密度行列演算子を用いたカノニカル分布の導出

大上由人

2024 年 8 月 1 日

中間レポートの焼き直し。

1 カノニカル分布

1.1 定義

密度演算子を用いたカノニカル分布の定義は以下の通りである。

Def: カノニカル分布

カノニカル分布は、

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} \tag{1.1}$$

で定義される。ただし、Z は規格化定数であり、

$$Z = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\mathcal{H}}\right] \tag{1.2}$$

である。ただし、$\beta = \frac{1}{kT}$ であり、T は系の温度であり、k はボルツマン定数である。また、$\mathcal{H}$ は系のハミルトニアンである。

ここで、$\beta = \frac{1}{k_B T}$ であり、T は系の温度である。

1.2 仮定

カノニカル分布を導出するうえで以下を仮定する。

仮定

1. 全系は孤立系であり、ミクロカノニカル分布により記述される。
2. 熱浴は、その詳細に依らず、温度によりのみ特徴づけられる。
3. 熱浴は十分に大きい。
4. 系と熱浴は弱く相互作用している。

1.3 カノニカル分布の導出

注目する部分系 S と熱浴 B が弱く相互作用しているとする。(仮定 4) 全系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{\mathrm{int}}. \tag{1.3}$$

ここで、相互作用のオーダーは、$O(V^{\frac{2}{3}})$ なので、無視できるとする。[*1] 全系の状態 $|\Psi_k\rangle$ は S の状態 ψ_i を表す Hilbert 空間と B の状態 ϕj を表す Hilbert 空間の直積で表され

$$\mathcal{H}\,|\Psi_k\rangle = (\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B)\,|\psi_i\rangle\,|\phi_j\rangle = E_k\,|\Psi_k\rangle \tag{1.4}$$

である。ただし、$|\psi_i\rangle\,|\phi_j\rangle$ は $\mathcal{H}_S\,|\psi_i\rangle = E_i^S\,|\psi_i\rangle$ と $\mathcal{H}_B\,|\phi_j\rangle = E_j^B\,|\phi_j\rangle$ を満たす系 S と熱浴 B の固有状態で、$E_k = E_i^S + E_j^B$, $|\Psi_k\rangle = |\psi_i\rangle\,|\phi_j\rangle$ である。全系がミクロカノニカル分布で記述されるとすると (仮定 1)、熱浴の体積を V_B として、

$$\hat{\rho}_{U,V_B\delta} = \frac{1}{W(U,V_B\delta)} \sum_{U-V_B\delta \le E_k \le U} |\Psi_k\rangle\,\langle\Psi_k|\,. \tag{1.5}$$

である。ここで $W(U,V_B\delta)$ は $[U - V_B\delta, U]$ にある固有状態数である。熱浴について部分トレースをとることで、

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}^S &= \mathrm{Tr}_B\,\hat{\rho}_{U,V_B\delta} && (1.6)\\
&= \frac{1}{W(U,V_B\delta)} \sum_{U-V_B\delta \le E_k \le U} \sum_l \langle\phi_l|\Psi_k\rangle\,\langle\Psi_k|\phi_l\rangle \quad (\because \text{部分トレースの定義}) && (1.7)\\
&= \frac{1}{W(U,V_B\delta)} \sum_i |\psi_i\rangle\,\langle\psi_i| \sum_{U-V_B\delta-E_i^S \le E_j^B \le U-E_i^s} 1 && (1.8)\\
&= \frac{1}{W(U,V_B\delta)} \sum_i W_B(U - E_i^S, V_B\delta)\,|\psi_i\rangle\,\langle\psi_i|\,. && (1.9)
\end{aligned}$$

となる。ただし、W_B は、

$$W_B(U - E_i^S, V_B\delta) = \Omega_B(U - E_i^S) - \Omega_B(U - E_i^S - V_B\delta) \tag{1.10}$$

[*1] 相互作用の大きさは系の面積に比例するのに対して、各系のハミルトニアンは体積に比例するため。

である。このとき、

$$W(U, V_B\delta) = \sum_i W_B(U - E_i^S, V_B\delta) \tag{1.11}$$

$$= \sum_i \Omega_B(U - E_i^S) - \Omega_B(U - E_i^S - V_B\delta) \tag{1.12}$$

$$\tag{1.13}$$

である。ここで、熱浴が十分大きいことから (仮定 3)、熱浴の状態数を、

$$\Omega_B(U) = \exp\left(V_B\sigma\left(\frac{U}{V_B}, \frac{N_B}{V_B}\right)\right) \tag{1.14}$$

