



Title	Brown運動の理論と中性子散乱モデル I : 粗視化の観点に立った量子論的アプローチ (基礎)
Author(s)	金野, 秀敏; Konno, Hidetoshi; 斎藤, 慶一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 90, 109-120
Issue Date	1978-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41517
Type	departmental bulletin paper
File Information	90_109-120.pdf



Brown 運動の理論と中性子散乱モデル I

—粗視化の観点に立った量子論的アプローチ(基礎)—

金野秀敏 齋藤慶一 北村正直

(昭和53年6月30日受理)

Brownian Motion Theory and Neutron Scattering Models I

Hidetoshi KONNO, Keiichi SAITO and Masanao KITAMURA

(Received June 30, 1978)

Abstract

The relation of neutron scattering models with "Coarse-graining" procedure is investigated on the basis of the generalized Brownian motion theory proposed by Mori. The Markoffian and the non-Markoffian quantal Langevin equations are derived by the coarse-graining using two types of the quantum mechanical fluctuation-dissipation theorem. In this case, the difference between the canonical correlation formalism and the usual correlation formalism is clarified. Then the simple model Hamiltonians corresponding to the two types of quantal fluctuation-dissipation theorem are exemplified. The relation theorem are exemplified. The relation of several scattering models derived from the quantum mechanical Brownian oscillator model with coarse-graining procedure is shown in a flow chart.

1. 序 論

中性子散乱が物性研究の有力な手段である事は、それが生み出して来た数々の成果によって、多言を要しないところである。中性子回折による結晶構造解析や、分子性結晶などの多原子性結晶におけるフォノン、マグノンの分散、フォノンモードのソフト化に関する研究¹⁻³⁾も組織的に行なわれるようになって来ている。また、生体高分子の構造解析や、超伝導体における渦格子の研究⁴⁾、固体表面の触媒作用⁵⁾に関する研究等も行なわれており、さらに他分野への応用も考えられているようである⁶⁾。しかし、これらの現象の本質は細部にわたって十分に解析されているわけではない。分子性結晶や分子性液体などの動力学(dynamics)に関する研究を例にとってみても、現象の本質がミクロなレベルの相互作用から説明されていない物質も数多い。従来、実験結果の定性的な理解を助け得たいいくつかの“現象論的モデル”も、実験精度の向上に伴いよりミクロな立場からの理論にとって変わられつつある。現今、現象論的モデルもその存在価値がおいに発揮され得る対象が皆無ではないが、その質的向上が要求されるだろう。

本論では、森によって提案されている一般化されたBrown運動の理論⁷⁾で展開されている“粗視化”と“射影”の思想を、より広い立場からとらえ直す。また、粗視化の操作も具体例を通して示しつつ、従来使用されて来た“現象論的モデル”がどのようにして得られるかも整理する。粗視化の具体的操作はモデルの適用限界を明らかにするだけでなく、従来のモデルでは説明できなかった運動の性質をモデルに取り込むいくつかの方法をも示唆する⁸⁾。本論の主目的は、ここに

ある。

“粗視化”に関して、もう少し述べておこう：多くの物性研究では、注目している系に入力を行ない、その応答から系内のミクロの運動状態や構造に関する情報を得ている。観測される物理量には、測定方法や測定精度が的確に反映される。すなわち、測定が“ある限定された時間、空間的スケールを有するプローブ（あるいは変数）を通して行なわれる”事情による情報の粗視化と、測定の精度（分解能）に起因する情報の粗視化という2つの事情が、観測情報の情報としての質を決定している。中性子散乱では散乱が原子核との相互作用である場合、“原子密度の時間相関”¹⁾というプローブを通して粗視化された情報が得られる。粗視化の考え方は、本質的に多粒子、多変数系を取り扱わねばならない物性研究や工学研究にとって重要であり、解析の際の理論モデル設定のところで implicit にはしばしば使われて来た。原子炉理論における粗視化の考え方と理論との関連性の詳細については、斎藤¹⁾の論文を参照されたい。本論は、粗視化の考え方を重視し、不可逆性、非線型性を有する分子結晶（液体）の動力学的モデル設定を量子論の立場で発展させる。

2章では粗視化と射影の関係と、2つの型の quantal Langevin 方程式がどのような揺動散逸定理と結びついているかを述べる。3章ではこれらの運動方程式で記述されるモデルがどのような中性子散乱スペクトルと結びついているかをカノニカル相関関数と通常相関関数で揺動散逸定理を使用した場合を比較して示す。4章ではこれらの揺動散逸定理がどのようなハミルトニアン、あるいは粗視化操作と結びついているかを簡単な具体例をあげて述べる。5章では従来用いられてきた確率過程論に基づいたアプローチと本論で述べられている量子力学的なアプローチとの比較を行なう。6章は結言として、応用について簡単に述べる。

2. 粗視化と射影

2.1 射影と Langevin 方程式

物理量 (Observable) $A = \text{col}[A_1, A_2, \dots, A_n]$ ($\text{col}[\dots]$ は列ベクトルをあらわす), または、その分布関数 $W(A_1, A_2, \dots, A_n)$ は Liouville 方程式によって記述される。量子論の場合、Heisenberg 描像で考えてゆく事にすれば、運動方程式はよく知られた次式で表わされる；

$$\frac{d}{dt} \mathbf{A}(t) = i\mathbf{L}\mathbf{A}(t), \quad (1)$$

ここで、 $i\mathbf{L} = [i\mathbf{H}, \cdot]/\hbar$ (time-independent Liouville operator), \mathbf{H} はハミルトニアンである。序論でも簡単に述べた様に、われわれは、(1) 式の $\mathbf{A}(t)$ の時間的な変化を観測プローブ及び観測装置（あるいは観測システム）の分解能に対応した射影としてとらえている；

$$P\mathbf{G}(\mathbf{A}(t)) = P_E \cdot P_c \mathbf{G}(\mathbf{A}(t)) = \mathbf{C}(t)\mathbf{X} \quad (2)$$

