講義ノート

統　計　力　学 (VI)

久　保　亮　五

§ 21. Stochastic Liouville Equation

一般に、ある system の状態が変数 $x_1, x_2, \cdots\cdots x_n$ で指定されるとし、その変化が

$$\frac{d x_j}{d t} = u_j(x_1, \cdots\cdots x_n ; t) \tag{21.1}$$

で与えられるとしよう。この運動方程式に対する Liouville equation は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{x}, t) &= -\sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (\dot{x}_j f) \\ &= -\Sigma \frac{\partial}{\partial x_j} u_j (\vec{x}, t) f \equiv \Omega(t) f \end{aligned} \tag{21.2}$$

である。ここで、$u_j (j=1, \cdots\cdots n)$ が random process であるとすれば、(21.1)は stochastic equation of motion であり、(21.2)はそれに対応する stochastic Liouville eq. で、$\Omega(t)$ は random operator である。運動が measure-conserving であれば、

$$\Sigma \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = 0$$

で

$$\Omega(t) = -\Sigma u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \tag{21.3}$$

とかかれるが、一般に non-conserving な場合をも考慮すれば $\Omega(t)$ は (21.2) のように書いておかねばならない。

(21.1), (21.2) (又は (21.3)) は一般的で、古典的, 量子力学的な問題がともにこれに含まれる。

久保亮五

1) 古典力学的な系で、ハミルトニアンが

$$\mathscr{H}(p_1, \cdots\cdots p_n, q_1 \cdots\cdots q_n, t)$$

で与えられれば、運動方程式は

$$\left.\begin{aligned} \dot{p}_j &= -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j} \\ \dot{q}_j &= \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j} \end{aligned}\right\} \tag{21.4}$$

であり、Liouville eq. は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(p_1 \cdots p_n, q_1, \cdots q_n; t) = \Sigma \left(\frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j} - \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}\right) f$$

$$= \sum_j \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j}\right) f \equiv i \mathscr{L}(t) f \tag{21.5}$$

である。ハミルトニアンが外から random に modulate されているとすれば、(21.4)，(21.5)はともに stochastic である。

2) 量子力学的な系では、density matrix ρ の運動方程式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathscr{H}(t), \rho] \tag{21.6}$$

で与えられる。この右辺は ρ に対する linear な演算であるから、これを

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i \mathscr{L}(t) \rho \tag{21.7}$$

ただし

$$i \mathscr{L}(t) \rho = \frac{1}{i\hbar} [\mathscr{H}(t), \rho] \equiv \frac{1}{i\hbar} \mathscr{H}^{\times}(t) \rho \tag{21.8}$$

とかいてもよい。この $\mathscr{L}$ は quantum mechanical Liouville operator ともよばれる。(21.8)の $\times$ は次にくるものとの間に commutator をつくるという演算を意味する。

さて、(21.1)の u_j ($j=1, \cdots n$)，したがつて (21.2) $\Omega(t)$ は stationary process であるとしよう。これは、考える系が heat bath など、平衡状態にあるものと接触しているならば許される仮定であろう。いま、random operator $\Omega(t)$は、

$$\Omega(t) = \Omega_0 + \Omega_1(t) \tag{21.9}$$

のように、平均的な部分 Ω_0 と、ゆらぎ Ω に分けられると仮定しよう。Ω_0 は u_j ($j=1,\cdots n$) のあらゆる process についての平均であるが、ergodicity の仮定をおけば、その平均は時間平均と考えても、集団平均と考えてもよい。fluctuating part Ω_1 が 0 であれば、系は Ω_0 によつてきまつた運動を行なう。ゆらぎ Ω_1 はこの運動のまわりに確率的な変動をひき起し、relaxation を生ずる。Ω_1 の大きさの order を Δ とし、その変動の correlation time を T_c とすれば、§ 16 ,§ 18 に述べた議論をここに適用することができる（§ 17 の問題は二つの考え方の最も簡単な例である。Δ は、分布函数 f を想定してはじめてきまる。それが観測の粗さである）。(21.2)の形式的な積分を

$$f(x, t) = \underset{\leftarrow}{e}^{\int \Omega(t')dt'} f(x, 0) \tag{21.10}$$

とし、u_j ($j=1,\cdots n$) のあらゆる paths についての平均をとつて

$$\left< \underset{\leftarrow}{e}^{\int_0^t \Omega(t')dt'} \right> = \Phi(t) \tag{21.11}$$

