

## 第16章 量子リウヴィル方程式

本章では、波動関数ではなく密度演算子による量子系の記述を議論する。密度演算子については、熱平衡状態を表す特別な場合を、既に第13章で見た。ここでは、量子系の統計集団の動力的振舞いを記述する、より一般的な量として、密度演算子を導入する。物理量の統計的な振舞いを記述するためには、密度演算子による記述が波動関数よりも有効であることが明らかになる。

### 16.1 密度演算子

始めに、いわゆる「純粋状態」に関する密度演算子を定義する。これは、波動関数による記述と等価だが、統計的な「混合状態」を導入する際の基礎となる。

#### 16.1.1 純粋状態

対象とする系が、波動関数  $\psi(t)$  で記述されるとする。この系の密度行列は、次式で定義される。

$$\hat{\rho}(t) \equiv |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (16.1)$$

一般の演算子と同様、密度演算子も行列表示できる。任意（ただし規格直交完全系とする）の基底関数  $\{|n\rangle\}$  によって、

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t)$$

と  $|\psi(t)\rangle$  を展開すると、密度行列は次のように表される。

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} |n\rangle c_n(t) c_m^*(t) \langle m| \equiv \sum_{n,m} |n\rangle \rho_{nm}(t) \langle m| \quad (16.2)$$

ここで、行列要素  $\rho_{nm}(t) \equiv c_n(t) c_m^*(t)$  を定義した。この「密度行列」を用いて、任意の演算子  $\hat{A}$  の期待値は次のように計算される。

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm}(t) A_{mn} = \text{Tr}[\hat{\rho}(t) \hat{A}] \quad (16.3)$$

### 16.1.2 混合状態

次に、巨視的に等価な系の集団を考える。各々には波動関数が付随するが、統計集団そのものは一つの波動関数では表せない。このような場合を「混合状態」と呼ぶ。例えば、エネルギー  $E_k$  を持つ固有関数  $|\psi_k(t)\rangle$  を考えるならば、絶対温度  $T$  における熱平衡では、系を状態  $|\psi_k(t)\rangle$  に見出す確率  $P_k$  は、ボルツマン因子  $e^{-\beta E_k}$  に比例する。この場合、密度演算子の定義は、次式が適切である。

$$\hat{\rho}(t) \equiv \sum_k P_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (16.4)$$

上では、ボルツマンの原理に従う熱平衡を例にとって考え方を示したが、定義式 (16.4) をこの特別な例に限る必要はなく、より一般的な確率の組  $\{P_k\}$  を考えて良い。密度演算子の定義式 (16.4) によれば、任意の演算子  $\hat{A}$  の期待値は、次式で与えられる。

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \sum_k P_k \langle \psi_k(t) | \hat{A} | \psi_k(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}(t) \hat{A}] \quad (16.5)$$

これは、純粋状態の場合の式 (16.3) と同型である。式 (16.3) と (16.5) で重要なもう一つの点は、トレース計算における基底関数の選択の自由度である。

練習問題 式 (16.5) を確認せよ。

### 16.1.3 熱平衡状態

熱平衡の場合に戻ると、確率  $P_k$  は分配関数

$$Z = \sum_k e^{-\beta E_k}$$

によって規格化され、

$$P_k = e^{-\beta E_k} / Z$$

と表される。 $Z$  は、次のように書き換えることができる。

$$Z = \sum_k \langle \psi_k | e^{-\beta \hat{H}} | \psi_k \rangle = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}}]$$

ただし、 $\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle$  を使った。このとき、密度行列は

$$\hat{\rho}_{eq} = \sum_k \frac{e^{-\beta E_k}}{Z} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (16.6)$$

と書かれる。これは、演算子

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (16.7)$$

を基底  $\{|\psi_k\rangle\}$  で表現したものである。

## 16.2 時間発展 (量子リウヴィル方程式)

簡単のため、純粋状態の密度演算子の時間発展を考える。式 (16.1) の時間微分より、

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{\partial}{\partial t} (|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|) = \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \right) \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| \right)$$

これに時間依存シュレディンガー方程式 (およびそのエルミート共役)

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| = +\frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)| \hat{H}$$

を用いると、次式が見出される。

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (16.8)$$

ここで、 $[\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$  は通常の交換子である。

一方、混合状態の密度演算子は、純粋状態の密度演算子の線型結合で与えられており、上の導出では線形の演算しか用いていないので、式 (16.8) は混合状態についても成り立つことが分かる。この式 (16.8) を量子リウヴィル方程式と呼ぶ。これは、純粋状態の場合には時間依存シュレディンガー方程式と等価だが、より一般的な混合状態を扱うことが出来る。

