量子確率過程力学〈不可逆統計力学〉

[1]:問題提起：無時間発展な自己共役ハミルトニアン.

①$\mathcal{H}_0|\phi_k\rangle = E_k|\phi_k\rangle$. ⇒hermite Hamiltonian. (1)

②$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \mathcal{H}_0\Psi(t)$. (2)

③$\rho(t) \equiv |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = \Sigma_{k,l}\, c^*_k(t)\, c_l(t)|\phi_k\rangle\langle\phi_l|$. (3)

④$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle\langle\Psi| - |\Psi\rangle\langle i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi| = \mathcal{H}_0|\Psi\rangle\langle\Psi| - \underline{|\Psi\rangle\langle\Psi|\mathcal{H}_0} = [\mathcal{H}_0,\ \rho(t)]$. (4)

$\mathcal{H}_0$固有関数系での表現：

$[\mathcal{H}_0,\ \rho(t)]_{jj} = H_{0jj}\rho_{jj} - \rho_{jj}H_{0jj} = 0$. ⇒ $\boxed{\mathcal{H}_0\text{の「無時間発展性」}}$

対遇命題⇒「時間発展系$\mathcal{H}_s(t)$は非自己共役量」.

Energy期待値：$E \equiv \langle\Psi|\mathcal{H}_s(t)|\Psi\rangle \equiv$非有限実数. ⇒特異点.

実例) $\mathcal{H}_s(x) \equiv gc\hbar\int dx^3\{\overline{\psi}(x)\gamma^\mu A^a{}_\mu(x)\, Q_a\psi(x)\}$.

☞：場演算子は超関数的，$\mathcal{H}_s(x_0)$は非解析的！．

$\Delta E\Delta t \sim \hbar$.　$\Delta E = \infty$. ⇒ $\Delta t = 0$ ：点時空特異性！． (5)

⇒「決定論性の破れ」⇔「確率導入へ」！．

---

[2]解析的$\mathcal{H}_0$と非決定論$\mathcal{H}_s(t)$の確率混合化〈時間発展系〉

①$\mathcal{H}_0$のみでは無時間発展，$\mathcal{H}_s(t)$は$\Delta t = 0$時間区間のみで発生.

②時間発展系：・・→$\mathcal{H}_0$→$\mathcal{H}_s(t)$→$\mathcal{H}_0$→$\mathcal{H}_s(t)$→・・・ (1)

---

③Energy揺動進展原理：

$\mathcal{H}_s(t)$の時刻tでの発生確率密度：$\Theta(t) = \Delta E(t)/\hbar$. (2)

---

④非Ergord的Winer−Kintchin定理による$\Theta(t)$導出.

❶相関関数：$\Upsilon(\Delta t;t) \equiv \int_{t-\frac{1}{2}T}^{t+\frac{1}{2}T} du\Psi^*(u)\Psi(u+\Delta t) \equiv \int_{T(t)} du\Psi^*(u)\Psi(u+\Delta t)$. (3)

E分布　：$\omega(E;t) \equiv (2\pi\hbar)^{-1/2}\int dv\, e^{Ev/i\hbar}\Upsilon(v;t)$

$= (2\pi\hbar)^{1/2}(2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{T(t)} du\, e^{-Eu/i\hbar}\Psi^*(u)\{(2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{T(t)} d(v+u)\, e^{E(v+u)/i\hbar}\Psi(v+u)$

$= (2\pi\hbar)^{1/2}\Phi^*(E;t)\Phi(E;t)$.　　　　−非Ergord的WK定理− (4)

❷$|\Upsilon(\Delta t;t)| = |\int dE\, e^{-E\Delta t/i\hbar}\omega(E;t)| = |\Upsilon(0;t) + \Upsilon'(0;t)\Delta t + \frac{1}{2}\Upsilon''(0;t)\Delta t^2 + \cdots\cdots|$

$= |\int dE\cdot\omega(E;t) - (\Delta t/i\hbar)\int dE\cdot E\omega(E;t) + \frac{1}{2}(\Delta t/\hbar)^2\int dE\cdot E^2\omega(E;t) + \cdots\cdots|$

