

統計力学 (I)

橋爪夏樹 (お茶の水女子大、理)

これは京都大学物理学教室で行なつた講義のノートに手を入れたものです。統計力学で時間の入つた問題について述べたものですが、久保先生の講義ノートで直接ふれていない面に重点を置くつもりで論じたものです。色々と不備な所がありますので、読者諸兄が補足或は発展させて下されば幸です。

I. Introduction

統計力学は多体問題の力学であるが、実際の現象に導かれて立てられた特殊な idea があり、従つて特殊な取扱方がある。それらの全てを述べることは不可能であるから、多体系の運動を議論する際に忘れてはならぬ二つの点に話をしほりたい。第一の点は運動はいくつかの段階を経て行なわれることで、第二は運動の可逆性の現われ方である。

§ 1. Damping — 運動の段階と主役を演ずる方程式

多体系が如何なる運動をするかという問題の解は、歴史的には現象論的取扱いから始まる。流体の運動を考えると流体力学 (の運動) 方程式、一般には不可逆過程の熱力学で公式化される方程式群によつて現象が記述される。これら方程式中に現われる輸送係数の温度依存性その他を議論しようとするれば、多体系の運動をさらに詳しく見なければならず、原子論の立場に移らざるを得ない。気体では先づ Boltzmann 方程式 に基づく理論が立てられた。Boltzmann 方程式の研究によつて、流体力学方程式による記述が成立する根拠が分るのであるが、それは予想外の結果を含む。先づ、運動量分布は local Maxwellian distribution に向つて単調に、mean free time の程度の時間で、接近するが、空間する分布が Boltzmann factor 型に達するのは一般に減衰振動型でゆつくり行なわれる。後者の relaxation time が mean free

橋爪夏樹

time に比べて十分長いということは輸送係数の存在理由であつて、別に予想外ではない。減衰振動型でゆつくり進行することの理由は、分布関数が流体力学方程式中に現われる巨視的変数（流速、温度等）を通じてしか時間に依存しなくなるということにある。流体力学方程式の形そのものは、Boltzmann 方程式に運動量等を掛けて運動量について積分することによつて求められるから、いわば階級制度では流体力学方程式は Boltzmann 方程式の下位にある。その下級の方程式によつて上級の方程式の解の運動が規定されているということはいささか予想を越えるものである。

この下克上はかなり一般的な傾向である。Boltzmann 方程式は stosszahlansatz に基づいて立てられる。これを拡張して、多体系の Γ -space 内の状態の遷移確率を Stosszahlansatz に基づいて定めると、多体分布関数の満すべき master equation が得られる。master equation は、多体分布が一体分布の積に書けるという性質 (Boltzmann property) を保存し、また同一の Stosszahlansatz を使用するので、Boltzmann 方程式のものと一致する緩和時間のスペクトルをもつ。したがつて、適当な初期分布から出発するとき、或る時間の後に分子間の相関が失なわれて、多体分布が一体分布の積に factorize されてしまうとすれば、それ以後は master equation の解の運動はそれより下級の Boltzmann 方程式によつて支配されることとなる。

多体系の力学の基礎は、古典力学では Liouville 方程式、量子力学では Landau-von Neumann 方程式 である。多体系が常にこれらの方程式に従つて運動していることは確かであるが、上述の記述が現象を十分良く表わすことも事実である。現象の基本法則を微視的方向にまた short time scale の方向に求めて行けば最後はこれらの方程式にぶつかるわけである。当然そこから話を逆の方向に辿ることが問題となる。Liouville 方程式から如何にして master equation, Boltzmann 方程式、流体力学方程式が導かれるか。前述の下克上の風潮を洞察すれば、運動の段階を三つに分けるという次の Bogoliubov の idea に到達する。適当な初期分布から出発すれば、duration of a collision の程度の時間内に、初期分布に含まれていた複雑な分子間の相関は殆ど失なわれ、それ以後は一体分布のみで状態が定まる。この第一段

階を initial mixing と呼ぶ。第二段階は一体分布で運動が記述される状態で、kinetic stage と呼ばれ、mean free time の程度の時間継続する。それ以後は、一体分布に含まれる分子間の相関も殆ど失なわれ、流体力学変数で運動が記述される第三段階、hydrodynamical stage である。この段階中に熱平衡状態が到達される。第二段階で主役を演ずる方程式は Boltzmann 方程式或はその一般化であり、その式の形は、多体分布が一体分布の functional であり、一体分布を通じてのみ時間に依存すると仮定して、functional の形と共に、Liouville 方程式を満すように定める。第三段階の主役は流体力学方程式或はその一般化である。一体分布は巨視的変数の functional であり、巨視的変数を通じてのみの時間に依存すると仮定すると、Boltzmann 方程式を満すように、functional の形と流体力学方程式の形とを定めることができる。上述の Bogoliubov の方法では master equation が skip されているが、一般にはこれをも kinetic stage に含める方が適当であろう。

Stosszahlansatz に基づく遷移確率導入の方法は、 Γ -space 及び時間軸を細胞分割する coarse-graining を必要とする。coarse-grain の粗さ、すなわち細胞の size や形は観測の粗さに由つて定まるとみなされており、運動の段階に応じた考慮はされていない。

