

Doctor of Engineering Thesis

量子輸送における輸送効率の揺らぎの評価

Evaluation of the fluctuation for transport efficiency  
in quantum transport

Division of Materials Science,  
Faculty of Engineering, Mie University  
Tsu, Mie, Japan

March 2019

416D001

岡田 大輝

## 概要

20 世紀後半からの微細加工技術の発展により、微小系における輸送現象は基礎物理学、応用物理学、更には工学においても重要なテーマとなってきた。中でも熱電効果、すなわち電流による熱の輸送あるいは熱流による電荷の輸送といった現象は特に関心がもたれている。これらはそれぞれ Peltier 効果と Seebeck 効果と呼ばれ、熱電素子に應用されている。更に、スピン角運動量に依存した熱電効果など、より複雑な輸送問題も活発に議論されている。このとき、素子の微細化に伴って、電流や熱流などの流れが大きく揺らぐようになる。大きな揺らぎは微細素子の正確な動作や更なる微細化を妨げてしまう。しかしながら、微小系における揺らぎの影響、すなわちノイズを完全に排除することは極めて困難である。そのため、揺らぎが大きい条件下での輸送の性能向上に対する限界を調べ、また逆に揺らぎを利用した輸送性能の向上の可能性について検討することも重要である。これらの課題を解決するために、基礎物理学の観点から微小系の輸送と揺らぎとの間に存在する普遍法則を探る。

物理学における微小系の輸送現象に対する研究としては、まず 1980 年代にメゾスコピック系の物理学が発展してきた。メゾスコピックとはマイクロとマクロの間を意味し、十分に量子力学的効果が観測される 10 ナノメートル程度からマイクロメートル程度までの大きさの系を指す。この系における量子力学的効果を含む輸送現象、すなわち量子輸送の理論的研究は Landauer-Büttiker 公式によって体系化された。これは散乱体を通ずる電流を計算するものであるが、後に拡張されて熱流の計算にも用いられ、メゾスコピック系での熱電効果の解析が可能となった。また一方で、1990 年代より、微小系の流れを確率変数とみなしてその確率分布を見積もる完全計数統計の手法も発達してきた。確率分布からは期待値や分散といった統計量が得られるため、各流れの量を期待値、揺らぎの大きさを分散に対応付けることによって微小系に生じる流れとその揺らぎを一括して評価することができる。さらに、この確率分布から期待値と分散との関係性を評価することは、主目的である輸送と揺らぎの関係を見出す手掛りとなる。例えば、完全計数統計は Poisson 過程を導入することにより、ショット雑音を説明することができる。ここでショット雑音は非平衡な量子系で現れるノイズのことであり、そこから流れの量についての情報が得られることが知られている。

本研究では完全計数統計を始めとする統計解析を用い、メゾスコピック系に生じる流れに対する揺らぎの効果を調べる。本研究の目的は揺らぎの効果を含まない輸送現象、特に熱電効果において普遍的な特性を見つけることにある。

本論文では、始めに導入としてトンネル接合で構成された微小な熱電素子を考える。こ

これは Peltier 素子あるいは Seebeck 素子のモデルであり、熱電変換効率を移動した熱量と入力電流あるいは消費電力の比で定義する。これらの定義の下で、完全計数統計の手法によって熱電輸送に対する揺らぎの効果について議論する。このとき、議論を線形応答の範囲内に制限する。すなわち、系に生じる全ての流れが共役な熱力学的力にそれぞれ線形に依存していることを仮定する。この線形近似によって全流れの同時確率分布は多変量 Gauss 分布に置き換わり、遥動散逸定理によって多変量 Gauss 分布の分散-共分散行列は系の流れを記述する輸送行列に対応する。これにより、流れの期待値や分散が容易に計算できるようになり、これらを用いて揺らぐ輸送効率の期待値を記述することができる。

次に本論では、この議論を拡張する。すなわち、複数の流れ、多端子からなる多成分の系において輸送理論に関する普遍的な特徴を見出す。系に任意の数の流れが存在する場合、輸送効率の定義が問題となってくる。そこでエントロピー生成の概念を用いる。系に生じる流れはそのエントロピー生成が正か負かによって二つのグループに分類できる。負のエントロピー生成を持つ流れは正のエントロピー生成を持つ流れによって運ばれていると解釈できることから、前者を出力流れ、後者を入力流れと分類する。ここでは、すべての入力流れのエントロピー生成の和を入力エントロピー生成と呼び、出力流れのエントロピー生成の和を出力エントロピー生成と呼ぶ。さらに輸送効率を出力エントロピー生成と入力エントロピー生成の比で定義された効率とする。そしてこの輸送効率の定義と線形応答近似の条件の下で、輸送効率の期待値が上限を持つことを示す不等式を得る。

この輸送効率の期待値に関連する不等式が、本研究の成果である。この不等式は輸送効率の期待値が Carnot 効率に相当する最大効率を決して超えることができないことを示すと共に、出力エントロピー生成の期待値と輸送効率とを同時に向上させることができない、いわゆるトレードオフ関係の存在を示唆するものである。このトレードオフ関係は熱力学的不確定性の一つであり、結論として古典確率系の議論で得られている結果を、線型輸送の範囲で量子輸送においても示すことができた。

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>5</b>
1.1	背景	5
1.1.1	熱機関から熱電輸送へ	5
1.1.2	熱電効率の理論モデル	5
1.1.3	熱電素子の更なる微細化	6
1.2	本論文の構成	9
1.3	Onsager の線型輸送理論	10
1.3.1	熱電輸送の線型法則	10
1.3.2	Onsager の輸送行列と Onsager の相反定理	11
1.3.3	最大パワーの効率と最大効率	13
1.3.4	多成分系の最大効率、最大パワー効率	15
1.4	メゾスコピック系の物理学	18
1.4.1	Landauer–Büttiker 公式	18
1.4.2	量子ドット系における例	20
1.5	微小系の輸送理論	23
1.5.1	熱力学的不確定性	23
1.5.2	完全計数統計	25
1.5.3	揺らぎの定理と遥動散逸定理	27
1.5.4	例:トンネル接合モデル	29
1.5.5	輸送効率の揺らぎ	34
<b>2</b>	<b>輸送効率の揺らぎの評価</b>	<b>38</b>
2.1	線型輸送と Gauss 分布	38
2.2	輸送効率の期待値	40
2.3	熱力学的不確定性	45
<b>3</b>	<b>結果の考察</b>	<b>49</b>
3.1	効率の上限と相関係数	49
3.2	最大パワー時の効率	52
3.3	最大効率	54
3.4	Aharonov-Bohm-Casher リング	55

<b>4</b>	<b>結論</b>	<b>61</b>
	付録	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>単一準位量子ドットの透過確率</b>	<b>63</b>
<b>B</b>	<b>トンネル接合におけるキュミュラント生成関数</b>	<b>66</b>
<b>C</b>	<b>二変量 Gauss 分布における効率の期待値</b>	<b>74</b>
<b>D</b>	<b>Hilbert 変換と Dawson 関数</b>	<b>77</b>
D.1	Hilbert 変換 . . . . .	77
D.2	Dawson 関数 . . . . .	79
<b>E</b>	<b>Aharonov-Bohm-Casher リングのモデル計算</b>	<b>81</b>
	参考文献	<b>87</b>
	謝辞	<b>91</b>
	関連論文および研究実績	<b>92</b>

# 1 序論

## 1.1 背景

### 1.1.1 熱機関から熱電輸送へ

熱機関，特に熱電効果を利用した素子の微小化、さらに高効率化は基礎物理学、応用物理学、さらには商業利用においても高い関心をもたれているテーマである。今日の産業において用いられている熱機関は大部分が機械式である。一方、金属や半導体材料における Peltier 効果や Seebeck 効果を利用した熱伝素子はこれら機械式の熱機関と一線を画すものである。熱電素子は固体電子素子であるために、微細化や省エネルギーの観点から大いに期待されている。しかし現段階ではその効率は最大のものでも Carnot 効率の 2 割程度であり、まだ機械式には及んでいない (カナダの CANDU 型原子力発電は Carnot の 6 割程度)。ゆえに、熱電素子の高効率化には多大な関心が寄せられている。

### 1.1.2 熱電効率の理論モデル

高効率の熱電変換を実現するには、素子の特徴を掴まなければならない。そのために、熱電効果の有効理論が必要である。高温部の温度が  $T_h$ 、低温部の温度が  $T_c$  である試料においては、印加される電位差  $V$  と温度勾配  $\delta T \equiv T_h - T_c$  がそれぞれ電流と熱流を駆動する。ここで、この試料に対して系を特徴付ける 4 つのパラメータが与えられる。すなわち、電気伝導度  $\sigma$  および熱伝導度  $\kappa$  と、温度差から生じる起電力の大きさを特徴付ける Seebeck 係数  $\alpha$ 、電流によって運ばれる熱量を特徴付ける Peltier 係数  $\Pi$  である。ただし Peltier 係数  $\Pi$  は Kelvin の第二関係式

$$\Pi = T\alpha \quad (1)$$

によって Seebeck 係数と結びつけられる。ここで  $T$  は熱電対の接合部における温度であり、場合によって  $T \approx T_h$  とともに  $T = (T_h + T_c)/2$  とともに定義される。これらパラメータの詳細については 1.3 節で解説する。

Ioffe により体系化された初期の熱電発電理論 [1] においては、図 2 の熱電素子のモデルにおいて、試料中の熱量の保存則から熱電発電の効率を導出している。すなわち、上の

条件およびパラメータを用いて、熱発電効率は

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}T} - 1}{\sqrt{1 + \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}T + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (2)$$

と書かれる。ここで (熱電変換効率の) 性能指数と呼ばれる量

$$ZT \equiv \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa}T \quad (3)$$

を導入し、また係数  $(T_h - T_c)/T_h$  は Carnot 効率  $\eta_C$  であることを用いて、上式は

$$\eta = \eta_C \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (4)$$

と書ける。これより、熱電効率に対する系のパラメータ  $\sigma$ 、 $\kappa$  および  $S$  の依存性はすべて性能指数  $ZT$  に詰め込まれていることがわかる。また Carnot 効率はあらゆる熱機関の効率の上限を与えるものであるから、Carnot 効率への到達度としての効率

$$\phi \equiv \frac{\eta}{\eta_C} = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (5)$$

を定義することができる。こちらの効率は後に用いるので、混同を避けるために、本論文では以降、素の効率を  $\eta$ 、Carnot 効率に対する割合としての効率を  $\phi$  と表記することにする。

### 1.1.3 熱電素子の更なる微細化

前節では、熱電効率が熱電性能指数  $ZT$  によって特徴付けられていることが示された。すなわち、 $ZT$  の向上により効率が上がり、 $ZT \rightarrow \infty$  で Carnot 効率に到達する。工学においては、Ioffe の理論 [1] が示されてから  $ZT$  の向上が主要な課題となった。

一方 20 世紀後半になると、微細加工技術の発展と共にメゾスコピック系の物理学が発展してきた。メゾスコピック (Meso-scopic) はミクロとマクロの中間を意味し、十分に量子力学的効果が観測される 10 ナノメートル程度からマイクロメートル程度までの大きさの系を指す。この分野において量子細線や量子ドットといった、電子の波動関数の性質に関する新たな伝導体が作られ、理論 [2, 3]、実験 [4, 5] の両方で関心が寄せられるよう

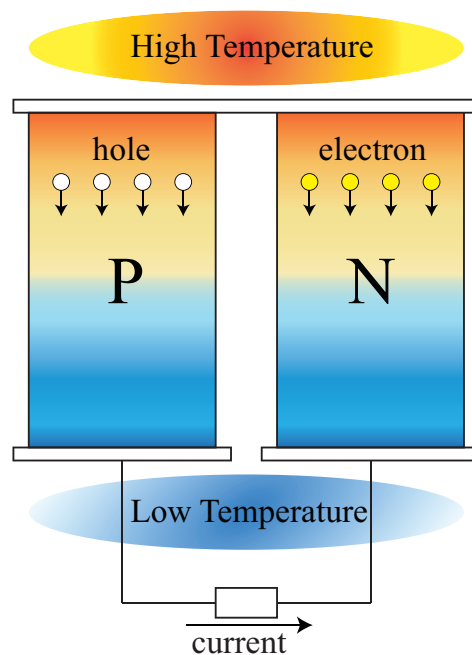


図1 : 熱電対の概念図。p 型半導体と n 型半導体からなり、それぞれの一端は接合され、もう一端は開放されている。Seebeck 素子の場合、温度差が与えられたときに p 型半導体では正孔が、n 型半導体では電子が高温部から低温部へ流れ、開放端に起電力が生じる。ここに負荷抵抗をつけることにより、電源として仕事を取り出すことができる。Peltier 素子の場合には負荷抵抗の代わりに外部電源を取り付け、これによって正孔 (p 型) と電子 (n 型) の流れを生じさせて熱を運ぶ。

になった。現在、実験の段階においては、量子ドットによって実装された Seebeck 素子が登場し始めている [4, 5]。量子ドットは、電子の de Broglie 波長程度の大きさの伝導体である (図 2(a))。半導体量子ドットは通常、二つのトンネル障壁によって伝導体を区切ることによって作られる (図 2(b)、[4, 5] 参照)。小さい領域に区切られているために、電子のエネルギー準位は離散化され、よって 1 個～数個の電子をドット内に閉じ込めることができる (図 2(c))。これによって従来よりも高い、最大で Carnot 効率の 0.7 程度の熱発電効率が可能となった [5]。

このように、MOS トランジスタと同じく熱電素子もまた、高性能化のために微細化へ指向している。それに伴い、量子細線や量子ドットといった量子導体、さらに微細化に伴う揺らぎやノイズについて、より深い理解が必要になると考えられる。



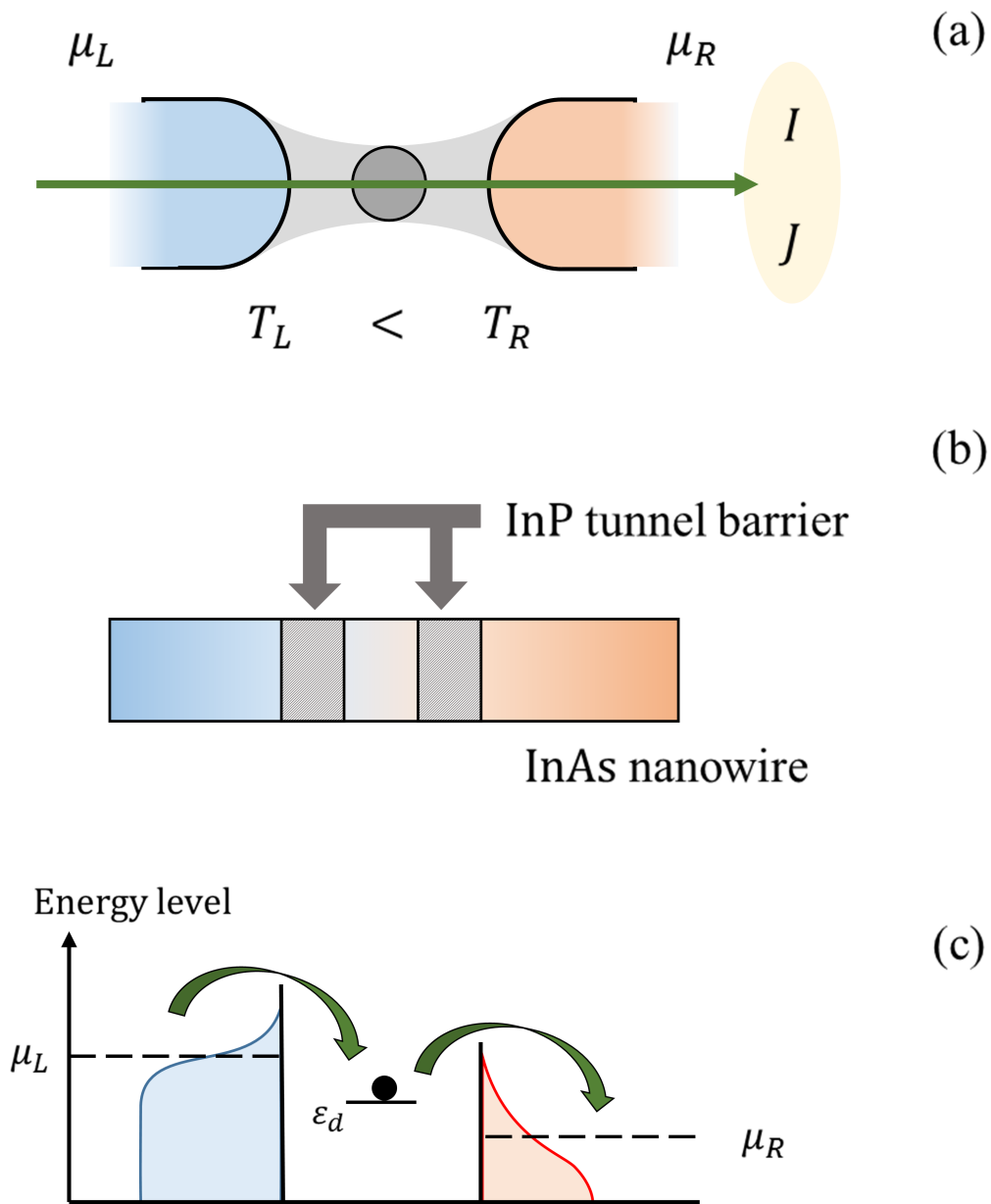


図2 : (a) 量子ドットの概念図。左右二つの端子と量子ドットからなり、そこを電流  $I$  と熱流  $J$  が流れている。温度と化学ポテンシャルは左端子ではそれぞれ  $T_L$  と  $\mu_L$  で表記され、右端子ではそれぞれ  $T_R$  と  $\mu_R$  で表記される。(b) 量子ドットの実装例 [5]。直径 60nm、全長 250~350nm の InAs の細線中に、厚さ数 nm の InP トンネル障壁を二つ置いたヘテロ構造となっている。二つの障壁にはさまれた領域が量子ドットとなり、細線の軸方向の長さは 10~100nm である。(c) 量子ドットおよびこれに接合する左右の端子のエネルギー準位図。 $\mu_L$  あるいは  $\mu_R$  は左右の端子の化学ポテンシャルで、 $\epsilon_d$  は量子ドットのエネルギー準位を示す。一つあるいは数個のエネルギー準位が左右の端子と接合している。電子はドットを渡って端子間を伝導することになる。

## 1.2 本論文の構成

本論文でははじめに輸送現象、特に熱電効果についての工学的な背景を紹介した。熱電効果は熱-電気変換やヒートポンプとしての活用が期待され、熱電デバイスにおける各々の変換効率の向上のために微細化、高密度化が進んでいる。ついには、メゾスコピック系の量子導体の活用まで議論されている。そこで、微小系の物理、とりわけ輸送現象について考察し、理論を体系化することは有意義であると思われる。ゆえに、微小系における輸送現象とそれに伴う揺らぎの影響について、一つの理論的枠組みを構築する。

本章の次節以降は本論への準備として、Onsager の線型輸送の理論、メゾスコピック系の伝導について触れた上で、微小系における輸送と揺らぎについて紹介する。熱機関が微細化するとそこから取り出せる仕事量も小さくなり、やがて仕事量の最小単位  $2k_B T$  に近づいていく。その微小系では系の揺らぎは無視できないほど大きくなると考えられる。そこで本章の後半では、完全計数統計によって微小系の伝導や輸送現象とその揺らぎを評価する方法について述べる。

第二章では本論として、完全計数統計を始めとした統計解析によって輸送現象に対する揺らぎの影響を評価する。序論においては例として熱電効果、すなわち電流と熱流の二成分系を考えたが、本論では一般的に  $N$  成分からなる Onsager の線型輸送理論 (13) を対象とし、輸送効率の期待値や各流れの相対揺らぎから輸送現象についての普遍的な関係性を探る。2.1 節および 2.2 節では確率および統計の解析手法を用いて、線形応答の範囲内で、揺らぎの影響を受けた輸送効率の期待値を求める。本研究のポイントは二つあり、まず一つは Onsager の輸送行列と Gauss 分布の分散共分散行列との等価性に着目したことにある。もう一つは、一般的な  $N$  成分系における輸送効率の期待値の計算に成功したことである。本論文では線形応答と Gaussian 近似を対応付けて、揺らぎの定理および遷動散逸定理からその関係性を得る。加えて 2.2 節ではこれらの結果として、輸送効率の期待値に対して上限を与える一つの不等式を得る。本論文の結果となるこの不等式はただ効率の上限を与えるに留まらず、そこから熱力学的不確定性や効率と出力パワーとの間のトレードオフ関係など、様々な関係式を与える。これを 2.3 節で示す。

さらに第三章でこの結果について考察し、効率の評価における重要な因子として、入力と出力の二つの揺らぎ量に対する相関係数を取り上げる。この量が輸送効率の向上にどう関わっているかについて考察し、最後に結論で本研究を締めくくる。また詳細な計算過程等の補足事項は付録に記載する。

## 1.3 Onsager の線型輸送理論

### 1.3.1 熱電輸送の線型法則

輸送現象の取り扱いにおいては、現象論的な線型法則がよく用いられてきた [6]。線型法則とは、流れとそれを駆動する熱力学的力 (あるいは親和力、Affinity。以下、親和力で表記を統一) との間の比例関係の事を指す。例えば熱流と試料中の温度勾配との間の線型関係が Fourier によって 1811 年に示され、また電流と電圧の線型関係を記述する Ohm の法則が 1834 年に発表されている。すなわち電流  $I$  と熱流  $J$  はそれぞれ電位差  $V$  と温度勾配  $\delta T \equiv T_h - T_c$  と

$$I = \sigma V \quad (6)$$

$$J = \kappa \delta T \quad (7)$$

なる関係にある。ここで  $\sigma$  は電気伝導度、 $\kappa$  は熱伝導度である。また、同時期に見出された線型法則はこれらのような単純なものばかりではなく、複数の流れと複数の親和力が組み合わさった複雑なものもある。その最たる例が Seebeck 効果 (Volta: 1794 年、Seebeck: 1821 年) と Peltier 効果 (Peltier: 1834 年) である。Seebeck 効果は温度勾配から起電力が生じることを示し、Peltier 効果は電流から温度勾配が生じることを示した。これら二つの現象は (電流、電位差) と (熱流、温度勾配) の二つの組の間の交差関係の存在を示唆し、Ohm の法則 (6) と Fourier の法則 (7) とを合わせて

$$\begin{pmatrix} I \\ J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma\alpha \\ \Pi\sigma & \kappa + \Pi\sigma\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V \\ \delta T \end{pmatrix} \quad (8)$$

なる線型関係が見出される。ここで、Seebeck 係数  $\alpha$  は単位温度差あたりの熱起電力として定義され、

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad (9)$$

と書かれ、一方で Peltier 係数  $\Pi$  は、試料に電流  $I$  を流して熱流  $J$  が生じたときに

$$\Pi = \frac{J}{I} \quad (10)$$

と定義される。(8) 式のように、二つの流れと二つの親和力が交差する場合においては輸送方程式は行列形式が用いられ、このとき流れのベクトルと親和力のベクトルを結ぶ係数行列は輸送行列あるいは Onsager 行列と呼ばれる。温度勾配からの電流への寄与、および電位差からの熱流への寄与は輸送行列の非対角項に置かれる。また熱伝導度の項においては、Seebeck 効果により生じた電流が運ぶ Peltier 熱の分が加味されることとなる。このようにして、輸送行列を用いることにより、さらには電位差と温度勾配の組、電流と熱流の組をそれぞれベクトルとみなすことにより、熱電効果の線形法則を示すことができる。

### 1.3.2 Onsager の輸送行列と Onsager の相反定理

前述の通り、複数の親和力と流れが交差する系では現象論的には線形方程式で記述することができ、またその系は輸送行列によって特徴づけられる。次に、この輸送行列の性質を見ることにする。そのために、(8) 式を熱力学に沿った表記に書き換えることにする [6]。熱力学的な形式で議論するためにまず、エントロピー生成の概念を導入する。熱力学において、ある領域中のエントロピーの変化は外部から流出入するエントロピー流と、領域内での仕事によるエントロピー増加の二つに分けられる。そして後者をエントロピー生成と呼び、領域中に存在する流れとその親和力の積で表すことができる。すなわち、系の中で  $N$  個の流れ  $j_i$  と対応する  $N$  個の親和力  $A_i$  が存在するとき、エントロピー生成  $s$  は

$$s = \sum_{i=1}^N j_i A_i \quad (11)$$

と書かれる。流れ  $\{j_i\}_{i=1\dots N}$  と親和力  $\{A_i\}_{i=1\dots N}$  の選び方にはある程度任意性があるが、流れと親和力の積は必ずエントロピー生成の次元を持っていなければならない。すなわち、流れと親和力はエントロピー生成で結ばれた互いに共役な量となっているのである。これを踏まえ、電流と熱流からなる熱電輸送の例に話を戻すことにする。まず電流  $I$  と電位差  $V$  については、電荷輸送の担い手が電子であることから、粒子流と化学ポテンシャルに対応付けることができる。電流 (あるいは電子流) を  $j_c$  と書き直し、また化学ポテンシャル勾配を  $\delta\mu$  で表記すると、流れと親和力の共役な組は  $(j_c, \delta\mu/T)$  となる。ただし電荷の次元は落としてすべて輸送行列に繰り込むことにする。一方で熱流  $J$  については、共役な親和力 は温度の逆数の勾配  $\delta(1/T)$  に書き換えられ、これより共役な組  $(J, -\delta T/T^2)$  が得られる。しかし、計算の上では  $j_h = J/T$  として  $(j_h, \delta T/T)$  の組を用いた方が簡便である。その際  $j_h$  を、エントロピー生成の次元に規格化されているが、

熱流と呼ぶことにする。こうして、熱力学に即した熱電輸送方程式

$$\begin{pmatrix} j_c \\ j_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma T & \sigma \alpha T \\ T \alpha \sigma & \kappa + \sigma \alpha^2 T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\delta \mu}{T} \\ \frac{\delta T}{T} \end{pmatrix} \quad (12)$$

を得る。ただし、ここでは Peltier 係数を Kelvin の第二関係式  $\Pi = T\alpha$  を用いて消去している。この表式にして輸送行列を眺めてみると、一つの特性が見えてくる。すなわち、(12) 式の輸送行列は対称行列となっていることがわかる。この性質は Onsager の相反定理と呼ばれ [7, 8]、線型輸送理論の柱となっている。この相反定理は二次の輸送行列のみならず、より一般の輸送行列に対しても成り立つ。以下が、Onsager が示した内容である。

一般に、 $N$  個の共役な流れと親和力の組  $\{(j_i, A_i)\}_{i=1\dots N}$  が存在し、ある輸送行列  $\mathbf{L}$  を伴って現象論的な輸送方程式

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ \vdots \\ j_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1N} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{N1} & L_{N2} & \cdots & L_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} \quad (13)$$

を満たす。このとき、系のエントロピー生成  $s$  がこの流れと熱力学的力の積でかけるとするき、すなわち

$$s = \sum_{i=1}^N j_i A_i \equiv \mathbf{j} \cdot \mathbf{A} \quad (14)$$

であるならば、輸送行列  $\mathbf{L}$  は対称行列である、つまり

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (15)$$

である。

この相反定理は輸送現象を評価する際の有用な解析手法となっている。輸送行列が対称であるために、これを決定するために必要な独立なパラメータの数を  $N$  個から  $N(N+1)/2$  個にまで減らすことができ、また Kelvin の関係式のような輸送係数間の関係

性を明確に導出することができる<sup>1</sup>。

また輸送行列のもう一つの特性として、行列の半正定値性がある。これは熱力学第二法則、すなわち全体のエントロピー生成は非負であるという要請から導出される。全エントロピー生成が非負であるとは、すなわち不等式

$$s = \mathbf{A} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{L}\mathbf{A} \geq 0 \quad (16)$$

を満たすことである。任意の親和力ベクトル  $\mathbf{A}$  に対してこの不等式が成り立つためには、輸送行列  $\mathbf{L}$  は半正定値行列でなければならない。輸送行列  $\mathbf{L}$  が半正定値行列であるとき、

$$\det \mathbf{L} \geq 0 \quad (17)$$

が成り立ち、また全ての主小行列、すなわち  $\mathbf{L}$  から切り出されるいかなる大きさの対角ブロック行列もまた半正定値行列となる。 $\det \mathbf{L}$  が非負であるという性質は、後の議論においても重要となってくる。

