物性物理学C

2011.11.15

非平衡物理学:最近の話題から

北畑　裕之

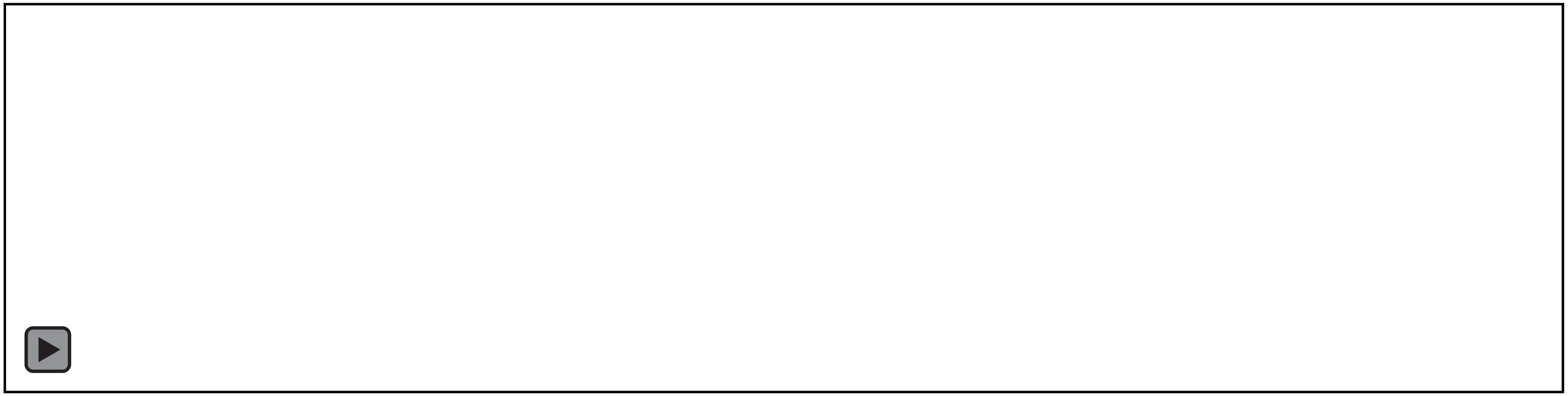
Langevin方程式

$$m\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^2} = -k\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{\xi}(t)$$

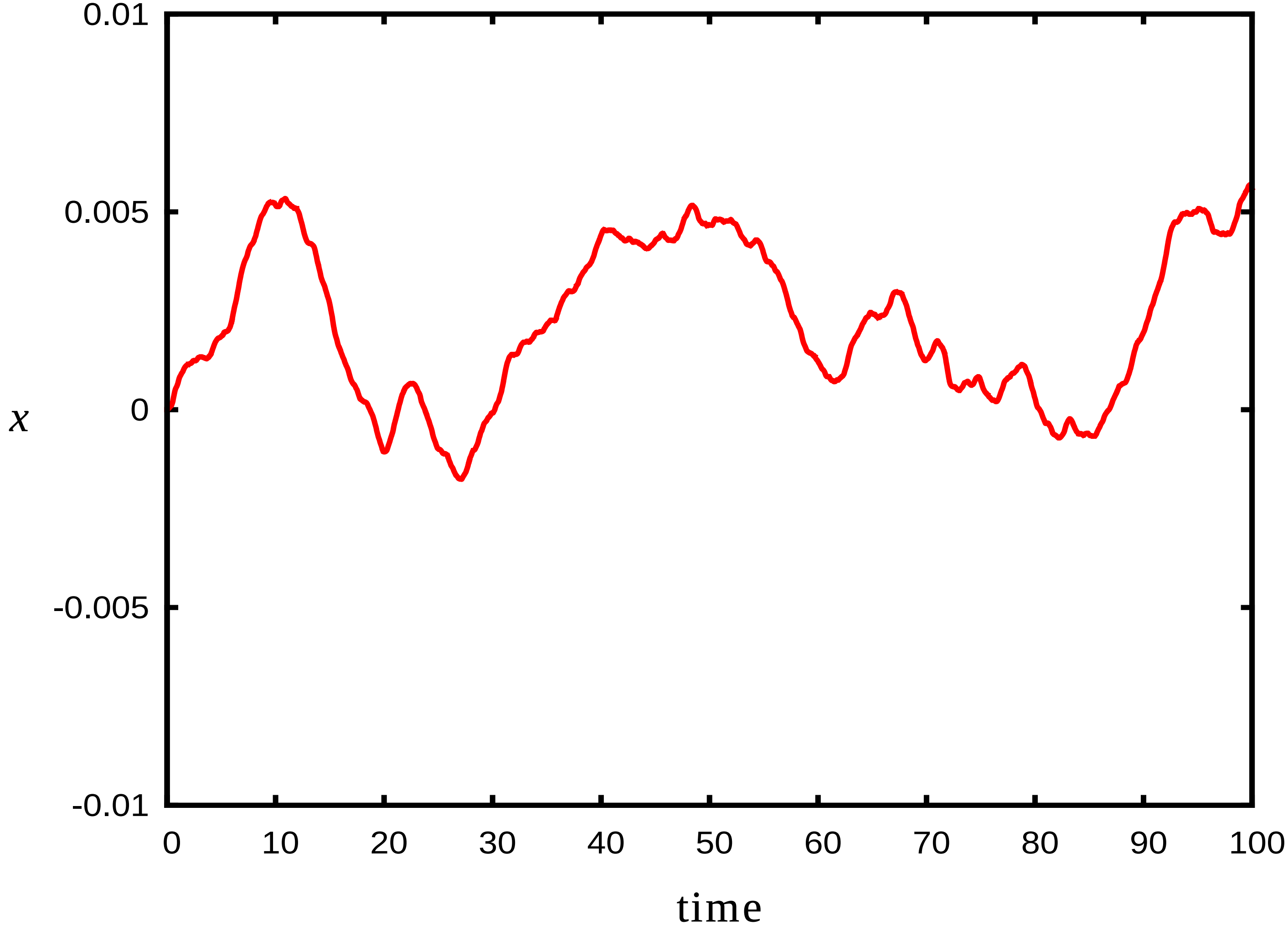
$$\left\langle \boldsymbol{\xi}(t) \right\rangle = 0$$