Note Bogoliubov の理論については、その英訳が Studies in Statistical Mechanics, Vol. 1 にある。N.N. Bogoliubov; Jour. of Phys. 10 (1946) 265 は物理学会論文選集 107 の統計力学 IV に入っている。

§2. Fluctuation — 運動の可逆性の現われ

前節では、多体系の状態が平衡状態に向つて移つて行く、不可逆的運動を段階に分けて見ることの重要性について述べた。しかし運動の基礎である力学は可逆であることも忘れてはならない。歴史的には、Boltzmann の H-定理に対する二つの批判、Loschmidt の Umkehrreinwand と Zermelo の Wiederkehrreinwand, を契機として、不可逆性についての Boltzmann の洞察が生れる。H-関数に $-k$ を掛けたものは、kinetic entropy と呼ばれ、

橋爪夏樹

coarse-grained の一種である。 Γ -空間の一つの細胞内の状態から出発する多体系の代表点は、その運動が例えば閉じた energy shell 内で行なわれるとすれば、或る時間の後には始めの細胞内にもどってくる。この時間の細胞内の出発点のとり方についての平均値を、その細胞に対する recurrence time という。Recurrence time は細胞の size が小さくなると急速に長くなり、また多体系の自由度が大きくなると急激に伸びる。Recurrence time の非常に長い細胞内の状態から系の代表点が出発すると、代表点が細胞へと移動するたびに kinetic entropy は値を変えてゆらぎを示すが、始めの細胞にもどる chance は非常に小さい。熱平衡状態に対応する細胞は非常に大きいので、代表点がその中に入る chance は大きく、また recurrence time は短いので、その細胞から出てもすぐもどる chance が大きい。したがって kinetic entropy はゆるぎながら平衡値に近づき、十分近づくと、平衡値のまわりにゆるぎを示すのみである。出発点の細胞に対する recurrence time の程度の時間待てば平衡値から大きくはずれ得る。不可逆性が現われるのは、kinetic entropy の値の小さい初期状態の recurrence time が極端に長い事によるのである。多体系の自由度或は構成粒子数を無限大とするような極限操作を行なえば、力学から不可逆性を示す式が得られても矛盾ではない。以上は Boltzmann が与え、Ehrenfest や Smoluchowski が発展させた熱力学第二法則の統計的解釈である。

kinetic entropy は coarse-grained quantity の一つであつた。上述の統計的解釈は任意の coarse-grained quantity についても殆どそのままあてはまる。coarse-graining の粗さは観測の巨視性の程度を示すから、任意の巨視的量は絶えずゆるぎを行ないながら、平均として減衰振動を示すであろう。そして量が微視的になる程ゆるぎは相対的に大きくなる。前述の自由度無限大という極限操作により Wiederkehrwand は避けられるが、Umkehrwand は避けきれない。ゆるぎの存在の証認が Umkehrwand への回答に必要なのである。

上述の damping の統計的解釈が明確に示されているのはブラウン運動論の基礎方程式は Langevin 方程式 であり、そこには damping force に必ず couple して fluctuating force が現われる。Langevin 方程式も古典統

計力学の運動エネルギーの等分配則に矛盾してはならない。そのためには fluctuating force が damping force と組になつて現われることが必要なのである。damping forceのみではコロイド粒子の運動エネルギーは減少して $\frac{3}{2} kT$ よりも小さくなつてしまう。damping forceは一般に巨視的自由度から微視的自由度へのエネルギーの流れを生ずるが、fluctuating forceは逆向きのエネルギー流を生ずるもので、これなくしては力学の可逆性が保たれぬことは明らかであろう。コロイド粒子の速度のゆるぎが熱平衡状態で Maxwell 分布になるためには、damping force と fluctuating force との間に或る関係がなければならない。これはいわば上述の二つのエネルギー流のバランスを示すものである。ブラウン運動論に於ける Einstein relation, 導体の熱雑音に対する Nyquist の式などはその例である。一般にこの種の関係式を fluctuation-dissipation theorem と呼ぶ。

Fluctuation-dissipation theoremの量子論的証明は Callen-Welton によつて与えられ、Kubo によつて linear system の kinetic coefficients を与える一般的な形の公式として確立された。これを Kubo formulae と呼ぶことが多い。したがつて Kubo formulae を導出できるということが、一つの運動論が damping と fluctuationとを正しくバランスして含んでいることの証拠となるのである。

Note 熱力学第二法則の統計的解釈については、P.u.T. Ehrenfest: Begriffe Grundlagen der Statistischen Auffassung, in der Mechanik Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, B. IV, 4. Teil, IV 32 或はその英訳 The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics, Cornell Univ. Press 1959 を参照されたい。

§ 3. Schrödinger versus Heisenberg Picture

前節では多体系の力学量は絶えず fluctuation force の影響でゆるぎながら、平均として damping を示すことを見た。これを §1 の分布関数について云えば、分布は絶えず新らしく作り上げられながら、平均としては壊されて

橋爪夏樹

行くことによつて、分布関数が次第に形を変えて行くことになる。Bogoliubov の idea では例えば多体分布は一体分布の functional と仮定されるので、この分布が作り上げられてくるといふ面が時間を含む形では取入れられていない。