### 1.3.3 最大パワーの効率と最大効率

熱-電気変換の現象論的な線型輸送方程式を一般的に

$$\begin{pmatrix} j_c \\ j_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_0 & L_1 \\ L_1 & L_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_c \\ A_h \end{pmatrix} \quad (18)$$

と書くことにする。(12) 式が示す熱電対での Seebeck・Peltier 効果の場合においては、親和力は  $A_c \equiv \delta\mu/T$  と  $A_h \equiv \delta T/T$ 、輸送係数は  $\sigma T = L_0$  と  $\alpha = L_1/L_0$ 、および  $\kappa = \det \mathbf{L}/L_0$  と対応付けされる。このときの Seebeck 効果をもたらす熱-電気変換の効率は

$$\eta = \frac{-A_c j_c}{j_h} \quad (19)$$

---

<sup>1</sup> というのも Kelvin の第二関係式  $\Pi = T\alpha$  は元々は Kelvin 卿により示されたものであるが [9]、証明が精密ではなかったとされている [10]。この関係式の正確な証明を与えたのは他ならぬ Onsager の相反定理である。それゆえ (12) 式の輸送行列の対称性を見るために Kelvin の関係式と用いたことは、話の流れとしては不自然に見えるが、話題の導入が目的なので容赦されたい。

となる。ただし電流のエントロピー生成  $A_c j_c$  は Seebeck 効果によって生じる起電力がなす仕事、すなわち負荷抵抗に生じる Joule 熱  $IV^2$  と同等であり、熱流によってなされた仕事とであるから負の量である。一般に、このような変換効率を評価する際には、パラメータの自由度を減らした特定の条件下での効率を見ることが多い。その主な例が最大効率と最大パワーにおける効率である [11]。最大効率とは出力側、すなわち電流の親和力を  $\partial_{A_c} \eta = 0$  を満たすように調節した際の効率を指す。(4) 式で与えられる、熱電対における熱電効率も最大効率に分類される。 $\eta$  に (19) 式および (18) 式を代入し、電荷を輸送する入力熱流が正である条件  $j_h \geq 0$  を課すと

$$A_c = -\frac{L_2}{L_1} \left( 1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{L_1^2}{\det \mathbf{L}}}} \right) A_h \quad (20)$$

を得る。このとき、 $L_1^2/\det \mathbf{L}$  という量が現れていることがわかる。ここで  $\det \mathbf{L} = L_0 L_2 - L_1^2$  であるが、これに上述の  $\sigma T$  と  $\alpha$ 、 $\kappa$  を代入してみると、

$$\frac{L_1^2}{\det \mathbf{L}} = \frac{L_0}{\det \mathbf{L}} \left( \frac{L_1}{L_0} \right)^2 L_0 = \frac{1}{\kappa} \alpha^2 \sigma T = ZT \quad (21)$$

となり、(3) 式の熱電性能指数と等価であることがわかる。最大効率の条件 (20) と上式を用いることによって、電流および熱流は

$$j_c = \frac{L_1}{ZT} \left( \sqrt{1 + ZT} - 1 \right) A_h \quad (22)$$

$$j_h = \frac{L_2}{\sqrt{1 + ZT}} A_h \quad (23)$$

となり、これらを効率の定義 (19) に代入することにより、最大効率

$$\eta^{\max} = A_h \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad (24)$$

を得る。ここで、熱流の親和力  $A_h = \delta T/T$  について、接合部の温度として  $T = T_h$  を用いると、Carnot 効率  $\eta_C = (T_h - T_c)/T_h$  を得る。従ってこの場合、最大効率は

$$\eta^{\max} = \eta_C \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad (25)$$

となり、Ioffe の熱電対の効率 (4) を再現する。

また、Onsager の理論は Ioffe の理論を再現するだけでなく、(21) 式にあるように、熱電性能指数  $ZT$  を不可逆過程の熱力学の立場から解釈することも可能にした [12, 13]。エントロピー増大則より輸送行列  $\mathbf{L}$  が半正定値であり、すなわち  $\det \mathbf{L} \geq 0$  であるから、熱電性能指数  $ZT$  もまた非負の量となる。また  $ZT \rightarrow \infty$  は  $\det \mathbf{L} \rightarrow 0$  で到達できることがわかる。これはエントロピー生成がないこと、すなわち  $s = \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} \mathbf{A} = 0$  に対応しており、(4) 式あるいは (25) 式の Carnot 極限への到達条件と合致していることが確かめられる。

一方で、最大パワーにおける効率とは、熱機関が出力するパワーを最大にするように出力の親和力を設定した下での効率である。(19) 式においては、 $\partial_{A_c} (A_c j_c) = 0$  を満たす  $A_c$ 、すなわち

$$A_c = -\frac{1}{2} \frac{L_1}{L_0} A_h \quad (26)$$

の条件下で得られる効率

$$\eta^{\text{MP}} = \frac{A_h}{2} \frac{ZT}{ZT + 2} \quad (27)$$

にあたる。ここで添字 MP は Maximum Power の略であり、また  $ZT$  は (21) 式で定義された熱電性能指数と同一のものである。最大パワー時の効率の特徴は、Carnot 効率に到達しないことである。熱流の親和力を上と同様に  $A_h = \delta T/T = \eta_C$  とおき、更に  $ZT \rightarrow \infty$  の極限をとったとしても、最大パワー時の効率は Carnot 効率の半分までしか到達しない。このことは、熱力学における最大パワー時の効率に対して上限を定める Curzon-Alhborn の理論と対応する [14]。この理論は、熱機関から最大限の仕事を取り出したときには Carnot 効率への到達は不可能であることを示す [15]。

### 1.3.4 多成分系の最大効率、最大パワー効率

前述の最大効率、最大パワー時の効率は一つの入力、一つの出力からなる二成分系における議論であった。この議論は一般の  $N$  成分系に拡張することができる [16]。ただし、多成分系で議論するためには、まず輸送効率の定義から考えなければならない。輸送現象において、効率とは

$$\{ \text{効率} \} = \frac{\{ \text{得られたもの} \}}{\{ \text{消費するもの} \}} \quad (28)$$



である。先の熱電変換の例 (19) で考えると、得られたものは起電力、あるいは起電力のエントロピー生成  $A_c j_c$  であった。一方で入力側では、系を熱流が流れたことにより  $A_h j_h$  だけエントロピーが増大したことになる。出力のエントロピー生成は入力になす仕事によって減少しているから、したがって「消費すること」と「得ること」をそれぞれエントロピーの増大と減少に対応付けることができる。電流と熱流のエントロピー生成の比は

$$\frac{-A_c j_c}{A_h j_h} = \frac{\eta}{A_h} \quad (29)$$

であり、 $A_h = \eta_C$  であることから、エントロピー生成の比からなる効率 (5) 式で定義された「Carnot 効率への到達度」としての輸送効率  $\phi$  に等しい。こちらの効率はエクセルギー効率ともよばれており [16]、一般の輸送理論を扱う際は素の効率  $\eta$  よりも  $\phi$  を用いた方が妥当である。よって、以降で輸送効率と呼ぶ時は Carnot への到達度としての効率  $\phi$  を指すことにする。また効率  $\phi$  を定義するために、全ての流れをエントロピー生成の次元に揃え、エントロピー生成の正負でそれぞれ入力、出力に分類する。すなわち

$$\phi = \frac{-\sum_{k \in O} j_k A_k}{\sum_{k \in I} j_k A_k} \equiv \frac{-\mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{j}_{\text{out}}}{\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{j}_{\text{in}}} \equiv \frac{-s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \quad (30)$$

とする。ここで  $I$  と  $O$  は

$$I \subset \{1, \dots, N\} \quad (31)$$

$$O = \{1, \dots, N\} / I \quad (32)$$

を満たす添字の集合である。また  $s_{\text{in}} \equiv \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{j}_{\text{in}}$  と  $s_{\text{out}} \equiv \mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{j}_{\text{out}}$  をそれぞれ入力と出力のエントロピー生成と呼ぶ。一般に、添え字集合  $I$  と  $O$  の取り方、すなわち入力と出力のグループ分けについては任意であるが、ここで入出力のエントロピー生成に対してそれぞれ条件  $s_{\text{in}} > 0$ 、 $s_{\text{out}} \leq 0$  を要請する。入力のエントロピー生成が正であるとは、入力として用いる各流れがデバイスに対して正の仕事をすることに対応する。また出力のエントロピー生成が負であることは、出力に相当する流れが入力に輸送されることを意味する。 $N$  個の流れ、親和力が入出力に分類されたので、線型輸送方程式 (13) を

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_{\text{in}} \\ \mathbf{j}_{\text{out}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{II} & L_{IO} \\ L_{OI} & L_{OO} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{\text{in}} \\ \mathbf{A}_{\text{out}} \end{pmatrix} \quad (33)$$

と区分けすることができる。よって両エントロピー生成は

$$s_{\text{in}} = \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}} + \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} \mathbf{A}_{\text{out}} \quad (34)$$

$$s_{\text{out}} = \mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}} + \mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{L}_{OO} \mathbf{A}_{\text{out}} \quad (35)$$

となる。これらの設定の下で、最大効率と最大パワー時の効率を議論することができる。導出の方法は二成分の場合と同様で、出力側の親和力を調節することによって効率あるいは出力のパワーを最大化させるので、最大効率と最大パワーの条件はそれぞれ

$$\nabla_{\mathbf{A}_{\text{out}}} \phi = \mathbf{0}, \quad (36)$$

$$\nabla_{\mathbf{A}_{\text{out}}} s_{\text{out}} = \mathbf{0} \quad (37)$$

となる。ただし  $\nabla_{\mathbf{A}_{\text{out}}}$  は出力の親和力ベクトル  $\mathbf{A}_{\text{out}}$  の各要素で微分するベクトル勾配の演算子である。 $\phi$  と  $s_{\text{out}}$  の詳細はそれぞれ (30) 式と (35) 式で与えられているので、これらを代入して解となる出力の親和力ベクトル  $\mathbf{A}_{\text{out}}$

$$\mathbf{A}_{\text{out}}^{\text{max}} = \frac{-1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho^2} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}} \quad (38)$$

$$\mathbf{A}_{\text{out}}^{\text{MP}} = -\frac{1}{2} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}} \quad (39)$$

を得る。ここでパラメータ  $\rho^2$  は

$$\rho^2 = \frac{\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}}}{\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}}} \quad (40)$$

で定義される量である。この量については後に第三章で触れるが、本論文の主題である揺らぎの概念を加えると、これは統計的な相関係数に相当するものであることがわかる。この相関係数は揺らぎを含む線型輸送理論において中心的な役割を果たすことが示される。 $\rho^2$  はまた、熱電性能指数 (21) に対応する量

$$Z = \frac{\rho^2}{1 - \rho^2} \quad (41)$$

に変換され、これによって一般の  $N$  成分系における最大効率および最大パワー時の効率

$$\phi^{\max} = \frac{\sqrt{1+Z} - 1}{\sqrt{1+Z} + 1} \quad (42)$$

$$\phi^{\text{MP}} = \frac{1}{2} \frac{Z}{Z+2} \quad (43)$$

を得る。これらは二成分系の結果 (25)、(27) と一致する。ただし  $\phi$  自体は Carnot 効率への到達の割合であるので、 $\eta_C$  は陽に現れない。

こうして、一般的な Onsager の線型輸送理論に対する理論的な枠組みが用意された。後は、これを揺らぎの大きな微小系に適用する手立てを考えることにする。

## 1.4 メゾスコピック系の物理学

### 1.4.1 Landauer–Büttiker 公式

メゾスコピック系における伝導に対しては、Landauer–Büttiker 公式 [17] が有効な解析手段となる。Landauer の研究から始まる一連の解析手法の特徴は、微小な導体中の電子の弾性散乱に着目することにある。Landauer ははじめ、最も簡単なモデルとして一つの矩形ポテンシャル障壁のみが存在する一次元系を考えた。このとき、ポテンシャル障壁での波動関数の透過確率を  $T$  としたとき、電流の伝導度  $G$  が

$$G = \frac{e^2}{h} T \quad (44)$$

となることを示したのである [18, 19]。これによって、微小系の伝導を散乱行列で記述することができるようになったほか、電気素量  $e$  と Planck 定数  $h$  からなる、伝導度の基本単位  $e^2/h$  も見出されるに至った [20]。この公式の一般型、すなわち透過確率  $T$  にエネルギー依存性を含め、非線形効果を含めた有限温度での形式が、電流  $j_c$  に対する Landauer–Büttiker 公式

$$j_c = \frac{e}{h} \int dE T(E) (f_L(E) - f_R(E)) \quad (45)$$

である。この公式は、微小系が二つの導線 (端子) と接合している場合の電気伝導を記述する。ここで、左右二つの端子のラベルを  $L$ 、 $R$  とする。また  $f_r(E)$  ( $r = L, R$ ) はそれぞれ

れの端子の Fermi 分布関数

$$f_r(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu_r)/k_B T_r}} \quad (r = L, R) \quad (46)$$

であり、端子の化学ポテンシャル  $\mu_r$  と系の温度  $T$ 、Boltzmann 定数  $k_B$  で記述される。 $T(E)$  は透過確率であり、多体系のいわゆる「第二量子化法」[21, 22]、あるいは Green 関数法 [23] を用いて、散乱行列の計算を経て導出することができる。上式は二端子の場合であるが、一般には任意の端子数を取り扱うことができる。Landauer–Büttiker 公式は初期は電流のみを取り扱っていたが、後に拡張されて熱流の計算も可能となった [24]。これによって、メゾスコピック系での熱電効果の解析が可能となった。

従来、熱伝効率の向上のために熱電性能指数 (3) を高める試みがなされてきたが、分母にある熱伝導度  $\kappa$  を小さくすると電気伝導度や Seebeck 係数も連動して変化することが知られていた。Mahan らは Boltzmann 方程式を用い、伝導度に寄与する積分核  $K(E)$  を導入して

$$\sigma = \int dE K(E) \frac{e^{(E-\bar{\mu})/k_B T}}{(1 + e^{(E-\bar{\mu})/k_B T})^2} \quad (47)$$

$$T\sigma\alpha = \int dE K(E) \frac{e^{(E-\bar{\mu})/k_B T}}{(1 + e^{(E-\bar{\mu})/k_B T})^2} (E - \bar{\mu}) \quad (48)$$

$$\kappa + \sigma\alpha^2 T = \int dE K(E) \frac{e^{(E-\bar{\mu})/k_B T}}{(1 + e^{(E-\bar{\mu})/k_B T})^2} (E - \bar{\mu})^2 \quad (49)$$

なる関係性を見出した [25]。ただし  $\bar{\mu} = (\mu_L + \mu_R)/2$  は化学ポテンシャル平均である。積分核  $K(E)$  は元々は導体材料の状態密度と考えられていたが、Landauer–Büttiker 公式によって、 $K(E) \propto T(E)$  でも成り立つことが示された [26]。これにより、メゾスコピック系の新奇な伝導特性を用いた高性能な熱電材料の設計が可能となった。

こうして、微小な系、すなわちメゾスコピック系での熱電変換の解析は実験 [27, 28, 29, 30] と理論 [31, 32, 33, 34] の双方で活気付くこととなった。現在ではメゾスコピック系の微小系は金属や半導体材料のみならず、超伝導体 (SINIS 接合) [27, 30] や冷却原子系 [28, 29] においても実装が進んでる。また理論では時間依存する外場による応答 [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] や非線形領域での熱電効果 [42] も調べられている。

### 1.4.2 量子ドット系における例

前小節ではメゾスコピック系における有効理論として Landauer–Büttiker 公式を紹介した。本稿ではこのモデルを 1.1.3 項で挙げた量子ドットのモデルに当てはめてみる。Landauer–Büttiker 公式の適用のためにはまず量子ドットにおける波動関数の透過確率  $T(E)$  を求めなければならない。そこで図 3 に示すように、二つの端子と量子ドットからなる系を考える。左右の端子に温度と化学ポテンシャルがあたえられ、それぞれ  $T_r$ 、 $\mu_r$  と表記する ( $r = L, R$ )。系の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{lead}} + \hat{H}_{\text{dot}} + \hat{V} \quad (50)$$

で与えられる。ここで  $\hat{H}_{\text{lead}} \equiv \hat{H}_L + \hat{H}_R$  と  $\hat{H}_{\text{dot}}$ 、および  $\hat{V} \equiv \hat{V}_L + \hat{V}_R + H.c.$  はそれぞれ端子の Hamiltonian、量子ドット準位の Hamiltonian、およびこれらの間の相互作用項であり、

$$\hat{H}_r = \sum_{\nu} \epsilon_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{a}_{r\nu} \quad (51)$$

$$\hat{H}_{\text{dot}} = \epsilon_d \hat{c}_d^{\dagger} \hat{c}_d \quad (52)$$

$$\hat{V}_r = \sum_{\nu} \Omega_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{c}_d \quad (53)$$

で定義される。また  $\hat{a}_{r\nu}$ 、 $\hat{a}_{r\nu}^{\dagger}$  はそれぞれ端子  $r$ 、準位  $\nu$  を占める電子に対する消滅あるいは生成演算子、 $\hat{c}_d$ 、 $\hat{c}_d^{\dagger}$  はドットにおける電子の消滅生成演算子を表す。端子  $r$ 、準位  $\nu$  のエネルギーは  $\epsilon_{r\nu}$  と表記し、量子ドットのエネルギー準位は  $\epsilon_d$  とする。相互作用項に現れる  $\Omega_{r\nu}$  は端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  と量子ドットとの間のトンネル行列要素であり、エネルギーの次元を持つ。

Green 関数法を用いることにより、このモデルから導かれる透過確率  $T(E)$  は

$$T(E) = \frac{\Gamma^2}{(E - \epsilon_d)^2 + \Gamma^2} \quad (54)$$

と計算される。ただし計算過程の詳細については付録 A に記載することとする。ここで  $\Gamma$  はドット-端子間のトンネル接合における透過係数であり、脱出レートとも呼ばれ

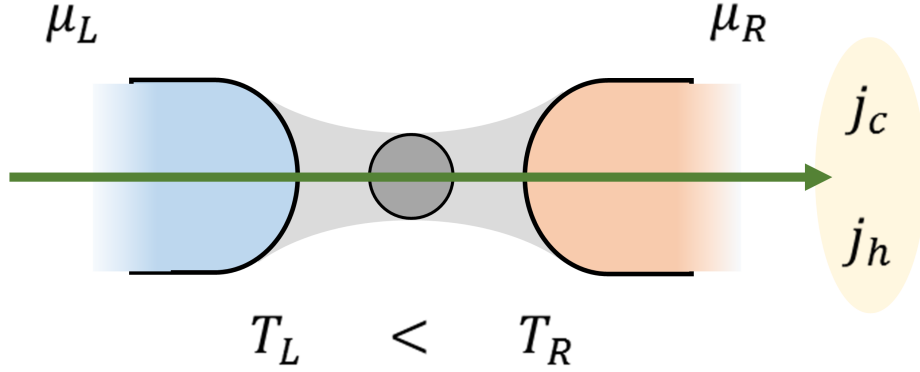


図3：量子ドットの概念図。左右二つの端子と量子ドットからなり、そこを電流  $j_c$  と熱流  $j_h$  が流れている。温度と化学ポテンシャルは左端子ではそれぞれ  $T_L$  と  $\mu_L$  で表記され、右端子ではそれぞれ  $T_R$  と  $\mu_R$  で表記される。

る [23]。その定義は厳密には端子  $r$  に対して

$$\Gamma_r(E) = 2\pi \sum_{\nu} |\Omega_{r\nu}|^2 \delta(E - \epsilon_{r\nu}) \quad (55)$$

であるが、簡単のためエネルギー依存性を落とし、また  $\Gamma_L = \Gamma_R = \Gamma$  としている。この透過確率を Landauer–Büttiker 公式に代入し、線形近似を施すと Onsager の輸送行列

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_0 & L_1 \\ L_1 & L_2 \end{pmatrix} \quad (56)$$

$$L_n = \frac{1}{k_B h} \int dE T(E) \frac{e^{\beta(E - \bar{\mu})}}{(1 + e^{\beta(E - \bar{\mu})})^2} (E - \bar{\mu})^n \quad (57)$$

を得る。ただし  $\beta = (T_R^{-1} + T_L^{-1})/(2k_B)$  は接合部の逆温度である。実験 [5] のパラメータを参考にして  $T_L = 0.94\text{K}$ 、 $T_R = 1.50\text{K}$ 、 $\Gamma = 8.9[\text{GHz}] \times h/2\pi$  と設定し、最大効率条件 (20) の下、ドット準位  $\epsilon_d$  を調節して熱電変換の最大効率を調べた。このとき、(21) 式で与えられる熱電性能指数  $ZT$  の最大値は約 37 となった。またこれを (25) 式に代入すると、熱電効率は Carnot 効率の 0.72 倍となる。実験の報告 [5] よれば効率は Carnot 効率の 7 割程度であるとされているから、したがって線形輸送理論は十分有効であるといえる。

では、高効率化が達成できた要因をこのモデルから見出すことができるであろうか。熱電性能指数の定義 (21) によれば、 $ZT$  の分母には  $\det \mathbf{L}$  が存在することがわかる。よって

$\det L$  を大きくしていけば高効率化が達成できるから、輸送行列の要素を用いた比

$$r^2 = \frac{L_1^2}{L_0 L_2} \quad (58)$$

を 1 に近づけていけばよいことがわかる。(57) 式は前小節の最後で触れた Mahan らの理論 [25] と同等のものである。彼らの主張によれば、(47)~(49) 式の積分核をデルタ関数に近づければ効率が上がるという。量子ドット系の透過確率 (54) は Cauchy 分布型であり、脱出レート  $\Gamma$  を小さくしていけばデルタ関数的な透過確率  $T(E) \propto \delta(E - \epsilon_d)$  となり、それゆえ  $L_1 = (\epsilon_d - \bar{\mu})L_0$  かつ  $L_2 = (\epsilon_d - \bar{\mu})^2 L_0$  となり、上の係数  $r^2$  について  $r^2 = 1$  が達成される。この場合における量子ドットはエネルギー準位が単一であるため、理想的には一定のエネルギーのみを透過させるエネルギーフィルタとしてはたらく。エネルギーフィルタである場合、一個の電子が運ぶ熱量は一定となり、逆に単位あたりの熱量が輸送する電荷も一定となる。すなわち、エネルギーフィルタにおいては入力と出力が一対一対応になり、出力の揺らぎは入力揺らぎに帰着される。しかしメゾスコピック系の伝導においてはドットと端子間の接合部で透過エネルギーに幅ができてしまい、よって脱出レート  $\Gamma$  が 0 でない値を持ってしまう。これにより透過確率はデルタ関数からずれて幅を持つようになり、係数  $r^2$  は 1 より小さくなってしまう。実際、本小節で行った数値計算では  $r^2 \approx 0.97$  となった。更なる効率の向上には、両端子の  $\epsilon_d$  近傍のエネルギー準位からの遷移を厳しく制限することが求められる。

ここで、上のエネルギーフィルタと  $r^2$  についての議論であるが、これらは統計学における相関の概念と対応する。入力と出力の二つの量が共に揺らいでいるとき、すなわち測定値がばらついていいるとき、両者の揺らぎ方の傾向に見られる類似性を相関という。相関がないとは、入出力が独立して揺らいでいる状態に相当する。一方、入出力が完全相関であるとき、両者の間に完全な比例関係が見られ、測定値の揺らぎ方は一方の量の揺らぎにのみ依存するようになる。従って、理想的なエネルギーフィルタは完全相関に対応し、(58) 式の  $r^2$  は 0 から 1 までを動く変数であるから、相関係数に対応していると推理できる。ここで相関係数は電流、熱流の分散  $\langle \delta j_c^2 \rangle$ 、 $\langle \delta j_h^2 \rangle$  と共分散  $\langle \delta j_c^2 \delta j_h^2 \rangle$  を用いて

$$r^2 = \frac{\langle \delta j_c^2 \delta j_h^2 \rangle}{\langle \delta j_c^2 \rangle \langle \delta j_h^2 \rangle} \quad (59)$$

と定義される量である。 $r^2 = 0$  ならば熱電性能指数および効率は 0 で、確かに電流と熱流が無相関、すなわち熱流が電流を輸送している事実が見出せない状態と対応がつく。 $r^2 = 1$  が完全相関と対応付けられるならば、流れの揺らぎは入力側の熱流の揺らぎのみ

になる。入力の揺らぎは Fermi 分布  $f_r(E)$  ( $r = L, R$ ) から来るものであり、完全相関の条件  $L_1 = (\epsilon_d - \bar{\mu})L_0$ 、 $L_2 = (\epsilon_d - \bar{\mu})^2 L_0$  から、 $r^2$  では入力揺らぎの因子が分母分子で打ち消し合い、純粋な相関の情報のみが残ることが確かめられる。

こうして、熱電性能指数  $ZT$  を決定する  $r^2$  が統計学における相関係数に対応していることがわかった。この関係性、すなわち (58) 式と (59) 式の等価性は、後に第二章で揺動散逸定理として詳細に示されることになる。

## 1.5 微小系の輸送理論

### 1.5.1 熱力学的不確定性

前節で取り扱ったメゾスコピック伝導体、特に量子ドットにおいては、熱電素子として取り出せる仕事の量は  $fW = 10^{-15}W$  程度であるとされる [5]。小型の熱機関の微細化に伴い、取り出すことのできる仕事の大きさもまた微小になってきている。しかし一つの素子から取り出せる仕事量が微小になったといえども、これを高密度に集積することによって高い出力を維持することは、原理的には可能であると考えられる。したがって、微小な構造体・伝導体において高効率な熱機関の実装についての手掛りを模索することは、高出力かつ高効率を達成するための有力な手段であるといえる。

では、どこまで熱機関を微細化することができるのであろうか。もし最小の熱機関が実現した際、そこから取り出せる仕事量はどれぐらいか、あるいは仕事量に最小単位があるのであろうか、そうだとすればそれは何で与えられるか。これらの問いに対する答えは、熱電素子を含む諸々のデバイスの発展の余地を示すものであるから、これを考察することは十分に価値のあることである。

この議論において、仕事量の最小単位として一番に候補に挙がるのが Boltzmann 定数  $k_B$  である。これは Boltzmann の原理

$$S = k_B \log W \quad (60)$$

からして、尤もらしいことであると考えられる。すなわち、莫大な数の粒子からなる系が  $W$  個の取りうる状態を持っているとき、系のエントロピー  $S$  は  $k_B$  の  $\log W$  倍であるという。Boltzmann 定数はエントロピーと同じ次元を持っており、巨大な多粒子系ゆえに  $\log W \gg 1$  であるから、 $k_B$  をエントロピーの基本単位とし、またこれに温度  $T$  を乗じた  $k_B T$  を仕事の基本単位とするのはある意味当然とも言える。また  $k_B T$  を仕事あるいは熱量の基本単位であるという論拠は上の Boltzmann の原理に限らない。情報熱力学の分野



においては、1bit の情報を消去するために必要なコスト、すなわち仕事量が  $k_B T \ln 2$  であることが知られている [43, 44, 45, 46]。さらに近年、これを強力に支持する命題が登場しており、それは熱力学的不確定性 [47, 48, 49, 50] と呼ばれている。この不確定性という言葉は量子力学における Heisenberg の不確定性 (不等式) に倣って付けられたものである。すなわち、量子力学で Planck 定数が基本単位となって二つの観測量の標準偏差の間に相補関係が与えられるように、揺らぐ微小系の熱力学においても基本単位が存在して、それを基準に二つの量に相補関係が与えられる、というものである。またこの定理により、その基本単位が  $2k_B T$  となることが示される。これは熱機関から取り出せる仕事量の微小化の限度が、1K の環境で 1 秒あたり  $2.76 \times 10^{-23} \text{J}$  程度であることを意味する。熱力学的不確定性によれば、 $2k_B T$  を基本単位として相補関係にある二つの量は、系に生じる流れの相対揺らぎと系全体のエントロピー生成であるという。非平衡系に流れ  $j$  が生じたとき、流れの相対揺らぎはその期待値と分散を用いて

$$\left\langle \delta \left( \frac{j}{\langle j \rangle} \right)^2 \right\rangle = \frac{\langle \delta j^2 \rangle}{\langle j \rangle^2} \quad (61)$$

と定義し、また系全体のエントロピー生成の期待値を  $\langle s \rangle$ 、あるいはその仕事量を  $\langle s \rangle T$  としたとき、熱力学的不確定性は

$$\frac{\langle \delta j^2 \rangle}{\langle j \rangle^2} \cdot \langle s \rangle T \geq 2k_B T \quad (62)$$

