

## 第 14 章

# 量子 Liouville 方程式

本章では、密度演算子の運動方程式である量子 Liouville (リウヴィル) 方程式を導く。次に、第 8 章で熱浴の情報を縮約したのと同様の考え方について議論する。密度行列の対角成分はその基底に対応する状態の分布を表し、非対角成分はそれらの間の干渉性 (コヒーレンス) を表す。量子 Liouville 方程式は両者を記述するが、非対角成分を縮約して対角成分のみの間の移り変りを表現したものは Master 方程式と呼ばれる。最後に、量子 Liouville 方程式と古典的 Liouville 方程式との間をつなぐ Wigner (ウィグナー) 変換の考え方を紹介する。

### 14.1 密度演算子の時間発展

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 (11.28) の時間微分より、

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{\partial}{\partial t} (|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|) = \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \right) \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| \right) \quad (14.1)$$

これに時間依存 Schrödinger 方程式 (およびその Hermite 共役)

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| = +\frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)| \hat{H} \quad (14.2)$$

を用いると、次式が見出される。

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (14.3)$$

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。

式 (14.3) は混合状態についても成り立つ。(混合状態の密度演算子は純粋状態の密度演算子の平均であり、上の導出では線形の演算しか用いていないことから直ちに分かる。) この式 (14.3) を量子 Liouville 方程式と呼ぶ。これは、純粋状態の場合には時間依存 Schrödinger 方程式と等価だが、混合状態を扱うことが出来る点で一般化されている。

### 14.1.1 例: 2 準位系

具体例として, 簡単な 2 準位系を見る. エネルギー  $\varepsilon_a, \varepsilon_b$  を持つ状態  $|a\rangle, |b\rangle$  からなる系を考える. 状態間の移動エネルギーを  $\langle a|H|b\rangle = V_{ab}$  とする. (Hermiticity より,  $V_{ba} = V_{ab}^*$  である.) すなわち, Hamiltonian は,

$$H = \begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & V_{ab} \\ V_{ba} & \varepsilon_b \end{bmatrix} \quad (14.4)$$

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

$$\rho(t) = \begin{bmatrix} \rho_{aa}(t) & \rho_{ab}(t) \\ \rho_{ba}(t) & \rho_{bb}(t) \end{bmatrix} \quad (14.5)$$

となる. これらより, Liouville 方程式 (14.3) は,

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{bmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} V_{ab}\rho_{ba} - V_{ba}\rho_{ab} & \Delta\varepsilon\rho_{ab} - V_{ab}\Delta\rho \\ -\Delta\varepsilon\rho_{ba} + V_{ba}\Delta\rho & V_{ba}\rho_{ab} - V_{ab}\rho_{ba} \end{bmatrix} \quad (14.6)$$

となる. ただし,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_b$ , および  $\Delta\rho = \rho_{aa} - \rho_{bb}$  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, 2 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  $\Delta\rho$  によって決まる.

### 14.1.2 Liouville 演算子

4.1 節で見たように, Schrödinger 方程式の場合は波動関数を基底関数展開することによって, 係数ベクトルの時間変化が Hamiltonian 行列と係数ベクトルの積で表された. これに対し量子 Liouville 方程式では, 密度行列の時間変化が Hamiltonian 行列と密度行列の交換子で表される点で複雑に見える. しかし, 量子 Liouville 方程式をベクトルの時間発展の形に書き換えることは可能である. 前節の 2 準位系を例にとると, 式 (14.6) は次のようになる.

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \\ \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \end{bmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -V_{ba} & V_{ab} \\ 0 & 0 & V_{ba} & -V_{ab} \\ -V_{ab} & V_{ab} & \varepsilon_a - \varepsilon_b & 0 \\ V_{ba} & -V_{ba} & 0 & \varepsilon_b - \varepsilon_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{aa} \\ \rho_{bb} \\ \rho_{ab} \\ \rho_{ba} \end{bmatrix} \quad (14.7)$$

これに従い, Liouville 演算子  $\hat{L}$  を次式のように定義する.