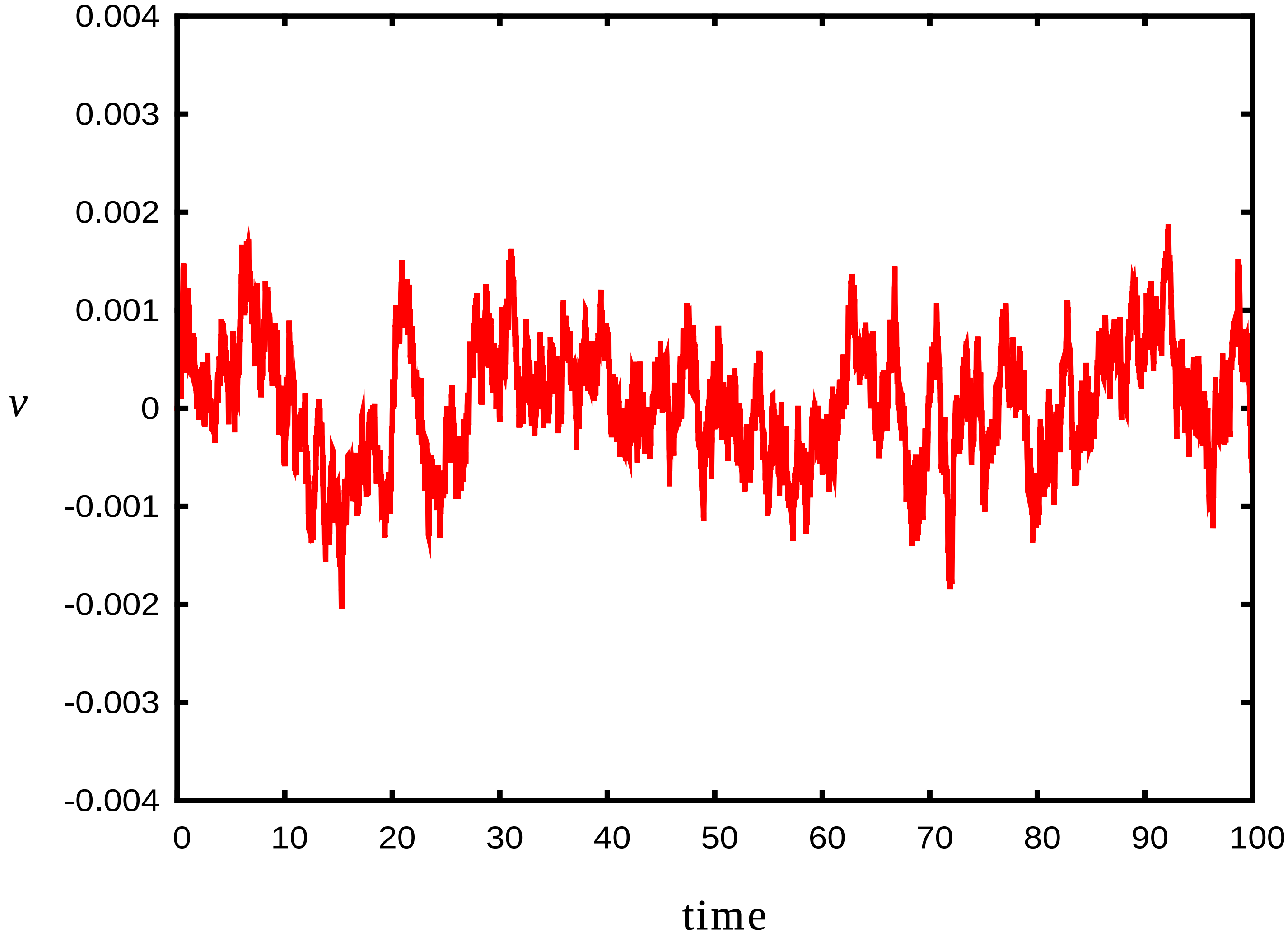
$$\left\langle \boldsymbol{\xi}(t)\cdot\boldsymbol{\xi}(s) \right\rangle = 2M\delta\left(t-s\right)$$

