分配関数，密度行列，古典対応

量子力学ではカノニカル分布の分配関数 Z は，ハミルトニアン H の固有値，固有状態をそれぞれ $\{E_i,\ |\psi_i\rangle\}$ として

$$Z = \sum_{E_i} G_i \ \mathrm{e}^{-\beta E_i} = \sum_i \langle\psi_i| \ \mathrm{e}^{-\beta H} \ |\psi_i\rangle = \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta H} \tag{1}$$

で与えられる。係数 G_i はエネルギー固有値 E_i が縮退している場合の縮重度（同じ固有値 E_i をもつ独立な状態の数）であるが，$\{|\psi_i\rangle\}$ は，縮退している場合を含めて**完全系**を構成しているとする。（エネルギー固有値 $\{E_i\}$ の中に「同じ値のものがある」と考えておけばよい。）記号 Tr は行列の**対角和（トレース，跡）**である。演算子

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta H} \tag{2}$$

を，カノニカル分布の**密度行列**という。この場合，状態は 1 つの波動関数で表現される**純粋状態**ではなく，**混合状態**

$$\rho = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \tag{3}$$

である。（→**「雑書庫」[209]** ）これを用いると，任意の物理量（エルミート行列）Q の平均値は，Q の純粋状態 $|\psi_i\rangle$ における量子力学的期待値を用いて，

$$\langle Q\rangle = \frac{1}{Z}\sum_i \langle\psi_i|Q|\psi_i\rangle \mathrm{e}^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z}\sum_i \langle\psi_i|Q\mathrm{e}^{-\beta H}|\psi_i\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\ Q\rho}{\mathrm{Tr}\ \rho} \tag{4}$$

で与えられる。エネルギー表示では密度行列は対角行列であるが，状態ベクトルをユニタリ変換して別の完全直交系で表し，非対角行列になっていてもかまわない。行列のトレースはユニタリ変換で不変，すなわち変換行列を U として，トレースの性質「$\mathrm{Tr}\ AB = \mathrm{Tr}\ BA$」により

$$\mathrm{Tr}\ U^\dagger \rho U = \mathrm{Tr}\ \rho U U^\dagger = \mathrm{Tr}\ \rho\ , \quad \mathrm{Tr}\ U^\dagger Q U\ U^\dagger \rho U = \mathrm{Tr}\ Q\rho U U^\dagger = \mathrm{Tr}\ Q\rho \tag{5}$$

であるから，分配関数や物理量の平均値は変わらない。

状態をエネルギーの代わりに運動量あるいは座標で表す場合，トレースは p 表示でとるか，q 表示でとるかの**二者択一**になる。一方，古典統計では，例えば 1 自由度の場合，位相平面 (p, q) での **2 重積分**で求めた。この対応は，必ずしも自明ではない。

先ず，ハミルトニアンを

$$H(q) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) \tag{6}$$

として，q 表示での分配関数は変数 q についての積分

$$Z(\beta) = \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta H(q)} = \int \langle q|\mathrm{e}^{-\beta H}|q\rangle\ \mathrm{d}q \tag{7}$$

で表される。密度行列 $\mathrm{e}^{-\beta H}$ の行列要素は，固有関数系による対角行列表示

$$H(q)\psi_n(q) = E_n\psi_n(q)\ , \quad \mathrm{e}^{-\beta H(q)} = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \tag{8}$$

を用いれば，[1]

$$\begin{aligned}\langle q'|\mathrm{e}^{-\beta H}|q\rangle &= \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} \langle q'|\psi_n\rangle\langle\psi_n|q\rangle = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} \psi_n^*(q)\psi_n(q') \\ &= \mathrm{e}^{-\beta H(q)} \sum_n \psi_n^*(q)\psi_n(q') = \mathrm{e}^{-\beta H(q)}\delta(q-q')\end{aligned} \tag{9}$$

[1] ブラ，ケットベクトル $\langle\psi_n|$，$|\psi_n\rangle$ は，q 表示で $\langle\psi_n| = \sum_q \langle q|\ \psi_n^*(q)$ ，$|\psi_n\rangle = \sum_q \psi_n(q)\ |q\rangle$ と書ける。

となる。最後の δ 関数は，固有関数系 $\{\psi_n(q)\}$ の**完全性**の条件

$$\sum_n \psi_n^*(q)\psi_n(q') = \delta(q-q') \tag{10}$$

によるものであるが，ここで対角要素（$q'=q$）を考えると訳が分からなくなる。この δ 関数をフーリエ変換表示

$$\delta(q-q') = \frac{1}{2\pi}\int \mathrm{e}^{ik(q-q')}\mathrm{d}k \tag{11}$$

で置き換えた上で，指数関数 $\mathrm{e}^{-\beta H}$ を展開し，交換関係

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial q}\mathrm{e}^{ikq} = \mathrm{e}^{ikq}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right) \tag{12}$$

を繰り返し用いれば，　（**注．**ここでは $p=\hbar k$ も演算子ではなく c 数）

$$\begin{aligned} \langle q'|\mathrm{e}^{-\beta H}|q\rangle &= \frac{1}{2\pi}\int \mathrm{e}^{ik(q-q')}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)^2-\beta V(q)\right]\,\mathrm{d}k \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{e}^{ip(q-q')/\hbar}\exp\left[-\frac{\beta}{2m}\left(p+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}\right)^2-\beta V(q)\right]\mathrm{d}p \end{aligned} \tag{13}$$

が得られる。ここで初めて対角要素（$q'=q$）を取り出し，**古典近似**（$\hbar\to 0$）をとれば

$$\langle q|\mathrm{e}^{-\beta H}|q\rangle = \frac{1}{h}\int \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+V(q)\right)\right]\mathrm{d}p \quad (h=2\pi\hbar) \tag{14}$$

となり，(7) とあわせれば分配関数は

$$Z(\beta) = \frac{1}{h}\iint \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+V(q)\right)\right]\mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{15}$$

と，p, q についての 2 重積分で表される。

1 粒子の場合は q を $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$ に，p を $\boldsymbol{p}$ にすればよく，位相空間の体積単位は h^3 になる。多体の場合は，δ 関数の完全性表示に対して，直交関数系として粒子の番号の入れ替えに関して対称化（Bose 粒子），または反対称化（Fermi 粒子）した多体波動関数を用いれば，分配関数の分母，$h^{3N}N!$ が導かれる。（→ 久保「大学演習熱学・統計力学」p.301）