上述の二つの見方は、量子論でいえば、Heisenberg Picture に立つて力学変数の変動を追求するか、Schrödinger picture に立つて密度行列の時間的变化を追跡するかの差になる。どちらの picture に立つても、運動の段階による damping の違いと damping と fluctuation とのバランスとが考慮されていれば、同一の結論を導くことが出来る筈である。ただ数学的には、密度行列の時間的变化のみを見るときは三個以上の時間を異にする力学量の相関を計算にすることが面倒になるし、力学変数のみが増変動するときには密度行列の形を選ぶ問題に答えにくい。

II. Damping Theory

Introduction では多体系の運動には damping と fluctuation という二つの面があることを見た。多体系の運動方程式から、この damping という面を分離する方法が damping theory である。Introduction の最後に述べた様に、多体系の運動を見るには Schrödinger picture と Heisenberg picture の二つ見方がある。したがつて damping theory を適用するのに、密度行列に対する Landau-von Neumann の方程式を出発点とするか、力学変数に対する Heisenberg 方程式を出発点とするかの二つの仕方がある。前者が kinetic approach であり、後者は Brownian-motion-theoretical approach である。この章では前者を取扱かう。

§ 4. Damping Theory の基本的構造

摂動論の展開公式が時間の長い所 (kinetic stage 以後) で使えなくなることは古くから知られ、スペクトル線の中に関する Weisskopf-Wigner の理論、それを発展させた Heitler の damping theory が作られた。この damping theory は Kubo によつて非常に一般化され、また Nakajima (1958), Zwanzig (1960, 1964) によつても kinetic approach に応用され

た。

damping theory には種々の形式があるが、多体系の運動の中から望む部分、多くは簡単で slowly varying な部分、を射影演算子を使つて分離するという点で共通にまとめることができる。Schrödinger picture では密度行列 $\hat{\rho}(t)$ は運動方程式

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\hat{\rho}(t) \quad (4.1)$$

に従つて運動する。ここに quantum-mechanical Liouville operator $\mathcal{L}$ は

$$\mathcal{L}\hat{A} \equiv \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}] \quad (4.2)$$

で定義される。 $\hat{\mathcal{H}}$ は多体系のハミルトニアンである。密度行列 $\hat{\rho}(t)$ の着目する部分 $\hat{\rho}_0(t)$ を選び出す射影演算子を $\mathcal{P}$ とする：

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0(t) + \hat{\rho}_R(t), \quad \hat{\rho}_0(t) \equiv \mathcal{P}\hat{\rho}(t). \quad (4.3)$$

簡単のために、射影演算 $\mathcal{P}$ は時間に依存しないものとしてよい場合を考える。

(4.1) に $\mathcal{P}$ 及び $1 - \mathcal{P}$ を演算すると、 $\hat{\rho}_0(t)$ 及び $\hat{\rho}_R(t)$ に対する連立方程式に離することができる。：

$$\frac{\partial \hat{\rho}_0}{\partial t} = -\mathcal{P}i\mathcal{L}(\hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_R), \quad \frac{\partial \hat{\rho}_R}{\partial t} = -(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}(\hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_R). \quad (4.4)$$

これらの式から密度行列の着目せぬ部分 $\hat{\rho}_R$ が追出せれば好都合である。先づ第二式で、 $\hat{\rho}_0(t)$ は分つているものとして解くと、次式を得る：

$$\hat{\rho}_R(t) = e^{-it(1-\mathcal{P})\mathcal{L}}\hat{\rho}_R(0) - \int_0^t ds e^{-is(1-\mathcal{P})\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\hat{\rho}_0(t-s). \quad (4.5)$$

この結果を (4.4) の第一式に入れると、 $\hat{\rho}_R(t)$ ($t \neq 0$) が消去できる。：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{P}i\mathcal{L}\right)\hat{\rho}_0(t) &= \int_0^t ds \mathcal{P}i\mathcal{L}e^{-is(1-\mathcal{P})\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\hat{\rho}_0(t-s) \\ &\quad - \mathcal{P}i\mathcal{L}e^{-it(1-\mathcal{P})\mathcal{L}}\hat{\rho}_R(0). \end{aligned} \quad (4.6)$$

これを解いて $\hat{\rho}_0(t)$ が定まれば、(4.5) に代入して $\hat{\rho}_R(t)$ 、従つて $\hat{\rho}(t)$ 全体が求まる。以上が damping theory の基本構造であり、あとは個々の問題に応じて変形することとなる。以下の便宜のために、(4.5) (4.6) を簡単な形に表

橋爪夏樹

わしておく：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{D}_I \mathcal{L}\right) \hat{\rho}_0(t) = \int_0^t ds \mathcal{S}(s) \hat{\rho}_0(t-s) + \mathcal{D}(t) \hat{\rho}_R(0), \quad (4.7)$$

$$\hat{\rho}_R(t) = \int_0^t ds \mathcal{C}(s) \hat{\rho}_0(t-s) + \mathcal{D}_R(t) \hat{\rho}_R(0), \quad (4.8)$$

ただし， $\mathcal{D}^2 = \mathcal{D}$ に注意して次の演算子を導入した：

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{S}(t) &\equiv \mathcal{D}(-i\mathcal{L})(1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D})(-i\mathcal{L})\mathcal{D}, \\ \mathcal{D}(t) &\equiv \mathcal{D}(-i\mathcal{L})(1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D}), \\ \mathcal{C}(t) &\equiv (1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D})(-i\mathcal{L})\mathcal{D}, \\ \mathcal{D}_R(t) &\equiv (1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D}). \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