### 16.2.1 例：二準位系

具体例として、簡単な二準位系を見ると分かりやすい。エネルギー  $\varepsilon_a$  および  $\varepsilon_b$  を持つ状態  $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$  からなる系を考える。二状態間の移動エネルギーを  $\langle a|H|b\rangle = V_{ab}$  とする。(エルミート性より、 $V_{ba} = V_{ab}^*$  である。) すなわち、ハミルトニアンは、

$$H = \begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & V_{ab} \\ V_{ba} & \varepsilon_b \end{bmatrix}$$

と表される。同様に、密度演算子も  $2 \times 2$  行列で表され、

$$\rho(t) = \begin{bmatrix} \rho_{aa}(t) & \rho_{ab}(t) \\ \rho_{ba}(t) & \rho_{bb}(t) \end{bmatrix}$$

となる。これらより、リウヴィル方程式 (16.8) は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} V_{ab}\rho_{ba} - V_{ba}\rho_{ab} & \Delta\varepsilon\rho_{ab} - V_{ab}\Delta\rho \\ -\Delta\varepsilon\rho_{ba} + V_{ba}\Delta\rho & V_{ba}\rho_{ab} - V_{ab}\rho_{ba} \end{bmatrix} \quad (16.9)$$

となる。ただし、 $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_a - \varepsilon_b$ 、および  $\Delta\rho \equiv \rho_{bb} - \rho_{aa}$  である。上の表式から、対角要素  $\rho_{aa}$ 、 $\rho_{bb}$  の変化速度は非対角要素  $\rho_{ab}$ 、 $\rho_{ba}$  によって決まることが分かる。また、二状態が等エネルギーの場合 ( $\Delta\varepsilon = 0$ ) には、非対角要素の変化は対角要素の差によって決まる。これは、第 XX 章で議論するリウヴィル経路図 (Liouville path diagram) により図式化される。

### 16.2.2 分布とコヒーレンス

式(16.2)から分かるように、対角要素  $\rho_{aa}$  および  $\rho_{bb}$  は、それぞれ状態  $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$  の分布 (population) を表す。すなわち、まずは純粋状態を考えると、波動関数を

$$|\psi(t)\rangle = c_a(t)|a\rangle + c_b(t)|b\rangle$$

と表すならば、 $\rho_{aa} = |c_a|^2$  および  $\rho_{bb} = |c_b|^2$  であり、各状態の占有確率を表している。波動関数が規格化されていれば、これらは  $|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1$  を満たす。

したがって、式(16.4)のような混合状態を考えた場合には\*

$$\rho_{aa} = \sum_k P_k |c_a|^2, \quad \rho_{bb} = \sum_k P_k |c_b|^2$$

となり、これらの和は

$$\rho_{aa} + \rho_{bb} = \sum_k P_k = 1$$

となる。つまり、対角要素に関しては、常に非負の実数なので、確率分布とその統計平均という解釈が素直に出来る。

一方、非対角要素  $\rho_{ab} = c_a c_b^* = \rho_{ba}^*$  は、二状態間の「コヒーレンス(位相関係)」を表している。すなわち、複素係数  $c_a$ 、 $c_b$  を、絶対値と位相に分けて  $c_a = |c_a|e^{i\theta_a}$  および  $c_b = |c_b|e^{i\theta_b}$  と表したとき、非対角要素は

$$\rho_{ab} = |c_a||c_b|e^{i(\theta_a - \theta_b)}$$

と表される。これについて、混合状態を考えた場合には、

$$\rho_{ab} = \sum_k P_k |c_a||c_b|e^{i(\theta_a - \theta_b)}$$

となる。いま仮に、確率分布の絶対値  $|c_a|$  および  $|c_b|$  が良く制御された統計集団を準備することが出来たとしても、相対的な位相の制御は必ずしも容易ではない。上式が示唆するように、統計集団において位相差  $\theta_a - \theta_b$  が乱雑化されると、密度行列の非対角要素は消失する。この乱雑さは、統計集団に元から含まれる部分もあれば、異なる条件下での時間発展のために増大する場合もある。このような非対角要素の消失は decoherence と呼ばれ、スペクトル線の形状や、時間依存分光法における量子ビートの減衰として観測される。

