講義ノート

統計力学 II

久保亮五（東大理）

§3 Generalized Exponential Functions and Generalization of "Average"

このような話をする意図は、統計力学などで、色々なexponential function や average によく出合うが、それらを統一的見地から眺めて置くことは理解を深めるのに役立つと思うからである。まずexponential function e^x は

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n \tag{3.1}$$

によつて定義される。x，y が c-number であれば、上の定義から

$$\begin{aligned} e^{x+y} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (x+y)^n \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} x^p \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{q!} x^q \\ &= e^x \cdot e^y \end{aligned} \tag{3.2}$$

このようなexponential function の性質を拡張することは、色々な方法でできるし、又実際その必要がある。量子力学では operator の exponential function が現れるが、x，y が operator だつたら、x と y とは必ずしも commute しないから

$$e^{x+y} = e^x \cdot e^y$$

のようには書けない。しかし、そのような時にも、どのようにやるか prescription を約束して置けば上のように書くことができる。

久保亮五

e^{x+y}の展開で

x,y が commute する	x,y が commute しない
$(x+y)^0 = 1$	1
$(x+y)^1 = x+y$	$x+y$
$(x+y)^2 = x^2+2xy+y^2$	$x^2+xy+yx+y^2$
$(x+y)^3 = x^3+3x^2y+3xy^2+y^2$	$x^3+x^2y+yx^2+xy^2+y^2x$
	$+xyx+yxy+y^3$
-----	-----

一方 $e^x \cdot e^y$ では、x , y が commute しないとき

$$1$$

$$x+y$$

$$\frac{x^2}{2}+xy+\frac{y^2}{2}=\frac{1}{2}(x^2+2xy+y^2)$$

$$\frac{x^3}{3!}+\frac{x^2y}{2}+\frac{xy^2}{2}+\frac{y^3}{3!}=\frac{1}{3!}(x^3+3x^2y+3xy^2+y^3)$$

---- ----

そこで、x , y が commute しないとき

$$e^{x+y}=1+(x+y)+\frac{1}{2!}(x^2+xy+yx+y^2)+\frac{1}{3!}(x^3+x^2y+yx^2+xy^2+y^2x$$
$$+xyx+yxy+y^3)+\cdots\cdots \tag{3.3}$$

一方 $e^x \cdot e^y=1+(x+y)+\frac{1}{2!}(x^2+2xy+y^2)+\frac{1}{3!}(x^3+3x^2y+3xy^2+y^3)+\cdots \quad (3.3')$

$e^x \cdot e^y$の展開形をe^{x+y}の展開と同じ形に持つて行くためには、xy があつたら yx も考えて、加え

$$xy \rightarrow \frac{1}{2}(xy+yx) \tag{3.4}$$

とし、x^2yがあつたら、yx^2 も xyx も考えて

$$x^2y \rightarrow \frac{1}{3}(x^2y+xyx+yx^2) \quad (3.4')$$

とする。

一般に

$$x^p y^q \xrightarrow{S} 1 \Big/ \frac{(p+q)!}{p!q!} \cdot \sum_P P(x^p y^q) \tag{3.5}$$

という対称化の操作をすればよい。そういう操作をすれば両者は確かに等しくなる。このprescription のもとに

$$e^{x+y} = e^x \cdot e^y$$

と書く事ができる。或はexplicit に

$$S(e^{x+y}) = S(e^x \cdot e^y) \tag{3.6}$$

左辺のSは書いても書かなくても同じことである。

他のprescription も可能である。

常にxをyの左に来るように並べるordering の operator を O とすると

$$\begin{aligned} O(e^{(x+y)}) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} O(x+y)^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{p=0}^{n} \binom{n}{p} x^p y^{n-p} \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{p!q!} x^p y^q \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} x^p \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{q!} y^p \\ &= e^x \cdot e^y \equiv O(e^x \cdot e^y) \end{aligned} \tag{3.7}$$

又　2次以上の巾をすべてneglect するという leveling の operator L を使つても出来る：

$$L(e^x) = 1 + x \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned} L(e^x \cdot e^y) &= L(1+x+\frac{x^2}{2}+\cdots)(1+y+\frac{y^2}{2}+\cdots) \\ &= 1+x+y+xy \end{aligned} \tag{3.9}$$

一方

$$L(e^{x+y}) = 1 + (x+y) + \frac{1}{2}(x+y)^2$$

$$= 1 + x + y + xy \tag{3.9'}$$

但し　x，yは交換可能であるとしている。

従つて

$$L(e^{x+y}) = L(e^x \cdot e^y) \tag{3.10}$$

このように指数函数の計算は色々なprescription を約束することによつて一般化できる。

次にAをあるaverage operator とする：

$$A(e^{i\sum_j \xi_j x_j}) = \Sigma \cdots \Sigma \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_N)^{\nu_N}}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_N!} \cdot A(x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N}) \tag{3.11}$$

ここで$A(x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N})$はmoment である。

このaverage operator はnormalization condition

$$A(1) = 1$$

を満足するものとする。更に

$$A(e^{i\sum_j \xi_j x_j}) = \exp\left[\Sigma \cdots \Sigma' \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_N)^{\nu_N}}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_N!} \langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N}\rangle_c\right] \tag{3.11'}$$

一般化されたexponential function の場合には、何かprescription を約束しなければならない。x_j をc-number or q-number とし、exponential function

$$Q\,e^{i\sum_j \xi_j x_j} = e_Q^{i\sum_j \xi_j x_j} \tag{3.12}$$

をあるprescription の下に定義されたexponential function であるとする。Qはx_jの product に作用してsymmetrization, ordering, leveling 等を行うoperator である。

