第 12 章

熱平衡の密度演算子

第 14 章の量子 Liouville 方程式で見るように, 密度演算子は非平衡状態も含む一般の動力学を記述するが, 本章では熱平衡状態における密度演算子について調べる.

12.1　熱平衡状態

Hamiltonian $\hat{H}$ の固有状態と固有エネルギーを $|\psi_k\rangle, E_k$ とする.

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \tag{12.1}$$

式 (5.9) でも見たように, 絶対温度 T の熱平衡において系が状態 $|\psi_k\rangle$ にある確率 P_k は,

$$P_k = \frac{1}{Q}\mathrm{e}^{-\beta E_k}, \qquad Q = \sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} \tag{12.2}$$

と表される. ($\beta = 1/k_\mathrm{B}T$) 分配関数 Q は次のように書き換えることが出来る.

$$Q = \sum_k \langle\psi_k|\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}|\psi_k\rangle = \mathrm{Tr}[\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}] \tag{12.3}$$

密度演算子は

$$\hat{\rho}\mathrm{eq} = \frac{1}{Q}\sum_k |\psi_k\rangle\mathrm{e}^{-\beta E_k}\langle\psi_k| \tag{12.4}$$

と書かれる. これは, 演算子

$$\hat{\rho}\mathrm{eq} = \frac{1}{Q}\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} \tag{12.5}$$

を基底 $\{|\psi_k\rangle\}$ で表現したものである.

■**問題**　式 (11.5)

$$\rho_{\mathrm{eq}}(x,x') = \sum_k P_k \psi_k(x)\psi_k^*(x') \tag{12.6}$$

を元に, 式 (12.4)-(12.5) を確かめよ.

(ヒント: $\psi_k(x) = \langle x|\psi_k\rangle$, $\rho_{\mathrm{eq}}(x,x') = \langle x|\hat{\rho}\mathrm{eq}|x'\rangle$)

エネルギー固有関数と固有値が分っている場合には, 次の問題のように, 式 (12.6) と (12.2) から $\rho_{\mathrm{eq}}(x,x')$ を直接計算できる.

■**問題**　体積 V の中の 3 次元自由粒子について,

$$\sum_k \to \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p, \qquad \psi_k(\boldsymbol{x}) \to \psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}/\hbar}$$

を用いて,

$$\rho_{\mathrm{eq}}(x,x') = \frac{1}{Q}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-m|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^2/2\hbar^2\beta} \tag{12.7}$$

となることを確認せよ. (Q の計算はしなくてもよい.)

しかし, このような直接計算が可能な場合はむしろ稀なので, 次節のように $\hat{\rho}_{\mathrm{eq}}$ の満たすべき微分方程式を調べ, 必要に応じて摂動論などを用いるのが有効となる.

12.2　Bloch 方程式

分配関数による規格化は後回しにするとして,

$$\hat{\rho}(\beta) = \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} \tag{12.8}$$

を β の関数として考える. これは次の微分方程式を満たす.

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\hat{\rho}(\beta) = -\hat{H}\hat{\rho}(\beta) \tag{12.9}$$

初期条件は, $\hat{\rho}(0) = 1$ である. 上式は, **Bloch (ブロッホ) 方程式**と呼ばれる. 座標表示は

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\rho(x,x';\beta) = -\hat{H}_x\rho(x,x';\beta) \tag{12.10}$$

となる. $\hat{H}_x$ は, 例えば

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{12.11}$$

のような通常の座標表示の Hamiltonian であり, $\rho(x,x';\beta)$ の x に演算する．初期条件は,

$$\rho(x,x';0)=\langle x|x'\rangle=\delta(x-x') \tag{12.12}$$

である．

■**補足**　式 (12.10) を確認する．式 (12.9) を $\langle x|$ と $|x'\rangle$ で挟む．式 (12.10) の左辺はそのまま得られるので, 右辺を考える．$\langle x|\hat{H}|x'\rangle=\hat{H}_x\delta(x-x')$ である*から,

$$\langle x|\hat{H}\hat{\rho}|x'\rangle=\int dy\ \langle x|\hat{H}|y\rangle\langle y|\hat{\rho}|x'\rangle=\int dy\ \hat{H}_x\delta(x-y)\rho(y,x')$$