ここで、 P_c は観測プローブと関係した射影演算子、 P_E は分解能を支配する観測操作と関係した射影演算子をあらわす。すなわち、 $\mathbf{A}(t)$ からなる任意の関数 $\mathbf{G}(\mathbf{A}(t))$ の時間変化をある座標 \mathbf{X} 座標への射影成分 $\mathbf{C}(t)$ の時間変化を通してとらえている。一般に、射影演算子 P は (2) 式で表現されている様に P_E を含むが、以後、注目している現象を的確にとらえ得る程分解能が理想的に良いと考え、この取り扱いを行わない。

一般に、 $i\mathbf{L}$ の中には変数の非線型結合に関する情報が含まれていると考えているが、 P_c を多変数 $\mathbf{A}(t)$ の線型な組からなる部分空間へと射影する演算子²⁾としよう：

$$P_c \cdot = (\cdot, \mathbf{A}^+) (\mathbf{A}, \mathbf{A}^+)^{-1} \mathbf{A}. \quad (3)$$

量子論で考えているので、 (\mathbf{A}, \mathbf{B}) はカノニカル相関関数とする：

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

但し、 $\langle \dots \rangle$ は集合平均をあらわし、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。変数の線型な組からなる部分空間への射影を考えたので、非線型の部分は繰り込まれ不可逆性と非マルコフ性が導入される。考えている問題の物理的な状況に応じて、射影する空間（変数空間の設定）を適切に選定する事が重要である。Heisenberg 方程式 (1) から出発して、カノニカル相関での射影 (3) を考えれば、森によって導出された記憶関数型の縮約された運動方程式

$$\frac{d}{dt} A(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t \Phi(t-s) A(s) ds + F_v(t), \quad (5)$$

または、成分で書いて、

$$\frac{d}{dt} A_\nu(t) = i \sum_\mu \Omega_{\nu\mu} A_\mu(t) - \sum_\mu \int_0^t \Phi_{\nu\mu}(t-s) A_\mu(s) ds + F_\nu(t), \quad (6)$$

$$i\Omega_{\nu\mu} = \sum_\lambda (A_\nu, A_\lambda^+) (A_\lambda, A_\mu^+)^{-1} \quad (7)$$

$$\Phi_{\nu\mu}(t) = \sum_\lambda (F_\nu(t), F_\lambda^+) (A_\lambda, A_\mu^+)^{-1} \quad (8)$$

$$(F_\nu(t), A_\mu^+(0)) = 0 \quad (t \geq 0) \quad [\text{因果律}] \quad (9)$$

が得られる。

2.2 Quantal Langevin 方程式

有限温度で相互作用している非調和振動子からなる平衡系を考えよう。時刻 $t=0$ において、Boson の生成消滅演算子のセット $\{a_\nu, a_\nu^+\}$ は次の様に直交化されているとする。

$$(a_\nu, a_\mu^+) = (a_\nu^+, a_\mu) = (\beta \hbar \omega_\nu)^{-1} \delta_{\nu,\mu}, \quad (10)$$

$$(a_\nu, a_\mu) = (a_\nu^+, a_\mu^+) = 0, \quad (11)$$

ここで、上式で与えられる基準振動数 $\{\omega_\nu\}$ は温度に依存する。(カノニカル相関 (4) 式参照) この場合、(6) 式で $\{A_\nu(t)\}$ 、 $\{F_\nu(t)\}$ を次の様に置けば、

$$A_\nu(t) = \text{col} [a_\nu(t), a_\nu^+(t)] \quad (12)$$

$$F_\nu(t) = \text{col} [f_\nu(t), f_\nu^+(t)] \quad (13)$$

(7)、(8)、(9) 式は、それぞれ行列式で次の様に表現される：

$$i\Omega_{\nu\mu} = \sum_\lambda \begin{pmatrix} (iLa_\nu, a_\lambda^+) (a_\lambda, a_\mu^+)^{-1} & (iLa_\nu, a_\lambda) (a_\lambda^+, a_\mu)^{-1} \\ (iLa_\nu^+, a_\lambda^+) (a_\lambda, a_\mu^+)^{-1} & (iLa_\nu^+, a_\lambda) (a_\lambda^+, a_\mu)^{-1} \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\Phi_{\nu\mu}(t) = \sum_\lambda \begin{pmatrix} (f_\nu(t), f_\lambda^+(0)) (a_\lambda, a_\mu^+)^{-1} & (f_\nu(t), f_\lambda(0)) (a_\lambda^+, a_\mu)^{-1} \\ (f_\nu^+(t), f_\lambda^+(0)) (a_\lambda, a_\mu^+)^{-1} & (f_\nu^+(t), f_\lambda(0)) (a_\lambda^+, a_\mu)^{-1} \end{pmatrix} \quad (15)$$

ここで、第2種の揺動散逸定理

$$(F_\nu(t), F_\nu^+(0)) = \gamma_\nu (A_\nu, A_\nu^+) \delta(t) \delta_{\nu,\nu} \quad (16)$$

($\delta(t)$ は Dirac のデルタ関数、 $\delta_{\nu,\nu}$ はクロネッカのデルタを表わす) が成立する時、次の様なマルコフ quantal Langevin 方程式が得られる；

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_\mu(t) \\ a_\mu^+(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\omega_\mu - \frac{1}{2} \gamma_\mu & 0 \\ 0 & -i\omega_\mu - \frac{1}{2} \gamma_\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\mu(t) \\ a_\mu^+(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_\mu(t) \\ f_\mu^+(t) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

この方程式は熱溜中の減衰振動子をあらわしており、フォトン計数器のモデルとしても重要である。しかし、粗視化の観点からすれば、 $\mu = (\mathbf{q}, j)$ として \mathbf{q} という波数ベクトルを有する j 番目のフォノン分枝でのフォノンモードを記述する方程式ともみなせる。揺動散逸定理 (16) は、注

