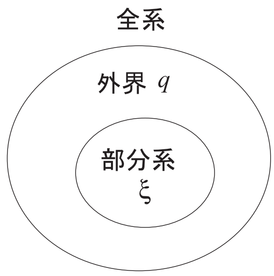
量子統計力学と密度行列

[1] 全系と部分系

$$\begin{cases} \xi \equiv (x_1, x_2, \cdots, x_N) & \text{:部分系の全座標} \\ q & \text{:残り (外界) の全座標} \end{cases}$$

ここで、$x_j \equiv (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$： 空間座標とスピン座標



例１： $\begin{cases} \xi & \text{:結晶内の全粒子} \\ q & \text{:結晶の外の全粒子} \end{cases}$

例２： $\begin{cases} \xi & \text{:結晶内の全電子} \\ q & \text{:結晶内の格子振動} \end{cases}$

(ξ, q) は膨大な自由度をもつ。注目する系 ξ に対する外界の影響 q をいかに取り込むか？

- **外界と部分系の相互作用がない場合—純粋系**

部分系は波動関数 $\Phi(\xi, t)$ で記述される。

$\Phi(\xi, t)$ の完全規格直交系 $\phi_\nu(\xi, t)$ による展開：

$$\Phi(\xi, t) = \sum_\nu a_\nu \phi_\nu(\xi, t), \tag{1}$$

$$\sum_\nu |a_\nu|^2 = 1, \quad \longleftarrow \quad \int |\Phi(\xi, t)|^2 \mathrm{d}\xi = 1. \tag{2}$$

部分系の物理量 (演算子)$\hat{A}$ の期待値：

$$A(t) \equiv \int \Phi^*(\xi, t) \hat{A} \Phi(\xi, t) \mathrm{d}\xi = \sum_{\nu\nu'} a^*_{\nu'} a_\nu \int \phi^*_{\nu'}(\xi, t) \hat{A} \phi_\nu(\xi, t) \mathrm{d}\xi. \tag{3}$$

- **外界と部分系との相互作用あり—混合系**

$$a^*_{\nu'} a_\nu \quad \longrightarrow \quad w_{\nu'\nu} \equiv \langle a^*_{\nu'} a_\nu \rangle$$

展開係数 $a^*_{\nu'} a_\nu$ を、外界との相互作用を考慮したある平均値 $w_{\nu'\nu}$ で置き換える。

$w_{\nu'\nu}$ の性質：

(a) $w_{\nu'\nu} = \langle a^*_{\nu'} a_\nu \rangle = \langle a^*_\nu a_{\nu'} \rangle^* = w^*_{\nu\nu'}$ ：エルミート

(b) $w_{\nu'\nu} = \langle a^*_{\nu'} a_\nu \rangle$ は正値行列

(c) $\sum_\nu w_{\nu\nu} = \langle \sum_\nu |a_\nu|^2 \rangle = 1$ ：規格化

[2] 密度行列 $\rho(\xi, \xi', t)$

- **密度行列の定義式**

$$\rho(\xi, \xi', t) \equiv \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu} \phi_\nu(\xi, t) \phi^*_{\nu'}(\xi', t) \tag{4}$$

- **部分系の物理量 (演算子)$\hat{A}$ の期待値**

$$A(t) = \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu} \int \phi^*_{\nu'}(\xi,t)\hat{A}\phi_\nu(\xi,t)\mathrm{d}\xi = \int \hat{A}_\xi \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu}\phi_\nu(\xi,t)\phi^*_{\nu'}(\xi',t)\big|_{\xi'=\xi}\mathrm{d}\xi$$
$$= \int \hat{A}_\xi\, \rho(\xi,\xi',t)\big|_{\xi'=\xi}\,\mathrm{d}\xi. \tag{5}$$

- **密度行列の性質**

(a) $w_{\nu'\nu} = w^*_{\nu\nu'} \quad \longrightarrow \quad \rho(\xi,\xi',t) = \rho^*(\xi',\xi,t)$ ：エルミート

(b) $w_{\nu'\nu}$ は正値行列 $\quad \longrightarrow \quad \rho(\xi,\xi')$ は正値行列

(c) $\displaystyle\sum_\nu w_{\nu\nu} = 1 \quad \longrightarrow \quad \int \rho(\xi,\xi,t)\mathrm{d}\xi = \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu}\int \phi^*_{\nu'}(\xi,t)\phi_\nu(\xi,t)\mathrm{d}\xi = 1$ ：規格化

- **密度行列が満足する微分方程式**

Schrödinger 方程式 $i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}\phi_\nu(\xi,t) = \hat{H}\phi_\nu(\xi,t)$ より