この時 (1.8)，(1.8')は、夫々

$$A(Qe^{i\Sigma_j \xi_j x_j}) = \Sigma\cdots\Sigma \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_N)^{\nu_N}}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_N!} A(Q x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N}) \quad (3.13)$$

$$A(Qe^{i\Sigma_j \xi_j x_j}) = \exp[\Sigma\cdots\Sigma' \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_N)^{\nu_N}}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_N!} \langle Q x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N}\rangle_c \quad (3.13')$$

のように理解される。

x_j が q-number の時、average operation を施した結果が c-number ならば cumulant と moment との関係は以前の通りであるし、又 uncorrelated variables の cumulant average は 0 である、等のことも今迄通り成立つ。例えば

$$\langle 0\, x_1 x_2\rangle_c = \langle 0\, x_1 x_2\rangle - \langle x_1\rangle\langle x_2\rangle \quad (3.14)$$

average operation を施したあとでも尚 q-number である場合がある。例えば Hilbert Space のある Subspace について trace を取つても結果は依然として q-number である。そのような時には

$$\langle 0 x_1 x_2\rangle = \langle 0 x_1 x_2\rangle - 0\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle \quad (3.14')$$

であるし、又 $\langle\ \ \rangle_c$ 同志の product を作る時にも順序に気をつけなければならない。従つて (3.13′) 式は

$$A(Qe^{i\Sigma_j \xi_j x_j}) = Q\exp[\Sigma\cdots\Sigma' \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_N)^{\nu_N}}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_N!} \langle Q x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}\cdots x_N^{\nu_N}\rangle_c] \quad (3.15)$$

のように解釈しなければならない。

このような注意の下に moment と cumulant の間の関係は以前のまま保たれる。又 uncorrelated variable の cumulant average は 0 である等のことも、今迄同様に成立つ。

以上の事を summarize して次の theorem を得る。

Theorem V

moment, cumulant, cumulant function の概念は、average operation を適当に定義し、variable の product を定義する prescription を適当に約束した上で c-number or q-number の場合に拡張できる。そして (1.8) (1.8') に対応して

$$\langle \exp_Q(i\sum_j \xi_j x_j)\rangle = \exp_Q\langle \exp_Q(i\sum_j \xi_j x_j)-1\rangle_c$$
$$= \exp_Q\left[\sum{}' \prod \frac{(i\xi_i)^{\nu_j}}{\nu_j\,!}\langle Q\prod x_j^{\nu_j}\rangle_c\right] \qquad (3.16)$$

尚 $\langle Q\prod x_j^{\nu_j}\rangle$ は explicit に moment で表わされる。

よく知られている例は chronologically ordered expansion である：

$$\langle \exp_{\rightarrow}(\int_a^b x(t')\,dt')\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int_a^b dt_1\int_a^b dt_2\cdots\int_a^b dt_n\langle 0_{\rightarrow}x(t_1)\,x(t_2)\cdots x(t_n)\rangle$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}\int_a^b dt_1\int_a^{t_1}dt_2\int\cdots\int_a^{t_{n-1}}dt_n\langle x(t_n)\cdots x(t_1)\rangle$$
$$= \exp\left[\sum_{n=1}^{\infty}\int_a^b dt_1\int\cdots\int_a^{t_{n-1}}dt_n\langle x(t_n)\cdots x(t_1)\rangle_c\right] \qquad (3.17)$$

ここに $x(t)$ は q-number, 又 symbol → は展開項で変数 x の積を作る時、印の向きに時間が増加するように変数 $x(t)$ を配列せよという命令を表わす。

§ 4 Some examples

1) Ursell-Mayer Expansion of Classical Gases

古典統計力学における不完全気体の問題を考えよう。ハミルトニアンを

$$H = \sum\frac{p^2}{2m} + \sum_{\langle ij\rangle} v(r_i - r_j) \qquad (4.1)$$

と仮定すれば Partition function は

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int\cdots\int d\Gamma e^{-\beta H}$$

N は粒子数

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \cdots \int d\Gamma e^{-\beta(\Sigma \frac{p^2}{2m} + \Sigma v_{ij})}$$

$$= Z_0 \langle e^{-\beta \Sigma v_{ij}} \rangle = e^{-\beta F_N} \tag{4.2}$$

Z_0 は kinetic energy に対する partition function である。
この場合反撥力の potential が、非常に大きくなるから、β による cumulant expansion は収歛が悪い。そこで

$$e^{-\beta \Sigma v_{ij}} = \Pi(1 + f_{ij})$$

$$f_{ij} = e^{-\beta v_{ij}} - 1 \qquad \text{とかけば}$$

$$e^{-\beta \Sigma v_{ij}} = e_L^{\Sigma f_{ij}}$$

この L は leveled exponential を意味する。

$$F_N = F_N^0 + F_N'$$

F_N^0 : perfect gas の free energy

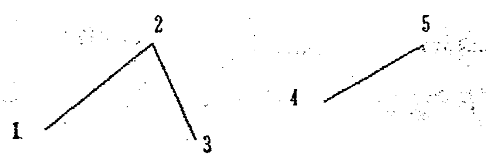
F_N' : interaction よりの寄与

$$e^{-\beta F_N'} = \langle e_L^{\Sigma f_{ij}} \rangle = \exp \langle e_L^{\Sigma f_{ij}} - 1 \rangle_c$$

と symbolical に書ける。
従つて

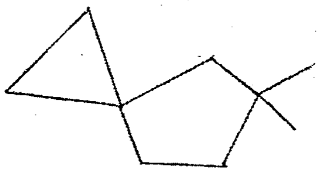
$$-\beta F_N' = \langle e_L^{\Sigma f_{ij}} - 1 \rangle_c \tag{4.3}$$

この右辺の展開項は $\langle L \Pi f_{ij} \rangle_c$ の形の cumulant から成る。
ここに現われる $f_{12} f_{23} \cdots$ のような積は bonds の diagram で表現できる。



bonds の disconnected diagram に対する cumulant は、cumulant の一般的性質より 0 となるから、connected bond diagram を考えればよいが、f_{ij} が 2 粒子の相対距離のみによるならば、それらはさらに

