

[序] Wigner によって提唱された量子分布関数は[1]、古典論の位相空間に対応する分布関数の量子論による表示として、様々な問題に応用されている。しかし、非負条件を満足しない事から、古典的な確率密度との対応は制限されている。最近我々は、量子ハミルトン動力学法[2-3]の一般化として量子的キュミュラント動力学理論[4-5]を確立した。その理論の元での分布関数は、期待値のみを基本変数として、波動関数を露に用いる事無しに導出される。本発表では、2次の量子分布関数が定められた拘束条件の下で最大エントロピーを与える事、また、密度の運動的方程式である量子的Liouville方程式も容易に導出出来る事を示す。

[理論] 本理論では、座標演算子 \hat{Q} と運動量演算子 \hat{P} の関数の同時期待値である、量子分布関数は、推進演算子表示のキュミュラント展開法展開法[6-7]により

$$f_q(q_0, p_0) = \left\langle \left(\delta(\hat{Q} - q_0) \delta(\hat{P} - p_0) \right)_s \right\rangle = \exp \left(\sum_{m+n=2} \frac{\lambda_{m,n}}{m!n!} \frac{\partial^{m+n}}{\partial q^m \partial p^n} \right) \delta(q - q_0) \delta(p - p_0)$$

と表せる。ここで、添字 s は対称和 $(\hat{A}\hat{B})_s = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ を表す。2次までのキュミュラント

を用いる近似では、量子分布関数は q_0 - p_0 平面上の Gauss 分布、

$$f_{q(2)}(q_0, p_0) = \frac{\gamma^{1/2}}{4\pi} \exp \left[-\gamma \left[\lambda_{0,2} (q_0 - q)^2 - 2\lambda_{1,1} (q_0 - q)(p_0 - p) + \lambda_{2,0} (p_0 - p)^2 \right] \right]$$

のように表す事が出来る。ただし、 $\gamma^{-1} = \lambda_{2,0}\lambda_{0,2} - \lambda_{1,1}^2 > 0$ である。この量子分布関数は規格化条件、非負条件、marginal 条件等を満たす事が容易に示される。

積分、 $I_2(X) = \langle \hat{X} \rangle = \int \int X(q_0, p_0) f_{q(2)}(q_0, p_0) dq_0 dp_0$ を定義すると、この密度による低次のモーメントの期待値は、古典変数、キュミュラント変数を与える。つまり、

$$I_2(q) = \langle \hat{Q} \rangle = q, \quad I_2(p) = \langle \hat{P} \rangle = p, \\ I_2(\lambda_{2,0}) = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle = \lambda_{2,0}, \quad I_2(\lambda_{1,1}) = \langle (\delta \hat{Q} \delta \hat{P})_s \rangle = \lambda_{1,1}, \quad I_2(\lambda_{0,2}) = \langle \delta \hat{P}^2 \rangle = \lambda_{0,2}$$

である。一般的な期待値も、この定義に従って容易に計算可能である。エネルギー期待値は

$$E = \int \int \left(\frac{p_0^2}{2M} + V(q_0) \right) f_q(q_0, p_0) dq_0 dp_0 = \int \int H(q_0, p_0) f_q(q_0, p_0) dq_0 dp_0$$

となる。この表式は古典的分布関数 $f_c(q_0, p_0)$ によるエネルギー期待値の表式

$$E_c = \int \int H_c(q_0, p_0) f_c(q_0, p_0) dq_0 dp_0 \text{ と一対一に対応している。}$$

この量子分布関数は非負条件を満たすので、Shannon のエントロピーを計算する事が可能

である。今、2次までのキュミュラントを保持する近似の元でエントロピーは

$$S_2 = - \int \int f_{q(2)}(q_0, p_0) \ln f_{q(2)}(q_0, p_0) dq_0 dp_0 = 2.837877 + \frac{1}{2} \ln(\lambda_{2,0} \lambda_{0,2} - \lambda_{1,1}^2)$$

と古典変数を用いない表式で与えられる事が分る。逆に、拘束条件付きのエントロピーを

$$L_2 = S_2 + \sum_X \mu_X \left(I(X) - \langle \hat{X} \rangle \right) \quad (X = q, p, \lambda_{2,0}, \lambda_{1,1}, \lambda_{0,2})$$

で定義すると、最大エントロピー法により、2次の量子分布関数を与えられる事が示される[8]。つまり、 $\partial L_2 / \partial X = 0$, $\partial^2 L_2 / \partial X^2 > 0$ を満たす密度が本理論の量子的密度分布となる。

さて、この量子分布関数が従う運動方程式（量子的 Liouville 方程式）は、Heisenberg の運動方程式により、

$$\frac{d \langle \hat{f}_q(q_0, p_0) \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\hat{f}_q(q_0, p_0), \hat{H}(\hat{Q}, \hat{P}) \right] \right\rangle$$

で与えられる。ここで、 $\hat{f}_q(q_0, p_0) = \left(\delta(\hat{Q} - q_0) \delta(\hat{P} - p_0) \right)_s$ である。この期待値が古典変数 (q, p)

とキュミュラント変数 $\{\lambda_{m,n}\}$ の関数である事に注意すると、微分の結合則を用いて、

$$\dot{f}_q(q_0, p_0) = \dot{q}(t) \frac{\partial f_q(q_0, p_0)}{\partial q} + \dot{p}(t) \frac{\partial f_q(q_0, p_0)}{\partial p} + \sum_{m+n} \dot{\lambda}_{m,n}(t) \frac{\partial f_q(q_0, p_0)}{\partial \lambda_{m,n}}$$

となる。2次近似では、古典変数とキュミュラント変数の運動方程式[4, 5]を代入すると、

$$\dot{f}_{q(2)}(q_0, p_0, t) = \left((q(t) - q_0) \tilde{V}^{(2)} - \tilde{V}^{(1)} \right) \left((q(t) - q_0) \lambda_{1,1}(t) - (p(t) - p_0) \lambda_{2,0}(t) \right) f_{q(2)}(q_0, p_0, t)$$

を得る。ここで、量子的ポテンシャル $\tilde{V} \equiv \tilde{V}(q(t), \lambda_{2,0}(t)) = \exp[(\lambda_{2,0}(t)/2)(\partial^2/\partial q^2)] V(q(t))$ を導入し、 $\tilde{V}^{(n)}$ は \tilde{V} の q に関する n 階微分を表す。

【結論】 キュミュラント変数を用いた量子分布関数(量子分布関数)を導出し、2次のキュミュラント変数までを保持した量子分布関数の物理的意味、運動方程式（量子的 Liouville 方程式）、エントロピーと密度分布の関係を示した。本研究の結果は容易に多次元に拡張可能であり、また、高次の補正の導出も容易である。本研究で表れる2次の量子分布関数は unimodal な状況にのみ適用可能である。波束の分岐や2極小ポテンシャルの基底状態のような bimodal 分布を表現するためにはより高次の寄与を必要とする。これらの解析は今後の課題である。

[References] [1] E. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749(1932). [2] O.V. Prezhdo, Theoret. Chem. Acc. **116**, 206 (2006). [3] H. Miyachi, Y. Shigeta, and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **432**, 585 (2006). [4] Y. Shigeta, H. Miyachi, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **125**, 244102(2006). [5] Y. Shigeta, H. Miyachi, and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **443**, 414 (2007). [6] J.E. Mayer, J. Chem. Phys. **5**, 67 (1937). [7] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 1100 (1962). [8] A.K. Rajagopal, Phys. Rev. **A27**, 558(1983).