### 16.2.3 リウヴィル演算子

上で見たように、量子リウヴィル方程式の行列表現は、正方行列の積(交換子)の演算を要する。一方、シュレディンガー方程式では、波動関数はヒルベル

\*記号が繁雑になるので添字などは省略しているが、混合状態を考えると、 $c_a$ 、 $c_b$  は統計集団の要素  $k$  に依存する。

ト空間のベクトルで表され、ハミルトニアンはこのベクトルに演算する行列で表される。このように、両者は本来的に異なっているが、量子リウヴィル方程式をベクトル方程式に書き換えることは可能である。再び、二準位系を例にとると、式(16.9)は次のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \\ \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \end{bmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -V_{ba} & V_{ab} \\ 0 & 0 & V_{ba} & -V_{ab} \\ -V_{ab} & V_{ab} & \varepsilon_a - \varepsilon_b & 0 \\ V_{ba} & -V_{ba} & 0 & \varepsilon_b - \varepsilon_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \\ \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \end{bmatrix}$$

これに従って、リウヴィル演算子  $\hat{L}$  を次式のように定義する。

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \equiv -\frac{i}{\hbar} \hat{L} \hat{\rho} \quad (16.10)$$

この枠組みでは、密度演算子  $\hat{\rho}$  は、いわゆるリウヴィル空間におけるベクトルとなる。ただし、 $\hat{\rho}$  の要素は添字を二つ持つので、リウヴィル演算子  $\hat{L}$  は、次式で見られるように四つの添字を持つ。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mn} &= -\frac{i}{\hbar} [(H\rho)_{mn} - (\rho H)_{mn}] = -\frac{i}{\hbar} \sum_j (H_{mj} \rho_{jn} - \rho_{mj} H_{jn}) \\ &\equiv -\frac{i}{\hbar} \sum_{j,k} L_{mn,jk} \rho_{jk} \end{aligned}$$

ここで、‘tetradic’ 行列  $L_{mn,jk}$  は、次式で定義される。

$$L_{mn,jk} \equiv H_{mj} \delta_{kn} - \delta_{mj} H_{kn}$$

この表示方法は、特に理論を形式的に発展させる際に有用である。例えば、ハミルトニアンが時間に陽に依存しない時は、量子リウヴィル方程式(16.10)の形式解は次のように簡潔に書ける。

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{L}t/\hbar} \hat{\rho}(0)$$

ハミルトニアンが時間に依存する場合でも、例えば(第12章などで見た)時間順序指数関数と形式的に同じように書き表すことができる。

## 16.3 縮約密度演算子

第10章で見たように、凝縮系の化学反応を扱うのに便利なモデルとして、反応系と熱浴を表すハミルトニアン

$$H = H_s(q_s) + H_B(Q_B) + V(q_s, Q_B)$$

がある。ここで、 $q_s$  と  $Q_B$  は、それぞれ反応系と熱浴の座標である。以下の議論では、これらを「内部」自由度、および「外部」自由度と呼ぶことにする。後

者の詳細には興味がない、あるいは知ることが出来ないような状況を想定している。

仮に、これらの自由度の間に相互作用  $V(\mathbf{q}_s, \mathbf{Q}_B)$  が無いならば、各々が独立にハミルトニアン  $H_s$  および  $H_B$  に従う。これらのハミルトニアンの固有状態は既知であるとする。すなわち、 $\psi_i(\mathbf{q}_s) = \langle \mathbf{q}_s | i \rangle$  および  $\chi_a(\mathbf{Q}_B) = \langle \mathbf{Q}_B | a \rangle$  が、

$$H_s |i\rangle = E_i |i\rangle, \quad H_B |a\rangle = \varepsilon_a |a\rangle$$

を満たすとする。

ここで、 $|i\rangle$  と  $|a\rangle$  の直積

$$|ia\rangle = |i\rangle |a\rangle$$

を考えるのが便利である。相互作用  $V$  がゼロでない場合には、これらは全ハミルトニアン  $H$  の固有状態ではないが、式 (16.5) のような統計平均を計算する際の基底として有用である。例えば、一般の演算子  $\hat{A}(\mathbf{q}_s, \mathbf{Q}_B)$  の平均値は、次のように計算される。

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(\mathbf{q}_s, \mathbf{Q}_B) \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}(t) \hat{A}(\mathbf{q}_s, \mathbf{Q}_B)] = \sum_{i,a} \langle ia | \hat{\rho}(t) \hat{A} | ia \rangle \\ &= \sum_{i,a} \sum_{j,b} \langle ia | \hat{\rho}(t) | jb \rangle \langle jb | \hat{A} | ia \rangle \end{aligned}$$

