

大正準集団における汎関数記法

九大・工 大野克嗣

(3月13日受理)

§ 1. はじめに

統計力学においては、しばしば combinatorial な問題が現れるが、それらは簡単な場合の解をもとにして、数学的帰納法によって処理されるのが普通である。例えば、Ursell 展開の逆公式を求める場合などに典型的にこの方法が見られる。しかし、一般式を簡単な場合より推測することは形式論理的には遂行できず数学的帰納法は発見的な証明法とはいえない。証明法は発見的である方が理解しやすいのみならず、さらに新しい公式を見出す際の有用な手懸を与えうる。筆者は発見的かつ形式論理的に combinatorial な問題を処理できる表記法に関心を持ってきたが、最近 Shen ら^{1) 2)}が使用している表記法がかなり今述べた性質を持っていることを知った。そこで本稿では筆者の使用している記法と Shen らの ξ -積分を組合せることによりある種の combinatorial な問題が機械的に解けるようになることを示し、その際有用ないくつかの補助定理を証明する。§ 2 において演算規則と Ursell 展開への応用を、§ 3 において Shen らの ξ -積分の応用としての物理量の表現例を、また § 4 では ξ -積分についての有用な公式を提示する。§ 5, 6, 7 では応用として、エントロピーの分布函数による表現、分配函数の絶対活動度による微分および液体論の基礎公式を論じる。従来の記法をここに提案する記法と並記すれば後者の簡潔明瞭さはいっそうはっきりするが、前者は非常な紙幅を要するので一切省略した。

§ 2. 汎函数間の演算規則

本稿でとりあつかう系は古典的な一成分系であるとする。以下に述べる方法を多成分系に拡張することは容易である。 $\mathcal{N}$ を粒子の座標の集合、 $\hat{\mathcal{N}}$ を $\mathcal{N}$ の部分集合の集合族 (空集合 ϕ を含む)、 $\mathcal{A}$ を $\hat{\mathcal{N}}$ 上に定義された複素値汎函数の集合とする (それぞれ Shen, Carter¹⁾ の $X, X_e, a(X_e)$ に対応する)。 $\mathcal{A}$ 中の汎函数 f は、 $\{x_1, \dots, x_n\} \in \hat{\mathcal{N}}$ とするとき

$$f\{x_1, \dots, x_n\} = f_n(x_1, \dots, x_n)$$

によって定義される。ここに f_n は n の粒子の位置および運動量座標 $x_1, \dots, x_n$ に依存する粒子の置換に関して対称な函数であるとする。

〔例1〕 N 体分布函数 $n_N(x_1, \dots, x_N)$ をあたえる $n(\mathcal{A})$ は

$$n\{x_1, \dots, x_N\} = n_N(x_1, \dots, x_N)$$

によって、また系の Hamilton 汎函数 $\mathcal{H}$ は

$$\mathcal{H}\{x_1, \dots, x_N\} = \mathcal{H}_N(x_1, \dots, x_N)$$

によって定義される。ここに $\mathcal{H}_N$ は N 粒子系の Hamilton 函数である。(例終)

$\mathcal{A}$ にはあきらかに定義できる加法 $+$ のほかに次の4つの演算を定義できる。本稿で重要なのは〔1〕, 〔2〕, 〔4〕であるが, Shen らは〔1〕と〔3〕の定義を与えている(ただし, Shen らの与えている定義は以下に与えたものより少し一般的である)。
 $\varphi, \psi \in \mathcal{A}, x \in \hat{\mathcal{A}}$ とする。

$$〔1〕 \text{ 積 } (\varphi \psi)\{x\} \equiv \varphi\{x\} \psi\{x\}$$

$$〔2〕 \text{ } \circ \text{-積 } (\varphi \circ \psi)\{x\} \equiv \sum \varphi\{x_1\} \psi\{x_2\}$$

ここに和 $\sum$ は x の x_1, x_2 (ともに ϕ ではないとする) への x_1 と x_2 の順序を考慮した分割についてとられる。

$$〔3〕 \text{ } * \text{-積 } (\varphi * \psi)\{x\} \equiv \sum \varphi\{x_1\} \psi\{x_2\}$$