と書かれる。この不等式は、流れの相対揺らぎと仕事量の積が  $2k_B T$  よりも大きいことを示している。すなわち、系に生じる流れがする仕事のスケールが  $2k_B T$  の十分の一、百分の一と微細化するにつれ、流れ自体の揺らぎのスケールが 1 の十倍、百倍と増加していく。このとき、取り出せる出力がノイズに埋もれてしまうため、この系を熱機関として利用することは極めて困難となる。結局、 $\langle s \rangle T \sim 2k_B T$  かつ相対揺らぎが 1 程度である場合が、「正常に」動作する熱機関の最小限度であると解釈することができる。ただし熱力学的不確定性は、揺らぐ微小系から取り出せる最小仕事量の目安を与えるものであり、それより小さい仕事は絶対に取り出せないということを示すものではない。またこの定理は、マスター方程式を用いた古典的な確率過程と大偏差解析から証明される定理 [48, 50] であり、物理的な基本原理とは言い切れない。

こうして熱機関の微細化の限界について概観することができたが、その限界というのが系の揺らぎとの兼ね合いで決まるものであることも判明した。また熱力学的不等式 (62) は、仕事量が  $2k_B T$  よりも大きい場合でも揺らぎが無視できないことを示唆している。したがって輸送現象に対する揺らぎの影響を評価することは重要であり、非平衡統

計力学の立場からこの問題を考察することにする。

### 1.5.2 完全計数統計

前小節では微小な熱機関における熱力学的不等式 (62) と、そこに現れる揺らぎについて触れた。微小系において現れる揺らぎ、具体的には系の流れの相対揺らぎは期待値や分散といった統計量で記述されるから、この問題について議論を進めるためには統計解析を用いるのが妥当である。事実、熱力学的不確定性関係の証明はマスター方程式を用いた古典的な確率過程と大偏差解析から与えられている [48, 50]。近年では、マスター方程式による古典的な確率過程によって熱力学を構成する研究が活発になされているが [51, 52, 53, 54, 55]、本小節では確率過程とは系統の異なる、完全計数統計の理論について解説する。

まず、完全計数統計は最終的に何を求める理論であるかについて触れておく。平衡統計力学においては、巨大な外部系と接触する注目系に化学ポテンシャル  $\mu$  と温度  $T$ 、あるいは逆温度  $\beta \equiv 1/k_B T$  が与えられているとき、平均粒子数  $\langle N \rangle$  と平均エネルギー  $\langle E \rangle$  は

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta, \mu) \quad (63)$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log Z(\beta, \mu) \quad (64)$$

となる。これにより、Hamilton 演算子  $\hat{H}$  と粒子数演算子  $\hat{N}$  を用いて計算される分配関数

$$Z(\beta, \mu) = \left\langle e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right\rangle \quad (65)$$

が粒子数とエネルギーの期待値についての情報を持っているとして注目されていた。すなわち、平衡統計力学では物理量の期待値を与えるような、何かしらの母関数を求めることが目標となっていた。非平衡統計力学、特に完全計数統計の理論も同様であり、注目する流れ  $j$  の統計量を生成する母関数を得ることが目標となる。また前小節の議論では流れ  $j$  の期待値だけでなく分散も要求しているため、結果としてキュミュラント生成関数が分配関数に取って代わることとなる [56, 57, 58]。キュミュラント生成関数は分配関数と同様に、これに含まれるパラメータを微分して統計量を得ることができる。完全計数統計ではそのパラメータを係数場と呼び、微分する回数によって期待値、分散、歪度、尖度、... を得ることができる。これらはそれぞれ一次、二次、三次、四次、... のキュミュラントとも呼ばれる。また流れ  $j$  に対するキュミュラント生成関数は、その流れが従う

確率分布も導くことができる。というのも、そもそもキュミュラント生成関数は確率分布の Fourier 変換から定義されるからである。すなわち、流れが従う確率分布を  $P(j)$  としたとき、キュミュラント生成関数は

$$W(\lambda) = \log \langle e^{i\lambda j} \rangle \quad (66)$$

$$= \log \int_{[\text{Support of } P(j)]} dj P(j) e^{i\lambda j} \quad (67)$$

で定義される。ここで  $\lambda$  は係数場であり、流れ  $j$  の Fourier 変数であることがわかる。こうして、流れの各キュミュラントは

$$\log \langle 1 \rangle = W(0) = 0 \quad (68)$$

$$\langle j \rangle = \left( \frac{\partial}{\partial i\lambda} W(\lambda) \right)_{\lambda=0} \quad (69)$$

$$\langle \delta j^2 \rangle = \left( \frac{\partial^2}{\partial (i\lambda)^2} W(\lambda) \right)_{\lambda=0} \quad (70)$$

から導かれるから、流れ  $j$  に対するキュミュラント生成関数  $W(\lambda)$  の計算は非平衡統計力学において大きな意義を持つ。

では、どうやってキュミュラント生成関数を求めることができるのであろうか。次はその手続きについて説明する。ここで、系が非平衡である、すなわち系内に流れが生じている状況を記述するために Two Time Measurement Protocol [59, 60] の仮想実験を採用する。これはまず端子に相当する部分系を二つあるいはそれ以上用意し、最初はそれぞれが互いに結合しておらず、また平衡状態にあるとする。このとき、ある時刻  $t_0$  においてデバイスを動作させる、つまり全ての部分系を結合させ、粒子や熱の交換を生じさせる。その後時刻  $t$  において終状態を得たとき、これと時刻  $t_0$  時点における始状態との比較から流れの量を見積もるのである。端子  $r$  が最初平衡にあるということは、初期状態においては分配関数 (65) を用いることに相当する。すなわち、数表示の多体系状態ベクトル  $|\mathbf{a}\rangle$  を用いて、端子  $r$  の初期状態が  $\mathbf{a}$  である確率を

$$\frac{\langle \mathbf{a} | e^{-\beta_r (\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)} | \mathbf{a} \rangle}{\sum_{\mathbf{a}'} \langle \mathbf{a}' | e^{-\beta_r (\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)} | \mathbf{a}' \rangle} \quad (71)$$

と書くことができる。ただし  $\hat{H}_r$  と  $\hat{N}_r$  はそれぞれ端子  $r$  の Hamilton 演算子と粒子数演算子で、またその端子の逆温度と化学ポテンシャルをそれぞれ  $\beta_r$ 、 $\mu_r$  とする。つぎに、時刻  $t_0$  から時刻  $t$  の間は系全体の Hamilton 演算子  $\hat{H}$  によって時間発展する。系全体の Hamilton 演算子は端子間の接合による摂動項も含むため、これにより状態  $|\mathbf{a}\rangle$  は状態  $|\mathbf{b}\rangle$  へ遷移する。時間発展演算子  $\hat{U}(t, t_0) \equiv \exp[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar]$  によってその遷移確率は計算できるから、上の初期状態に対する確率と合わせることによって時刻  $t_0$  において状態  $|\mathbf{a}\rangle$  を取り、時刻  $t$  において状態  $|\mathbf{b}\rangle$  を取る同時確率分布  $p(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  を

$$p(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \frac{\langle \mathbf{a} | e^{-\beta_r(\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)} | \mathbf{a} \rangle}{\sum_{\mathbf{a}'} \langle \mathbf{a}' | e^{-\beta_r(\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)} | \mathbf{a}' \rangle} \left| \langle \mathbf{b} | \hat{U}(t, t_0) | \mathbf{a} \rangle \right|^2 \quad (72)$$

と表すことができる。 $\mathbf{a}$  と  $\mathbf{b}$  は第二量子化された数表示状態で表されるから、端子  $r$  の  $\nu$  番目のエネルギー準位  $\epsilon_{r\nu}$  には何個の粒子が詰まっているか、といった情報を事細かに有している。よってこれらの状態を見比べることによって、端子  $r$  にどれだけ粒子やエネルギーが流れ込んだかを知ることができる。状態の差異から流れを知ることができるので、従って  $p(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  から各流れが従う確率分布を定義できる。流れの確率分布の定義が与えられると、これを Fourier 変換して対数を取ることでよりキュミュラント生成関数を得るから、後は摂動論 [61, 62] や非平衡 Green 関数法 [63, 64, 61] を用いてこれを書き下す。

こうしてキュミュラント生成関数が得られ、これより非平衡系の流れについて揺らぎを含めた評価が可能となる。完全計数統計は統計力学の手法によって流れのキュミュラント生成関数、および流れの統計量を与える。そのため完全計数統計は古典確率過程、すなわち Brown 運動論や Langevin 方程式系から始まりマスター方程式系に至る研究の系譜とは別に発展してきた。しかし近年では完全計数統計と確率過程は統合されるようになった [65, 66]。すなわち、Donsker–Varadhan の定理 [67, 68, 69, 70] に代表される大偏差解析 [71] によって、マスター方程式から流れの確率分布あるいはキュミュラント生成関数を計算することができるようになった。

### 1.5.3 揺らぎの定理と遥動散逸定理

前小節において、非平衡系における流れの期待値あるいは分散を得る方法を見た。次に考えるべきは、その手法を用いて何を得ることができるか、についてである。キュミュラント生成関数は期待値や分散を含む、あらゆる統計量の情報を持つため、これらキュミュラント間の関係性についても見出すことができる。もちろん熱力学的不確定性はその成果物の一つであるが、それを得るよりも前の段階においても流れと揺らぎについての重要な特性を見出すことができる。

平衡系や非平衡定常状態においては、遥動散逸定理が存在する [75, 72, 73]。これは Einstein 関係式や Johnson-Nyquist の定理 [74] を発展させたものであり、揺らぎと流れとを結びつける初期の理論である。特に Johnson-Nyquist の定理は電気伝導に関して、電気回路の電圧揺らぎ  $\langle \delta V^2 \rangle$  と電気抵抗  $R$  の間に

$$\langle \delta V^2 \rangle = 2k_B T R \quad (73)$$

なる関係があることを示している。両辺を  $R^2$  で割れば電流ゆらぎ  $\langle \delta j_c^2 \rangle$  について

$$\langle \delta j_c^2 \rangle = \frac{1}{R} 2k_B T = 2k_B T \sigma \quad (74)$$

を得ることができ、流れの揺らぎと電気伝導度  $\sigma$  が比例関係にあることを示唆する。

一方 20 世紀末になると、揺らぎの定理が登場することとなる [76, 77, 78, 79]。以下は確率分布を用いた揺らぎの定理の一例である。親和力  $A$  が与えられて流れ  $j$  が生じる系において、測定された流れが従う確率分布  $P(j, A)$  が得られたとする。これら流れと親和力が時間反転の操作に対してそれぞれ  $\tilde{j}$ 、 $\tilde{A}$  と変化したとすると、確率分布は

$$\frac{P(j, A)}{P(\tilde{j}, \tilde{A})} = e^{A j} \quad (75)$$

を満たす。また、より単純な場合を考えて磁場のような時間反転対称性を破る因子がないとする。このとき、 $\tilde{j} = -j$ 、 $\tilde{A} = A$  となり、このとき、確率分布に関しては

$$\frac{P(j, A)}{P(-j, A)} = e^{A j} \quad (76)$$

が得られる。この関係式で与えられるものが揺らぎの定理である。揺らぎの定理の重要な特性の一つは、ここから熱力学第二法則を導出できることである。上式を変形して期待値を取ると、Jensen の不等式から、

$$e^{-\langle A j \rangle} \leq 1 \quad (77)$$

を得る。これより、指数の型は常に負であることがわかり、また流れと親和力の積はエン

トロピー生成  $s = Aj$  であるから、エントロピー生成の期待値について

$$\langle s \rangle \geq 0 \quad (78)$$

が得られる。これにより熱力学第二法則が成り立つが、注目すべきはエントロピー生成の期待値に対して成り立っていることである。すなわち、エントロピー生成は揺らぎの大きいミクロな領域では常に正であることを要請されない。このように、揺らぎの定理はミクロな系においては熱力学第二法則に取って代わるものである。

揺らぎの定理はまた、キュミュラント生成関数  $W(\lambda)$  についての表記に直すことができる。このとき、

$$W(\lambda, A) = W(-\lambda + iA, A) \quad (79)$$

となる。この表記から、遥動散逸定理を導きことができる。上式の両辺を親和力  $A$  で微分し  $A \rightarrow 0$  とおくと、

$$-\frac{\partial}{\partial i\lambda} W(-\lambda, 0) = \frac{\partial}{\partial A} W(\lambda, 0) - \frac{\partial}{\partial A} W(-\lambda, 0) \quad (80)$$

が得られるため、これをさらに係数場  $i\lambda$  で微分することにより、流れ  $j$  の分散と期待値の間に関係性

$$\langle \delta j^2 \rangle = 2 \frac{\partial}{\partial A} \langle j \rangle \quad (81)$$

を見出すことができる。流れの期待値を親和力で微分したものはその流れの伝導度に対応する。よって上の関係式は遥動散逸定理に対応しているのである。

#### 1.5.4 例:トンネル接合モデル

本小節では完全計数統計の例としてトンネル接合のモデルを考える [62]。この理論モデルはメゾスコピック伝導体中の電子の流れを解析するものであったが、近年では冷却原子系における研究が活発化し、リチウム原子をキャリアとした伝導も対象となっている [28, 29, 80]。それゆえ本小節の議論では電荷  $e$  が本質的に寄与しないため、これを省略して電流あるいは電子流を粒子流と呼ぶことにする。

まずは一般的なセットアップとして、温度差と化学ポテンシャル差が与えられ、熱流と

粒子流が流れるトンネル接合系を図 4 に示す。左端子に温度  $T_L$  と化学ポテンシャル  $\mu_L$  が、右端子にそれぞれ  $T_R$  と  $\mu_R$  が与えられているとき、時刻  $t_0$  から時刻  $t$  の間に左の端子から右の端子へ  $n$  個の粒子（電子）と  $q$  の熱量が移動する。またこれらを時間で微分したものがそれぞれ粒子流  $j_c$  と熱流  $j_h$  になる。

また一個の粒子が左端子から右端子へ透過した際、 $\delta\mu = \mu_L - \mu_R$  だけ余分なエネルギーが発生する。 $n$  個の粒子が透過したとき、その総量は  $n\delta\mu$  であるから Joule 熱として外部に排出される熱であると解釈する。 $T_L < T_R$  かつ  $\delta\mu > 0$  の Peltier 冷却機の場合 (図 4(a)) は電源がする仕事、一方で  $T_L > T_R$  かつ  $\delta\mu < 0$  の Seebeck 発電機の場合 (図 4(b)) は起電力が負荷抵抗にする仕事とみなす。よってこの Joule 熱を  $w$  と書く。

このモデル設定の下で導出したいものは、一般に時間  $t - t_0$  の間にトンネル接合を透過する粒子数  $n$ 、熱量  $q$  と仕事  $w$  が従う同時確率分布、あるいはそのキュムラント生成関数である。1.5.2 項の議論から、キュムラント生成関数は統計力学における Boltzmann 因子  $e^{-\beta_r(\hat{H}_r - \hat{N}_r)}$  と時間発展演算子  $\hat{U}(t, t_0) \equiv \exp[-i\hat{H}(t - t_0)/\hbar]$  が必要であった。そのため第二量子化された系の Hamilton 演算子が必要となる。トンネル接合の系を記述する系全体の Hamilton 演算子は、

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{V} \quad (82)$$

と書ける。ここで  $\hat{H}_r$  は端子  $r$  ( $r = L, R$ ) の Hamilton 演算子

$$\hat{H}_r = \sum_{\nu} \epsilon_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{a}_{r\nu} \quad (83)$$

で、 $\hat{a}_{r\nu}$  ( $\hat{a}_{r\nu}^{\dagger}$ ) は端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  の状態にある電子に対する消滅 (生成) 演算子である。 $\epsilon_{r\nu}$  は対応する準位のエネルギーである。また端子間を透過するホッピング項  $\hat{V}$  はトンネル行列の要素  $\Omega_{\nu\nu'}$  を用いて

$$\hat{V} = \sum_{\nu, \nu'} \Omega_{\nu\nu'} (\hat{a}_{R\nu}^{\dagger} \hat{a}_{L\nu'} + \hat{a}_{L\nu}^{\dagger} \hat{a}_{R\nu'}) \quad (84)$$

と表される。ただし、トンネル行列の各要素は右端子の状態  $\nu$  から左端子の状態  $\nu'$  への遷移振幅に対応する。ここで、キュムラント生成関数の導出には摂動計算を用いる [62]。すなわち、トンネル行列要素  $\Omega_{\nu\nu'}$  の絶対値が十分小さいとして、トンネル接合間のホッピング項  $\hat{V}$  について三次以降の項を落とす。この仮定はトンネル障壁のポテンシャルを高くして粒子の透過確率を下げることに相当し、また確率解析においては

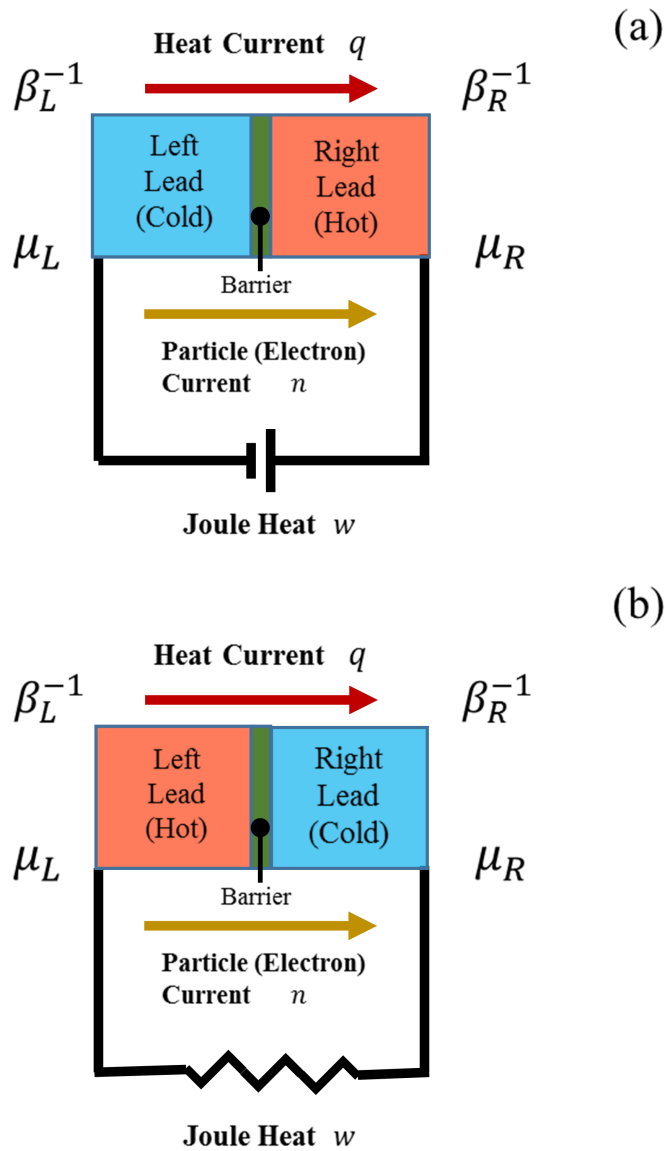


図4 : トンネル接合系による (a) Peltier 素子と (b) Seebeck 素子の概念図。左右二つの端子がトンネル障壁を挟んで接合され、時間  $t - t_0$  のうちに  $n$  個の粒子 (電子) と熱量  $q$  が左から右へ透過する。電流  $j_c$  と熱流  $j_h$  はそれぞれ透過粒子数  $n$  と透過熱量  $q$  を時間で微分したもので表される。温度と化学ポテンシャルは左端子ではそれぞれ  $T_L$  と  $\mu_L$  で表記され、右端子ではそれぞれ  $T_R$  と  $\mu_R$  で表記される。ただし端子  $r$  の温度は逆温度  $\beta_r \equiv 1/k_B T_r$  に換算している。また、一個の粒子が左端子から右端子へ透過した際、 $\mu_L - \mu_R$  だけ余分なエネルギーが発生して外部熱浴に排出される。これを Peltier 素子 (a) では電源による仕事、Seebeck 素子 (b) では負荷抵抗における Joule 熱すなわち起電力による仕事と解釈し、 $w$  と書くことにする。



Poisson 極限に相当している。詳細な計算過程は付録 B に記載するが、これにより透過粒子数  $n$  と透過熱量  $q$  および Joule 熱  $w$  に対するキュミュラント生成関数  $W(\lambda, \xi, \Xi)$  について

$$W(\lambda, \xi, \Xi) = (t - t_0) \left[ F(\lambda, \xi, \Xi) - F(0, 0, 0) \right] \quad (85)$$

$$F(\lambda, \xi, \Xi) = G(\xi) \cosh \left( \beta \frac{\delta\mu}{2} + i\lambda + i\Xi \delta\mu \right) + \varepsilon(\xi) \sinh \left( \beta \frac{\delta\mu}{2} + i\lambda + i\Xi \delta\mu \right) \quad (86)$$

を得る。ここで  $\lambda$ ,  $\xi$  および  $\Xi$  はそれぞれ  $n$ ,  $q$  および  $w$  の係数場、すなわち Fourier 変数である。また  $\beta_r = 1/k_B T_r$  は端子  $r$  の逆温度で、トンネル接合系では接合部の温度として平均温度  $T = (T_L + T_R)/2$  を採用しているのので、それに伴って  $\beta \equiv (\beta_R + \beta_L)/2$  とする。係数  $G(\xi)$  と  $\varepsilon(\xi)$  は端子  $r$  の Fermi 分布関数  $f_r(\epsilon)$  を用いて

$$G(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon K(\epsilon) (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \cosh \left[ \left( i\xi + \frac{\delta\beta}{2} \right) (\epsilon - \bar{\mu}) \right] \quad (87)$$

$$\varepsilon(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon K(\epsilon) (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \sinh \left[ \left( i\xi + \frac{\delta\beta}{2} \right) (\epsilon - \bar{\mu}) \right] \quad (88)$$

$$K(\epsilon) \equiv \frac{1}{h} \frac{\gamma_{LR}(\epsilon)}{\sinh \left( \frac{\delta\beta}{2} (\epsilon - \bar{\mu}) + \beta \frac{\delta\mu}{2} \right)} \quad (89)$$

と書かれる。 $\delta\beta = \beta_R - \beta_L$  は両端子の逆温度差、 $\bar{\mu} \equiv (\mu_L + \mu_R)/2$  は化学ポテンシャル平均を表し、 $\gamma_{LR}(\epsilon)$  は端子間の透過度を表す無次元量で

$$\gamma_{LR}(\epsilon) = 4\pi^2 \sum_{\nu, \nu'} |\Omega_{\nu\nu'}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{R\nu}) \delta(\epsilon - \epsilon_{L\nu'}) \quad (90)$$

で定義される。この透過度  $\gamma_{LR}$  は導体の状態密度、または量子ドット系の脱出レート  $\Gamma_r(\epsilon)$  (1.4.2 項 (55) 式参照) に対応する量である。また、係数  $G$ ,  $\varepsilon$  は後の線形近似によってそれぞれ粒子流の伝導度と熱電交差係数に対応することが示される。

こうしてキュミュラント生成関数が得られたのであるが、これが揺らぎの定理を満たしていることを示すことができる。まず上式について、双曲線関数の偶奇性から

$$W(\lambda, \xi, \Xi) = W(-\lambda + i\beta \delta\mu, -\xi + i\delta\beta, -\Xi) \quad (91)$$

を示すことができる。熱力学においては、粒子流の親和力が  $\delta\mu/T$ 、熱流の親和力が  $\delta(1/T)$  であったから、この等式は確かに揺らぎの定理 (79) に相当していることがわかる。また、Joule 熱の係数場  $\Xi$  に対して親和力が無いのは、これ自体が熱力学的な流れではないからであると考えられる。事実、上のキュミュラント生成関数から  $\langle w \rangle = \langle n \rangle \delta\mu$  が導かれ、期待値  $\langle w \rangle$  が粒子の流れによってなされた仕事であることが示される。また逆温度  $\beta = 1/k_B T$  の導入によって、各流れの親和力が Boltzmann 定数  $k_B$  によって規格化される形となっている。このことは、非平衡系の流れの解析においては  $k_B$  でエントロピーを規格化・無次元化する方が便利であることを示唆しているともいえる。

次に、このキュミュラント生成関数を基にして遥動散逸定理について検証する。このとき、簡単のために粒子流のみの場合を考える。すなわち、 $\delta\beta = 0$ 、 $\xi = 0$  とおいて、端子間の温度差と熱流を除外する。これによって (86) 式は第二項が消えて

$$F(\lambda, \Xi) = \frac{\cosh\left(\beta\frac{\delta\mu}{2} + i\lambda + i\Xi\delta\mu\right)}{\sinh\left(\beta\frac{\delta\mu}{2}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\gamma_{LR}(\epsilon)}{h} (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \quad (92)$$

と書き直すことができる。ここで、このキュミュラント生成関数に対しては逆 Fourier 変換が実行可能であり、Skellam 型の確率分布 [81, 82] を得ることができる。Skellam 分布に従う確率変数は、独立な二つの Poisson 変数の差によって定義される。トンネル障壁の透過粒子数  $n$  は、左端子から右端子へ透過する粒子数と右から左へ透過する粒子数の差に対応しており、したがって片方向の透過粒子数がそれぞれ Poisson 的に揺らいでいたことがわかる。この Skellam 分布の特徴は、期待値と分散の比例関係にある。実際、粒子流の係数場  $i\lambda$  でキュミュラント生成関数を微分することによって透過粒子数の期待値と分散が得られ、それより関係式

$$\langle \delta n^2 \rangle = \langle n \rangle \coth\left(\beta\frac{\delta\mu}{2}\right) \quad (93)$$

を導くことができる。Skellam のプロセスは、ある方向への遷移とその逆方向への遷移の差からなる。期待値と分散の比例係数はこれら二つの遷移が起こる頻度の比によって決まるが、その比は揺らぎの定理 (76) から決まるため、結局比例係数は流れの親和力によって与えられることになる。この比例関係はまた遥動散逸定理と同等である。高温極限  $\beta \ll 1$  においては、

$$\langle \delta n^2 \rangle = 2k_B T \frac{\langle n \rangle}{\delta\mu} \quad (94)$$

が得られ、透過粒子数の期待値と化学ポテンシャル差の比が伝導度であるとすれば、Johnson-Nyquist の定理を再現する。

最後に、(92) 式から熱力学的不確定性を導く。Joule 熱すなわち粒子流がする仕事の期待値が  $\langle w \rangle = \partial_{i\Xi} W = \langle n \rangle \delta \mu$  であることを用いると、双曲線関数の特性  $\coth x \geq 1/x$  ( $x > 0$ ) より

$$\frac{\langle \delta n^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} \langle w \rangle = \delta \mu \coth \left( \beta \frac{\delta \mu}{2} \right) \geq 2k_B T \quad (95)$$

を得ることができる。 $\langle w \rangle / T$  は粒子流のエントロピー生成であるから、(62) 式の再現であることが示される。

このように、完全計数統計の理論によって微小系の伝導と揺らぎが評価できることをトンネル接合の例から示した。次の問題は、この議論を熱電効果に代表される輸送現象に拡張することである。ここで小節を分割し、次小節において熱電効率と完全計数統計の関係を議論する。

### 1.5.5 輸送効率の揺らぎ

本小節では引き続きトンネル接合の例を用いて、完全計数統計の応用について考察する。前小節で取り上げたことは、粒子流のみの伝導とその揺らぎの評価であった。しかしトンネル接合モデルで得られたキュミュラント生成関数 (85) は透過粒子数と熱量、および Joule 熱を含む同時確率分布に対するものであった。同時確率分布であれば粒子流と熱流との間の交差関係について、何かしらの情報を含んでいるはずである。よって、その同時確率分布あるいはキュミュラント生成関数を用いれば熱電変換効率とその揺らぎとの関係について知見が得られるはずである。

微小系の粒子流と熱流が揺らぎ、これらに対して確率分布が与えられると、流れの比で定義される熱電変換効率もまた揺らぐ量となり、効率が従う確率分布が与えられるようになる [83, 84]。透過粒子数、熱量および Joule 熱が従う同時確率分布  $P(n, q, w)$  が与えられたときの熱電変換効率の確率分布は、Peltier 素子の場合には

$$P(\eta) \equiv \sum_n \iint_{-\infty}^{\infty} dq dw P(n, q, w) \delta \left( \eta - \frac{q}{w} \right) \quad (96)$$