$\hat{H}_x\delta(x-y)=\hat{H}_y\delta(x-y)$ および $\hat{H}_y$ の Hermite 性を用いると

$$=\int dy\ \delta(x-y)\hat{H}_y\rho(y,x')=\hat{H}_x\rho(x,x')$$

■**問題**　自由粒子 $(V(x)=0)$ について, 先に直接計算した式 (12.7) から $1/Q$ の因子を除いた部分が, Bloch 方程式 (12.10) の解となっていることを確かめよ．

■**補足**　上のように解を代入して確認するのではなく, 自由粒子の場合の Bloch 方程式は拡散方程式と同型なので, 例えば 7.3.4 節のように Fourier 変換の方法を用いて解くことができる．

12.3　調和振動子

ここでは, Bloch 方程式 (12.10) を利用して, 調和振動子の熱平衡における密度演算子を計算する．Hamilton 演算子は

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2 \tag{12.13}$$

とする．通例のように, $\xi=\sqrt{m\omega/\hbar}\,x$ とおいて座標を無次元化すると,

$$\hat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{\partial^2}{\partial\xi^2}+\xi^2\right) \tag{12.14}$$

となるので, $\tau=\beta\hbar\omega/2$ とおいて β も無次元化すると, Bloch 方程式 (12.10) は $\rho(\xi,\xi';\tau)$ について

$$\frac{\partial\rho}{\partial\tau}=-\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2}+\xi^2\rho \tag{12.15}$$

---

* 状態 $\hat{A}|\psi\rangle$ の座標表示 $\langle x|\hat{A}|\psi\rangle$ は, 状態 $|\psi\rangle$ の座標表示である波動関数 $\psi(x)=\langle x|\psi\rangle$ に $\hat{A}$ の座標表示 $\hat{A}_x$ を作用したものに等しいので, $\langle x|\hat{A}|\psi\rangle=\hat{A}_x\langle x|\psi\rangle$．$|\psi\rangle$ を $|x'\rangle$ とおいて $\langle x|x'\rangle=\delta(x-x')$ を用いれば, $\langle x|\hat{A}|x'\rangle=\hat{A}_x\delta(x-x')$．

初期条件 (12.12) は

$$\rho(\xi,\xi';0)=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\delta(\xi-\xi') \tag{12.16}$$

となる†. $\tau=0$ ($\beta=0$) は, 高温極限 $T\to\infty$ に相当する. 高温では自由粒子のように振舞うと考えられるので, $\tau\simeq 0$ で

$$\rho(\xi,\xi';\tau)\simeq\sqrt{\frac{m\omega}{4\pi\hbar\tau}}\mathrm{e}^{-(\xi-\xi')^2/4\tau} \tag{12.17}$$

であると考えてよい. これは, 式 (12.7) を 1 次元にして $x\to\xi$, $\beta\to\tau$ の変数変換をしたものに相当する. また, $\tau\to 0$ で確かに式 (12.16) となる‡.

上式を参考に, Bloch 方程式 (12.15) の解として次の形を仮定する.

$$\rho(\xi,\xi';\tau)=\mathrm{e}^{-(a\xi^2+b\xi+c)} \tag{12.18}$$

ここで, a,b,c は ξ' と τ の関数である. 式 (12.15) は ξ' に関する微分は含まないので, 上式を代入したものは, a,b,c の τ による微分方程式を与える. 節末に示すように, これらは初等的な積分で解ける. $\tau\simeq 0$ で式 (12.17) を与えるように積分定数を定めると

$$\rho(\xi,\xi';\tau)=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh 2\tau}}\exp\left[-\left(\frac{\xi^2+\xi'^2}{2}\coth 2\tau-\frac{\xi\xi'}{\sinh 2\tau}\right)\right] \tag{12.19}$$

となる. 変数を x と β に戻すと, 結局

$$\begin{aligned}\rho(x,x';\beta)=&\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}}\\&\times\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\left[(x^2+x'^2)\coth(\beta\hbar\omega)-2xx'\right]\right\}\end{aligned} \tag{12.20}$$

を得る. これが, 調和振動子の熱平衡密度演算子の座標表示である.

