



Title	規則格子上ランダム・ジャンプ粒子の中性子散乱
Author(s)	井上, 和彦
Citation	北海道大學工學部研究報告, 127, 71-76
Issue Date	1985-07-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41943
Type	bulletin (article)
File Information	127_71-76.pdf



[Instructions for use](#)

規則格子上ランダム・ジャンプ粒子の中性子散乱

井上 和彦*

(昭和 60 年 3 月 30 日受理)

Neutron Scattering of a Random Jump Particle on Periodic Lattice

Kazuhiko INOUE

(Received March 30, 1985)

Abstract

A compact form of neutron scattering function for a certain particle which makes a random jump on a periodic lattice has been devised. The particle is moved by random forces on each lattice points, and the random variable describing the jump is assumed to obey the generalized Langevin-Mori equation formulated by Mori. The result of the scattering function based on Mori's memory function formalism is expected to be useful in the analysis of random motions which have specific time constants ranging from 10^{-13} to 10^{-10} seconds in polymers and liquids.

1. 序 論

液体や高分子など、いわゆる乱れがある分子系では、分子は $10^{-13} \sim 10^{-10}$ 秒程度の時間スケールの熱攪乱に基因するランダム運動を行っている。システムがマクロには熱平衡にあっても、ミクロに見ると、分子の状態はそれを特徴づける量の平均値のまわりをランダムに動いている。これが熱攪乱による物質の物性的性質のゆらぎである。そのゆらぎの仕方は時間・空間相関関数で記述される。 $10^{-13} \sim 10^{-10}$ 秒の時間スケールで、かつ、分子の大きさ程度の空間スケールで特徴づけられる時間・空間相関関数を測る最も適切な方法は中性子散乱である。ゆらぎを特徴づけるランダム過程の相関関数は、ランダム変数を使って記述される。ランダム過程のモデルをたて、ランダム変数が従う方程式を書き下すことができれば、それを解いて相関関数を求め、中性子散乱関数を計算することができる。計算された中性子散乱関数は直接に実験で測られた中性子散乱スペクトルと比較することができる。このようにして、始めにたてたモデルの妥当性を調べ、ランダム運動の仕方を特徴づける個々の物質の物理的性質に関する情報が得られる。それらの情報は、相転移あるいは比熱などの物質の特性を支配するミクロな機構の理解に役立つ。

中性子散乱関数の計算手続きの通常の方法の一つに固有値・固有関数方法がある。この方法はランダム過程がある場合には役に立たない。そのような場合には、van Hove の時間・空間相関関数による散乱関数の形式を使用しなければならない¹⁾。この時間・空間相関関数 (STCF) を計算する方法としては、拡散方程式を用いる輸送理論的アプローチ、Langevin 方程式あるいは Fokker-Planck 方程式などから出発する方法、あるいは速度方程式の解を用いて STCF を組み立て

* 原子工学科 放射線源工学講座

る方法など、問題に応じて適切な方法が用いられている。

ランダム過程が存在する系においては、粒子の時間・空間進展を記述する量を選び、それが従う運動方程式を作り、さらに、それを解くことは実際には余り簡単なことではない。特殊な場合についてだけ正確に解かれているに過ぎない。例えば、高分子の局所的なジャンプ揺動運動を例にとっても、鎖上の水素原子が移り動くサイトの数も、それらの間の距離も、滞留時間も、文字通りランダムな様相を程しているはずである。従って、鎖上の全ての水素原子について、正確に時間・空間進展を記述しようと試みることは不可能に近い。このような場合には、平均的なサイト数および平均的な揺動運動モードという統計的概念を導入するのが一つの方法である。このようにして、平均的な運動モードの時間・空間進展を適切に記述する STCF を求めることを考える。