ここに和 $\sum$ は x の x_1 と x_2 (x_1 または x_2 が ϕ であることを許す) への x_1 と x_2 の順序を考慮した分割についてとられる。

〔4〕 $\#$ -積 これは同一の汎函数間にのみ定義される。

$$(\varphi \# \varphi)\{x\} \equiv \sum \varphi\{x_1\} \varphi\{x_2\}$$

ここに和 $\sum$ は x の x_1 と x_2 (x_1 および x_2 は ϕ でないとする) への x_1 と x_2 の

順序を無視した分割についてとられる。

〔2〕～〔4〕において右辺の分割が不可能の場合左辺は 0 であると定義する。また定数と $\mathcal{A}$ の元との $\circ$ —または $*$ —積は普通の定数倍と解釈する。以上の積のうち〔4〕を除けば他の三者は可換かつ結合的であるから〔1〕～〔3〕について3ヶ以上の汎函数の間への定義の拡張も自然に行なえる。〔4〕の $\#$ —積は結合的ではないから計算には不便であるが、従来の表現との対応を考えると都合がよい。同じ汎函数の n 重積は次のように略記される

$$\overbrace{\varphi \times \varphi \times \cdots \times \varphi}^{n\text{ヶ}} = \varphi^{n \times}$$

ここに $\times$ は積, $\circ$ —積または $*$ —積を示す。また $\varphi^{n \#}$ は次式で定義される。

$$\varphi^{n \#} \{x\} = \Sigma \varphi \{x_1\} \cdots \varphi \{x_n\}$$

ここに和は x を区別できない n この組にわけけるわけ方すべてについてとるものとする。

次の補題が成立する。証明はたやすい。

L-1 $\varphi, \psi \in \mathcal{A}, x \in \hat{\mathcal{N}}$ とする。このとき

$$\varphi * \psi = \varphi \circ \psi + \varphi \{\phi\} \psi + \psi \{\phi\} \varphi$$

L-2 $\varphi^{k \#} = \varphi^{k \circ} / k!$

この補題は $\#$ —積を計算するとき、次の例に見るように常に利用される。

〔例2〕〔Ursell 展開〕 $f \in \mathcal{A}$ に対応する Ursell 汎函数 $c \in \mathcal{A}$ は $\hat{\mathcal{N}}' = \hat{\mathcal{N}} - \{\phi\}$ 上では

$$f = \sum_{k=1}^{\infty} c^{k \#} \quad (1)$$

によって、また $\{\phi\}$ 上では $c \{\phi\} = 0$ で定義される。ここで $\circ$ —exponential を

$$\exp_{\circ} f = e_{\circ}^f \equiv 1 + \sum_{k=1}^{\infty} f^{k \circ} / k! \quad (f \in \mathcal{A}) \quad (2)$$

によって定義するとし $L-2$ をつかって (1) は $\hat{\mathcal{N}}$ 上で

$$f = e_0^c - 1 \quad (3)$$

となる。 $\circ$ -積は結合的なので (2) の逆函数として自然に $\circ$ -対数 $\log_0$ を定義できる。これをつかうと (3) より $\hat{\mathcal{N}}$ 上で c を解くことができ

$$c = \log_0(1+f) = - \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k f^{k\circ} / k = \sum_{k=1}^{\infty} (-)^{k-1} (k-1)! f^{k\#} \quad (4)$$

最右辺はふつうの逆公式にはかならない。Shen²⁾ は $\exp$, Log に類似の定義を与えているが, e_0 , $\log_0$ の方が少なくとも上記に関する限りは簡単である。(例終)

§ 3. $\mathcal{A}$ 上の積分

Shen, Carter¹⁾ は次のような積分を定義した。 $f \in \mathcal{A}$ として

$$\int f d\xi \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int d\{x_1, \dots, x_k\} f\{x_1, \dots, x_k\} \quad (5)$$