これらの演算子の意味は次節で明らかになる。

以上の方法は射影演算子が何個あつても容易に拡張される。時間に依存しない異なる射影演算子 $\mathcal{D}_j$ ($j=0, 1, 2, \dots$) があるとすると， $\mathcal{D} \equiv \sum_j \mathcal{D}_j$ として，

$$\hat{\rho}(t) = \sum_j \hat{\rho}_j(t) + \hat{\rho}_R(t), \quad \hat{\rho}_j(t) \equiv \mathcal{D}_j \hat{\rho}(t), \quad \hat{\rho}_R(t) \equiv (1-\mathcal{D}) \hat{\rho}(t) \quad (4.10)$$

と分解され、基本方程式は次の連立方程式となる：

$$\sum_k (\delta_{jk} \frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{D}_j i\mathcal{L} \mathcal{D}_k) \hat{\rho}_k(t) = \int_0^t ds \sum_k \mathcal{S}_{jk}(s) \hat{\rho}_k(t-s) + \mathcal{D}_j(t) \hat{\rho}_R(0), \quad (4.11)$$

$$\hat{\rho}_R(t) = \int_0^t ds \sum_j \mathcal{C}_j(s) \hat{\rho}_j(t-s) + \mathcal{D}_R(t) \hat{\rho}_R(0). \quad (4.12)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{S}_{jk}(t) &\equiv \mathcal{D}_j(-i\mathcal{L})(1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D})(-i\mathcal{L})\mathcal{D}_k, \\ \mathcal{C}_j(t) &\equiv (1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D})(-i\mathcal{L})\mathcal{D}_j, \\ \mathcal{D}_j(t) &\equiv \mathcal{D}_j(-i\mathcal{L})(1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D}), \\ \mathcal{D}_R(t) &\equiv (1-\mathcal{D})e^{-it(1-\mathcal{D})\mathcal{L}}(1-\mathcal{D}). \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

次節の議論をこの様な場合に拡張することは容易であるから，以下この複雑な場合は取扱わないことにする。

Note S. Nakajima: Prog Theor Phys. 20 (1958) 948. R. Zwanzig: J. Chem. Phys. 33 (1960) 1338; Lectures in Theoretical Physics, Boulder, 3 (1960) 106; Physica 30 (1964) 1109.

§5. Master Equation

前節で求めた式 (4.7) で $\hat{\rho}_R(0) = 0$ と置けたとすると、この式は $\hat{\rho}_0(t)$ に対する閉じた方程式となる。それ故この仮定を initial-random-phase assumption と呼ぶ。この名の由来は、次節で述べる $\mathcal{D}$ が或る表示で対角行列を拾う場合に、 $\hat{\rho}_R$ が off-diagonal part となることにある。この仮定は多くの人々によつて正当化されようとしたが、例えば平衡分布がこの仮定を満たさないことから分かる様に、都合のよい仮定ではない。しかし先づ $\hat{\rho}_R(0) = 0$ としてみると、(4.8) は $\hat{\rho}_R(t)$ が $\hat{\rho}_0(t)$ を使つて表わされる。すなわち $\hat{\rho}_R(t)$ は $\hat{\rho}_0(t)$ の functional となることを示す。これは正に §1 に述べた Bogoliubov が kinetic stage に対して立てた仮定に非常に良く似ている。この類推から見れば、一般に $\hat{\rho}_R(0) \neq 0$ の場合には、(4.7) (4.8) の $\hat{\rho}_R(0)$ をあらわに含む頃は initial mixing の段階で失なわれる項に対応することは明らかである。∴ $\mathcal{D}(t)$ 及び $\mathcal{D}_R(t)$ は初期条件を initial mixing の段階で消してしまう destruction operator に外ならない。 $\mathcal{C}(t)$ は簡単な $\hat{\rho}_0(t)$ から複雑な $\hat{\rho}_R(t)$ を作り出す creation operator であるが、このことは (4.9) で演算子の順序が $\mathcal{D}(t)$ のものと丁度逆になつてのことからも納得が行こう。§2 に述べた様に、damping は複雑な状態を簡単な状態に移し、また複雑な状態は簡単な状態から fluctuation によつて生ずる。この事情を密度行列の運動について示すものが演算子 $\mathcal{D}(t)$, $\mathcal{C}(t)$ である。このことは次章で熱平衡状態への接近を論ずる際にもう一度ふれるであろう。(4.9) によれば次式が成立つ：

$$\mathcal{C}(t) = \mathcal{D}(t_1) \mathcal{C}(t_2) \quad (t = t_1 + t_2). \quad (5.1)$$

さて Bogoliubov の idea が良いとすると次の仮定がもつともらしい：多体系の自由度が十分大きいとき、ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ の構造が適当であり、それ

橋爪夏樹

に対応して射影演算子 $\mathcal{P}$ が適当に選ばれ、かつ初期密度行列 $\hat{\rho}(0)$ が適当であるならば、 $\mathcal{D}_R(t)$ 及び $\mathcal{D}(t)$ ，したがって時間についての対称性から $\mathcal{C}(t)$ ，また (5.1) により $\mathcal{S}(t)$ は $t \rightarrow +\infty$ で十分速く 0 に収束する。演算子が 0 に収束するということの意味は適当な表示によつて定義すればよい。勿論上の仮定が良いか否かは具体的な個々の問題について検討すべき問題である。一般論としては上の仮定に立つて話を進めることとなる。ここでは唯、上の仮定が満たされぬ場合には熱力学第二法則に云うような不可逆性は得られず、一種の不安定性が現われる例が知られていることを注意しておこう。