目している μ 番目の振動子と熱溜とみなしている他の振動子との相互作用が弱く、また、 μ なる振動子の相関時間が熱溜のそれに比べて十分長い場合に成立する。(short memory)

しかし、フォノン系では次の様な揺動散逸定理がより一般的である¹⁾。(\tilde{A} は A の転置行列である)

$$\begin{aligned} (F_\nu(t), F_\mu^\dagger(0)) &= \begin{pmatrix} \gamma_\nu & -\tilde{\gamma}_\nu \\ -\tilde{\gamma}_\nu & \gamma_\nu \end{pmatrix} (A_\nu, A_\mu^\dagger) \delta(t) \delta_{\nu,\mu} \\ &= \gamma_\nu [(A_\nu, A_\mu^\dagger) - (\tilde{A}_\nu^\dagger, \tilde{A}_\mu)] \delta(t) \delta_{\nu,\mu} \end{aligned} \quad (18)$$

すなわち、これから非マルコフ quantal Langevin 方程式

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_\mu(t) \\ a_\mu^\dagger(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\omega_\mu - \frac{1}{2}\gamma_\mu & \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_\mu \\ \frac{1}{2}\tilde{\gamma}_\mu & i\omega_\mu - \frac{1}{2}\gamma_\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\mu(t) \\ a_\mu^\dagger(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_\mu(t) \\ f_\mu^\dagger(t) \end{pmatrix} \quad (19)$$

が得られる。上式は $\mu = (\mathbf{q}, j)$ として、格子振動のモデルとして重要である。(19) 式を変位 $x_\mu = (\hbar/2M\omega_\mu)^{1/2}(a_\mu + a_\mu^\dagger)$ と運動量 $p_\mu = (\hbar M\omega_\mu/2)^{1/2}(-i)(a_\mu - a_\mu^\dagger)$ を用いて書き換えれば、次の様な 2 次元の quantal Langevin 方程式になる (M は注目している振動子の質量である)。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x_\mu(t) \\ p_\mu(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/M \\ -M\omega_\mu^2 & -\gamma_\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_\mu(t) \\ p_\mu(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ R_\mu(t) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

上式は、始めから $\{x_\mu, p_\mu\}$ からなる線型な部分空間に振動数行列が

$$i\Omega \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1/M \\ -M\omega_\mu^2 & 0 \end{pmatrix}$$

になる様な射影の仕方をして、揺動散逸定理として $(R_\mu(t), R_\nu^\dagger(0)) = 2\gamma_\mu \delta(t) \delta_{\mu,\nu}$ を用いれば得られる。しかし、変数空間 $\{a_\mu, a_\mu^\dagger\}$ で考えた方が粗視化の操作とハミルトニアンとの対応関係を明確にする時に役に立つ (第 4 章参照)。さらに、揺ぎの大きな量の力学系への理論の応用にも便利な形式になっている。

3. Quantal Brownian Oscillator からの中性子散乱スペクトル

前節では 2 つの型の quantal Langevin 方程式を得た。本節ではこれらの運動方程式で表わされるモデルに対応した中性子散乱断面の導出を行なう。中性子散乱断面は原子密度の時間相関関数、

$$\chi(\boldsymbol{\kappa}, t) = \langle \exp[i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{x}(t)] \exp[-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{x}^+(0)] \rangle \quad (21)$$

を用い、次の様に表わされる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}_0} \left(\frac{M_R}{2\pi} \right)^2 |V_\kappa|^2 S_v(\boldsymbol{\kappa}, \omega), \quad (22)$$

$$S_v(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{+i\omega t} \chi(\boldsymbol{\kappa}, t) dt, \quad (23)$$

ここで、 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ は中性子の運動量遷移であり、 M_R は換算質量、 V_κ は原子核と中性子の相互作用ポテンシャルのフーリエ変換をあらわす。散乱の等方性を仮定し、さらに、揺ぎが小さくガウス分布をしている場合 Bloch の定理 $\langle \exp Q \rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\langle Q^2 \rangle\right)$ が使えて (22) 式は次の様になる。(以下、簡単のために添字はすべて省略する)

$$\chi(\boldsymbol{\kappa}, t) = \exp(-2W_D) \exp(\boldsymbol{\kappa}^2 \langle x(t)x^+(0) \rangle) \quad (24)$$

量子力学的に非調和格子を扱おうとする場合、線型で古典論の場合とは異なり $[x(t), x^+(0)]$ は \mathbf{c}

数にはならず、また、a priori に (10)、(11) 式も成立せず、非調和性が弱い時を除いて Bloch の定理は一般に使えない。

(17)、(19) 式の導出に用いた第 2 種の揺動散逸定理は調和振動を乱す揺動項の強さを示し、一般化された揺動力 $f(t)$ の性質（周波数依存性）を与える。（この章では以下、揺動散逸定理を“雑音源”と呼ぶ）(16)、(18) 式はカノニカル相関関数であるので、“非白色”スペクトルになる¹²⁾。以下では、通常相関関数を用いて (16)、(18) 式と同型の雑音源を基に計算した場合との比較も行ない、相関関数のカノニカル表示の特徴を示す。

(i) 雑音源が通常相関関数の表示で、かつ白色の場合

(a) マルコフのとき

雑音源の相関関数は次の様になる；

$$\left. \begin{aligned} \langle f(t)f^+(0) \rangle &= \gamma \langle aa^+ \rangle \delta(t), \\ \langle f^+(t)f(0) \rangle &= \gamma \langle a^+a \rangle \delta(t). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

これより変位の時間相関関数として次式を得る；

$$\langle x(t)x^+(0) \rangle = (\hbar/2M\omega_0) \exp(-\gamma t/2) \{ (2\bar{n}+1) \cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t \}, \quad (26)$$