と定義され、Seebeck 素子の場合は

$$P(\eta) \equiv \sum_n \iint_{-\infty}^{\infty} dq dw P(n, q, w) \delta\left(\phi - \frac{w}{q}\right) \quad (97)$$

と定義される。流れと Joule 熱の同時確率分布はキュミュラント生成関数 (85) より求まるから、これにより熱電変換効率の揺らぎを評価する道筋が立ったことになる。

ここで同時確率分布  $P(n, q, w)$  について、これはキュミュラント生成関数 (85) の逆 Fourier 変換によって得ることができるが、厳密な表式では熱電変換効率の解析が困難である。そのため、大偏差近似 [83, 84] あるいは Gaussian 近似 [85] によって確率分布を書き換える。本小節では、各流れの揺らぎについて熱揺らぎが支配的な場合を考え、Gaussian 近似を採用する。Gaussian 近似においては、粒子流と熱流の親和力が系の特徴的な温度  $T$  よりも小さいとし、 $\beta \delta\mu$ 、 $\delta\beta$  についてそれぞれ二次まで取る。また各係数場についても二次まで取り、三次以上のキュミュラントを 0 におく。これによりキュミュラント生成関数 (85) は二次形式へと近似され、

$$W(\lambda, \xi, \Xi) = \begin{pmatrix} i\lambda + i\Xi \delta\mu \\ i\xi \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} L_0 & L_1 \\ L_1 & L_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i\lambda + i\Xi \delta\mu + \beta \delta\mu \\ i\xi + \delta\beta \end{pmatrix} \quad (98)$$

$$L_n = (t - t_0) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\gamma_{LR}(\epsilon)}{h} \frac{e^{\beta(\epsilon - \bar{\mu})}}{(e^{\beta(\epsilon - \bar{\mu})} + 1)^2} (\epsilon - \bar{\mu})^n \quad (99)$$

と書かれる。このとき係数  $L_0$ 、 $L_1$  および  $L_2$  からなる二次の係数行列は、係数場の一階微分が期待値と等価であることから、粒子流と熱流に対する Onsager 行列であることが示される。こうして、Gaussian 近似と Onsager の線型輸送理論が対応付けられる。またこのキュミュラント生成関数を逆 Fourier 変換すると Gauss 分布

$$P(n, q, w) = \delta(w - n \delta\mu) P(n, q), \quad (100)$$

$$P(n, q) \equiv \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^2 \det(2L)}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} n - \langle n \rangle \\ q - \langle q \rangle \end{pmatrix} \cdot (2L)^{-1} \begin{pmatrix} n - \langle n \rangle \\ q - \langle q \rangle \end{pmatrix} \right] \quad (101)$$

が得られる。ここで Joule 熱と透過粒子数はデルタ関数で繋がっていること、すなわち Joule 熱と粒子流が完全相関であることが示される。これによって、熱電変換効率  $w/q$  あるいは  $q/w$  は統計解析の議論においてもそれぞれ  $n \delta\mu/q$ 、 $q/(n \delta\mu)$  と等価であること

が保証される。また効率の確率分布 (96) 式および (97) 式において Joule 熱  $w$  についての積分は消去することができる。そのため上で定義した  $P(n, q)$  にのみ着目すればよい。Gaussian 近似の範囲では、本題となる効率の揺らぎの考察が容易になるだけでなく、運動散逸定理のような流れの期待値と分散の関係性についても見通しが良くなる。すなわち透過粒子数  $n$  と熱量  $q$  の分散や共分散と Onsager 行列について

$$\begin{pmatrix} \langle \delta n^2 \rangle & \langle \delta n \delta q \rangle \\ \langle \delta n \delta q \rangle & \langle \delta q^2 \rangle \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} L_0 & L_1 \\ L_1 & L_2 \end{pmatrix} \quad (102)$$

といった関係が成り立つことが、キュミュラント生成関数 (98) から示すことができる。このモデルでの各流れの親和力は (12) 式における親和力を  $k_B T$  で規格化したものに等しいため、 $2k_B T$  の内の  $k_B T$  は Onsager 行列の各要素に繰り込まれている。

このように、Gaussian 近似は流れないしは熱電変換効率に対する揺らぎの評価においては、極めて有効な手法である。よってこの確率分布を用いて熱電変換効率の評価を試みるが、ここで一つ困難が生じる。(96) 式や (97) 式で定義される熱電変換効率の確率分布では、期待値の積分が発散することが知られている [85, 86]。それは効率の確率分布が冪的な裾

$$P(\eta \rightarrow \pm\infty) \propto \frac{1}{\eta^2} \quad (103)$$

を持つからであり、これに効率  $\eta$  を乗じて区間  $(-\infty, \infty)$  で積分すると、結果が収束しなくなる [85]。

しかしこの問題は回避することが可能である (Okada and Utsumi, JPSJ [62])。すなわち、効率についての積分範囲にカットオフ  $(-R, R)$  を入れることを考える。効率の確率分布の範囲が  $(-\infty, \infty)$  で与えられていることから、これは確率変数に対しては Carnot 効率を超えることを許容している。しかし微視的な個々の事象が Carnot 効率を超えうとしても、 $\eta \gg 1$  といったあまりに大きな値は受け入れるべきなのであろうか。上に示した効率の分布の漸近型は、 $|\eta|$  が十分に大きいところでは分布が対称になっていることを示している。よって  $|\eta|$  が巨大な値を持つ領域では  $\eta P(\eta)$  が正負の象限で打ち消しあうと考え、積分範囲を狭めることは尤もらしいと思われる。あるいは以下のように考えることもできる。まず効率の確率分布の定義を修正し、

$$P(\eta) \equiv \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dq \left( \int_{-\infty}^{\Delta} dn + \int_{\Delta}^{\infty} dn \right) P(n, q) \delta \left( \eta - \frac{q}{n \delta \mu} \right) \quad (104)$$

とする。これは Peltier の冷却効率の場合 (96) の定義であるが、Seebeck の場合 (97) も同様に分母側すなわち入力に対して積分を分割することで定義される。上の変更は、無限小の入力が有限の出力を輸送する場合を取り除くことに相当する。入力の流れあるいはエントロピー生成が生じていないにもかかわらず有限の出力が輸送されている場合の、効率無限大の外れ値を除外することによって効率の確率分布の裾の広がりを抑える。こうして確率の分布を修正することによって、実際に効率の期待値を計算することが可能となる。

## 2 輸送効率の揺らぎの評価

### 2.1 線型輸送と Gauss 分布

第二章では本論として、一般的な  $N$  成分の線型輸送と揺らぎの関係性について考察する。本節ではまず、Onsager の線型法則と Gauss 型揺らぎとの対応を示す。

系に  $N$  個の流れが存在し、これらをベクトルの形式で  $\mathbf{j}$  と書くことにする。またこれらの流れが従う  $N$  成分の同時確率分布  $P(\mathbf{j})$  あるいはそのキュミュラント生成関数  $W(\boldsymbol{\lambda}, \mathbf{A}) \equiv \log \left[ \int d\mathbf{j} P(\mathbf{j}) \exp(i\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{j}) \right]$  が与えられているとする。ただし  $\boldsymbol{\lambda}$  は各流れに対応する Fourier 変数、すなわち係数場である。加えて、この同時確率分布とそのキュミュラント生成関数は揺らぎの定理 (76)、(79) に従っている。

この条件下において、線型輸送を仮定する。すなわち、系を流れる  $N$  個の流れの期待値が輸送行列  $\mathbf{L}$  を伴って Onsager の線型輸送方程式

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{L}\mathbf{A} \quad (105)$$

を満たしている場合を考える。ここで  $\mathbf{A}$  は各流れの親和力であるが、1.5.5 節のトンネル接合の例に倣って規格化することにする。ここで便宜的に、(102) 式の比例係数 2 を消去するために規格化因子は  $2k_B$  とする。Boltzmann 定数  $k_B$  はエントロピーの次元であるから、この規格化操作によってエントロピー生成  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$  は、 $[(\text{sec})^{-1}]$  の次元となり、また因子 2 によって揺らぎの定理 (76) および (79) はそれぞれ

$$\frac{P(\mathbf{j}, \mathbf{A})}{P(-\mathbf{j}, \mathbf{A})} = e^{2\mathbf{A} \cdot \mathbf{j}} \quad (106)$$

$$W(\boldsymbol{\lambda}, \mathbf{A}) = W(-\boldsymbol{\lambda} + 2i\mathbf{A}, \mathbf{A}) \quad (107)$$

と修正される。ここでエントロピー生成  $2\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$  は Boltzmann 定数で規格化されているので、比較的大きな値をとっている。そのため、(106) 式の揺らぎの定理より、流れの分布  $P(\mathbf{j})$  の期待値あるいはピーク、その周辺に分布する確率変数  $\mathbf{j}$  も比較的大きな値をとると考えられる。ある量のスケールが大きくなると、Fourier 変換の元について共役な量は逆に小さくなることが知られているから、従って、各流れの係数場は小さくなる、すなわち  $\lambda_m \ll 1$  ( $m \in \{1, 2, \dots, N\}$ ) となる。これによってキュミュラント生成関数は係数場

について高次の項を落とすことができ、

$$W(\lambda, \mathbf{A}) \simeq W(\mathbf{0}, \mathbf{A}) + \sum_m (i\lambda_m) \frac{\partial W(\mathbf{0}, \mathbf{A})}{\partial (i\lambda_m)} - \frac{1}{2} \sum_{m,n} (i\lambda_m)(i\lambda_n) \left( \frac{\partial^2 W(\mathbf{0}, \mathbf{A})}{\partial (i\lambda_m) \partial (i\lambda_n)} \right) \quad (108)$$

を得る。よって、上式と揺らぎの定理 (107) を組み合わせ、またキュミュラントが

$$\nabla_{i\lambda} W(\mathbf{0}) = \langle \mathbf{j} \rangle = \mathbf{L} \mathbf{A} \quad (109)$$

$$\partial_{i\lambda_m} \partial_{i\lambda_n} W = \langle \delta j_m \delta j_n \rangle \quad (110)$$

であることを用いると、遙動散逸定理

$$\begin{pmatrix} \langle \delta j_1^2 \rangle & \langle \delta j_1 \delta j_2 \rangle & \cdots & \langle \delta j_1 \delta j_N \rangle \\ \langle \delta j_2 \delta j_1 \rangle & \langle \delta j_2^2 \rangle & \cdots & \langle \delta j_2 \delta j_N \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \delta j_N \delta j_1 \rangle & \langle \delta j_N \delta j_2 \rangle & \cdots & \langle \delta j_N^2 \rangle \end{pmatrix} = \mathbf{L} \quad (111)$$

が導出される。上式左辺は分散共分散行列と呼ばれ、行列の  $m$  行  $n$  列の要素は  $m$  番目の流れと  $n$  番目の流れの共分散に等しい。ここで、共分散は流れの偏差について可換である、すなわち  $j_m$  と  $j_n$  の共分散は  $j_n$  と  $j_m$  の共分散と等価であるから、分散共分散行列は対称行列である。(111) 式の遙動散逸定理はこの分散共分散行列が、流れのベクトルと親和力ベクトルを結びつける輸送行列に等しいことを示している。はじめ各親和力の規格化に用いた因子  $2k_B$  は、Johnson-Nyquist ノイズのような熱揺らぎに見られる分散と伝導度の比例係数に相当している。親和力を書き換えた際、あわせて輸送行列も  $2k_B T \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{L}$  と書き換えられているので、従来の遙動散逸定理とは矛盾しない。また分散共分散行列の対称性は輸送行列の対称性を示す Onsager の相反定理にも矛盾しない。

こうして、線形近似は各流れの分散共分散行列と輸送行列との等価性を導くことができる。この事実はそれ自体が後の解析で用いられるほか、加えて線形近似が Gaussian 近似に対応していることも示すことができる。すなわち、係数場について二次まで取ったキュミュラント生成関数とこの遙動散逸定理を用いると、Gauss 分布型のキュミュラント



生成関数および同時確率分布

$$W(\lambda, \mathbf{A}) = -\frac{1}{2} \lambda \cdot \mathbf{L} (\lambda - 2i\mathbf{A}) \quad (112)$$

$$P(\mathbf{j}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N \det \mathbf{L}}} \exp \left[ -\frac{1}{2 \det \mathbf{L}} (\mathbf{j} - \langle \mathbf{j} \rangle) \cdot \mathbf{L}^{-1} (\mathbf{j} - \langle \mathbf{j} \rangle) \right] \quad (113)$$

を得る。多変量 Gauss 分布関数については、その解析のための知見が既に多く見出されているから、次節以降、揺らぐ効率の評価にこれらを活用することにする。

## 2.2 輸送効率の期待値

前節では線型輸送方程式と、系に生じる流れが従う多変量 Gauss 分布について述べた。本節ではこれらを用いて輸送効率の評価を行うが、そのためには入力と出力の定義を明確にしておかなければならない。ここでは、1.3.4 項の多成分系の議論を踏襲する。すなわち、 $N$  個の流れが系に生じるとき、入力および出力エントロピー生成をそれぞれ

$$s_{\text{in}} \equiv \sum_{k \in I} 2A_k j_k \quad (114)$$

$$s_{\text{out}} \equiv \sum_{k \in O} 2A_k j_k \quad (115)$$

と定義し、これらの期待値に対して  $\langle s_{\text{in}} \rangle = \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \langle \mathbf{j}_{\text{in}} \rangle > 0$  と  $\langle s_{\text{out}} \rangle = \mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \langle \mathbf{j}_{\text{out}} \rangle \leq 0$  を要請する。ただし、添字集合は (31) 式と (32) 式に定義したものである。また、前節において各流れの親和力  $\mathbf{A}$  は  $2k_B$  で規格化されているとしたため、 $s_{\text{in}}$  および  $s_{\text{out}}$  は無次元量の流れとなっている。入りの流れと親和力のベクトル  $(\mathbf{j}_{\text{in}}, \mathbf{A}_{\text{in}})$ 、および出力の各ベクトル  $(\mathbf{j}_{\text{out}}, \mathbf{A}_{\text{out}})$  は同じく添字集合  $I, O$  によって分けられており、同時に輸送行列  $\mathbf{L}$  および線型輸送方程式は

$$\begin{pmatrix} \langle \mathbf{j}_{\text{in}} \rangle \\ \langle \mathbf{j}_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{II} & \mathbf{L}_{IO} \\ \mathbf{L}_{OI} & \mathbf{L}_{OO} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{\text{in}} \\ \mathbf{A}_{\text{out}} \end{pmatrix} \quad (116)$$

と区分けされる。これらが直感的に意味することも 1.3.4 項と同様である。入りの流れの一群が対応する親和力に駆動され、正の仕事をする。出力側の流れは入力によって輸送されてきた流れであるから、親和力に逆らってエントロピーを減少させる方向へ流れ

る。ただし、多成分系においては、入出力のエントロピーに対する正負の条件は、各群のエントロピー生成の総和に対して課されているものであることを注記しておく。入力と出力の仕分けには任意性があり、それゆえ系のパラメータの調節次第では個々の流れが作るエントロピー生成の期待値が制約条件と逆の符号を取ることもある。個々のエントロピー生成の期待値に対して正か負かの条件を課すことは困難であるから、入力の流れ全体、あるいは出力の流れ全体のエントロピー生成に対してそれぞれ正負の条件を課すものとする。

Gaussian 近似の遥動散逸定理 (111) によって、輸送行列の各要素、すなわち各流れの交差係数はそれらの共分散に等しいことが示されている。このことと線型輸送方程式 (116) を用いて入力および出力エントロピー生成の期待値を求めると

$$\begin{pmatrix} \langle s_{\text{in}} \rangle \\ \langle s_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle & \langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle \\ \langle \delta s_{\text{out}} \delta s_{\text{in}} \rangle & \langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (117)$$

$$= \Sigma \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad (118)$$

となる。ここで入出力の分散、共分散を  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} \mathbf{A}_{\text{out}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{L}_{OO} \mathbf{A}_{\text{out}}$  と定義した。ここで入出力エントロピー生成の輸送行列 (分散共分散行列)  $\Sigma$  が現れる。熱力学第二法則、すなわち流れの輸送行列  $\mathbf{L}$  の半正定値性から

$$\det \Sigma = \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle - \langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle^2 \geq 0 \quad (119)$$

が導かれるため、エントロピー生成に対する二次の輸送行列  $\Sigma$  もまた半正定値行列となり、熱力学第二法則に矛盾しないことが示される。また、入力と出力の分散は常に正であることから、上式を変形して

$$r^2 \equiv \frac{\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle^2}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle} \leq 1 \quad (120)$$

と書くことができる。各分散と共分散の二乗の比で表される  $r^2$  は相関係数と解釈することができる。統計学的には、この相関係数は二つの揺らぐエントロピー生成  $s_{\text{in}}$ 、 $s_{\text{out}}$  の間の相関を示す指標である。この場合において入力と出力との間に相関があるとは、単位量あたりの入力 (エントロピー増加) が輸送する量 (出力のエントロピー減少量) にあ

る程度の傾向が見られることを意味する。 $r^2 = 0$  すなわち無相関においては、入力と出力を構成する流れが全て熱揺らぎに従って独立に揺らいでいる状態に対応する。このとき、どの流れがどの流れを輸送しているか、といった情報が見受けられなくなってしまう。一方で完全相関  $r^2 = 1$  のときは、単位あたりの入力エントロピー生成が運ぶ出力エントロピー生成は一意的に定まる。入出力の一対一対応は出力の揺らぎが入力に帰着されることを意味し、よって輸送効率の入力の揺らぎのみに依存することになる。相関係数は  $0 < r^2 < 1$  の範囲内にあり、単位あたりの入力輸送する出力の量にはばらつきが生じる。また相関係数は 1 を超えることはない。

期待値ついでに線型法則が得られたので、次は入力および出力のエントロピー生成が従う確率分布を考えることにする。 $s_{\text{in}}$  と  $s_{\text{out}}$  が従う二変量の同時確率分布は

$$P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) \equiv \int d\mathbf{j} P(\mathbf{j}) \delta\left(s_{\text{in}} - \sum_{k \in I} A_k j_k\right) \delta\left(s_{\text{out}} - \sum_{k \in O} A_k j_k\right) \quad (121)$$

と定義され、 $N$  成分の流れが従う同時確率分布  $P(\mathbf{j})$  は線形近似によって Gauss 分布となっているので、入出力のエントロピー生成が従う二変量同時確率分布も同じく Gauss 型となる、すなわち、

$$P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det \Sigma}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle \\ s_{\text{out}} - \langle s_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix}^T \Sigma^{-1} \begin{pmatrix} s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle \\ s_{\text{out}} - \langle s_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix} \right] \quad (122)$$

を得る。ただし、 $\Sigma$  は (118) 式で定義したエントロピー生成に対する二次の輸送行列であり、遷移散逸定理から Gauss 分布の分散共分散行列として用いられている。この同時確率分布を用いて輸送効率  $\phi$  を

$$\langle \phi \rangle \equiv \left\langle \frac{-s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right\rangle \quad (123)$$

$$= P \int_{-\infty}^{\infty} ds_{\text{in}} ds_{\text{out}} \frac{-s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) \quad (124)$$

を定義する。ここで  $P$  は Cauchy の主値である。Cauchy の主値を取ることは、積分範囲を無限小量  $\Delta$  を用いて  $(-\infty, \Delta)$  と  $(\Delta, \infty)$  に区切ることであるから、無限小の仕事が有限の物理量を輸送する場合を禁じることに相当する。無限小の仕事が有限の物理量を輸送することはまた、無限大の効率に対応するものであるから、Cauchy の主値を取ることはこの極大な外れ値を除外することに対応していると解釈できる。

この積分の計算は付録 C に譲り、本節では結果のみを記載する。結果として、輸送効率の期待値は

$$\langle \phi \rangle = (1 - C) \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} + C \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \quad (125)$$

であることが判る。ただし定数  $C$  は Dawson 関数、すなわち Gauss 関数の Hilbert 変換 (付録 D 参照)、の導関数を用いて

$$C = DF' \left( \sqrt{\frac{\langle s_{\text{in}} \rangle^2}{2 \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}} \right) \quad (126)$$

と表される。また係数  $C$  は入力エントロピー生成の相対揺らぎ  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / \langle s_{\text{in}} \rangle^2$  に依存する。より正確には、入力の相対揺らぎの逆数に対する平方根であり、遙動散逸定理によって分散と期待値が同程度のスケールであることが示されているから、これはおおよそ系のサイズスケールを示す量であると解釈することができる (ただし Boltzmann 定数はこの中に繰り込まれている)。図 5 より、係数  $C$  は入力の相対揺らぎの逆数、すなわち系のサイズに対して非自明な振る舞いを示す。まず系のサイズが大ききとき、つまり  $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \gg 1$  の時には Dawson 関数の性質から  $C \approx \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / \langle s_{\text{in}} \rangle^2$  となる。サイズが大きくなることはすなわち相対揺らぎが小さくなることで、それに伴い  $C$  は減少し 0 へ収束していく。ある量への揺らぎの影響は系のサイズに反比例して減少していくという性質は、物理的に矛盾はしておらず [6, 13]、Dawson 関数のモデルはこれを再現することができるとも言える。係数  $C$  が収束した場合の効率の期待値は

$$\langle \phi \rangle \rightarrow \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} \equiv \phi_{\text{macro}} \quad (127)$$

であり、入出力それぞれの期待値の比で表される、従来の直観に従う結果を与える。以降、これをマクロにおける効率  $\phi_{\text{macro}}$  と表記する。一方で、系のサイズが減少していくと、 $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 4.51185 \dots$  において係数  $C$  は最小値を取る。さらにこの点を超えてサイズが減少していくと係数  $C$  が増大していく。サイズが小さい場合、すなわち相対揺らぎが大きい領域については、 $C \approx 1 - \langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  と近似される。この領域では効率の期待値は、相対揺らぎの逆数が調和平均  $\langle \langle s_{\text{in}} \rangle / s_{\text{in}} \rangle$  に近似されることを用いて、

$$\langle \phi \rangle \approx \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \left\langle \frac{\langle s_{\text{in}} \rangle}{s_{\text{in}}} \right\rangle \left( \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} \right) \quad (128)$$

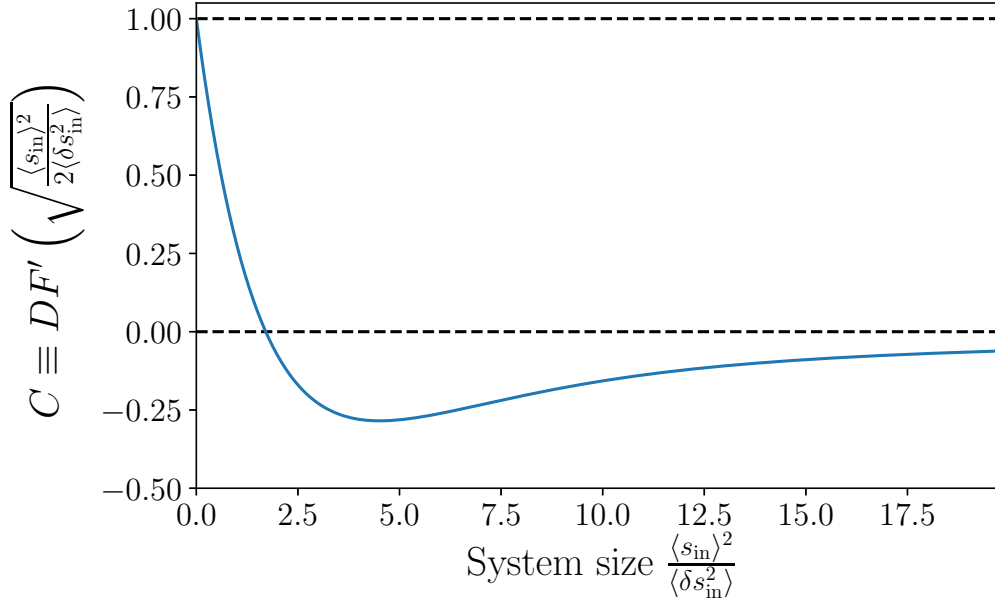


図5 : Dawson 関数の導関数 (126) の関数形。横軸を相対揺らぎ  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / \langle s_{\text{in}} \rangle^2$  の逆数としている。相対揺らぎの逆数は、遷動散逸定理から系のおおよそのサイズを与えるものと解釈される。Dawson 関数の導関数、すなわち係数  $C$  は  $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 0$  で最大値を持ち、その値は 1 である。付録 D より、係数  $C$  は相対揺らぎの逆数の増大と共に最大値 1 から減少し、 $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 4.51185 \dots$  において最小値  $C = -0.284749 \dots$  をとる。その後増加に転じ、 $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \rightarrow \infty$  の極限で係数  $C$  は 0 に収束する。

と表される。これは出力のエントロピー生成に線型回帰モデル  $s_{\text{out}} - \langle s_{\text{out}} \rangle \propto s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle$  を適用した場合の効率の表式に一致する。このとき回帰直線の比例定数は最小二乗法から求められる  $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  である。相対揺らぎが大きい極限  $\langle s_{\text{in}} \rangle^2 / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \rightarrow 0$  で係数  $C$  は最大値を取り  $C \rightarrow 1$  となる。その際にはこの回帰直線の比例係数、すなわち入力分散と入出力の共分散の比のみが残る。これによって揺らぎが大きい極限において、マクロにおける効率とは異なる表式

$$\langle \phi \rangle = \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \equiv \phi_{\text{bound}} \quad (129)$$

を得る。線型輸送においては、以下に証明する通り、これが効率の期待値の最大値を与える。そのため、以降ではこれを効率の上限  $\phi_{\text{bound}}$  と呼ぶことにする。

以上のことから、線型輸送および Gaussian 揺らぎの下では、輸送効率は揺らぎの影響

によって (125) 式のような補正を受けること、また効率の期待値は (129) 式で与えられる値によって上限付けられているらしいことが判った。以下では、(129) 式が確かに効率の期待値の上限値であることを証明する。その際、線型輸送方程式 (118) と相関係数の関係式 (120) を用いる。係数  $C$  は Dawson 関数の導関数であり、最大値が 1 であることは上に示した。よって係数に掛かる

$$\frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} \quad (130)$$

が正であることを示せばよい。入出力のエントロピー生成の期待値に対する線型輸送方程式は (118) 式で与えられているから、上式は

$$\frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} = \frac{\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle}{2\langle s_{\text{in}} \rangle} (1 - r^2) \quad (131)$$

と書き換えられる。定義より  $\langle s_{\text{in}} \rangle > 0$  であり、また出力の分散  $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle$  もまた常に正であるから、相関係数の特性 (120) より、与式が非負であることが確かめられる。こうして、輸送効率のマクロな値からのずれ  $\langle \phi \rangle - \phi_{\text{macro}}$  に対して

$$\langle \phi \rangle - \phi_{\text{macro}} = C \left( \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} \right) \quad (132)$$

$$\leq \left( \frac{-\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} - \frac{-\langle s_{\text{out}} \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} \right) \quad (133)$$

が得られたので、効率の期待値に対する上限  $\langle \phi \rangle \leq \phi_{\text{bound}}$  が示される。加えて、 $2\langle s_{\text{in}} \rangle = \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle + \langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle \geq 0$  であることから  $\phi_{\text{bound}} \leq 1$  が示され、この上限値は常に Carnot 効率を下回ることが確かめられる。

## 2.3 熱力学的不確定性

前節の議論により、揺らぎの影響を受ける輸送効率の期待値を得ることができた。すなわち、一般の輸送効率の期待値は従来のマクロな効率  $\phi_{\text{macro}}$  に補正項が加わる形で表され、また効率の期待値が Carnot 効率よりも小さい上限値を持つことを示したのである。

これらの結果を再掲すると、

$$\langle \phi \rangle = (1 - C) \phi_{\text{macro}} + C \phi_{\text{bound}} \quad (125)$$

$$\langle \phi \rangle \leq \phi_{\text{bound}} \leq 1 \quad (134)$$

となる。ここで  $\phi_{\text{bound}}$  は効率の上限を表し、(129) 式で定義されるが、線型輸送方程式 (118) から

$$\phi_{\text{bound}} \equiv 1 - 2 \frac{\langle s_{\text{in}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \quad (135)$$

と書き直すことができる。

本節では次に、この上限値  $\phi_{\text{bound}}$  が持つ物理的な意味について考察する。輸送効率の期待値  $\langle \phi \rangle$  が上限を持つということは、この効率の期待値が不等式

$$\langle \phi \rangle \leq 1 - 2 \frac{\langle s_{\text{in}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \quad (136)$$