単純化される。下図のように、一点でのみつながつている二部分に分けられる



graph の積分は各部分の積分に分れるから、定理 I の意味でそのような diagram に関する cumulant は零となる。このような diagram を reducible diagram という。したがつて (4.3) の展開には irreducible diagrams だけが残ることになる。さらに、cumulant $\langle L\Pi f_{ij}\rangle_c$ を moment で表わすと

$$\langle L\Pi f_{ij}\rangle_c = \langle\Pi f_{ij}\rangle + \Sigma\langle\ \rangle\langle\ \rangle + \cdots \tag{4.4}$$

となるが、第二項以下は $N\to\infty$, $V\to\infty$ の極限で零になることが示される。定義 (4.2) によつて moments は一般に

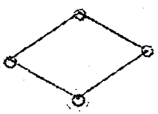
$$\langle\Pi f_{ij}\rangle = V^{-N}\int\cdots\int(\Pi f_{ij})\,d\{N\}$$

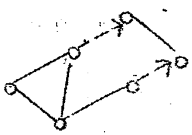
という形をもつ。この integrand に含まれない $(N-n)$ 個の変数について、積分すると

$$= V^{-n}\int\cdots\int(\Pi f_{ij})\,d\{n\}$$

さらに f_{ij} が相対距離のみによつているので、1回積分出来るから

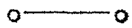
$$= V^{-(n-1)}\int\cdots\int(\Pi f_{ij})\,d\{n-1\} \tag{4.5}$$

たとえば  のような diagram は V^{-3} に比例する (4.4) で moments の積に分れる項 $\Sigma\langle\ \rangle\langle\ \rangle$ のそれぞれはたとえば下図の diagram のようなものであるが、この例では左，右の diagram はそれぞれ V^{-3}, V^{-1} に比例する。

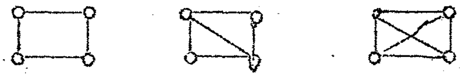


このように (4.4) の第一項以外の積分はいくつかの粒子が別々の diagram に2度以上含まれるために $\frac{1}{V}$ のべきが高くなり、従つて $V\to\infty$ の極限では、第一項に対して零となる。第一項は (4.5) の形で以下に見るように実際、F'_N を extensive な量として与える。

irreducible diagram の簡単な例は

2 particles 

3 particles 

4 particles 

上の議論により (4.3)は次のようになる

$$\sum_{n=1}^{N} \binom{N}{n+1} \sum_{\substack{\text{all graphs}\\ \text{for } n+1}} \underset{\text{irreducible graph}}{\langle \Pi f_{ij} \rangle} \tag{4.6}$$

ここで β_n を $\Sigma\langle \Pi f_{ij} \rangle = \frac{n!}{V^n}\beta_n$ で定義すると

$$-\beta F_N' = \Sigma \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!}\frac{n!}{V^n}\beta_n$$

$n \ll N$, $v = V/N$ とすると

$$= N\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\beta_n}{n+1}v^{-n} \tag{4.7}$$

これは free energy の Ursell-Mayer expansion (Virial expansion) である。

2) Ising model の他の取扱い

partition function は

$$Z = \sum_{\sigma} e^{\beta\Sigma\sigma_i\sigma_j} \tag{4.8}$$

ここで σ_i, $\sigma_i\sigma_j$ は±1 の値をとるから、

$$= \sum_{\sigma} \Pi \cosh\beta\cdot(1+\kappa\sigma_i\sigma_j)$$

但し $\kappa = \tanh\beta$ である。

z を nearest neighbor の数とすると、さらに

$$Z = (\cosh\beta)^{\frac{1}{2}Nz}\quad \Sigma\,\Pi(1+\kappa\sigma_i\sigma_j)$$

$$= (2\cosh\beta)^{\frac{1}{2}Nz}\langle \Pi(1+\kappa\sigma_i\sigma_j)\rangle \tag{4.9}$$

ここで平均は次のような意味である。

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{\sigma=\pm 1} f}{\sum_{\sigma=\pm 1} 1}$$

leveled exponential を用いれば (4.9)は

$$Z = Z_0 \langle \Pi(1+\kappa\sigma_i\sigma_j)\rangle = Z_0 \langle e_L^{\kappa\Sigma\sigma_i\sigma_j}\rangle$$

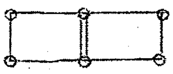
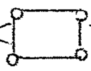
$$= Z_0 \ \exp \langle e_L^{\kappa\Sigma\sigma_i\sigma_j} - 1\rangle_c \qquad (4.10)$$

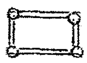
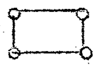
この cumulant はまた、格子上の connected bond diagrams で表わされる。磁場 0 の場合は、diagram の各格子点は偶数個の bonds をもたねばならない。connected diagram は文字通り、lattice の上でつながつたものである。このようにして得られる κ の series は § 2 でふれた、β の series よりも収斂はよい。

leveled exponential の cumulant について一つ注意することは cumulant diagram には、同じ bond が二つ以上重なるものも、一般には、入つてくる点である。（前の不完全気体の例では、しかしそのようなものは $V\to\infty$ の極限で消える）。たとえば

$$\langle Lx_1^2\rangle_c = \langle Lx_1^2\rangle - \langle Lx_1\rangle\langle Lx_1\rangle = -\langle Lx_1\rangle^2$$

である。したがつて、例えば

<  >$_c$ = $-$<  >^{2}

<  >$_c$ = $-$<  >^{2}

が (4.10)の計算に現れる。

磁場がある場合には

$$Z = \Sigma\, e^{\beta\Sigma\sigma_i\sigma_j - \alpha\Sigma\sigma_i} \qquad (\alpha = H\mu/kT)$$

$$= Z_0(\cosh\alpha)^N \langle e_L^{\Sigma\kappa\sigma_i\sigma_j}\rangle_\alpha \qquad (4.11)$$