と書くことができる。[*2] $\tilde{U} = U - E_i$ とおくと、

$$\frac{\Omega(\tilde{U}) - V_B\delta}{\Omega(\tilde{U})} = \exp(V_B\{\sigma(\tilde{u} - \delta, \rho) - \sigma(\tilde{u}, \rho)\} + o(\delta)) \tag{1.15}$$

$$= \exp\left(-V_B\left(\frac{\partial}{\partial\tilde{u}}\sigma(\tilde{u}, \rho)\delta + o(\delta^2)\right) + o(V_B\delta)\right) \ll 1 \tag{1.16}$$

と書くことができる。したがって、

$$W_B(U - E_i^S, V_B\delta) \simeq \Omega_B(U - E_i^S) \tag{1.17}$$

となる。したがって、縮約された密度演算子は、

$$\hat{\rho}^S \approx \frac{1}{\sum_j \Omega_B(U - E_j^S)} \sum_i \Omega_B(U - E_i^S) \left|\psi_i\right\rangle \left\langle\psi_i\right| \tag{1.18}$$

$$= \frac{\Omega_B(U - E_i^S)}{\Omega_B(U)} \frac{\Omega_B(U)}{\sum_j \Omega_B(U - E_j^S)} \sum_i \left|\psi_i\right\rangle \left\langle\psi_i\right| \tag{1.19}$$

となる。ここで、$u = U/V_B$, $\rho = N_B/V_B$ とおくと、

$$\log\frac{\Omega_B(U - E_i)}{\Omega_B(U)} = \log\Omega_B(U - E_i) - \log\Omega_B(U) \tag{1.20}$$

$$= -E_i\frac{\partial}{\partial U}\log\Omega_B(U) + \frac{E_i^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial U^2}\log\Omega_B(U) + \cdots \tag{1.21}$$

$$= -\frac{E_i}{V_B}\frac{\partial}{\partial u}\{V_B\sigma(u, \rho) + o(V_B)\} + \frac{E_i^2}{2V_B^2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\{V_B\sigma(u, \rho) + o(V_B)\} + \cdots \tag{1.22}$$

$$= -E_i\frac{\partial}{\partial u}\sigma(u, \rho) + \frac{1}{V_B}\frac{E_i^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\sigma(u, \rho) + \cdots + \frac{o(V_B)}{V_B} \tag{1.23}$$

$$\simeq -\beta(u, \rho)E_i \quad \because V_B \text{ が十分大きい (仮定 3)} \tag{1.24}$$

---

*2 詳細は付録 3.2 に従う。

となる。ここで、$\beta(u,\rho) = \frac{\partial}{\partial u}\sigma(u,\rho) = \frac{\partial}{\partial U}\log\Omega_B(U)$ である。これにより、

$$\frac{\Omega_B(U-E_i)}{\Omega_B(U)} = \exp(-\beta(u,\rho)E_i) \tag{1.25}$$

と書くことができる。したがって、規格化を考慮して、

$$\rho^S \simeq \sum_i e^{-\beta E_i^S} |\psi_i\rangle \langle\psi_i| \tag{1.26}$$

$$= \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_S}}{\mathrm{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}_S}]} \tag{1.27}$$

となる。パラメータ β の物理的な意味を考える。理想気体における状態数を温度計として使うため、熱浴を理想気体とすると、β の定義から、

$$\beta(u,\rho) = \frac{\partial}{\partial u}\sigma(u,\rho) \tag{1.28}$$

$$= \frac{\partial}{\partial u}\Big(\rho\log\Big(\alpha u^{3/2}\rho^{-5/2}\Big)\Big) \tag{1.29}$$

$$= \frac{3\rho}{2u} \tag{1.30}$$

$$= \frac{3}{2}\frac{N_B}{U} \tag{1.31}$$

$$\simeq \frac{3}{2}\frac{N_B}{U_B} \quad \because \text{熱浴が十分大きい (仮定 3)} \tag{1.32}$$

となる。ただし、σ の関数形は付録 3.1 より従う。ところで、熱力学の知見より、系の内部エネルギーは、

$$U_B = \frac{3}{2}N_B kT \tag{1.33}$$

である。ただし、k はボルツマン定数、N_B は熱浴の粒子数、T は熱浴の温度である。したがって、

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{1.34}$$

となる。この β は逆温度と呼ばれる。このとき、仮定 4 より、系と熱浴は平衡状態にあるから、この温度は系の温度と等しい。このとき、T と β の関係は、熱浴が理想気体で構成される場合に限らず、一般的に成立しなくてはならない。というのも、カノニカル分布は、熱浴がどんなものであろうとも β の値さえ同じであれば、系の平衡状態は同じである。[*3]また、仮定 2 より、温度 T が等しければ、熱浴は同じ働きをするからである。

以上より、系がカノニカル分布 (1.1) で記述されることが示された。

[*3] 熱浴自体についての仮定は、熱浴が大きいことしか設定していないことに注意されたい。