となる。したがって、式 (16.11) は、

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

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 $\mathrm{Tr_s}$ 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 $\mathrm{Tr_B}$ の演算は、射影演算子の性質を満たしている†。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

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

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‡

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

---

†より正確には、次の射影演算子を考える。

$$P\hat{\rho} = \tilde{\rho}_{\mathrm{B}}\mathrm{Tr_B}\hat{\rho} = \tilde{\rho}_{\mathrm{B}}\hat{\sigma}$$

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

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

に代入すれば、非対角項が消去され、対角項のみの式になる。簡単のため、$\rho_{ab}(0)=0$ とすると、次式を得る。

$$\dot{\rho}_{aa} = -\frac{2}{\hbar^2}V^2\,\mathrm{Re}\int_0^t e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar}\Delta\rho(t-\tau)d\tau$$

ここで、10.1.1 節で考えたような粗視化（あるいは**マルコフ近似**）[§]を適用して畳み込み積分を分離すると、

$$\dot{\rho}_{aa} \simeq -\frac{2}{\hbar^2}V^2\,\mathrm{Re}\left[\int_0^\infty e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar}d\tau\right]\Delta\rho(t) = -\frac{2\pi}{\hbar}V^2\delta(\Delta\varepsilon)\Delta\rho(t)$$

となる[¶]。興味深いことに、$\Delta\rho(t)$ の前の因子は、フェルミの黄金則による遷移速度に等しい。これを

$$w_{ba} = w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar}V^2\delta(\Delta\varepsilon)$$

と書くと、次の速度方程式（マスター方程式）が得られる。

$$\dot{\rho}_{aa} = -w_{ba}\rho_{aa}(t) + w_{ab}\rho_{bb}(t)$$

16.4.2　一般化

以上の二準位系に関する議論を一般化するには、

$$P\rho_{ij} = \delta_{ij}\rho_{ii}, \qquad Q\rho_{ij} = (1-\delta_{ij})\rho_{ij}$$

といった射影演算子を用いれば良い。リウヴィル演算子の射影 L_{PP}, L_{PQ} などの扱いが少々煩雑[‖]なので、ここでは詳細を省略し大枠だけを示す。

まず、ハミルトニアンの非対角項を無視した場合のリウヴィル演算子を L_0 と書くとして、

$$\exp(-iL_{QQ}t/\hbar) \simeq \exp(-iL_0 t/\hbar)$$

[§]今のような単純な孤立二準位系の場合にマルコフ近似が適切とは考えにくいが、より大きな系の場合に適用する考え方の概要を示すのが目的なので、取り敢えずどうなるかを見ることにする。

[¶]最後の等号では、公式

$$\int_0^\infty e^{i\omega t}dt = \pi\delta(\omega) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega}$$

および $\delta(x/a) = a\delta(x)$ を用いた。

[‖]この点、リウヴィル空間のベクトルを用いて考えると、若干見通しが良くなる。例えば、S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford) 参照。

という近似を用いる。さらに、$\rho_{ij}(0)=0,\ (i\neq j)$ を仮定すると、対角項の運動方程式として次式が得られる。

$$\dot{\rho}_{ii}=-\sum_j\int_0^t d\tau R_{ij}(\tau)\left[\rho_{ii}(t-\tau)-\rho_{jj}(t-\tau)\right]$$

ただし、$\omega_{ij}\equiv(H_{ii}-H_{jj})/\hbar$ として、

$$R_{ij}(t)=\frac{1}{\hbar^2}|H_{ij}|^2(e^{i\omega_{ij}t}+e^{-i\omega_{ij}t})$$

である。これにマルコフ近似を用いれば、マスター方程式

$$\dot{\rho}_{ii}=-\sum_j\left[w_{ji}\rho_{ii}-w_{ij}\rho_{jj}\right]$$

を得る。ここで、w_{ij} はフェルミの黄金則による遷移速度

$$w_{ij}=w_{ji}=\frac{2\pi}{\hbar}|H_{ij}|^2\delta(H_{ii}-H_{jj})$$

である。上式が示すように、今の議論では、状態 i と j のエネルギー H_{ii},H_{jj} が等しい場合にのみ遷移速度はゼロでなく、また、$i\to j$ と $j\to i$ の遷移速度は等しい。