但し

$$<A>_\alpha = \frac{\Sigma e^{\alpha\Sigma\sigma_i}A}{\Sigma e^{\alpha\Sigma\sigma_i}}$$

により

$$<e_L^{\Sigma\kappa\sigma_i\sigma_j}>_\alpha = \exp<e_L^{\Sigma\kappa\sigma_i\sigma_j}-1>_{\alpha,c} \tag{4.12}$$

の cumulant diagrams の各頂点は磁場との連絡を含めて偶数個の bonds をもつものが現れる。以上のような考え方で Ising model の高温展開を求めることは良い練習問題である。

3) Perturbation による一般展開

ハミルトニアンが

$$H = H_0 + H_1$$

であるとき partition function を

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H_0+H_1)}$$

$$= Z_0 <e^{-\beta H_1}> \tag{4.13}$$

$$= Z_0 \exp<e^{-\beta H_1}-1>_c \tag{4.14}$$

ただし

$$<e^{-\beta H_1}> = \frac{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H_0+H_1)}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0}} \tag{4.15}$$

このように、形式的にかくことは差支えないが、(4.13)のもともとの意味から、(4.14)の各々の cumulant では、H_1 が H_0 と完全に対称化された積として入っていることを記憶しなければならない。たとえば

$$<H_1^n> = \frac{\mathrm{Tr}\, S(e^{-\beta H_0}H_1^n)}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0}} \quad ,$$

（Sは H_0 と H_1 との対称化）、この対称化をふつうの operator 形式でかけば

$$<H_1^n> = \frac{1}{\beta^n} \frac{\mathrm{Tr}\int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda} d\lambda_2 \cdots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n\, e^{-\beta H_0} H_1(\lambda_1)\cdots H_1(\lambda_n)}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_0}} \tag{4.17}$$

となる。ただし

$$H_1(\lambda) = e^{\lambda H_0} H_1 e^{-\lambda H_0} \tag{4.18}$$

したがつて (4.14)は

$$Z = Z_0 \exp\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \cdots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n \langle H_1(\lambda_1) \cdots H_1(\lambda_n) \rangle_c \} \tag{4.19}$$

とかかれる。これはordered exponential についての cumulant (3.17) の例である。

ordered exponential はよく知られているが、念のために公式をあげておく。すなわち

$$e^{a+b} = e^a e_{\leftarrow}^{\int_0^1 e^{-\lambda a} b e^{\lambda a} d\lambda} \equiv e^a e_{\leftarrow}^{\int_0^1 b(\lambda) d\lambda}$$

$$= e^a \{ 1 + \int_0^1 d\lambda\, b(\lambda) + \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2\, b(\lambda_1)\, b(\lambda_2)$$

$$+ \cdots + \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \cdots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n\, b(\lambda_1) \cdots b(\lambda_n) + \cdots \} \tag{4.20}$$

また

$$e^{a+b} = e_{\rightarrow}^{\int_0^1 e^{\lambda a} b e^{-\lambda a} d\lambda} \cdot e^a$$

$$= e_{\rightarrow}^{\int_0^1 b(-\lambda) d\lambda} e^a$$

$$= \{ 1 + \int_0^1 d\lambda\, b(-\lambda) + \cdots + \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \cdots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n\, b(-\lambda_n) \cdots b(-\lambda_2)\, b(-\lambda_1)$$

$$+ \cdots \} e^a \tag{4.21}$$

ただし

$$b(\lambda) = e^{-\lambda a}\, b\, e^{\lambda a}$$

この証明には

$$e^{s(a+b)} = e^{sa} f_{\leftarrow} = f_{\rightarrow} e^{sa}$$

とおき $f_{\leftarrow}$ または $f_{\rightarrow}$ を s の函数とし

$$f_{\leftarrow} = e^{-sa} e^{s(a+b)}$$

$$f_{\rightarrow} = e^{s(a+b)} e^{-sa}$$

を微分して得られる式

$$\frac{d f_{\leftarrow}}{d s} = b(s) f_{\leftarrow} \quad , \quad \frac{d f_{\rightarrow}}{d s} = f_{\rightarrow} b(-s)$$

を積分すればよい。

§5 Two Typical Distributions (Gaussian and Poisson)

randon variable を X とすると、characteristic function $C(\xi)$ は

$$C(\xi) = \langle e^{i\xi X} \rangle \text{ となり}$$

$$= \exp(\text{cumulant}) \text{ となる。}$$

この cumulant の展開が二次までで終るとき、分布は Gaussian であるという。

$$= \exp\left(i\xi\langle X\rangle - \frac{\xi^2}{2}\langle X^2\rangle_c\right)$$

このときの分布函数は Fourier 逆変数で求まる。

$$f(X') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} C(\xi)\, e^{-i\xi X'} d\xi$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle X^2\rangle_c}} \exp\left\{-\frac{1}{2\langle X^2\rangle_c}(X' - \langle X\rangle)^2\right\} \qquad (5.1)$$

これを多次元の場合に拡張しよう。

$$C(\vec{\xi}) = \langle e^{i\vec{\xi}\vec{X}} \rangle$$

$$= e^{i\vec{\xi}\langle\vec{X}\rangle - \frac{1}{2}\vec{\xi}\langle XX\rangle_c\vec{\xi}} \qquad (5.2)$$

が Gaussian である。$\langle XX\rangle_c$ はテンソルである。

再びFourier 逆変換すると、n次元のGaussian distribution

$$f(\vec{X}^1) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}(\det A)^{\frac{1}{2}}} \exp\{-\frac{1}{2}(\vec{X}^1 - \langle X\rangle)A(\vec{X}^1 - \langle X\rangle)\} \quad (5.3)$$