Shen らは ξ が $\mathcal{A}$ 上の測度を定義することなど函数解析的考察を行なっているが、本稿では左辺はあくまで右辺の略記法であるとみなす。そもそも筆者の目的は式の見通しをよくするところにあるからである。 ξ -積分において多重積分があらわれるときは dummy index を書く必要があるので、そのときは (5) は次のように表記される。

$$\int f d\xi = \int f\{x\} d\xi\{x\} \quad (6)$$

粒子数演算子 $N(\varepsilon \mathcal{A})$ は $N\{x\}$ が $x(\varepsilon \hat{\mathcal{N}})$ 中の粒子数を示す汎函数であるとする。まぎらわしくない限り $N\{x\}$ を x で代用する。

〔例 3〕 大正準集団における式は以下に示すように ξ -積分を使うと正準集団における式とほとんど同じになる。 z を絶対活動度, $\beta = 1/kT$ として大正準分配函数 E は,

$$E = \int d\xi z^N e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (7)$$

と書ける。確率分布密度函数 $P(\varepsilon \mathcal{A})$ は

$$P = z^N e^{-\beta \mathcal{H}} / \mathcal{Z} \quad (8)$$

と書け (7) より規格化条件

$$\int d\xi P = 1 \quad (9)$$

が成立する。平均粒子数 $\langle N \rangle$ は

$$\langle N \rangle = \int d\xi N P \quad (10)$$

一般に $f(\varepsilon \mathcal{A})$ の平均 $\langle f \rangle$ は

$$\langle f \rangle = \int d\xi f P \quad (11)$$

と書ける。エントロピーは Shannon の式と全く同じで

$$S = -k \int d\xi P \ln P \quad (12)$$

と与えられる。(例終)

Shen, Carter¹⁾ は次の補題を示している。証明はたやすいので略す。

L-3 $[Shen, Carter]$ $f, g \in \mathcal{A}$ として

$$\int d\xi f * g = \left(\int d\xi f \right) \left(\int d\xi g \right)$$

。一積に対しては一般には L-3 のようなきれいな公式は成立しない。しかし、統計力学ではしばしば $f\{\phi\} = 0$ を満たす $f \in \mathcal{A}$ が現れ、そのときは

L-4 $f, g \in \mathcal{A}$ かつ $f\{\phi\} = g\{\phi\} = 0$ であるとする

$$\int d\xi f \circ g = \left(\int d\xi f \right) \left(\int d\xi g \right)$$

これは L-3 と L-1 より直ちに明らかとなるが、実際の応用上では L-3 に劣らず重要である。よく知られているように、

L-5 $f \in \mathcal{A}$, c を f の Ursell 汎函数とし $f\{\phi\} = 1$ であるとする。このとき、

$$\int d\xi c = \ln \int d\xi f$$

証明) (3) は $\hat{\mathcal{N}}$ 上で成立し $c\{\phi\} = 0$ に注意して

$$\begin{aligned} \int d\xi f &= f\{\phi\} + \int d\xi (e_o^c - 1) = 1 + \int d\xi \sum_{k=1}^{\infty} c^{k_o} / k! \\ &= 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \left[\int d\xi c \right]^k / k! = \exp \left(\int d\xi c \right) \end{aligned}$$

ここで e_o の定義 (2) と L-4 を使った。(証終)

証明が機械的に行なえることに注目すべきであろう。

§ 4. 生成消滅演算子およびそれらを含む ξ -積分の公式

Shen, Carter¹⁾ は “shift” 演算子 D_x ($x \in \hat{\mathcal{N}}$) を

$$(D_x \phi)\{y\} = \phi\{x+y\} \quad (x \cap y = \phi) \quad (13)$$

で定義した。 $+$ は集合の直和を示す。 D_x は $x = \{x_1, \dots, x_n\}$ とすると n この粒子を $x_1, \dots, x_n$ に生成する演算子と考えられる。 x を具体的に指定しないときの D_x をただ D と表記することにする,

$$[(D\phi)\{y\}]\{x\} = (D_x \phi)\{y\} = \phi\{x+y\} \quad (14)$$

$(D\phi)\{y\}$ はただの函数ではなく $\mathcal{A}$ の元であることに注意。1 粒子の生成演算子 $\hat{D}$ は次のように定義すればよい。

$$D = \hat{D}^{N\#} \quad (15)$$

たとえば, x_1, x_2 , を粒子 1, 2 の座標として,

$$D_{\{x_1, x_2\}} = (\hat{D}^{2\#})_{\{x_1, x_2\}} = \hat{D}_{x_1} \hat{D}_{x_2}$$

