

[量子統計力学から古典統計力学の簡便な導出]

講義では不確定性関係から、位相空間で h あたり 1 個の状態があるので、ということで古典統計力学の式

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N} \int_0^L dq_1 \dots \int_0^L dq_{3N} \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\}))$$

を導いた（というより説明した程度か）が、確かにこれだけの説明ではなんとも物足りない。そのせいか、多くの人からこの点について質問を受けた。そこで、3年生の量子力学の知識の範囲でなんとか理解できるように量子統計力学から古典統計力学を純粋に計算で導いてみる。なお、ブラケット記法とその意味は理解しているものとする。

まず簡単のために 1 自由度の場合を考える。この系の古典的なハミルトニアンを $H(q, p)$ と書こう。この場合 p と q は c -数である。これによるボルツマン因子 $\exp(-\beta H(q, p))$ を c -数 p と q について、次のようにテーラー展開できるとする。

$$\exp(-\beta H(q, p)) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} q^n p^m \quad (1)$$

次に同じ系の量子力学を考え、 \hat{p} を運動量演算子、 \hat{q} を座標演算子とすると、ハミルトニアンは $H(\hat{q}, \hat{p})$ と書ける。これを同様にテーラー展開することを考える。このとき、 \hat{p} と \hat{q} の交換関係 $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ を無視すれば、 c -数と同じに計算できるので、同じフーリエ係数を用いて

$$\exp(-\beta H(\hat{q}, \hat{p})) \simeq \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \hat{q}^n \hat{p}^m$$

が成り立つはずである。交換関係を無視したのでこの近似は古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$) でのみ正しい。¹ これを用いて分配関数を書くと

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta H(\hat{q}, \hat{p})) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \text{Tr} \hat{q}^n \hat{p}^m = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \int_0^L dq \langle q | \hat{q}^n \hat{p}^m | q \rangle$$

\hat{p} と \hat{q} の固有状態を完全系として用いる

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle \left(p = \frac{2\pi\hbar n}{L} \right), \quad \hat{q} |q\rangle = q |q\rangle \quad (0 \leq q < L) \quad \langle q' | q \rangle = \delta(q - q')$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \sum_p \int_0^L dq \langle q | \hat{q}^n | q \rangle \langle q | p \rangle \langle p | \hat{p}^m | p \rangle \langle q | p \rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} \sum_p \int_0^L dq q^n p^m |\langle q | p \rangle|^2$$

$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L dq \exp\left(\frac{ipq}{\hbar}\right) |q\rangle \quad \text{なので} \quad \langle q | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(\frac{ipq}{\hbar}\right) \quad \text{これを使うと}$$

$$= \sum_p \int_0^L dq \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm} q^n p^m \frac{1}{L}$$

¹ もし交換関係を無視しないと $pp..qq..ppp..$ 等いろんな順序の積が出てきて、これを交換関係を使って整理すると、同じような形に整理はできるが係数は必ずしも古典の場合の C_{nm} と一致しない

$$\begin{aligned}
&= \sum_p \int_0^L dq \exp(-\beta H(q, p)) \frac{1}{L} \\
&= \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_0^L dq \exp(-\beta H(q, p)) \frac{1}{L} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_0^L dq \exp(-\beta H(q, p))
\end{aligned}$$

古典統計力学での分配関数の表式が得られた

多粒子系の場合も同じように考える。ただし、とりあえずすべての粒子は区別できるものとする。 i を自由度の番号として ($i = 1, \dots, 3N$)、前と同様に

$$\exp(-\beta H(\{\hat{q}_i, \hat{p}_i\})) \simeq \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \prod_{i=1}^{3N} \hat{q}_i^{n_i} \prod_{i=1}^{3N} \hat{p}_i^{m_i}$$