16.4.3 温度の導入

ここでも詳細な導出は割愛するが、第 16.3 節で見たように、全系を反応系と熱浴に分け、後者に関して熱平衡を仮定し温度を導入すると、エネルギーの異なる「反応系の状態」間で遷移が可能になる。すなわち、反応系の状態 i と j のエネルギー（あるいはハミルトニアンの対角項）を E_i、E_j とするとき、$E_i\neq E_j$ であっても $i\to j$、$j\to i$ 両方向の遷移が起こり得る。これは、熱浴も含めた全系でエネルギーが保存していれば良いからである。このとき、両方向の遷移速度の間の関係は次式のようになり、温度とエネルギー差への依存性が現れる。

$$w_{ij}=w_{ji}e^{-(E_i-E_j)/k_BT}$$

これは、縮約密度行列の対角項（すなわち分布）がボルツマン則

$$\sigma_{ii}/\sigma_{jj}=e^{-(E_i-E_j)/k_BT}$$

に従い、よって**詳細釣り合いの原理**

$$w_{ij}\sigma_{jj}=w_{ji}\sigma_{ii}$$

が成り立つことを示している。

16.5　ウィグナー分布関数

16.5.1　密度演算子の座標表示

密度演算子の座標表示を

$$\rho(x,x',t) \equiv \langle x|\hat{\rho}(t)|x'\rangle \tag{16.13}$$

で定義する。まず、簡単な純粋状態 (16.1) について見ると、

$$\rho(x,x',t) = \langle x|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|x'\rangle = \psi(x,t)\psi(x',t)^*$$

その対角成分は、

$$\rho(x,x,t) = |\psi(x,t)|^2 \tag{16.14}$$

となり、位置に関する確率密度分布に対応することが見て取れる。

混合状態については、式 (16.4) より、

$$\rho(x,x',t) = \sum_k P_k\psi_k(x,t)\psi_k(x',t)^*$$

対角成分は、統計集団の重みを付けた確率密度分布

$$\rho(x,x,t) = \sum_k P_k|\psi_k(x,t)|^2 \tag{16.15}$$

となる。

演算子 $\hat{A}$ の期待値は、式 (16.5) に完全性の条件 $\int dx|x\rangle\langle x| = 1$ を二つ挿入して、

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}(t)\rangle &= \sum_k P_k\langle\psi_k(t)|\hat{A}|\psi_k(t)\rangle \\ &= \int dx\int dx'\sum_k P_k\langle\psi_k(t)|x\rangle\langle x|\hat{A}|x'\rangle\langle x'|\psi_k(t)\rangle \\ &= \int dx\int dx'\rho(x',x)A(x,x')\end{aligned} \tag{16.16}$$

となり、$\hat{\rho}$ と $\hat{A}$ の座標表示から計算される**。

**座標表示におけるトレースは、

$$\mathrm{Tr}[\cdots] = \int dx\langle x|\cdots|x\rangle$$

とするのが適切であることを認めれば、

$$\langle\hat{A}(t)\rangle = \mathrm{Tr}[\hat{\rho}(t)\hat{A}] = \int dx\langle x|\hat{\rho}(t)\hat{A}|x\rangle = \int dx\int dx'\langle x|\hat{\rho}(t)|x'\rangle\langle x'|\hat{A}|x\rangle$$

としてもよい。

練習問題：　第 16.3 節（縮約密度演算子）を座標表示で表せ。

略解：　式 (16.11) 周辺の縮約密度演算子を導入する部分がポイントで、簡単のために $\boldsymbol{q}_s, \boldsymbol{Q}_B$ を q, Q と書くと、

$$\langle qQ|\hat{A}(q)|q'Q'\rangle = \langle q|\hat{A}(q)|q'\rangle\langle Q|Q'\rangle = A(q,q')\delta(Q-Q')$$

より、

$$\langle\hat{A}(q)\rangle = \int dq \int dq' \int dQ \langle qQ|\hat{\rho}(t)|q'Q\rangle A(q',q)$$

となる。そこで、縮約密度演算子を

$$\hat{\sigma}(t) \equiv \int dQ\langle Q|\hat{\rho}(t)|Q\rangle = \mathrm{Tr_B}\hat{\rho}(t)$$

