

分配関数と経路積分

分配関数は経路積分と対応していることを見ていきます。経路積分は量子力学の「経路積分」を見てください。

最初に分配関数の定義をもう少し詳しくしておきます。「カノニカルアンサンブル」で出したように分配関数は

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E_i]$$

ここでの i が可能な状態の区別で、その和を取る形です。量子論ではハミルトニアン演算子 \hat{H} を状態に作用させることでその固有値である E が取り出すので

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$$

状態を区別させれば

$$\hat{H}|E_i\rangle = E_i|E_i\rangle$$

さらに、指数の肩に乗せることで

$$\exp[-\beta\hat{H}]|E_i\rangle = \exp[-\beta E_i]|E_i\rangle$$

このような形を作れます。つまり、分配関数は

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E_i] = \sum_i \langle E_i | \exp[-\beta\hat{H}] | E_i \rangle \quad (1)$$

ここでの式は行列で言えば対角成分しかないので、演算子のトレースとして

$$Z = \text{tr} \exp[-\beta\hat{H}] = \text{tr} \rho$$

このときの

$$\rho = \exp[-\beta\hat{H}]$$

のことを密度行列と呼びます。ここでは密度行列を直接扱いませんが、もう少し触れておきます。位置を変数とする密度行列は

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_i \langle E_i | \exp[-\beta \hat{H}] | E_i \rangle = \sum_i \int dx \exp[-\beta E_i] \langle E_i | x \rangle \langle x | E_i \rangle \\
&= \sum_i \int dx \exp[-\beta E_i] |\langle x | E_i \rangle|^2 \\
&= \sum_i \int dx \exp[-\beta E_i] \psi_i^\dagger(x) \psi_i(x) \\
&= \int dx \rho(x)
\end{aligned}$$

として作られます。数学的にこの積分はトレースと同じと見なせるので、分配関数は密度行列のトレースというのは変わりません (波動関数 $\psi_i^\dagger(x), \psi_i(x)$ の位置を変えて密度行列を定義すれば、この積分は $x = x'$ にして積分を行うという観点から行列のトレースに対応)。離散的に行えば

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_i \langle E_i | \exp[-\beta \hat{H}] | E_i \rangle = \sum_i \sum_n \exp[-\beta E_i] \langle E_i | n \rangle \langle n | E_i \rangle \\
&= \sum_i \sum_n \exp[-\beta E_i] \langle n | E_i \rangle \langle E_i | n \rangle \\
&= \sum_n \langle n | \left(\sum_i \exp[-\beta E_i] | E_i \rangle \langle E_i | \right) | n \rangle
\end{aligned}$$

ということから

$$\rho = \sum_i \exp[-\beta E_i] | E_i \rangle \langle E_i | \Rightarrow \rho = \sum_i P_i | E_i \rangle \langle E_i | \quad (2)$$

P_i は確率です。というわけで、分配関数は密度行列のトレースとして求められるので、統計力学での問題は密度行列を求めることと言えます。

この段階ではまだ密度行列は規格化されていないので規格化します。話は単純で確率 P を

$$P(A) = \int dA P(A)$$

と規格化し (今は位置 x を使っているので x による積分となる)、量子力学側からのある状態 i を位置 x で観測する確率 $\psi_i^\dagger(x) \psi_i(x)$ を踏まえることで、確率 $P(x)$ は

$$P(x) = \frac{\sum_i \exp[-\beta E_i] \psi_i^\dagger(x) \psi_i(x)}{Z} = \frac{\rho(x)}{\text{tr} \rho(x)}$$

というわけで、規格化された密度行列 $\bar{\rho}$ は

$$\bar{\rho} = \frac{\rho}{\text{tr} \rho}$$

となります。

「カノニカルアンサンブル」では分配関数を求め、そこからエネルギーとかを求めていたために全体的な状況が明確ではなかったのが、ここでもう一度触れておきます。

量子力学において、状態 $|\phi\rangle$ に対して演算子 A に対応する観測量を測定したときの期待値 \bar{A} は A の固有状態を $|A\rangle$ として

$$\bar{A} = \langle \phi | A | \phi \rangle = \sum_i A_i |\langle \phi | A_i \rangle|^2$$