逆に消滅演算子 L_x は

$$(L_x \phi)\{y\} = \phi\{y-x\} \quad (x \subset y) \quad (16)$$

で定義でき 1 粒子の消滅演算子 $\hat{L}$ も (15) と同様の式で定義できる。

〔例 4〕 例 1 の分布汎函数 n は次式で定義される。

$$n = \int d\xi D P \quad (17)$$

ここで P は (8) にあたえた確率分布密度である。(17) は $M \in \mathcal{A}$ として

$$n\{M\} = \int d\xi D_M P = \int d\xi \{x\} P\{x+M\}$$

から理解できよう。(例終)

Shen らの ξ -積分は次のように拡張できる。

$$\int d\xi \{x-y\} f\{x\} \equiv \sum_{x \geq y} \int \frac{d\{x-y\}}{(x-y)!} f\{x\} \quad (18)$$

すぐわかるように

$$\int d\xi \{x-y\} f\{x\} = \int d\xi \{x\} D_y f\{x\} = \int d\xi \{x\} f\{x+y\} \quad (19)$$

次の重要な補題が成立する。この補題はほとんどすべての trivial でない関係式を導くときに利用される。

L-6 $f, g \in \mathcal{A}$

$$\begin{aligned} & \int d\xi \{x\} g\{x\} \left[\int d\xi \{y\} D_x f\{y\} \right] \\ &= \int d\xi \{y\} \sum_{x=0}^y \binom{y}{x} g\{x\} f\{y\} \end{aligned}$$

(19) に留意すれば証明はやさしい。二項係数などにおいて $N\{x\}$ を x で代用していることを注意しておく。この補題は大正準分配函数定理⁵⁾などを含むものである。

〔系〕 $f\{\emptyset\} = 0$ とすると

$$\int d\xi f = \int d\mathbf{r} \int d\xi \hat{D}_{\mathbf{r}} \frac{f}{N}$$

証明) L-6 において g を

$$g\{x\} = \begin{cases} 1 & N\{x\} = 1 \text{ のとき} \\ 0 & N\{x\} \neq 1 \text{ のとき} \end{cases}$$

大野克嗣

とし、 f を f/N とおきかえればよい。(証終)

統計力学においてはしばしばある函数 $\Phi(\{M\})$ に対して

$$\begin{aligned}\Phi(\{M\}) &= \varphi_M(\{M\}) + \sum_i \varphi_{M-1}(\{M\} - \{i\}) \\ &\quad + \sum_{(i,j)} \varphi_{M-2}(\{M\} - \{i,j\}) + \cdots + \sum_i \varphi_1(i)\end{aligned}\quad (20)$$

のような展開を考えることがある(平均力ポテンシャルの定義など)。これを汎函数表記すると $\Phi(\varepsilon \mathcal{A})$ に対して $\varphi(\varepsilon \mathcal{A})$ を単に次式で定義すると表現できる。

$$\Phi = I \circ e_o^{\hat{L}} \varphi, \quad \varphi\{\phi\} = 0 \quad (21)$$

ここに $I(\varepsilon \mathcal{A})$ は $\mathcal{N}$ 上で恒等的に 1 をとる汎函数であるとする。 $\Phi\{x_1, x_2\}$ で例示すると,

$$\begin{aligned}\Phi\{x_1, x_2\} &= (I \circ e_o^{\hat{L}})\{x_1, x_2\} \varphi\{x_1, x_2\} \\ &= (I + I \circ \hat{L} + I \circ (\hat{L} \# \hat{L}) + \cdots)\{x_1, x_2\} \varphi\{x_1, x_2\} \\ &= \varphi_2(x_1, x_2) + \varphi_1(x_2) + \varphi_1(x_1)\end{aligned}$$