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{L} \hat{\rho} \quad (14.8)$$

この枠組みでは、 $\hat{\rho}$  の 2 つの添字を 1 組として扱う\*ので、Liouville 演算子  $\hat{L}$  は、次式のように 4 つの添字を持つ。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho_{mn} &= -\frac{i}{\hbar}[(H\rho)_{mn} - (\rho H)_{mn}] = -\frac{i}{\hbar}\sum_j(H_{mj}\rho_{jn} - \rho_{mj}H_{jn}) \\ &= -\frac{i}{\hbar}\sum_{j,k}L_{mn,jk}\rho_{jk}\end{aligned}\quad (14.9)$$

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

$$L_{mn,jk} = H_{mj}\delta_{kn} - \delta_{mj}H_{kn}\quad (14.10)$$

この表示方法は、理論を形式的に発展させる際に有用である。例えば、Hamiltonian が時間に陽に依存しない時は、量子 Liouville 方程式 (14.8) の形式解は次のように簡潔に書ける。

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{L}t/\hbar}\hat{\rho}(0)\quad (14.11)$$

Hamiltonian が時間に依存する場合でも、例えば式 (5.23) で見た時間順序指数関数と形式的に同様に書き表すことが出来る。

## 14.2 縮約密度演算子

第 8 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 Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_s(q) + \hat{H}_B(Q) + V(q, Q)\quad (14.12)$$

がある。ここで、 $q$  と  $Q$  は、それぞれ反応系と熱浴の座標であり、両者とも多自由度としてよい。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。

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

$$\hat{H}_s|i\rangle = E_i|i\rangle, \quad \hat{H}_B|a\rangle = \varepsilon_a|a\rangle\quad (14.13)$$

を満たすとする。ここで、 $|i\rangle$  と  $|a\rangle$  の直積

$$|ia\rangle = |i\rangle|a\rangle\quad (14.14)$$

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 Hamiltonian  $\hat{H}$  の固有状態ではないが、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

\* この枠組みでは、密度演算子  $\hat{\rho}$  は、Liouville 空間におけるベクトルと言われる。

の演算子  $\hat{A}$  の期待値は、次のように計算される。

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle(t) &= \text{Tr}[\hat{\rho}(t)\hat{A}] = \sum_{i,a} \langle ia | \hat{\rho}(t) \hat{A} | ia \rangle \\ &= \sum_{i,a} \sum_{j,b} \langle ia | \hat{\rho}(t) | jb \rangle \langle jb | \hat{A} | ia \rangle\end{aligned}\quad (14.15)$$

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

$$\sum_{i,a} |ia\rangle \langle ia| = 1 \quad (14.16)$$

を用いた。いま、内部座標  $q$  のみに依存するような量  $\hat{A}_q$  を考えるとすれば、行列要素は

$$\langle jb | \hat{A}_q | ia \rangle = \langle j | \hat{A}_q | i \rangle \langle b | a \rangle = \delta_{ab} \langle j | \hat{A}_q | i \rangle \quad (14.17)$$

のように簡単化され、期待値は

$$\langle \hat{A}_q \rangle(t) = \sum_{i,j} \sum_a \langle ia | \hat{\rho}(t) | ja \rangle \langle j | \hat{A}_q | i \rangle \quad (14.18)$$

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 (対角和) 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

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_a \langle a | \hat{\rho}(t) | a \rangle = \text{Tr}_B \hat{\rho}(t) \quad (14.19)$$

により定義することにする。この  $\hat{\sigma}(t)$  は縮約密度演算子<sup>†</sup>と呼ばれる。 $\text{Tr}_B$  は外部自由度の状態に関する対角和であり、これによって外部自由度が縮約 (**reduce**) されたことによる。内部自由度の状態  $|i\rangle$  に関する縮約密度演算子の行列要素は、

$$\sigma_{ij}(t) = \langle i | \text{Tr}_B \hat{\rho}(t) | j \rangle = \sum_a \langle ia | \hat{\rho}(t) | ja \rangle \quad (14.20)$$

となる。したがって、式 (14.18) は、

$$\langle \hat{A}_q \rangle(t) = \sum_{i,j} \sigma_{ij}(t) \langle j | \hat{A}_q | i \rangle = \text{Tr}_s [\hat{\sigma}(t) \hat{A}_q] \quad (14.21)$$

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対角和  $\text{Tr}_s$  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期待値が知りたいならば、全密度演算子  $\hat{\rho}(t)$  を追う必要はなく、縮約密度演算子  $\hat{\sigma}(t)$  のみを調べれば良い。

<sup>†</sup> reduced density operator

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 8 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 Liouville 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.

