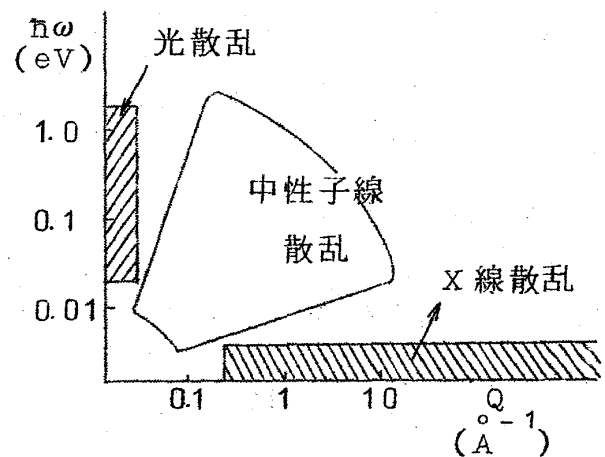


「液体における熱中性子散乱」(I)

原研 小幡 行雄

熱中性子の持っているエネルギーは減速材の温度 T で決まり $\hbar\omega \simeq k_B T$ で与えられる。波長で言うと $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ の程度でこれは $\omega \sim 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ に相当する。この熱中性子は液体或いは磁性体等多体系での fluctuation を見る絶好の probe である。その理由はたとえば液体中の fluctuation の correlation range を r_0 , correlation time を τ_0 とすると $r_0 \sim 10^{-8} \text{ cm}$, $\tau_0 \sim 10^{-13} \text{ sec}$ で中性子の波長, 周期と殆んど同じであって, こうした fluctuation の時間変化によって引き起される粒子の散乱で我々が観測するエネルギーの遺取 ΔE とか運動量の遺取 Δk がある程度 appreciably に起るための条件を満足しているからである。散乱実験で一番問題になるのは入射する粒子の持っているエネルギーとか波長ではなく, system

によって散乱されて起るそれらの変化分である。そこで $\hbar\omega \equiv \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_0^2 - k^2)$, $\underline{Q} \equiv \underline{k}_0 - \underline{k}$; ただし m_0 は中性子の質量, $\underline{k}_0, \underline{k}$ はそれぞれ入射前と散乱後の中性子の wave vector, によって $\omega, \underline{Q}$ を定義すると, 散乱実験で測定できる $\omega, \underline{Q}$ の範囲が問題になる。光散乱, X線散乱, 中性子散乱におけるその範囲は第1図の如くなっている。中性子散乱では測りうる $\omega, \underline{Q}$ の範囲が非常に広い。最近 LASER など で盛んにやられるようになった光の散乱では wave vector dependence を広範囲にわたって見ることができず, いつも wave vector の方については所謂 hydrodynamical regime でやっている。一方 X 線では static な



(第1図)

小幡行雄

structure factor と言うのは良く見られる訳であるが time dependent phenomena は殆んど見る事ができない。

これから液体による中性子散乱の話をする訳だが、実験・理論共に未完成であることを最初にお断りしておかねばならない。最初の Introduction を除いて色んな意味で怪しい話ばかりである。怪しい話を敢えてするのはこの講義が諸君を excite して、ちゃんとした理論を作る刺戟にでもなれと思うからである。又、液体と言っても色々あるが、これからの話は全部古典液体に限る。量子効果の話が最初の方に少し出て来るが、古典近似に対する量子効果の補正の話はやらない。文献は話の途中で逐次挙げるが、便利な本がある。

P. A. Egelstaff (ed.) "Thermal Neutron Scattering" 1965, Academic Press

古い方の文献はこれに全部載っているので必ずしも挙げない。それから Kittel の Quantum Theory of Solids の Chapter 19 にも書いてある。実験データの話はある程度するが、実験技術の話はしない。

§ 1. Neutron Sources

neutron の波長とエネルギーの関係は

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{3.96}{v \text{ (Km/sec)}} = \frac{0.286}{\sqrt{E \text{ (eV)}}} \text{ \AA} \quad (1-1)$$

で、velocity distribution は炉の中で減速されて大体 Maxwell 分布

$$n(v) dv = \frac{4n_D}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 dv}{v_0^3} e^{-v^2/v_0^2} \quad \left(v_0^2 \equiv \frac{2k_B T}{m_0} \right) \quad (1-2)$$

をしている。flux に書き直すと

$$n_f(v) dv = 2n_F \frac{v^3 dv}{v_0^4} e^{-v^2/v_0^2} \quad (1-3)$$

であって n_F , n_D は

$$n_F = \int_0^\infty n_f(v) dv = \frac{2n_D}{\sqrt{\pi}} v_0, \quad n_D = \int_0^\infty n(v) dv \quad (1-4)$$