(21) の逆公式はよく知られているように

$$\varphi = I \circ e_o^{-\hat{L}} \Phi \quad (22)$$

である。このとき次式のなりたつことが容易にわかる。

$$\int d\xi \varphi f = \int d\xi \{x\} \left[\sum_{y=0}^x \binom{x}{y} (-)^y \Phi\{y\} \right] f\{x\} \quad (23)$$

§ 5. 拡張された Ursell 函数と大正準集団のエントロピー
準備としてよく知られている公式を汎函数記法で証明する。

$$P = \int d\xi (-)^N D n \quad (24)$$

証明) (24) が $\{M\} \in \hat{\mathcal{N}}$ で成立することを見ればよい。(17) を使って

$$\begin{aligned} \int d\xi (-)^N D_M n &= \int d\xi \{x\} (-)^x D_M \left(\int d\xi \{y\} D_x P \{y\} \right) \\ &= \int d\xi \{y\} \left[\sum_{x=0}^y \binom{y}{x} (-)^x \right] D_M P \{y\} \\ &= D_M P \{\phi\} = P \{M\} \end{aligned}$$

ここで L-7 と二項定理をつかった。(証終)

Ursell 函数の拡張は de Boer³⁾ や Raveché⁴⁾ によって行なわれている。de Boer の拡張された Ursell 函数 c_M^B は $\hat{\mathcal{N}}$ 上で

$$D_M n = \exp_0 c_M^B - 1 \quad (25)$$

そして Raveché の拡張された Ursell 函数 c_M^B は $\hat{\mathcal{N}}'$ 上で

$$D_M n = n \{M\} \left[n + \exp_0 c_M^R - 1 \right] \quad (26)$$

と定義される。ともに $\{\phi\}$ 上では 0 と定義される。 $\{M\} = \{\phi\}$ とおくと c_M^B は例 2 の c となるが c_M^R はそうでなく自然な拡張とはいえない。

筆者は次のように拡張された Ursell 函数 c_M を定義する。 $\hat{\mathcal{N}}'$ 上において

$$D_M n = n \{M\} \left[\exp_0 c_M - 1 \right] \quad (27)$$

$c_M \{\phi\}$ は 0 とする。 $n \{\phi\} = 1$ なので、 c_M は c の自然な拡張になっている。

Reveché⁴⁾ は大正準集団のエントロピーを分布函数 n で表現するとき (26) を使いきわめてめんどろな計算で目的を達成している。しかし汎函数記法をつかえば計算は見通しよくなり、特に (27) の c_M を採用するときには簡単である。 c_M に対して L-5 を拡張しておく。

L-5' α を定数として

大野克嗣

$$\int d\xi \alpha^N D_M n = n \{M\} \exp \left[\int d\xi \alpha^N c_M \right]$$

この式で $\alpha=1$, $\{M\} = \{\phi\}$ とおくと L-5 となる。

証明)

$$\alpha^N D_M n = n \{M\} (\exp_0 \alpha^N c_M - 1)$$

そこで

$$\int d\xi \alpha^N D_M n = n \{M\} [1 + \int d\xi (\exp_0 \alpha^N c_M - 1)]$$

L-5 をつかえば証明は完成する。(証終)

以上を準備にしてエントロピー (12) を n で表現する。L-5' で $\alpha=-1$ として (24) をつかうと

$$P \{M\} = n \{M\} \exp \left[\int d\xi (-)^N c_M \right] \quad (28)$$

これを (12) に代入して

$$\omega = -S/k = \int d\xi \{M\} P \{M\} [\ell n n \{M\} + \int d\xi (-)^N c_M] \quad (29)$$

そこで再び (24) を代入して

$$\omega = \int d\xi \{M\} [\int d\xi (-)^N D_M n] [\ell n n \{M\} + \int d\xi (-)^N c_M] \quad (30)$$