上の仮定が満たされているとき、0 に収束する特性時間を t_c とすると、initial mixing は t_c の程度の時間で終了する。Kinetic stage では $t \gg t_c$ としてよいから、上の仮定により、(4.7) (4.8) の右辺で最後の項は落してよく、また時間積分の上限は $+\infty$ と近似してよい。かくして次式を得る：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{D}_I \mathcal{L} \mathcal{D}\right) \hat{\rho}_0(t) = \int_0^\infty ds \mathcal{S}(s) \hat{\rho}_0(t-s), \quad (5.2)$$

$$\hat{\rho}_R(t) = \int_0^\infty ds \mathcal{C}(s) \hat{\rho}_0(t-s). \quad (5.3)$$

上式の右辺で $\hat{\rho}_0(t-s)$ の s は必ずしも t に比べて落とせない。 t_c の程度の時区間で $\hat{\rho}_0$ がかなり激しく変動するかも知れないからである。(5.2) (5.3) はもう少し便利な形に書ける。そのために先づ演算子 $\mathcal{S}(t)$, $\mathcal{C}(t)$ のラプラス変換、または one-sided Fourier transforms, を導入する。：

$$\tilde{\mathcal{S}}(z) \equiv \int_0^\infty dt e^{izt} \mathcal{S}(t), \quad \tilde{\mathcal{C}}(z) \equiv \int_0^\infty dt e^{izt} \mathcal{C}(t) \quad (\Im z > 0). \quad (5.4)$$

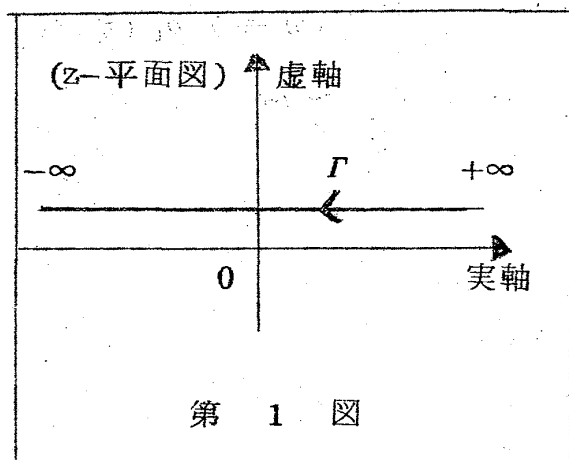
逆変数の公式は、積分路を第 1 図の様に複素 z -平面で実軸に平行にその上側を $+\infty$ から $-\infty$ に向う直線 Γ ととつて、次式で与えられる：

$$\mathcal{S}(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_\Gamma dz e^{-izt} i \tilde{\mathcal{S}}(z), \quad \mathcal{C}(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_\Gamma dz e^{-izt} i \tilde{\mathcal{C}}(z). \quad (5.5)$$

後の便宜のために (4.9) から (5.4) の $\tilde{\mathcal{S}}(z)$, $\tilde{\mathcal{C}}(z)$ を求めておくと、

$$-\frac{1}{i} \tilde{\mathcal{S}}(z) = \mathcal{D}(-\mathcal{L}) (1 - \mathcal{D}) \frac{1}{(1 - \mathcal{D}) \mathcal{L} - z} (1 - \mathcal{D}) (-\mathcal{L}) \mathcal{D}, \quad \left\{ \right.$$

$$\tilde{C}(z) = (1-\rho) \frac{1}{(1-\rho) \mathcal{L}^{-1} z} (1-\rho) (-\mathcal{L})^{\rho} . \quad (5.6)$$



さて (5.2) (5.3) で

$$\hat{\rho}_0(t-s) = e^{-s \frac{\partial}{\partial t}} \hat{\rho}_0(t) \quad (5.7)$$

と書けることに注意すると、例えば (5.4) より

$$\lim_{\epsilon \rightarrow +0} \tilde{\mathcal{C}} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + i\epsilon \right) = \int_0^{\infty} ds \mathcal{C}(s) e^{-s \frac{\partial}{\partial t}} \quad (5.8)$$

を得るから、(5.2) (5.3) は次の形に書いてもよい：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \rho i \mathcal{L} \right) \hat{\rho}_0(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \tilde{\mathcal{C}} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + i\epsilon \right) \hat{\rho}_0(t), \quad (5.9)$$

$$\hat{\rho}_R(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \tilde{C} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + i\epsilon \right) \hat{\rho}_0(t). \quad (5.10)$$

上式の右辺に時間微分 $i\partial/\partial t$ が含まれることは、(5.7) から分かる様に、 $\hat{\rho}_0$ が t_c の程度の時間内に激しく変動することを考慮に入れるためである。もしも $\hat{\rho}_0$ が t_c の程度の時間では殆ど変化しないならば、この時間微分は落してよい。そのとき得られる式 (5.9) が普通に master equation と呼ばれるものである。したがって (5.9) は generalized master equation であるが、以下では簡単に master equation と呼ぶことにする。