## 14.3 Master 方程式

射影演算子法の他の例として, 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, **Master** 方程式と呼ばれ, 巨視的な反応速度論で用いられる物質濃度の速度方程式を微視的に表したものに相当する.

### 14.3.1 2 準位系

一般論は少々煩雑なので, 2 準位系を考えることにする. まず, 式 (14.6) の非対角項の方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ab} = -\frac{i}{\hbar} (\Delta\varepsilon \rho_{ab} - V_{ab} \Delta\rho) \quad (14.23)$$

を (Laplace 変換などにより) 形式的に解くと

$$\rho_{ab}(t) = e^{-i\Delta\varepsilon t/\hbar} \rho_{ab}(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar} V_{ab} \Delta\rho(t-\tau) d\tau \quad (14.24)$$

が得られる. これを式 (14.6) の対角項の方程式<sup>§</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{aa} = -\frac{i}{\hbar} (V_{ab} \rho_{ba} - V_{ba} \rho_{ab}) = -\frac{2}{\hbar} V \text{Im} \rho_{ab} \quad (14.25)$$

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.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{aa} = -\frac{2}{\hbar^2} V^2 \text{Re} \int_0^t e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar} \Delta\rho(t-\tau) d\tau \quad (14.26)$$

ここで, 8.2 節で考えたような粗視化 (あるいは **Markov** 近似)<sup>¶</sup> を適用して畳み込み積分を分離すると,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{aa} \simeq -\frac{2}{\hbar^2} V^2 \text{Re} \left[ \int_0^\infty e^{-i\Delta\varepsilon\tau/\hbar} d\tau \right] \Delta\rho(t) = -\frac{2\pi}{\hbar} V^2 \delta(\Delta\varepsilon) \Delta\rho(t) \quad (14.27)$$

<sup>‡</sup> より正確には, 次の射影演算子  $P$  を考える.

$$P\hat{\rho} = \hat{\rho}_B \text{Tr}_B \hat{\rho} = \hat{\rho}_B \hat{\sigma} \quad (14.22)$$

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

<sup>§</sup> 2 番目の等号では,  $V_{ab} = V_{ba} = V$  (実数) とおき,  $\rho_{ba} = \rho_{ab}^*$  を用いた.

<sup>¶</sup> 今のような単純な孤立 2 準位系の場合に Markov 近似が適切とは考えにくい, 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.

となる<sup>||</sup>. 興味深いことに,  $\Delta\rho(t)$  の前の因子は, Fermi の黄金則による遷移速度 (4.20) に等しい. これを

$$w_{ba} = w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} V^2 \delta(\Delta\varepsilon) \quad (14.29)$$

と書くと, 次の速度方程式 (Master 方程式) が得られる.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{aa} = -w_{ba} \rho_{aa}(t) + w_{ab} \rho_{bb}(t) \quad (14.30)$$

これは, 対向反応  $A \rightleftharpoons B$  における濃度の速度方程式

$$\frac{d}{dt} [A] = -k_f [A] + k_b [B] \quad (14.31)$$

に相当する.

### 14.3.2 一般化

以上の 2 準位系に関する議論を一般化するには,

$$P\rho_{ij} = \delta_{ij}\rho_{ii}, \quad Q\rho_{ij} = (1 - \delta_{ij})\rho_{ij} \quad (14.32)$$

といった射影演算子を用いれば良い. Liouville 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, Hamiltonian の非対角項を無視した場合の Liouville 演算子を  $L_0$  と書くとして,

$$\exp(-iL_{QQ}t/\hbar) \simeq \exp(-iL_0t/\hbar) \quad (14.33)$$

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.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ii} = - \sum_j \int_0^t d\tau R_{ij}(\tau) [\rho_{ii}(t-\tau) - \rho_{jj}(t-\tau)] \quad (14.34)$$

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

$$R_{ij}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |H_{ij}|^2 (e^{i\omega_{ij}t} + e^{-i\omega_{ij}t}) \quad (14.35)$$

<sup>||</sup> 最後の等号では, 公式

$$\int_0^\infty e^{i\omega t} dt = \pi\delta(\omega) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega} \quad (14.28)$$

および  $\delta(x/a) = a\delta(x)$  を用いた.