によって与えられます。ここから、統計力学に持っていくときにしていることは、観測対象となる状態 $|\phi\rangle$ に確率をのせるという作業です。これは、カノニカルアンサンブルは系がエネルギー E_n にあるときの確率によって作られていることから分かります。つまり、状態に対して確率を与えるという作業を入れることでカノニカルアンサンブルの構造へと移ります。この考え方は純粋状態、混合状態という言葉によって表現されます。純粋状態は名前の通り状態が1つしかないことを言っており、通常の量子力学ではこの純粋状態を用いています(混合状態を使うときもある)。これに対して混合状態は、いくつかの状態が確率によって現れるというもので、統計力学ではこの混合状態を使います。例えば、 $|A\rangle, |B\rangle$ という2つの状態が、それぞれ40%、60%の確率によって実現するような時に混合状態と呼ぶということです。

この考えを \bar{A} に入れることで、統計力学的な期待値 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \sum_n P_n \langle \phi_n | A | \phi_n \rangle = \sum_n \sum_i P_n A_i |\langle A_i | \phi_n \rangle|^2$$

という二重の確率がかかった状況で作られます。このときに定義されるのが ($|B_i\rangle$ は任意の状態)

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n P_n \langle \phi_n | A | \phi_n \rangle = \sum_n \sum_i P_n \langle \phi_n | A | B_i \rangle \langle B_i | \phi_n \rangle \\ &= \sum_i \langle B_i | \left(\sum_n P_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \right) A | B_i \rangle \\ &= \sum_i \langle B_i | \rho A | B_i \rangle \end{aligned}$$

という密度行列 ρ であり、これは(2)と同じです(カノニカルアンサンブルではエネルギーの固有状態で挟んでいる)。このように、密度行列は状態の確率を含めて定義されているので、混合状態での確率による性質を持っているのが分かります。そして、分配関数が確率分布として定義されていることを考えれば、密度行列と分配関数が対応している理由が分かります。

ここから本題に戻ります。なんでこんな話をしてきたのかというと、(1)の分配関数の式は経路積分と似ていることを確認するためです。実際に、経路積分で出てくるファインマン核 K は

$$K(q_f, t_f; q_i, t_i) = \langle q_f | \exp[-i\hat{H}(t_f - t_i)/\hbar] | q_i \rangle$$

となっており (q は位置, t は時間)、(1)と似ているのが分かります。これを完全に(1)と同じにするために

$$t_f - t_i \Rightarrow -i\beta\hbar$$

$$q_f = q_i = q_a$$

とし、 q_a 積分することによって

$$\int dq_a \langle q_a | \exp[-\beta \hat{H}] | q_a \rangle$$

そして、これに \hat{H} の固有状態である $|E_i\rangle$ を完全性を使って挟み込めば

$$\begin{aligned} \int dq_a \langle q_a | \exp[-\beta \hat{H}] | q_a \rangle &= \sum_{i,j} \int dq_a \langle q_a | E_i \rangle \langle E_i | \exp[-\beta \hat{H}] | E_j \rangle \langle E_j | q_a \rangle \\ &= \sum_{i,j} \int dq_a \langle q_a | E_i \rangle \langle E_i | \exp[-\beta E_j] | E_j \rangle \langle E_j | q_a \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle E_j | E_i \rangle \langle E_i | \exp[-\beta E_j] | E_j \rangle \\ &= \sum_{i,j} \delta_{ij} \langle E_i | \exp[-\beta E_j] | E_j \rangle \\ &= \sum_i \langle E_i | \exp[-\beta E_i] | E_i \rangle \end{aligned}$$

となって、分配関数と一致します (状態 $|q_a\rangle$ も完全性を持つとしている)。つまり、経路積分は時間 t を虚時間 it と取ることによって分配関数に変更されます。ここで注意すべきなのは、遷移振幅を始状態と終状態が同じ状態になるように取っているために、経路積分の経路は q_a から q_a に向かうという周期性を持つことです。

もっと具体的に示していきます。経路積分による遷移振幅の表現は

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = K(q_f, t_f; q_i, t_i) = \int \mathcal{D}q \int \mathcal{D}p \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt (p\dot{q} - H(p, q)) \right]$$