とおけば

$$(\vec{x} \mid \Phi(t) \mid \vec{x}') \equiv \Phi(t)\, \delta(\vec{x} - \vec{x}') \tag{21.12}$$

は、$t=0$ に $\vec{x}'$ にあつた系が t に $\vec{x}$ に見出される確率密度，すなわち transition probability である。

一般に、§ 18 で述べたような narrowing condition が、perturbation Ω_1 の「大きさ」とその correlation time について成立つならば、$t \gg \tau_c$ の範囲では (18.3)を operator に一般化した形

$$\Phi(t) = e^{\Gamma t} \tag{21.13}$$

が成立つ。特に、§ 16 にいつた意味の narrowing condition

$$\Delta\,\tau_c \ll 1 \tag{21.14}$$

が満される場合には、(21.13)は $x_1, \cdots\cdots x_n$ についてのFokker-Planck eq. になるのである。§ 19，20 に取扱つた問題もその例であつた。(21.13)じしんは、Fokker-Planck eq. よりも一般的で、適当な（一般的な）narrowing condition のもとで（$x_1, \cdots\cdots x_n$）に投影された過程が Markoffian になることを述べている。もちろん、それは long time の話で $t \gg \tau_c$ が必要（別な言葉でいえば time smoothing）である。$t \lesssim \tau_c$ の範囲のミクロな時間での運動には、$\Omega(t)$ の coherence が生にきいてきて Markoffian にはならないのである。

稀薄な気体の Boltzmann eq. または Master eq. は(21.13)または

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \Gamma g \tag{21.15}$$

の形の方程式に対応する。わかりきつたことながら、この種の方程式は、衝突の継続時間の逆数くらいの高周波現象には使えない。

(21.9)の Ω_1 を perturbation として、(21.12)の Φ をあらわすと

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \left\langle \underset{\leftarrow}{\exp} \int_0^t \Omega(t')\,dt' \right\rangle \\ &= e^{\Omega_0 t} \left\langle \underset{\leftarrow}{\exp} \int_0^t e^{-\Omega_0 t'}\,\Omega_1(t')\,e^{\Omega_0 t'}\,dt' \right\rangle \\ &= e^{\Omega_0 t}\,\underset{\leftarrow}{\exp} \Big[\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left\langle e^{-\Omega_0 t_1}\,\Omega_1(t_1)\,e^{\Omega_0(t_1 - t_2)}\,\Omega_1(t_2)\,e^{\Omega_0 t_2} \right\rangle \\ &\qquad \pi \cdots\cdots \qquad + \cdots\cdots \Big]\end{aligned} \tag{21.16}$$

のように書かれる。これは§ 19 に取扱つた問題の一般的な形で、$\Omega_1(t)$ の時間変化のほかに $e^{\pm\Omega_0 t}$ という時間変化が重なり，問題になる時間の scale は、Ω_1（とそれが演算する分布函数の精度，すなわち x の観測精度と）からきまる Δ^{-1} ，その correlation time τ_c ，それに自然運動 Ω_0 の固有時間尺度，ω_0^{-1} の三つである。一般に (21.16)の内容はめんどうである。$\Omega_1(t)$ が