\*\* この点, Liouville 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.

である。これに Markov 近似を用いれば, Master 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ii} = - \sum_j [w_{ji} \rho_{ii} - w_{ij} \rho_{jj}] \quad (14.36)$$

を得る。ここで,  $w_{ij}$  は Fermi の黄金則による遷移速度

$$w_{ij} = w_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ij}|^2 \delta(H_{ii} - H_{jj}) \quad (14.37)$$

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,  $i \rightarrow j$  と  $j \rightarrow i$  の遷移速度は等しい。

### 14.3.3 温度の導入

ここでも詳細な導出は割愛するが, 第 14.2 節で見たように, 全系を反応系と熱浴に分け, 後者に関して有限温度の熱平衡を仮定すると, 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 Hamiltonian の対角項) を  $E_i$ ,  $E_j$  とするとき,  $E_i \neq E_j$  であっても  $i \rightarrow j$ ,  $j \rightarrow i$  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。

$$w_{ij} = w_{ji} e^{-(E_i - E_j)/k_B T} \quad (14.38)$$

これは, 縮約密度行列の対角項 (すなわち分布) が Boltzmann 則

$$\sigma_{ii}/\sigma_{jj} = e^{-(E_i - E_j)/k_B T} \quad (14.39)$$

に従い, 詳細釣り合いの原理

$$w_{ij} \sigma_{jj} = w_{ji} \sigma_{ii} \quad (14.40)$$

が成り立つことを示している。

## 14.4 縮約密度演算子の座標表示

14.2 節 (縮約密度演算子) の諸式を座標表示で表しておく。要点は, 内部自由度  $q$  と外部自由度  $Q$  があった場合に,  $q$  のみに関する物理量  $\hat{A}_q$  の期待値を知りたいときは, 縮約密度演算子が分かれば十分であることだった。

一般の物理量  $\hat{A}$  の期待値は

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \int dq dq' dQ dQ' \langle qQ | \hat{\rho}(t) | q'Q' \rangle \langle q'Q' | \hat{A} | qQ \rangle \quad (14.41)$$

だが,  $q$  のみに関係する物理量  $\hat{A}_q$  については

$$\langle qQ|\hat{A}_q|q'Q'\rangle = \langle q|\hat{A}_q|q'\rangle\langle Q|Q'\rangle = \langle q|\hat{A}_q|q'\rangle\delta(Q - Q') \quad (14.42)$$

なので,

$$\langle \hat{A}_q \rangle = \int dqdq'dQ \langle qQ|\hat{\rho}(t)|q'Q\rangle \langle q'|\hat{A}_q|q\rangle \quad (14.43)$$

となる. そこで, 縮約密度演算子を

$$\hat{\sigma}(t) = \int dQ \langle Q|\hat{\rho}(t)|Q\rangle = \text{Tr}_B[\hat{\rho}(t)] \quad (14.44)$$

により定義すれば,

$$\langle \hat{A}_q \rangle = \int dqdq' \langle q|\hat{\sigma}(t)|q'\rangle \langle q'|\hat{A}_q|q\rangle = \text{Tr}_s[\hat{\sigma}(t)\hat{A}_q] \quad (14.45)$$

となる.

## 14.5 Wigner 分布関数

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 10 章で考察した分布関数  $f(x, p, t)$  であろう. 本節では, これらの間の対応関係について考察する.