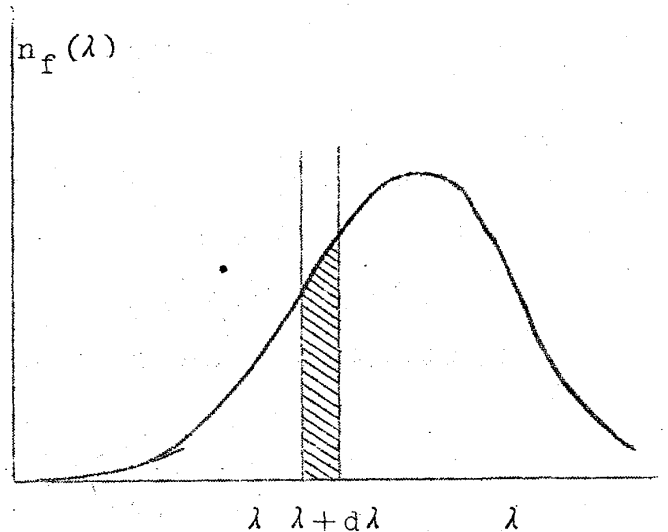
である。或いはこれを波長で書き直すと

$$n_f(\lambda)d\lambda = 2n_F \frac{\lambda_0^4 d\lambda}{\lambda^5} e^{-\lambda_0^2/\lambda^2} \quad \left(\lambda_0 \equiv \frac{h}{m_0 v_0} \right) \quad (1-5)$$

である。(第2図斜線部分)

世界中にどのような reactor がありどのように用いられているかは物理学会誌 22 巻 11 号 (1967) に国富先生が書いておられるので省略する。非弾性散乱の実験をするのにはエネルギー一定の monochromatize した neutron を使わねばならないので非常に効率が悪くなり, flux の低い炉では非弾性散乱はやれない。日本にある炉で非弾性散乱が出来るのは主として

原研の 2 号炉である。最近アメリカの Brookhaven に high flux の neutron scattering 専用の reactor ができ, 分解能の良いデーターがでるようになった。



(第2図)

§ 2. Scattering Formula

neutron が wave vector $\underline{k}_0$, スピン状態 s で入射し wave vector $\underline{k}$, スピン状態 s' で散乱され, それと同時に system が或る状態 ① から ② に変化するとする。neutron と system との interaction が Hamiltonian で書いて

$$H_{\text{int}}(\underline{r}; \underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{m_0} U(\underline{r}) \quad (2-1)$$

と書けるとする。ここで $\underline{r}$ は neutron の座標, $\underline{r}_1$ から $\underline{r}_N$ は system が N 個の粒子から成っているとしてそれらの座標である。 $\underline{r}_i$ は必ずしも座標だけではなく, 例えば magnetic scattering ならば磁性体のスピンも関係している。differential cross section は Born 近似で求めると,

小幡行雄

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right)_{f's' \leftarrow i s} = \frac{k}{k_0} |\langle f, s' | \int U(\underline{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | i, s \rangle|^2 \\ \times \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_f - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} - E_i\right) \quad (2-2)$$

nuclear scattering の場合は Fermi の pseudo-potential が用いられるから、上式は exact と考えてよい。ある立体角の中にあるエネルギー変化を持って散乱されるという条件下で (2-2) を initial states についての average と final state についての sum を取ると

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}\right) = \sum_{i,s} P_i P_{f,s} \sum_{f,s'} \frac{k}{k_0} |\langle f, s' | \int U(\underline{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | i, s \rangle|^2 \\ \times \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_f - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} - E_i\right) \quad (2-3)$$

となる。\$P_i\$, \$P_s\$ は initial state の重みで

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2-4)$$

である。

○ single fixed nucleus with zero spin

スピンの零の原子核が一つ止まっているときの散乱は弾性散乱で、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \int d\underline{r} e^{i\mathbf{Q} \cdot \underline{r}} U(\underline{r}) \right|^2 \quad (2-5)$$

となる。後は interaction の形を specify しなければこれ以上の事は言えない。nuclear interaction は核力による interaction であって非常に short range である。これに対しては Fermi の Pseudo-potential を用い得る。一つの原子核の時は

$$U(\underline{r}) = a \delta(\underline{r} - \underline{R}) \quad (2-6)$$

, a : scattering length と書ける。すると (2-5) は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |a|^2 \quad (2-5')$$

となり total cross section は $4\pi |a|^2$ となる。scattering length a は neutron のエネルギーが thermal region にあれば, そのエネルギーによらない。

○ crystal

magnetic な事は考えず, 簡単のため lattice vibration も無視する。 $\underline{R}$ は $\underline{n}$ という格子点に fix されている。この場合 ① や ② という quantum number は格子点にどういう isotope があるかという isotope distribution とか nuclear spin orientation を指している。ところが系のエネルギー E_i, E_f は殆んどこういうものに依存しない。従ってこれは elastic scattering である。こうした nuclear scattering では

$$U(\underline{r}) = \sum_{\underline{n}} a_{\underline{n}} \delta(\underline{r} - \underline{n}) \quad (2-7)$$