(5.9) の右辺に入っている時間微分を消すこともできる。 $\hat{\rho}_0$ が slowly varying に近ければ、(5.9) の右辺の演算子は $i\partial/\partial t$ の巾級数に展開してよからう：

$$\tilde{\mathcal{G}}(i\frac{\partial}{\partial t} + i\epsilon) = \tilde{\mathcal{G}}(i\epsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \cdot \tilde{\mathcal{G}}^{(n)}(i\epsilon) \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^n. \quad (5.11)$$

ここに $\tilde{\mathcal{G}}^{(n)}(z) \equiv \partial^n \tilde{\mathcal{G}}(z) / \partial z^n$ したがって $\hat{\rho}_0^{(n)}(t) \equiv \partial^n \hat{\rho}_0(t) / \partial t^n$,

$$\mathcal{A}_0 \equiv -\mathcal{D}i\mathcal{L}\mathcal{D} + \tilde{\mathcal{G}}(+i0), \quad \mathcal{A}_n \equiv \frac{i^n}{n!} \tilde{\mathcal{G}}^{(n)}(+i0) \quad (n=1, 2, \dots) \quad (5.12)$$

と置くと, (5.9)は次の形に書ける:

$$\hat{\rho}_0^{(1)} = \mathcal{A}_0 \hat{\rho}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{A}_n \hat{\rho}_0^{(n)}, \quad (5.13)$$

これを $n-1$ 回 t について微分すると,

$$\hat{\rho}_0^{(n)} = \mathcal{A}_0 \hat{\rho}_0^{(n-1)} + \sum_{k=1}^{\infty} \mathcal{A}_k \hat{\rho}_0^{(k+n-1)}, \quad (n \geq 1). \quad (5.14)$$

(5.14)を (5.13)の右辺第二項に代入すると, (5.14)で $n=1$ の項から $\hat{\rho}_0$ が出るから,

$$\hat{\rho}_0^{(1)} = (1 + \mathcal{A}_1) \mathcal{A}_0 \hat{\rho}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\mathcal{A}_{n+1} \mathcal{A}_0 + \sum_{k=1}^n \mathcal{A}_{n+1-k} \mathcal{A}_k \right) \hat{\rho}_0^{(n)}. \quad (5.15)$$

(5.14)をもう一度 (5.15)の右辺第二項に代入すると,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0^{(1)} = & \{ 1 + \mathcal{A}_1 + (\mathcal{A}_2 \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_1^2) \} \mathcal{A}_0 \hat{\rho}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (\mathcal{A}_{n+2} \mathcal{A}_0 + \sum_{k=1}^{n+1} \mathcal{A}_{n+2-k} \mathcal{A}_k) \mathcal{A}_0 \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^n (\mathcal{A}_{n+2-l} \mathcal{A}_0 + \sum_{k=1}^{n+1-l} \mathcal{A}_{n+2-l-k} \mathcal{A}_k) \mathcal{A}_l \right\} \hat{\rho}_0^{(n)} \end{aligned} \quad (5.16)$$

定義 (5.12)によると, $\mathcal{A}_n$ は n が大きくなる程展開 (5.11) の高次の項に当るという意味で高次である。(5.13), (5.15), (5.16)を比べて見ると, $\hat{\rho}_0^{(n)}$ の ($n \geq 1$) の係数は $\mathcal{A}_n, \mathcal{A}_{n+1} \mathcal{A}_0 + \sum_{k=1}^n \mathcal{A}_{n+1-k} \mathcal{A}_k, \mathcal{A}_{n+2} \mathcal{A}_0^2 + \dots$ と次第に高次になつて行くことが分かる。故に (5.14)を代入するという手続きを繰返して行なえば $\hat{\rho}_0^{(n)}$ の係数は高次の微小な補正を加える効果しかなくなつてくるであろう。無限回繰返すと, 補正項は不用となり,

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_d(t) = \mathcal{Q} \{ -i\mathcal{L}\mathcal{Q} + \tilde{\mathcal{G}}(i0) \} \hat{\rho}_d(t) \quad (5.17)$$

なる形に到達する。ただし $\hat{\rho}_d(t)$ の rapid varying の効果を表わす演算子

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &\equiv 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{Q}_n; \\ \mathcal{Q}_1 &\equiv \mathcal{A}_1, \quad \mathcal{Q}_2 \equiv \mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_0 = \mathcal{A}_1 \mathcal{Q}_1 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_0, \\ \mathcal{Q}_3 &\equiv \mathcal{A}_1^3 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_0 \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_3 \mathcal{A}_0^2 = \mathcal{A}_1 \mathcal{Q}_2 + \mathcal{A}_2 (\mathcal{A}_0 \mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}_1 \mathcal{A}_0) \\ &\quad + \mathcal{A}_3 \mathcal{A}_0^2, \dots \end{aligned} \quad (5.18)$$

の如く定義される。 $\mathcal{Q}_n$ の漸化式を書くこともできる。 $\hat{\rho}_d(t)$ が slowly varying のときはもちろん $\mathcal{Q}$ を 1 で近似してよい。