但し、 $\bar{n} = [\exp(\beta\hbar\omega_0) - 1]^{-1}$ である。この様に、変数のセット $\{a, a^+\}$ を用い、(25) の雑音源で計算すれば、相関関数 (26) は複素数になる。(26) 式を (24) 式に代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \chi(\kappa, t) &= \exp(-2W_D) \exp\left(\frac{\eta_t}{2} \left(\alpha_0 + \frac{1}{\alpha_0}\right)\right) \\ &\equiv \exp(-2W_D) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \chi^{(n)}(\kappa, t) \end{aligned} \quad (27a)$$

$$\chi^{(n)}(\kappa, t) = \exp(-n\beta\hbar\omega_0/2) \exp(-in\omega_0 t) I_n(\eta_t) \quad (27b)$$

$$\alpha_0 = i\omega_0 t - \beta\hbar\omega_0/2 \quad (28a)$$

$$\eta_t = (\kappa^2 \hbar / 2M\omega_0) \exp(-\gamma t/2) \sinh \beta\hbar\omega_0 \quad (28b)$$

$2W_D = (\hbar\kappa^2/2M\omega_0) \coth(\beta\hbar\omega_0/2)$ であり、 $I_n(\eta_t)$ は第 1 種の変形ベッセル関数である。(27) 式は揺動力がない理想状態の調和振動子モデル¹³⁾と同型であるが、変形ベッセル関数の中の η_t に時間に依存する係数 $\exp(-\gamma t/2)$ が含まれている点が違っている。 $\chi^{(n)}(\kappa, t)$ は n フォノン過程による中性子散乱スペクトルへの寄与を表わす。 $n=1$ すなわち、1 フォノン過程に対する散乱スペクトルへの寄与 $\chi^{(1)}(\kappa, t)$ は、 $I_1(\eta_t) \sim \eta_t/2$ に注意すると次の様になる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{\omega \rightarrow 0} \approx \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_0} e^{-2W_D} \left(\frac{\hbar\kappa^2}{2M\omega_0}\right) \cdot \frac{|V_\kappa|^2}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (29)$$

(b) 非マルコフのとき

(25) 式のほかに、さらに次の雑音源を付加する

$$\left. \begin{aligned} \langle f(t)f(0) \rangle &= -\gamma \langle aa^+ \rangle \delta(t), \\ \langle f^+(t)f^+(0) \rangle &= -\gamma \langle a^+a \rangle \delta(t). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

この場合、変位の時間相関、密度の時間相関はそれぞれ次の様に求まる；

$$\langle x(t)x^+(0) \rangle = (\hbar/2M\omega_0) \exp(-\gamma t/2) \{ (2\bar{n}+1) (\cos \Omega_0 t + (\gamma/2\Omega_0) \sin \Omega_0 t) + i(\omega_0/\Omega_0) \sin \Omega_0 t \}, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \chi(\kappa, t) &= \exp\left[\frac{1}{2} \eta_1 \left\{ \left(1 + \frac{\omega_0}{\Omega_0}\right) \left(\alpha_1 + \frac{1}{\alpha_1}\right) + \left(1 - \frac{\omega_0}{\Omega_0}\right) \left(\alpha_2 + \frac{1}{\alpha_2}\right) + \frac{i\gamma}{2\Omega_0} \left(\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2}\right) \right\}\right], \end{aligned} \quad (32a)$$

$$\Omega_0^2 = \omega_0^2 - (\gamma/2)^2, \quad \alpha_1 = -i\Omega_0 t - \beta\hbar\omega_0/2, \quad \alpha_2 = -i\Omega_0 t + \beta\hbar\omega_0/2 \quad (32b)$$

非マルコフの場合はマルコフの場合の様に、 n フォノン過程の寄与をきれいに分離して表わす事が出来ない。この原因の1つは (32) 式 () 中の第3項目にある。この項は $(a^+(t), a^+(0))$ などの非対角要素も値を持つので現われた項であり、さかのぼれば、(30) で表わされる雑音源を新たに付加したからである。この様に、非対角要素が重要になる振動子系では多重フォノン過程 (multiphonon process) の概念は、理想的な調和振動子系における様な各過程の弁別可能性を有していない。そこで、ここでは近似的な1フォノン過程に対する中性的散乱断面積を次の様に近似して計算する；

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_1 \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{k_0}\right) |V_\kappa|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \kappa^2 \langle x(t)x^+(0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (33)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{k_0}\right) |V_\kappa|^2 \left(\frac{\gamma\kappa^2}{M\omega_0^3}\right) \frac{\omega_0^2 [(2\bar{n}+1) + (\omega/\omega_0)]}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (34)$$

通常の相関関数で雑音源を白色と置いた場合には、相関関数 $\langle x(t)x^+(0) \rangle$ はいずれも複素値をとり、エネルギー $\hbar\omega_0$ において詳細均衡を満足する。また、 $\gamma \rightarrow 0$ とすると、いずれも理想状態での調和振動子の相関関数に厳密に移行する。しかし、上記 (a), (b) の計算では、本質的にエネルギーの交換が $\pm\hbar\omega_0$ の所でしか起こらない様な粗視化を行なっている。この様な事になったのは、(a) のマルコフ型の Langevin 方程式のところにおいてさえ、 $\omega = \omega_0$ のところ以外では同時に成り立ち得ない関係式 (25) を使って計算した事による。多くの物理現象ではこの様な雑音源にはなっていないが、減衰定数 (damping constant) γ が小さく、 ω_0 が high excitation のときには、この様な粗視化も許されるし大きな矛盾も現われて来ない。この難点は、以下に述べるカノニカル相関の定式化によって解決される。

(ii) 雑音源をカノニカル相関で白色にした場合

(c) マルコフのとき

カノニカル相関で雑音源を次の様に選ぶ

$$\left. \begin{aligned} (f(t), f^+(0)) &= \gamma(a, a^+) \delta(t), \\ (f^+(t), f(0)) &= \gamma(a^+, a) \delta(t). \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

このとき、変位の時間相関関数は次の様に求まる；

$$\langle x(t), x^+(0) \rangle = \frac{1}{M\omega_0^2} \exp(-\gamma t/2) \cos \omega_0 t \quad (36)$$