あるいはこれを変形した

$$\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle} (1 - \langle \phi \rangle) \geq 2 \quad (137)$$

に従うことを意味する。不等式 (137) は輸送効率の期待値  $\langle \phi \rangle$  そのものではなく  $1 - \langle \phi \rangle$  について着目したものである。1 は Carnot 効率の相当するものであるから、これは Carnot 効率と輸送効率の差を表している。一方で入力エントロピー生成の期待値と分散の比は Fano 因子と呼ばれる量である [21]。相対揺らぎは分散を期待値の二乗で割っているため、遥動散逸定理より、系のサイズの情報を含んでいる。一方で Fano 因子は系のサイズを持たない、揺らぎの大きさのみを考慮した量である。また Fano 因子は、Poisson 分布の分散が期待値と等価であることを利用して、Poisson 分布を基準とした分散の大きさの尺度とも解釈できる。ただし Poisson 分布に従う量は無次元量であるため、上記の説明はエントロピーが Boltzmann 定数によって無次元化されていることを前提としている。

Fano 因子を相対揺らぎに変換するのは容易である。(137) 式より

$$\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle^2} \cdot \langle s_{\text{in}} \rangle (1 - \langle \phi \rangle) = \frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle^2} \left[ \langle s_{\text{in}} \rangle + \langle s_{\text{out}} \rangle \left( 1 + \frac{\langle \phi \rangle - \phi_{\text{macro}}}{\phi_{\text{macro}}} \right) \right] \geq 2 \quad (138)$$

である。上式中辺には入力と出力のエントロピー生成の和が現れる。これは明らかに系全体のエントロピー生成  $s_{\text{tot}} \equiv s_{\text{in}} + s_{\text{out}}$  である。また揺らぎによる補正項については (131) 式を用いて

$$\delta\phi \equiv \frac{\langle\phi\rangle - \phi_{\text{macro}}}{\phi_{\text{macro}}} = \frac{C \langle\delta s_{\text{out}}^2\rangle}{2 - \langle s_{\text{out}}\rangle} (1 - r^2) \quad (139)$$

なる量を導入することにする。これによって

$$\frac{\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle^2} \left( \langle s_{\text{tot}}\rangle + \langle s_{\text{out}}\rangle \delta\phi \right) \geq 2 \quad (140)$$

となる。こうして新たに不等式を得たが、その意味を考察する前に出力の相対揺らぎ  $\langle\delta s_{\text{out}}^2\rangle/\langle s_{\text{out}}\rangle$  に対しても同様な不等式が得られることを示しておく。そのためには入力の相対揺らぎと出力の相対揺らぎの間の関係性を考えればよい。線型方程式 (118) を基に、相関係数の定義 (120) およびマクロな効率  $\phi_{\text{macro}}$  と上限値  $\phi_{\text{bound}}$  の定義を用いると、

$$\frac{\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle^2} = r^2 \left( \frac{\phi_{\text{macro}}}{\phi_{\text{bound}}} \right)^2 \frac{\langle\delta s_{\text{out}}^2\rangle}{\langle s_{\text{out}}\rangle^2} \quad (141)$$

が得られる。マクロな効率は上限値を超えないこと、また相関係数  $r^2$  は 1 を超えないことから、結果として

$$\frac{\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle^2} \leq \frac{\langle\delta s_{\text{out}}^2\rangle}{\langle s_{\text{out}}\rangle^2} \quad (142)$$

となる。(140) 式について、右辺の  $\langle s_{\text{tot}}\rangle + \langle s_{\text{out}}\rangle \delta\phi$  は入力の期待値  $s_{\text{in}}$  と Carnot 効率と効率の期待値の差  $1 - \langle\phi\rangle$  から求められたものであるから、非負の量である。よって (140) 式と (142) 式を組み合わせると、

$$\frac{\langle\delta s_k^2\rangle}{\langle s_k\rangle^2} \geq \frac{2}{\langle s_{\text{tot}}\rangle + \langle s_{\text{out}}\rangle \delta\phi} \quad (k = \text{in, out}) \quad (143)$$

を得る。

(143) 式は入力あるいは出力エントロピー生成の相対揺らぎ  $\langle\delta s_k^2\rangle/\langle s_k\rangle^2$  が系全体のエントロピー生成とその揺らぎの補正によって下限付けられていることを示す。すなわち入力あるいは出力の相対揺らぎは無制限には縮小することができない。もし揺らぎの補正  $\delta\phi$  がなければ、これは熱力学的不確定性を再現する [47, 48]。すなわち、 $\delta\phi \rightarrow 0$  とお



くことにより

$$\frac{\langle \delta s_k^2 \rangle}{\langle s_k \rangle^2} \langle s_{\text{tot}} \rangle \geq 2 \quad (k = \text{in, out}) \quad (144)$$

が得られ、(62) 式を再現する。ただし右辺にあるはずの Boltzmann 定数  $k_B$  は、エントロピー生成の規格化のために消去されている。既に与えられている熱力学的不確定性の証明では大偏差解析が用いられており、長時間極限から得られる定常状態を仮定している。よって、揺らぎの影響  $\delta\phi$  が完全に減衰することはこの長時間極限と対応しているといえる。

こうして揺らぎの効率が従う不等式 (137) は熱力学的不確定性を再現することが確認された。このことは、効率の上限値  $\phi_{\text{bound}} = 1 - 2\langle s_{\text{in}} \rangle / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  が十分に物理的な意味を持つことを示している。一方で、不等式 (137) は熱力学的不確定性以外の輸送特性も再現することができる。以下に示すように、出力エントロピー生成、すなわち系から取り出せるパワーと効率の関係性 [87, 88] も示すことができる。(137) の両辺に出力エントロピー生成の期待値  $-\langle s_{\text{out}} \rangle$  を掛けることにより、

$$-\langle s_{\text{out}} \rangle \leq \frac{1}{2} \frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{1 + \delta\phi} \langle \phi \rangle (1 - \langle \phi \rangle) \quad (145)$$

を得ることができる。この不等式は出力エントロピー生成が効率によって上限付けられていることを示す。もし効率が Carnot 効率に到達した場合、すなわち  $\langle \phi \rangle \rightarrow 1$  となった場合、右辺は 0 へと近づき、出力も 0 に抑えられる。よって Carnot 効率に到達した場合、出力は 0 になると結論付けられる。この不等式は確率過程における効率と出力との間にトレードオフ関係 [87, 88] を再現し、加えて揺らぎによる補正を示唆している。

### 3 結果の考察

#### 3.1 効率の上限と相関係数

前章では揺らぎの影響を受ける輸送効率について、統計解析を用いてその期待値を計算することにより、評価することができた。結果を再掲すると、

$$\langle \phi \rangle = (1 - C) \phi_{\text{macro}} + C \phi_{\text{bound}} \quad (125)$$

$$\langle \phi \rangle \leq \phi_{\text{bound}} \leq 1 \quad (134)$$

$$\phi_{\text{bound}} = 1 - 2 \frac{\langle s_{\text{in}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \quad (136)$$

となっている。ただし  $\phi_{\text{macro}}$  は (127) 式で定義されたマクロな効率である。また係数  $C$  は (126) 式で定義された Dawson 関数の導関数であり、入力エントロピー生成の相対揺らぎ  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / \langle s_{\text{in}} \rangle^2$  に依存する量である。そのため、上の  $\langle \phi \rangle$  あるいは  $\phi_{\text{bound}}$  と  $\phi_{\text{macro}}$  は全て入出力エントロピー生成の期待値あるいは分散、共分散によって記述される。したがって、エントロピー生成の線型輸送方程式 (118) によって、輸送効率の期待値は入出力の分散  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$ 、 $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle$  と共分散  $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle$  の三つの量のみ依存していることが示される。本節ではこれら三つの量が輸送効率の期待値  $\langle \phi \rangle$  とどのように関わってくるかを考察する。

まず、入出力エントロピー生成の分散と共分散からなる独立なパラメータの三つ組 ( $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$ ,  $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle$ ,  $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle$ ) を別の三つ組 ( $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$ ,  $r^2$ ,  $\Lambda$ ) に変換する。 $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  はそのまま入力エントロピー生成の分散であり、また  $r^2$  は相関係数 (120) である。さらに  $\Lambda$  を入力と出力の分散比として

$$\Lambda = \frac{\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \quad (146)$$

と定義する。この分散比については、入出力エントロピー生成の輸送行列の半正定値性 (119) から  $0 \leq \Lambda \leq 1$  が得られ、また出力のエントロピー生成が負である条件  $\langle s_{\text{out}} \rangle \leq 0$  から  $r^2 \geq \Lambda$  が示される。相関係数  $r^2$  は共分散  $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle$  に対応し、また分散比  $\Lambda$  は出力の分散  $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle$  に対応するから、この三つ組 ( $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$ ,  $r^2$ ,  $\Lambda$ ) は互いに独立な量といえる。

これらのパラメータを用いることにより、輸送効率の上限値  $\phi_{\text{bound}}$  は

$$\phi_{\text{bound}} = (-r) \sqrt{\Lambda} = \sqrt{\Lambda r^2} \quad (147)$$

と書き直される。ここで入力と出力のエントロピー生成は負の相関  $r < 0$  であるから、 $-r = \sqrt{r^2}$  を用いた。上の式から、輸送効率の上限値は分散比あるいは相関係数の増大と共に大きくなっていくことがわかる。また完全相関  $r^2 = 1$  が実現したとき  $\phi_{\text{bound}} = \sqrt{\Lambda}$  となり、分散比の平方根のみに依存する。完全相関のときは出力の揺らぎが入力の揺らぎと一対一対応になり、このとき分散比  $\Lambda$  が入出力の揺らぎのスケールの比を与える。これにより、入出力の揺らぎの大きさの比が効率の上限を決めていると解釈することができる。通常、入力によるエントロピー変化は出力のエントロピー変化よりも規模が大きくなるため、入力の分散は出力の分散よりも大きくなる。そのため  $\Lambda \leq 1$  である。入力のエントロピー変化が全て出力のエントロピー減少に使われたとき、すなわち全エントロピー生成が 0 で Carnot に到達した場合、入力と出力の揺らぎ方は一対一かつばらつき幅も等しくなるために  $\Lambda = 1$  となる。

こうして、効率の上限値を上げるためには分散比  $\Lambda$  あるいは相関係数  $r^2$  を増大させればよいことがわかった。特に相関係数は入力と出力の交差関係を統計的に特徴付ける量であるので、輸送問題においては相関係数に注目する。輸送効率の上限と同様に、輸送効率の期待値  $\langle \phi \rangle$  と出力のパワー  $-\langle s_{\text{out}} \rangle$  はそれぞれ

$$\langle \phi \rangle = \frac{\sqrt{\Lambda r^2} - \Lambda}{1 - \sqrt{\Lambda r^2}} + C \frac{\Lambda(1 - r^2)}{1 - \sqrt{\Lambda r^2}} \quad (148)$$

$$-\langle s_{\text{out}} \rangle = \frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{2} \Lambda \left( \sqrt{\frac{r^2}{\Lambda}} - 1 \right) \quad (149)$$

と書き直すことができる。ここで係数  $C$  は入力の相対揺らぎの逆数から決まるが、この入力エントロピー生成の相対揺らぎは

$$\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle^2} = \frac{4}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \frac{1}{(1 - \sqrt{\Lambda r^2})^2} \quad (150)$$

と書かれる。相対揺らぎの逆数は系のサイズに相当するから、入力の分散  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  あるいは入力流れの伝導度  $\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}} = \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / 4$  が系のサイズを与える。よって (126) 式から、 $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \gg 1$  が揺らぎの補正がないマクロ極限  $C \rightarrow 0$  に相当し、一方で  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \ll 1$  が

ミクロの場合  $C \rightarrow 1$  に相当することがわかる。ただし分散が小さくなるときに相対揺らぎが大きくなるが、これは期待値が分散に比べて小さくなるからである。入力エントロピー生成の分散は系のサイズを与える因子として、出力  $-\langle s_{\text{out}} \rangle$  と揺らぎの係数  $C$  に現れるが、効率の上限 (147) とマクロな効率

$$\phi_{\text{macro}} = \frac{\sqrt{\Lambda r^2} - \Lambda}{1 - \sqrt{\Lambda r^2}} \quad (151)$$

には寄与しないことがわかる。

輸送効率の上限 (147) と同様に、マクロな効率 (151) も相関係数  $r^2$  に対して単調増加関数であることがわかる。したがって、輸送効率の向上は相関係数の増大によって実現できることが結論付けられる。また  $r^2 = 1$  のとき  $\langle \phi \rangle = \sqrt{\Lambda} = \phi_{\text{bound}}$  となり、完全相関が不等式  $\langle \phi \rangle \leq \phi_{\text{bound}}$  の等号成立条件であることがわかる。この条件に加えてさらに  $\Lambda = 1$  が課されると Carnot 効率が実現される、すなわち (134) 式が等式となる。また完全相関によって輸送効率が上限値に達したとき、出力 (149) は

$$-\langle s_{\text{out}} \rangle = \frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{2} \sqrt{\Lambda} (1 - \sqrt{\Lambda}) \quad (152)$$

となる。これは効率と出力のトレードオフ関係 (145) において等号が成立した状態に相当する。分散比  $\Lambda$  が 1 に到達したとき Carnot 効率が実現できるが、このとき出力が 0 になることが示される。またこの出力は入力分散  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  に比例している。入力の分散は系のサイズを特徴付けるものであったから、 $-\langle s_{\text{out}} \rangle / \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  を出力密度とみなすことができる。これより、出力密度は分散比  $\Lambda$  のみで表され、系のサイズが寄与していないことがわかる。

こうして、輸送効率の期待値  $\langle \phi \rangle$  とパワーの期待値  $-\langle s_{\text{out}} \rangle$  は入力エントロピー生成の分散  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle$  と相関係数  $r^2$ 、および分散比  $\Lambda$  の三つのパラメータによって記述される。輸送効率は相関係数を大きくすることで向上することができ、完全相関において上限値  $\phi_{\text{bound}} = \sqrt{\Lambda}$  に達する。完全相関により最大化された輸送効率とそのときのパワー (152) は分散比によって値が決められ、このとき効率とパワーは一方が上がれば他方が減少する、トレードオフ関係に従っていることが示される。例えば  $\Lambda = 1$  として Carnot 効率に達したとき、そのときのパワーは 0 となる。また他の例として、次節および次々節では 1.3.4 項で紹介した最大パワーおよび最大効率の条件を課した場合について考察することにする。

### 3.2 最大パワー時の効率

本節では出力の各流れに対応する親和力に対して最大パワーの条件を課し、これによってパラメータの自由度が減少した輸送効率の期待値がどのように記述されるかを見ることにする。1.3.4 項の (39) 式にあるように、最大パワーの条件は

$$\mathbf{A}_{\text{out}} = -\frac{1}{2} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}} \quad (153)$$

である。ここで各パラメータは前章と同じ表記を用いている。すなわち  $\mathbf{A}_{\text{in}}$  および  $\mathbf{A}_{\text{out}}$  はそれぞれ入力と出力の親和力ベクトルであり、 $\mathbf{L}_{OO}$  と  $\mathbf{L}_{OI}$  は線型輸送方程式 (116) 中の分割された輸送行列の各ブロックを示す。この条件の下で出力は最大となりその値は

$$-\langle s_{\text{out}} \rangle = \frac{1}{8} \rho^2 \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \quad (154)$$

となる。ここで現れるパラメータ  $\rho^2$  は

$$\rho^2 = \frac{\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}}}{\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}}} \quad (155)$$

で与えられる。この  $\rho^2$  という量は、前節で取り扱った相関係数に相当する量である。現に、遥動散逸定理から  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 4 \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle = 4 \mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} \mathbf{A}_{\text{out}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle = 4 \mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{L}_{OO} \mathbf{A}_{\text{out}}$  であり、これを最大パワー条件 (153) の下で相関係数の定義 (120) に代入すれば、上の表式が得られる。さらに (146) で定義した分散比  $\Lambda$  が  $\rho^2/4$  に等しいことも確かめられる。この条件下では相関係数と分散比が同等の量になることから、この特別な量を  $r^2$  とは区別して  $\rho^2$  と表記することにする。これによって、最大パワーはこの相関係数と入力のエントロピー生成の分散の、二つの量のみによって表現することができるようになった。輸送効率の期待値も同様に、これら二つの量のみで記述できることが確かめられる。最大パワー時の効率の期待値および入力エントロピー生成

の相対揺らぎは

$$\langle \phi^{\text{MP}} \rangle = \frac{1}{2} \frac{\rho^2}{2 - \rho^2} (1 + (1 - \rho^2) C) \quad (156)$$

$$\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle^2} = \frac{4}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2} \rho^2\right)^2} \quad (157)$$

となる。係数  $C$  は (126) 式で定義された Dawson 関数の導関数であり、ここに入力エン트로ピー生成の相対揺らぎが含まれる。入力の相対揺らぎが相関係数と入力の分散のみで記述され、 $C$  も同様であるから、したがって効率の期待値  $\langle \phi^{\text{MP}} \rangle$  もまた相関係数と入力の分散のみで記述される。また揺らぎの補正が消失したマクロの効率は  $C \rightarrow 0$  として

$$\phi_{\text{macro}}^{\text{MP}} = \frac{1}{2} \frac{\rho^2}{2 - \rho^2} \quad (158)$$

となり、この段階においては相関係数のみに依存することが再び確かめられる。このマクロの効率については、相関係数  $\rho^2$  を

$$Z = \frac{\rho^2}{1 - \rho^2} \quad (159)$$

と置き換えることにより 1.3.4 項にて得られた最大パワー時の効率の表式

$$\phi_{\text{macro}}^{\text{MP}} = \frac{1}{2} \frac{Z}{Z + 2} \quad (160)$$

を再現することができる。よって量  $Z$  は熱電性能指数に対応するものであることがわかる。上の定義から性能指数  $Z$  もまた相関係数のみに依存するため、性能指数と相関係数は一対一の対応である。相関係数が 1 に近づけば性能指数は増大し、 $\rho^2 \rightarrow 1$  で  $Z \rightarrow \infty$  に対応する。したがって、効率の向上は入出力の相関を高めることと対応していることがわかる。

一方で効率の上限は

$$\langle \phi^{\text{MP}} \rangle \leq \phi_{\text{bound}}^{\text{MP}} = \frac{1}{2} \rho^2 \quad (161)$$

となる。最大パワー時の効率は相関係数  $\rho^2$  によって上限付けられており、相関係数の最大値が 1 であるので、効率は 0.5 までしか到達しない。これは Curzon-Ahlborn 極限を

再現する [14]。これはつまり、出力を最大にする条件下では、輸送効率は Carnot 効率に到達しないことを意味する。この事実は次節で扱う最大効率の条件での結果と対照的である。

### 3.3 最大効率

同様に 1.3.4 項の (38) 式に倣って、出力エントロピー生成の親和力  $\mathbf{A}_{\text{out}}$  に対する最大効率の条件を

$$\mathbf{A}_{\text{out}} = \frac{-1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho^2} (\mathbf{L}_{OO})^{-1} \mathbf{L}_{OI} \mathbf{A}_{\text{in}} \quad (162)$$

とする。ここで現れる  $\rho^2$  は前節の相関係数 (155) と同じ量である。またこの条件を用いて相関係数 (120) を計算すると、 $r^2 = \rho^2$  が再現される。このときの出力、効率の期待値および入力の変動はそれぞれ

$$-\langle s_{\text{out}} \rangle = \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle \sqrt{1 - \rho^2} \frac{1 - \sqrt{1 - \rho^2}}{1 + \sqrt{1 - \rho^2}} \quad (163)$$

$$\langle \phi^{\text{max}} \rangle = \frac{1 - \sqrt{1 - \rho^2}}{1 + \sqrt{1 - \rho^2}} \left( 1 + C \sqrt{1 - \rho^2} \right) \quad (164)$$

$$\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{\langle s_{\text{in}} \rangle^2} = \frac{4}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \frac{1}{1 - \rho^2} \quad (165)$$

となる。係数  $C$  も前節と同様の値であり、入力の変動で与えられる。よって、最大効率の条件においてもそれぞれの量が相関係数と入力の分散のみに依存していることが示された。この場合においても同様に、 $C \rightarrow 0$  におけるマクロの効率

$$\phi_{\text{macro}}^{\text{max}} = \frac{1 - \sqrt{1 - \rho^2}}{1 + \sqrt{1 - \rho^2}} \quad (166)$$

は相関係数  $\rho^2$  のみで表されるようになる。(159) 式で定義されている性能指数を用いると、最大パワーの条件と同様に 1.3.4 項の結果

$$\phi_{\text{macro}}^{\text{max}} = \frac{\sqrt{1 + Z} - 1}{\sqrt{1 + Z} + 1} \quad (167)$$

を再現することができる。また、最大効率の条件の下での効率の上限は

$$\phi_{\text{bound}}^{\text{max}} = 1 - \sqrt{1 - \rho^2} \quad (168)$$

で与えられ、やはり相関係数  $\rho^2$  で決定される。最大効率の条件においては、完全相関  $\rho^2 = 1$  が実現されたときに Carnot 効率  $\langle \phi^{\text{max}} \rangle = 1$  が達成される。しかし、完全相関で Carnot 効率が達成されたとき、出力は (163) 式から 0 であることが示される。この事実もまた、Carnot 効率において出力が 0 となるトレードオフ関係 (145) を再現するものである。

### 3.4 Aharonov-Bohm-Casher リング

前節と前々節では最大パワー効率と最大効率の条件の下で輸送効率とパワーについて考察した。本節では、線型輸送の例を一つ挙げてこれらの結果を図示する。

3.1 節での考察から、輸送効率の向上のためには入力エントロピー生成と出力エントロピー生成の相関係数を増大させればよいことがわかった。相関係数を 1 に近づけるためには、1.4.2 節のように理想的なエネルギーフィルタの作成を目指すことも方針の一つであるが、本節では電流、熱流の二成分だけでなく、より多くの流れが存在する多成分系を考える。相関係数の定義 (120) によれば、二成分よりも多い多成分系においては追加された自由度によって  $r^2 = 1$  を実現しうる可能性が存在する。すなわち入出力の分散あるいは共分散は  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{II} \mathbf{A}_{\text{in}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{in}} \cdot \mathbf{L}_{IO} \mathbf{A}_{\text{out}}$ 、 $\langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle = 4\mathbf{A}_{\text{out}} \cdot \mathbf{L}_{OO} \mathbf{A}_{\text{out}}$  であるから、一般の多成分系では輸送行列の要素だけでなく各流れの親和力を含んでいる。これによって、二成分系よりも一つ自由度が多い三成分系では、新たに追加された流れの親和力が輸送特性の調節パラメータになる。

三成分系の例としては、端子を一つ増やした三端子系 [89] と、スピン流を含む熱電スピン変換 [90, 91, 92, 93] が挙げられる。ここでは本研究のスピントロンクスへの応用も念頭において、熱電スピン変換に注目することにする。その例として、Aharonov-Bohm-Casher リング (ABC リング) を考える [94, 95]。ABC リングでは、リング状の伝導体を通過する電子の波動関数とリングを貫く磁場のベクトルポテンシャルが相互作用する Aharonov-Bohm 効果と、磁場の代わりに電場を印加して波動関数と相互作用させる Aharonov-Casher 効果の、ふたつの量子効果が生じているとする。両効果とも伝導体を通過する電子の波動関数に対して、その位相をずらす効果を及ぼすことができる。これらの効果によって生じる位相の補正をそれぞれ AB 位相と AC 位相という。もし系にアップスピンの電子とダウンスピンの電子が混在するとき、AB 位相と AC 位相の両方が加



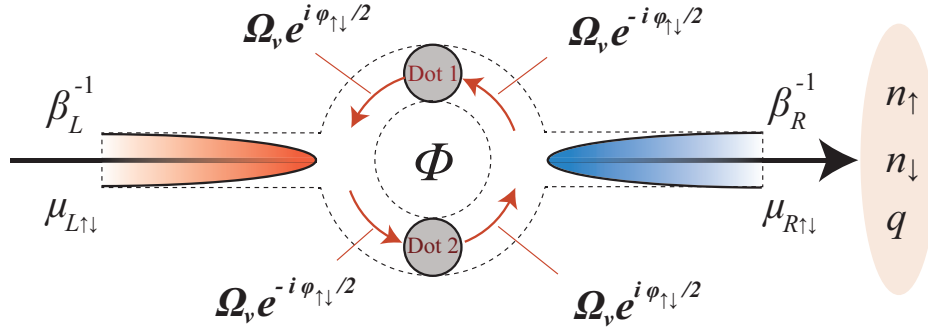


図6 : 二重量子ドットで実装された Aharonov-Bohm-Casher リングの概念図。左右の端子と並列して接続される二つの量子ドットからなる。左端子に逆温度  $\beta_L^{-1}$  とアップスピン電子およびダウンスピン電子の化学ポテンシャル  $\mu_{L\sigma}$  が、右端子に逆温度  $\beta_R^{-1}$  と化学ポテンシャル  $\mu_{R\sigma}$  が与えられる ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ )。ドットの中に磁場  $\Phi$  が通り、これにより AB 効果が起こる。端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  と各ドット間のトンネル行列要素は  $\Omega_\nu$  で、均一とする。また 1、2 でラベル付けされた二つの量子ドットのエネルギー準位をそれぞれ  $\epsilon_1, \epsilon_2$  と表記する。スピン  $\sigma$  の電子の波動関数に対する AB-AC 位相はそれぞれのドット-端子間で  $\varphi_\sigma/2$  で、簡単のため均一であるとする。この系において、伝導体を透過するアップスピン電子数、ダウンスピン電子数および熱量をそれぞれ  $n_\uparrow, n_\downarrow, q$  とする。

わったとき、電場は時間反転について対称で磁場は時間反転について反対称であるから、

$$\{ \text{アップスピン電子の位相シフト} \} = \{ \text{AC 位相} \} + \{ \text{AB 位相} \} \quad (169)$$

$$\{ \text{ダウンスピン電子の位相シフト} \} = \{ \text{AC 位相} \} - \{ \text{AB 位相} \} \quad (170)$$

となる。AB 位相と AC 位相は独立したパラメータであるので、したがってアップスピンとダウンスピンの位相シフトは独立に調節することができる。波動関数の位相のずれは伝導体の波動関数の透過確率  $T_\sigma(E)$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) を変化させることができるので、これによってアップスピン電子とダウンスピン電子の伝導度を独立して調節することができ、スピン流の輸送が可能となる。

本節で考える ABC リングのモデルは図6の通りである。ここでは単一準位の量子ドットを二つ平行に並べ、その間に磁場を通すことによって AB 効果を生じさせる。一方で AC 効果は電場の印加に替わり、Rashba スピン軌道相互作用で代用する [94, 95]。この量子ドットリングに左右二つの端子を取り付け、それぞれ逆温度  $\beta_L$  と  $\beta_R$  を与える。端子  $r$  におけるスピン  $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$  の電子に対しては、化学ポテンシャルが  $\mu_{r\sigma}$  が与えられる。端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  と各ドット間のトンネル行列要素は  $\Omega_\nu$  で、ここでは簡単のため

めにスピンと端子ごとの区別はせず、均一とする。スピン  $\sigma$  の電子の波動関数に対する AB-AC 位相はそれぞれのドット-端子間で  $\varphi_\sigma/2$  で、これも簡単のために各伝導路で均一であるとする。スピン  $\sigma$  の電子の透過確率  $T_\sigma(E)$  はトンネル行列要素を用いた脱出レート (式 (55) 参照) と ABC 位相  $\varphi_\sigma$  で与えられる。この透過確率を Landauer-Büttiker 公式に代入することにより、アップスピンの透過電子数  $n_\uparrow$  とダウンスピンの透過電子数  $n_\downarrow$ 、および透過熱量  $q$  が得られる。これらを用いて、電流  $j_c \equiv \dot{n}_\uparrow + \dot{n}_\downarrow$ 、スピン流  $j_s \equiv \dot{n}_\uparrow - \dot{n}_\downarrow$ 、および熱流  $j_h = \dot{q}$  を得る。これらの流れに対する親和力はそれぞれ  $A_c = (\delta\mu_\uparrow + \delta\mu_\downarrow)/2$ 、 $A_s = (\delta\mu_\uparrow - \delta\mu_\downarrow)/2$ 、 $A_h = \delta\beta$  である。これらの親和力が温度  $k_B T$  に比べて十分小さいとして Landauer-Büttiker 公式に対して線形近似を施し、輸送方程式を得る。これら計算の詳細は付録 E に記載する。このモデルで輸送行列を決定する量は各ドットのエネルギー準位  $\epsilon_d$  と各スピンの電流に対する平均化学ポテンシャル  $\bar{\mu}_\sigma \equiv (\mu_{L\sigma} + \mu_{R\sigma})/2$ 、接合部の温度  $\beta = (\beta_R + \beta_L)/2$  と (55) 式で定義された脱出レート  $\Gamma$  であり、また輸送行列は規格化された逆温度  $\Gamma\beta$  および規格化されたドット準位

$$\omega_{d\sigma} = \frac{\epsilon_d - \bar{\mu}_\sigma}{\Gamma} \quad (171)$$

に依存する。以下の考察では  $\Gamma\beta = 1$  とおき、また規格化されたエネルギーに関しては  $(\omega_{1\uparrow}, \omega_{2\uparrow}, \omega_{1\downarrow}, \omega_{2\downarrow}) = (3.25, 2.75, 7.5, 7.0)$  と置いている。