Note 不安定性の現われる例としては、外部電場が或る程度以上に強くなると $\mathcal{G}(t) \rightarrow \infty$ ($t \rightarrow \infty$) となる場合が、R. Balescu: Physica 27 (1961) 693; J. math. Phys. 4 (1963) 1009 に議論されている。適当な初期密度行列 $\hat{\rho}(0)$ が coarse-grained density の如きものであるらしいことは、J. Philippot: Physica 27 (1961) 490 の議論参照。

§6. 密度行列の対角部分

話をもう少し具体的にするために、多体系のハミルトニアンが摂動項と非摂動項とに分けられる場合を考えよう：

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1, \quad \therefore \mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_1. \quad (6.1)$$

λ は摂動の強さを示すパラメーターであり、通常の摂動展開はこれについての展開である。 $\hat{\mathcal{H}}_0$ を対角化する表示を $|q\rangle$, 対応する固有値を E_q と書く。摂動項 $\hat{\mathcal{H}}_1$ はこの表示では off diagonal としてよい。この様なハミルトニアンに対し、slowly varying に近い行動をとる $\hat{\rho}_d(t)$ を拾ひ出さねばならないが従来経験的に採られている方法は、 $|q\rangle$ 表示で diagonal part をその様なものと見做すことである。Diagonal part のみで話がすまなければ、そ

橋爪夏樹

れに近い部分まで拾い出せばよい場合が多い。以下では簡単に diagonal part を拾ひ出す射影演算子

$$\langle q' | \mathcal{P} \hat{A} | q'' \rangle = \delta_{q', q''} \langle q' | \hat{A} | q'' \rangle \quad (6.2)$$

だけで話がすむと仮定する。

$|q\rangle$ -表示では演算子 $\hat{A}$ は行列 $\langle q' | \hat{A} | q'' \rangle$ で表現された。演算子 $\mathcal{P}$, $\mathcal{L}$, $\mathcal{M}(t)$ 等は行列を行列に移すから tetradic $\langle q'_1, q''_1 | \mathcal{P} | q'_2, q''_2 \rangle$ 等で表現される。:

$$\langle q'_1 | \mathcal{P} \hat{A} | q''_1 \rangle = \sum_{q'_2} \sum_{q''_2} \langle q'_1, q''_1 | \mathcal{P} | q'_2, q''_2 \rangle \langle q'_2 | \hat{A} | q''_2 \rangle, \text{etc.} \quad (6.3)$$

例えば (6.2) と上式とを比べると、射影演算子に対しては次式を得る。:

$$\langle q'_1, q''_1 | \mathcal{P} | q'_2, q''_2 \rangle = \delta_{q'_1, q''_1} \delta_{q'_1, q'_2} \delta_{q''_1, q''_2}. \quad (6.4)$$

量子力学的 Liouville 演算子 $\mathcal{L}$ については、(4.2) により、

$$\begin{aligned} \langle q'_1, q''_1 | \mathcal{L} | q'_2, q''_2 \rangle &= \langle q'_1 | \hat{\mathcal{H}}/\hbar | q'_2 \rangle \delta_{q''_1, q''_2} \\ &\quad - \delta_{q'_1, q'_2} \langle q''_2 | \hat{\mathcal{H}}/\hbar | q''_1 \rangle, \end{aligned} \quad (6.5)$$

特に $\hat{\mathcal{H}}_0$ はこの表示で対角化されるから、

$$\langle q'_1, q''_1 | \mathcal{L}_0 | q'_2, q''_2 \rangle = \frac{E_{q'_1} - E_{q''_1}}{\hbar} \delta_{q'_1, q'_2} \delta_{q''_1, q''_2} \quad (6.6)$$

を得る。射影演算子 (6.4) の特徴は次式で表わせる:

$$\mathcal{P} \mathcal{L}_0 = \mathcal{L}_0 \mathcal{P} = 0, \quad \mathcal{P} \mathcal{L} \mathcal{P} = 0. \quad (6.7)$$

(6.5) (6.6) を使えば証明は容易である。

Master equation (5.9) は、(6.7) を考慮して、行列要素について次の形に書ける:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle q' | \hat{\rho}(t) | q' \rangle = \sum_{q''} \langle q', q' | \tilde{\mathcal{L}} (i \frac{\partial}{\partial t} + i0) | q'', q'' \rangle \langle q'' | \hat{\rho}(t) | q'' \rangle. \quad (6.8)$$

これはもう少し見易い形に書ける。(6.5)から得られる恒等式

$$\sum_{q''} \langle q_1, q_1' | \mathcal{L} | q'', q'' \rangle = 0 \quad (6.9)$$

によれば、 $\tilde{\mathcal{G}}(z)$ の表示(5.6)から直ちに次式が得られる:

$$\sum_{q''} \langle q_1, q_1' | \mathcal{L} | q'', q'' \rangle = 0, \quad (6.10)$$

$$\therefore \langle q', q' | \tilde{\mathcal{G}}(z) | q', q' \rangle = - \sum_{q'' (\neq q')} \langle q', q' | \tilde{\mathcal{G}}(z) | q'', q'' \rangle. \quad (6.11)$$

これを(6.8)に代入すれば、

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \langle q' | \hat{\rho}(t) | q' \rangle = \sum_{q'' (\neq q')} W_{q', q''} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) \{ \langle q'' | \hat{\rho}(t) | q'' \rangle - \langle q' | \hat{\rho}(t) | q' \rangle \},} \quad (6.12)$$

ただし

$$W_{q', q''} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \langle q', q' | \tilde{\mathcal{G}} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + i\epsilon \right) | q'', q'' \rangle, \quad (q' \neq q''). \quad (6.13)$$

(6.12)で右辺の時間微分 $\partial/\partial t$ を0とし、 $\tilde{\mathcal{G}}(+i0)$ を λ^2 まで求めれば、(6.

