第 11 章

密度演算子

第 10 章では, 古典力学に従う統計集団を記述する古典 Liouville 方程式を扱った．古典論では位相空間分布関数を扱ったのに対し, 量子論では密度演算子または密度行列と呼ばれる量を導入する．両者を関係付ける Wigner 変換は 14.4.3 節で議論する．

11.1　量子系の統計分布

第 10 章の古典論では, 位相空間における代表点の統計集団を扱った．量子論では, 位置と運動量との不確定性のために, この概念は有効でなくなる．

11.1.1　座標表示の密度行列

量子論では, 波動関数の絶対値の二乗 $|\psi(x,t)|^2$ が確率密度分布を表す．そこで, これの統計集団を考えるのが良さそうに見えるが, それだと物理量の期待値を計算する際に不都合が生じる．波動関数の絶対値の二乗 $|\psi(x,t)|^2$ を先に取ってしまうと, 演算子 $\hat{A}$ の期待値の計算

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \int \psi^*(x,t)\hat{A}\psi(x,t)dx \tag{11.1}$$

が出来ないからである．そこで, ψ と ψ^* の座標変数を x と x' のように区別しておき,

$$\rho(x,x',t) = \psi(x,t)\psi^*(x',t) \tag{11.2}$$

を定義し,

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \int dx \left[\hat{A}\rho(x,x',t)\right]_{x'=x} \tag{11.3}$$

とする．$[\cdots]_{x'=x}$ は, $\hat{A}$ の演算を施した後に $x' = x$ とおくことを意味する．

統計集団を考えるには, $\rho(x, x', t)$ の平均をとれば良い．例えば, 集団からの p 番目のサンプルの波動関数を $\psi^{(p)}$ と書き,

$$\rho(x, x', t) = \frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} \rho^{(p)}(x, x', t) = \frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} \psi^{(p)}(x, t)\psi^{*(p)}(x', t) = \overline{\psi(x, t)\psi^*(x', t)} \tag{11.4}$$

のような単純平均をとればよい．N はサンプル数である．あるいは, 状態 $\psi_k(x)$ が重み (確率) P_k で混合しているとすると,

$$\rho(x, x', t) = \sum_k P_k(t)\psi_k(x)\psi_k^*(x') \tag{11.5}$$

確率の規格化より $\sum_k P_k = 1$ とする*．例えば, 熱平衡では ψ_k をエネルギー E_k の固有状態, P_k を Boltzman 因子 $\mathrm{e}^{-\beta E_k}$ に比例する確率とする．これについては 12.1 節で具体的計算を示す.

式 (11.4) や (11.5) の $\rho(x, x', t)$ を, **混合状態 (mixed state)** の密度行列と呼ぶ．これに対し, 統計平均を取っていない式 (11.2) の $\rho(x, x', t)$ を, **純粋状態 (pure state)** の密度行列と呼ぶ.

> **■問題**　式 (11.4) または (11.5) の $\rho(x, x', t)$ により, 式 (11.3) は $\hat{A}$ の期待値の統計集団平均になることを確かめよ．一方, 波動関数 $\psi^{(p)}(x, t)$ の単純平均を取って $\Psi(x, t)$ とおいたとする．($\Psi(x, t) = \frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} \psi^{(p)}(x, t)$ とする.) これを用いて $\hat{A}$ の期待値の統計集団平均を適切に計算することが可能かどうかを考察せよ.

■補足　上の問題の後半部分は, 統計集団全体を一つの波動関数 (上では $\Psi(x, t)$) で表すことは出来ないことを示している．一方, 各々のサンプル (系) は, 一つの波動関数 ($\psi^{(p)}(x, t)$ または $\psi_k(x)$) で記述されることを前提としている．例えば, 熱平衡であれば次のように考える．系のコピーを巨視的な個数用意し, 熱浴に接触させて等価な熱的状態に揃える．ある時刻にこれらを熱浴から切り離して各々を孤立状態に置く.

■注意　「各々の系が一つの波動関数で記述される」ということは, それらがエネルギー固有関数またはそれらの重ね合わせで書けることを意味する．しかしながら, 巨視的な系がそのような確定したエネルギー固有状態をとり得るかという問題は, 慎重に考察する余地がある†．現実には完全に孤立した系は存在せず, 弱くとも外界と相互作用している．巨視的な系の自由度は膨大なので, 状態は

* ψ_k には定常状態を考えるとして, 時間依存性は P_k に含めた.

† 例えば, ランダウ・リフシッツ「統計物理学」§5 は, この点を強く警告している.