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(\xi,\xi',t) = \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu}\left[i\hbar\frac{\partial\phi_\nu(\xi,t)}{\partial t}\phi^*_{\nu'}(\xi',t) + \phi_\nu(\xi,t)i\hbar\frac{\partial\phi^*_{\nu'}(\xi',t)}{\partial t}\right]$$
$$= \sum_{\nu\nu'} w_{\nu'\nu}\left[\hat{H}_\xi\phi_\nu(\xi,t)\phi^*_{\nu'}(\xi',t) - \phi_\nu(\xi,t)\hat{H}^*_{\xi'}\phi^*_{\nu'}(\xi',t)\right]$$
$$= (\hat{H}_\xi - \hat{H}^*_{\xi'})\rho(\xi,\xi',t). \tag{6}$$

ここでは $w_{\nu'\nu}$ が時間依存性を持たないと仮定した。

- **平衡状態**

$\phi_\nu(\xi,t) = \Psi_\nu(\xi)\mathrm{e}^{-iE_\nu t/\hbar}$ ：エネルギーの固有状態を用いると便利。このとき、

$$\rho(\xi,\xi',t) = \sum_\nu w_{\nu'\nu}\Psi_\nu(\xi)\Psi^*_{\nu'}(\xi')\mathrm{e}^{-i(E_\nu - E_{\nu'})t/\hbar}. \tag{7}$$

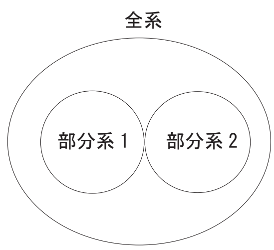
平衡状態の密度行列は時間依存しない (要請) $\quad \longrightarrow \quad w_{\nu'\nu} = w_\nu\delta_{\nu'\nu}$

$$\rho(\xi,\xi') = \sum_\nu w_\nu\Psi_\nu(\xi)\Psi^*_\nu(\xi'). \tag{8}$$

平衡状態の密度行列はエネルギー表示で対角的になる。すなわち、$w_\nu = w(E_\nu)$.

[3] 密度行列の具体形

相加性の仮定に基づき、平衡状態の $w_\nu = w(E_\nu)$ を導出する。



部分系 1 と部分系 2 はほとんど独立（相互作用小さい）

$\downarrow$

$w^{(1+2)} = w^{(1)}w^{(2)}$, すなわち

$$\ln w^{(1+2)} = \ln w^{(1)} + \ln w^{(2)} \quad ：\ln w \text{ は相加的}. \tag{9}$$

同じ近似の範囲内で $E^{(1+2)} = E^{(1)} + E^{(2)}$ が成立する。このことと、(9) 式および $w = w(E)$ を考慮すると、$\ln w(E)$ の関数形が次のように求まる。

(a) $\ln w(E) = \alpha - \beta E$　：$\ln w(E)$ は E の一次関数（$\ln w$ と E の相加性より）

(b) $\alpha^{(1+2)} = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)}$　：定数部分は相加的

(c) $\beta^{(1)} = \beta^{(2)} \equiv \beta$　：$\beta^{(j)}$ は各部分系で同一

(d) $1 = \sum_\nu w_\nu = \sum_\nu \mathrm{e}^{\alpha - \beta E_\nu} \quad \longrightarrow \quad \alpha = -\ln \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu} \equiv \beta F$

以上より、w_ν の具体形が以下のように求まる。

$$w_\nu = \mathrm{e}^{\beta(F - E_\nu)}, \qquad F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu}. \tag{10}$$

ここで、エネルギーの低い状態のほうが出現確率が大きくなることを要請する。すると、

$$\beta \equiv \frac{1}{k_\mathrm{B} T} > 0. \tag{11}$$

(10) 式の分布は、Gibbs によりカノニカル分布と名づけられた。Boltzmann 分布と形は同じであるが、相互作用のない系の一粒子エネルギー ε_k ではなく、相互作用も含めた系の全エネルギー E_ν が指数の肩に現れていることに注意。

[4] 大正準集合 (grand canonical distribution)

以上の考察は、部分系 1 と部分系 2 との間に粒子のやり取りがある場合に容易に拡張できる。変更点は下記の通りである。

(a) $\hat{H} \quad \longrightarrow \quad \hat{H} - \mu \hat{N}$ (μ は Langrange の未定乗数—化学ポテンシャル)

(b) $w_\nu = w(E_\nu) \quad \longrightarrow \quad w_{\nu N} = w(E_\nu, N)$

(c) E と N に関する相加性の仮定 $\quad \longrightarrow \quad w_{\nu N} = \mathrm{e}^{\beta(\Omega - E_\nu + \mu N)}, \quad \Omega \equiv -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{\nu N} \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N)}.$