(33) の場合と同様な近似を用いると、1フォノン過程に対応する中性子散乱断面積は次の様に表現される；

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_1 &\approx \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_0} e^{-2W_0} |V_\kappa|^2 (\kappa^2/M\omega_0^3) \hbar\omega [N(\omega) + 1] \\ &\times \left\{ \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} + \frac{\gamma}{(\omega + \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \right\} \end{aligned} \quad (37)$$

ここで、

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle X(t)Y(0) \rangle dt = \hbar\omega [N(\omega) + 1] \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle X(t), Y(0) \rangle dt \quad (38)$$

を用いた。但し、 $N(\omega) = [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^{-1}$ である。

(d) 非マルコフのとき

このとき、次の関係式を (35) に付加する；

$$\left. \begin{aligned} (f(t), f(0)) &= -\gamma(a, a^+) \delta(t), \\ (f^+(t), f^+(0)) &= -\gamma(a^+, a) \delta(t). \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

相関関数及び、1フォノン中性子散乱断面積は次の様になる。

$$(x(t), x^+(0)) = (\hbar/2M\omega_0) \exp(-\gamma t/2) (2/\hbar\omega_0) (\cos \Omega_0 t + (\gamma/2\Omega_0) \sin \Omega_0 t) \quad (40)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) \approx \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{k_0} e^{-2W_D} |V_{\kappa}|^2 \left(\frac{\kappa^2}{M\omega_0^2} \right) \hbar\omega [N(\omega) + 1] \frac{\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (41)$$

(34) と (41) を比較すれば、カノニカル相関関数で白色である効果の違いが明らかになろう。 $\hbar\omega[N(\omega)+1]$ の項は、中性子の上方 (up scattering) と下方 (down scattering) 散乱過程の非対称性を表わしている。これは、とりもなおさず、平衡系における詳細均衡を反映しているわけである。この様に (35), (39) 式で表わされている様な量子力学的雑音源を考えれば、久保によって指適されていた¹³⁾古典的な近似に起因する詳細均衡の破れが解決できる¹⁴⁾。変数の遷滅によって不可逆性が導入される事は既に述べたが、熱平衡近傍では詳細均衡の原理が働いて次式を満足しなければならない。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle X(t)Y(0) \rangle e^{i\omega t} dt = e^{\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \langle Y(0)X(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (41)$$

カノニカル相関関数と通常の相関関数を結びつける厳密な関係式 (38) が上式を内包する様に成立している。従って、カノニカル相関での揺動力の相関関数は、詳細均衡を満足する様に非白色になっている。

4. 揺動散逸定理 (雑音源) と粗視化

前章では、カノニカル相関関数で、一般化された揺動力との間に第2種の揺動散逸定理が成立する事を要請し中性子散乱スペクトルの表式を得た。この様な量論的ではあるが現象論的なアプローチでは、オペレーター空間 $\{a, a^+\}$ の非線型結合の部分、注目していない部分は、すべて揺動力 $f(t)$ の中に繰り込まれている。古典論的な確率過程に基づいた Langevin 方程式の方法では、揺動散逸定理から系の“構造”を演繹する事はきわめてむづかしい。従って、系を暗箱 (Black Box) としてとらえてゆく取り扱いが多くなる。しかし、量子論で時間に陽に依存しない系の場合、揺動散逸定理と実効的ハミルトニアンとの対応をつける事が出来る。以下、この事を簡単な具体例で示そう。

(i) マルコフ過程として粗視化し得る系

次の様なハミルトニアンで記述される系を考える。

$$H = \hbar\omega_0 \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\nu} \hbar(g_{\nu} a^+ B_{\nu} + g_{\nu}^* a B_{\nu}^{\dagger}) + \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} \left(B_{\nu}^{\dagger} B_{\nu} + \frac{1}{2} \right) \quad (42)$$

(42) で、 $\{a, a^+\}$ は注目している振動子であり、 $\{B_{\nu}, B_{\nu}^{\dagger}\}$ は熱溜とみなすべき振動子を表わす。 g_{ν} はその結合の強さを表わす量である。ここでは、 $\{a, a^+\}$ に対する場合と同様に、次式で与えられる交換関係及び直交関係を満足するものとする；

$$[B_{\nu}, B_{\nu'}^{\dagger}] = \delta_{\nu, \nu'}, \quad [B_{\nu}, B_{\nu'}] = [B_{\nu}^{\dagger}, B_{\nu'}^{\dagger}] = 0, \quad (43a)$$

$$\left. \begin{aligned} (B_{\nu}, B_{\nu'}^{\dagger}) &= [1/\hbar\omega_{\nu}] \delta_{\nu, \nu'}, & (B_{\nu}, B_{\nu'}) &= 0, \\ (a, B_{\nu}^{\dagger}) &= (a^+, B_{\nu}^{\dagger}) = 0, & \text{etc.} & \end{aligned} \right\} \quad (43b)$$

ところで、揺動力 $f(t)$ は次の様に与えられる。

$$\left. \begin{aligned} f(t) &= \exp [t(1-P_c)iL] f(0) \\ f(0) &= (1-P_c)iL a \end{aligned} \right\} \quad (44a)$$

ハミルトニアンが (42) のとき $f(0)$ は次の様に書ける；

$$f(0) = \frac{1}{i\hbar} [a, H_{int}] = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\nu} g_{\nu} B_{\nu} \quad (44b)$$

上式を (44a) に代入すると次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} f(t) &= (1-P_c)e^{t(1-P_c)iL}(-i\sum g_\nu B_\nu) \\ &\approx -ie^{-it\sum_\nu g_\nu} \sum_{\nu_1} g_{\nu_1} B_{\nu_1} \end{aligned} \quad (45)$$