と書ける。しばらくの間 neutron spin の polarization を考えないことにすると

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_i P_i \sum_{\underline{n}, \underline{n}'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\underline{n} - \underline{n}')} \langle i | a_{\underline{n}'}^* a_{\underline{n}} | i \rangle \\ &= \sum_{\underline{n}, \underline{n}'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\underline{n} - \underline{n}')} \langle a_{\underline{n}'}^* a_{\underline{n}} | i \rangle \end{aligned} \quad (2-8)$$

となる。scattering length の平均 $\langle a_{\underline{n}'}^* a_{\underline{n}} \rangle$ は

$$\langle a_{\underline{n}'}^* a_{\underline{n}} \rangle = \begin{cases} \langle |a_{\underline{n}}|^2 \rangle \equiv \langle |a|^2 \rangle \dots \underline{n} = \underline{n}' \text{ の時} \\ \langle a_{\underline{n}'} \rangle \langle a_{\underline{n}} \rangle \equiv \langle a \rangle^2 \dots \underline{n} \neq \underline{n}' \text{ の時} \end{cases} \quad (2-9)$$

となる。ただしことなった nuclear spin 間の correlation はないとする。

(2-9) は

$$\langle a_{\underline{n}}^*, a_{\underline{n}} \rangle = |\langle a \rangle|^2 + \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \delta_{\underline{n}, \underline{n}'} \quad (2-9')$$

のように一つに纏めることもできる。(2-9')を(2-8)に代入すると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} \quad (2-10)$$

となり, coherent, incoherent scattering の断面積はそれぞれ

$$\frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} = |\langle a \rangle|^2 \left| \sum_{\underline{n}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \underline{n}} \right|^2 \quad (2-11)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{inc}}}{d\Omega} = N \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \quad (2-12)$$

となる。coherent scattering は $\sum_{\underline{n}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \underline{n}}$ という factor が出て来るため, よく知られているように, 干渉効果があり, 特定の wave vector の方向に Bragg 散乱を起す。incoherent は等方的である。すると問題は $\langle a \rangle$, $\langle |a|^2 \rangle$ が何かと言うことである。幾つかの場合が考えられる。

i) nuclear spin $I=0$ の時

この時 scattering length a は isotope のみに依る。isotope α の分布は random とし, その concentration を c_α とすると

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \sum_{\alpha} c_{\alpha} a_{\alpha} \\ \langle |a|^2 \rangle &= \sum_{\alpha} c_{\alpha} |a_{\alpha}|^2 \end{aligned} \quad (2-13)$$

となる。 a は scattering length だから符号に正負があるのである。

ii) One isotope. ただし $I \neq 0$ の時

neutron spin は $\frac{1}{2}$ で nuclear spin は I だから, 散乱の時仮に散乱される neutron が核に吸収されて complex を作ってそれから又別れると考えると, complex の total spin は $I + \frac{1}{2}$ と $I - \frac{1}{2}$ の場合が考えられる。それぞれの場合が起る重みは $(I+1)/(2I+1)$ と $I/(2I+1)$

であり、その時の scattering length を a_+ , a_- とする。物によってはこれらの符号が違ふ。(proton など)

$$\langle a \rangle = \frac{I+1}{2I+1} a_+ + \frac{1}{2I+1} a_- \quad (2-14)$$

$$\langle |a|^2 \rangle = \frac{I+1}{2I+1} |a_+|^2 + \frac{1}{2I+1} |a_-|^2$$

Ⅲ) 両方のある時

$$\langle a \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \left\{ \frac{I_{\alpha}+1}{2I_{\alpha}+1} a_{\alpha+} + \frac{I_{\alpha}}{2I_{\alpha}+1} a_{\alpha-} \right\} \quad (2-15)$$

$$\langle |a|^2 \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \left\{ \frac{I_{\alpha}+1}{2I_{\alpha}+1} |a_{\alpha+}|^2 + \frac{I_{\alpha}}{2I_{\alpha}+1} |a_{\alpha-}|^2 \right\}$$

こうした点を詳しく述べたのは、この辺が X 線散乱と違う所であって、物によっては単体であっても coherent scattering が殆んど見られない場合があるからである。本には coherent な $\sigma_c \equiv 4\pi |\langle a \rangle|^2$ と total な $\sigma \equiv 4\pi \langle |a|^2 \rangle$ が挙げてある。例えば P_b では $\sigma_c = 11.5$ barn, $\sigma = 11.6$ barn だから coherent が主である。これに対し V^{51} では $\sigma_c = 0.03$ barn, $\sigma = 5.1$ barn だから incoherent が主である。従って V metal の phonon の dispersion relation を neutron を用いて測定することはこのままでは出来ない。プロントの例を挙げよう。H は $I = \frac{1}{2}$ で $a_+ = 1.04 \times 10^{-12}$ cm, $a_- = -4.7 \times 10^{-12}$ cm である。これから計算すると $\sigma_c = 1.8$ barn で $\sigma = 81$ barn である。殆んど完全に incoherent である。deuteron D になると coherent な部分が少しある。