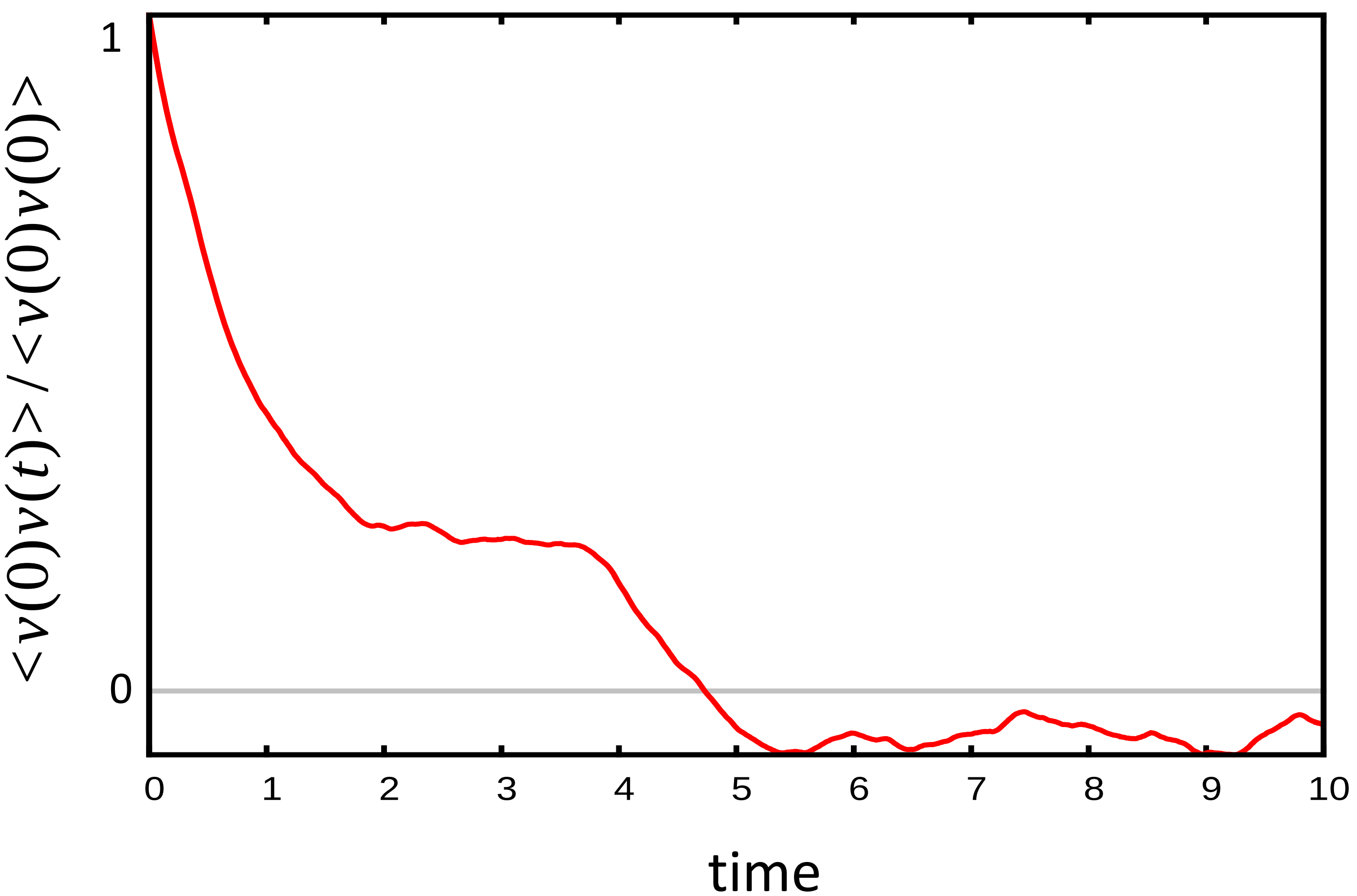
1次元系でのLangevin方程式による挙動



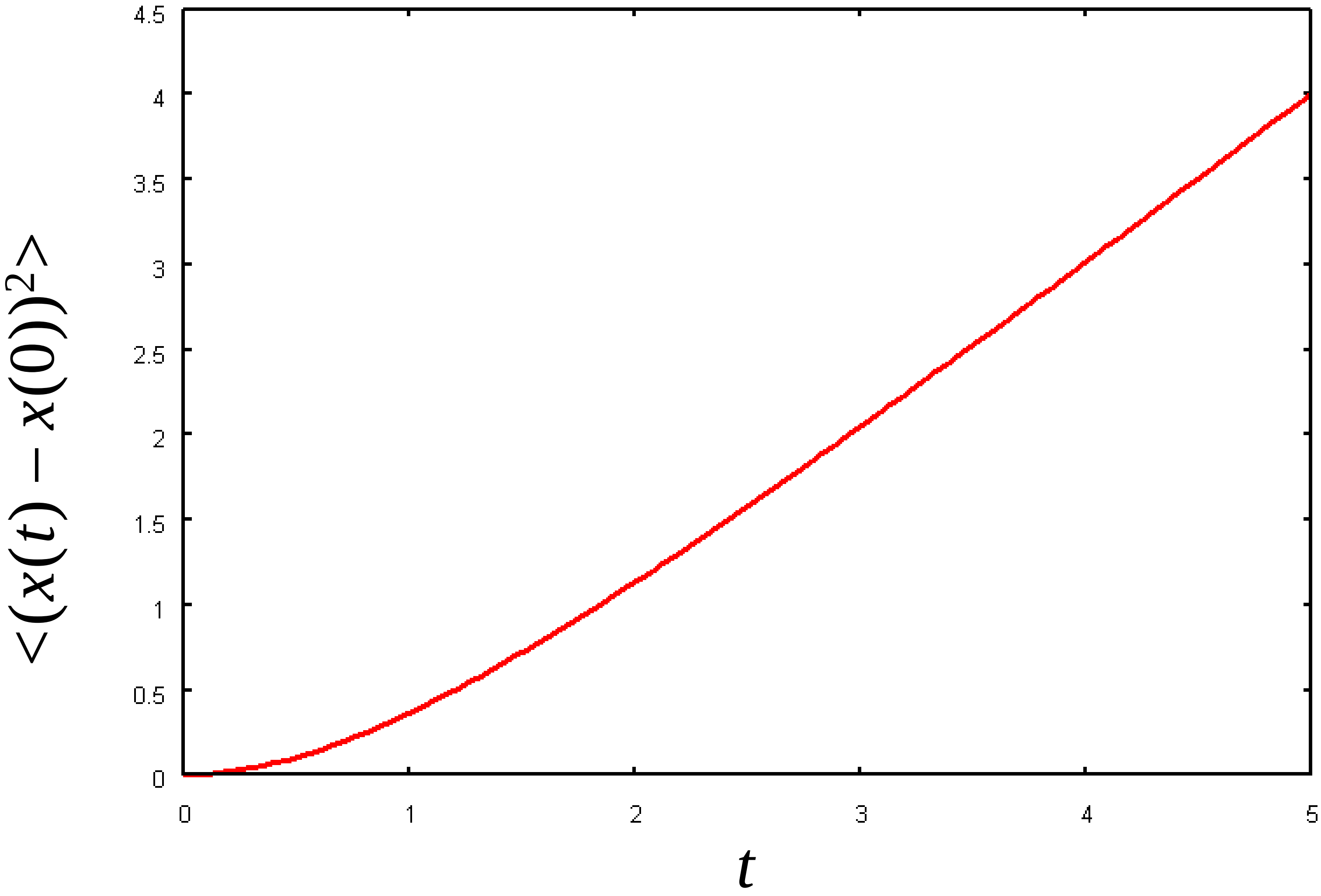
x


0.01
0.005
0
-0.005
-0.01
x
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
time


0.004
0.003
0.002
0.001
0
-0.001
-0.002
-0.003
-0.004
v
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
time



$$<v(0)v(t)>/<v(0)v(0)> \propto \exp(-t/\tau)$$



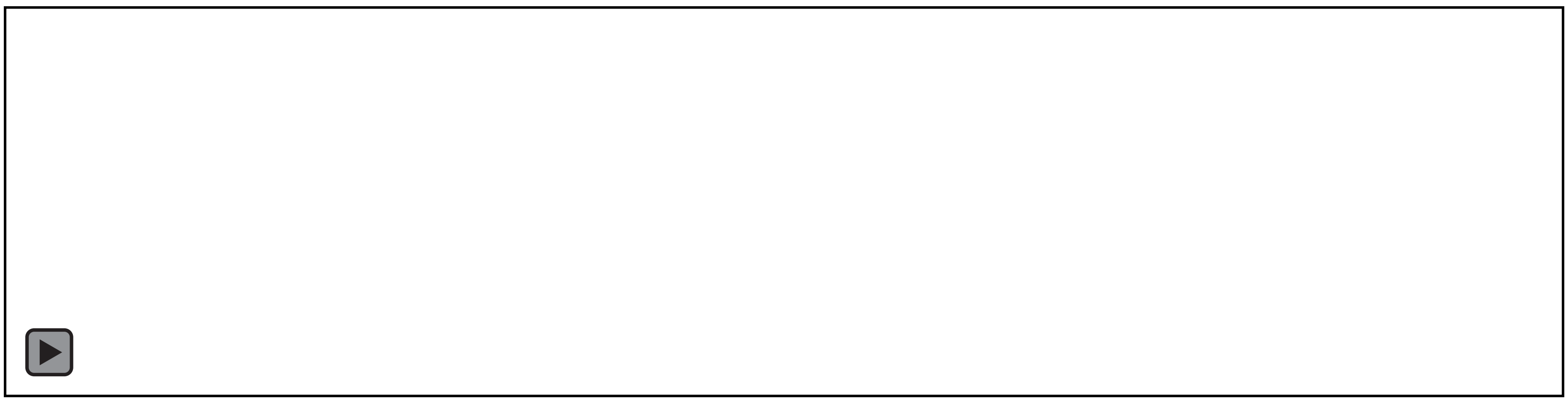
$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = (2Mt/\gamma^2)\,[t + (m/\gamma)\,(\exp(-\gamma t/m) - 1)]$$

1次元で一定の外力の場合

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -k\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + F + \xi(t)$$

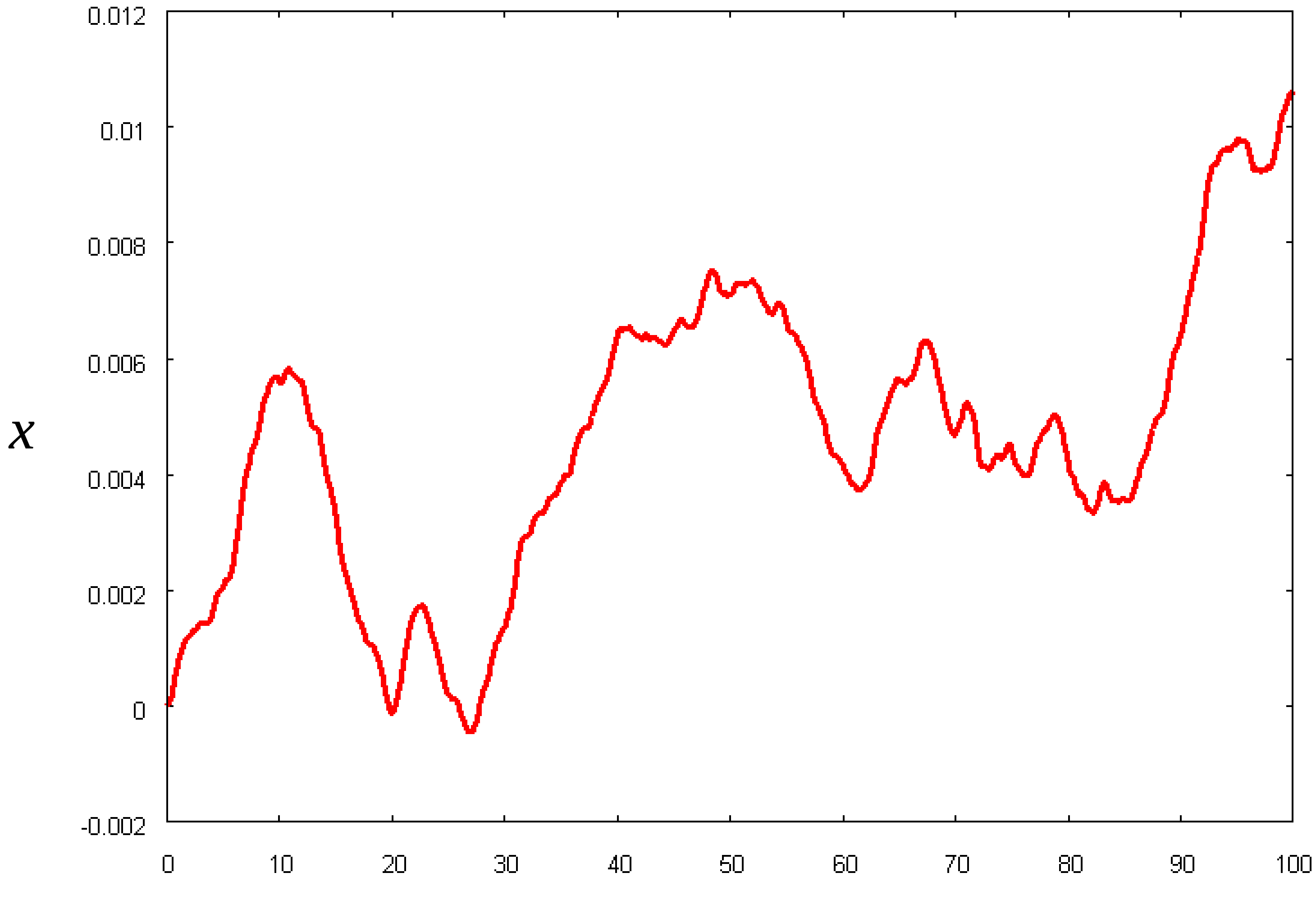
$$\left\langle \xi(t) \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \xi(t) \cdot \xi(s) \right\rangle = M\delta\left(t - s\right)$$