を得る。

さらに拡張してXが連続変数tをparameterにもつとする。即ちrandon variable は $X(t)$である。この場合$X(t)$は Gaussian process とよばれる。Gaussian process の特徴はどの$X(t_1),\cdots X(t_n)$ $(n=1, 2, \cdots)$ についても分布がGaussian distribution であることである。

characteristic functional は

$$C[\xi] = \langle e^{i\int\xi(t)X(t)dt}\rangle$$

$$= \exp(i\int\xi(t)\langle X(t)\rangle dt + i^2\int dt_1 dt_2 \xi(t_1)\xi(t_2)\langle X(t_1)X(t_2)\rangle_c) \quad (5.4)$$

となる。したがつて、このprocessは2次のcorrelation function $\langle X(t_1)X(t_2)\rangle_c$ で完全に規定される。

物理現象では、しばしばGaussian distribution, process が現われるが、その理由は中央極限定理 (central limit theorem) に求められる。

randon variable Xが沢山のcomponents x_j の和である場合

$$X = \sum_{j=1}^{N} x_j$$

変数Xの characteristic function は

$$C(\xi) = \langle e^{i\xi X}\rangle = \langle e^{i\xi\Sigma x_j}\rangle$$ となる。

全ての x_j が独立であると

$$= \Pi\langle e^{i\xi x_j}\rangle$$

$$= \Pi \exp\{i\xi\langle x_j\rangle - \frac{\xi^2}{2}\Sigma\langle x_j^2\rangle_c - \frac{i\xi^3}{3!}\Sigma\langle x_j^3\rangle_c + \cdots\cdots\}.$$

$\langle x_j^2\rangle_c = 0(\delta^2)$ とすると $\langle X^2\rangle_c = 0(N\delta^2)$ である。さらに $\langle x_j^3\rangle_c = 0(\delta^3)$ etc であるならば、$\Sigma\langle x_j^3\rangle_c \sim N\delta^3$ となり、$N\delta^2$ を有限にするように $N\to\infty$, $\delta^2\to 0$ となる極限では、$N\delta^2\sim 1$, $N\delta^3\sim\delta$ となつて、カツコの中の第三項以下が無視できる。これが中央極限定理の内容である。

全ての x_j が必ずしも独立でないとき

$$\langle e^{i\xi X}\rangle = \exp\left[i\xi\,\Sigma\langle x_j\rangle - \frac{\xi^2}{2}\left\{ \Sigma\langle x_j^2\rangle_c + 2\Sigma\langle x_i x_j\rangle_c \right\} + \cdots\right]$$

であるが、$\Sigma\langle x_j^2\rangle_c \sim N\delta^2$，かつ $\sum_j\langle x_i x_j\rangle_c \sim \delta^2$ すなわち変数 $x_1, x_2, \cdots$ のあいだの相関が充分局在しているとすれば、2次の cumulant は $N\delta^2$ のオーダー、また3次以上の cumulants が $0(N\delta^3)$ であるならば、相関があつても中央極限定理が成立つ。

マクロな系のエネルギー，磁気モーメント等は、各粒子のエネルギー，相互作用のエネルギー，磁気モーメント等の和であり、その意味において中央極限定理が一般に成立する。エネルギーのゆらぎ、磁気モーメントのゆらぎなど、マクロな量のゆらぎは、一般に Gaussian である。しかし phase change の critical point などでは、中央極限定理が破れ、Gaussian distribution でなくなる。これは phase change の興味ある一つのポイントであろう。

Gaussian process についても、同様の意味の中央極限定理がある。

$$X(t) = \sum_{j=1}^{N} x_j(t)$$

のように $X(t)$ が沢山の成分より成る場合、各成分が独立で

$$\langle x_i(t_1)\, x_j(t_2)\rangle_c = 0(\delta^2)$$

$$\langle x_i(t_1)\, x_j(t_2)\, x_j(t_3)\rangle_c = 0(\delta^3)$$

の条件がみたされるような場合 $N\delta^2\to$ finite ($N\to\infty$, $\delta\to 0$) では $X(t)$ の特性函数 $C[\xi]$ は

$$C[\xi] = \exp\left\{\cdots - \frac{1}{2}\iint \xi(t_1)\xi(t_2)\langle X(t_1)X(t_2)\rangle_c\, dt_1\, dt_2\right\}$$

となつてX(t)はGaussian になる。各成分が独立でなくとも、それらの相関があんまりひろがつていなければ、同じことである

以上は、中央極限定理の大体の意味を述べたまでで、厳密な証明ではない。（たとえば、高次のmoments が存在しない場合等の吟味）。重要なことは、高次のcumulants の大きさ（分布のひろがり方に対する制限）で、各成分がいずれも、どんぐりの背くらべで、特に傑出したものはない、という条件である。これが成立しない場合には、中央極限定理は成立たず、Xが多数の成分から成る場合にでも、Gaussian distribution に従がわないことが起りうる。

その典型的な例はPoisson distribution である。たとえばgas の中に小さい体積vをとり、その中に見出される分子の数nを確率的に考えてみよう。変数nを、その体積をvとして

$$n = \sum_{j=1}^{N} \Delta(r_j) \qquad \text{但し} \quad \Delta(r) \begin{cases} = 1 & r \in v \\ = 0 & r \notin v \end{cases} \tag{5.5}$$