こうした事を一々覚えておくのは面倒なので、少し formal な取扱いを考えよう。

問題 nuclear spin を I , neutron spin を s とする。もっと一般に neutron の polarization もあるとする。さっき V では lattice dyn-

小幡行雄

amics を測ることができないと言ったが、 V の nuclear spin の方向を全部揃えておくと lattice dynamics を調べることもできる。実際の実現はそう簡単ではないが、こうした問題を扱う principle を述べる。

neutron の polarization を表わす方法は色々あるが、neutron の方の density matrix ρ_n とすれば

$$\rho_n = \frac{1}{2} \mathbf{1} + P \underline{\lambda} \cdot \underline{s} \quad (2-16)$$

ただし、 P は degree of polarization、 $\underline{\lambda}$ は polarization の方向；を取れば良いことは調べればすぐ分る。さて neutron spin, nuclear spin, などを polarize させた時、coherent, incoherent の cross section がどう変って来るかを見るには

$$U(\underline{r}) = \sum_{\underline{n}} (b_{\underline{n}} + d_{\underline{n}} \mathbf{2} \underline{s} \cdot \underline{I}_{\underline{n}}) \delta(\underline{r} - \underline{R}_{\underline{n}}) \quad (2-17)$$

$$b_{\underline{n}} = \frac{(I_{\underline{n}} + 1) a_{\underline{n}+} + I_{\underline{n}} a_{\underline{n}-}}{2 I_{\underline{n}} + 1} \quad (2-18)$$

$$d_{\underline{n}} = \frac{a_{\underline{n}+} - a_{\underline{n}-}}{2 I_{\underline{n}} + 1} \quad (2-19)$$

を用いれば良いことを示せ。又、これを用いて proton の nuclear spin がすべて Z 方向に向いている時 σ_0 はどうなるか。

formal には (2-16) の density matrix を使ってある方向に出て来る散乱された neutron の degree of polarization を計算することもできる。polarized neutron を使うのは特に magnetic な実験で利点があるが、理論的な興味はここでは述べない。

§ 3. Space-Time Correlation function

(2-3) を invariant form に書くために

$$\delta(-\hbar\omega + E_f - E_i) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt e^{\frac{i}{\hbar} t E_f} e^{-\frac{i}{\hbar} t E_i} \quad (3-1)$$

を用いると cross section は

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} &= \sum_{i,s} P_i P_s \sum_{f,s'} \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \langle i,s | \int U^*(\underline{r}; 0) e^{-\frac{i}{\hbar} \underline{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | f,s \rangle \\ &\times \langle f,s' | \int U(\underline{r}; t) e^{\frac{i}{\hbar} \underline{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | i,s \rangle \quad (3-2) \end{aligned}$$

となる。ここで $U(\underline{r}; t)$ は

$$U(\underline{r}; t) = U(\underline{r}; \underline{r}_1(t), \underline{r}_2(t), \dots, \underline{r}_N(t)) \quad (3-3)$$

であって、 $\underline{r}_j(t)$ は system の Hamiltonian を H として

$$\underline{r}_j(t) = e^{\frac{i}{\hbar} t H} \underline{r}_j e^{-\frac{i}{\hbar} t H} \quad (3-4)$$

である。ここで U として例えば magnetic interaction を持って来れば、magnetic scattering の一般の議論が出来る。今、我々は nuclear scattering を考えるので Fermi の pseudo-potential を用いると

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} &= \frac{k}{k_0} \sum_{i,s} P_i P_s \sum_{f,s'} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{m,n} a_m^* a_n \\ &\times \langle i,s | \int \delta(\underline{r} - \underline{r}_m(0)) e^{-\frac{i}{\hbar} \underline{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | f,s' \rangle \\ &\langle f,s' | \int \delta(\underline{r} - \underline{r}_n(t)) e^{\frac{i}{\hbar} \underline{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} | i,s \rangle \quad (3-5) \end{aligned}$$

となる。ここで少し変数変換をすると

小幡行雄

$$\begin{aligned}
 &= \frac{k}{k_0} \sum_{i,s} P_i P_{f,s'} \sum_{m,n} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{m,n} a_m^* a_n \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
 &\times \int d\mathbf{r}' \langle i,s | \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_m(0) - \mathbf{r}') | f,s' \rangle \\
 &\langle f,s' | \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_n(t)) | i,s \rangle \quad (3-6)
 \end{aligned}$$

となる。次に (2-9') に対応して

$$\langle a_m^* a_n \rangle = |\langle a \rangle|^2 + \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \delta_{m,n} \quad (3-7)$$

を代入してやると, Van Hove が出した space time correlation function による cross section の表式が得られる。\$d\epsilon = \hbar d\omega\$ だから

$$\frac{d^2 \sigma_{coh}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} N |\langle a \rangle|^2 \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \quad (3-8)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega d\omega} &= \frac{k}{k_0} N \{ \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2 \} \\
 &\frac{1}{2\pi} \int e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \quad (3-9)
 \end{aligned}$$