と近似する。後は変数が増えただけで計算は前と同じである。分配関数は

$$\begin{aligned}
Z &= \text{Tr} \exp(-\beta H(\{\hat{q}_i, \hat{p}_i\})) \\
&= \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \text{Tr} \prod_{i=1}^{3N} \hat{q}_i^{n_i} \prod_{i=1}^{3N} \hat{p}_i^{m_i} \\
&= \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \sum_{p_1} \dots \sum_{p_{3N}} \int_0^L dq_1 \dots \int_0^L dq_{3N} \langle q_1, q_2, \dots | \prod_{i=1}^{3N} \hat{q}_i^{n_i} | q_1, q_2, \dots \rangle \\
&\times \langle q_1, q_2, \dots | p_1, p_2, \dots \rangle \langle p_1, p_2, \dots | \prod_{i=1}^{3N} \hat{p}_i^{m_i} | p_1, p_2, \dots \rangle \langle p_1, p_2, \dots | q_1, q_2, \dots \rangle \\
&= \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \sum_{p_1} \dots \sum_{p_{3N}} \int_0^L dq_1 \dots \int_0^L dq_{3N} |\langle q_1, q_2, \dots | p_1, p_2, \dots \rangle|^2 \prod_{i=1}^{3N} (q_i^{n_i} p_i^{m_i}) \\
&|\langle p_1, p_2, \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^{3N}}} \prod_{i=1}^N \int_0^L dq_i \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i\right) | q_1, q_2, \dots \rangle \text{ なので} \\
&\langle q_1, q_2, \dots | p_1, p_2, \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{L^{3N}}} \exp\left(i \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i\right) \text{ より} \\
&|\langle q_1, q_2, \dots | p_1, p_2, \dots \rangle|^2 = \frac{1}{L^{3N}} \text{これを使うと} \\
&= \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \sum_{p_i} \int_0^L dq_i q_i^{n_i} p_i^{m_i} \right) \frac{1}{L^{3N}} \\
&= \frac{1}{L^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \sum_{p_i} \int_0^L dq_i \right) \sum_{\{n_i, m_i\}} C_{\{n_i, m_i\}} \left(\prod_{i=1}^{3N} q_i^{n_i} \prod_{i=1}^{3N} p_i^{m_i} \right) \\
&\text{ここで } \sum_{p_1} \dots \sum_{p_{3N}} \int_0^L dq_1 \dots \int_0^L dq_{3N} \text{ のことを } \left(\prod_{i=1}^{3N} \sum_{p_i} \int_0^L dq_i \right) \text{ と書いた} \\
&= \frac{1}{L^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \sum_{p_i} \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\})) \\
&= \frac{1}{L^{3N}} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\}))
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\}))$$

実際には粒子は区別できないから $N!$ で割って

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \int_0^L dq_i \right) \exp(-\beta H(\{q_i, p_i\}))$$

(以下は3年生の途中ではちょっと難しいかも知れない)

この方法では $\frac{1}{N!}$ の因子はあとから手に入れるしかない。きちんと計算で導くには、波動関数の中に「区別できない」ことを組み込んでおく必要がある。「区別できない」ことを表すには、もとの状態 $|p_1, p_2, \dots\rangle$ からすべての可能な名前付け替えをした状態の重ね合わせ状態を用いればよい。ただし、粒子の種類によって、2つの粒子を入れ替えたときに符号が変わる場合(フェルミ粒子、電子、陽子など)と変わらない場合(ボーズ粒子、光子など)があり得る。変わるような重ね合わせ方を反対称化、変わらない重ね合わせ方を対称化という。従って、重ね合わせた後の規格化も考慮すると

1. 対称化した場合

$$|p_1, p_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P |p_{P1}, p_{P2}, \dots\rangle$$

$$|q_1, q_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P |q_{P1}, q_{P2}, \dots\rangle$$

2. 反対称化した場合

$$|p_1, p_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |p_{P1}, p_{P2}, \dots\rangle$$

$$|q_1, q_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |q_{P1}, q_{P2}, \dots\rangle$$

と書ける。ただし、 P は置換 $(1, 2, \dots, N) \rightarrow (P1, P2, \dots, PN)$ であり、すべての可能な置換について和をとる。また、左辺の $|p_1, p_2, \dots\rangle, |q_1, q_2, \dots\rangle$ では p_i や q_i はある決まった順(たとえば大きさの順)にならんでいるものとする。(この議論では、「自由度」について(反)対称化するのでなく「粒子」について(反)対称化するので i は粒子の番号とし $i = 1, \dots, N$ とした。紛らわしければ i の代わりに別の文字を用いるとよい。)また、古典極限では p_i はほとんど連続量になるので、おなじ p_i を持つ粒子が2個以上あるようなケースは無視してよいのでいい加減に扱った。(もし同じ p_i を持つ粒子があると、その2つを入れ替えてももともと何も変わらないので、ちゃんと考えると右辺に現れる状態の数が変わり、規格化因子が変わることに注意)

この基底を用いて同じ計算を行うと、 $|p_1, p_2, \dots\rangle$ や $|q_1, q_2, \dots\rangle$ で p_i や q_i が決まった順にならんでいることから、 p_i や q_i の積分範囲について制限が生じるが、置換 P について和を取ることで、結局全領域で積分することになる。ただし、規格化因子から出る $1/N!$ が残るので正しい結果が得られる。

すなわち、古典統計力学を導くには

1. 運動量と座標の交換関係を無視

2. 1つの状態を2つ以上の粒子が占めているときの場合の数をいいかげんにする

の二つの近似が必要である。前者の近似は理想気体については必要ない。 H が p だけの関数だからである。しかし、理想気体でも後者の近似は行わないと古典極限は導けない。逆に後者の点をちゃんと考えるとフェルミ統計・ボーズ統計の違いが現れ本質的な量子現象の理解につながる（後期の講義でやる）。