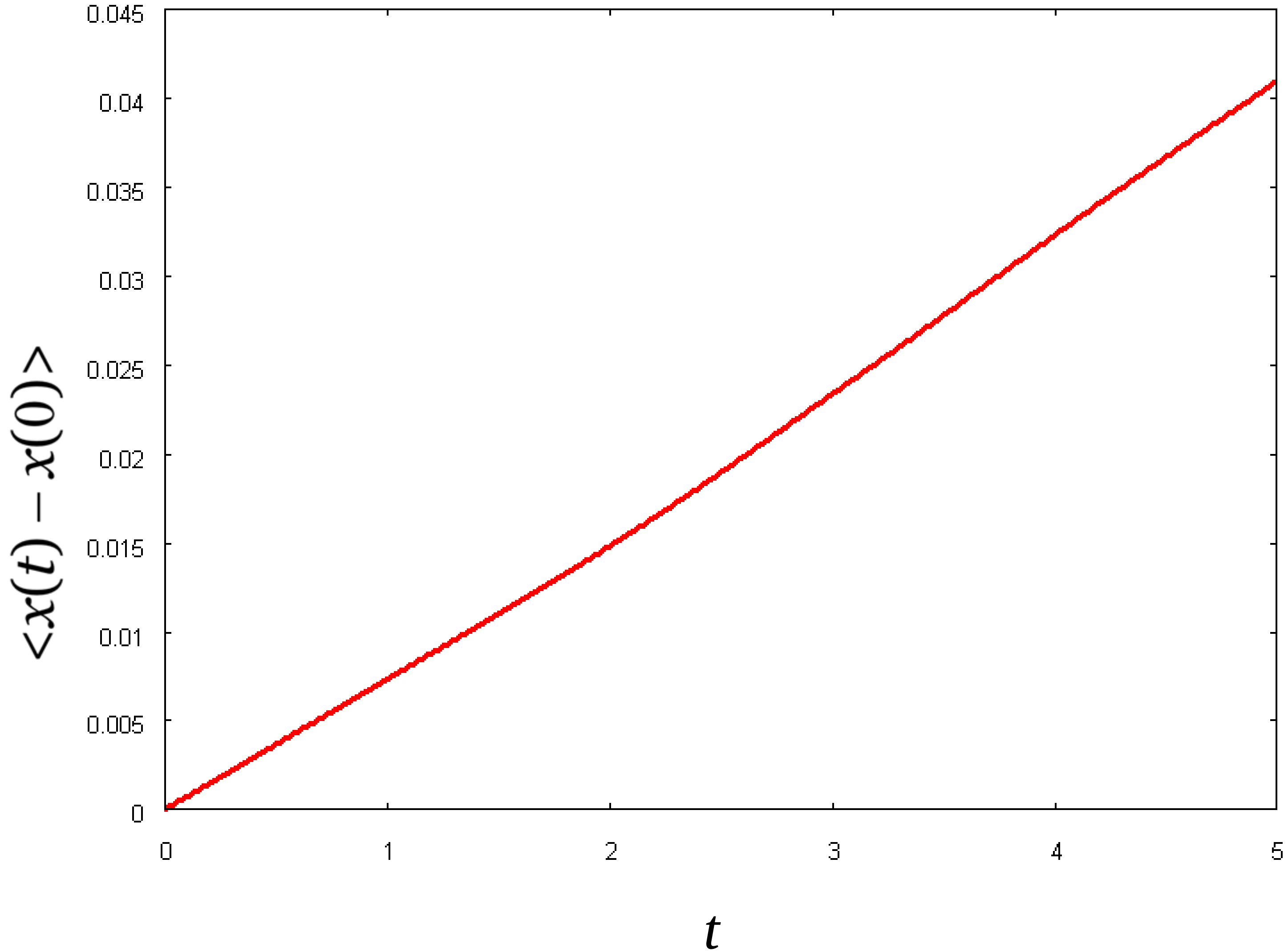


x

$x(t)$ vs. t


0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
-0.002
x
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
t