$= |1 - (\Delta t/i\hbar)\langle E\rangle - \frac{1}{2}(\Delta t/\hbar)^2\langle E^2\rangle + \cdots\cdot| \fallingdotseq \sqrt{\{1 - \frac{1}{2}(\Delta t/\hbar)^2[\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2]\}}$

$= 1 - (\Delta t/\hbar)\sqrt{[\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2]\}} = 1 - \Delta t\Delta E(t)/\hbar$. (5)

$|\int_{t-\frac{1}{2}T}^{t+\frac{1}{2}T} du\Psi^*(u)\Psi(u+\Delta t)| = 1 - \Delta t\Delta E(t)/\hbar + \cdots\cdot$.　　〈Energy揺動進展原理〉

☞：左辺は初期混合状態$|\Psi(t)\rangle$が時刻経過Δt秒後に元の状態に留まる確率を意味，すると$\Delta E(t)/\hbar$は混合状態変化をもたらす$\mathcal{H}_s(t)$の単位時間当りの発生確率密度に相当

⑤決定論$\mathcal{H}_0$ VS 確率論$\mathcal{H}_s(t)$：

①$\mathcal{H}_0$：解析的＝非確率化＝状態の一意性.

$[\mathcal{H}_0,\ A_r] = 0$, $MO \equiv \{A_r | r = 1,2,\cdot\cdot,M\}$ ：最大観測量. (6)

$A_r|\phi_{k1,\cdots kM}\rangle = a_{kr}|\phi_{k1,\cdots kM}\rangle$.　　固有状態. (7)

☞：$\mathcal{H}_0$は解析的. ⇒その実現(標本過程)では「状態$|\phi_k\rangle$は一意実現」. Schrödinger猫.

⇒ 量子過程のMarkov性. ⇔ 量子確率過程力学

---

②$\mathcal{H}_0(t)$：特異的＝確率化＝状態の確率分岐性.

[3]:量子マスター方程式<=確率化シュレデンガー方程式と同値>.

(1)量子力学的非可観量としとの時間<隠れた変数である時間>

謬:tを可観量と仮定.→ $[t, \hat{H}_0]=i\hbar$.→$[t, -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}]=i\hbar$.→$[-\infty, +\infty]$のspector値は矛盾.

(2)$\hat{H}_s(t)$区間:$\Delta t=0$.→ $\hat{H}_0$実現確率測度=1<標本過程では$\hat{H}_0$固有状態の一意確定存在!>
$\Sigma_k \omega_k(t)=1$. ⟹ 「**時間関数状態密度$\omega_k(t)$の存在**」.

(3)量子統計期待値量としての時間<量子統計集団時計の問題>.

$[\hat{H}_0, A]=0$; $A|\phi_k\rangle=a_k|\phi_k\rangle \Rightarrow A=\Sigma_k \omega_k(t) a_k \equiv a(t)$. ⟹ $t=a^{-1}(A)$. (1)

$t \equiv a^{-1}(A)$. $t_k \equiv a^{-1}(a_k) \Leftrightarrow a_k=a(t_k)$. (2)
$a(t)=\Sigma_{n=0}^{\infty} a_n t^n=\Sigma_k \omega_k(t) a(t_k)=\Sigma_{n=0}^{\infty} a_n[\Sigma_k \omega_k(t) t_k^n]$. ⟹ $\boxed{t^n=\Sigma_k \omega_k(t) t_k^n.}$ (3)
☞:「標本時間$\{t_k\}$の期待値は量子統計時間tに一致!」.

(3)推移確率とSmoluchowski条件:量子過程のMarkov性.

①$\omega_k(t) \equiv \Sigma_j S_{kj}(t, t_0) \omega_j(t_0)$. (4)

注意:$\hat{H}_0$固有状態は「観測有無に無関係に一意決定」. 故に状態遷移軌道概念が成立!.
他方電子軌道は$\hat{H}_0$の悪量子数で測定が必要, すると観測後状態は破壊される.