揺動力の相関関数は、熱溜についての平均をとる事により与えられる。

$$(f(t), f^+(0)) = \exp(-it\sum_\nu g_\nu) \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} g_{\nu_1} g_{\nu_2}^* (B_{\nu_1}, B_{\nu_2}^+) \quad (46)$$

$$(f(t), f^+(0)) = 0 \quad (47)$$

ここで、 $g \equiv \sum_\nu g_\nu$ をランダムな確率変数とみなし、統計平均する事により次式が得られる

$$(f(t), f^+(0)) = \exp(-\langle g^2 \rangle t^2 / 2) \overline{\sum_\nu |g_\nu|^2 (B_\nu, B_\nu^+)} \quad (48)$$

g_ν が大きくなったときには、上式の右辺を $\beta(a, a^+) \delta(t)$ で置き換えることができ、揺動散逸定理 ((16) 式参照) を用いた現象の粗視化に基づく取り扱いが可能になるわけである。

さらに、因果律

$$(f(t), a^+(0)) = 0 \quad (49)$$

が成立している事も確かめられる。すなわち、(45) 式から直交関係 (43) を使えば良い。

一方、時刻 t でも (44b) の型をしていると考え、乱雑位相近似をほどこすと揺動力の相関は

$$(f(t), f^+(0)) = \sum \frac{1}{2} |g_\nu + g_\nu^*|^2 (B_\nu(t), B_\nu^+(0)) \quad (50)$$

となる。ここで、 $(B_\nu(t), B_\nu^+(0)) = (B_\nu, B_\nu^+) \exp(-\Gamma t)$ と考えれば、 Γ_ν が大きいとき揺動散逸定理が得られることになるが、具体的な粗視化操作は明らかではない。しかし、乱雑位相近似は減衰定数の評価の際には有効となる。

なお、磁性体 (magnetic system)、電子系 (electron system) における熱浴の例としては、それぞれ $(S_q^+ S_{q+k} + S_q^+ S_{k-q}^-)$, $a_{k+q}^+ a_q$ などが考えられる。ここで、 S_q はスピン演算子、 a_q^+ は電子の生成演算子である。

(ii) マルコフ過程として粗視化されない系

(18) の様な雑音源を導びく次の様な相互作用ハミルトニアンを有する系を考えよう。

$$\mathbf{H}_{int} = \sum_\nu \hbar g_\nu (a + a^+) (B_\nu + B_\nu^+) \quad (51)$$

これは、何らかの高次の非調和項の繰り込み (renormalization) の結果として現われるものと解釈しなければならない。この場合、揺動力は

$$f(t) = (1-P_c)e^{t(1-P_c)iL} \left\{ -i(\omega_0 - \omega'_0)a + \frac{1}{i\hbar} [a, \mathbf{H}_{int}] \right\} \quad (52)$$

$$\omega'_0 \equiv (La, a^+) (a, a^+)^{-1}$$

となる事に注意して、 $A \equiv \omega_0 - \omega'_0$ と置くと、次の結果が得られる。

$$(f(t), f^+(0)) = \exp(-\langle g^2 \rangle t^2 / 2) \overline{\sum_\nu |g_\nu|^2 |A|^2 ((B_\nu + B_\nu^+), (B_\nu^+ + B_\nu))}, \quad (53)$$

$$(f^+(t), f^+(0)) = -\exp(-\langle g^2 \rangle t^2 / 2) \overline{\sum_\nu |g_\nu|^2 |A|^2 ((B_\nu + B_\nu^+), (B_\nu^+, B_\nu))}. \quad (54)$$

さらに、 $f(0) = (1-p)f(0) = -i\sum_\nu g_\nu (B_\nu + B_\nu^+)$ である事に注意して、乱雑位相近似を用いると、次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} (f(t), f^+(0)) &= \sum_\nu |g_\nu|^2 ((B_\nu(t) + B_\nu^+(t)), (B_\nu^+ + B_\nu)), \\ (f^+(t), f^+(0)) &= -\sum_\nu |g_\nu|^2 ((B_\nu(t) + B_\nu^+(t)), (B_\nu^+ + B_\nu)). \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

この様に $(f^+(t), f^+(0))$ の相関も零でない値を有しており、この項のためにマルコフ過程として現

象を記述することができない事が確かめられる。

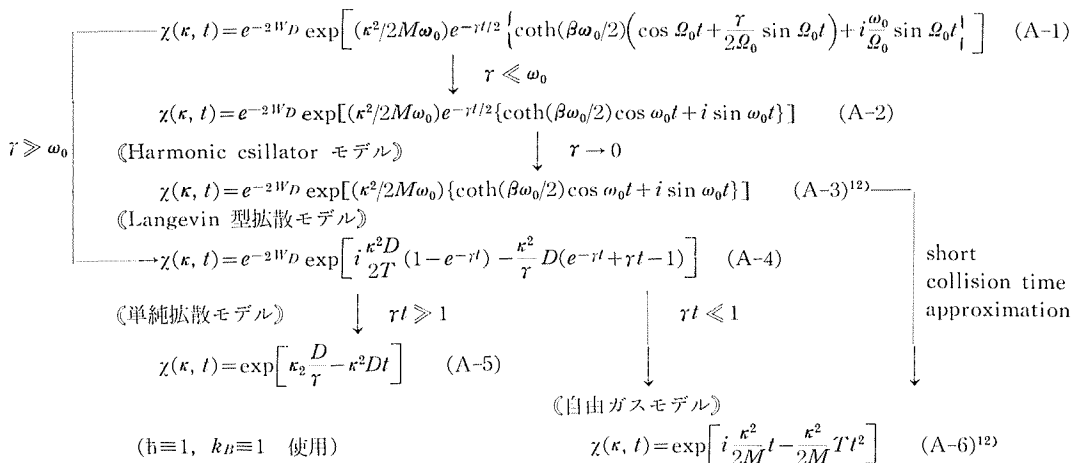
以上示した様に、(51) の様な相互作用ハミルトニアンの場合には、(18) 式の雑音源を使って現象の粗視化が可能である事が示された。われわれは (51) をいわば a priori に与えたわけであり、通常は結合した非調和振動子に対してはハミルトニアンの 2 次形式の部分を標準型に変えてから使用する。変位の 3 次、あるいは 4 次結合がある時にも (18) は正しい。しかし、本質的に 2 次形式の部分を残さなければならない場合もあり得る。すなわち、隣接する単位格子内の原子との結合がある場合などは、そう解釈し得る¹⁴⁾。