狭いエネルギー範囲に密集している．よって, 外界との相互作用が弱くても, 系は容易に擾乱を受ける．さらには, 量子力学的な不確定性もある．この意味で, 巨視的な統計集団を考えるときには, 波動関数を持ち込まずに, 始めから密度行列を基本量とするのが適切とも言える．しかし, 実際に我々が行うのは, 対象とする系について何らかのモデルを設定し, それに沿って計算を進めることである．よって, 本書ではこの問題には立ち入らずに話を進めることにする．

11.1.2　密度行列

簡単のため, 純粋状態の密度行列 (11.2) で考える．波動関数 ψ を, 適当な規格直交基底関数の組 $\{\phi_n\}$ によって

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(x) \tag{11.6}$$

と展開したとする．このとき, 期待値の計算は

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \int \psi^*(x,t)\hat{A}\psi(x,t)dx = \sum_{n,m} c_n^*(t)c_m(t) \int \phi_n^*(x)\hat{A}\phi_m(x)dx \tag{11.7}$$

最右辺の積分は, $\{\phi_n\}$ による $\hat{A}$ の行列表示

$$A_{nm} = \int \phi_n^*(x)\hat{A}\phi_m(x)dx \tag{11.8}$$

である．そこで,

$$\rho_{mn}(t) = c_m(t)c_n^*(t) \tag{11.9}$$

とおくと,

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_{n,m} \rho_{mn}(t)A_{nm} = \mathrm{Tr}\,[\rho(t)A] \tag{11.10}$$

となる．Tr は行列の**跡 (トレース)** を表す．

次に統計平均を考える．基底関数は統計集団で共通とすれば, サンプルの相異は係数 c_n に現れる．(式 (11.4) に倣うならば, $c_n^{(p)}$ のように書いて区別してもよい.) そこで, 混合状態の密度行列を式 (11.9) 右辺の集団平均として

$$\rho_{mn}(t) = \overline{c_m(t)c_n^*(t)} \tag{11.11}$$

と定義すれば, 式 (11.10) は期待値 $\langle A \rangle$ の統計集団平均を与えてくれる．注目すべきは, 純粋状態の密度行列 (11.9) は実質的に係数の組 $\{c_n(t)\}$ と同等の情報だけを含むのに対し, 混合状態の密度行列 (11.11) は統計平均されているので, もはや一組の係数からは構成されず, 行列として意味を持つようになる点である．

11.1.3　分布とコヒーレンス

純粋状態の密度行列 (11.9) の対角要素は,

$$\rho_{nn}(t) = |c_n(t)|^2$$

であるから, 展開 (11.6) における ϕ_n の占有確率を表す. ψ が規格化されていれば, 上式の n に関する総和は 1 である. よって, 密度行列のトレースは 1 である.

$$\mathrm{Tr}\rho(t) = \sum_n \rho_{nn}(t) = \sum_n |c_n(t)|^2 = 1 \tag{11.12}$$

統計平均をとった混合状態における対角要素

$$\rho_{nn}(t) = \overline{|c_n(t)|^2} = \frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} |c_n^{(p)}(t)|^2 \tag{11.13}$$

も, ϕ_n の占有確率を表すと見てよい. 各サンプルにおいて波動関数が規格化されていれば, 式 (11.13) の ρ_{nn} も同様に規格化される.

$$\mathrm{Tr}\rho(t) = \sum_n \rho_{nn}(t) = \sum_n \overline{|c_n(t)|^2} = 1 \tag{11.14}$$

このように, 密度行列の対角要素に関しては, 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

$$\rho_{nm} = c_n c_m^* = \rho_{mn}^* \tag{11.15}$$

は, ϕ_n と ϕ_m の間の**コヒーレンス (coherence)** (位相関係) を表している. 複素係数 c_n, c_m を, 絶対値と位相部分に分けて $c_n = |c_n|\mathrm{e}^{i\theta_n}$ および $c_m = |c_m|\mathrm{e}^{i\theta_m}$ と表したとき, 純粋状態では

$$\rho_{nm} = |c_n||c_m|\mathrm{e}^{i(\theta_n - \theta_m)} \tag{11.16}$$

となる. 混合状態では, この統計集団平均をとって

$$\rho_{nm} = \overline{|c_n||c_m|\mathrm{e}^{i(\theta_n - \theta_m)}} \tag{11.17}$$

となる. 統計集団において $\theta_n - \theta_m$ の値がサンプル毎に乱雑な値を取ると, 上式の平均において正と負の値が乱雑に含まれて打ち消し合う. このように, 密度行列の非対角要素が統計平均によって減衰する現象は**コヒーレンス消失 (decoherence)** と呼ばれる. その時間的な減衰挙動は, 系の構造や運動の乱雑さに関する情報を含む. 実験的には, フォトン・エコーなどの時間分解高次分光法によって調べられている.