②推移確率の正規性, 初期条件, Smoluchowski条件:
$\Sigma_k S_{kj}(t, t_0) \equiv 1$, $\lim_{t \to t_0} S_{kj}(t, t_0)=\delta_{jk}$.
$\Sigma_k S_{ik}(t_2, t_1) S_{kj}(t_1, t_0)=S_{ij}(t_2, t_0)$. ⟹「量子過程のMarkov性」

(4)Master方程式:

①$\frac{d}{dt}\omega_j(t)=\Sigma_k \Gamma_{jk}(t) \omega_k(t)-\Sigma_k \Gamma_{kj}(t) \omega_j(t)$. (5)
②$\Gamma_{jk}(t)=T_{jk}\Theta(t)$.
③$\Theta(t) \equiv \Delta E(t)/\hbar=\surd\{\Sigma_j \omega_j(t)[E_j-\Sigma_k \omega_k(t) E_k]^2\}/\hbar$. (6)
④$T_{jk} \equiv |\langle\phi_j|(i\hbar)^{-1}\int_t^{t+T} dt \hat{H}_s(t)|\phi_k\rangle|^2$:一次反応確率. (7)
⑤$\frac{d}{dt}\omega_j(t)=\Theta(t)\{\Sigma_k T_{jk}\omega_k(t)-\Sigma_k T_{kj}(t)\omega_j(t)\}=\Theta(t)\Sigma_k\{T_{jk}-\delta_{jk}(t)\}\omega_k(t)$. (8)

⑥$\frac{d}{dt}\omega(t;\alpha)=\Theta(t)\int d\beta[T(\alpha;\beta)-\delta(\alpha;\beta)]\omega(t;\beta)$. <連続分布形式>. (9)
⑦$\frac{d}{dt}\omega(t)=\Theta(t)[T-1]\omega(t)$. <vector行列形式>. (10)

(5)孤立閉鎖系での一般緩和解<熱力学第2法則対応>.

①Markov連鎖展開解: $\omega(t)=\Sigma_{n=0}^{\infty} R_n(t) T^n \omega(t_0)$. (1)
②$\Sigma_{n=0}^{\infty} R_n(t)=1 \geqq R_n(t) \geqq 0$: $R_n(t)$はn次反応確率. (2)
③$^{\infty}R_0(t)=\exp[-\int_{t_0}^{t} dt_1 \Theta(t_1)]$. (3)
④$\frac{d}{dt}R_n(t)=-\Theta(t)[R_n(t)-R_{n-1}(t)]$. (4)
☞:n次反応確率は(n-1)次反応の0からの上昇と共に0から増加, 一致点で最大値, 以後一方的減少で0に向かう. だが(n-1)次反応値を下らない<この結果全ての$R_n \to 0$ $(t \to \infty)$が成立>

⑤**結論**:$\lim_{t \to \infty}\{T\omega(t)=\omega(t)\}$:**平衡状態の実現**<一般緩和過程>.
この結果は「**初期条件, 反応の種類に依存せず!**」.

(6)一般開放系のMaster方程式.

①$\hat{H}_s(t)=\hat{H}_0 \cup \hat{H}^I{}_s(t) \cup \hat{H}^E{}_s(t)$. <$\hat{H}^I{}_s(t)$:**内部反応**; $\hat{H}^E{}_s(t)$:**外部流**>.

②$\frac{d}{dt}\omega_j(t)=\Theta(t)\Sigma_k\{T_{jk}-\delta_{jk}(t)\}\omega_k(t)+\zeta(t)\Sigma_k\{L_{jk}-\delta_{jk}(t)\}\omega_k(t)$. (1)

③$\zeta(t)=\hbar^{-1}\surd\{\Sigma_j \Sigma_k L_{jk}(t) \omega_k[E_j-\langle E\rangle]\}$. ☞:外部流≡$\hat{H}^E{}_s(t)$発生確率密度. (2)
④$L_{jk}(t)$: 流れによる内部状態を$|j\rangle \to |k\rangle$への遷移確率.