初稿公開日: 2021 年 12 月 1 日
最終更新日: 2021 年 12 月 1 日
日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 久保勝規

自由エネルギーに対する変分原理

補題 I

A, B をエルミート演算子、$f(x)$ を下に凸な実関数とする。このとき、次の不等式が成り立つ。

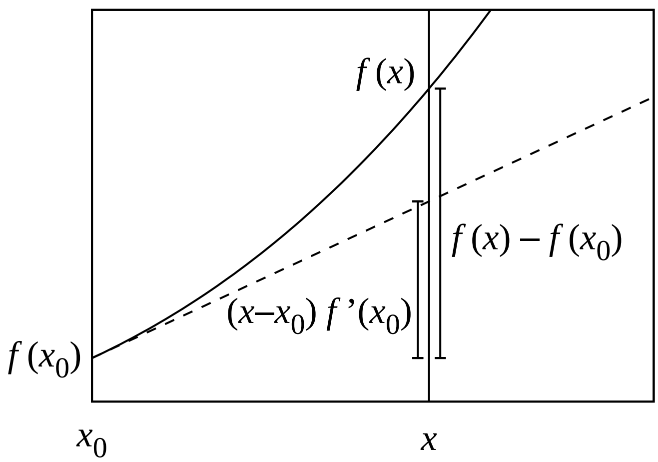
$$\mathrm{Tr}[f(B) - f(A) - (B - A)f'(A)] \geq 0. \tag{1}$$

証明

A の固有値、固有状態を $a_n, |a_n\rangle$、B の固有値、固有状態を $b_n, |b_n\rangle$ とする。固有状態は規格化されているとする。

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}[f(B) - f(A) - (B - A)f'(A)] \\
&= \sum_n \langle a_n|f(B) - f(a_n) - (B - a_n)f'(a_n)|a_n\rangle \\
&= \sum_{n,m} \langle a_n|f(B) - f(a_n) - (B - a_n)f'(a_n)|b_m\rangle\langle b_m|a_n\rangle \\
&= \sum_{n,m} |\langle a_n|b_m\rangle|^2[f(b_m) - f(a_n) - (b_m - a_n)f'(a_n)].
\end{aligned}$$

仮定から $f(b_m) - f(a_n) - (b_m - a_n)f'(a_n) \geq 0$ なので、(1) が成り立つ。（下図参照）



補題 II

エルミート演算子 A, B の固有値 a_n, b_n がすべて $a_n > 0, b_n \geq 0$ を満たし、$\mathrm{Tr}A = \mathrm{Tr}B$ となっているとき、次の不等式が成り立つ。

$$\mathrm{Tr}B[\ln B - \ln A] \geq 0. \tag{2}$$

証明

$f(x) = x \ln x$ とする。$f'(x) = \ln x + 1$, $f''(x) = 1/x$. よって $f(x)$ は $x > 0$ で下に凸。このとき (1) は

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}[B \ln B - A \ln A - (B - A)(\ln A + 1)] \\
&= \mathrm{Tr}[B \ln B - B \ln A - (B - A)] \\
&= \mathrm{Tr}[B \ln B - B \ln A] \\
&= \mathrm{Tr}B[\ln B - \ln A] \geq 0.
\end{aligned}$$

ボゴリューボフ–ファインマンの不等式

$$\begin{aligned}
A &= \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} = \frac{e^{-\beta H}}{e^{-\beta F}} = e^{\beta(F-H)}, \\
B &= \frac{e^{-\beta H_0}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0}} = \frac{e^{-\beta H_0}}{e^{-\beta F_0}} = e^{\beta(F_0-H_0)},
\end{aligned}$$

$\mathrm{Tr}B[\cdots] = e^{\beta F_0}\, \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0}[\cdots] = \langle \cdots \rangle_0$ とすると (2) は

$$\begin{aligned}
&\langle \ln B - \ln A \rangle_0 \\
&= \beta \langle (F_0 - H_0) - (F - H) \rangle_0 \\
&= \beta (F_0 - F + \langle H - H_0 \rangle_0) \geq 0.
\end{aligned}$$

よって

$$F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \geq F. \tag{3}$$

平均場ハミルトニアンとして $\langle H \rangle_0 = \langle H_0 \rangle_0$ を満たすような H_0 を採用すれば $F_0 \geq F$ となり、自由エネルギーに対する変分理論として、平均場理論を基礎付けることができる。

パイエルスの不等式

$|n\rangle$ を正規直交系とする。(3) で

$$H_0 = \sum_n |n\rangle\langle n|H|n\rangle\langle n| \equiv \sum_n \bar{E}_n |n\rangle\langle n|,$$

とする。任意の演算子 A に対して

$$\langle A\rangle_0 = e^{\beta F_0}\,\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H_0}A = e^{\beta F_0}\sum_n e^{-\beta \bar{E}_n}\langle n|A|n\rangle.$$

$\langle n|H_0|n\rangle = \langle n|H|n\rangle$ であるから、$\langle H_0\rangle_0 = \langle H\rangle_0$。

$$F_0 = -k_{\mathrm{B}}T\ \ln \mathrm{Tr} e^{-\beta H_0} = -k_{\mathrm{B}}T\ \ln \sum_n e^{-\beta \bar{E}_n} \geq F.$$

参考文献

[1] 久保健、田中秀数「磁性 I」朝倉書店 (2008) p. 213.