とかく。vが十分小さく、nが小さい数であるとGaussian distribution と大分様子が違つて来る。即ち $v/V \to 0$ $N \to \infty$ $Nv/V = \bar{n}$ の極限において、nはPoisson distribution を示す。各分子が全く独立であるとすれば、体積vの中に分子がn個見出される確率P(n)は

$$P(n) = \binom{N}{n} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

となり、上の極限で

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$$

が成立つ。

上の導出は初等的であるが、もつと一般的には、次のように考えられる。変数nのcharasteristic function は

$$\langle e^{i\xi n} \rangle = \langle e^{i\xi \sum_j \Delta(r_j)} \rangle$$

$$= \langle \prod_{j=1}^{N} \{ 1 + (e^{i\xi \Delta(r_j)} - 1) \} \rangle \tag{5.6}$$

である。

$$e^{i\xi\Delta(x_j)}-1 \begin{cases} =0 & x_j \notin v \\ =e^{i\xi}-1 & x_j \in v \end{cases}$$

$e^{i\xi}-1$ の値が現われるのは ${}^{v}/_{V} \ll 1$ の確率である

$$=\langle e_L^{\sum_j (e^{i\xi\Delta(x_j)}-1)} \rangle$$

$$=\exp \langle e_L^{\sum_j (e^{i\xi\Delta(x_j)}-1)} -1\rangle_c$$

$$=\exp\{\sum_{j=1}^{N} \langle e^{i\xi\Delta(x_j)}-1\rangle+\cdots\cdots\}$$

確率 ${}^{v}/_{V}$ を考慮して

$$=\exp\{\frac{Nv}{V}(e^{i\xi}-1)+\cdots\cdots\} \tag{5.7}$$

二次の項は粒子が独立であると、次のようにして落ちる。

$$\langle e_L^{\sum(e^{i\xi\Delta(x_j)}-1)}-1\rangle_c$$

$$=\sum_{j=1}^{N}\langle e_L^{i\xi\Delta(x_j)}-1\rangle_c$$

であるから、$i\xi\Delta(x_j)=h(x_j)$ とおき

$$\langle e_L^{h(x_j)}-1\rangle_c=\langle Lh(x_j)\rangle+\langle Lh(x_j)^2\rangle_c+\cdots\cdots$$

$$=\langle h(x_j)\rangle+\langle Lh(x_j)^2\rangle-\langle Lh(x_j)\rangle^2+\cdots\cdots$$

（§ 4　例 2）参照）となる。

$\langle Lh(x_j)^2\rangle=0$　$\langle Lh(x_j)\rangle=i\xi\frac{v}{V}$ であるから (5.7) の 2 次の項は $N(\frac{v}{V})^2$ のオーダーとなるから、極限において、この項は落る。したがつて (5.7) は

$$\langle e^{i\xi n}\rangle=\exp\{\bar{n}(e^{i\xi}-1)\} \tag{5.8}$$

となる。一方

$$\langle e^{i\xi n}\rangle = \sum_{n'=0}^{\infty} P(n')\, e^{i\xi n'} = \sum_{n'=0}^{\infty} P(n')\, Z^{n'} \qquad (Z = e^{i\xi})$$

であるから (5.8) より

$$P(n) = e^{-\bar{n}}\, \frac{\bar{n}^{n}}{n\,!}$$

が直ちに得られる

$\langle e^{i\xi n}\rangle$ を ξ で展開してみると

$$\langle e^{i\xi n}\rangle = \exp\left\{ \bar{n}\, i\xi + \frac{(i\xi)^2}{2\,!}\bar{n} + \cdots \right\}$$

となるので、 (ideal) Poisson distribution では

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \bar{n} \\ \langle n^2 \rangle_c &= \bar{n} \\ &---- \\ \langle n^m \rangle_c &= \bar{n} \end{aligned} \tag{5.10}$$

が成立つ。

すなわちhigher order の cumulants は小さくならない*)。これは Gaussian distribution の場合と異つている点で、 cumulant 展開の先の方まで全部加え合せなければならない。

粒子間に interaction が存在するときには、この方法で一般的に取扱うことができる。

$$\exp \langle e_L^{\Sigma(e^{i\xi\Delta}-1)} - 1 \rangle_c$$

$$= \exp\left\{ \sum_{j=1}^{N} \langle e^{i\xi\Delta(x_j)} - 1 \rangle_c + \frac{1}{2}\sum_{j\neq k} \langle (e^{i\xi\Delta(x_j)} - 1)(e^{i\xi\Delta(x_k)} - 1) \rangle_c + \cdots \right\} \tag{5.11}$$

---

*) $\bar{n} \gg 1$ の場合には$\sqrt{\bar{n}}$ を単位にすれば高次の cumulant は小さくなり、 n は Gaussian に近づく。

$j=k$ の項は先と同様に極限においてなくなる。小さい体積v の中に2つの粒子j，kが存在するときに、$(e^{i\xi\Delta(x_j)}-1)(e^{i\xi\Delta(x_k)}-1)$ は $(e^{i\xi}-1)^2$の値をとるので、カッコの中の第二項は $\frac{1}{2}N(N-1)(\frac{v}{V})^2(e^{i\xi}-1)^2p$ とかける。p は interaction があるための correction である。

$$=\exp\{\overline{n}(e^{i\xi}-1)+\frac{1}{2}\overline{n}^2p(e^{i\xi}-1)^2+\cdots\cdots\} \tag{5.12}$$

