

### 3. 密度行列法による統計的取り扱い

前の章では孤立した一つの原子と電磁波との相互作用について説明した。多数原子が電磁波と相互作用する場合を扱うためには統計平均を行う必要がある。そのための準備をこの章で行う。

#### 3. 1. 密度行列法とは

二つのエネルギー固有状態のみの重ね合わせ  $\psi = C_a\phi_a + C_b\phi_b$  で表される状態（二準位系）を考える。ここに  $\phi_a, \phi_b$  は  $H_0\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r})$  の固有解。物理量  $A$  の期待値の時間変化を求めるには、シュレーディンガー方程式の解として  $\psi$  を求め、それから  $\iiint \psi^* A \psi d\mathbf{r}$  を計算すればよい。これとは別のもう一つの方法として、

$$\begin{aligned} \iiint \psi^* A \psi d\mathbf{r} &= \iiint (C_a^* \phi_a^* + C_b^* \phi_b^*) A (C_a \phi_a + C_b \phi_b) d\mathbf{r} \\ &= C_a^* C_a \iiint \phi_a^* A \phi_a d\mathbf{r} + C_a^* C_b \iiint \phi_a^* A \phi_b d\mathbf{r} + C_b^* C_a \iiint \phi_b^* A \phi_a d\mathbf{r} + C_b^* C_b \iiint \phi_b^* A \phi_b d\mathbf{r} \end{aligned}$$

に現れる係数積  $C_a^* C_a, C_a^* C_b, C_b^* C_a, C_b^* C_b$ 、が時間とともにどう変化するかを調べる方法がある。これが密度行列法 (Density Matrix Method) である。

密度行列法は系の状態を確定的に知ることはできないが統計的に知ることができるような問題に適用される。まさに、緩和過程を考慮して多数原子と電磁波の相互作用（コヒーレントではない）を記述するのに適する。

#### 3. 2. 二重の統計性

**量子論的統計性：**状態が複数の固有状態の重ね合わせの一つ、例えば、 $\psi = C_a\phi_a + C_b\phi_b$

で記述されるとき、これを**純粋状態**と呼ぶ、この状態にある物理量の測定を行った結果は決定論的には与えられず、多数の同じように整えられた系に対する測定結果の平均値（集団平均）、**量子論的期待値**として与えられる。すなわち個々の測定結果は必ずしも揃わない。

**古典的および量子論的統計性：**さらに純粋状態ではなくて、 $\psi^{(\nu)} = C_a^{(\nu)}\phi_a + C_b^{(\nu)}\phi_b$

の状態が確率  $p_\nu$ 、 $\nu=1, 2, 3, \dots$ 、で出現するような**混合状態**についてある物理量の測定を行った結果は古典的および量子論的の**二重の統計性**をもつ。多数の原子が存在する場合、個々の原子すべての状態を把握することは困難であるが、**多数の原子についての統計的な把握**は可能である。このような場合に**二重の統計性**で記述がなされる。

### 3. 3. 密度演算子

#### 3. 3. 1 量子力学復習

量子力学の必要部分をここで復習する。まず  $\iiint \psi_b^* A \psi_a d\mathbf{r} = \left( \iiint \psi_a^* A^\dagger \psi_b d\mathbf{r} \right)^*$  がなりたつとき演算子  $A^\dagger$  は  $A$  の随伴演算子と呼ぶ。 $A^\dagger = A$  が成り立つとき自己随伴 (エルミート) 演算子と呼ぶ。物理量に対応する演算子はすべてエルミート演算子である (量子力学の要請)。このとき次の定理が成り立つ。

(1) エルミート演算子の固有値は実数である。

証明:  $A\psi_a = a\psi_a$  が成り立つとき  $\iiint \psi_a^* A \psi_a d\mathbf{r} = a \iiint \psi_a^* \psi_a d\mathbf{r}$

(2) 異なる固有値に属する固有関数は直交する。

証明:  $A\psi_a = a\psi_a$ 、 $A\psi_b = b\psi_b$  であるとき

$$\iiint \psi_b^* A \psi_a d\mathbf{r} = a \iiint \psi_b^* \psi_a d\mathbf{r}、\iiint \psi_a^* A \psi_b d\mathbf{r} = b \iiint \psi_a^* \psi_b d\mathbf{r}$$

が成り立つが、後の式の両辺の複素共役をとると、 $b$  が実数であるから

$$\iiint \psi_b^* A \psi_a d\mathbf{r} = b \iiint \psi_b^* \psi_a d\mathbf{r} \text{ が成り立ち、結局辺々引き算すると}$$

$$(a - b) \iiint \psi_b^* \psi_a d\mathbf{r} = 0 \text{ となるが、} a \neq b \text{ であるから } \iiint \psi_b^* \psi_a d\mathbf{r} = 0$$