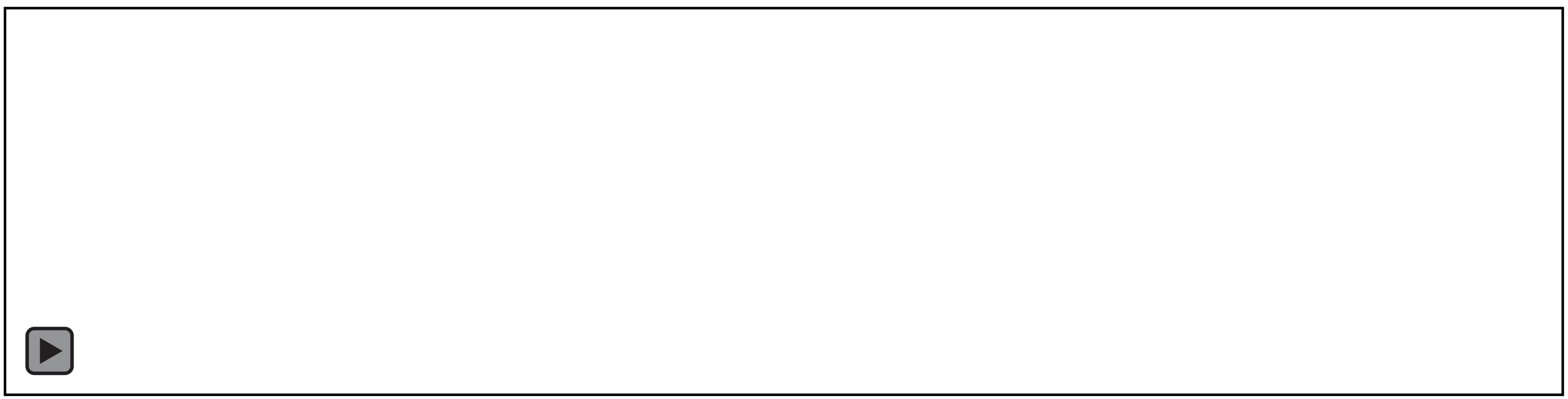
$<x(t) - x(0)>$ vs. t



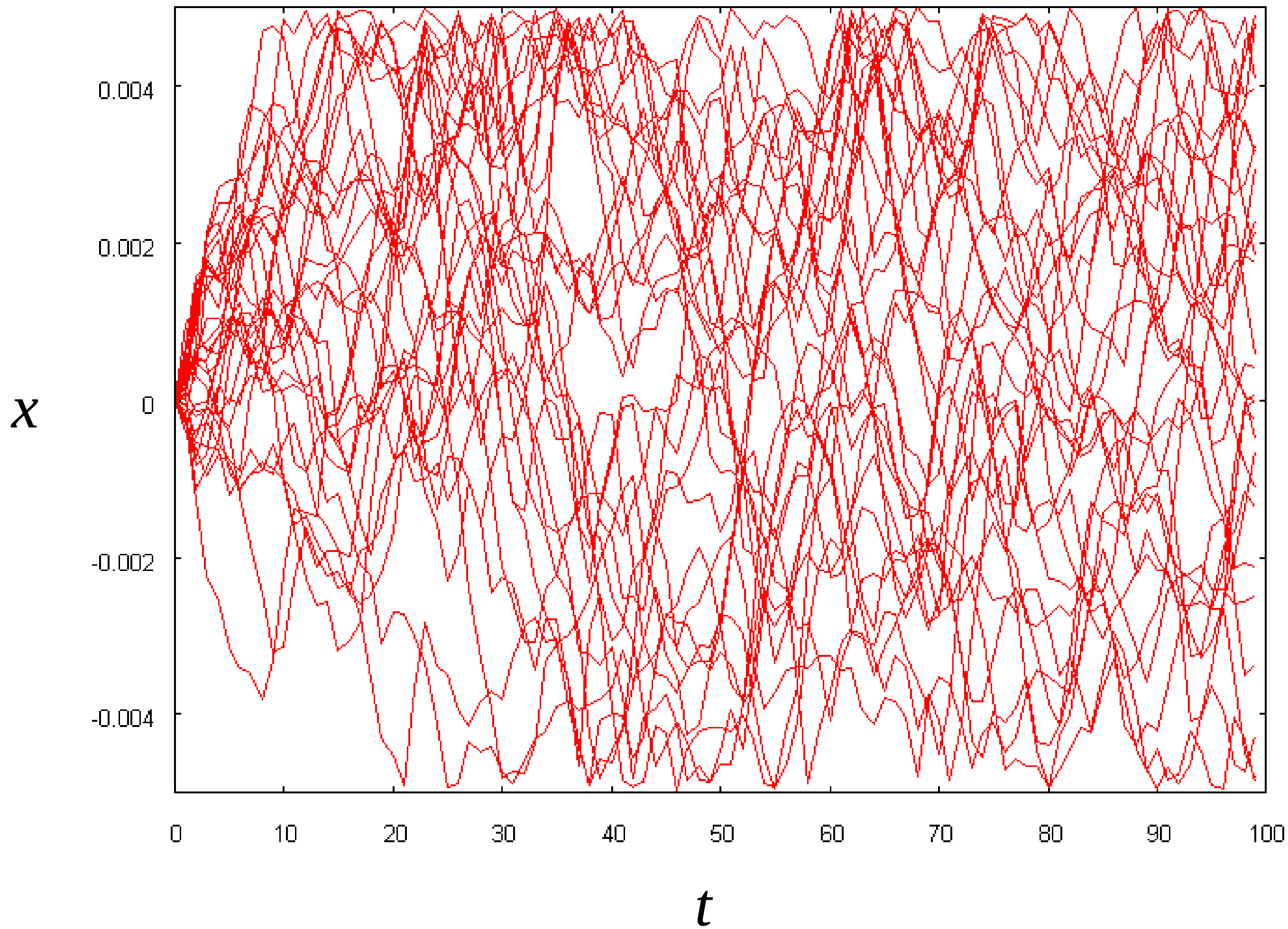
$$<v(t)> = F / \gamma$$

1次元で一定の外力の場合

（多くの粒子を入れて、領域を区切ると･･･）



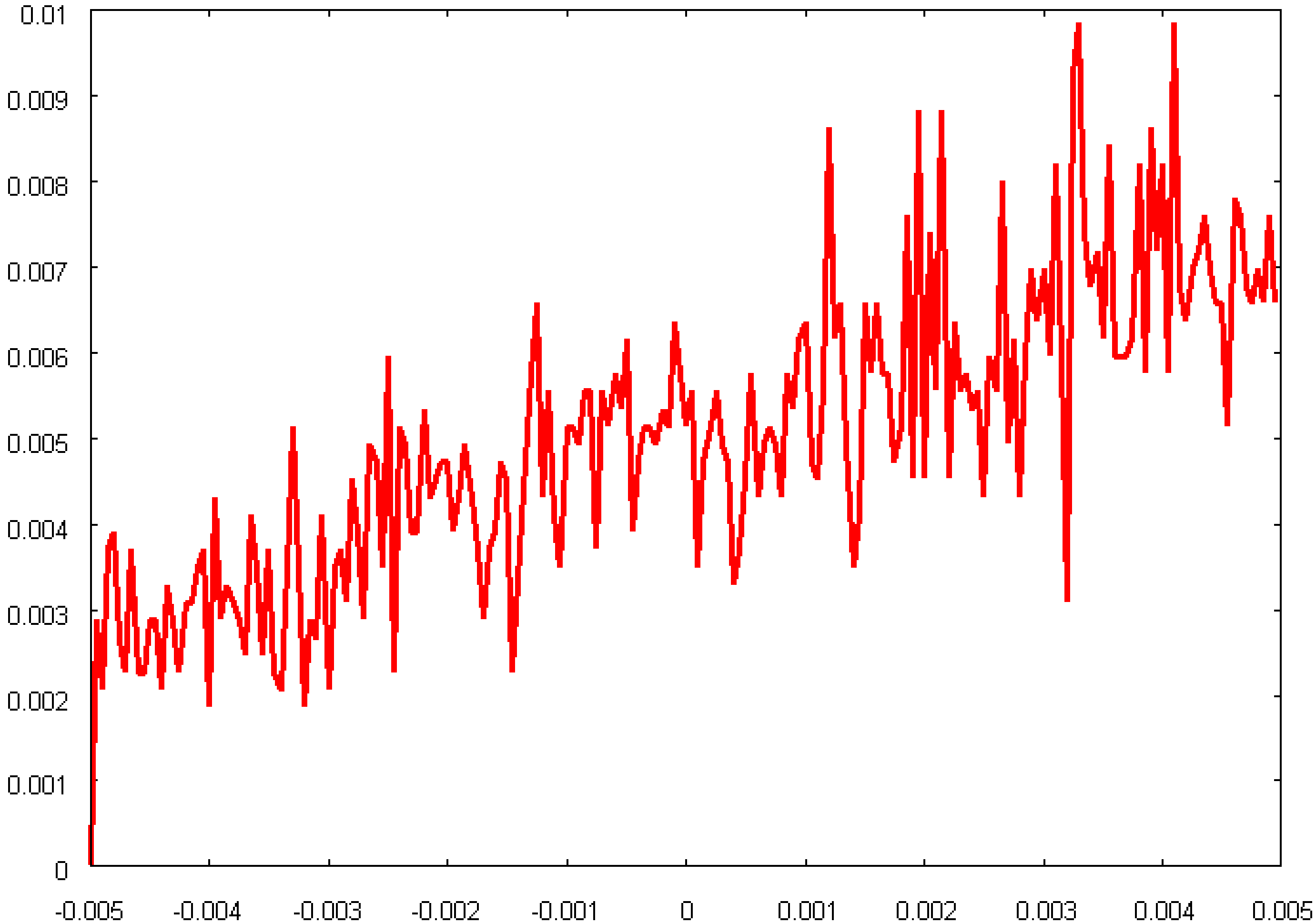
x



x
0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
t

分 布

$P(x)$


0.01
0.009
0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0
-0.005
-0.004
-0.003
-0.002
-0.001
0
0.001
0.002
0.003
0.004
0.005