11.1.4　自由度の縮約による混合状態

式 (11.4) や (11.11) の平均操作について, 少し異なった視点から考える. それは, 全体系を着目する部分系と環境とに分け, 後者について平均するという見方である. これを, 環境自由度の**縮約**と呼ぶ. 式 (11.4) と (11.11) に対応して, 座標表示と行列表示について見る.

■座標表示　着目する系の座標を x, それを取り巻く環境の座標を y とし, 全系は波動関数 $\Psi(x,y,t)$ で表される孤立系とする. ただし, $\Psi(x,y,t)=\psi(x,t)\chi(y,t)$ のように分離されないものとする. (後出の式 (11.21) 参照.) 問題とする物理量は x のみに関するとして, $\hat{A}_x$ と書く. その期待値は

$$\langle\hat{A}_x\rangle(t)=\iint\Psi^*(x,y,t)\hat{A}_x\Psi(x,y,t)dx\,dy \tag{11.18}$$

で与えられる. ここで, $\hat{A}_x$ は y に依らないのだから, y に関する積分をあらかじめ実行しておくことを考える. 演算子が右側の $\Psi(x,y,t)$ の x のみに掛かることを考慮するために, 左側の $\Psi^*(x,y,t)$ 中の x は x' と書いて区別しておく. そうして y について積分した次式を $\rho(x,x',t)$ とする.

$$\rho(x,x',t)=\int\Psi^*(x',y,t)\Psi(x,y,t)dy \tag{11.19}$$

これにより外界の座標 y は表から消え, $\hat{A}_x$ の期待値は

$$\langle\hat{A}_x\rangle(t)=\int\left[\hat{A}_x\rho(x,x',t)\right]_{x'=x}dx \tag{11.20}$$

のように, $\rho(x,x',t)$ から求まることになる. 上で y について積分したことが, 式 (11.4) における平均操作に相当する.

ここでは, 着目する部分系がその変数 x だけの波動関数で記述されることは必要としていない. そのような場合でも, 密度行列 $\rho(x,x',t)$ が与えられれば, 系に関する任意の物理量 $\hat{A}_x$ の期待値が計算できる. (11.1.1 節末の「**注意**」において「巨視的な統計集団を考えるときには, 波動関数を持ち込まずに, 始めから密度行列を基本量とするのが適切とも言える」と述べた部分を参照.)

■行列表示　次に, 上と同様の議論を行列表示で記す. 着目する部分系がその変数 x だけの波動関数で記述されないとしても, x を変数とする基底関数系は設定できる. それを $\{\phi_n(x)\}$ とする. 例えば, 部分系を環境から孤立させたとしたときのエネルギー固有関数系を考えればよい. 同様に, 環境は基底関数系 $\{\chi_\alpha(y)\}$ で記述されるとする. これらにより, 全系の波動関数は一般に

$$\Psi(x,y,t)=\sum_{n,\alpha}C_{n\alpha}(t)\chi_\alpha(y)\phi_n(x) \tag{11.21}$$

と展開される．$\hat{A}_x$ の期待値は

$$\langle \hat{A}_x \rangle(t) = \sum_{n,\alpha} \sum_{m,\beta} C^*_{n\alpha}(t) C_{m,\beta}(t) \iint \chi^*_\alpha(y) \phi^*_n(x) \hat{A}_x \chi_\beta(y) \phi_m(x) dx\, dy \tag{11.22}$$

となる．上式では, $\chi_\alpha(y)$ の規格直交性

$$\int \chi^*_\alpha(y) \chi_\beta(y) dy = \delta_{\alpha\beta} \tag{11.23}$$

が使える．また, $\hat{A}_x$ の行列要素を

$$A_{nm} = \int \phi^*_n(x) \hat{A}_x \phi_m(x) dx \tag{11.24}$$

とすると,

$$\langle \hat{A}_x \rangle(t) = \sum_{n,m} \left(\sum_\alpha C^*_{n\alpha}(t) C_{m\alpha}(t) \right) A_{nm} \tag{11.25}$$

を得る．ここで, 括弧内の α に関する和が, 式 (11.19) の積分と同様, 環境に関する平均に相当する．これを

$$\rho_{mn}(t) = \sum_\alpha C_{m\alpha}(t) C^*_{n\alpha}(t) \tag{11.26}$$

と書けば, 式 (11.11) に相当し, その平均操作の内容を表している．

11.2　密度演算子

以上では, 座標表示 $\rho(x, x')$ と行列表示 ρ_{nm} を区別して記述してきた．これらは状態ベクトルのブラ・ケット記法によって統一的に記述される．