中性子散乱スペクトルのエネルギー依存の部分は、STCF の時間進展の部分の性質を主に反映している。従って、上述のような系において時間進展を記述する方法が適切であれば、実験スペクトルをかなりうまく説明することができる。この点について、色々な異った条件の場合に対して、一般に広く適用できる応用性の広い方法を工夫することができれば、最も望ましい。通常、速度方程式を用いる方法を始め、通常用いられる多くの方法では Markov 過程が前提とされている。非 Markov 過程を含むより一般的な場合に適用できる理論は、Mori の理論である²⁾。Mori は一般化された Langevin-Mori 方程式 (GLM) を導いたが、この理論の枠組みは非 Markov 過程の場合を適切に扱うことができる。そこで、GLM 方程式を散乱関数の計算に組み込むことが望ましい。本研究では、規則格子上をランダム・ジャンプして移動する粒子を考えることによって、GLM 方程式を用いて計算を正確に実行し、コンパクトな結果を導いた。規則格子の採用は、結果の適用性を強く制限することなく、適切な平均化操作により、高分子や液体などの場合に対しても、よい近似で適用することができる。

2. ランダム変数と相関関数

規則格子上をランダムウォーク的にジャンプ移動する粒子を考える。格子の空間的次元数は任意であり、格子点の総数 N は 2 から無限大までこれも任意である。 n 番目の格子点上で、揺動力 $f_n(t)$ を受け、粒子は隣り合った格子点にジャンプ移動する。また、平均の滞留時間に比べて、ジャンプに要する時間は短く、無視できると近似する。incoherent 散乱を扱うから、一個の粒子について考えればよい。

時刻 t における粒子の位置を次式で表わす。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \xi_n(t), \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{r}_n は n 番目の格子点位置であり、 $\xi_n(t)$ は n 番目格子点上に粒子が存在するか、存在しないかを表わすランダム変数である。このランダム変数は次の条件式に従う。

$$\xi_n(t) = \begin{cases} 1 & (\text{存在する}) \\ 0 & (\text{存在しない}) \end{cases} \quad (2)$$

$$\sum_{n=1}^N \xi_n(t) = 1. \quad (3)$$

ある時刻 t に $\xi_n(t) = 1$ であり、次の瞬間に $\xi_n(t') = 0$ となった場合に、 n の代りに $\xi_{n'}(t') = 1$ となる格子点 n' は n に隣接している。(1)~(3)式にはこの条件は含まれていないから、これを運動方程式で考慮する必要がある。

N が有限個の場合には、 $\xi_n(t)$ の集合平均は零ではない。即ち、

$$\langle \xi_n(t) \rangle \neq 0, \quad (4)$$

である。しかし、 N が無限大の場合には、

$$\langle \xi_n(t) \rangle = 0, \quad (5)$$

である。

$\xi_n(t)$ に関する次のような相関関数を定義する。

$$\phi_n^{(m)}(t) = \langle \xi_m(0) \xi_n(t) \rangle / \langle \xi_m(0) \xi_m(0) \rangle. \quad (6)$$

この量の物理的な意味は、初めに m にあった粒子が時間 t を経た後に n にある相対確率である。(6)式の分子の集合平均では N が無限大の場合には $\xi_m(0) = 1$ であり、 N が有限個の場合には $\xi_m(0)$ には始状態確率を掛けなければならないことを注意しておく。

3. 中性子散乱関数

このランダム・ジャンプ粒子の van Hove の時間・空間自己相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t)$ は次式で与えられる。

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \rho(0, 0) \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_{m,n} p_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n) \phi_n^{(m)}(t). \quad (7)$$

ここで、 p_m は始状態確率を表わす。中間散乱関数 $I_s(\mathbf{r}, t)$ は次のようになる。

$$I_s(\mathbf{r}, t) = \langle \rho(\mathbf{Q}, 0) \rho(\mathbf{Q}, t) \rangle = \sum_{m,n} p_m e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)} \phi_n^{(m)}(t). \quad (8)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{Q}, t)$ は(1)式の空間座標に関する Fourier 変換で、次式で定義される。

$$\rho(\mathbf{Q}, t) = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (9)$$

このモデルにおける中性子 incoherent 散乱関数 $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ は次式で与えられる。

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{m,n} p_m e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)} \phi_n^{(m)}(\omega), \quad (10)$$

ここで、 $\phi_n^{(m)}(\omega)$ は次式で与えられるスペクトル密度である。

$$\phi_n^{(m)}(\omega) = (2\pi)^{-1} \int e^{-i\omega t} \phi_n^{(m)}(t) dt. \quad (11)$$