Gaussian であると、(21.16)の exponent は2次で打切られるが、それが ordered exponential であることは、diagram 的にいえば、入り組んだものを含むことになつている。ω_0^{-1} が他の時間尺度にくらべて小さいときには、§ 20 にいつたように $\Omega_1(t)$ は adiabatic part と non-adiabatic part に分けられる。しかも、non-adiabatic part は narrawed のものとして扱つてよい。

perturbation Ω_1 が弱く、(21.16)のような展開がよい収束を示す場合、もし強い narrowing condition

$$\Delta\,\tau_C \ll 1 \tag{21.17}$$

が満されるならば、(21.16)の中で、$\Omega_1(t_1)$ と correlation を保つ $\Omega_1(t_2)$ は $t_1 - t_2 \sim \tau_C$ までのことであるから、$\exp_{\leftarrow}$ に意味されている $\Omega_1(t)$ のすべての ordering をきちんとやらず、t_1 についてのものだけに変えてもよいし、また t_2 の積分を $(0, t_1)$ の範囲の代りに $(-\infty, t_1)$ にのばしてもよい。こう考えて、公式

$$e^{at+\int_0^t b(t')dt'} = e^{at}\, \underset{\leftarrow}{e}^{\int_0^t e^{-at'} b(t') e^{at'} dt'} \tag{21.18}$$

を用いると、(21.26)は(21.17)の条件のもとに

$$\Phi(t) \simeq \exp\left[\Omega_0 t + \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} \langle \Omega_1(t_1)\, e^{\Omega_0(t_1-t_2)}\, \Omega_1(t_2)\, e^{-\Omega_0(t_1-t_2)} \rangle dt_2\right] \tag{21.19}$$

あるいは

$$\Phi(t) = \exp(\Omega_0 + \Gamma)\,t \tag{21.20}$$

という形になる。ここに

$$\Gamma_0 = \int_{-\infty}^{t} \langle \Omega_1(t)\, e^{\Omega_0\tau}\, \Omega_1(t-\tau)\, e^{-\Omega_0\tau} \rangle d\tau \tag{21.21}$$

であるが、stationary という条件によつて Γ は t によらない。stationary もちろん、$\Omega_1(t)$ が Gaussian という仮定があるときは、(21.26)の $\exp_{\leftarrow}$ の中は2次の項でおしまいになつていて、それに (21.17)の条件が加わつて

(21.20)に達するのであるが、$\Omega_1(t)$が Gaussian でなくても、(21.17)のような強い条件があれば、(21.26)の $\exp_{\leftarrow}$ の中の高次の項はここに残された項よりも小さく、極限としては省略される。

(21.20)は微分方程式

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} = (\Omega_0 + \Gamma_0)\mathcal{G} \tag{21.22}$$

と同等である。これは、(21.21)と(21.3)からわかるように $(x_1 \cdots\cdots x_n)$ については、2階の偏微分方程式で、実際、Fokker-Planck 方程式にほかならない。すなわち Γ_0 を

$$\Gamma_0 = \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} A_j + \sum_j \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k} B_{jk} \tag{21.23}$$

とかいたとき、A，B は Fokker-Planck eq. に現われる係数

$$\begin{aligned} A_j &= \lim \frac{1}{\Delta t} \langle x_j(t+\Delta t) - x_j(t) \rangle \\ B_{jk} &= \lim \frac{1}{\Delta t} \langle (x_j(t+\Delta t) - x_j(t))(x_k(t+\Delta t) - x_k(t)) \rangle \end{aligned} \tag{21.24}$$

に一致することは、(21.3)，(21.21)から証明される。

このように、Fokker-Planck eq. は、弱い random perturbation が narrowing condition をみたす場合に一般的に導びかれるものである。

この考察を random な力を受けて（あるいは random な scatterer で）散乱される粒子の Boltzmann eq. の問題として考えてみるのは教訓的であろう。まず、問題を古典力学的に扱かうならば、(21.13)についていつた一般の narrowing condition で導かれるものは、散乱過程をちやんと扱つた Boltzmann eq. であるが、Fokker-Planck eq. は個々の散乱過程での momentum change がきわめて小さい場合（に成立つ、あるいはそのように近似できる場合）にあたる。

同じ取扱いを、量子力学的運動方程式(21.8)について行なうこともできる。その場合、Fokker-Planck eq. は散乱過程を Born 近似で扱つたものを与え momentum transfer はもはや infinitesimal ではない。