密度分布を表す対角成分 $x'=x$ は

$$\rho(x,x;\beta)=\sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}}\exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)x^2\right\} \tag{12.21}$$

となる. これは, 調和振動子の基底状態

$$\psi_0(x)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{12.22}$$

† $\delta(ax)=a^{-1}\delta(x)$

‡ ξ に関する積分が一致することを確かめよ.

の確率密度分布 $|\psi_0(x)|^2$ と類似の Gauss 分布だが, $\tanh(\beta\hbar\omega/2) < 1$ なので $\rho(x,x;\beta)$ の方が $|\psi_0(x)|^2$ よりも分布の幅は広い．これは, 有限温度では励起状態も混合するために絶対零度の場合よりも分布が拡がると解釈できる．実際, 低温極限 $(\beta \to \infty)$ で式 (12.20) は

$$\rho(x,x';\beta) \to \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+x'^2)\right) \tag{12.23}$$

となり§, $\psi_0(x)$ によって

$$\mathrm{e}^{-\beta E_0}\psi_0(x)\psi_0^*(x') \tag{12.24}$$

としたものと一致する．これは, 一般の温度では

$$\rho(x,x';\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta E_n}\psi_n(x)\psi_n^*(x') \tag{12.25}$$

のように励起状態 $(n>0)$ も混合していたのが, 低温極限では基底状態 $(n=0)$ のみが占有されることによる．一方, 高温極限 $(\beta \to 0)$ で式 (12.21) は,

$$\rho(x,x;\beta) \to \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar}} \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}\right) = \sqrt{\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar}}\mathrm{e}^{-V(x)/k_{\mathrm{B}}T} \tag{12.26}$$

となり¶, Boltzmann 分布に帰着する．

分配関数は $\rho(x,x;\beta)$ の対角和より

$$Q = \int \rho(x,x;\beta)\, dx = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \tag{12.27}$$

これより, Helmholtz エネルギーは

$$F = -\beta^{-1}\ln Q = \beta^{-1}\ln\left(2\sinh(\beta\hbar\omega/2)\right) \tag{12.28}$$

エネルギーの熱平均値は,

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{12.29}$$

量子数 n の熱平均値を $\bar{n}$ とすると, $\bar{E} = \hbar\omega(\bar{n}+1/2)$ より

$$\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = 2\bar{n}+1 \tag{12.30}$$

を得る．また, x^2 の熱平均値は

$$\bar{x}^2 = \frac{\int x^2\rho(x,x;\beta)dx}{\int \rho(x,x;\beta)dx} = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{12.31}$$

§ $\beta \to \infty$ で $\sinh(\beta\hbar\omega) \to \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}/2,\ \cosh(\beta\hbar\omega) \to \mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}/2$ による．

¶ $\beta \to 0$ で $\sinh(\beta\hbar\omega) \to \beta\hbar\omega,\ \tanh(\beta\hbar\omega/2) \to \beta\hbar\omega/2$ による．

であるから, ポテンシャルエネルギーの熱平均値は

$$\bar{V} = \frac{1}{2}m\omega^2\bar{x}^2 = \frac{\hbar\omega}{4}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{\bar{E}}{2} \tag{12.32}$$

となる. これより, 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの熱平均値は等しいことが分かる.

■**問題**　上記の $Q, F, \bar{E}$ が, 調和振動子のエネルギー準位 E_n の級数和から求めた分配関数による諸式と一致することを確かめよ.

12.3.1　式 (12.19) の導出

式 (12.18) を式 (12.15) に代入し, ξ の次数の等しいものを等しいとおくと

$$a' = 1 - 4a^2, \quad b' = -4ab, \quad c' = 2a - b^2$$

の 3 式を得る. ここで, a', b', c' は τ による微分を表す. a のみを含む第 1 式は容易に積分できて

$$\frac{1}{4}\int\left(\frac{1}{a+1/2} - \frac{1}{a-1/2}\right)da = d\tau \quad\Rightarrow\quad a = \frac{1}{2}\coth 2(\tau + C)$$

となる. C は積分定数だが, 式 (12.17) のように $\tau \to 0$ で $a \to 1/4\tau$ となるべきなので, $C = 0$ である. これで a が定まったので, b の微分方程式に代入して

$$b' = -2(\coth 2\tau)b \quad\Rightarrow\quad b = B/\sinh 2\tau$$

を得る. 積分定数を B とおいた. これらを c の微分方程式に代入して

$$c' = \coth 2\tau - B^2/\sinh^2 2\tau \quad\Rightarrow\quad c = \frac{1}{2}\ln(\sinh 2\tau) + \frac{B^2}{2}\coth 2\tau + \ln D$$