であり (\dot{q} は t による微分)、これに上での変更 $t_f - t_i \Rightarrow -i\beta\hbar$, $q_f = q_i = q_a$ を行うことで分配関数 Z となるので ($t_i = 0$ として)

$$Z = \int dq_a \int_{q_a}^{q_a} \mathcal{D}q \int \mathcal{D}p \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{-i\beta\hbar} dt (p\dot{q} - H(p, q)) \right]$$

そして、時間 t を

$$\tau = it, \quad d\tau = idt$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{d\tau}{dt} \frac{d}{d\tau} = i \frac{d}{d\tau}$$

このように変換すれば

$$Z = \int dq_a \int_{q_a}^{q_a} \mathcal{D}q \int \mathcal{D}p \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left(ip \frac{dq}{d\tau} - H(p, q) \right) \right]$$

これが経路積分から求められる分配関数の基本的な形です。このように時間 t を複素平面上で実軸から虚軸に持っていく、時間を温度としてしまうことで経路積分は分配関数になります。正確には、これが出来るためにはハミルトニアンは時間に依存していなく、時間の進み方が通常 ($t_f > t_i$) のときに可能となっています。ただ、平衡系を扱う統計力学においてはその状態が普通なので特に気にする必要はないです。

そして、 q_a から q_a という周期性を持つことから、久保・マーティン・シュウィンガー (Kubo-Martin-Schwinger) 条件と呼ばれるものが出てきます。これは簡単に言ってしまえば、統計力学で現れる期待値 (観測量) は虚時間 τ において β の周期を持つというものです (実時間 t では $i\beta$)。細かいこと飛ばして結果だけを示せば、ハイゼンベルグ描像においてある観測量 A の期待値は

$$\langle A_H(\tau) \rangle = \langle A_H(\tau + \beta) \rangle$$

このような関係を持ちます (有限温度の場の理論の「虚時間法」で説明しています)。

分配関数をわざわざ複雑な経路積分を使って表わすことで利点があるのかというと、それなりにあります。それは温度のない量子論に温度を加えられることです。つまり、ゼロ温度での量子論から有限温度への量子論へ拡張されます。そして、温度のない量子論で使われる方法、例えばファインマン則と呼ばれるもの等がそのまま使えます。物性なんかではこの方法がよく使われています (素粒子でも有限温度に拡張した話があり、例えばクォーク・グルーオンプラズマとかカラー超伝導とか有限温度の弦理論とか)。

実際に経路積分を使って計算しておきます。例えば、ヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$F = -kT \log Z$$

そして、1次元での自由粒子に対する経路積分は

$$\begin{aligned} \langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle &= \int \mathcal{D}q \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt \frac{m}{2} \dot{q}^2 \right] \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{2\pi i \hbar \tau}{m} \right)^{-n/2} \int \prod_{j=1}^n dq_j \exp \left[\frac{i}{\hbar} \tau \sum_{j=0}^n \frac{m}{2} \dot{q}_j^2 \right] \end{aligned}$$

となっており、積分を実行すると (量子力学の「経路積分」参照)

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar(t_f - t_i)}} \exp \left[\frac{im}{2\hbar} \frac{(q_f - q_i)^2}{t_f - t_i} \right]$$

これを分配関数に書き換えて、ヘルムホルツの自由エネルギーの式に入れれば

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \log Z \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \exp[0] \int dq_a \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} V \right] \end{aligned}$$

1次元としているので V は1次元体積です。これによって、自由粒子のエントロピー S は

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = k \log \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} V \right] + kT \frac{1}{2V} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-1/2} \frac{mk}{2\pi\hbar^2} V \\ &= k \log \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} V \right] + \frac{1}{2} k \end{aligned}$$

なので、平均エネルギーは

$$\begin{aligned} E = F + TS &= -kT \log \left[\sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} V \right] + kT \log \left[\sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} V \right] + \frac{1}{2} kT \\ &= \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

となり、1次元自由粒子のエネルギーに一致します。また、圧力を求めると

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{V} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} = \frac{1}{\beta V}$$

なので

$$PV = kT$$

という自由粒子の状態方程式になります。