となる。ここで \$G(\mathbf{r}, t)\$, \$G_s(\mathbf{r}, t)\$ は

$$G(\mathbf{r}, t) = N^{-1} \langle \sum_{m,n} \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_m(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_n(t)) \rangle \quad (3-10)$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = N^{-1} \langle \sum_m \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_m(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m(t)) \rangle \quad (3-11)$$

で与えられる space-time correlation function である。或いは又, 変数変換をする代りに (3-5) の各積分を実行すると

$$\frac{d^2 \sigma_{coh}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} N a_{coh}^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3-12)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} N a_{inc}^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_S(\underline{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (3-13)$$

とも書ける。ここで $I(\underline{Q}, t)$, $I_S(\underline{Q}, t)$ は

$$I(\underline{Q}, t) = N^{-1} \sum_{m,n} \langle e^{-i\underline{Q} \cdot \underline{r}_m(0)} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_n(t)} \rangle \quad (3-14)$$

$$I_S(\underline{Q}, t) = N^{-1} \sum_m \langle e^{-i\underline{Q} \cdot \underline{r}_m(0)} e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_m(t)} \rangle \quad (3-15)$$

で与えられ intermediate scattering function と呼ばれる。homogeneous な system で surface 効果を無視して良ければ (3-15) で $N^{-1} \sum$ を落すことができる。又、 a_{coh}^2 , a_{inc}^2 は

$$a_{coh}^2 = |\langle a \rangle|^2 \quad (3-16)$$

$$a_{inc}^2 = \langle |a|^2 \rangle - |\langle a \rangle|^2$$

である。

$$\frac{d^2 \sigma_{coh}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} N a_{coh}^2 S(\underline{Q}, \omega) \quad (3-17)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{inc}}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} N a_{inc}^2 S_S(\underline{Q}, \omega) \quad (3-18)$$

と書くと、 $S(\underline{Q}, \omega)$, $S_S(\underline{Q}, \omega)$ は

$$\begin{aligned} S(\underline{Q}, \omega) &= (2\pi)^{-1} \iint e^{i(\underline{Q} \cdot \underline{r} - \omega t)} G(\underline{r}, t) d\underline{r} dt \\ &= (2\pi)^{-1} \int e^{-i\omega t} I(\underline{Q}, t) dt \end{aligned} \quad (3-19)$$

$$\begin{aligned} S_S(\underline{Q}, \omega) &= (2\pi)^{-1} \iint e^{i(\underline{Q} \cdot \underline{r} - \omega t)} G_S(\underline{r}, t) d\underline{r} dt \\ &= (2\pi)^{-1} \int e^{-i\omega t} I_S(\underline{Q}, t) dt \end{aligned} \quad (3-20)$$

小幡行雄

である。GとかIの定義は(3-10), (3-11); (3-14), (3-15)に与えてあるが、特に intermediate scattering function は

$$I(\underline{Q}, t) = N^{-1} \langle \rho_{\underline{Q}}^+(0) \rho_{\underline{Q}}(t) \rangle \quad (3-21)$$

と書くことができる。ただし $\rho_{\underline{Q}}$ は density fluctuation で

$$\rho_{\underline{Q}} = \int e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}} \sum_j \delta(\underline{r} - \underline{r}_j) d\underline{r} = \sum_j e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_j} \quad (3-22)$$

である。このように書くと色々な意味が分りやすい。一般的な性質としては

$$\{G(\underline{r}, t)\}^* = G(-\underline{r}, -t) \quad (3-23)$$

がある。従って

$$S(\underline{Q}, \omega) = \text{real} \quad (3-24)$$

である。これは(3-17)により scattering cross section が real であることを保証している。t=0では $\underline{r}_m(0)$, $\underline{r}_n(0)$ は可換な operator であるから(3-10)の積分を行うことができ

$$\begin{aligned} G(\underline{r}, t=0) &= N^{-1} \langle \sum_{m,n} \delta(\underline{r} + \underline{r}_m(0) - \underline{r}_n(0)) \rangle \\ &= \delta(\underline{r}) + \langle \sum_{n(\neq m)} \delta(\underline{r} + \underline{r}_m - \underline{r}_n(0)) \rangle \\ &= \delta(\underline{r}) + g(\underline{r}) \end{aligned} \quad (3-25)$$