このように同じくFokker–Planck eq. の段階で古典的な取扱いと量子的な取扱いの意味が異ることに注意すべきであろう。もつとも、ここでいつた量子的な取扱いは、普通にはFokker–Planck eq. とはよんでいない。

たとえば、考えている系がheat bath と、弱いinteraction をもつているとき、heat bath はほとんど熱平衡にあるとし、interaction V をBorn 近似で扱い、注目する系に対するstochastic eq. を導びく、という考え方はふつうであるが、それは、(21.22)式を

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\mathscr{H}_0, \rho] - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty \langle [V(0), [V(-t'), \rho]] \rangle dt' \qquad (21.25)$$

という形に与える。ここに

$$V(t) = e^{\frac{i\mathscr{H}t}{\hbar}} V e^{-\frac{i\mathscr{H}t}{\hbar}}$$

はその系とbath との非摂動ハミルトニアン$\mathscr{H}$によるVのinteraction representation である。これだけを導出することは簡単で、どうやつてもすぐにできるから読者の演習に委ねるが、上に述べた一般的な考察は、その背後にあるものの意味を注意したかつたからである。(21.25)はたとえば、spin系のrelaxation に関するBloch の方程式でもある。また、このρの運動量表示の対角成分だけをとれば、気体の分子のmaster eq. も与える。

§ 22. 粒子のBrown 運動

一例としてgas 分子と衝突するブラウン粒子を考える。問題はgas 分子から与えられる力をrandom な部分とsystematic な部分に分けたときの後者を実際に求め、抵抗係数を与えることである。その一つの一般的な方法は、最近森氏によつて論ぜられているが、それは後に触れることとし、ここでは簡単な考察を述べるに止める。

ブラウン粒子の変数を$(\vec{X}, \vec{P})$, heat bath の gas 分子の変数を$(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_n, \vec{p}_1, \cdots \vec{p}_n)$とすると、完全なLiouville eq. は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{P},\vec{X};\vec{p},\vec{x},t) = \Big[-\frac{\vec{P}}{M}\frac{\partial}{\partial\vec{X}} - \sum_j \frac{\vec{p}_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{x}_j} + \sum_j \frac{\partial v(\vec{X}-\vec{x}_j)}{\partial\vec{X}}\Big(\frac{\partial}{\partial\vec{P}} - \frac{\partial}{\partial\vec{p}_j}\Big)\Big] f \tag{22.1}$$

である。これは random ではない。randomness はいま、gas molecules が initial に熱平衡分布をもつとし、そのあらゆる分布を考えることによつて導入される（この考えは、閉じた力学系を stochastic なものと見直すときにはいつも適用される）。(22.1)の解を

$$f(\vec{P},\vec{X},\vec{p},\vec{x},t) = e^{-\left(\frac{\vec{P}}{M}\frac{\partial}{\partial\vec{X}} + \sum\frac{\vec{p}_j}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{x}_j}\right)t}\,\hat{f} \tag{22.2}$$

とおいて interaction representation に移ると、(22.1)は

$$\frac{\partial\hat{f}}{\partial x} = i\,\hat{\mathscr{L}}(t)\,\hat{f}$$

$$= \sum_j \int d\vec{q}\,\phi(\vec{q})\,e^{i\vec{q}(\vec{X}-\vec{x}_j) + it\vec{q}\left(\frac{\vec{P}}{M} - \frac{\vec{p}_j}{m}\right)}$$

$$\times\, i\vec{q}\,\Big\{\frac{\partial}{\partial\vec{P}} - \frac{\partial}{\partial\vec{p}_j} - t\Big(\frac{1}{M}\frac{\partial}{\partial\vec{X}} - \frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial\vec{x}_j}\Big)\Big\}\,\hat{f} \tag{22.3}$$

となる。ここに $\phi(\vec{q})$ は interaction v の Fourier 変換で

$$v(\vec{X}-\vec{x}) = \int \phi(\vec{q})\,e^{j\vec{q}(\vec{X}-\vec{x})}\,d\vec{q} \tag{22.4}$$