により定義すれば、

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}(q)\rangle &= \int dq \int dq'\langle q|\hat{\sigma}(t)|q'\rangle A(q',q)\\ &= \int dq \int dq' \sigma(q,q',t)A(q',q) = \mathrm{Tr_s}[\hat{\sigma}(t)\hat{A}(q)]\end{aligned}$$

となる。

16.5.2　再び混合状態について

上のような、縮約密度演算子の座標表示を用いて、純粋状態と混合状態の意味について再考してみる。

今、「着目する系と熱浴」あるいは「内部自由度と外部自由度」両者を含めた全系は、純粋状態

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

で表されるとする。この波動関数 ψ を、q, Q の完全規格直交系 $\varphi_i(q), \chi_a(Q)$ で展開する。

$$\psi(q,Q) = \langle qQ|\psi\rangle = \sum_{i,a} C_{ia}\varphi_i(q)\chi_a(Q)$$

このとき、全密度演算子の座標表示は、

$$\rho(qQ,q'Q') = \sum_{i,j,a,b} C_{ia}C_{jb}^*\,\varphi_i(q)\chi_a(Q)\varphi_j^*(q')\chi_b^*(Q')$$

と表される。これより、Q についてトレースを取った縮約密度行列の座標表示は、

$$\begin{aligned}\sigma(q,q') &= \sum_{i,j,a,b} C_{ia}C_{jb}^*\left[\int dQ\chi_a(Q)\chi_b^*(Q)\right]\varphi_i(q)\varphi_j^*(q')\\ &= \sum_{i,j,a} C_{ia}C_{ja}^*\varphi_i(q)\varphi_j^*(q') = \sum_{i,j}\sigma_{ij}\varphi_i(q)\varphi_j^*(q')\end{aligned}$$

となる。ただし、

$$\sigma_{ij} = \sum_a C_{ia} C_{ja}^*$$

と置いた。（これは、式 (16.12) に対応している。）この行列 σ_{ij} は、エルミートなので対角化できる。固有値を $\tilde{\sigma}_i$ とし、対角化に応じて基底関数を $\{\varphi_i\}$ から $\{\tilde{\varphi}_i\}$ へ変換したとすると、

$$\sigma(q, q') = \sum_i \tilde{\sigma}_i \ \tilde{\varphi}_i(q) \tilde{\varphi}_i^*(q')$$

が得られる。これは、$\tilde{\sigma}_i$ を重みとする混合状態の密度演算子になっている。すなわち、純粋状態の $\hat{\rho}$ から出発したとしても、自由度の一部分を縮約すると、混合状態が得られる。言い換えると、外部自由度に関する情報の詳細を追いかけずに縮約することにより、統計性が現れる。

16.5.3　ウィグナー変換

式 (16.13)-(16.15) で見たように、密度演算子の座標表示の対角成分 $\rho(x, x)$ は、x における粒子の存在確率密度を表す。古典力学でこれに対応するのは、第 5.2 節で考察した分布関数 $f(x, p, t)$ であろう。よって、密度演算子の座標表示は、古典的な分布関数を量子論から基礎付けるための手掛かりになりそうである。

ところが、量子論では不確定性原理により、座標 x と運動量 p を同時に指定することは出来ない。すなわち、位相空間にはプランク定数 h を超える解像度はない。そこで、今我々が密度演算子から導き、古典分布関数に対応付けようとする量を $\tilde{f}(x, p, t)$ とすると、それは次の二つの性質を満たせば良いということにしてみる。（以下、時間 t は、引数から省略する。）

$$\int \tilde{f}(x, p) dx = P(p), \qquad \int \tilde{f}(x, p) \frac{dp}{2\pi\hbar} = P(x) \tag{16.17}$$

ここで、$P(x)$ は、座標のみに関する分布関数を表す。すなわち、運動量については積分してしまうので、その値は不定で構わない。この $P(x)$ が、$\rho(x, x)$ に等しくなることを要請することにする。

同様に、$P(p)$ は運動量に関する分布関数であり、密度演算子の運動量表示の対角成分 $\rho(p, p)$ に等しくなるべきである。$\hat{\rho}$ の運動量表示は、座標表示の場合 (式 (16.13)) と同様、

$$\rho(p, p') = \langle p|\hat{\rho}|p'\rangle = \sum_k P_k \langle p|\psi_k\rangle\langle\psi_k|p'\rangle$$