本章では、簡単なモデルハミルトニアンと揺動散逸定理（雑音源）との対応をみた。なお、マルコフ型の Langevin 方程式 (17) で表わし得る系では、初めから射影演算子を $\{a\}$ あるいは $\{a^+\}$ のみに射影する様に選べば十分である。上に示した例で言えば、相互作用ハミルトニアン (51) で非弾性過程が小さいとして、 $(a^+B_+^+ + aB_-)$ の項を落とせば (42) 式の相互作用ハミルトニアンに一致する事からわかる。

5. 確率過程論に基づくアプローチとの関係

“量子雑音源” に基づいた本アプローチでは、確率過程論に基づく Langevin 方程式の方法で見られる詳細均衡の破れが自然に解決されている。さらに、中性子散乱の分野で使われている様々な運動モデルが Brownian oscillator モデル（高温近似—4 章の (b) に対応）を基に、導出される事を表 1 にまとめる。表の中の各モデルに対応する相関関数 $\chi(\kappa, t)$ は、すべて虚数部を有し、詳細均衡を満足するようになっている。また、モデルの中に含まれるパラメータは固有振動数 ω_0 と減衰定数 γ 、さらに時間尺度 t の 3 つである。これらのパラメータの大小関係と、Brownian oscillator モデル (A-2)、Harmonic oscillator モデル、Langevin 型拡散モデル、単純拡散モデル、自由ガスモデルとの対応関係を表には系統的に示してある。

《表 1》 運動の粗視化と中性子散乱モデルの対応関係（高温近似）
 《Brownian oscillator モデル》



本章を終わるにあたって、従来の研究との関連において留意すべき事をいくつか指摘しておく。

(i) まず、確率過程論に基づく“古典的雑音源”を用いたアプローチとの対応を吟味してみよう。メタンなどの分子性液体の中性子散乱による運動の解析において、Griffing¹⁵⁾ は並進運動が

次の様な Langevin 方程式で記述されると考えた;

$$\ddot{x} + \eta \dot{x} = F(t)/M \quad (56)$$

上式を用いて密度の時間相関を Van Hove 理論に基づき Bloch の定理を用いて計算すると、詳細均衡が破れる事を Griffing は指摘している。

(ii) Egelstaff と Schöfield¹⁹⁾ は Langevin 方程式 (56) から得られる密度の時間相関 $\chi(\kappa, t) = \exp(\kappa^2 \eta D (\exp(-\eta t) - \eta t - 1))$, (D は拡散係数), は解析的に扱いにくい関数であるので、これとよく似た振舞いをする扱い易いもの (ref. (16) の (4.7) 式) で置き換えた。この場合、当然のことながら (A-4) 式 (表参照) で与えられる $\chi(\kappa, t)$ の虚数部が現われて来ない。このため“量子効果による補正”²⁰⁾ と称して $t \rightarrow t - i\hbar\beta/2$ (Schöfield) または、 $t^2 \rightarrow t^2 - i\hbar t\beta$ (Egelstaff) という置き換えが行なわれた。この様な補正は詳細均衡を満足させるためには不可避であるが、(A-4) にみられる様な虚数部があれば、本来、不必要である。この差違は、最初から量子論的に定式化をすすめていくか否かに起因する。いずれの定式化においても、 $x(t)$ が従がうランダムな過程で白色雑音を要請する事と詳細均衡の関連性についての問題はあった。しかし、量子論的な定式化を用い、カノニカル相関で行なえば自然に解決される事を 3 章で示した。

(iii) これと同質の問題は Brownian oscillator を記述する確率微分方程式¹⁹⁾

$$\ddot{x} + \eta \dot{x} + \omega_0^2 x = F(t)/M \quad (57)$$

においても現われる。この種の Langevin 方程式は Einstein¹⁹⁾, Chandrasekhar²⁰⁾, Wang と Uhlenkeck²¹⁾, 久保²²⁾等によっても議論されて来たが、次の要請; $\langle F(t) \rangle = 0$, $\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = D\delta(t_1 - t_2)$, に基づいて時間相関 $\langle x(t)x(0) \rangle$ が計算されてきた。この様に、 $F(t)$ の従がう確率過程が、白色雑音で、さらに、揺ぎの分布がガウスの雑音であると規定されると、 $x(t)$ の従がう確率過程もガウス過程となる。(57) 式で $\omega_0 \ll \eta$ とすれば、Langevin 型拡散方程式が得られ、 $\omega_0 \gg \eta$ とすれば調和振動子の方程式が得られる。しかし、これでは詳細均衡を満足する様な揺動力による周波数の変調があるようにはなっていない。

(iv) 単純拡散モデル ($\partial n/\partial t = D\Delta^2 n$) では、もともと原子が無限の振動数で衝突すると仮定しているので、 $t \rightarrow$ 大の振舞いしか意味がなかった。しかし、熱平衡系を対象にした多くのモデルにおける詳細均衡の破れは、 $\langle F(t_1)F(t_2) \rangle = D\delta(t)$ が成り立つという粗視化 Coarse-Graining の結果である。自由ガスモデルと量論的調和振動子モデルでは、揺動、緩和、不可逆性の考えが入っていないためにこの様な事態は起こらないが、非現実的なモデルである事は否定できない。この様に、 $x(t)$ の分布の“ガウス性”や雑音源の“非白色性”が平衡状態近傍における系の性質との整合性のために考慮されなければならない事がわかる。ただし、この様な厳密性が常に要求されるとは限らず、正規白色雑音源を要請する粗視化で十分な場合も多い。一方、不可逆性が導入された場合の取り扱いの不都合な事は本質的なものではなく、近似の悪さからくる事に注意されたい。