これらのセットアップの下で三成分の輸送効率を考える。効率の定義についてであるが、当初の熱発電から目的が外れることになるが、スピントロニクスでは電子スピンによる発電よりも電流によるスピン生成の方が重要視されるためにスピン角運動量の輸送効率を考えることにする。本節の議題は三成分の輸送であるから、電流によるスピン輸送に加えて温度勾配から駆動される熱流を考える。すなわち熱流にもスピンの輸送を担わせる場合を考える。このときのスピン輸送効率は

$$\phi = \frac{-A_s j_s}{A_c j_c + A_h j_h} \quad (172)$$

で定義される。出力はスピン流で、そのパワーはスピンの蓄積に対応する。従来の電気スピン変換に熱流を加え、そのとき熱流の親和力すなわち逆温度勾配を変化させて相関係数および輸送効率の期待値を調節することにする。

まず、追加された熱流の親和力が相関係数とマクロな効率にどう影響を与えるかを見る。図 7 は最大パワーの条件 (38) あるいは最大効率の条件 (39) の下で熱流の親和力  $A_h$  を変えたときの (パネル (a)) 相関係数  $\rho^2$  と (パネル (b)) 最大パワー時のマクロな輸送効率-パワーの関係、および (パネル (c)) 最大効率条件下のマクロな輸送効率-パワー関係を

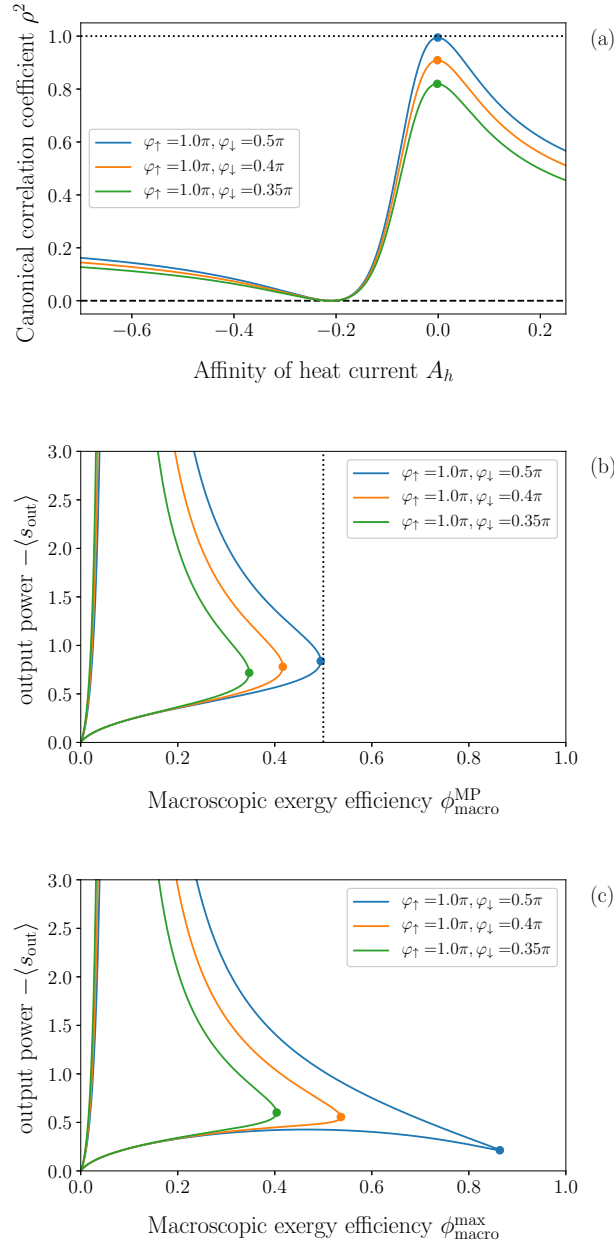


図7 : ABC リングにおける輸送特性。最大パワーの条件 (38) あるいは最大効率の条件 (39) を課した時の (a) 相関係数の熱流親和力  $A_h$  依存性、(b) 最大パワー時のマクロ効率と最大パワーの変化図、(c) マクロな最大効率とパワーの変化図を图示している。ABC 移送の組  $(\varphi_\uparrow, \varphi_\downarrow)$  としては  $(\pi, 0.5\pi)$ 、 $(\pi, 0.4\pi)$ 、および  $(\pi, 0.35\pi)$  を選んだ。効率とパワーの変化図は熱流の親和力  $A_h$  を変化させて描画したものであり、変化させた  $A_h$  の範囲はパネル (a) の横軸に等しい。また電流の親和力は  $A_c = 0.21$  とおき、前述の通り  $\Gamma\beta = 1$ 、 $(\omega_{1\uparrow}, \omega_{2\uparrow}, \omega_{1\downarrow}, \omega_{2\downarrow}) = (3.25, 2.75, 7.5, 7.0)$  としている。図中のマーカーは相関係数が最大となった点を示している。

表したものである。(b) および (c) は横軸がマクロな効率、縦軸がパワーを示す。このときアップ電子およびダウン電子の ABC 位相の組  $(\varphi_{\uparrow}, \varphi_{\downarrow})$  として、 $(\pi, 0.5\pi)$ 、 $(\pi, 0.4\pi)$ 、および  $(\pi, 0.35\pi)$  の場合を図示した。はじめに電流の親和力  $A_c$  を与え、出力となるスピン流の親和力に対して最大パワー条件あるいは最大効率条件を課し、熱流の親和力  $A_h$  は図 7(a) の横軸の通り変化させる。各  $A_h$  における相関係数を図 7(a) に、またマクロ効率とパワーの値をそれぞれの条件下で図 7(b)、7(c) に示した。

これより、相関係数あるいはマクロな輸送効率が熱流の親和力によって調節され、また相関係数を最大化させることができる。図中の点は相関係数の最大点であり、このとき効率も最大値を取る。特に  $(\varphi_{\uparrow}, \varphi_{\downarrow})=(\pi, 0.5\pi)$  のとき、相関係数の最大値は 1 に近い値をとる。これは電子の透過確率が  $\cos^2 \varphi_{\sigma}$  に依存しているため、アップスピンの電子が伝導しやすくなる一方でダウン電子が伝導しづらくなることに起因する。すなわち、系がスピントラップとしてはたらいっていることがわかる。このとき、相関係数  $\rho$  は 1 に近づき、最大パワー時には効率が 0.5 に近づき、一方最大効率条件下では効率 1 かつパワー 0 に近づいている。また各スピンの透過確率は規格化されたエネルギー準位  $\omega_{1\sigma}$ 、 $\omega_{2\sigma}$  の差に依存しており (付録 E、(313) 式参照)、二つの量子ドットのエネルギー準位を近づけることによって、エネルギーに対する透過確率の分布が鋭くなることがわかる。

こうして熱電気-スピン変換のマクロ効率とパワーが熱流の親和力  $A_h$  で調節されることがわかった。次に輸送効率の上限値  $\phi_{\text{bound}}$  についてみることにする。図 8 は入力エントロピー生成の Fano 因子  $\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle / \langle s_{\text{in}} \rangle$  (2.3 節、(137) 式参照) と効率の期待値の上限値との差  $\phi_{\text{bound}} - \langle \phi \rangle$  について図示したものである。各パラメータは図 7 と同様のものを用いて、最大パワー条件の例を図 8(a) に、最大効率条件の例を図 8(b) に示した。図中の赤斜線で塗られた領域は不等式 (136) が破れる領域を示している。3.1 節では相関係数が 1 になったとき、すなわち完全相関のときに効率の期待値が上限値に到達することを示した。図 8 はこれを再現し、スピントラップの場合  $(\varphi_{\uparrow}, \varphi_{\downarrow})=(\pi, 0.5\pi)$  において効率が上限値に漸近していることがわかる。また図 8 からは、図中の菱形が示すように、相関係数が 1 のとき以外にも効率が上限値に達している場合が存在することがわかる。これは相関係数が 0 の場合であり、最大パワー条件の効率の表式 (156) および最大効率条件の効率の表式 (164) から確かめることができる。ただし相関係数が 0 の場合、効率の上限値および期待値、パワーの期待値は全て 0 となり、デバイスとしては価値を持たないことになる。

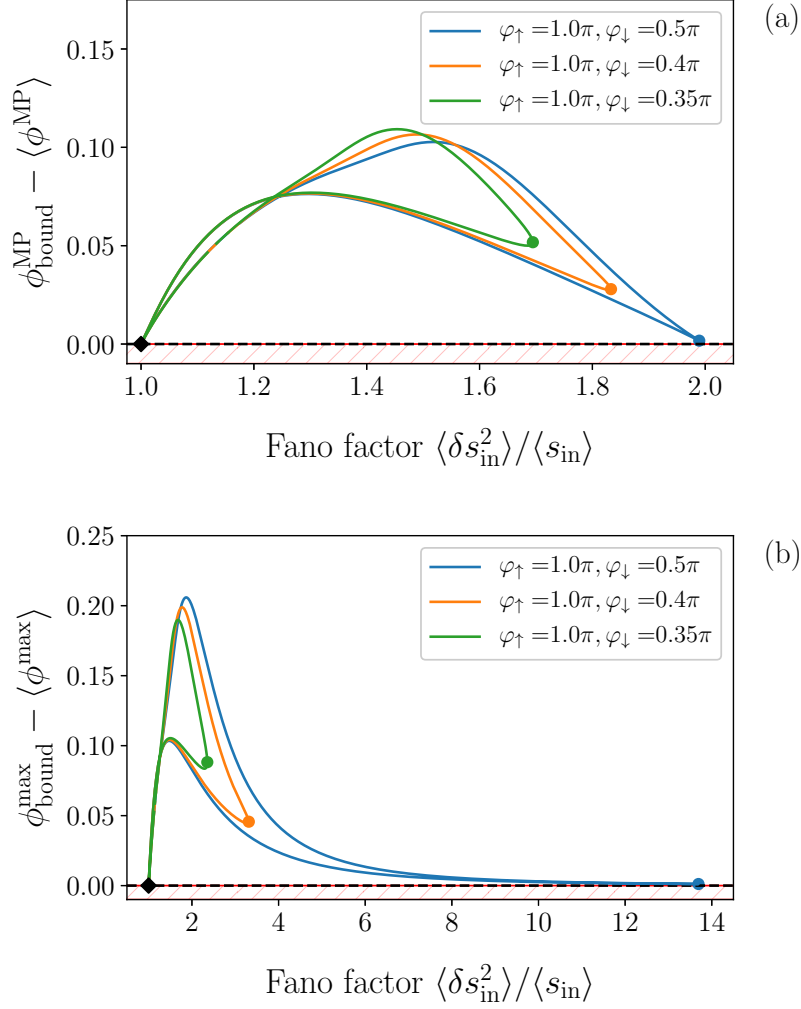


図8 : Fano 因子と効率の差  $\phi_{\text{bound}} - \langle \phi \rangle$  の対応。図7と同様のパラメータ  $A_c = 0.21$ 、 $\Gamma\beta = 1$ 、 $(\omega_{1\uparrow}, \omega_{2\uparrow}, \omega_{1\downarrow}, \omega_{2\downarrow}) = (3.25, 2.75, 7.5, 7.0)$  を用いて、(a) 最大パワー条件および (b) 最大効率条件の下で図示している。熱流の親和力  $A_h$  を図7(a)の横軸と同じ範囲で変化させ、各  $A_h$  における Fano 因子 ((137) 式参照) と効率の期待値の上限値との差  $\phi_{\text{bound}} - \langle \phi \rangle$  を描画している。赤斜線で塗られた領域は不等式 (136) が破れる領域を示している。ABC 移送の組  $(\varphi_{\uparrow}, \varphi_{\downarrow})$  としては  $(\pi, 0.5\pi)$ 、 $(\pi, 0.4\pi)$ 、および  $(\pi, 0.35\pi)$  を選んだ。図中の菱形は相関係数 0 の点を示し、それ以外のマーカーは相関係数が最大となった点を示している。

## 4 結論

本研究では確率および統計の解析手法を用いて、微小系における輸送問題に対する揺らぎの効果を調べた。微小系で測定される流れが従う確率分布は、各流れの期待値が Onsager 行列で記述される線型輸送方程式に従うという条件の下、揺らぎの定理に従った Gauss 分布となる。これを用いて、入力と出力に分けられたエントロピー生成の比で輸送効率を作り、その期待値の表式を得た。またこの表式から、入出力エントロピー生成の揺らぎによる輸送効率の非自明な補正を見出した。

また揺らぎの効果を含む輸送効率について表式を得たことで、次の二つの事柄について考察を進めた。一つは輸送現象に絡む様々な関係性、特に熱力学的不確定性についての考察である。Carnot 効率が輸送効率の期待値の上限であることは周知の通りであるが、本研究では Carnot とは別の、揺らぎによって現れる上限の存在を示した。この上限値に関しては、この事実から熱力学的不確定性や効率-パワー間のトレードオフ関係が導けることから、十分に意味を持つ量であると結論付けることができる。

もう一つは微小系における (熱電) 性能指数の解釈についてである。線型近似から Gauss 分布を導出する際、Onsager の輸送行列の各要素が Gauss 分布の各々の流れの分散や共分散に対応することを示した。この遥動散逸関係によって、性能指数を分散や共分散といった統計量で記述することができる。すなわち、性能指数は入力と出力の間の相関係数で表すことができる。このことは Gaussian 近似の下で正確に証明され、一般に輸送効率の向上は相関係数を大きくすることによって実現できることを示した。相関係数を 1 に近づける方法については、1.4.2 項で示したように理想的なエネルギーフィルタを作る方法が挙げられる。加えて、熱流と電流のみの二成分系をより多くの流れが生じる多成分系へ拡張し、追加された自由度で相関係数を調整する方法も 3.4 項に示した。入力と出力の相関が完全相関に到達したとき、一般には効率の期待値の上限値と出力の期待値は非零の値を持つ。しかし効率と出力の間にはトレードオフ関係が存在し、出力を高めようとするとも効率は Carnot 効率から遠ざかり、一方 Carnot 効率に近づくと出力は減衰していく。本研究ではまた、完全相関時における効率と出力の期待値は、一般に入力と出力のエントロピー生成の分散の比で与えられることを示した。これにより輸送効率の向上に伴う出力の低減を定量的に見ることができるようになる。輸送効率の向上はデバイスの微細化によって実現され、それに伴い出力が減少している。しかし本研究の結果は、3.1 節で示したように、単位サイズあたりの出力の大きさが維持されていることを示唆している。すなわち、高密度に素子を集積することによって高効率かつ高い出力が実現できる可能性を示している。1.4.2 項の量子ドット系で例えるならば、同一のエネルギー準

位を持つ量子ドットのエネルギーフィルタを並列に接続することに対応する。

この理論的枠組みは対称な輸送行列に対してのみ、証明が与えられている。磁場を含んだ例のように輸送行列が時間反転非対称な場合や、Onsager 理論の適用外となる非線形な輸送問題に対しては、更なる議論が必要である。

## 付録

### A 単一準位量子ドットの透過確率

ここでは 1.4.2 項における、単一準位の量子ドットにおける電子の波動関数の透過確率を計算する。手法は Green 関数法を用いる [23]。モデルは図 3 と同じで、系の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{lead}} + \hat{H}_{\text{dot}} + \hat{V} \quad (173)$$

で与えられる。ここで  $\hat{H}_{\text{lead}} \equiv \hat{H}_L + \hat{H}_R$  と  $\hat{H}_{\text{dot}}$ 、および  $\hat{V} \equiv \hat{V}_L + \hat{V}_R + H.c.$  はそれぞれ端子の Hamiltonian、量子ドット準位の Hamiltonian、およびこれらの間の相互作用項であり、

$$\hat{H}_r = \sum_{\nu} \epsilon_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{a}_{r\nu} \quad (174)$$

$$\hat{H}_{\text{dot}} = \epsilon_d \hat{c}_d^{\dagger} \hat{c}_d \quad (175)$$

$$\hat{V}_r = \sum_{\nu} \Omega_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{c}_d \quad (176)$$

で定義される。また  $\hat{a}_{r\nu}$ 、 $\hat{a}_{r\nu}^{\dagger}$  はそれぞれ端子  $r$ 、準位  $\nu$  を占める電子に対する消滅あるいは生成演算子、 $\hat{c}_d$ 、 $\hat{c}_d^{\dagger}$  はドットにおける電子の消滅生成演算子を表す。端子  $r$ 、準位  $\nu$  のエネルギーは  $\epsilon_{\nu}$  と表記し、量子ドットのエネルギー準位は  $\epsilon_d$  とする。相互作用項に現れる  $\Omega_{r\nu}$  は端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  と量子ドットとの間のトンネル行列要素であり、エネルギーの次元を持つ。

ここでは、Green 関数法を用いて透過確率を見積もり、そこから Landauer–Büttiker 公式を用いて電流、熱流を得ることができる。Green 関数は

$$\hat{G}^{\dagger}(E) \hat{G}(E) = \hat{I} \quad (177)$$



を満たす。具体的には

$$\left( \begin{array}{c|c|c} E\hat{I} - \hat{H}_L & \hat{V}_L & 0 \\ \hline \hat{V}_L^\dagger & E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}} & \hat{V}_R^\dagger \\ \hline 0 & \hat{V}_R & E\hat{I} - \hat{H}_R \end{array} \right) \left( \begin{array}{c|c|c} \hat{G}_{LL}(E) & \hat{G}_{Ld}(E) & \hat{G}_{LR}(E) \\ \hline \hat{G}_{dL}(E) & \hat{G}_{dd}(E) & \hat{G}_{dR}(E) \\ \hline \hat{G}_{RL}(E) & \hat{G}_{Rd}(E) & \hat{G}_{RR}(E) \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c|c|c} \hat{I} & 0 & 0 \\ \hline 0 & \hat{I} & 0 \\ \hline 0 & 0 & \hat{I} \end{array} \right) \quad (178)$$

と定義する。ここで注目すべきはリングにおける電子の伝導であるので、 $\hat{G}_{dd}$  について解くこととする。従って  $\hat{G}_{Ld}$ 、 $\hat{G}_{dd}$ 、および  $\hat{G}_{Rd}$  についての連立方程式を取り出すと、

$$(E\hat{I} - \hat{H}_L) \hat{G}_{Ld}(E) + \hat{V}_L \hat{G}_{dd}(E) = 0 \quad (179)$$

$$\hat{V}_L^\dagger \hat{G}_{Ld}(E) + (E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}}) \hat{G}_{dd}(E) + \hat{V}_R^\dagger \hat{G}_{Rd}(E) = \hat{I} \quad (180)$$

$$\hat{V}_R \hat{G}_{dd}(E) (E\hat{I} - \hat{H}_R) \hat{G}_{Rd} = 0 \quad (181)$$

であるので、

$$\hat{G}_{dd}^{R(A)}(E) = \left[ (E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}}) - \hat{V}_L^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_L} \hat{V}_L - \hat{V}_R^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_R} \hat{V}_R \pm i\delta \right]^{-1} \quad (182)$$

を得る。ここで、極の回避の仕方によって上式の解は遅延 Green 関数  $G_{dd}^R(E)$  あるいは先進 Green 関数  $G_{dd}^A(E)$  に分かれる。積分経路をずらす微量  $i\delta (\rightarrow 0)$  の符号は遅延 Green 関数、先進 Green 関数についてそれぞれ +、- とする。

さらに計算を進めるために、以下ではいくつかの近似を施す。まず、Fock 表現で書かれた上式の演算子を一粒子の波動関数  $|d\rangle$  および  $|rv\rangle$  で書き直す。すなわち、

$$E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}} \rightarrow E - \epsilon_d |d\rangle\langle d| \quad (183)$$

$$\hat{V}_r^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_r \pm i\delta} \hat{V}_r \rightarrow \Sigma_r^{R(A)}(E) |d\rangle\langle d| \quad (184)$$

と置き換える。ただし

$$\Sigma_r^{R(A)}(E) = \sum_{\nu} \frac{|\Omega_{r\nu}|^2}{E - \epsilon_{r\nu} \pm i\delta} = \text{Re} \Sigma_r^{R(A)}(E) \mp i\pi \sum_{\nu} |\Omega_{r\nu}|^2 \delta(E - \epsilon_{r\nu}) \quad (185)$$

は端子  $r$  の自己エネルギーである。さらに、この自己エネルギーについて Wide-band 極限を取る。これは状態密度、すなわち自己エネルギーの虚部について、密度分布の幅が両端子の電位差よりも十分広く、また Fermi 面付近では十分平坦であることを仮定する。これにより、Kramers-Kronig の関係式から自己エネルギーの実部が Fermi 面付近では寄与しなくなることも示され、結果として

$$\text{Re} \Sigma_r^{R(A)} \rightarrow 0 \quad (186)$$

となり、自己エネルギーは虚部のみが残って

$$\Sigma_r^{R(A)}(E) = i\pi \sum_{\nu} |\Omega_{r\nu}|^2 \delta(E - \epsilon_{r\nu}) \equiv \frac{i\Gamma}{2} \quad (187)$$

となる。ただし  $\Gamma$  は端子-ドット間における電子の透過のしやすさを示し、脱出レート (escape rate) と呼ばれる。ここでは簡単のために左右端子で  $\Gamma$  は同じであるとした。この脱出レートは Wide-band 極限によって定数として扱われ、エネルギーの次元を持つため Planck 定数で割った  $\Gamma/h$  がよく用いられる。この近似を用いると、 $G_{dd}^{R(A)}$  について

$$G_{dd}^{R(A)}(E) = \frac{1}{E - \epsilon_d \pm i\Gamma} \quad (188)$$

を得る。ここで、符号は遅延 Green 関数  $G_{dd}^R$  ならば +、先進 Green 関数  $G_{dd}^A$  なら - である。遅延 Green 関数と先進 Green 関数の差で表されるスペクトル関数とこの脱出レートをを用いて、透過確率は

$$\frac{T(E)}{h} = \frac{\Gamma}{h} \left( i \frac{G_{dd}^R - G_{dd}^A}{2\pi} \right) \quad (189)$$

と書ける。これより、Landauer–Büttiker 公式から電流および熱流の公式

$$j_c = \frac{1}{h} \int dE T(E) (f_L(E) - f_R(E)) \quad (190)$$

$$j_h = \frac{1}{h} \int dE T(E) (E - \bar{\mu}) (f_L(E) - f_R(E)) \quad (191)$$

が得られ、透過確率は

$$T(E) = \frac{\Gamma^2}{(E - \epsilon_d)^2 + \Gamma^2} \quad (192)$$

と計算される。ただしまた端子  $r$  の Fermi 分布関数を

$$f_r(E) = \frac{1}{e^{\beta_r(E - \bar{\mu} \pm \delta\mu/2)} + 1} \quad (193)$$

とした。 $\delta\mu$  の符号は  $r = L$  ならば  $+$ ,  $r = R$  ならば  $-$  である。さらに  $\bar{\mu}$  は左右の端子の化学ポテンシャルの平均である。

## B トンネル接合におけるキュミュラント生成関数

本章では、1.5.4 項のトンネル接合モデルにおける透過粒子数、透過熱量および Joule 熱が従うキュミュラント生成関数を計算する。モデルは図 4 のトンネル接合に従い、系を記述する Hamiltonian を

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R + \hat{V} \quad (194)$$

と書く。ここで  $\hat{H}_r$  は端子  $r$  ( $r = L, R$ ) の Hamiltonian

$$\hat{H}_r = \sum_{\nu} \epsilon_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^{\dagger} \hat{a}_{r\nu} \quad (195)$$

で、 $\hat{a}_{r\nu}$  ( $\hat{a}_{r\nu}^\dagger$ ) は端子  $r$  のエネルギー準位  $\nu$  の状態にある電子に対する消滅 (生成) 演算子である。端子間を透過するホッピング項はトンネル行列の要素  $\Omega_{\nu\nu'}$  を用いて

$$\hat{V} = \sum_{\nu, \nu'} \Omega_{\nu\nu'} (\hat{a}_{R\nu}^\dagger \hat{a}_{L\nu'} + \hat{a}_{L\nu'}^\dagger \hat{a}_{R\nu}) \quad (196)$$

と表される。ただし、トンネル行列の各要素は右端子の状態  $\nu$  から左端子の状態  $\nu'$  への遷移振幅に対応する。

次に系を流れる電流と熱流、Joule 熱が従う同時確率分布を考える。まず、Two Time Measurement プロトコル [59, 60] に従って同時確率分布を定義する。Two Time Measurement の手続きは以下の通りである。

- 第一に、左右の端子が分離されていて、それぞれが平衡状態にあるとする。この初期状態における平衡状態密度  $\hat{\rho}_0$  は

$$\hat{\rho}_0 = \prod_{r=L,R} \frac{e^{-\beta_r (\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)}}{\text{Tr} (e^{-\beta_r (\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r)})} \quad (197)$$

と書ける。ここで  $\hat{N}_r = \sum_\nu \hat{a}_{r\nu}^\dagger \hat{a}_{r\nu}$  は端子  $r$  における粒子数演算子である。

- この時点で一回目の測定が行われ、Fock 表示での多体状態

$$|\mathbf{a}\rangle = |a_{R1} \cdots a_{R\nu} \cdots a_{L1} \cdots a_{L\nu'} \cdots\rangle \quad (198)$$

が選ばれる。 $a_{r\nu}$  は端子  $r$  の状態  $\nu$  を占有する粒子の数を表す。電子は Fermi 粒子であるので 0 か 1 のいずれかの値をとる。

- 時刻  $t_0$  に通電を開始する。すなわち左右の端子を結合させ、粒子の端子間のホッピングを可能にさせる。
- 時刻  $t (> t_0)$  に再び左右の端子を分離させ、そこで二回目の粒子数の測定を行う。測定によって選ばれた終状態を  $|\mathbf{b}\rangle$  とする。

時刻  $t_0$  の初期状態として  $|\mathbf{a}\rangle$  が、時刻  $t$  で状態  $|\mathbf{b}\rangle$  が見出される条件付確率は

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle \mathbf{a} | \hat{\rho}_0 | \mathbf{a} \rangle \langle \mathbf{b} | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} | \mathbf{a} \rangle^2 \quad (199)$$

となる。また (199) 式から、左端子から右端子へ透過する粒子数  $n$ 、熱量  $q$  と系で発生す

る Joule 熱  $w$  についての同時確率分布を

$$P(n, q, w) = \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{b}} P(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \delta_{n, \frac{N_R - N_L}{2}} \delta\left(q - \frac{q_R - q_L}{2}\right) \delta(w - (q_R + q_L)) \quad (200)$$

と定義する。ここで

$$N_r = \sum_{\nu} (b_{r\nu} - a_{r\nu}) \quad (201)$$

$$q_r = \sum_{\nu} (\epsilon_{r\nu} - \mu_r) (b_{r\nu} - a_{r\nu}) \quad (202)$$

である。

同時確率分布 (200) を計算するために、まずこれに Fourier 変換を施して特性関数を求める。さらにその対数を取りキュミュラント生成関数

$$W(\lambda, \xi, \Xi) = \ln \int dq dw \sum_n P(n, q, w) e^{in\lambda + i\xi q + i\Xi w} \quad (203)$$