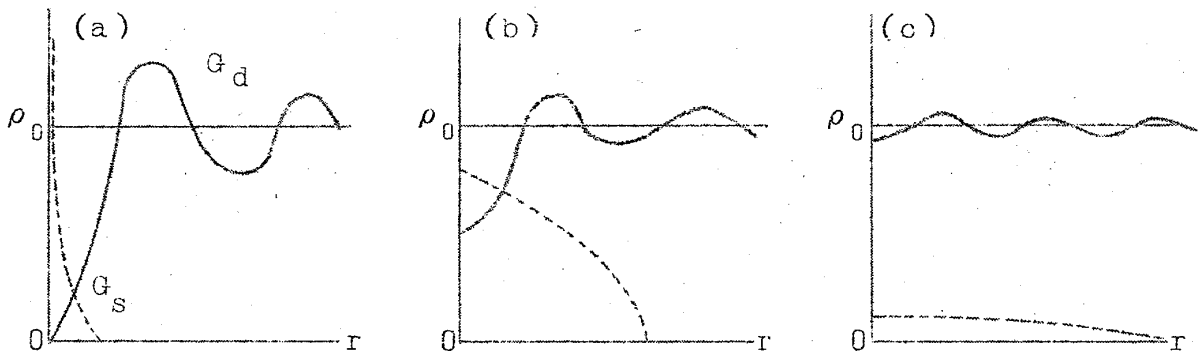
となる。 $g(\underline{r})$ は radial distribution function である。classical には(3-10), (3-11)を

$$G(\underline{r}, t) = N^{-1} \langle \sum_{m,n} \delta(\underline{r} + \underline{r}_m(0) - \underline{r}_n(t)) \rangle \quad (3-26)$$

$$G_s(\underline{r}, t) = \langle \delta(\underline{r} + \underline{r}_m(0) - \underline{r}_m(t)) \rangle \quad (3-27)$$

と書くと、その意味は明瞭である。t=0で $\underline{r}=0$ に一粒子が存在する時、t=tで $\underline{r}=\underline{r}$ に任意の粒子が来る確率が $G(\underline{r}, t)$ であり、同じ粒子が来

る確率が $G_s(\underline{r}, t)$ である。一般には G は complex な量であって, real part と imaginary part の間には一定の関係があり, imaginary part の G には或るはっきりした意味を持たせることができる。classical liquids を扱う時にもそうした complex な関係をうまく使い, ある種の直観的な理論を立てることができる。これは後に述べる。 $G(\underline{r}, t)$ の時間的な振舞いは第3図の如くなる。 G を $G = G_s + G_d$ と分けて考えると, G_d は (3-10) の summation で $m = n$ の和を除いたものである。



第 3 図

classical な時には G_d は $t = 0$ に $\underline{r} = 0$ に 1 粒子が存在した時に, $t = t$ に $\underline{r} = \underline{r}$ にそれと異なる粒子が来る確率という意味を持っている。quantum な時には粒子の区別ができないし, G は complex な量で確率との解釈もできなくなる。時間が非常に短い所では G_s は δ -函数的である。 G_d は $t = 0$ では (3-25) の $g(r)$, radial distribution function であるから $r = 0$ では殆んど 0 である (第3図 (a))。時間が経つと G_s は広がって来, G_d は $r \sim 0$ の所にも存在するようになる (第3図 (b))。時間がずっと経つと G_s はうんと広がり, G_d は平均密度 ρ_0 に近づく (第3図 (c))。 G を exact に計算できる場合は非常に限られている。完全な自由粒子の場合, harmonic oscillator の場合などの計算は Van Hove の論文に出ている。時間が非常に短い時には G_s は粒子が concentrate して quantum 効果が顕著で imaginary part に peak が出て来る。

小幡行雄

§ 4. Fluctuation-Dissipation Theorem

$$\langle AB \rangle \equiv \text{Tr}(\rho_{\beta} AB), \quad \rho_{\beta} = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (4-1)$$

と定義すると、幾つかの公式がある。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle AB(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = e^{\beta \hbar \omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle B(t) A \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-2)$$

ここで canonical average を

$$\langle A; B \rangle \equiv \beta^{-1} \int_0^{\beta} d\lambda \langle e^{\lambda H} A e^{-\lambda H} B \rangle \quad (4-3)$$

で定義すると、これは

$$\langle A; B \rangle = \langle B; A \rangle \quad (4-4)$$

の性質を持っている。

$$\{A, B\} \equiv \frac{1}{2} (AB + BA) \quad (4-5)$$

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (4-6)$$

とすると

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle AB(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{\beta \hbar \omega}{2} [1 + \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}] \int_{-\infty}^{\infty} \langle B(t); A \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-7)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \{A, B(t)\} \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle AB(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-8)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle [A, B(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt = (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \int_{-\infty}^{\infty} \langle AB(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-9)$$

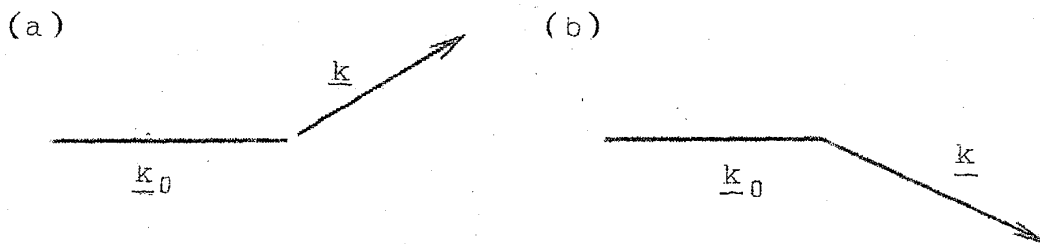
の関係がある。こうした関係を使って証明すべき事の一つに detailed balance condition

$$S(\underline{Q}, -\omega) = S(\underline{Q}, \omega) = e^{-\beta \hbar \omega} S(\underline{Q}, \omega) \quad (4-10)$$