座標表示の波動関数 $\psi(x,t)$ は, 基底 $|x\rangle$ への状態ベクトル $|\psi(t)\rangle$ の射影

$$\psi(x,t) = \langle x | \psi(t) \rangle$$

であるから,

$$\rho(x, x', t) = \psi(x,t)\psi^*(x',t) = \langle x|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|x'\rangle \tag{11.27}$$

と書ける．よって, 演算子 $\hat{\rho}(t)$ を

$$\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \tag{11.28}$$

で定義すれば, $\rho(x, x', t)$ は $|x\rangle$ による行列要素

$$\rho(x, x', t) = \langle x|\hat{\rho}(t)|x'\rangle \tag{11.29}$$

となる．この $\hat{\rho}(t)$ を**密度演算子**と呼ぶ.

次に, $|\psi(t)\rangle$ を完全規格直交の基底ベクトルの組 $\{|n\rangle\}$ によって

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t) \tag{11.30}$$

と展開する[‡]. 第二の等号では,

$$c_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle \tag{11.31}$$

とおいた．このとき, 密度行列 $\rho_{nm} = c_n(t)c_m^*(t)$ は上の式 (11.28) で定義した密度演算子 $\hat{\rho}$ の行列要素として,

$$\rho_{nm}(t) = \langle n|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|m\rangle = \langle n|\hat{\rho}(t)|m\rangle \tag{11.32}$$

と書ける．このように, $\rho(x, x', t)$ と $\rho_{nm}(t)$ は, 共通の密度演算子 $\hat{\rho}(t)$ を, 異なる基底ベクトルで行列表示したものである．以上は純粋状態だが, 混合状態については式 (11.28) の統計平均

$$\hat{\rho}(t) = \overline{|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|} \tag{11.33}$$

とすればよい.

物理量 $\hat{A}$ の期待値は, 式 (11.10) のように行列 ρ_{nm} と A_{mn} の積のトレースから計算された.

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \mathrm{Tr}\,[\rho(t)A] \tag{11.34}$$

$\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ であるから,

$$A_{nm} = \int \phi_n^*(x)\hat{A}_x\phi_m(x)dx = \int \langle n|x\rangle\hat{A}_x\langle x|m\rangle dx$$

と書ける．ここで, x 表示された波動関数に演算することを明示するために, $\hat{A}_x$ のように添字 x を付けた．これより, 演算子 $\hat{A}$ を

$$\hat{A} = \int |x\rangle\hat{A}_x\langle x|dx \tag{11.35}$$

と表すことが適切と分かり (節末の「補足」参照),

$$A_{nm} = \langle n|\hat{A}|m\rangle$$

となることが確認される．同様に, $\{|n\rangle\}$ の組を用いて $\hat{A}$ を表現するならば,

$$\hat{A} = \sum_{nm} |n\rangle A_{nm}\langle m| \tag{11.36}$$

---

‡ 第一の等号は完全性 $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ による．式 (11.30) の左から $\langle x|$ を掛け, $|n\rangle$ の座標表示を $\phi_n(x) = \langle x|n\rangle$ と書けば, 式 (11.6) $\psi(x,t) = \sum_n c_n(t)\phi_n(x)$ となる.

となり, 密度演算子についても

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} |n\rangle \rho_{nm}(t) \langle m| \tag{11.37}$$

と表される.

以上により, 式 (11.34) の右辺に含まれる行列を演算子に置き換えることが出来る.

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}(t)\hat{A}\right] \tag{11.38}$$

トレースには任意の (完全規格直交) 基底ベクトルを用いることが出来る. $\{|n\rangle\}$ を用いるならば

$$\mathrm{Tr}\left[\cdots\right] = \sum_n \langle n| \cdots |n\rangle \tag{11.39}$$

座標表示の基底を用いるならば

$$\mathrm{Tr}\left[\cdots\right] = \int dx \langle x| \cdots |x\rangle \tag{11.40}$$

となる (後者については, 節末の「補足」参照).

■問題　式 (11.30), (11.37), (11.10) を再掲すると,

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

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{n,m} |n\rangle \rho_{nm}(t) \langle m|$$

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \sum_{n,m} \rho_{mn}(t) A_{nm}$$

これらを座標表示で記述せよ.

■略解　座標表示の完全性 $\int dx\ |x\rangle\langle x| = 1$ により,

$$|\psi(t)\rangle = \int dx\ |x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle = \int dx\ |x\rangle \psi(x,t) \tag{11.41}$$

$$\hat{\rho}(t) = \iint dx\ dx'\ |x\rangle \rho(x,x',t) \langle x'| \tag{11.42}$$

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \iint dx\ dx'\ \rho(x',x,t) A(x,x') \tag{11.43}$$