を得る。ここで  $\lambda$ 、 $\xi$ 、および  $\Xi$  はそれぞれ電子流  $n$ 、熱流  $q$ 、および Joule 熱  $w$  の Fourier 変数で、以降これらを係数場と呼ぶ。このキュミュラント生成関数を各係数場で微分したものは確率分布の統計量に等しい。したがってこのキュミュラント生成関数から電流、熱流および Joule 熱の期待値  $\langle n \rangle$ 、 $\langle q \rangle$ 、 $\langle w \rangle$  のみならず、例えば電子流や熱流の分散や共分散  $\langle \delta n^2 \rangle$ 、 $\langle \delta q^2 \rangle$ 、 $\langle \delta n \delta q \rangle$  が求まる。すなわち、期待値については

$$\langle n \rangle = \frac{\partial}{\partial (i\lambda)} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (204)$$

$$\langle q \rangle = \frac{\partial}{\partial (i\xi)} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (205)$$

$$\langle w \rangle = \frac{\partial}{\partial (i\Xi)} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (206)$$

であり、分散と共分散については

$$\langle \delta n^2 \rangle \equiv \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial (i\lambda)^2} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (207)$$

$$\langle \delta q^2 \rangle \equiv \langle (q - \langle q \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial (i\xi)^2} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (208)$$

$$\langle \delta n \delta q \rangle \equiv \langle (n - \langle n \rangle) (q - \langle q \rangle) \rangle = \frac{\partial^2}{\partial (i\lambda) \partial (i\xi)} W(\lambda, \xi, \Xi) \Big|_{\lambda=\xi=\Xi=0} \quad (209)$$

である。(199) および (200) 式の定義より、キュミュラント生成関数 (203) は

$$\begin{aligned} W(\lambda, \xi, \Xi) &= \ln \text{Tr} \left( \hat{\rho}_0 \hat{U}_I^\dagger(-\hat{\theta}) \hat{U}_I(\hat{\theta}) \right) \\ &= \ln \langle \hat{U}_I^\dagger(-\hat{\theta}) \hat{U}_I(\hat{\theta}) \rangle_0 \end{aligned} \quad (210)$$

と書ける。ただし  $\langle \cdots \rangle_0 \equiv \text{Tr}(\hat{\rho} \cdots)$  は熱平均を表し、また時間発展演算子  $\hat{U}_I(\hat{\theta})$  は

$$\hat{U}_I(\hat{\theta}) = \hat{T} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i\hat{\theta}} \hat{V}_I(t') e^{-i\hat{\theta}} \right) \quad (211)$$

$$\hat{\theta} = \frac{1}{2} \sum_{r=L,R} \left[ s_r \frac{\lambda}{2} \hat{N}_r + \left( \Xi + s_r \frac{\xi}{2} \right) (\hat{H}_r - \mu_r \hat{N}_r) \right] \quad (212)$$

で定義され、 $s_R = 1$ 、 $s_L = -1$  である。また  $\hat{T}$  は時間順序演算子である。時間発展演算子の添字  $I$  は相互作用表示を示す、すなわち  $\hat{V}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_L + \hat{H}_R)(t-t_0)} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_L + \hat{H}_R)(t-t_0)}$  であり、 $\hat{U}_I(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_L + \hat{H}_R)(t-t_0)} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$  である。消滅演算子  $\hat{a}_{r\nu}$  あるいは生成演算子  $\hat{a}_{r\nu}^\dagger$  に対しては、

$$\theta_{r\nu} = \frac{1}{2} \left[ s_r \frac{\lambda}{2} + \left( \Xi + s_r \frac{\xi}{2} \right) (\epsilon_{r\nu} - \mu_r) \right] \quad (213)$$

を用いて

$$e^{i\hat{\theta}} \hat{a}_{r\nu} e^{-i\hat{\theta}} = \hat{a}_{r\nu} e^{-i\theta_{r\nu}} \quad (214)$$

$$e^{i\hat{\theta}} \hat{a}_{r\nu}^\dagger e^{-i\hat{\theta}} = \hat{a}_{r\nu}^\dagger e^{i\theta_{r\nu}} \quad (215)$$

と書けるため、相互作用表示のホッピング項は

$$e^{\pm i\hat{\theta}} \hat{V}_I(t, t_0) e^{\mp i\hat{\theta}} = \sum_{\nu, \nu'} \Omega_{\nu\nu'} \left( e^{i \frac{t-t_0}{\hbar} (\epsilon_{R\nu} - \epsilon_{L\nu'}) \pm i(\theta_{R\nu} - \theta_{L\nu'})} \hat{a}_{R\nu}^\dagger \hat{a}_{L\nu'} + \text{h.c.} \right) \quad (216)$$

となる。ここで新たに

$$\delta\mu = \mu_L - \mu_R \quad (217)$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_L + \mu_R}{2} \quad (218)$$

$$\delta\epsilon_{\nu\nu'} = \epsilon_{R\nu} - \epsilon_{L\nu'} \quad (219)$$

$$\bar{\epsilon}_{\nu\nu'} = \frac{\epsilon_{R\nu} + \epsilon_{L\nu'}}{2} \quad (220)$$

を導入する。ただし  $\delta\mu$  は左右の化学ポテンシャル差で、電子流を引き起こす電位差に相当する。また  $\bar{\mu}$  は左右の平均化学ポテンシャルである。これらを用いて (216) 式を書き直すと、

$$e^{\pm i\hat{\theta}} \hat{V}_I(t, t_0) e^{\mp i\hat{\theta}} = \sum_{\nu, \nu'} \Omega_{\nu\nu'} \left( e^{i \frac{t-t_0}{\hbar} \delta\epsilon_{\nu\nu'} \pm \frac{i}{2} (\lambda + \delta\mu \Xi - \bar{\mu} \xi + \delta\epsilon_{\nu\nu'} \Xi + \bar{\epsilon}_{\nu\nu'} \xi)} \hat{a}_{R\nu}^\dagger \hat{a}_{L\nu'} + \text{h.c.} \right) \quad (221)$$

$$\equiv \hat{V}_{I, \pm}(t) \quad (222)$$

を得る。ここで、ホッピング項  $\hat{V}_{I, \pm}(t)$  が十分小さいとしてキュミュラント生成関数 (203) に対して摂動計算を行う。一次はトレースをとると消えるため、 $\hat{V}_{I, \pm}(t)$  について二次ま

で取る。Bloch-De Dominicis の定理より、

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{I,-}(t) \hat{V}_{I,+}(t') \rangle_0 &= \sum_{\nu, \nu'} |\Omega_{\nu\nu'}|^2 \left[ e^{i \frac{t'-t}{\hbar} \delta \epsilon_{\nu\nu'} + i(\lambda + \delta\mu \Xi - \bar{\mu} \xi + \delta \epsilon_{\nu\nu'} \Xi + \bar{\epsilon}_{\nu\nu'} \xi)} \langle \hat{a}_{L\nu'}^\dagger \hat{a}_{L\nu'} \rangle \langle \hat{a}_{R\nu} \hat{a}_{R\nu}^\dagger \rangle \right. \\ &\quad \left. + e^{-i \frac{t'-t}{\hbar} \delta \epsilon_{\nu\nu'} - i(\lambda + \delta\mu \Xi - \bar{\mu} \xi + \delta \epsilon_{\nu\nu'} \Xi + \bar{\epsilon}_{\nu\nu'} \xi)} \langle \hat{a}_{R\nu}^\dagger \hat{a}_{R\nu} \rangle \langle \hat{a}_{L\nu'} \hat{a}_{L\nu'}^\dagger \rangle \right] \quad (223) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{I,\pm}(t) \hat{V}_{I,\pm}(t') \rangle_0 &= \sum_{\nu, \nu'} |\Omega_{\nu\nu'}|^2 \left[ e^{i \frac{t'-t}{\hbar} \delta \epsilon_{\nu\nu'}} \langle \hat{a}_{L\nu'}^\dagger \hat{a}_{L\nu'} \rangle_0 \langle \hat{a}_{R\nu} \hat{a}_{R\nu}^\dagger \rangle_0 \right. \\ &\quad \left. + e^{-i \frac{t'-t}{\hbar} \delta \epsilon_{\nu\nu'}} \langle \hat{a}_{R\nu}^\dagger \hat{a}_{R\nu} \rangle_0 \langle \hat{a}_{L\nu'} \hat{a}_{L\nu'}^\dagger \rangle_0 \right] \quad (224) \end{aligned}$$

であり、また逆温度  $\beta_r$  の端子  $r$  中の電子が従う Fermi 分布

$$f_r(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta_r(\epsilon - \mu_r)} + 1} \quad (225)$$

を用いて

$$\langle \hat{a}_{r\nu}^\dagger \hat{a}_{r\nu} \rangle_0 = f_r(\epsilon_{r\nu}), \quad (226)$$

$$\langle \hat{a}_{r\nu} \hat{a}_{r\nu}^\dagger \rangle_0 = 1 - f_r(\epsilon_{r\nu}) \quad (227)$$

と書けることから、

$$\begin{aligned} W(\lambda, \xi, \Xi) &\simeq \ln \left[ 1 + \sum_{\nu, \nu'} T_{\nu\nu'} \left\{ \left( e^{i(\lambda + (\bar{\epsilon}_{\nu\nu'} - \bar{\mu}) \xi + (\delta \epsilon_{\nu\nu'} + \delta \mu) \Xi)} - 1 \right) f_L(\epsilon_{L\nu'}) (1 - f_R(\epsilon_{R\nu})) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left( e^{-i(\lambda + (\bar{\epsilon}_{\nu\nu'} - \bar{\mu}) \xi + (\delta \epsilon_{\nu\nu'} + \delta \mu) \Xi)} - 1 \right) f_R(\epsilon_{R\nu}) (1 - f_L(\epsilon_{L\nu'})) \right\} \right] \quad (228) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\simeq \sum_{\nu, \nu'} T_{\nu\nu'} \left\{ \left( e^{i(\lambda + (\bar{\epsilon}_{\nu\nu'} - \bar{\mu}) \xi + (\delta \epsilon_{\nu\nu'} + \delta \mu) \Xi)} - 1 \right) f_L(\epsilon_{L\nu'}) (1 - f_R(\epsilon_{R\nu})) \right. \\ &\quad \left. + \left( e^{-i(\lambda + (\bar{\epsilon}_{\nu\nu'} - \bar{\mu}) \xi + (\delta \epsilon_{\nu\nu'} + \delta \mu) \Xi)} - 1 \right) f_R(\epsilon_{R\nu}) (1 - f_L(\epsilon_{L\nu'})) \right\} \quad (229) \end{aligned}$$



を得る。ここで

$$T_{\nu\nu'} = \frac{4|\Omega_{\nu\nu'}|^2}{\delta\epsilon_{\nu\nu'}^2} \sin^2\left(\frac{\delta\epsilon_{\nu\nu'}(t-t_0)}{2\hbar}\right) \quad (230)$$

とした。 $T_{\nu\nu'}$  は左端子の準位  $\nu'$  から右端子の準位  $\nu$  に電子が遷移する確率を表す。以下では、計算を簡単にするために  $T_{\nu\nu'}$  を近似する。すなわち、電子のホッピングが起きる時間間隔が、ホッピングによって生じる電子-正孔対の相関の緩和時間よりも十分長いとする。これにより長時間極限の公式

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t} = \delta(x) \quad (231)$$

を用いて

$$T_{\nu\nu'} \simeq (t-t_0) \frac{2\pi|\Omega_{\nu\nu'}|^2}{\hbar} \delta(\delta\epsilon_{\nu\nu'}) \quad (232)$$

と書き換えることができる。さらに無次元の透過度

$$\gamma_{LR}(\epsilon) = 4\pi^2 \sum_{\nu, \nu'} |\Omega_{\nu\nu'}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{R\nu}) \delta(\epsilon - \epsilon_{L\nu'}) \quad (233)$$

を導入して、熱力学的極限を取ることにする。すなわち、ある  $\epsilon_{R\nu}$ 、 $\epsilon_{L\nu'}$  についての関数  $Q(\epsilon_{R\nu}, \epsilon_{L\nu'})$  に対して

$$\begin{aligned} \sum_{\nu\nu'} T_{\nu\nu'} Q(\epsilon_{R\nu}, \epsilon_{L\nu'}) &= \frac{t-t_0}{h} \sum_{\nu\nu'} \iint d\epsilon' d\epsilon \delta(\epsilon' - \epsilon_{R\nu}) \delta(\epsilon - \epsilon_{L\nu'}) \\ &\quad \times 4\pi^2 |\Omega_{\nu\nu'}|^2 \delta(\epsilon' - \epsilon) Q(\epsilon_{R\nu}, \epsilon_{L\nu'}) \\ &= \frac{t-t_0}{h} \int d\epsilon \gamma_{LR}(\epsilon) Q(\epsilon, \epsilon) \end{aligned} \quad (234)$$

といった書き換えを行う。この近似された遷移確率と Fermi 分布についての公式

$$f_r(\epsilon) (1 - f_{r'}(\epsilon)) = \frac{f_{r'}(\epsilon) - f_r(\epsilon)}{e^{(\beta_r - \beta_{r'}) (\epsilon - \bar{\mu}) - \beta(\mu_r - \mu_{r'})} - 1} \quad (235)$$

を用いることにより、(229) 式は

$$W(\lambda, \xi, \Xi) \simeq (t - t_0) \frac{1}{h} \int d\epsilon \gamma_{LR}(\epsilon) (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \times \left[ \frac{e^{-i(\lambda + (\epsilon - \bar{\mu})\xi + \delta\mu\Xi)} - 1}{e^{\delta\beta(\epsilon - \bar{\mu}) + \beta\delta\mu} - 1} - \frac{e^{i(\lambda + (\epsilon - \bar{\mu})\xi + \delta\mu\Xi)} - 1}{e^{-\delta\beta(\epsilon - \bar{\mu}) - \beta\delta\mu} - 1} \right] \quad (236)$$

と計算できる。ここで  $\beta \equiv (\beta_R + \beta_L)/2$  は系の逆温度平均である。(236) 式を整理すると、

$$W(\lambda, \xi, \Xi) = (t - t_0) [F(\lambda, \xi, \Xi) - F(0, 0, 0)] \quad (237)$$

$$F(\lambda, \xi, \Xi) = G(\xi) \cosh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2} + i\lambda + i\Xi \delta\mu\right) + \varepsilon(\xi) \sinh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2} + i\lambda + i\Xi \delta\mu\right) \quad (238)$$

を得る。ただし係数  $G(\xi)$  と  $\varepsilon(\xi)$  はそれぞれ電気伝導度と熱電カップリングに起因する起電力に対応する量であり、

$$G(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon K(\epsilon) (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \cosh\left[\left(i\xi + \frac{\delta\beta}{2}\right)(\epsilon - \bar{\mu})\right] \quad (239)$$

$$\varepsilon(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon K(\epsilon) (f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)) \sinh\left[\left(i\xi + \frac{\delta\beta}{2}\right)(\epsilon - \bar{\mu})\right] \quad (240)$$

$$K(\epsilon) \equiv \frac{1}{h} \frac{\gamma_{LR}(\epsilon)}{\sinh\left(\frac{\delta\beta}{2}(\epsilon - \bar{\mu}) + \beta \frac{\delta\mu}{2}\right)} \quad (241)$$

で定義される。この表式より、(204)、(205)、(207)、(209) 式で定義される電流および熱流の平均と分散、電子流と熱流の共分散は

$$\begin{pmatrix} \langle n \rangle \\ \langle q \rangle \end{pmatrix} = \tau \begin{pmatrix} G(0) & \varepsilon(0) \\ \partial_{i\xi} \varepsilon(0) & \partial_{i\xi} G(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sinh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2}\right) \\ \cosh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (242)$$

$$\begin{pmatrix} \langle \delta n^2 \rangle \\ \langle \delta n \delta q \rangle \end{pmatrix} = \tau \begin{pmatrix} G(0) & \varepsilon(0) \\ \partial_{i\xi} \varepsilon(0) & \partial_{i\xi} G(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cosh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2}\right) \\ \sinh\left(\beta \frac{\delta\mu}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (243)$$

となり、また (206) 式から計算される Joule 熱の期待値は  $\langle w \rangle = \delta\mu \langle n \rangle$  であることがわか

る。さらに、キュミュラント生成関数の定義 (203) より、確率分布は対応するキュミュラント生成関数の逆 Fourier 変換によって得られるので、(237) 式および (238) 式から電子流、熱流および Joule 熱の同時確率分布

$$P(n, q, w) = \delta(w - n\delta\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{2\pi} P_n(\xi) e^{-iq\xi} \quad (244)$$

$$P_n(\xi) \equiv \frac{\sum_{m=-\infty}^{\infty} I_{n-m}(G(\xi)) J_m(\varepsilon(\xi))}{e^{F(0,0,0) - n\beta\delta\mu/2}} \quad (245)$$

が求まる。 $J_n(x)$ 、 $I_n(x)$  はそれぞれ Bessel 関数、変形 Bessel 関数である。上式から、電子流と Joule 熱は完全相関の関係にあることがわかる。

## C 二変量 Gauss 分布における効率の期待値

本章では、二変量 Gauss 分布に従う二つの確率変数  $s_{\text{in}}$ 、 $s_{\text{out}}$  の商  $s_{\text{out}}/s_{\text{in}}$  についての期待値を計算する。本論に従い、二変量の商の期待値を Cauchy の主値を取る形で

$$\left\langle \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right\rangle = \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} ds_{\text{in}} ds_{\text{out}} \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) \quad (246)$$

と定義する。このとき二変量 Gauss 分布は重み  $P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}})$  にあたり、確率変数  $s_{\text{in}}$  と  $s_{\text{out}}$  についての分散共分散行列を

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle & \langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle \\ \langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle & \langle \delta s_{\text{out}}^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (247)$$

と書いたときに、これを用いて

$$P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det \Sigma}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle \\ s_{\text{out}} - \langle s_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix}^T \Sigma^{-1} \begin{pmatrix} s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle \\ s_{\text{out}} - \langle s_{\text{out}} \rangle \end{pmatrix} \right] \quad (248)$$

と表される。また  $\langle s_{\text{in}} \rangle$ 、 $\langle s_{\text{out}} \rangle$  はそれぞれの確率変数の期待値を表す。本文においては線型輸送方程式によって期待値が与えられているが、本章のこの段階においてはまだ具体的な表式は与えられておらず、任意である。Bayes の定理より、二変量の同時確率分布は  $P(s_{\text{in}}, s_{\text{out}}) = P(s_{\text{out}}|s_{\text{in}}) P(s_{\text{in}})$  と分けることができる。ここで  $P(s_{\text{out}}|s_{\text{in}})$  と  $P(s_{\text{in}})$  はそ

れぞれ

$$P(s_{\text{out}}|s_{\text{in}}) = \sqrt{\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{2\pi \det \Sigma}} \exp \left[ -\frac{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}{2 \det \Sigma} (s_{\text{out}} - R(s_{\text{in}}))^2 \right]$$

$$P(s_{\text{in}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle}} \exp \left[ -\frac{(s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}} \rangle)^2}{2 \langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \right] \quad (249)$$

であり、これらもまた Gauss 分布型となる。ここで、 $s_{\text{out}}$  の条件付確率  $P(s_{\text{out}}|s_{\text{in}})$  の期待値は

$$R(s_{\text{in}}) = \frac{\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} s_{\text{in}} + \left( \langle s_{\text{out}} \rangle - \frac{\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \langle s_{\text{in}} \rangle \right) \quad (250)$$

で定義される。これらを用いると (246) 式は

$$\left\langle \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right\rangle = \mathbf{P} \int ds_{\text{in}} \frac{P(s_{\text{in}})}{s_{\text{in}}} \left[ \int ds_{\text{out}} P(s_{\text{out}}|s_{\text{in}}) s_{\text{out}} \right] \quad (251)$$

$$= \mathbf{P} \int ds_{\text{in}} \frac{R(s_{\text{in}})}{s_{\text{in}}} P(s_{\text{in}}) \quad (252)$$

$$= \frac{\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} + \left[ \langle s_{\text{out}} \rangle - \frac{\langle \delta s_{\text{in}} \delta s_{\text{out}} \rangle}{\langle \delta s_{\text{in}}^2 \rangle} \langle s_{\text{in}} \rangle \right] \mathbf{P} \int \frac{ds_{\text{in}}}{s_{\text{in}}} P(s_{\text{in}}) \quad (253)$$

となり、Cauchyの主値積分は(253)式にのみ残される。(253)式の $P(s_{\text{in}})$ についての $s_{\text{in}}$ の逆数の期待値はHilbert変換(付録D参照)によって

$$\left\langle \frac{1}{s_{\text{in}}} \right\rangle = \text{P} \int \frac{ds_{\text{in}}}{s_{\text{in}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}} \exp\left[\frac{-(s_{\text{in}} - \langle s_{\text{in}}\rangle)^2}{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}\right] \quad (254)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}} \text{P} \int \frac{ds_{\text{in}}}{\langle s_{\text{in}}\rangle - s_{\text{in}}} \exp\left[\frac{-s_{\text{in}}^2}{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}\right] \quad (255)$$

$$= \frac{\pi}{\sqrt{2\pi\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}} \mathcal{H}\left[e^{-s_{\text{in}}^2}\right]\left(\frac{\langle s_{\text{in}}\rangle}{\sqrt{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}}\right) \quad (256)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}} DF\left(\frac{\langle s_{\text{in}}\rangle}{\sqrt{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}}\right) \quad (257)$$

が得られ、さらにDawson関数の関係式 $DF'(x) = 1 - 2xDF(x)$ から、

$$\left\langle \frac{\langle s_{\text{in}}\rangle}{s_{\text{in}}} \right\rangle = 1 - DF'\left(\frac{\langle s_{\text{in}}\rangle}{\sqrt{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}}\right) \quad (258)$$

が得られるから、結果として商の期待値は

$$\left\langle \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right\rangle = \frac{\langle s_{\text{out}}\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle} + DF'\left(\frac{\langle s_{\text{in}}\rangle}{\sqrt{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}}\right) \left[ \frac{\langle\delta s_{\text{in}}\delta s_{\text{out}}\rangle}{\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle} - \frac{\langle s_{\text{out}}\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle} \right] \quad (259)$$

となる。本論においてはDawson関数の導関数を定数 $C$ によって

$$C = DF'\left(\sqrt{\frac{\langle s_{\text{in}}\rangle^2}{2\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle}}\right) \quad (260)$$

と置き換えて、

$$\left\langle \frac{s_{\text{out}}}{s_{\text{in}}} \right\rangle = (1 - C) \frac{\langle s_{\text{out}}\rangle}{\langle s_{\text{in}}\rangle} + C \frac{\langle\delta s_{\text{in}}\delta s_{\text{out}}\rangle}{\langle\delta s_{\text{in}}^2\rangle} \quad (261)$$

と表記している。

## D Hilbert 変換と Dawson 関数

### D.1 Hilbert 変換

本章では、解析関数の積分変換のひとつである Hilbert 変換を紹介する [96]。関数  $f(x)$  に対する Hilbert 変換の汎関数  $\mathcal{H}$  は

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f(y)}{x-y} \quad (262)$$

で定義される。ここで P は Cauchy の主値を意味する。Hilbert 変換の汎関数  $\mathcal{H}$  は線型差要素であり、二つの関数  $f, g$  に対して

$$\mathcal{H}[f+g](x) = \mathcal{H}[f](x) + \mathcal{H}[g](x) \quad (263)$$

が成り立つ。また Hilbert 変換  $\mathcal{H}$  の逆変換は  $-\mathcal{H}$  であり、

$$\mathcal{H}^2 = -I \quad (264)$$

を満たす。ここで  $I$  は恒等演算子である。Hilbert 変換の汎関数  $\mathcal{H}$  は並進演算子  $T_a$ 、スケール変換演算子  $\Lambda_a$ 、微分演算子  $D$  と可換、すなわち

$$\mathcal{H}[T_a f](x) = T_a \circ \mathcal{H}[f](x) \quad \text{for} \quad T_a f(x) \equiv f(x+a) \quad (265)$$

$$\mathcal{H}[\Lambda_a f](x) = \Lambda_a \circ \mathcal{H}[f](x) \quad \text{for} \quad \Lambda_a f(x) \equiv f(ax) \quad (266)$$

$$\mathcal{H}[Df](x) = D \circ \mathcal{H}[f](x) \quad \text{for} \quad Df(x) \equiv \frac{d}{dx} f(x) \quad (267)$$

であり、更に符号反転演算子とは反交換

$$\mathcal{H}[Rf](x) = R \circ \mathcal{H}[f](x) \quad \text{for} \quad Rf(x) \equiv f(-x) \quad (268)$$

である。ただし  $\circ$  は汎関数の合成を意味し、 $\mathcal{A} \circ \mathcal{B}[f](x) = \mathcal{A}[\mathcal{B}[f]](x)$  である。Hilbert 変換はまた、その Fourier 変換についても重要な公式を有する。関数  $f$  の Hilbert 変換に対する Fourier 変換は

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}[\mathcal{H}[f]](\lambda) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{H}[f](x) e^{i\lambda x} \\
 &= \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{i\lambda x}}{\pi(x-y)} \\
 &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) e^{i\lambda y} \right) \left( \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} d(x-y) \frac{e^{i\lambda(x-y)}}{\pi(x-y)} \right) \\
 &= \mathcal{F}[f](\lambda) \left( \frac{\text{P}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{ix}}{x} \right) \\
 &= -i \operatorname{sgn}(\lambda) \mathcal{F}[f](\lambda)
 \end{aligned} \tag{269}$$

となり、公式

$$\mathcal{F} \circ \mathcal{H}[f](\lambda) = -i \operatorname{sgn}(\lambda) \mathcal{F}[f](\lambda) \tag{270}$$

を得る。ただし  $\operatorname{sgn}$  は符号関数である。これを基にして、Hilbert 変換を用いて階段関数  $\theta$  が作られる。すなわち、

$$\theta(\lambda) \mathcal{F}[f](\lambda) = \mathcal{F} \left[ \frac{f + i\mathcal{H}[f]}{2} \right](\lambda) \tag{271}$$

上式右辺の  $f(x) + i\mathcal{H}[f](x)$  は信号解析の分野では解析シグナルと呼ばれている。

最後に、関数  $f$  が実関数であるとき、 $f$  が偶関数ならばその Hilbert 変換は奇関数であり、逆に  $f$  が奇関数ならば Hilbert 変換は偶関数となることを示す。証明は以下の通りである。もし  $f$  が偶関数、すなわち  $f(-x) = f(x)$  ならば、

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} dy \left( \frac{f(y)}{x-y} + \frac{f(-y)}{x+y} \right) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} dy \frac{x f(y)}{x^2 - y^2} \tag{272}$$

であり、 $x$  について奇関数である。逆に  $f(-x) = -f(x)$  ならば、

$$\mathcal{H}[f](x) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} dy \frac{y f(y)}{x^2 - y^2} \quad (273)$$

となり、 $x$  について偶関数である。

## D.2 Dawson 関数

Gauss 関数  $e^{-x^2}$  に対する Hilbert 変換は Dawson 関数

$$DF(x) = e^{-x^2} \int_0^x dy e^{y^2} \quad (274)$$

によって表される。証明は以下の通りである。Gauss 関数  $e^{-x^2}$  の Fourier 変換は

$$\mathcal{F}[e^{-x^2}](\lambda) = \sqrt{\pi} e^{-\lambda^2/4} \quad (275)$$

であるから、(270) 式より

$$\mathcal{F} \circ \mathcal{H} [e^{-x^2}] (\lambda) = -i \operatorname{sgn}(\lambda) \sqrt{\pi} e^{-\lambda^2/4} \quad (276)$$

となる。よって

$$\begin{aligned} \mathcal{H} [e^{-x^2}] (x) &= -i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2\pi} e^{-ix\lambda} \operatorname{sgn}(\lambda) \sqrt{\pi} e^{-\lambda^2/4} \\ &= -i \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2} \operatorname{sgn}(\lambda) e^{-(\lambda^2+4ix\lambda)/4} \\ &= -i \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda}{2} \operatorname{sgn}(\lambda) e^{-(\lambda+2ix)^2/4} \\ &= -i \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\lambda \left( e^{-(\lambda+ix)^2} - e^{-(\lambda-ix)^2} \right) \end{aligned} \quad (277)$$



と計算できる。ここで、Fock 回転を行い  $\lambda \rightarrow i\lambda$  と変換すると、

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}[e^{-x^2}](x) &= -i \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{\infty}^0 d(i\lambda) (e^{(\lambda+x)^2} - e^{(\lambda-x)^2}) \\
 &= \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \left( \int_{\infty}^x d\lambda e^{\lambda^2} - \int_{\infty}^{-x} d\lambda e^{\lambda^2} \right) \\
 &= \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x d\lambda e^{\lambda^2} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} DF(x) \tag{278}
 \end{aligned}$$