で定義される。

更に、われわれは、ブラウン粒子の運動量だけに注目するとしよう。したがつて分布函数 f，$\hat{f}$ は位置 $\vec{X}$ を含まない。また、heat bath は熱平衡にあるとして

$$\hat{f}(\vec{P},\vec{X};\vec{p},\vec{x},t) = F(\vec{P},t)\,C e^{-\beta\sum\frac{p_j^2}{2m}} \tag{22.5}$$

とおこう。C は heat bath の部分の normalization である。(22.3)の解

$$\hat{f}(t) = \exp_{\leftarrow}\Big(i\int_0^t dt'\,\hat{\mathscr{L}}(t')\Big)\,\hat{f}(0) \tag{22.6}$$

に対して、 initial distribution として (22.5)に対応するものを入れ、heat bath の変数について積分をすれば (22.6)は

$$F(t) = \langle \exp_{\leftarrow}(i\int_0^t dt' \hat{\mathscr{L}}(t')) \rangle F(0) \tag{22.7}$$

という形になる。ここで更に narrowing condition がみたされているものとして 2nd cumulant までに止め、 (21.22)に当る式をかくと実際

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial P} D \left(\frac{\partial}{\partial P} + \beta \frac{\vec{P}}{M}\right) F \tag{22.8}$$

を得る。ここに

$$D = 4\pi^2 \int q^3 dq |\phi(q)|^2 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-mq^2/2M^2kT} \tag{22.9}$$

は classical Born approximation で求めた diffusion constant である。 (22.8)は momentum space における diffusion eq であつて、Langevin eq. で

$$-\beta \frac{D}{M} \vec{P} = \text{摩 擦 力} \tag{22.10}$$

を仮定して導かれるものと同じである。 Einstein relation (22.10)は、もちろん heat bath が熱平衡にあるとしたことから得られたものである。

この問題を量子論的に扱かい、しかもこの古典論との関係を見るためには、density matrix の Wigner 表示 $f(\vec{P},\vec{X},\vec{p},\vec{x},t)$ を用いるのがよい。量子的な Liouville eq. は

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\Big\{&\mathscr{H}\Big(\vec{P}-\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{X}}, \vec{X}+\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{P}}, \vec{p}-\frac{\hbar}{2i}\frac{\hbar}{\partial \vec{x}}, \vec{x}+\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\Big) \\ &-\mathscr{H}\Big(\vec{P}+\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{X}}, \vec{X}-\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{P}}, \vec{p}+\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{x}}, \vec{x}-\frac{\hbar}{2i}\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\Big)\Big\} f \\ \equiv i\mathscr{L}_Q f &\end{aligned} \tag{22.11}$$

とかかれる。 Hamiltonian $\mathscr{H}$ として (22.1) と同じものをとれば、量子的な

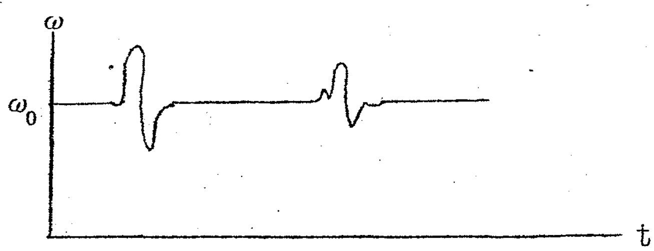
Liouville operator は少し面倒にはなるが、やはり (22.2) のように変換し、同じような議論を進めることができる。そのようにして得られる方程式は $|v(q)|^2$ に比例する散乱確率 (Born 近似) をもつて $\hbar q$ という momentum transfer がブラウン粒子と heat bath particles の間に行なわれるというもので、それ自体は (22.8)のような diffusion eq. ではない。(21.25) を用い、直接そのような式を導くことは演習に委ねる。