(v) (56) 式の減衰定数 η と拡散係数 D とは、Einstein の関係式; $D = \eta/\beta M$ で結ばれている事が知られている。この関係式は、森による理論では方程式と独立に与えられる量ではなく、(56) の型の方程式が導びかれる際の付帯条件となっている。

6. 結 言

本論は粗視化の観点に立って量子論的アプローチを行ない、系の相互作用の詳細には深入りせず“Brownian oscillator 法”に基づき中性子散乱断面積を Heisenberg 方程式から出発して導出

した。9 ページの表に示した様に、高温近似に基づいてはいるが、密度の時間相関関数が時間領域で正しく求まっている。これから、さらに次の様な応用が考えられる。

(i) Boltzmann 方程式を線型近似した中性子輸送方程式に現われる散乱核 (Scattering Kernel) は、多くの場合、自由ガスモデルか調和振動モデルに基づいて計算されている²³⁾。多重フォノン過程による効果を Sjölander の理論²⁴⁾に基づいて考慮する場合もあるが、調和格子に限られている²⁵⁾。表中の (A-1), (A-2) 式は非調和多重フォノン過程の効果を繰り込んで得られたものになっており、しかも、詳細均衡も満足しているので、より現実的かつ、有用であろう。

(ii) 表から、様々な advanced モデルを作り得る。例えば、含水素分子結晶では、それを構成している単分子の基準振動数 $\{\omega_j\}$ と水素の振巾ベクトル $\{C_j^H\}$ を用いて、次の様に表現できる。

$$\chi_{inc}^H(\kappa, t) = \left\langle \exp \left\{ \frac{1}{2M_H} \sum_{j=1}^{3N} (\kappa \cdot C_j^H)^2 [g(\omega_j, t) - g(\omega_j, 0)] \right\} \right\rangle$$

$$g(\omega_j, t) = \frac{e^{-\gamma_j t/2} \{ \coth(\beta \hbar \omega_j / 2) (\cos \Omega_j t + (\gamma_j / 2\Omega_j) \sin \Omega_j t) + i(\omega_j / \Omega_j) \sin \Omega_j t \}}{\omega_j}$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_\phi$ は分子の向きに関する平均を表わす。基準振動に関する和を、分子内振動 ($j=1 \sim (3N-6)$) と併進・回転的運動 ($j=(3N-5) \sim 3N$) に分離し、振動数 ω_j と衰減定数 γ_j の大小関係に注意すれば、次に示す様な含水素分子結晶に対する incoherent 散乱モデルが得られる。

$$\chi_{inc}^H(\kappa, t) = \chi_{tr}^H(\kappa, t) \left\langle \exp \left\{ \frac{1}{2M_H} \sum_{j=1}^{3N-6} (\kappa \cdot C_j^H)^2 [g(\omega_j, t) - g(\omega_j, 0)] \right\} \right\rangle_\phi$$

$$\chi_{tr}^H(\kappa, t) \cong \exp \left[i \frac{\kappa^2}{2M_H} t - \frac{T}{\tilde{\gamma}^2 M_H^*} (e^{-\tilde{\gamma} t} + \tilde{\gamma} t - 1) \right]$$

$$M_H^* = 3M_H / \left(\sum_{j=3N-5}^{3N} |C_j^H|^2 \right), \quad \tilde{\gamma} \equiv \frac{1}{6} \sum_{j=3N-5}^{3N} \gamma_j$$

引用文献

- 1) Shirane, G.: Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 437.
- 2) 藤井保彦: 物性若手夏の学校サブゼミ配布プリント (1976).
- 3) Lovesey, S. W., et al. (Ed.): Dynamics of Solid and Liquids by Neutron Scattering (1977).
- 4) eg., Schliten, J., et al.: Phys. Stat. Solidi (b) **58** (1973) 633.
- 5) eg., Ref. 3) Chapt. 4.
- 6) 平川金四郎: 応用物理 **43** (1974) 110, 石川義和: 科学 **48** (1978) 343 など.
- 7) Mori, H.: Progr. Theor. Phys. **33** (1965) 423.
- 8) Konno, H.: J. Phys. Soc. Japan **44** (1978) 1426.
- 9) Van Hove, L.: Phys. Rev. **95** (1954) 249.
- 10) Saito, K.: J. Nucl. Energy **1** (1978) 241.
- 11) Konno, H.: J. Phys. Soc. Japan **43** (1977) 1449.
- 12) Marshal, W. and S. W. Lovesey: Theory of Thermal Neutron Scattering (Oxford) (1971).
- 13) Kubo, R.: J. Phys. Soc. Japan **26** (1969) Suppl. p. 1.
- 14) Konno, H.: (unpublished).
- 15) Griffing, W. G.: J. Chem. Phys. **43** (1965) 3328.
- 16) Egelstaff, P. A. and P. Schofield: Nucl. Sci. and Engineering **12** (1962) 260.
- 17) Egelstaff P. A.: 液体論入門 (吉岡書店).
- 18) eg., 久保他: 統計物理学 (岩波書店).
- 19) Nelson: Dynamical theories of Brownian Motion (Oxford Univ.).
- 20) Chandrasekhar, S.: Rev. Mod. Phys. **15** (1943) 1.
- 21) Wang, M. C. and G. E. Uhlenbeck: Rev. Mod. Phys. **17** (1945) 323.
- 22) Kubo, R.: 講義ノート.
- 23) Williams, M. M. R.: The Slowing down and thermalization of neutrons (North-Holland 1966).

- 24) Sjölander, A.: Arkiv för Fysik 14 (1958) 315.
- 25) Nakahara, Y., et al.: JAERI-1220 A computational method of Thermal Neutron scattering Kernels for High Temperature Crystals.

謝 辞

本稿を書きあげるにあたって、原子工学科、松本高明助教授、大友詔雄助手、及び本研究室の岡本幸雄助手には原稿に目を通していただき本論の内容に関して数多くの有益なコメントをいただいた。ここに記して感謝の意を表わします。