となり、Gauss 関数の Hilbert 変換についての公式

$$\mathcal{H}[e^{-x^2}](x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} DF(x) \tag{279}$$

を得る（証明終）。

(274) 式の定義より、Dawson 関数は微分方程式

$$\frac{d}{dx} DF(x) = -2x DF(x) + 1 \tag{280}$$

を満たすことが示される。この微分方程式より、Newton 法を用いて Dawson 関数の極値および変曲点が計算される。すなわち、 $x_{\text{extrema}}^{\pm} = \pm 0.924138873004591 \dots$  のとき Dawson 関数は極値を取り、そのときの値はそれぞれ  $DF(x_{\text{extrema}}^{\pm}) = \pm 0.541044224635181 \dots$  である。また変曲点は

$$DF(x) = \frac{x}{2x^2 - 1} \tag{281}$$

の解で  $x_{\text{inflection}}^{\pm} = \pm 1.501975268268611 \dots$  となり、そのときの値は  $DF(x_{\text{inflection}}^{\pm}) = \pm 0.427686616017928 \dots$ （複号同順）である。

## E Aharonov-Bohm-Casher リングのモデル計算

ここでは、3.4 項における Aharonov-Bohm-Casher リング (以下、ABC リング) のモデル計算について掲載する。モデルは図 6 と同じく二重量子ドットで実現された ABC リングである。系の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{lead}} + \hat{H}_{\text{dot}} + \hat{V} \quad (282)$$

である。ここで  $\hat{H}_{\text{lead}} \equiv \hat{H}_L + \hat{H}_R$  と  $\hat{H}_{\text{dot}}$ 、および  $\hat{V} \equiv \hat{V}_L + \hat{V}_R + H.c.$  はそれぞれ端子の Hamilton 演算子、ABC リングを模した二重量子ドットの Hamilton 演算子、およびこれらの間の相互作用項であり、

$$\hat{H}_r = \sum_{\nu} \begin{pmatrix} \hat{a}_{r\nu\uparrow}^{\dagger} \\ \hat{a}_{r\nu\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \epsilon_{r\nu} & 0 \\ 0 & \epsilon_{r\nu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{r\nu\uparrow} \\ \hat{a}_{r\nu\downarrow} \end{pmatrix} \quad (283)$$

$$\hat{H}_{\text{dot}} = \sum_{d=1,2} \begin{pmatrix} \hat{c}_{d\uparrow}^{\dagger} \\ \hat{c}_{d\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \epsilon_d & 0 \\ 0 & \epsilon_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{d\uparrow} \\ \hat{c}_{d\downarrow} \end{pmatrix} \quad (284)$$

$$\hat{V}_r = \sum_d \sum_{\nu} \begin{pmatrix} \hat{a}_{r\nu\uparrow}^{\dagger} \\ \hat{a}_{r\nu\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \Omega_{r\nu} e^{i\varphi_{rd}^{\uparrow}} & 0 \\ 0 & \Omega_{r\nu} e^{-i\varphi_{rd}^{\downarrow}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{d\uparrow} \\ \hat{c}_{d\downarrow} \end{pmatrix} \quad (285)$$

で定義される。ここで  $\hat{a}_{r\nu\sigma}$ 、 $\hat{a}_{r\nu\sigma}^{\dagger}$  はそれぞれ端子  $r$ 、準位  $\nu$  を占めるスピン  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  の電子に対する消滅あるいは生成演算子、 $\hat{c}_{d\sigma}$ 、 $\hat{c}_{d\sigma}^{\dagger}$  はドット  $d = 1, 2$  におけるスピン  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  の電子の生成消滅演算子を表す。また  $\varphi_{rd}^{\sigma}$  はスピン  $\sigma$  の電子がドット  $d$  から端子  $r$  へ遷移する際に加わる ABC 位相である。加えて、簡単のため、ドット-端子間の遷移によって生じる ABC 位相は均一であるとする。すなわち、

$$\varphi_{L1}^{\sigma} = \frac{\varphi_{\sigma}}{2}, \quad \varphi_{L2}^{\sigma} = -\frac{\varphi_{\sigma}}{2} \quad (286)$$

$$\varphi_{R1}^{\sigma} = -\frac{\varphi_{\sigma}}{2}, \quad \varphi_{R2}^{\sigma} = \frac{\varphi_{\sigma}}{2} \quad (287)$$

とする。また  $\Omega_{r\nu}$  は端子  $r$  の準位  $\nu$  とドット準位  $d$  との間のトンネル接合要素であり、ここではトンネル行列の各要素に対するドット  $d$  の区別は考慮しないことにする。

ここでは、Green 関数法を用いて透過確率を見積もり、そこから Landauer-Büttiker 公

式を用いて電流、熱流を得る。導入する Green 関数は付録 A と同様のものであるから、(182) より  $\hat{G}_{dd}$  について

$$\hat{G}_{dd}^{R(A)}(E) = \left[ (E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}}) - \hat{V}_L^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_L} \hat{V}_L - \hat{V}_R^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_R} \hat{V}_R \pm i\delta \right]^{-1} \quad (288)$$

を得る。極の回避の仕方によって上式の解は遅延 Green 関数  $G_{dd}^R(E)$  あるいは先進 Green 関数  $G_{dd}^A(E)$  に分けられることも、付録 A と同様である。積分経路をずらす微量  $i\delta (\rightarrow 0)$  の符号は遅延 Green 関数、先進 Green 関数についてそれぞれ +、- とする。Fock 表現を一粒子の波動関数  $|d\sigma\rangle$  および  $|rv\sigma\rangle$  で書き直すと、

$$E\hat{I} - \hat{H}_{\text{dot}} \rightarrow E - \sum_{d=1,2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \epsilon_d |d\sigma\rangle\langle d\sigma| \quad (289)$$

$$\hat{V}_r^\dagger \frac{1}{E\hat{I} - \hat{H}_r \pm i\delta} \hat{V}_r \rightarrow \sum_{d,d'} \Sigma_r^{R(A)}(E) \left( e^{i(\varphi_{rd}^\uparrow - \varphi_{rd'}^\uparrow)} |d' \uparrow\rangle\langle d \uparrow| + e^{-i(\varphi_{rd}^\downarrow - \varphi_{rd'}^\downarrow)} |d' \downarrow\rangle\langle d \downarrow| \right) \quad (290)$$

となる。ただし

$$\Sigma_r^{R(A)}(E) = \sum_{\nu} \frac{|\Omega_{r\nu}|^2}{E - \epsilon_{r\nu} \pm i\delta} = \text{Re} \Sigma_r^{R(A)}(E) \mp i\pi \sum_{\nu} |\Omega_{r\nu}|^2 \delta(E - \epsilon_{r\nu}) \quad (291)$$

は端子  $r$  の自己エネルギーである。さらに、この自己エネルギーについて Wide-band 極限を取ると、結果として

$$\text{Re} \Sigma_r^{R(A)} \rightarrow 0 \quad (292)$$

$$i\pi \sum_{\nu} |\Omega_{r\nu}|^2 \delta(E - \epsilon_{r\nu}) \equiv \frac{i\Gamma}{2} \quad (293)$$

を得る。これと (286) 式および (287) 式を用いると、状態ベクトルの行列表現  $|1 \uparrow\rangle = (1, 0, 0, 0)^T$ 、 $|2 \uparrow\rangle = (0, 1, 0, 0)^T$ 、 $|1 \downarrow\rangle = (0, 0, 1, 0)^T$ 、 $|2 \downarrow\rangle = (0, 0, 0, 1)^T$  に対するドット

Green 関数  $G_{dd}$  の行列表現

$$G_{dd}^{R(A)}(E) = \begin{pmatrix} E - \epsilon_1 \pm i\Gamma & \pm i\Gamma \cos \varphi_\uparrow & 0 & 0 \\ \pm i\Gamma \cos \varphi_\uparrow & E - \epsilon_2 \pm i\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E - \epsilon_1 \pm i\Gamma & \pm i\Gamma \cos \varphi_\downarrow \\ 0 & 0 & \pm i\Gamma \cos \varphi_\downarrow & E - \epsilon_2 \pm i\Gamma \end{pmatrix}^{-1} \quad (294)$$

が導かれる。ここで、符号は遅延 Green 関数  $G_{dd}^R$  ならば +、先進 Green 関数  $G_{dd}^A$  ならば - である。また端子  $r$  の Broadening 行列

$$\gamma_r(E) \equiv i (\Sigma_r^R - \Sigma_r^A) \quad (295)$$

を定義すると、透過確率は

$$T(E) = \text{Tr} (\gamma_R(E) G_{dd}^R(E) \gamma_L(E) G_{dd}^A(E)) \quad (296)$$

と書ける [23]。これを計算すると

$$T(E) = T_\uparrow(E) + T_\downarrow(E) \quad (297)$$

$$T_\sigma(E) \equiv \frac{\left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\Gamma}\right)^2 + 4 \frac{E - \epsilon_1}{\Gamma} \frac{E - \epsilon_2}{\Gamma} \cos^2 \varphi_\sigma}{\left(\frac{E - \epsilon_1}{\Gamma} \frac{E - \epsilon_2}{\Gamma} - \sin^2 \varphi_\sigma\right)^2 + \left(\frac{E - \epsilon_1}{\Gamma} + \frac{E - \epsilon_2}{\Gamma}\right)^2} \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (298)$$

となり、Landauer–Büttiker 公式から電流および熱流の公式

$$\dot{n}_\sigma = \frac{1}{h} \int dE T_\sigma(E) (f_{L\sigma}(E) - f_{R\sigma}(E)) \quad (299)$$

$$\dot{q}_\sigma = \frac{1}{h} \int dE T_\sigma(E) (E - \bar{\mu}) (f_{L\sigma}(E) - f_{R\sigma}(E)) \quad (300)$$

を得る。ただし端子  $r$  の Fermi 分布関数を

$$f_{r\sigma}(E) = \frac{1}{e^{\beta_r(E - \bar{\mu}_\sigma \pm \delta\mu_\sigma/2)} + 1} \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (301)$$

とした。 $\delta\mu_\sigma$  の符号は  $r = L$  ならば  $+$ ,  $r = R$  ならば  $-$  である。また  $\bar{\mu}$  は左右の端子の化学ポテンシャルの平均である。(299) 式および (300) 式を用いて電流、熱流およびスピンの表式

$$j_c = \dot{n}_\uparrow + \dot{n}_\downarrow \quad (302)$$

$$j_s = \dot{n}_\uparrow - \dot{n}_\downarrow \quad (303)$$

$$j_h = \beta (\dot{q}_\uparrow + \dot{q}_\downarrow) \quad (304)$$

を得る。ここで、熱流に関しては平均逆温度  $\beta \equiv (\beta_R + \beta_L)/2$  で無次元化している。

次に、Landauer-Büttiker 公式によって得られた電流、熱流の式に対して線形近似を施し、Onsager 行列の再現を試みる。まずは積分を見やすくするため、時間、エネルギーの次元は脱出レート  $\Gamma$  で規格化し、

$$\omega \equiv \frac{E - \bar{\mu}_\sigma}{\Gamma}, \quad \omega_{d\sigma} \equiv \frac{\epsilon_d - \bar{\mu}_\sigma}{\Gamma} \quad (d = 1, 2) \quad (305)$$

とする。また電流、熱流の駆動力をそれぞれ

$$\delta\mu_\sigma \equiv (\mu_{L\sigma} - \mu_{R\sigma}) \quad (306)$$

$$A_h \equiv \frac{\beta_R - \beta_L}{\beta} \quad (307)$$

とすると、電流、熱流の式は

$$\dot{n}_\sigma = \frac{\Gamma}{h} \int d\omega T_\sigma(\omega) \left[ \frac{1}{e^{\beta(1-A_h/2)(\Gamma\omega - \delta\mu_\sigma/2)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(1+A_h/2)(\Gamma\omega + \delta\mu_\sigma/2)} + 1} \right] \quad (308)$$

$$\dot{q}_\sigma = \frac{\Gamma}{h} \int d\omega \Gamma\omega T_\sigma(\omega) \left[ \frac{1}{e^{\beta(1-A_h/2)(\Gamma\omega - \delta\mu_\sigma/2)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(1+A_h/2)(\Gamma\omega + \delta\mu_\sigma/2)} + 1} \right] \quad (309)$$

$$T_\sigma(\omega) = \frac{(\omega_{1\sigma} - \omega_{2\sigma})^2 + 4(\omega - \omega_{1\sigma})(\omega - \omega_{2\sigma}) \cos^2 \varphi_\sigma}{[(\omega - \omega_{1\sigma})(\omega - \omega_{2\sigma}) - \sin^2 \varphi_\sigma]^2 + (2\omega - \omega_{1\sigma} - \omega_{2\sigma})^2} \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (310)$$

と書き直される。これらの表式に対し、各カレントの駆動力が系の温度に比べて十分小さいとして線形近似  $A_c \ll 1$  および  $A_h \ll 1$  を施すと、

$$\dot{n}_\sigma \simeq \frac{\Gamma}{h} \int d\omega K_\sigma(\omega) (\beta \delta\mu_\sigma + \Gamma\beta\omega A_h) \quad (311)$$

$$\dot{q}_\sigma \simeq \frac{\Gamma}{h} \int d\omega K_\sigma(\omega) (\Gamma\omega\beta \delta\mu_\sigma + (\Gamma\omega)^2\beta A_h) \quad (312)$$

を得る。ここでスピン  $\sigma$  の伝導度を決定する積分核  $K_\sigma(E)$  を

$$K_\sigma(\omega) = \frac{(\omega_{1\sigma} - \omega_{2\sigma})^2 + 4(\omega - \omega_{1\sigma})(\omega - \omega_{2\sigma}) \cos^2 \varphi_\sigma}{\left[ (\omega - \omega_{1\sigma})(\omega - \omega_{2\sigma}) - \sin^2 \varphi_\sigma \right]^2 + (2\omega - \omega_{1\sigma} - \omega_{2\sigma})^2} \frac{e^{\Gamma\beta\omega}}{(e^{\Gamma\beta\omega} + 1)^2} \quad (313)$$

とした。上の  $n_\sigma$  および  $q_\sigma$  はアップスピンの電子およびダウンスピンの電子が輸送した電荷あるいは熱の総量を示すから、これらの表式により ABC リングの熱電輸送についての線型輸送方程式

$$\begin{pmatrix} \langle j_c \rangle \\ \langle j_h \rangle \\ \langle j_s \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1 \rangle_L & \langle \Gamma\beta\omega \rangle_L & \langle \chi(\omega) \rangle_L \\ \langle \Gamma\beta\omega \rangle_L & \langle (\Gamma\beta\omega)^2 \rangle_L & \langle \Gamma\beta\omega \chi(\omega) \rangle_L \\ \langle \chi(\omega) \rangle_L & \langle \Gamma\beta\omega \chi(\omega) \rangle_L & \langle 1 \rangle_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_c \\ A_h \\ A_s \end{pmatrix} \quad (314)$$

を得る。ここで

$$\langle \cdots \rangle_L \equiv \frac{\Gamma}{h} \int d\omega [K_\uparrow(\omega) + K_\downarrow(\omega)] (\cdots) \quad (315)$$

であり、

$$\chi(\omega) \equiv \frac{K_\uparrow(\omega) - K_\downarrow(\omega)}{K_\uparrow(\omega) + K_\downarrow(\omega)}, \quad (316)$$

は伝導度の分極率である。また電流、熱流およびスピン流の駆動力  $A_c$ 、 $A_h$ 、 $A_s$  は

$$A_c = \beta \frac{\delta\mu_\uparrow + \delta\mu_\downarrow}{2}, \quad A_h = \frac{\delta\beta}{\beta}, \quad A_s = \beta \frac{\delta\mu_\uparrow - \delta\mu_\downarrow}{2} \quad (317)$$

で与えられる。

電流、熱流およびスピン流が従う Gauss 型の確率分布は (314) 式の輸送行列と各親和力を用いて表される。その際、各流れを無次元化するために観測時間  $t - t_0$  を (314) 式に乗じる。これにより輸送行列の各要素を決定する無次元パラメータは  $\omega_{d\sigma}$ 、 $\Gamma\beta$  と  $(t - t_0)\Gamma/h$  となるが、ここでは  $(t - t_0)\Gamma/h = 1$  とおくことにする。

## 参考文献

- [1] A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Ltd., London (1957).
- [2] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- [3] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631(R) (1993).
- [4] M. T. Björk, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Nano Letters*, **4**, 9, 1621 (2004).
- [5] M. Josefsson, A. Svilans, A. M. Burke, E. A. Hoffmann, S. Fahlvik, C. Thelander, M. Leijnse and H. Linke, *Nature Nanotechnology* **13**, 920–924 (2018).
- [6] A. Katchalsky and P. F. Curran, “*Non-equilibrium Thermodynamics in Biophysics*”, (Harvard University Press, 1965) / (みすず書房, 1975)
- [7] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
- [8] L. Onsager, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
- [9] W. Thomson, “*Mathematical and Physical Papers*”, Art. XLVIII, (Cambridge University Press, London, 1882).
- [10] D. G. Miller, *Chem. Rev.* **1960**, 60, 1, 15-37 (1960).
- [11] G. Benenti, K. Saito, and G. Casati, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 230602 (2011).
- [12] R. Monti, *Journal of the Aerospace Sciences*, **29**, 7, 881-881 (1962).
- [13] A. Crépieux and F. Michelini, *J. Stat. Mech.* 2016 054015 (2016).
- [14] F. Curzon and B. Ahlborn, *Am. J. Phys.* **43**, 22 (1975).
- [15] T. Schmiedl and U. Seifert *EPL* 81 20003 (2008).
- [16] J.-H. Jiang, *Phys. Rev. E* **90**, 042126 (2014).
- [17] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [18] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [19] R. Landauer, *Philosophical Magazine*, **21**, 172, 863-867 (1970).
- [20] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [21] Y. M. Blanter, M. Büttiker, *Phys. Rep.* 336, 1 (2000).
- [22] T. T. Heikkilä, *The Physics of Nanoelectronics: Transport and Fluctuation Phenomena at Low Temperatures*, (Oxford University Press, Oxford, 2013).
- [23] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [24] U. Sivan and Y. Imry, *Phys. Rev. B* **33**, 551 (1986).



- [25] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1996**, 93, 7436-7439 (1996).
- [26] M. Esposito, M. A. Ochoa, and M. Galperin, Phys. Rev. B **91**, 115417 (2015).
- [27] O.-P. Saira, M. Meschke, F. Giazotto, A. M. Savin, M. Möttönen, and J. P. Pekola, Phys. Rev. Lett. **99**, 027203 (2007).
- [28] J.-P. Brantut, J. Meineke, D. Stadler, S. Krinner, and T. Esslinger, Science **337**, 1069 (2012).
- [29] J.-P. Brantut, C. Grenier, J. Meineke, D. Stadler, S. Krinner, C. Kollath, T. Esslinger, and A. Georges, Science **342**, 713 (2013).
- [30] J. P. Pekola, Nat. Phys. **11**, 118 (2015).
- [31] O. Entin-Wohlman, Y. Imry, and A. Aharony, Phys. Rev. B **82**, 115314 (2010).
- [32] R. Sánchez and M. Büttiker, Phys. Rev. B **83**, 085428 (2011).
- [33] O. Entin-Wohlman and A. Aharony, Phys. Rev. B **85**, 085401 (2012).
- [34] G. Benenti, G. Casati, T. Prosen, and K. Saito, arXiv:1311.4430.
- [35] M. Moskalets and M. Büttiker, Phys. Rev. B **66**, 205320 (2002).
- [36] L. Arrachea, M. Moskalets, and L. M. Moreno, Phys. Rev. B **75**, 245420 (2007).
- [37] M. Moskalets and M. Büttiker, Phys. Rev. B **80**, 081302(R) (2009).
- [38] A. Crépieux, F. Šimkovic, B. Cambon, and F. Michélini, Phys. Rev. B **89**, 239907 (2014).
- [39] M. F. Ludovico, J.-S. Lim, M. Moskalets, L. Arrachea, and D. Sánchez, Phys. Rev. B **89**, 161306(R) (2014).
- [40] M. Esposito, M. A. Ochoa, and M. Galperin, Phys. Rev. Lett. **114**, 080602 (2015).
- [41] A. Bruch, M. Thomas, S. V. Kusminskiy, F. von Oppen, and A. Nitzan, Phys. Rev. B **93**, 115318 (2016).
- [42] D. Sánchez and R. López, C. R. Physique **17**, 1060 (2016).
- [43] H. S. Leff and A. F. Rex (eds.), “Maxwell’s demon 2: Entropy, Classical and Quantum Information, Computing “, (Princeton University Press, New Jersey, 2003).
- [44] T. Sagawa and M. Ueda, Phys. Rev. Lett. **100**, 080403 (2008).
- [45] T. Sagawa and M. Ueda, Phys. Rev. Lett. **102**, 250602 (2009).
- [46] T. Sagawa and M. Ueda, Phys. Rev. Lett. **104**, 090602 (2010).
- [47] A. C. Barato and U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **114**, 158101 (2015).
- [48] T. R. Gingrich, J. M. Horowitz, N. Perunov, J. L. England, Phys. Rev. Lett. **116**, 120601 (2016).
- [49] K. Proesmans and C. Van den Broeck EPL **119** 20001 (2017).
- [50] J. M. Horowitz and T. R. Gingrich, Phys. Rev. E **96**, 020103(R) (2017).

- [51] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 1234–1237 (1997).
- [52] C. Maes and K. Netočný EPL 82 30003 (2008).
- [53] U. Seifert, Rep. Prog. Phys. **75**, 126001 (2012).
- [54] K. Proesmans, Y. Dreher, M. Gavrilov, J. Bechhoefer, and C. Van den Broeck, Phys. Rev. X **6**, 041010 (2016).
- [55] K. Proesmans, B. Cleuren, and C. Van den Broeck, Phys. Rev. Lett. **116**, 220601 (2016).
- [56] L. S. Levitov and G. B. Lesovik, JETP Lett. **58**, 230 (1993).
- [57] L. S. Levitov, W. W. Lee, and G. B. Lesovik, J. Math. Phys. **37**, 4845 (1996).
- [58] L. S. Levitov and M. Reznikov, Phys. Rev. B **70**, 115305 (2004).
- [59] J. Kurchan, arXiv:cond-mat/0007360 (unpublished).
- [60] I. Klich, in *Quantum Noise in Mesoscopic Physics*, edited by Yu.V. Nazarov, NATO Science Series II, Vol. 97 (Kluwer, Dordrecht, 2003).
- [61] M. Esposito, U Harbola, and S. Mukamel, Rev. Mod. Phys. **81**, 1665 (2009).
- [62] H. Okada and Y. Utsumi, J. Phys. Soc. Japan, **86**, 024007 (2017).
- [63] A. O. Gogolin and A. Komnik, Phys. Rev. B **73**, 195301 (2006).
- [64] Y. Utsumi, Phys. Rev. B **75**, 035333 (2007).
- [65] D. A. Bagrets and Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. B **67**, 085316 (2003).
- [66] C. Flindt, T. Novotný, A. Braggio, M. Sasseti, and A. -P. Jauho, Phys. Rev. Lett. **100**, 150601 (2008).
- [67] M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, Comm. Pure Appl. Math., **28** 1, 1-47 (1975).
- [68] M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, Comm. Pure Appl. Math., **28** 2, 279-301 (1975).
- [69] M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, Comm. Pure Appl. Math., **29** 4, 389-461 (1976).
- [70] M. D. Donsker and S. R. S. Varadhan, Comm. Pure Appl. Math., **36** 2, 183-212 (1983).
- [71] H Touchette, Phys. Rep. **478**, 1-69, (2009).
- [72] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
- [73] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 1203 (1957).
- [74] J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97 (1928).
- [75] H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).
- [76] G. E. Crooks, J. Stat. Phys., **90**, 1481 (1998).
- [77] G. E. Crooks, Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999).
- [78] Gavin E. Crooks, Phys. Rev. E **61**, 2361 (2000).
- [79] M. Campisi, P. Hänggi, and M. Talkner, Rev. Mod. Phys. **83**, 771 (2011).
- [80] Ch. Grenier, A. Georges, and C. Kollath, Phys. Rev. Lett. **113**, 200601 (2014).
- [81] J. G. Skellam, J. R. Stat. Soc. **109**, 296 (1946).

- [82] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and C. W. Clark, *NIST Handbook of Mathematical Functions*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [83] G. Verley, M. Esposito, T. Willaert, and C. Van den Broeck, *Nat. Commun.* **5**, 4721 (2014).
- [84] G. Verley, T. Willaert, C. Van den Broeck, and M. Esposito, *Phys. Rev. E* **90**, 052145 (2014).
- [85] M. Polettini, G. Verley, and M. Esposito, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 050601 (2015).
- [86] K. Proesmans, B. Cleuren and C. Van den Broeck, *EPL* **109** 20004 (2015).
- [87] N. Shiraishi, K. Saito, and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 190601 (2016).
- [88] P. Pietzonka, U. Seifert, *Phys. Rev. Lett.* **120** 190602 (2018).
- [89] O. Entin-Wohlman, Y. Imry, and A. Aharony, *Phys. Rev. B* **91**, 054302 (2015).
- [90] G. E. W. Bauer, arXiv:1107.4395.
- [91] G. -M. Tang and J. Wang, *Phys. Rev. B* **90**, 195422 (2014).
- [92] C. Wang and D. E. Feldman, *Phys. Rev. B* **92**, 064406 (2015).
- [93] G. -M. Tang, J. Thingna, and J. Wang, *Phys. Rev. B* **97**, 155430 (2018).
- [94] J. Nitta and T. Bergsten, *New. J. Phys.* **9** 341 (2007).
- [95] A. Aharony, Y. Tokura, G. Z. Cohen, O. Entin-Wohlman, and S. Katsumoto, *Phys. Rev. B* **84**, 035323 (2011).
- [96] Ian N. Sneddon, “The Use of Integral Transforms”, (McGraw-Hill Book Company 1972).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始手厚いご指導を賜りました三重大学工学研究科 佐野和博教授に心より感謝の意を表します。また本論文の作成にあたり、三重大学工学研究科 伊藤智徳教授、中村浩次教授より多大なご指導をいただきました。深く感謝いたします。

また三重大学工学研究科 内海裕洋准教授には、学部4年次と修士過程を合わせた6年の間、ひとかたならぬお世話になりました。研究者としての心構えから理論研究の詳細な技法まで、多大なご指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

また大阪大学 小林研介教授よりお多大なお心遣いを賜りました。学会や国際会議、科学研究費基盤研究の報告会でお会いした際には貴重な議論をいただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 山本薫博士には、熱力学的不確定性等、熱統計力学の最先端の話題をご教示していただき、本研究を大きく進展させるきっかけを作っていただきました。心より感謝いたします。

博士課程における学生生活におきましては、諸々の事務処理を物理工学科事務室 岩野晴美様に助けていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

最後に、大学院博士課程への進学にご理解を示していただき、様々な面で支えてくださいました家族の方々に深謝いたします。

## 関連論文および研究実績

### 投稿論文

- H. Okada and Y. Utsumi, “Heat and Charge Current Fluctuations and the Time-Dependent Coefficient of Performance for a Nanoscale Refrigerator” , Journal of the Physical Society of Japan, **86**, 024007 (2017).

### 国際会議およびワークショップ

- 9th International Conference on Physics and Applications of Spin Phenomena in Solids (PASPS 9), Kobe City, Japan, 2016-8.
- International workshop on nano-spin conversion science & quantum spin dynamics (NSCS), Tokyo-Univ., Tokyo Japan, 2016-10.
- 9th International conference and School on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech IX), Fukuoka, Japan, 2017-6.
- YITP (Yukawa Institute for theoretical physics) Workshop, Quantum Thermodynamics: Thermalization and Fluctuations, Kyoto-Univ., Kyoto, Japan, 2017-9.
- International School and Symposium on Nanoscale Transport and phoTonics (IS-NTT), NTT Atsugi R&D Center, Atsugi city, Kanagawa, Japan, 2017-11.
- International Symposium on Frontiers of Quantum Transport in Nano Science, University of Tokyo, Kashiwa city, Chiba, Japan, 2018-11.

### 日本物理学会

- 2014 年秋季大会、愛知、2014 年 9 月
- 第 70 回年次大会、東京、2015 年 3 月
- 2015 年秋季大会、大阪、2015 年 9 月
- 2016 年秋季大会、石川、2016 年 9 月
- 第 72 回年次大会、大阪、2017 年 3 月
- 第 73 回年次大会、千葉、2018 年 3 月
- 2018 年秋季大会、奈良、2018 年 9 月