§ 23. Poisson modulation と Pressure Broadening

Gaussian modulation は(18.1)の cumulant series が第2項で切れる場合、Gaussian でなくても weak perturbation ならばこの series の収束がよく、普通の perturbation の展開が可能になるわけであるが、もちろん、cumulant series をちやんと sum up しないといけないような場合もたくさんあるわけである。その最も簡単な例がここにいう Poisson modulation で、modulation が強いが、短かい pulse として働くような場合である。

$$\frac{dx}{dx} = i\omega(t)\,x \tag{23.1}$$

において、$\omega(t)$ が次の図のように、一定値 ω_0 に加えて



パルス的に強い変化 $\omega'(t)$ をもつとしよう。このパルスの起き方が Poisson 過程であるとする。たとえば、分子Aが異種分子Bの気体の中に少量まじつているとして、Aのあるスペクトル線を観測するとしよう。Absorber A が B に近づいたときその量子的準位は摂動を受け、共鳴周波数がずれる。稀薄な気体とすればこの摂動は、稀にしか起らないから、摂動数 $\omega(t)$ の modulation は上にいつたようなパルス的なものである。

いま、$0 < t < T$ の間に、N個のパルスが現れたとする。個々のパルスは独

立な事象であるとし、それらによる modulation を $\omega'_j(t)$ ($j=1, \cdots\cdots N$) とすれば、

$$\Phi(t) = \langle e^{i\int_0^t \omega'(t')\,dt'} \rangle$$

$$= \langle \exp \sum_{j=1}^{N} i\int_0^t \omega'_j(t')\,dt' \rangle$$

$$= \prod_{j=1}^{N} \langle e^{i\int_0^t \omega'_j(t')\,dt'} \rangle$$

$$= \prod_{j=1}^{N} \{ 1 + \langle e^{i\int_0^t \omega'_j(t')\,dt'} - 1 \rangle \}$$

$$= \exp\{ \sum_{j=1}^{N} \langle e^{i\int_0^t \omega'_j(t')\,dt'} - 1 \rangle \} \tag{23.2}$$

$$= \exp\{ \frac{N}{T} t \langle e^{i\alpha} - 1 \rangle \} \tag{23.3}$$

のように計算することができる。ここに

$$\alpha = \int_{\text{pulse}} \omega_j(t')\,dt' \tag{23.4}$$

は一つの pulse に対する phase shift で、(23.2)から (23.3)への移行は

$$\langle e^{i\int_0^t \omega'_j(t')dt'} - 1 \rangle = \frac{t}{T} \langle e^{i\alpha} - 1 \rangle \tag{23.5}$$

$$t/T \ll 1 \tag{23.6}$$

を用いた。tのあいだに一つの pulse (j 番と名づけたもの) が現われる確率は t/T であり、また t がパルスの duration time τ_d よりもずつと長い、すなわち

$$t \gg \tau_d \tag{23.7}$$

である限り、時刻 t がたまたまパルスの最中にひつかかることは無視してよいから (23.5)が得られる。(23.6)によつて (23.2)から (23.3)が得られる。

単位時間あたりのパルスの出現回数を

$$\nu = \frac{N}{T}$$

として、(23.3)は

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \exp \nu t \langle e^{i\alpha} - 1 \rangle \\ &= \exp\{-\nu(1 - \langle \cos\alpha \rangle) t + i\nu \langle \sin\alpha \rangle t\}\end{aligned} \tag{23.8}$$

となる。したがつて、スペクトルはLorentzian

$$I(\omega) \propto \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - \Delta\omega)^2 + \gamma^2} \tag{23.9}$$

の形となる。ここに半数幅 γ は

$$\gamma = \nu(1 - \langle \cos\alpha \rangle) \tag{23.10}$$

スペクトル線の shift は

$$\Delta\omega = \nu \langle \sin\alpha \rangle \tag{23.11}$$

で与えられる。

この結果を別な方法で導びくことも教訓的であろう。まず

$$\int_0^t \omega'(t')\, dt' = \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_n$$

は、(0 . t) のあいだに起る n 個のパルスの phase shift の和である。したがつて

$$\langle e^{i\int_0^t \omega'(t')\, dt'} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P(n, t) \langle e^{i\alpha} \rangle^n \tag{23.12}$$

