

II-2. n 粒子分布関数

2-2. 粒子密度の実験

(2) 散乱実験の原理

中性子の散乱波の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ の絶対値の 2 乗は、

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{R^2} \sum_{l,m=1}^N e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\mathbf{k}$ は、入射波と散乱波の波数の差 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ を表している。

さらに平均する。 これは、ランダム系特有の操作で、すでに説明した主でない仮定に基づく。

$$\langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{1}{R^2} \left\langle \sum_{l,m=1}^N e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \right\rangle \quad (2)$$

$\langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle$ は、 \mathbf{r}_l と \mathbf{r}_m の 2 粒子の座標を含む平均なので、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で書ける。まず、 $\sum_{l,m=1}^N$ を $l = m$ と $l \neq m$ に分ける。

$$\langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{1}{R^2} \left\{ N + \left\langle \sum_{l \neq m}^N e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \right\rangle \right\} \quad (3)$$

2 項目にデルタ関数をはさむ

$$\left\langle \sum_{l \neq m} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \right\rangle = \sum_{l \neq m} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m) e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \rangle \quad (4)$$

$$= \sum_{l \neq m} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m) \rangle \quad (5)$$

$$= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (6)$$

並進対称性のある系では、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ だから、

$$\left\langle \sum_{l \neq m} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_m)} \right\rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rho^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (7)$$

$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ として、 $\mathbf{r}' \rightarrow \Delta \mathbf{r}$ に変数変換

$$\langle \sum_{l \neq m} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_m)} \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 g(\Delta \mathbf{r}) \quad (8)$$

$$= V \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 \{h(\Delta \mathbf{r}) + 1\} \quad (9)$$

$$= V \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 h(\Delta \mathbf{r}) + V \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 \quad (10)$$

1 項目は、 $h(\mathbf{r})$ のフーリエ変換

$$\tilde{h}(\mathbf{k}) = \int h(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (11)$$

を使うと

$$V \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 h(\Delta \mathbf{r}) = V \rho^2 \tilde{h}(\Delta \mathbf{k}) = N \rho \tilde{h}(\Delta \mathbf{k}) \quad (12)$$

2 項目は、 $\Delta \mathbf{k} \approx 2\pi \mathbf{n}/L$ (\mathbf{n} は整数を成分に持つベクトル、 $L^3 = V$) と近似して、

$$V \int d\Delta \mathbf{r} e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rho^2 = V \rho^2 \delta_{\Delta \mathbf{k}, 0} = N^2 \delta_{\Delta \mathbf{k}, 0} \quad (13)$$

(宿題 28 参照)。ここで、 $\delta_{\Delta \mathbf{k}, 0}$ は、 $\Delta \mathbf{k} = 0$ の時、1 になり、それ以外では 0 になるクロネッカーのデルタを表す。この項は、 $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ のときにだけ寄与するので、前方散乱と考えられる。

結局

$$\langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{1}{R^2} \{N + N \rho \tilde{h}(\Delta \mathbf{k}) + N^2 \delta_{\Delta \mathbf{k}, 0}\} = \frac{N}{R^2} \{1 + \rho \tilde{h}(\Delta \mathbf{k}) + N \delta_{\Delta \mathbf{k}, 0}\} \quad (14)$$

(14) 式の $\{\dots\}$ の中で、前方散乱を除いた部分を静的構造因子といい、 $S(\mathbf{k})$ とかく。

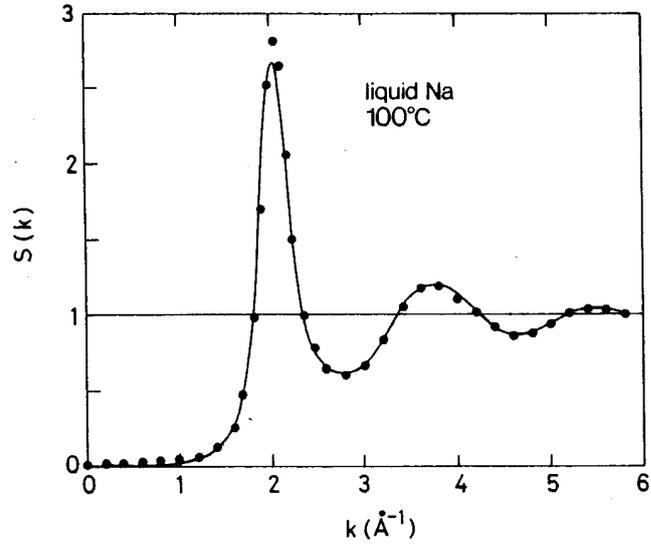
$$\boxed{S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \tilde{h}(\mathbf{k})} \quad (15)$$

