha^*\alpha} \frac{(\alpha^*\alpha)^n}{n!}\right] \equiv \mathscr{N}\left[\bar{f}^{(n)}(\alpha, \alpha^*)\right] \tag{B.37}$$

が得られる.

この系として, $f(b^\dagger b) = \exp(x b^\dagger b)$ の場合を考える. ここで x は任意の c-数である. このとき (B.37) より, 正規順序は,

$$f^{(n)}(b^\dagger b) = \mathscr{N}\left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha^*\alpha} \frac{(e^x \alpha^*\alpha)^n}{n!}\right] = \mathscr{N}\left[e^{-\alpha^*\alpha} e^{e^x \alpha^*\alpha}\right] \tag{B.38}$$

したがって,

$$e^{x b^\dagger b} = \mathscr{N}\left[e^{(e^x - 1)\alpha^*\alpha}\right] \tag{B.39}$$

が得られる. ■

Appendix C　積分正弦関数

積分正弦関数 $\mathrm{Si}(x)$ は次のように定義される.

$$\mathrm{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \tag{C.1}$$

これは級数で次のようにも書かれる.

$$\mathrm{Si}(x) = x - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \frac{x^5}{5 \cdot 5!} - \cdots \tag{C.2}$$

したがって $x \ll 1$ となるところでは

$$\mathrm{Si}(x) \simeq x \tag{C.3}$$

と近似できる. $\mathrm{Si}(x)$ の振る舞いを Figure C.1, C.2 に示す. $\mathrm{Si}(x)$ は振動しながら $x \to \infty$ の極限値

$$\lim_{x \to \infty} \mathrm{Si}(x) = \int_0^\infty \frac{\sin t}{t} dt = \frac{\pi}{2} \tag{C.4}$$

に向かっていく.

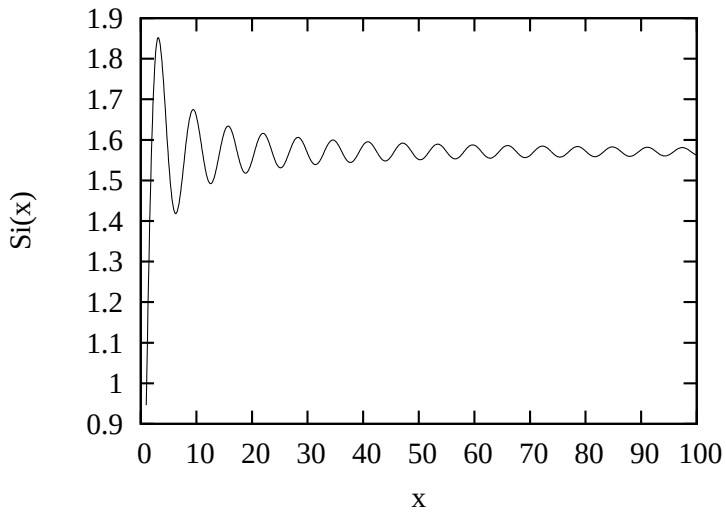

Figure C.1: Si(x) の振る舞い. 積分は GNU Scientific Library を用いて計算した.

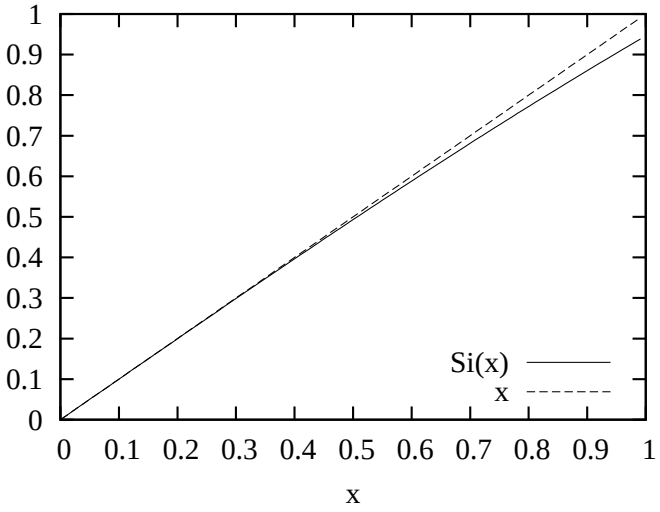

Figure C.2: Si(x) と近似式 (C.3) の比較.

References

[ABE76] W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst. Two-Dimensional Spectroscopy. Application to Nuclear Magnetic Resonance. *J. Chem. Phys.*, Vol. 64, No. 5, p. 2229, (1976).

[ASB86] A. S. Arseniev, A. G. Sobol, and V. F. Bystrov. T_1 Relaxation Measurement by Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.*, Vol. 70, pp. 427–435, (1986).