4. 運動方程式と記憶関数

ランダム変数 $\xi_n(t)$ が(5)式を充さない場合、即ち N が有限な場合には、次の換算ランダム変数 $\bar{\xi}_n(t)$ を導入する。

$$\bar{\xi}_n(t) = \xi_n(t) - \langle \xi_n(t) \rangle. \quad (12)$$

この $\bar{\xi}_n(t)$ は、

$$\langle \bar{\xi}_n(t) \rangle = 0 \quad (13)$$

を充す。また、 N が無限大の場合の $\xi(n)$ は、(5)式により、それ自身が換算ランダム変数である。

(5) または(13)式を充すランダム変数は次の一般化Langevin-Mori方程式に従う。

$$\frac{d}{dt} \Xi(t) = - \int_0^t M(t-t') \Xi(t') dt' + F(t), \quad (14)$$

ここで、 $M(t-t')$ は成分が $\mu_{nn'}(t-t')$ である記憶函数行列であり、 $F(t)$ は成分が $f_n(t)$ の揺動力ベクトルであり、 $\Xi(t)$ は成分が換算ランダム変数 $\bar{\xi}_n(t)$ のベクトルである。ここで、 $F(t)$ の成分 $f_n(t)$ は次の条件を充す。

$$\langle \bar{\xi}_n(t) f_n(t) \rangle = 0. \quad (15)$$

(14)式に(6)式と(15)式を用いると、相関函数 $\phi_n^{(m)}(t)$ に対するGLM方程式が次のように導びかれる。

$$\frac{d}{dt} \phi_n^{(m)}(t) = - \int_0^t \left[\sum_{n'} \mu_{nn'}(t-t') \phi_{n'}^{(m)}(t') \right] dt'. \quad (16)$$

全ての n について、(16)式の両辺を加え合わせると次式が得られる。

$$\int_0^t \left[\sum_n \sum_{n'} \mu_{nn'}(t-t') \phi_{n'}^{(m)}(t') \right] dt' = 0. \quad (17)$$

格子の対称性を仮定すると、全ての n に対して、

$$\mu_{nn}(t-t') = \nu(t-t'), \quad (18)$$

とすることができる。 n 番目の格子点に対して隣接する格子点が z 個あるとすると、次の関係が成り立つことがわかる。

$$\mu_{nj}(t-t') = \mu_{jn}(t-t') = \nu_i(t-t'), \quad (19)$$

ここで、 $j = n + l$ とし、 n に対する隣接格子を添字 l で区別する。(19)式を(17)式に代入すると、

$$\int_0^t \left[\sum_n \left\{ \nu(t-t') \phi_n^{(m)}(t') + \sum_l \mu_l(t-t') \phi_{n+l}^{(m)}(t') \right\} \right] dt' = 0, \quad (20)$$

が得られる。 $\phi_n^{(m)}(t)$ は当然次の条件を充すから、

$$\sum_n \phi_n^{(m)}(t) = \sum_n \phi_{n+l}^{(m)}(t) = 1, \quad (21)$$

これを(20)式に用いると、

$$\int_0^t \left[\nu(t-t') + \sum_l \nu_l(t-t') \right] dt' = 0, \quad (22)$$

となる。平衡状態において、任意の時刻 t に対して(22)式が常に成り立つためには、

$$\nu(t-t') = - \sum_l \nu_l(t-t'), \quad (23)$$

でなければならない。

5. スペクトル密度の計算例

格子点総数 N が2と無限大の場合は応用面での値値が大きい。(16)および(23)式から、 $N = 2$ の場合の換算ランダム変数の相関函数 $\bar{\psi}(t)$ に対するGLM方程式は次のようになる。

$$\frac{d}{dt} \bar{\psi}(t) = -2 \int_0^t \nu(t-t') \bar{\psi}(t') dt'. \quad (24)$$

この場合には相関函数に添字が不要で、一種でよいことは容易に理解できる。

次に、 N が無限大の場合には(22)式に対応する式の代わりに、次のように、直接に中間散乱函数 $I_s(\mathbf{Q}, t)$ に対する GLM 方程式を考えた方が便利である。

$$\frac{d}{dt} I_s(\mathbf{Q}, t) = -\Omega^2(\mathbf{Q}) \int_0^t \nu(t-t') I_s(\mathbf{Q}, t') dt'. \quad (25)$$