(6.12)は Pauli 方程式となる。故に(6.13)は generalized Pauli equation である。 $W_{q', q''}$ は状態 $|q' \rangle, |q'' \rangle$ 間の transition rate の様に見えるが、positive-definite とは限らない。

摂動論との関係を見ておくために、(4.9)で定義される演算子 $\mathcal{G}(t)$ を摂動展開して見る。(6.7)に注意すると、 $\mathcal{G}(t)$ の両端の $\mathcal{L}$ は $\lambda \mathcal{L}_1$ で置換えてよいから、

$$\mathcal{G}(t) = \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{i} \right)^n \int_0^t dt_{n-2} \int_0^{t_{n-2}} dt_{n-3} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \mathcal{D} \mathcal{L}_1(t) (1-\mathcal{D}) \mathcal{L}_1(t_{n-2}) \cdots (1-\mathcal{D}) \mathcal{L}_1(t_2) (1-\mathcal{D}) \mathcal{L}_1(t_1) (1-\mathcal{D}) \mathcal{L}_1(0) \mathcal{D}. \quad (6.14)$$

ここに $\mathcal{L}_1(t) \equiv e^{it\mathcal{L}_0} \mathcal{L}_1 e^{-it\mathcal{L}_0}$ は相互作用表示での摂動項 $\hat{\mathcal{A}}_1(t) \equiv e^{it\hat{\mathcal{H}}_0/\hbar} \hat{\mathcal{A}}_1 e^{-it\hat{\mathcal{H}}_0/\hbar}$ との交換子を作る演算子 $\mathcal{L}_1(t) \hat{A} = [\hat{\mathcal{A}}_1(t)/\hbar, \hat{A}]$ である。これは $e^{\pm i\mathcal{L}_0 t} \hat{A} = e^{\pm i t \hat{\mathcal{H}}_0/\hbar} \hat{A} e^{\mp i t \hat{\mathcal{H}}_0/\hbar}$ (両辺の時間微分が全ての階数について $t=0$ で一致することから明らか) によつて証明される。(6.14)は対角行列に $\hat{\mathcal{A}}_1(0)$ との交換子を作つて off-diagonal 要素をとり、 $\hat{\mathcal{A}}_1(t_1)$ との交換子を

橋爪夏樹

作つて off-diagonal 要素をとり、……、最後に $\hat{\mathcal{A}}_1(t)$ との交換子を作つて対角要素をとることを示す。行列要素で書けば、

$$\begin{aligned}
 & \langle q' | \mathcal{G}(t) \hat{A} | q' \rangle \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \left(- \frac{\lambda}{i\hbar} \right)^m \int_0^t dt_{n+m-2} \int_0^{t_{n+m-2}} dt_{n+m-3} \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \sum_{q''} \left\{ \sum_{q_{n-1}} \cdots \right. \\
 & \quad \sum_{q'_2} \sum_{q'_1} \langle q' | \hat{\mathcal{A}}_1(t_k) | q'_{n-1} \rangle \\
 & \quad \cdots \langle q'_2 | \hat{\mathcal{A}}_1(t_j) | q'_1 \rangle \langle q'_1 | \hat{\mathcal{A}}_1(t_i) | q'' \rangle \cdot \langle q'' | \hat{A} | q'' \rangle \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \cdots \\
 & \quad \left. \sum_{q''_{m-1}} \langle q'' | \hat{\mathcal{A}}_1(t_u) | q'_1 \rangle \cdot \langle q'_1 | \hat{\mathcal{A}}_1(t_v) | q'_2 \rangle \cdots \langle q''_{m-1} | \hat{\mathcal{A}}_1(t_w) | q \rangle \right\}_{d.i.}
 \end{aligned}$$

ただし、 $t_i < t_j < \cdots < t_k$ 及び $t_u < \cdots < t_w$ は 0, $t_1, t_2, \cdots, t_{n+m-2}, t$ から任意に選んだ n 個及び m 個の時刻である。また $\{ \cdots \}_{d.i.}$ なる記号は、展開 (6.15) で $\langle q'' | \hat{A} | q'' \rangle$ の前或は後 (負号がつく) に $\hat{\mathcal{A}}_1$ の行列要素を掛けてゆくとき、途中の時刻に現われる全ての行列要素を off-diagonal にとるという dynamical irreducibility の条件を示す。この様な制限を課して中間状態 $q'_1, q'_2, \cdots, q'_{n-1}; q'_1, q'_2, \cdots, q'_{m-1}$ の和をとるべきことが、damping theory と普通の摂動論との違いである。 λ^2 の項までではこの差は生じないことに注意。

射影演算子に対角行列を拾うという簡単な場合には、上に見た様に摂動論との差違を具体的に示すことができるが、一般の射影演算子では dynamical irreducibility の条件は非常に複雑となる。

Note Dynamical irreducibility については P. Résibois: Physica 29 (1963) 721; 対角行列を拾うのについては R. Zwanzig: Physica. 30 (1964) 1109 を参照。