すなわち直交する。

量子力学ではエルミート演算子の固有関数は完全系をなすと仮定する。すなわち、任意の波動関数はあるエルミート演算子  $A$  の固有関数系  $\{\phi_n\}$  を用いて  $\psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \phi_n$  のよう

に展開することができる、とする。ただし展開係数は  $C_n = \frac{\iiint \phi_n^* \psi d\mathbf{r}}{\iiint \phi_n^* \phi_n d\mathbf{r}}$  となる。この係数

の式は上の式の両辺に  $\phi_n^*$  をかけて積分し固有関数間の直交性を用いると導き出される。

$$\iiint \phi_n^* \phi_n d\mathbf{r} = 1 \text{ となるようにする (規格化) と } C_n = \iiint \phi_n^* \psi d\mathbf{r} \text{ となる。}$$

### 3. 3. 2 密度演算子

状態  $\psi = \sum_n C_n \phi_n$  について物理量  $A$  の量子論的期待値は次で与えられる。

$$\iiint \psi^* A \psi d\mathbf{r} = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \iiint \phi_m^* A \phi_n d\mathbf{r}$$

これの古典的期待値は次で与えられる。

$$\overline{\iiint \psi^* A \psi d\mathbf{r}} = \sum_\nu p_\nu \iiint \psi^{(\nu)*} A \psi^{(\nu)} d\mathbf{r} = \sum_\nu p_\nu \sum_m \sum_n C_m^{(\nu)*} C_n^{(\nu)} \iiint \phi_m^* A \phi_n d\mathbf{r}$$

ここで演算子、その行列要素、行列について。物理量に対応する演算子  $A$  と、固有値方程式  $H_0 \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r})$  の固有関数  $\phi_n(\mathbf{r})$  および  $\phi_m(\mathbf{r})$  とから決まる値  $\iiint \phi_m^* A \phi_n d\mathbf{r}$  を演算子  $A$  の第  $m$  行、第  $n$  列の行列要素と呼び  $A_{mn}$  と表す。このように演算子は固有値方程式の固有関数を用いて行列で表すことができる。

密度演算子  $\rho$  の行列要素  $\rho_{nm}$  を次のように定義する。

$$\rho_{nm} = \sum_\nu p_\nu C_m^{(\nu)*} C_n^{(\nu)}$$

ここで  $C_n^{(\nu)} = \iiint \phi_n^* \psi^{(\nu)} d\mathbf{r}$  などを用いると次になる。

$$\begin{aligned} \rho_{nm} &= \sum_\nu p_\nu \iiint \phi_m(\mathbf{r}') \psi^{(\nu)*}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \iiint \phi_n^*(\mathbf{r}'') \psi^{(\nu)}(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \\ &= \iiint \iiint \phi_m(\mathbf{r}') \left( \sum_\nu p_\nu \psi^{(\nu)*}(\mathbf{r}') \psi^{(\nu)}(\mathbf{r}'') \right) \phi_n^*(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned}$$

ここで演算子は  $\rho = \sum_\nu p_\nu \psi^{(\nu)*}(\mathbf{r}') \psi^{(\nu)}(\mathbf{r}'')$  と定義される。

$\rho_{nm}$  は  $\rho$  の行列要素である。しかし  $\rho$  は通常物理量ではない。そのために物理量の行列要素の定義とやや異なる。むしろ  $\rho$  に対する行列要素の定義が一般的であって物理量では  $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$  が現れるために一重積分になる。この定義を用いると、上に述べた二重の統計性をもつ期待値は次式となる。

$$\begin{aligned}
\overline{\iiint \psi^* A \psi d\mathbf{r}} &= \sum_{\nu} p_{\nu} \left( \sum_m \sum_n C_m^{(\nu)*} C_n^{(\nu)} \iiint \phi_m^* A \phi_n d\mathbf{r} \right) \\
&= \sum_m \sum_n \left( \sum_{\nu} p_{\nu} C_m^{(\nu)*} C_n^{(\nu)} \right) A_{mn} \\
&= \sum_m \sum_n \rho_{nm} A_{mn} = \sum_n (\rho A)_{nn} = \text{Tr}(\rho A)
\end{aligned}$$

物理量  $\mathbf{A}$  の量子力学的期待値の古典的平均値は、密度演算子  $\rho$  と  $\mathbf{A}$  の積演算子  $\rho \mathbf{A}$  のトレース (跡) として与えられる。

### 演習 3-3

- 以下の関係が成り立つことを確認せよ。

$$\sum_m \rho_{nm} A_{ml} = (\rho A)_{nl}$$

ただし  $\rho_{nm}$  は行列  $\rho$  の  $n$  行  $m$  列要素である。  $A_{ml}$  も同様の意味。また  $\rho A$  は行列  $\rho$  と行列  $A$  の積である。