1 項目は、同じ粒子からの寄与で、2 項目が違う粒子による干渉を表す。

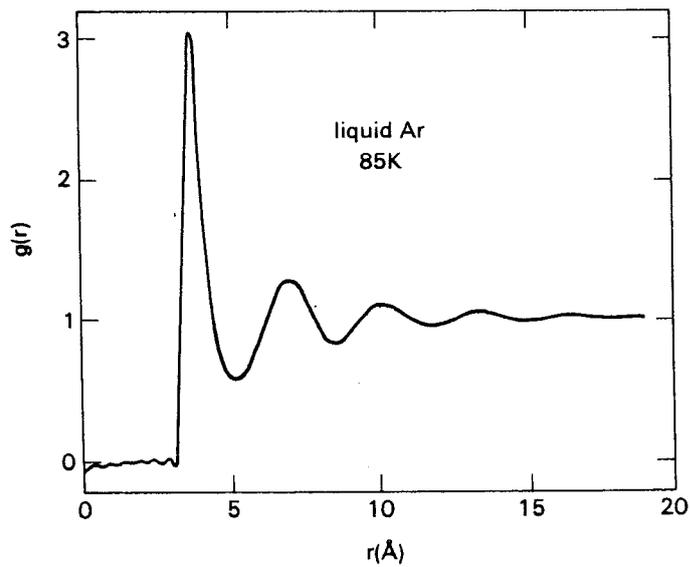
前方散乱を無視すれば、

$$\langle |\psi(\mathbf{r})|^2 \rangle = \frac{N}{R^2} S(\Delta \mathbf{k}) = \frac{N}{R^2} \{1 + \rho \tilde{h}(\Delta \mathbf{k})\} \quad (16)$$

(3) いくつかの液体の実験結果



3 重点近くの液体ナトリウムの静的構造因子。点は、x 線散乱による実験結果 (Greenfield ら 1971)。カーブは、 r^{-4} のポテンシャルで計算したモンテカルロシミュレーション。
(Hansen-McDonald, P104)



3 重点近くの液体アルゴンの $g(r)$ 。点は、x 線散乱による実験結果 (Greenfield ら 1971)。Yarnell ら (1973) から。(Hansen-McDonald, P34)

II-3. デバイ・ヒュッケル近似と電解質溶液

3-1 ヒエラルキーとその切断

目標 n 粒子分布関数には階層構造 (ヒエラルキー) があること、およびそのヒエラルキーを切断して近似を作ることを理解する。

- n 粒子分布関数の時間変化は、 $n + 1$ 粒子分布関数が必要 (BBGKY ヒエラルキー)。
- n 粒子密度にも同じ様な階層構造がある。
- ヒエラルキーは、2 粒子密度を 1 粒子密度で近似することにより、閉じた式になり、解くことが出来る (ヒエラルキーの切断)。

- 目次 (1) はじめに
(2) BBGKY ヒエラルキーの導出
(3) ヒエラルキーの切断で近似をつくる

(2) BBGKY ヒエラルキー

簡単のため、 $n = 1$ で説明する。

① f_1 は、連続の式を満たす。

$f_1 = f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \langle \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle$ とすると、

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J}_r - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{J}_p \quad (17)$$

ここで、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_r = \left\langle \sum_i^N \dot{\mathbf{r}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle \quad (19)$$

$$\mathbf{J}_p = \left\langle \sum_i^N \dot{\mathbf{p}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle \quad (20)$$

(宿題 30)。

② 流れは、 f_1 で書けない。

$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m$ (m は質量) だから、

$$\mathbf{J}_r = \left\langle \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle = \left\langle \sum_i^N \frac{\mathbf{p}}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle = \frac{\mathbf{p}}{m} f_1 \quad (21)$$

一方、 \mathbf{J}_p は、 $\dot{\mathbf{p}}_i = -\sum_{j \neq i}^N \partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) / \partial \mathbf{r}_i$ だから、

$$\mathbf{J}_p = \left\langle \sum_i^N \left(-\sum_{j \neq i}^N \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle \quad (22)$$