[Ben82] Paul Benioff. Quantum Mechanical Models of Turing Machines That Dissipate No Energy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 48, p. 1581, (1982).

[BEZ00] Dirk Bouwmeester, Artur Ekert, and Anton Zeilinger, editors. *The Physics of Quantum Information : Quantum Cryptography, Quantum Teleportation, Quantum Computation*. Springer Verlag, Berlin, (2000).

[Blo46] F. Bloch. Nuclear Induction. *Phys. Rev.*, Vol. 70, p. 460, (1946).

[BPP47] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.*, Vol. 73, No. 7, p. 679, (1947).

[CL83] A. O. Caldeira and A. J. Leggett. Path Integral Approach to Quantum Brownian Motion. *Physica A*, Vol. 121, pp. 587–616, (1983).

[CVZ+98] Isaac L. Chuang, Lieven M. K. Vandersypen, Xinlan Zhou, Debbie W. Leung, and Seth Lloyd. Experimental Realization of a Quantum Computing. *Nature*, Vol. 393, p. 143, (1998).

[Deu85] David Deutsch. Quantum theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 400, p. 97, (1985).

[DJ92] D. Deutsch and R. Jozsa. Rapid Solution of Problems by Quantum Computation. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 439, p. 553, (1992).

[DS98] M. Dubé and P. C. E. Stamp. Dynamics of a Pair of Interacting Spins Coupled to an Environmental Sea. *Int. J. Mod. Phys. B*, Vol. 12, No. 11, pp. 1191–1245, (1998).

[EBW87] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, (1987).

[EJ96] Artur Ekert and Richard Jozsa. Quantum Computation and Shor's Factoring Algorithm. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 68, p. 733, (1996).

[Fan57] U. Fano. Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 29, No. 1, p. 74, (1957).

[FH65] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGrow-Hill, New York, (1965).

[FV63] R. P. Feynman and F. L. Vernon. The Theory of a General Quantum System Interacting with a Linear Dissipative System. *Ann. Phys. (N.Y.)*, Vol. 24, pp. 118–173, (1963).

[GGS01] M. Governale, M. Grifoni, and G. Schön. Decoherence and Dephasing in Coupled Josephson-Junction Qubits. *Chem. Phys.*, Vol. 268, p. 273, (2001).

[GK06] T. Gopinath and Anil Kumar. Hadamard NMR Spectroscopy for Two-Dimensional Quantum Information Processing and Parallel Search Algorithms. *J. Magn. Reson.*, Vol. 183, pp. 259–268, (2006).

[GPW99] M. Grifoni, E. Paladino, and U. Weiss. Dissipation, Decoherence and Preparation Effects in the Spin-Boson System. *Eur. Phys. J. B*, Vol. 10, p. 719, (1999).

[Gro96] L. K. Grover. A Fast Quantum Mechanical Algorithm for Database Search, (1996). [e-print: quant-ph/9605043 at www.arxiv.org].

[Gro97] L. K. Grover. Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, p. 325, (1997).

[GZ04] C. W. Gardiner and P. Zoller. *Quantum Noise*. Springer Verlag, 3rd edition, (2004).

[IT05] Akihito Ishizaki and Yoshitaka Tanimura. Quantum Dynamics of a System Strongly Coupled to a Low Temperature Colored Noise Bath: Reduced Hierarchy Equations Approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 74, p. 3131, (2005).

[JMH98] Jonathan A. Jones, Michele Mosca, and Rasmus H. Hansen. Implementation of a Quantum Search Algorithm on a Quantum Computer. *Nature*, Vol. 393, p. 344, (1998).

[Jon01] J. A. Jones. NMR Quantum Computation. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, Vol. 38, pp. 325–360, (2001).

[KT54] Ryogo Kubo and Kazuhisa Tomita. A General Theory of Magnetic Resonance Absorption. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 9, No. 6, p. 888, (1954).

[KTH91] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume. *Statistical Physics II : Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Vol. 31 of *Springer series in solid-state sciences*. Springer Verlag, New York, 2nd edition, (1991).

[Kub62] Ryogo Kubo. A Stochastic Theory of Line Shape and Relaxation. In D. Ter Haar, editor, *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, p. 23. Oliber and Boyd, (1962).

[Kub69] Ryogo Kubo. A Stochastic Theory of Line Shape. *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 15, pp. 101–127, (1969).

[LCD+87] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, Matthew P. A. Fisher, Anupam Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the Dissipative Two-State System. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 59, p. 1, (1987). [Erratum: *ibid*. Vol. 67, p. 725, (1995)].