積を展開して L-6 および (23), (22) を使って直ちに最終結果を得る。

$$\omega = \int d\xi \omega_n + \int d\xi c_n \quad (31)$$

ここに

$$\omega = I \circ e_0^{-\hat{L}} \ell n n \quad (32)$$

$$c \{x\} = \sum_{M=0}^x \binom{x}{M} (-)^{x-M} \int d\xi (-)^N c_M \quad (33)$$

c_M は定義より

$$\begin{aligned} c_M &= \log_0 [1 + D_M n / n \{M\}] \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (-)^{k-1} n \{M\}^{-k} (k-1)! \{D_M n\}^{k\#} \end{aligned} \quad (34)$$

したがって n で表現されているから (31) は最終結果である。(31)の第一項は正準集団にもあらわれる項, 第二項は大正準集団に特有の項である。(31)は系が一様でも非一様でも成立する。具体的に書き下すこともたやすい。利用した拡張された Ursell 函数の定義がことなるので (31) は Raveche の結果と項のまとめ方を異にするが, 彼の計算では (31) に対応する式をみちびくことだけで一つの論文になっている。

§ 6. 絶対活動度による微分

量子力学にしばしば現われるように Taylor 展開は次の演算子で表現される。

$$\mathcal{D}_z(\alpha) = \exp\left(\alpha \frac{d}{dz}\right) \quad (35)$$

このとき

$$L-6 \quad \mathcal{D}_z(\alpha) f(z) = f(\mathcal{D}_z(\alpha) z) = f(z + \alpha)$$

ただし f は $z + \alpha$ を含むある単連結領域で正則とする。次の公式が示される。

$$E^{-1} \mathcal{D}_z(\alpha) E n = \int d\xi (\alpha/z)^N D n \quad (36)$$

証明) n, P の定義 (17) および (8) によって

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_z(\alpha) E n &= \int d\xi D(z + \alpha)^N e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \int d\xi D z^N \sum_{x=0}^N \binom{N}{x} (\alpha/z)^x e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

ここで L-6 をつかって

$$= \int d\xi \{x\} (\alpha/z)^x \left[\int d\xi \{y\} D_x D z^N e^{-\beta \mathcal{H}} \right]$$

$$= \Xi \int d\xi (\alpha/z)^N D n$$

最後のところで n の定義をつかった。(証終)

この証明に見られるように汎函数記法は左辺を変形していけば右辺に至るような発見的、かつ自然な証明をしばしば与える。以下にもその例を見るであろう。

(36) の両辺の対数をとって L-6 を使うことによって $\ell_n \Xi$ の絶対活動度による微係数などを容易に得ることができる。Mayer の大正準分配函数定理⁵⁾ は、 Ξ が z に依ることを陽に $\Xi(z)$ のように示せば、

$$\Xi(z) z^{-N} n = \Xi(z^*) \int d\xi (z-z^*)^N D z^{*-N} n \quad (37)$$

と書けるが、少しかきかえると (36) は (37) を含むことがわかる。

$\varphi, \psi \in \mathcal{A}$ とするとき、粒子数演算子 N は

$$N(\varphi \circ \psi) = (N\varphi) \circ \psi + \varphi \circ (N\psi) \quad (38)$$

の性質を持つので、次の式が成立する。

$$N(e_\circ^\varphi - 1) = (N\varphi) \circ e_\circ^\varphi \quad (39)$$

φ がパラメータ z に依存するとき

$$\frac{d}{dz} (e_\circ^\varphi - 1) = \frac{d\varphi}{dz} \circ e_\circ^\varphi \quad (40)$$

が成立する。また

$$\hat{D}_r(e_\circ^\varphi - 1) = e_\circ^\varphi \circ \hat{D}_r \varphi + (e_\circ^\varphi - 1) \varphi\{r\} \quad (41)$$

が成立する。(40), (41) とともに $e_\circ$ の定義にたしかえれば容易に証明できる。

以上を準備として

$$z \frac{\partial}{\partial z} n = \int dr \hat{D}_r n - (\langle N \rangle - N) n \quad (42)$$