を得る. ここでは後の都合で積分定数を $\ln D$ とおいた. 以上より, 式 (12.18) は

$$\rho = \frac{D}{\sqrt{\sinh 2\tau}}\exp\left[-\left(\frac{\xi^2}{2}\coth 2\tau + \frac{B\xi}{\sinh 2\tau} + \frac{B^2}{2}\coth 2\tau\right)\right]$$

となる. これは, $\tau \to 0$ で

$$\rho \to \frac{D}{\sqrt{2\tau}}\exp\left[-\frac{\xi^2 + 2B\xi + B^2}{4\tau}\right]$$

となり, これが式 (12.17) と一致することから $B = -\xi'$, $D = \sqrt{m\omega/2\pi\hbar}$ と定まり, 式 (12.19) を得る.

12.4　実時間発展演算子との形式的類似

熱平衡の密度演算子には, いわゆる Feynman 核 (Feynman Kernel) あるいは時間発展演算子 (propagator) と形式的な類似がある.

$$\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar} \to \mathrm{e}^{-\beta\hat{H}} \tag{12.33}$$

の対応は, 実時間 t を虚数化 $it \to \beta\hbar$ とすることに対応する.

時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\psi(t)\right\rangle = \hat{H}\left|\psi(t)\right\rangle \tag{12.34}$$

の形式解

$$\left|\psi(t)\right\rangle = \mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}\left|\psi(0)\right\rangle \tag{12.35}$$

に座標表示基底の完全性 $\int |x'\rangle\langle x'|\,dx' = 1$ を挿入したものの座標表示をとれば

$$\langle x\left|\psi(t)\right\rangle = \int \langle x|\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}\left|x'\right\rangle\langle x'|\,\psi(0)\rangle dx' \tag{12.36}$$

すなわち, 時間発展の Kernel (積分核) 表示

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \textstyle\int K(x,t;x',0)\psi(x',0)dx' \\ K(x,t;x',0) &= \langle x|\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}|x'\rangle \end{aligned} \tag{12.37}$$

を得る. ここで, $|x\rangle$, $|x'\rangle$ をエネルギー固有関数系 $\{|\psi_n\rangle\}$ で展開する.

$$\langle x| = \sum_n \langle x|\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad |x'\rangle = \sum_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m|x'\rangle, \quad \hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

すると Kernel は

$$\langle x|\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}|x'\rangle = \sum_{n,m}\langle x|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi_m\rangle\langle\psi_m|x'\rangle \tag{12.38}$$

$|\psi_n\rangle$ の座標表示 $\psi_n(x) = \langle x|\psi_n\rangle$ と規格直交性 $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$ を用いれば,

$$\langle x|\mathrm{e}^{-i\hat{H}t/\hbar}|x'\rangle = \sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x')\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar} \tag{12.39}$$

を得る. これは, 熱平衡の密度行列 (12.4) の座標表示

$$\langle x|\hat{\rho}\mathrm{eq}|x'\rangle = \frac{1}{Q}\sum_k \psi_k(x)\psi_k^*(x')\mathrm{e}^{-\beta E_k} \tag{12.40}$$

において, ($1/Q$ の因子を除き) $it \to \beta\hbar$ と置き換えたものになっている. この形式的類似は, 経路積分を扱う次章の 13.1-13.2 節で再度取り上げる.

■補足　上では簡単のために $t=0$ を始点としたが, t' から t への時間発展として

$$K(x,t;x',t') = \langle x|\mathrm{e}^{-i\hat{H}(t-t')/\hbar}|x'\rangle = \sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x')\mathrm{e}^{-iE_n(t-t')/\hbar}$$

のように書くのが一般的である.

> ■問題　12.1 節では自由粒子, 12.3 節では調和振動子の熱平衡における密度行列を計算した. これらを参考に, 自由粒子と調和振動子の Feynman 核を求めよ. 12.3 節では, 調和振動子の熱平衡密度行列は高温で自由粒子のそれに近付くことを利用したが, Feynman 核の場合にこれに相当する考え方を述べよ.