ここで、固有状態  $|i\rangle$  および  $|a\rangle$  の完全性

$$\sum_{i,a} |ia\rangle \langle ia| = 1$$

を用いた。

いま、内部座標  $\mathbf{q}_s$  のみに依存するような量  $\hat{A}(\mathbf{q}_s)$  を考えるとすれば、行列要素は

$$\langle jb | \hat{A}(\mathbf{q}_s) | ia \rangle = \langle j | \hat{A}(\mathbf{q}_s) | i \rangle \langle b | a \rangle = \delta_{ab} \langle j | \hat{A}(\mathbf{q}_s) | i \rangle$$

のように簡単化され、平均値は

$$\langle \hat{A}(\mathbf{q}_s) \rangle = \sum_{i,j} \sum_a \langle ia | \hat{\rho}(t) | ja \rangle \langle j | \hat{A}(\mathbf{q}_s) | i \rangle \quad (16.11)$$

のようになる。このとき、外部自由度の状態  $|a\rangle$  に関する平均操作（トレース）は、密度演算子だけに対して行われているのがポイントとなる。そこで、密度演算子  $\hat{\rho}$  に代わる新しい演算子を

$$\hat{\sigma}(t) \equiv \sum_a \langle a | \hat{\rho}(t) | a \rangle = \text{Tr}_B \hat{\rho}(t)$$

により定義することにする。ここで、 $\text{Tr}_B$  は外部自由度の状態に関するトレースである。内部自由度の状態  $|i\rangle$  に関するこの演算子の行列要素は、

$$\sigma_{ij}(t) = \langle i | \text{Tr}_B \hat{\rho}(t) | j \rangle = \sum_a \langle ia | \hat{\rho}(t) | ja \rangle \quad (16.12)$$

となる。したがって、式 (16.11) は、

$$\langle \hat{A}(\mathbf{q}_s) \rangle = \sum_{i,j} \sigma_{ij}(t) \langle j | \hat{A}(\mathbf{q}_s) | i \rangle = \sum_{i,j} \sigma_{ij}(t) \hat{A}(\mathbf{q}_s)_{ji} = \text{Tr}_s[\hat{\sigma}(t) \hat{A}(\mathbf{q}_s)]$$

となる。すなわち、外部自由度に関する情報は新しい演算子  $\hat{\sigma}(t)$  の中に押し込まれ、上式は (少なくとも表面上は) 内部自由度の状態に関するトレース  $\text{Tr}_s$  のみで表されることになる。このように、内部自由度のみに依存する量の平均値の時間発展が知りたいならば、全密度演算子  $\hat{\rho}(t)$  を追う必要はなく、縮約された密度演算子  $\hat{\sigma}(t)$  のみを調べれば良い。

上で行った  $\text{Tr}_B$  の演算は、射影演算子の性質を満たしている<sup>†</sup>。したがって、第 10 章で議論した射影演算子による分割法を  $\hat{\rho}(t)$  に関する量子リウヴィル方程式に適用することにより、縮約密度演算子  $\hat{\sigma}(t)$  に関する「縮約された運動方程式」を導くことが出来る。

## 16.4 マスター方程式

射影演算子法は一般性が高いので、応用は上の例に限らない。他の例として、密度行列の対角項への射影を考えることも出来る。これにより、状態間の分布の移行と変化を表す運動方程式が得られる。これは、マスター方程式と呼ばれ、巨視的な反応速度論で用いられる速度方程式を微視的に表したものに相当する。

### 16.4.1 二準位系

一般論は少々煩雑なので、二準位系を考えることにする。まず、式 (16.9) の非対角項の方程式

$$\dot{\rho}_{ab} = -\frac{i}{\hbar} (\Delta\varepsilon\rho_{ab} - V_{ab}\Delta\rho)$$

をラプラス変換などにより形式的に解くと

$$\rho_{ab}(t) = e^{-i\Delta\varepsilon t/\hbar} \rho_{ab}(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar} V_{ab} \Delta\rho(t-\tau) d\tau$$

が得られる。これを式 (16.9) の対角項の方程式<sup>‡</sup>

$$\dot{\rho}_{aa} = -\frac{i}{\hbar} (V_{ab}\rho_{ba} - V_{ba}\rho_{ab}) = -\frac{2}{\hbar} V \text{Im} \rho_{ab}$$

<sup>†</sup>より正確には、次の射影演算子を考える。

$$P\hat{\rho} = \tilde{\rho}_B \text{Tr}_B \hat{\rho} = \tilde{\rho}_B \hat{\sigma}$$

ここで、 $\tilde{\rho}_B$  は、外部自由度に関する密度演算子である。

<sup>‡</sup>二番目の等号では、 $V_{ab} = V_{ba} = V$  と置き、 $\rho_{ba} = \rho_{ab}^*$  を用いた。