[LD98] D. Loss and D. P. DiVincenzo. Quantum Computation with Quantum Dots. *Phys. Rev. A*, Vol. 57, p. 120, (1998).

[Lev01] Malcolm H. Levitt. *Spin Dynamics*. John Wiley & Sons, Ltd., (2001).

[Lou73] W. H. Louisell. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. John Wiley & Sons, Ltd. New York, (1973).

[MP98] Dima Mozyrsky and Vladimir Privman. Adiabatic Decoherence. *J. Stat. Phys.*, Vol. 91, p. 787, (1998). [e-print: quant-ph/9709020 at www.arxiv.org].

[MP00] Dima Mozyrsky and Vladimir Privman. Measurement of a Quantum System Coupled to Independent Heat-Bath and Pointer Modes. *Mod. Phys. Lett. B*, Vol. 14, No. 9, pp. 303–312, (2000).

[MSS01] Yu. Makhlin, G. Schön, and A. Shnirman. Quantum-State Engineering with Josephson-Junction Devices. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 73, p. 357, (2001).

[Pri02] Vladimir Privman. Short-Time Decoherence and Deviation from Pure Quantum States. *Mod. Phys. Lett. B*, Vol. 16, p. 459, (2002).

[Pri03a] Vladimir Privman. Initial Decoherence of Open Quantum Systems. *J. Stat. Phys.*, Vol. 110, p. 957, (2003).

[Pri03b] Vladimir Privman. Onset of Decoherence in Open Quantum Systems. In *Proc. SPIE 5115*, pp. 345–355, (2003). [e-print: cond-mat/0303157 at www.arxiv.org].

[PSE96] G. Massimo Palma, K.-A. Suominen, and A. Ekert. Quantum Computers and Dissipation. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 452, p. 567, (1996).

[PW83] K. J. Packer and K. M. Wright. The Use of Single-Spin Operator Basis Sets in the N.M.R. Spectroscopy of Scalar-Coupled Spin Systems. *Mol. Phys.*, Vol. 50, No. 4, pp. 797–813, (1983).

[Red65] A. G. Redfield. The Theory of Relaxation Processes. In J. S. Waugh, editor, *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 1, p. 1. Academic Press, New York, (1965).

[SEL+83] O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst. Product Operator Formalism for the Description of NMR Pulse Experiments. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, Vol. 16, pp. 163–192, (1983).

[Sho94] Peter W. Shor. Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer. In S. Goldwasser, editor, *Proceedings of the 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, p. 124. IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, California, (1994).

[Tan06] Yoshitaka Tanimura. Stochastic Liouville, Langevin, Fokker-Planck, and Master Equation Approaches to Quantum Dissipative Systems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 75, No. 8, p. 082001, (2006).

[TK89] Yoshitaka Tanimura and Ryogo Kubo. Time Evolution of a Quantum System in Contact with a Nearly Gaussian-Markoffian Noise Bath. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 58, No. 1, pp. 101–114, (1989).

[Unr95] W. G. Unruh. Maintaining Coherence in Quantum Computers. *Phys. Rev. A*, Vol. 51, p. 992, (1995).

[vdVH83] F. J. M. van de Ven and C. W. Hilbers. A Simple Formalism for the Description of Multiple-Pulse Experiments. Application to a Weakly Coupled Two-Spin (I = 1/2) System. *J. Magn. Reson.*, Vol. 54, pp. 512–520, (1983).

[VSB+01] Lieven M. K. Vandersypen, Matthias Steffen, Gregory Breyta, Costantino S. Yannoni, Mark H. Sherwood, and Isaac L. Chuang. Experimental Realization of Shor's Quantum Factoring Algorithm Using Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, Vol. 414, p. 883, (2001).

[VWKP68] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, and D. E. Phelps. Measurement of Spin Relaxation in Complex Systems. *J. Chem. Phys.*, Vol. 48, p. 3831, (1968).

[Zur91] W. H. Zurek. Decoherence and the Transition from Quantum to Classical. *Physics Today*, Vol. 44, No. 10, p. 36, (1991). [Revised edition: quant-ph/0306072 at www.arxiv.org].

[荒田 00] 荒田洋治. NMR の書. 丸善, (2000).

[今田 04] 今田正俊. 統計物理学. 丸善, (2004).

[佐川 03] 佐川弘幸, 吉田宣章. 量子情報理論. シュプリンガー・フェアラーク東京, (2003).

[細谷 99] 細谷暁夫. 量子コンピュータの基礎, 臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ, 第 4 巻. サイエンス社, (1999).

[崎田 86] 崎田文二, 吉川圭二. 経路積分による多自由度の量子力学. 岩波書店, (1986).

[北丸 87] 北丸竜三. 核磁気共鳴の基礎と原理. 共立出版, (1987).