より $\hat{\mathcal{N}}'$ 上で

$$z \frac{\partial}{\partial z} c = \int d\mathbf{r} \hat{D}_{\mathbf{r}} c + N c \quad (43)$$

を証明しよう。ここに c は例2の Ursell 函数である。これはたとえば Hiroike⁶⁾ によって証明されている。しかし、その証明は数学帰納法であり、発見的証明ではない。そこで、(42) の n に $\exp_0 c - 1$ を代入して (43) を直接的に証明しよう。

(43) の証明) c の定義式 (3) を (42) に代入して (40), (41) をつかうと

$$\begin{aligned} z \frac{\partial c}{\partial z} \circ e_0^c &= \int d\mathbf{r} \hat{D}_{\mathbf{r}} c \circ e_0^c + (e_0^c - 1) \int d\mathbf{r} c\{\mathbf{r}\} \\ &\quad + (N - \langle N \rangle) (e_0^c - 1) \end{aligned}$$

ここで $c\{\mathbf{r}\} = n\{\mathbf{r}\}$ に注目すると、(39) をつかって

$$z \frac{\partial c}{\partial z} \circ e_0^c = e_0^c \circ \int d\mathbf{r} \hat{D}_{\mathbf{r}} c + (Nc) \circ e_0^c$$

両辺に e_0^c を $\circ$ -積して (43) を得る。(証終)

(42) も n および P の定義と L-6 の系を使えば汎函数記法で容易に証明できる。

§ 7. 液体論の基礎式

液体の統計力学において汎函数微分は非常によく使われる⁷⁾。そこで以上の表記法をつかって汎函数微分を含む液体論の基礎公式の証明を簡略化する。

外場 $U(\varepsilon \mathcal{A})$ は

$$U\{x_1, \dots, x_n\} = U\{x_1\} + \dots + U\{x_n\} \quad (44)$$

を満たすものとする。 U 存在下の分配函数は

$$\Xi(U) = \int d\xi \ z^N e^{-\beta \mathcal{H}} e^{-\beta U} \quad (45)$$

によって定義される。液体論ではこれを $e^{-\beta U}$ で汎函数微分することに興味がある。

まずある汎函数 $f(\varepsilon \mathcal{A})$ による汎函数微分演算子 $\mathcal{F}[f]$ を

$$\mathcal{F}[f] = (\delta / \delta f)^{N\#} \quad (46)$$

大野克嗣

で定義する。たとえば

$$\mathcal{J}[f]\{x_1, x_2\} = (\delta/\delta f)^{2\#}\{x_1, x_2\} = \frac{\delta^2}{\delta f(x_1) \delta f(x_2)}$$

汎函数微分の連鎖律として、次の補題を示すことができる。

L-7 G は f の汎函数であるとする。このとき G の函数 F の汎函数微分は

$$\mathcal{J}[f] F(G) = \sum_{k=1}^{\infty} \{\mathcal{J}[f] G\}^{k\#} F^{(k)}(G)$$

であたえられる。証明は付録に示す。

以上を準備として

$$n(U) = e^{-\beta U} \mathcal{E}(U)^{-1} \mathcal{J}[e^{-\beta U}] \mathcal{E}(U) \quad (45)$$

より

$$c(U) = e^{-\beta U} \mathcal{J}[e^{-\beta U}] \ell_n \mathcal{E}(U) \quad (46)$$

を直接的に示す。ここで $n(U)$ は外場 U 存在下での分布函数であり $c(U)$ は対応する Ursell 函数である。

(46) の証明) $c(U)$ の定義によって

$$\begin{aligned} c(U) &= \log_e [1 + e^{-\beta U} \mathcal{E}(U)^{-1} \mathcal{J}[e^{-\beta U}] \mathcal{E}(U)] \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (-)^{k-1} (k-1)! \mathcal{E}(U)^{-k} [e^{-\beta U} \mathcal{J}[e^{-\beta U}] \mathcal{E}(U)]^{k\#} \\ &= e^{-\beta U} \sum_{k=1}^{\infty} [d^k \ell_n \mathcal{E}(U) / d \mathcal{E}(U)^k] \{\mathcal{J}[e^{-\beta U}] \mathcal{E}(U)\}^{k\#} \end{aligned}$$