x

$U(x) = -ax$

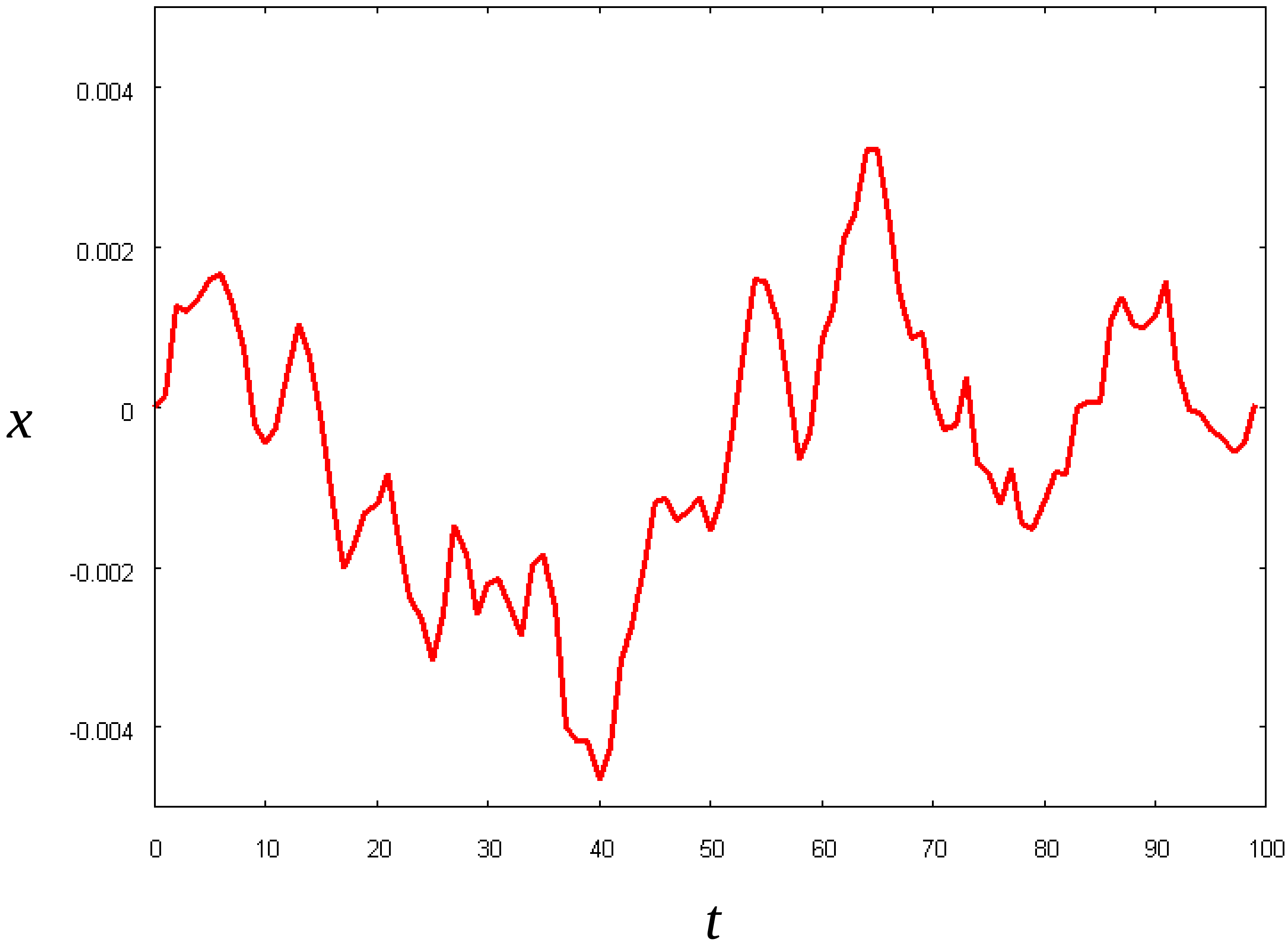
1次元で調和ポテンシャル中の場合

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -k\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} - ax + \xi(t)$$

$$\Phi(x) = \frac{a}{2}x^2$$

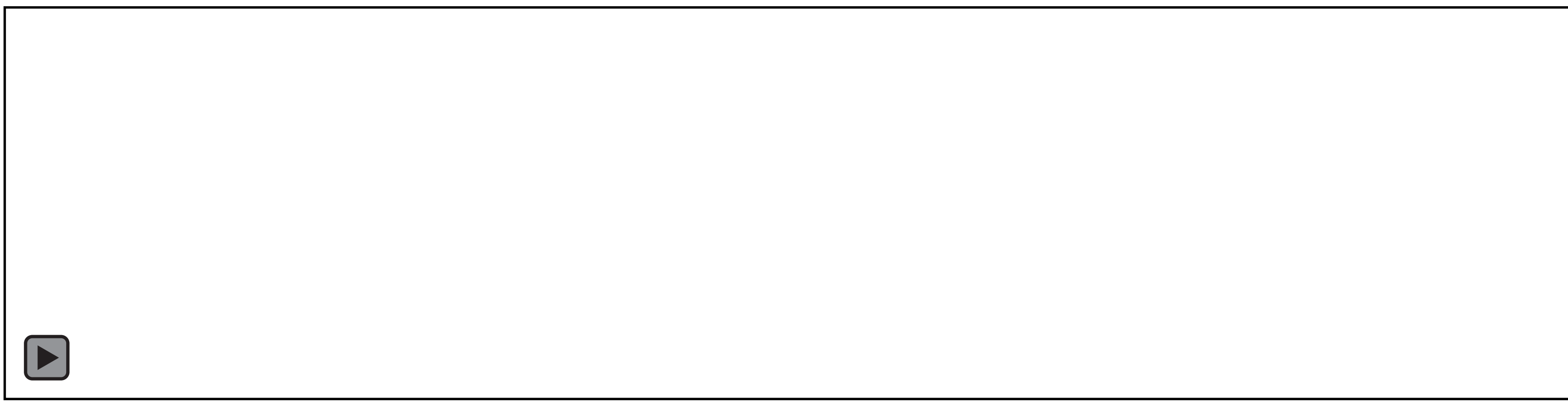
$$\left\langle \xi(t) \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \xi(t)\cdot\xi(s) \right\rangle = M\delta\left(t - s\right)$$

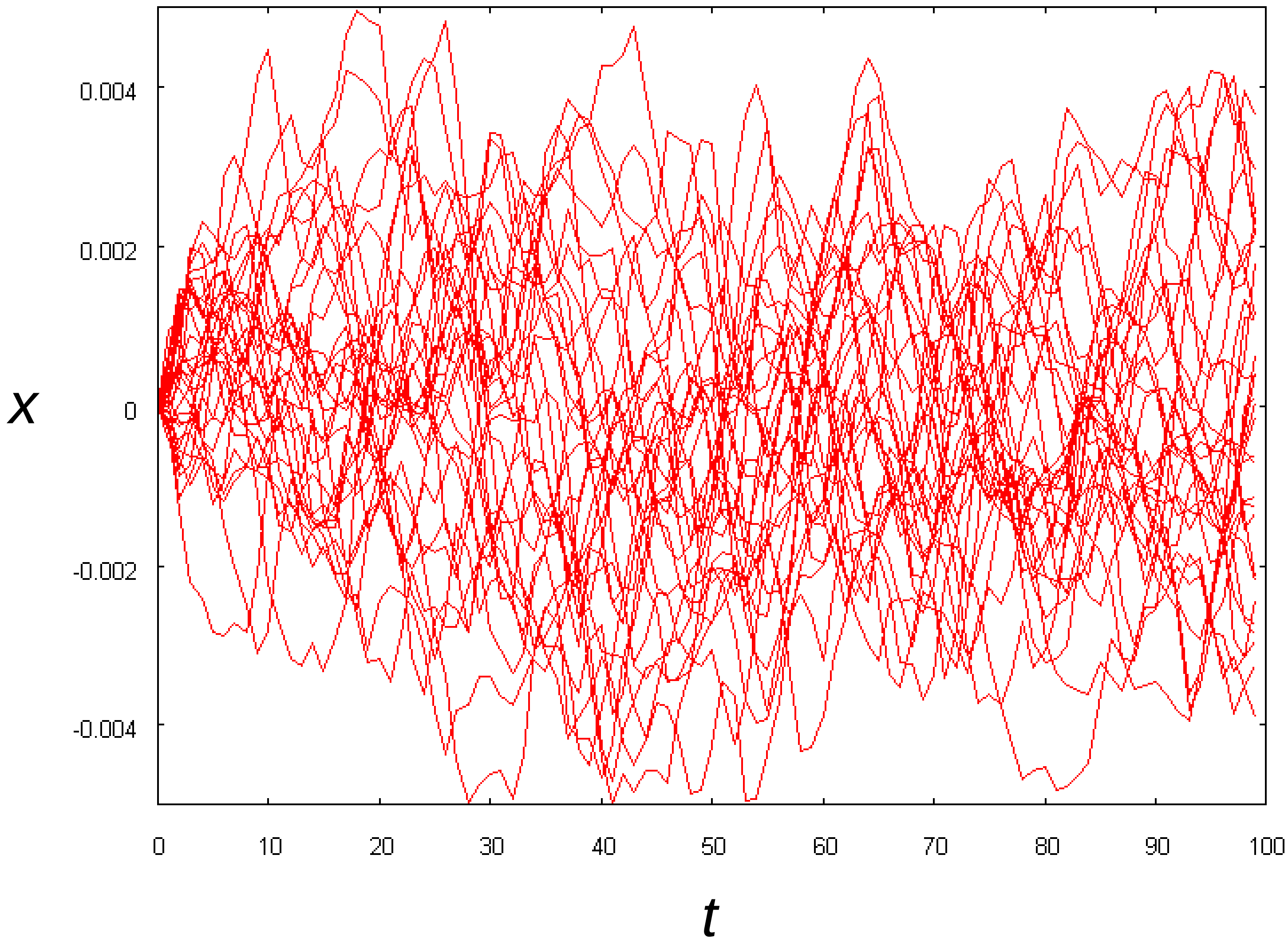

0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
x
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
t