問題を拡張して、体積Vの中に、小さい体積 v_1，v_2…をとり、v_1，v_2…の中の分子数を n_1，n_2，…として、n_1，n_2…の同時分布を求めるとすれば、characteristic function

$$<e^{i\xi_1n_1+i\xi_2n_2+\cdots}> \tag{5.13}$$

を同様に計算すれば良い。さらに一般的にいうと位置r の体積要素dv(r)の中の分子数を $\rho(r)dv(r)$ として、その分布を考えるとcharacteristic functional は

$$C[\xi]=<e^{i\int\xi(r)\rho(r)dv(r)}>$$

である。

これを函数微分して n_1，n_2…の分布を知ることができる。

さらに拡張して、時刻 t_1，t_2…で $v_1(t_1)$，$v_2(t_2)$…中の分子数 $n_1(t_1)$ $n_2(t_2)$…を数えるとすれば characteristic functional

$$C[\xi]=<e^{i\iint\xi(r,t)n(r,t)d\vec{r}dt}> \tag{5.14}$$

を求めることになる。特に ξ を $\sum_j\xi_j\delta(t-t_1)\Delta_j(r)$ とすればある時刻 t_1 でのnの分布の問題となる。(5.14)は §2の定理II に現れた形をもっているが、この定理を証明する際の条件が必ずしも満たされない場合があることを、これに関連して注意しておこう。(5.13)は

$$<e^{i\xi_1n_1+i\xi_2n_2+\cdots}>$$

$$=\exp\{\overline{n}_1(e^{i\xi_1}-1)+\overline{n}_2(e^{i\xi_2}-1)+\cdots+\square(e^{i\xi_1}-1)(e^{i\xi_2}-1)+\cdots\}$$

ただし

$$\bar{n}_1 = \bar{\rho}_1 dv_1 , \quad \bar{n}_2 = \bar{\rho}_2 dv_2 , \cdots$$

という形をもつから $dv_1, dv_2, \cdots \to 0$ として積分形にうつると

$$C[\xi] = \langle e^{i\iint \xi(r,t)\rho(r,t)\, dvdt} \rangle$$

$$= \exp\{ i \iint \langle \rho(r,t) \rangle dvdt (e^{i\xi(r,t)} - 1)$$

$$- \iiiint \langle \rho(r,t) \rangle \langle \rho(r',t') \rangle g(rt, r't') (e^{i\xi(r,t)} - 1)$$

$$\times (e^{i\xi(r',t')} - 1)\, dv dv' dt dt' + \cdots\cdots \} \qquad (5.15)$$

のようになる。これは § 2 定理 II の場合のように $\xi(r,t)$ についての series ではない。なぜならば $\langle(\rho dv)^2\rangle_c$ は Poisson distribution ならば $\langle \rho dv \rangle$ に等しく、$O(dv^2)$ にはならないからである。このように粒子数分布などの問題では、粒子数密度 $\rho(r)$ によつて連続変数をパラメーターとした確率変数を導入しても、$\rho(r)dv$ 自体が本来連続でないときには注意を要する。

量子化された波動函数 $\psi^{+}(r)$, $\psi(r)$ によつて粒子数を表すとき、また interaction energy などを求めるとき、ξ について展開された cumulant functions (Green functions) に対応する計算を行なうとすれば、このような注意が必要なものと思われる。 (5.15) の g は粒子分布の correlation を表わしている。

§ 6 Markoff process

random variable $x(t)$ の process を考える。$x(t)$ が t に実現する値を x' として $(x'_1\, t_1, x'_2, t_2, \cdots)$ という組を考える。このような stochastic process は n ケ $(n=1, 2, \cdots)$ の time points についての分布の probability $W_n(x'_1\, t_1 | x'_2\, t_2 | \cdots x'_n\, t_n)\, dx'_1\, dx'_2 \cdots dx'_n$ によつて表わされる。

Markoff process とは、この確率が

$$W_n(x'_1\, t_1 | x'_2\, t_2 | \cdots | x'_n\, t_n)\, dx'_1 dx'_2 \cdots dx'_n$$

$$= W_1(x_1' \, t_1)\, dx_1' \, P(x_1' \, t_1 \rightarrow x_2' \, t_2)\, dx_2' \cdots P(x_{n-1}' \, t_{n-1} \rightarrow x_n' \, t_n)\, dx_n' \tag{6.1}$$

と表わされるprocess である。$P(x_1' t_1 \rightarrow x_2' t_2)$ は t_1 に x_1' が実現されたとき、t_2 に x_2' が見出される probability density で transition probability とよばれる。

次のようなnotation を採ることにする。

$$P(x_1' \, t_1 \rightarrow x_2' \, t_2) \equiv (x_2' \,|\, P(t_2 \leftarrow t_1) \,|\, x_1') \tag{6.2}$$

これを $P(t_2 \leftarrow t_1)$ なるmatrix の要素と考えれば、このtransition matrix は

$$P(t \leftarrow t_0) = P(t \leftarrow t') \, P(t' \leftarrow t_0) \tag{6.3}$$

の性質をもつ。このmatrix product は x' が連続のときは、x' の積分で定義される。discrete のときはふつうに和をとる。t, x' は continuous, discrete でありうるので、全部で4つの場合があることになる。
Markoff process の問題は、任意の時間についての transition probability を知ることにある。
t が、$t = 0, 1, 2, \cdots$ のようにdiscrete であれば、

$$P(n \leftarrow 0) = P(n \leftarrow n-1) P(n-1 \leftarrow n-2) \cdots\cdots P(1-0)$$

$$= P_1^n \qquad (P_1 \equiv P(1 \leftarrow 0)) \tag{6.4}$$

(ただし一様なMarkoff process とした) のように簡単な話である。
t が連続, x' が discrete の場合

$$P(x'', t+\tau \leftarrow x' \, t) \begin{cases} = 1 - \gamma(x')\tau + 0(\tau), & x'' = x' \\ = \tau\,(x'' \,|\, \overline{\Gamma} \,|\, x') + 0(\tau), & x'' \neq x' \end{cases} \tag{6.5}$$

t が連続, x' も連続変数である場合には、

$$P(x'', t+\tau \leftarrow x' \, t) = \delta(x' - x'') \{ 1 - \gamma(x')\tau \} + \tau\,(x'' \,|\, \overline{\Gamma} \,|\, x') + 0(\tau) \tag{6.6}$$

と仮定しよう。

transition probability Pの意味から

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{x''} P(x'', t+\tau \leftarrow x', t) = 1 \\ &\int dx'' P(x'', t+\tau \leftarrow x', t) = 1 \end{aligned}\right\} \tag{6.7}$$