最後の式は L-7 をつかうと (46) の右辺そのものであることがわかる。(証終)

§ 8. ま と め

Shen, Carter らの ξ -積分といくつかの演算規則を組合せることによって com-

binatorial な問題のうちのある種のものが技巧を要しない見通しのよい計算によって処理できるようになることを若干の例とともにしめした。導入した記法を使って得られた全く新しい結果は大正準集団のエントロピーの Raveché の結果とはことなる分布函数による表現だけであるが、ほとんどすべての既知の関係が容易に得られるようになるのでここに導入した記法はかなり有望なものに思われる。グラフを利用する方法と以上の方法はかなり密接しているようであるので、両者の関係について考察中である。

最後に、この記法に関心をよせられた応用理学教室の尾山外茂男教授、村上昭年教授に謝意を表する。

(付録) L-7 の証明

左辺を変形して行って右辺に至るような発見的証明には成功していないので帰納的に示さざるを得ない。しかし、一般式を推定するときに汎函数記法が見通しをよくした例になっている。

$N\{x\} = 2$ をみたす $x(\in \hat{N})$ において補題が成立することは次のようにあきらかである。 $x = \{x_1, x_2\}$ として

$$\text{左辺} = \frac{\delta^2 G}{\delta f(x_1) \delta f(x_2)} F'(G) + \frac{\delta G}{\delta f(x_1)} \frac{\delta G}{\delta f(x_2)} F''(G) = \text{右辺}$$

そこである $x(\in \hat{N})$ 上で補題が成立するとき、これに 1 粒子加えた集合 $x + \{y\}$ 上でも補題が成立することを示せばよい。すなわち

$$\frac{\delta}{\delta f(y)} \mathcal{J}[f] F(G) = (\hat{D}_y \mathcal{J}[f]) F(G) \quad (\text{A} \cdot 1)$$

を示せばよい。L-2 を適宜利用して

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta f(y)} \mathcal{J}[f] F(G) &= \sum_{k=1}^{\infty} \{\mathcal{J}[f] G\}^{k\#} \frac{\delta G}{\delta f(y)} F^{(k+1)}(G) \\ &\quad + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(k-1)!} \left(\frac{\delta}{\delta f(y)} \mathcal{J}[f] G \right) \circ (\mathcal{J}[f] G)^{(k-1)\circ} F^{(k)}(G) \\ &= \left(\frac{\delta}{\delta f(y)} \mathcal{J}[f] G \right) F'(G) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\delta}{\delta f(y)} \mathcal{F}[f] G \right) \circ (\mathcal{F}[f] G)^{k \circ} F^{(k+1)}(G) \\
 & + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\delta G}{\delta f(y)} (\mathcal{F}[f] G)^{k \circ} F^{(k+1)}(G) \\
 & = (\hat{D}_y \mathcal{F}[f] G) F'(G) \\
 & + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\hat{D}_y}{(k+1)!} (\mathcal{F}[f] G)^{(k+1) \circ} F^{(k+1)}(G)
 \end{aligned}$$

ここで $k \geq 2$ において

$$\hat{D}_y A^{k \circ} = k A^{(k-1) \circ} \circ \hat{D}_y A + k A^{(k-1) \circ} A\{y\}$$

が成立することを使った。こうして (A・1) が示された。(証終)

参 考 文 献

- 1) C. Y. Shen, D. S. Carter : J. math. Phys. 12 (1971) 1263.
- 2) C. Y. Shen : J. math. Phys. 13 (1972) 754.
- 3) J. de Boer : Rept. Progr. Phys. 12 (1949) 305.
- 4) H. J. Raveché : J. chem. Phys. 55 (1971) 2242.
- 5) J. E. Mayer : J. chem. Phys. 10 (1942) 629.
- 6) K. Hiroike : J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 904.
- 7) J. K. Percus : The Equilibrium Theory of Classical Fluids
(W. A. Benjamin Inc. New York, 1946)