\mathbf{r}_i は、デルタ関数により、 \mathbf{r} に変わるが、 \mathbf{r}_j は、変らない。これは、 \mathbf{J}_p が f_1 で書けないことを表している。

いくらかの計算の後に (宿題 30)

$$\mathbf{J}_p = - \int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}', t) \quad (23)$$

を示すことが出来るので、結局

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}', t) \quad (24)$$

一般に、 $f_n = f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t)$ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t} f_n = -\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f_n + \sum_{i \neq j}^n \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f_n + \sum_i^n \int d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f_{n+1} \quad (25)$$

(宿題 30)。これは、Bogolyubov (1946), Born と Green (1949), Kirkwood (1935), Yvon (1935) が見付けたので、BBGKY ヒエラルキーと呼ばれている。

(3) ヒエラルキーの切断で近似をつくる

平衡状態でのヒエラルキー

平衡状態を考えると、 n 粒子分布関数は、時間変化しない。特に $n = 1$ の時、(24) 式の左辺は、0 になる。

$$0 = -\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}', t) \quad (26)$$

さらに、運動量の部分は、マクスエル分布になることは分かっているので、

$$f_1 = f^M \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1), \quad \text{ここで、} f^M = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right] \quad (27)$$

これを (26) 式に代入すると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (28)$$

が得られる (宿題 31 参照)。外場がある場合は、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \beta \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (29)$$

となる (宿題 31 参照)。

宿題:

26 (20 点) 1 つの粒子に散乱された中性子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ の形が

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{R} e^{ikR+i\delta} \quad (30)$$

となることについて次の問いに答えよ。ただし、 R は粒子からの距離で、 \mathbf{r}_0 を粒子の位置とすると、 $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ となる。また、 k は、波数ベクトルの大きさを、 δ は位相を表す。

(a) $\psi(\mathbf{r})$ がシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (31)$$

の $R \rightarrow \infty$ で 0 になる球対称の解になっている事を示しなさい。ただし、 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ でエネルギーと波数ベクトルが関係している。

(b) 確率の流れを

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})) \quad (32)$$

と定義する。* は、複素共役を表す。(30) 式を代入して、粒子を中心とした球面で散乱波の J を積分すると、 $\hbar k / m$ となる事を示しなさい。

27 (20 点) 散乱波が (1) 式で表されることを、ポテンシャルを含むシュレーディンガー方程式から導こう。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (33)$$

$V(\mathbf{r})$ は、散乱を起こすポテンシャルで、粒子の位置でしか散乱が起こらないとする。

$$V(\mathbf{r}) = b \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \quad (34)$$

また、宿題 26 と同様、入射波の波数を \mathbf{k} とすると、 $E = |\mathbf{k}|^2/2m$ となる。

(a) (33) 式は、

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (35)$$

の形で形式的に解けることを示しなさい。ただし、 $\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ は、入射波で、

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (36)$$

$k = |\mathbf{k}|$ とした。

(b) さらに多重散乱は無視して、(35) 式の右辺の $\psi(\mathbf{r})$ を $\psi_0(\mathbf{r})$ におきかえ、充分遠方で測定するという条件 $r = |\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ から、

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx r - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r} \quad (37)$$

を使って、

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{b}{R} e^{ikR} \sum_{l=1}^N e^{i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \quad (38)$$

を導きなさい。((1) 式では、簡単のため $b = 1$ としている。)

28 (10 点) 1 辺が L の立方体の中で (13) 式を考える。 $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ であれば、

$$\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \int_0^L dr_x \int_0^L dr_y \int_0^L dr_z e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{k}, 0} \quad (39)$$

となることを示しなさい。ただし、 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ で、 n_x, n_y, n_z は整数。

29 (15 点) 液体における波の散乱とブラック反射との違いをまとめなさい。

30 (20 点) (19) 式、(20) 式、(23) 式を導きなさい。また、 $n = 1$ の場合と同じように BBGKY ヒエラルキー (25) 式を導きなさい。さらに、外場が入った場合はどうなるか。つまり、運動方程式が $\dot{\mathbf{p}}_i = -\sum_{i \neq j}^N \partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)/\partial \mathbf{r}_i - \partial \phi(\mathbf{r}_i)/\partial \mathbf{r}_i$ と表される時の (25) 式を導きなさい。

31 (20 点) (28) 式と (29) 式を導け。