### 14.5.1 Wigner 変換

古典統計力学における分布関数  $f(x, p, t)$  は, 位相空間 (座標  $q$  と運動量  $p$ ) の関数である. これに対し, 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. (言い換えると, 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 2 つの性質を満たせば良いということにしてみる. (以下, 時間変数  $t$  は省略する.)

$$\int \tilde{f}(x, p) dx = P(p), \quad \int \tilde{f}(x, p) \frac{dp}{2\pi\hbar} = P(x) \quad (14.46)$$

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, 運動量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  $p$  の分布関数であり, 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

$$\rho(p, p') = \langle p|\hat{\rho}|p'\rangle = \sum_k P_k \langle p|\psi_k\rangle \langle \psi_k|p'\rangle \quad (14.47)$$

で定義される。これを座標表示と関連付けると

$$\begin{aligned}\rho(p, p') &= \int dx \int dx' \sum_k P_k \langle p|x \rangle \langle x|\psi_k \rangle \langle \psi_k|x' \rangle \langle x'|p' \rangle \\ &= \int dx \int dx' \rho(x, x') e^{-ipx/\hbar} e^{ip'x'/\hbar}\end{aligned}\quad (14.48)$$

となる。ここで、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ことを表す

$$\langle x|p \rangle = e^{ipx/\hbar} \quad (14.49)$$

を使った。よって、対角成分は、

$$\rho(p, p) = \int dx \int dx' \rho(x, x') e^{-ip(x-x')/\hbar} \quad (14.50)$$

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

$$\rho(p, p) = \int \int \rho \left( X + \frac{\eta}{2}, X - \frac{\eta}{2} \right) e^{-ip\eta/\hbar} d\eta dX \quad (14.51)$$

が得られる。実は、これで求めていた関数が 1 つ見つかったことになる。すなわち、

$$f_W(x, p) = \int \rho \left( x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2} \right) e^{-ip\eta/\hbar} d\eta \quad (14.52)$$

で定義される  $f_W(x, p)$  は、式 (14.46) の左側の要請

$$\int f_W(x, p) dx = \rho(p, p) = P(p) \quad (14.53)$$

を満たしていることを式 (14.51) は示している。この  $f_W(x, p)$  は **Wigner 関数** と呼ばれる。

■問題 Wigner 関数  $f_W(x, p)$  が式 (14.46) の右側の要請も満たしていることを確認せよ。

式 (14.52) に対応して、任意の演算子  $\hat{A}$  について

$$A_W(x, p) = \int \left\langle x + \frac{\eta}{2} \left| \hat{A} \right| x - \frac{\eta}{2} \right\rangle e^{-ip\eta/\hbar} d\eta \quad (14.54)$$

を  $\hat{A}$  の **Wigner 変換** または **Wigner 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 Fourier 変換したものである。

### 14.5.2 Liouville 方程式の古典極限

2 つの演算子の積  $\hat{A}\hat{B}$  の Wigner 変換を  $(AB)_W(x, p)$  と書くと, これは  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  各々の Wigner 変換  $A_W(x, p)$ ,  $B_W(x, p)$  により

$$(AB)_W(x, p) = A_W(x, p)e^{\hbar\Lambda/2i}B_W(x, p) \quad (14.55)$$

と表される<sup>††</sup>. 演算子  $\Lambda$  は

$$A\Lambda B = \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} \quad (14.56)$$

で定義される. これは, Poisson 括弧に等しい.

$$A\Lambda B = -\{A, B\}_{PB} \quad (14.57)$$

式 (14.55) を用いて, 量子 Liouville 方程式 (14.3) を変換すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_W(x, p)}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \left( H_W e^{\hbar\Lambda/2i} f_W - f_W e^{\hbar\Lambda/2i} H_W \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left( H_W e^{\hbar\Lambda/2i} f_W - H_W e^{-\hbar\Lambda/2i} f_W \right) \\ &= -\frac{2}{\hbar} H_W(x, p) \sin(\hbar\Lambda/2) f_W(x, p) \end{aligned} \quad (14.58)$$

となる.  $\sin(\hbar\Lambda/2)$  を展開すれば,

$$\frac{\partial f_W(x, p)}{\partial t} = -H_W(x, p)\Lambda f_W(x, p) + \mathcal{O}(\hbar) \quad (14.59)$$

となり,  $\hbar \rightarrow 0$  で古典的 Liouville 方程式 (10.6) に帰着することが分かる.

## 14.6 量子・古典混合分子動力学シミュレーション

## 14.7 量子 Fokker-Planck 方程式

<sup>††</sup> 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.