

### 古典近似の導出

カノニカル分布の古典近似がどのようにして導出されるかをみておこう。量子力学についての一定の知識を仮定するので、この部分をとばして5.6.2節の応用に進んでもかまわない<sup>51</sup>。

もっとも簡単な一次元の一粒子の系について、分配関数の表式(5.6.8)を導く。粒子の質量を  $m$  とし、一般のポテンシャル  $V(x)$  の系を考える。座標の範囲は  $0 \leq x \leq L$  とし、周期的境界条件をとる。

量子系の分配関数は、(4.2.19)のように、任意の正規直交系  $(\psi_i)_{i=1,2,\dots}$  を使って、

$$Z(\beta) = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}] = \sum_i \langle \psi_i, e^{-\beta\hat{H}} \psi_i \rangle \quad (5.6.14)$$

と書ける。 $\psi_i$  はエネルギー固有状態である必要はない。

ここでは、正規直交系として運動量の固有状態  $\psi_p$  をとろう。つまり、 $\hat{p}$  を運動量演算子とすると、 $\hat{p}\psi_p = p\psi_p$  が成り立つ。固有値  $p$  は整数  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  を使って、 $p = (h/L)n$  と書ける。分配関数の表式(5.6.14)に  $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + V(\hat{x})$  を代入すれば、

$$Z(\beta) = \sum_p \left\langle \psi_p, \exp\left[-\frac{\beta\hat{p}^2}{2m} - \beta V(\hat{x})\right] \psi_p \right\rangle \quad (5.6.15)$$

となる。 $e^{A+B} = e^A e^B$  の関係を使って計算を進めたいところだが、演算子  $\hat{p}$  と  $V(\hat{x})$  が交換しないので、この関係は成り立たない。ただし、指数関数の引数にある二つの演算子の交換子  $[\beta\hat{p}^2/(2m), \beta V(\hat{x})]$  が無視できるなら、通常の数についての指数関数と同様に、

$$\exp\left[-\frac{\beta\hat{p}^2}{2m} - \beta V(\hat{x})\right] \simeq \exp[-\beta V(\hat{x})] \exp\left[-\frac{\beta\hat{p}^2}{2m}\right] \quad (5.6.16)$$

と近似できることが知られている。交換子が小さいための条件は、逆温度  $\beta$ 、質量  $m$  だけでなくポテンシャルの具体系にも依存する。いずれにせよ、温度が高ければ、あるいは、質量が大きければ、交換子は小さくなる<sup>52</sup>。これを用いれば、

$$\left\langle \psi_p, \exp\left[-\frac{\beta\hat{p}^2}{2m} - \beta V(\hat{x})\right] \psi_p \right\rangle \simeq \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \langle \psi_p, \exp[-\beta V(\hat{x})] \psi_p \rangle \quad (5.6.17)$$

とできる。ここで  $\hat{p}\psi_p = p\psi_p$  を用いて演算子  $\hat{p}$  を固有値  $p$  に置き換えた。

<sup>51</sup>以下の議論(特に(5.6.16)を天下一りに仮定するところ)は、いささか大ざっぱである。量子効果による補正の計算も含めたより丁寧な議論が[1]の33節にある。

<sup>52</sup>5.5節で扱った調和振動子の場合、古典近似が成り立つ条件は  $\beta\hbar\omega \ll 1$  となることである。調和振動子のポテンシャルを  $V(x) = (\kappa/2)x^2$  と書けば、この条件は  $\beta\hbar\sqrt{\kappa/m} \ll 1$  となる。これは、典型的な  $p, x$  の値についての  $[\beta\hat{p}^2/(2m), \beta V(\hat{x})] \ll 1$  という条件と等価である。

ここから先は簡単だ。分配関数の表式 (5.6.15) に (5.6.17) を代入し、内積をシュレディンガー表現で具体的に書けば、

$$Z(\beta) \simeq \sum_p \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \int_0^L dx \{\psi_p(x)\}^* \exp[-\beta V(x)] \psi_p(x) \quad (5.6.18)$$

となる。シュレディンガー表現に移ったので演算子  $V(\hat{x})$  を  $V(x)$  と書き直した。よく知られた運動量の固有関数の具体形

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar} \quad (5.6.19)$$

を代入して

$$Z(\beta) \simeq \sum_p \frac{1}{L} \int_0^L dx \exp\left[-\beta\left\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\right\}\right]$$

とし、 $p$  の和の間隔が  $h/L$  だったことに注意して和を積分で近似すれば、

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{h} \sum_p \frac{h}{L} \int_0^L dx \exp\left[-\beta\left\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\right\}\right] \\ &\simeq \frac{1}{h} \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left[-\beta\left\{\frac{p^2}{2m} + V(x)\right\}\right] \end{aligned} \quad (5.6.20)$$

となる。プランク定数  $h$  での割り算も含めて、求める表式が得られた。

期待値の表式 (5.6.7) もほぼ同様にして導けるので、注意点だけをまとめておこう。物理量としては、運動量のみの実関数  $g(\hat{p})$  と位置のみの実関数  $h(\hat{x})$  の積  $g(\hat{p}) h(\hat{x})$  の形のものだけを考えれば十分である（一般の物理量は、この形の線形結合で書ける）。一般の演算子  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  について  $\text{Tr}[\hat{A}\hat{B}] \simeq \text{Tr}[\hat{B}\hat{A}]$  であることに注意して（有限次元行列と違って一般に等号は成り立たない）、期待値の表式 (4.2.21) の分子を書き換えていくと、

$$\begin{aligned} \text{Tr}[g(\hat{p}) h(\hat{x}) e^{-\beta\hat{H}}] &\simeq \text{Tr}[h(\hat{x}) e^{-\beta\hat{H}} g(\hat{p})] = \sum_p \langle \psi_p, h(\hat{x}) e^{-\beta\hat{H}} g(\hat{p}) \psi_p \rangle \\ &= \sum_p g(p) \langle \psi_p, h(\hat{x}) e^{-\beta\hat{H}} \psi_p \rangle \end{aligned} \quad (5.6.21)$$

となる。ここでも指数関数を (5.6.16) のように分離して評価を進めれば、求める古典極限の表式 (5.6.7) が得られる。

三次元の  $N$  粒子の系を議論する際にも、各々の粒子の運動量の固有状態を使って分配関数を表現し、同じ手続きで計算すればよい<sup>53</sup>。ここで、ハミルトニアン固有状態を求める必要がないことに注意。実際、ハミルトニアンの固有状態をあからさまに求めることができる場合など、ほとんどないのである。

<sup>53</sup> 古典近似をボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件にもとづいて議論している教科書もあるのだが、その論法の場合は相互作用のある多粒子の系には拡張できない。