1次元で調和ポテンシャル中の場合

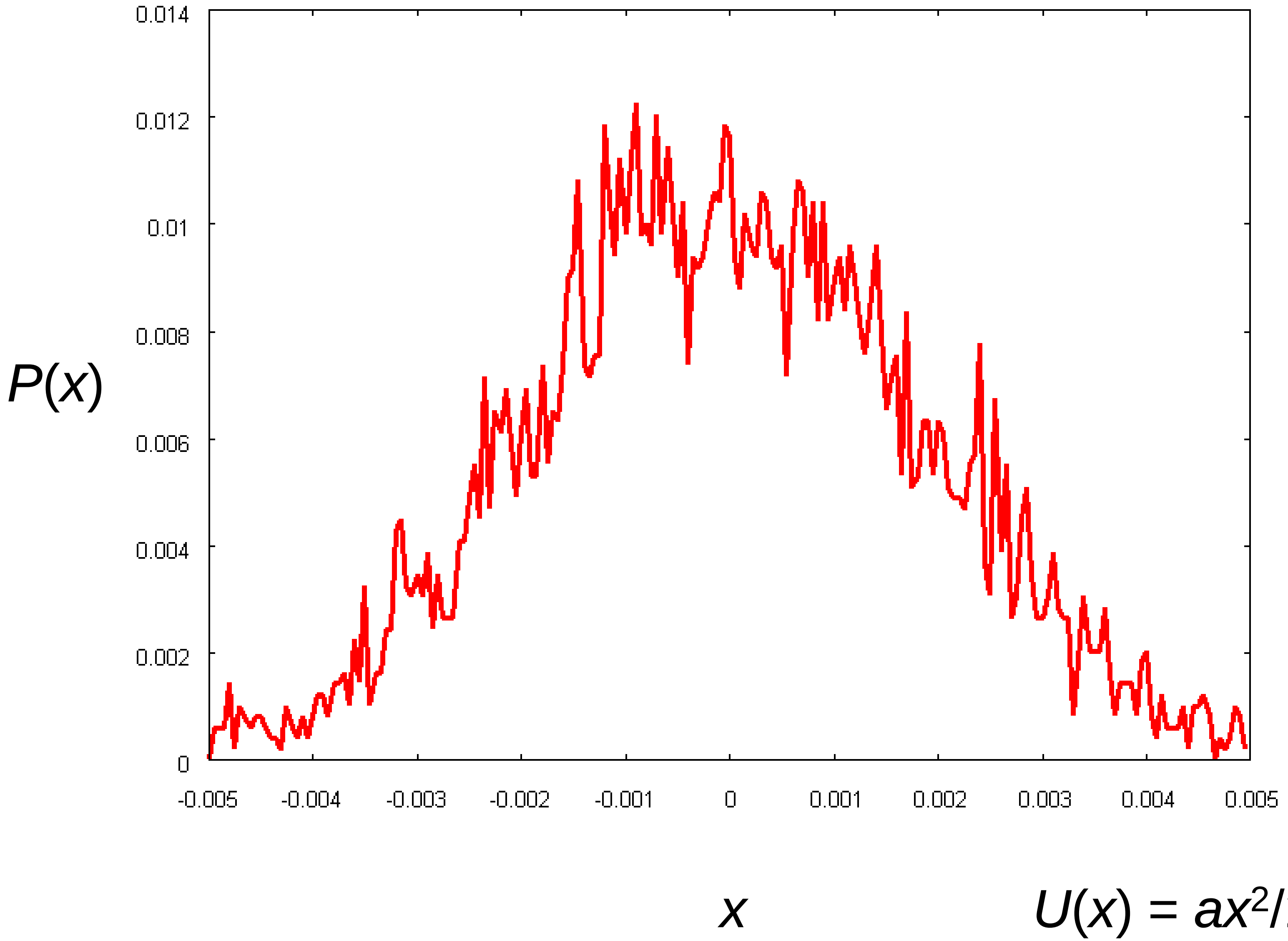
（多くの粒子を入れると・・・）



x


0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
x
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
t

分 布



0.014
0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
-0.005
-0.004
-0.003
-0.002
-0.001
0
0.001
0.002
0.003
0.004
0.005
$P(x)$
x

$U(x) = ax^2/2$

ポテンシャル力を受ける粒子のLangevin方程式

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -k\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} + \xi(t)$$

慣性項に比べて粘性項が十分に大きい場合には:

$$0 = -k\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} + \xi(t)$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{k}\xi(t)$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{k}\xi(t)$$

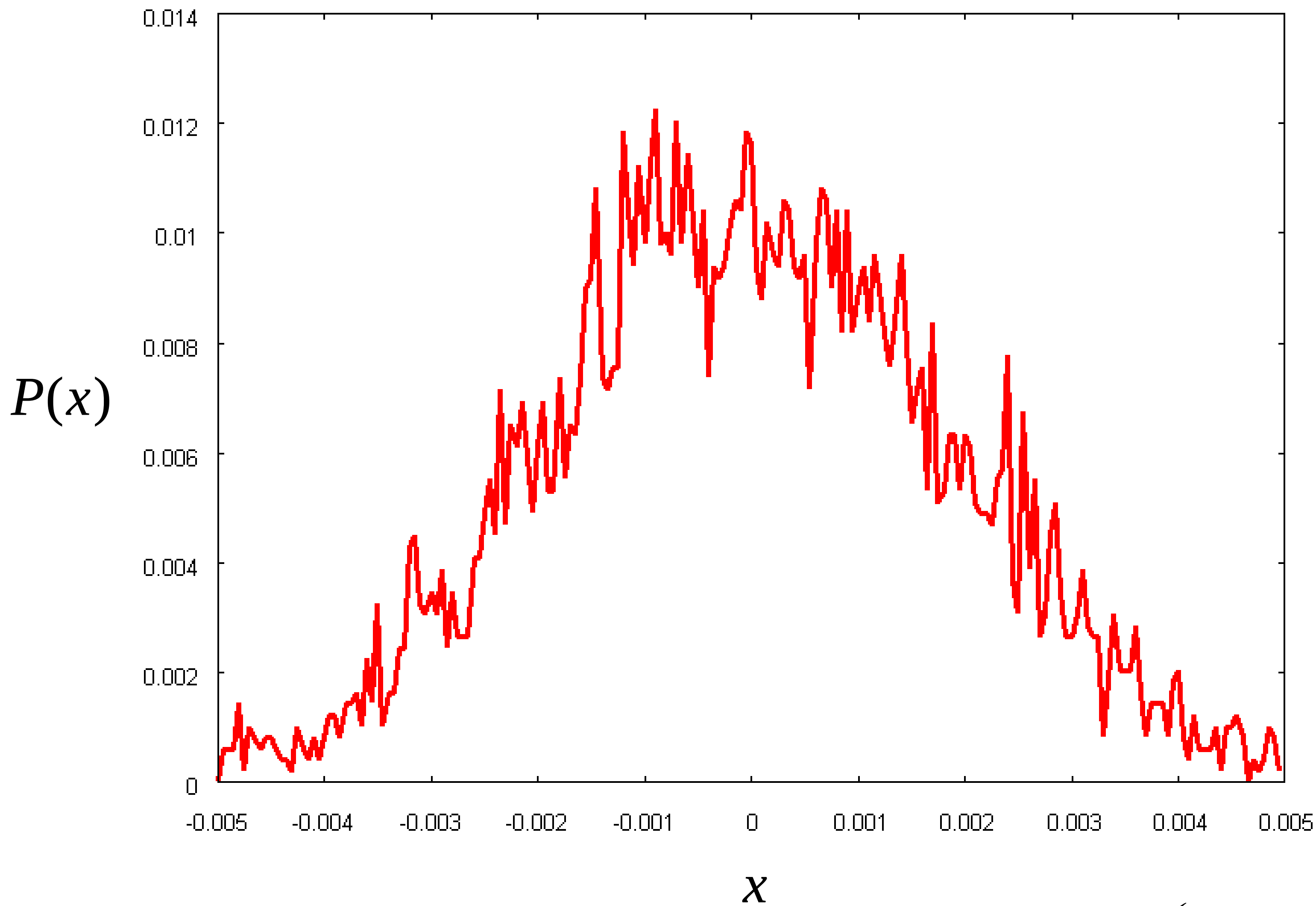
に対応するフォッカープランク方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{k_{\mathrm{B}}T}{k}\right)P(x,t)$$