がある。(4-10)を証明するには(3-19)と(3-21)より

$$S(\underline{Q}, \omega) = (2\pi N)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \rho_{\underline{Q}}^+(0) \rho_{\underline{Q}}(t) \rangle dt \quad (4-11)$$

と書けることに注意すると, (4-10)の後半は(4-2)より自明である。前半は入射ベクトル $\underline{k}_0$ と散乱ベクトル $\underline{k}$ を第4図のように書く時, (a)と(b)の散乱確率が全く同じである事による。(厳密に言えば, magnetization がある時には time reversal の operation によって magnetization を同時に引っくり返してやって始めて(a), (b)の同当性が言える



第 4 図

のだが, ここではそういう事は考えない事にする。) (4-10)が detailed balance condition である事は, 最初の定義により $\omega > 0$ (< 0) は neutron がエネルギー $\hbar\omega$ を失い (得), 従って system はエネルギー $\hbar\omega$ を得る (失う) 過程である事と, $e^{-\beta\hbar\omega}$ がエネルギーが $\hbar\omega$ だけ異なる二つの状態の中, エネルギーが高い方の状態に system が見出される相対的確率である事を併せ考えれば, 丁度 elementary process の間の釣り合いを表わしている事が分る。(4-10)から分るように $S(\underline{Q}, \omega)$ 自体は決して ω の偶関数ではない。これは大事な事である。古典的な近似では ω の偶関数である。

次に Fluctuation-Dissipation Theorem と言うのは $\langle \{AB(t)\} \rangle$ と $\langle [A, B(t)] \rangle$ の間に (4-8), (4-9) のような関係がある事である。一般に $\langle \{AB(t)\} \rangle$ は symmetrize した correlation であり, 従って fluctuation に関係がある。これに対し $\langle [A, B(t)] \rangle$ は系の外側からの disturbance に対する response を与える訳で, 言わば線型散逸系ではエネルギーの dissipation に関係した量である。これを neutron scattering の場合にどのように用いるかと言うと G は

小幡行雄

$$G(\underline{r};t) = \frac{1}{\rho_0} \langle \rho(o,o) \rho(\underline{r},t) \rangle \quad (4-12)$$

と書ける。ここで $\rho_0 = N/V$, $\rho(\underline{r},t) = \sum_n \delta(\underline{r} - \underline{r}_n(t))$ である。これを real part と imaginary part に分けると

$$R_e G(\underline{r};t) = \rho_0^{-1} \langle \{ \rho(o,o), \rho(\underline{r},t) \} \rangle \quad (4-13)$$

$$I_m G(\underline{r};t) = (2i\rho_0)^{-1} \langle [\rho(o,o), \rho(\underline{r},t)] \rangle \quad (4-14)$$

となる。従って (4-8), (4-9) より

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt I_m G(\underline{r};t) = -i \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt R_e G(\underline{r};t) \quad (4-15)$$

を得る。右辺を形式的に部分積分すると

$$I_m G(\underline{r};t) = -\tanh \left(\frac{\beta \hbar}{2} \frac{\partial}{\partial t} \right) R_e G(\underline{r},t) \quad (4-16)$$

を得る。classical limit を取ると, $\hbar \rightarrow 0$ にして

$$\frac{1}{\hbar} I_m G(\underline{r};t) = -\frac{\beta}{2} \frac{\partial}{\partial t} R_e G(\underline{r};t) \quad (4-17)$$

になる。このような事は数学的遊戯に過ぎない様に見えるが、実はそうではなく $I_m G$ にはそれが満す model 的な方程式を考え易いような意味をつけることができるので、これから $I_m G$ を解き、(4-17) より $I_m G$ から $R_e G$ を出し、液体の $G(r;t)$ 或いは scattering 運動を論じようとする一派がある。(Egelstaff) その時上述の関係式を利用する。

$I_m G(\underline{r};t)$ の physical meaning については Van Hove が 1958 年の Physica の Zernike 特集号に寄稿している。 $I_m G$ は (4-14) のように commutator で書けるのであるから density-density response と結びつく。外場が無い時の system の Hamiltonian を H とし、これに

$k(t)$ という時間変化をする外場が加わったとする。

$$H_{\text{total}} = H - A K(t) \quad (4-18)$$

で A は operator, $k(t)$ は c-number である。そうした事による B という物理量の時間変化は

$$\overline{\Delta B(t)} = \int_{-\infty}^t dt' K(t') \frac{1}{i\hbar} \langle [A(0), B(t-t')] \rangle \quad (4-19)$$