(24)式および(25)式を数値的に解くことは、大型計算機を利用すれば、所要の精度で容易に実行することができる。(25)式の右辺に \mathbf{Q} に依存する係数があることを除けば、(24)式と(25)式は全く同じ手続きで解くことができる。そこで、これらの式の代わりに次の GLM 方程式を考えることにする。

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_0 \tau_m} \int_0^t K(t-t') \phi(t') dt'. \quad (26)$$

ここで、記憶函数 $K(t-t')$ は $K(0) = 1$ のように規格化してある。 τ_m は次式、

$$\tau_m = \int_0^t K(\tau) d\tau, \quad (27)$$

で定義される記憶時間である。また、 τ_0 は一般に \mathbf{Q} に依存する緩和時間である。

記憶函数に Gauss 函数を仮定して、スペクトル密度 $\phi(\omega)$ を、種々の τ_m と τ_0 の値に対して計算した結果を図 1 に示す。

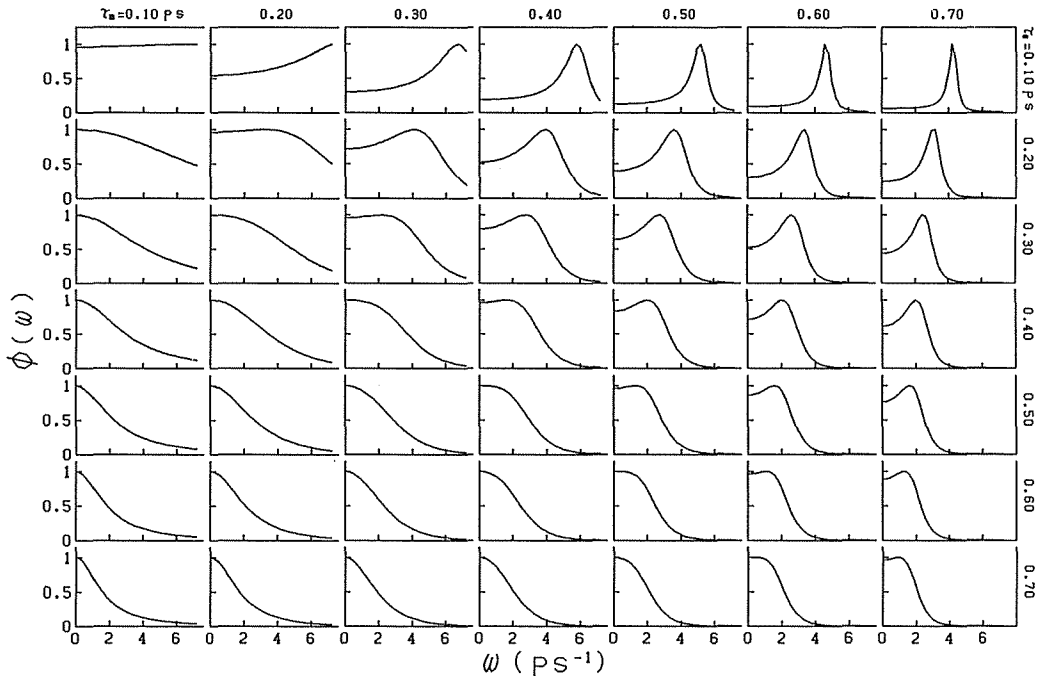


図 1 記憶函数が Gauss 函数型の場合のスペクトル密度の計算例。

6. 結 言

システムと散乱ベクトル \mathbf{Q} の向きがランダムであるようなアモルファス体系の場合には、向きに関する平均を容易に実行することができる。また、サイト間距離が一定でなく広がりがある場合は、その分布について平均をとればよい。このようにすることによって、分子が空間的にランダムな運動をする高分子や液体のようなシステムに対して、平均サイト数および平均運動モードの考えを用いて、ここで導出した結果を適用することができる。

最後に、図 1 から、あるいは(26)と(27)式から直ちにわかるように、スペクトル密度の ω 依存形は τ_m と τ_o の比の大きさだけで決定することを附言しておく。

参 考 文 献

- 1) van Hove, L. : Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
- 2) Mori, H. : Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **33**, 423 (1965).