である。ここに P(n , t) は n の分布で、Poisson 分布

$$P(n, t) = \frac{(\nu t)^n}{n!} e^{-\nu t} \tag{23.13}$$

で与えられる。したがつて (23.12)は直ちに (23.8)を与える。

また、上の結果は実際、(18.1)の cumulant の和を無限次まで sum up したものになつていることも注意を要があろう。(18.1)によれば、

$$\Phi(t) = \exp \sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \omega_j'(t_1) \cdots \omega'(t_n) \rangle_c$$

$$= \exp \sum_j \sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \omega_j'(t_1) \cdots \omega'(t_n) \rangle_c \tag{23.14}$$

であるが

$$\langle \omega_j'(t_1) \cdots \omega_j'(t_n) \rangle_c = \langle \omega_j'(t_1) \cdots \omega_j'(t_n) \tag{23.15}$$

のように cumulant average は単なる average に等しいことがいえる。何故ならば

$$\int_0^t \langle \omega_j'(t') \rangle dt' = \frac{t}{T} \langle \alpha \rangle$$

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \omega_j'(t_1)\, \omega_j'(t_2) \rangle_c = \frac{t}{2T} \langle \alpha^2 \rangle - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{T} \langle \alpha \rangle \right)^2, \text{ etc.}$$

のように・$\langle\ \ \rangle_c$ として$\langle\ \ \rangle$から差引かねばならないものはすべて t/T について高次であるから、$t \ll T$ の極限で落ちてしまう。すなわち

$$\langle e^{i\int_0^t \omega_j'(t')dt'} - 1 \rangle_c = \langle e^{i\int_0^t \omega_j(t')dt'} - 1 \rangle \tag{23.16}$$

なのである。(23.14)にこれを入れれば (23.3)となる。ここの論理が § 4 でやつた Ursell-Mayer の展開、また、§ 5 で dilute gas の粒子数として Poisson 分布を出したときのやり方と似ていることはお気付きであろう。またこのような"稀な" collision については、個々の衝突の完結した phase shift が現れる。

この事情は、スペクトル線の Boltzmann から問題を稀薄な気体の分布函数に対する Boltzmann eq. あるいは Master eq. にしても同じである。

最も簡単な例題は、force range の短かい、しかし local には強い散乱体が稀薄に random に分布しているとき、それによつて散乱される粒子、たとえば電子に対する kinetic eq. を導くことである。phase shift α の勘定

に相当して、個々の scattering の完全な解を求め、その散乱確率によつて stochastic eq.（Boltzmann eq.）を立てることは丁度 (23.8)を求めることに相当する。実際

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + V \quad , \quad V = \sum_j v_j(r - r_j)$$

として、Liouvill eq.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{ i\mathscr{L}_0 + \sum_j i\mathscr{L}'_j \} f$$

をつくれば、perturbation $i\mathscr{L}'_j$ は個々の散乱体による modulation でありさきほどのスペクトルの問題とは、ω' の代りに Liouville operator が現れただけのちがいであるから上に述べた対応はあきらかであろう。

パルスの持続時間 τ_d に比べて短かい時間の現象，たとえばスペクトル線のずつと wing の様子には、パルスの形そのものがきいてくるわけで、そこではスペクトルの形ももはや Lorentzian ではない。同様，衝突時間と comparable 又は短い時間の現象についてはふつうの Boltzmann eq. はもちろん役に立たない。

次々のパルスの間の時間が τ_d に比べてあんまり長いとはいえない場合には、パルスの重なり、あるいは 2 重，3 重の衝突がものを言つてくる。その場合には、パルス，あるいは衝突する粒子間の相関がまたものを言う。そのような問題は、低濃度からの近似のやり方としては、Ursell-Mayer 展開を dynamical に拡張した方式で取扱われる。Ursell-Mayer とはちがつて、この場合には「時間」が explicit に入るから、展開パラメタは単に密度だけではない。