で与えられる。これを用いて

$$H_{\text{total}} = H + \int \rho^+(\underline{r}') V(\underline{r}', t) d\underline{r}' \quad (4-20)$$

のように外場が加わった時の数密度変化 $\Delta \rho(\underline{r}, t)$ は

$$\Delta \rho = -\rho_0 \int_{-\infty}^t dt' \int d\underline{r}' \left\{ V(\underline{r}', t') \frac{2}{\hbar} I_m G(\underline{r}-\underline{r}', t-t') \right\} \quad (4-21)$$

のように求める事ができる。これは density の変化が加わった時にそれが
 どういう風に伝わって行くかを与える。従ってこれから $I_m G$ はある意味で
 一種の diffusion like な equation に従うと言う様な近似も考えられ
 る。そのような立場から $I_m G$ の従う式を model 的に出して G を計算する
 話もある。それからこれと似ているのであるが、 $S(\underline{Q}, \omega)$ を density-re-
 sponse function で表わそうと言う話がある。 $-AK(t)$,
 $K(t) = K_0 \cos \omega t$ という external field が加わった時 $\overline{\Delta B(t)}$ は

$$\overline{\Delta B(t)} = R_e \chi_{BA}(\omega) K_0 e^{i\omega t} \quad (4-23)$$

で与えられるが、これによって定義される dynamical susceptibility
 $\chi_{BA}(\omega)$ は

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle [A, B(t)] \rangle dt \quad (4-22)$$

と書ける。いま

$$\chi(\underline{Q}, \omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \langle [\rho_{\underline{Q}}^+, \rho_{\underline{Q}}(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-24)$$

小幡行雄

とした時

$$S(\underline{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho_{\underline{Q}}^+(0) \rho_{\underline{Q}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4-25)$$

$$S(\underline{Q}, \omega) = \frac{x e^x}{\sinh x} - \frac{k_B T}{\pi} \left[\frac{I_m \chi(\underline{Q}, \omega)}{\omega} \right] \quad (4-26)$$

ただし, x は

$$x \equiv \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \quad (4-27)$$

である。このことを導け(問題2)。

§ 5. Moment Relation

まづ 0 次の moment を考えよう。

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\underline{Q}, \omega) d\omega = S(\underline{Q}) \quad (5-1)$$

dynamical structure factor を積分すると単純な structure factor になる訳である。ただし structure factor の定義は

$$S(\underline{Q}) \equiv N^{-1} \langle \left| \sum_n e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}_n} \right|^2 \rangle \quad (5-2)$$

であって, これは

$$S(\underline{Q}) = 1 + \int [\rho(\underline{r}) - 1] e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}} d\underline{r} \quad (5-3)$$

とも書ける。次に 1 次の moment であるが, 先に述べたように $S(\underline{Q}, \omega)$ は ω の偶関数ではなく, quantum effect のために

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(\underline{Q}, \omega) d\omega = \frac{\hbar Q^2}{2M} \quad (5-4)$$

となる。M は system の粒子の mass である。これは system の構造に依らない。一種の recoil energy のようなものである。この証明は少々ややこしい。例えば Pines の Quantum Liquids という本に出ている。証明は

後にし、幾つかの関係を羅列しておこう。

$$\lim_{\underline{Q} \rightarrow 0} \int \frac{d\omega}{\omega} S(\underline{Q}, \omega) = \frac{1}{2Ms^2} \quad (5-5)$$

ただし、 s は音速である。

$$\lim_{\underline{Q} \rightarrow 0} S(\underline{Q}) = \frac{k_B T}{M} \rho_0 \chi_T \quad (5-6)$$

ここで χ_T は compressibility である。

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\lim_{\underline{Q} \rightarrow 0} \frac{\omega^4 S(\underline{Q}, \omega)}{\underline{Q}^4} \right] = \frac{1}{\pi} \frac{k_B T}{M \rho_0} \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) \quad (5-7)$$

ここで η , ζ はそれぞれ shear viscosity と bulk viscosity である。それから classical liquids について $\overline{\omega^2}_{coh}$, $\overline{\omega^4}_{coh}$; $\overline{\omega^2}_{inc}$, $\overline{\omega^4}_{inc}$ は de Gennes によって式が出ている。classical の極限では

$$\lim_{\underline{Q} \rightarrow 0} \left[\frac{\omega^2 S_s(\underline{Q}, \omega)}{\underline{Q}^2} \right] = \frac{k_B T}{2M} f(\omega) \quad (5-8)$$

ただし

$$f(\omega) = \frac{2M}{3\pi k_B T} \int_0^\infty \langle \underline{U}(0) \underline{U}(t) \rangle \cos \omega t dt \quad (5-9)$$

である。以上色々羅列したのは液体で確実に分っている事を示すためである。一般論と幾つかの sum rule 位が理論的に確実な手掛りである。 G_s については巾が完全な diffusion より狭い事と Gaussian behavior から外れる事、 G については巾の振動とか collective side peak があることなどが実験的にわかっている。これらについて逐次述べてゆこう。