が成立つ。したがつて

$$\gamma(x') = \sum_{x'' \neq x'} (x'' | \overline{\Gamma} | x')$$

または (6.8)

$$= \int dx'' (x'' | \overline{\Gamma} | x')$$

(6.5)または(6.6)の仮定から、transition probability に対する Chapman-Kolmogoroff equation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x', t \leftarrow x_0 t_0) = \sum_{x''} (x' | \overline{\Gamma} | x'') P(x'' t \leftarrow x_0 t_0) - \gamma(x') P(x' t \leftarrow x_0 t_0)$$

あるいは (6.9)

$$= \int (x' | \overline{\Gamma} | x'') dx'' P(x'' t \leftarrow x_0 t_0) - \gamma(x') P(x' t \leftarrow x_0 t_0)$$

が導かれる。この右辺の第二項を含めたmatrix を Γ とかくと (6.9)はひとまめに

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t \leftarrow t_0) = \Gamma(t) P(t \leftarrow t_0) \tag{6.10}$$

の形にかかれる。ここでは一般に γ , $\overline{\Gamma}$ が t の函数であつてもよいとした。もし Γ が t によらないなら (6.10)の解は

$$P(t \leftarrow t_0) = e^{\Gamma t} \cdot 1 \tag{6.11}$$

1 は単位行列（δ 函数）である。

$t \to \infty$ の漸近的挙動を調べることは、Markoff 過程論の中心問題である。簡単のため、t , x ともにdiscrete な場合について詳しく述べる。問題は

マトリツクス$(x|P_1|x')$のn乗の漸近的性質をしらべることに帰する。
P_1の transition probability の意味より

$$\left.\begin{array}{l}(x'|P_1|x'') \geqq 0 \\ \sum_{x''}(x''|P_1|x') = 1\end{array}\right\} \qquad (6.12)$$

この条件から、P_1は簡単な性質をもつことが知られる。

$$P_1\psi_\alpha = \lambda_\alpha\psi_\alpha \quad , \quad \varphi_\alpha P_1 = \lambda_\alpha\varphi_\alpha \qquad (6.13)$$

によつてP_1の右固有ベクトルψ_α，左固有ベクトルφ_α，固有値λ_αを定義すると、φ_α，ψ_βは$\alpha \neq \beta$のとき直交する。

$$(\varphi_\alpha , \psi_\beta) = \delta_{\alpha\beta}$$

このφ_α，ψ_αを用いると、P_1は

$$P_1 = \sum_\alpha \lambda_\alpha\psi_\alpha\varphi_\alpha \qquad (6.14)$$

と表わされる。したがつて

$$P_1^2 = \sum_\alpha\sum_\beta \lambda_\alpha\lambda_\beta\psi_\alpha\varphi_\alpha\psi_\beta\varphi_\beta = \sum_\alpha\sum_\beta \lambda_\alpha\lambda_\beta\psi_\alpha\delta_{\alpha\beta}\varphi_\beta = \sum_\alpha \lambda_\alpha^2\psi_\alpha\varphi_\alpha \qquad (6.15)$$

一般に

$$P_1^n = \sum_\alpha \lambda_\alpha^n\psi_\alpha\varphi_\alpha$$

となる。

$n \gg 1$では、絶対値の大きい固有値の項だけが残るわけであるが、条件(6.12)より、すべての固有値λ_αの絶対値は1を越えないこと、また固有値1が少くとも1つ存在し、その他の$|\lambda_\alpha| = 1$の固有値は1つの整数べき根$e^{2\pi ik/m}$であることが証明される。

1) 1に等しい固有値が、ただ1つしかなく、他の固有値の絶対値はすべて1より小さい場合は、

$$P_1^n \to \psi_0\varphi_0 \qquad (\lambda_0 = 1)$$

マトリツクス要素でかけば

$$(x'|P_1^n|x'') \to \psi_0(x')\varphi_0(x'') \tag{6.16}$$

となるから、nが大きいと、変数xの分布は$\psi_0(x)$で決まることになる。すなわち、いかなる分布から出発しても、長い時間が経てば、分布は$\psi_0(x)$に近づくことになる。この固有ベクトルは

$$P_1\psi_0 = \psi_0 \quad 或は \quad \sum_{x''}(x'|P_1|x'')\psi_0(x'') = \psi_0(x') \tag{6.17}$$

をみたす。これはψ_0が平衡分布であることを意味する。

2) 1に等しい固有値がただ1つで、$|\lambda_\alpha|=1$なるものが、他にいくつかある場合は、P_1の長時間平均、すなわち

$$\lim\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}(x'|P^j|x'') = \psi_0(x')\varphi_0(x'') \tag{6.18}$$

が証明される。

以上の二つはergodic とよばれる場合で、特に初めの方はregular であるといわれる。一般に1に等しい固有値がいくつかあるときは、non-ergodic である。連続な時間の場合

$$\frac{\partial}{\partial t}P = \Gamma P$$

のΓに対して固有値問題を考える。

$$\Gamma\psi_\alpha = -\gamma_\alpha\psi_\alpha\ , \quad \varphi_\alpha\Gamma = -\gamma_\alpha\varphi_\alpha \tag{6.19}$$

これが完全に解けるとPは

$$P = \sum_\alpha e^{-\gamma_\alpha t}\psi_\alpha\varphi_\alpha \tag{6.20}$$

と表わせる。先の場合に対応して

$\mathcal{R}\gamma \geqq 0$ が成立つている。

また$\gamma=0$の解がunique に存在するときは、regular ergodic である。$\gamma=0$の他にpure imaginary なγがあるとき、Pは周期的にふるまい、平均的にある分布に近づくことも、先と同様である。$\gamma=0$の解がdegenerate していればnon ergodic である。