で定義されるが、これを座標表示と関連付けると

$$\begin{aligned}\rho(p, p') &= \int dx \int dx' \sum_k P_k \langle p|x\rangle\langle x|\psi_k\rangle\langle\psi_k|x'\rangle\langle x'|p'\rangle \\ &= \int dx \int dx' \rho(x, x') e^{-ipx/\hbar} e^{+ip'x'/\hbar}\end{aligned}$$

となる[††]。よって、この対角成分は、

$$\rho(p,p) = \int dx \int dx' \rho(x,x') e^{-ip(x-x')/\hbar}$$

である。

ここで、この積分の変数を、相対座標 $\eta \equiv x - x'$ と重心座標 $X \equiv (x+x')/2$ に変換してみると、

$$\rho(p,p) = \int\int \rho\left(X + \frac{\eta}{2}, X - \frac{\eta}{2}\right) e^{-ip\eta/\hbar}\, d\eta\, dX \tag{16.18}$$

が得られる。実は、これで求めていた関数が一つ見つかったことになる。すなわち、

$$f_W(x,p) \equiv \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) e^{-ip\eta/\hbar}\, d\eta \tag{16.19}$$

で定義される関数は、式 (16.17) の左側の要請

$$\int f_W(x,p) dx = \rho(p,p) = P(p)$$

を満たしていることを、式 (16.18) は示している。この式 (16.19) は、**ウィグナー (Wigner) 関数**と呼ばれる。

練習問題： ウィグナー関数が、式 (16.17) の右側の要請も満たしていることを確認せよ。

略解： $\int e^{-ip\eta/\hbar} dp/(2\pi\hbar) = \delta(\eta)$ を使う。

式 (16.19) に対応して、任意の演算子 $\hat{A}$ について

$$A_W(x,p) \equiv \int \left\langle x + \frac{\eta}{2} \middle| \hat{A} \middle| x - \frac{\eta}{2} \right\rangle e^{-ip\eta/\hbar}\, d\eta \tag{16.20}$$

を $\hat{A}$ の**ウィグナー変換**または**ウィグナー表示**と呼ぶ。上で見たように、これは $\hat{A}$ の座標表示を重心座標と相対座標で表し、後者に関してフーリエ変換したものである。

[††] ここで、$\langle x|p\rangle = e^{ipx/\hbar}$ を使った。すなわち、座標表示における運動量の固有関数は平面波関数である。

16.5.4　リウヴィル方程式の古典極限

二つの演算子の積 $\hat{A}\hat{B}$ のウィグナー変換を $(\hat{A}\hat{B})_W(x,p)$ と書くと、これは $\hat{A}$、$\hat{B}$ 各々のウィグナー変換により

$$(\hat{A}\hat{B})_W(x,p) = A_W(x,p)e^{\hbar\Lambda/2i}B_W(x,p) \tag{16.21}$$

と表される[‡‡]。ただし、Λ は

$$A\Lambda B = \frac{\partial A}{\partial p}\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x}\frac{\partial B}{\partial p}$$

で定義される演算子である。これは、ポアソン括弧に等しい。

$$A\Lambda B = -\{A,B\}_{\mathrm{PB}}$$

式 (16.21) を用いて、量子リウヴィル方程式 (16.8) を変換すると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_W(x,p)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar}\left(H_W e^{\hbar\Lambda/2i} f_W - f_W e^{\hbar\Lambda/2i} H_W\right)\\ &= -\frac{i}{\hbar}\left(H_W e^{\hbar\Lambda/2i} f_W - H_W e^{-\hbar\Lambda/2i} f_W\right)\\ &= -\frac{2}{\hbar}H_W(x,p)\sin(\hbar\Lambda/2)f_W(x,p)\end{aligned}$$

となる。$\sin(\hbar\Lambda/2)$ を展開すれば、

$$\frac{\partial f_W(x,p)}{\partial t} = -H_W(x,p)\Lambda f_W(x,p) + \mathcal{O}(\hbar)$$

となり、$\hbar \to 0$ で古典的リウヴィル方程式 (5.18) に帰着することが分かる。

16.6　量子・古典混合分子動力学シミュレーション

16.7　量子フォッカープランク方程式

[‡‡] 証明は例えば、K. Imre *et al.*, J. Math. Phys. **8**, 1097 (1967)、R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford) にある。