この定常解は、

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

分布

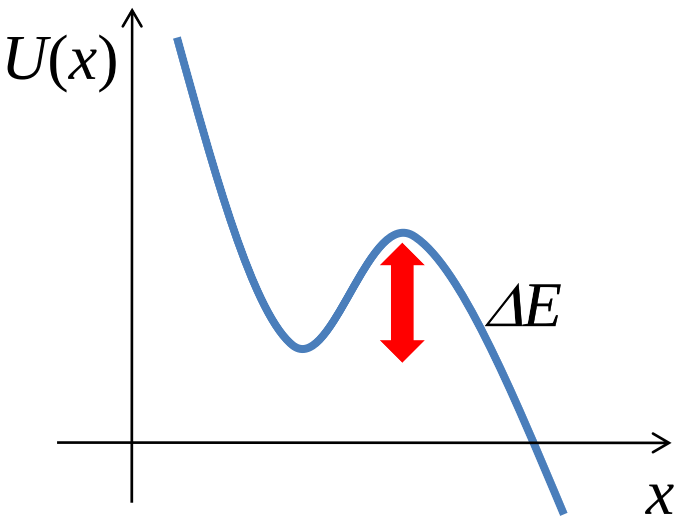


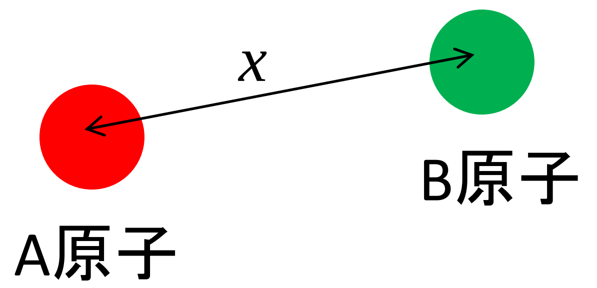
$$U(x) = ax^2/2$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

化学反応のモデル:KramersのEscape rate

化学反応の古典的描像





はじめ、結合していたA原子とB分子はどれくらいの割合で分離するか?

フォッカープランク方程式を用いるとその割合が計算できる

$$P \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}} T}\right)$$

ミクロな描像		マクロな描像
気体分子運動論	→	理想気体の状態方程式
統計物理学	→	熱力学
ランダムウォーク 外力なしランジュバン方程式	→	拡散方程式
ランジュバン方程式	→	フォッカープランク方程式
ボルツマン方程式	→	ナビエストークス方程式 気体論、液体論など

ボルツマン方程式

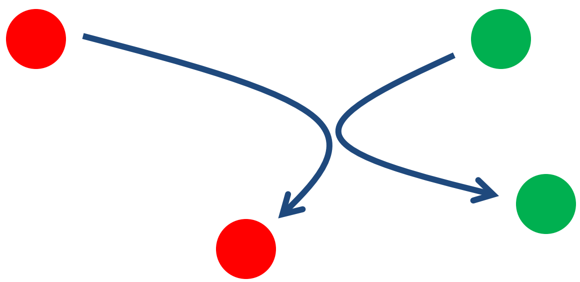
時刻tに位置$\mathbf{x}$、速度$\mathbf{v}$を持つ粒子の分布関数 $f\left(\mathbf{x},\mathbf{v},t\right)$

この時間発展は衝突を考えれば以下のように書ける

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}+\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}=\iint(f' f_1' - f f_1) g d\Omega d\mathbf{v_1}$$

右辺は粒子同士の二体衝突に関する項

エネルギー保存、運動量保存を仮定すると、衝突前の2つの粒子の位置と速度から衝突の割合を決めることができる。



ナビエ・ストークス方程式（流体力学）

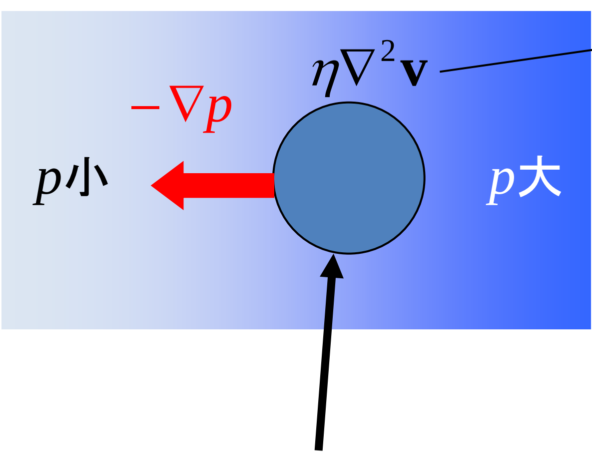
Navier-Stokes方程式 (for 非圧縮流体)

$$\begin{cases} \rho\left(\dfrac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla\right)\mathbf{v}=\eta\nabla^2\mathbf{v}-\nabla p \\ \nabla\cdot\mathbf{v}=0 \qquad \text{（非圧縮条件）} \end{cases}$$

p : 圧力

η : 粘性

ρ : 密度

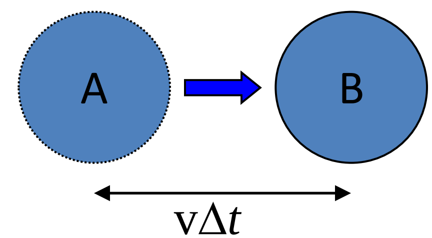


流体粒子

流速 : v(r)

まわりの"流体粒子"との摩擦 :

時刻Δtたつと



Lagrange微分 : $\dfrac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla$

$$u_A=u_B-\mathbf{v}\Delta t\cdot\nabla u\big|_B$$

$$u_B(t+\Delta t)=u_A(t)+f(u_A)\Delta t$$

$$=u_B(t)+\Delta t\left[-v\cdot\nabla+f(u_B)\right]+O\left(\Delta t^2\right)$$

$$\frac{u_B(t+\Delta t)-u_B(t)}{\Delta t}+v\cdot\nabla u\big|_B=f(u_B)$$

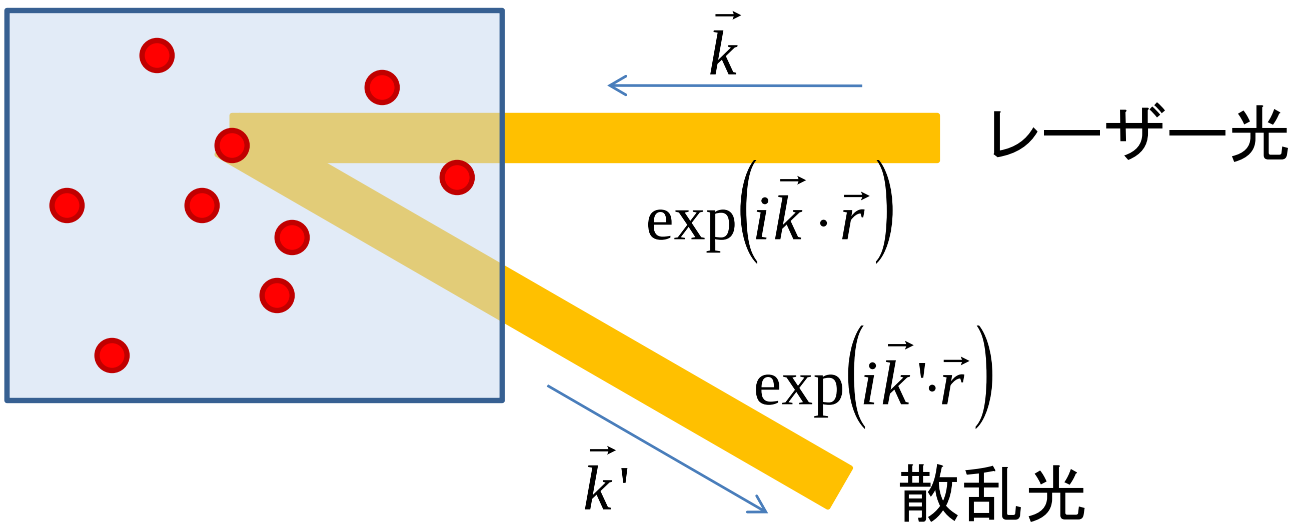
動的光散乱（Dynamic Light Scattering）

ブラウン運動を利用して、
粒子の大きさを測定

（数ナノメートル～数マイクロメートル
程度の粒子のサイズを測定可能）

（ベックマン・コールター社）

http://www.beckmancoulter.co.jp/product/product03/m_principle/index.html より



光路差 $\left(\vec{k}-\vec{k}'\right)\cdot\vec{R}$

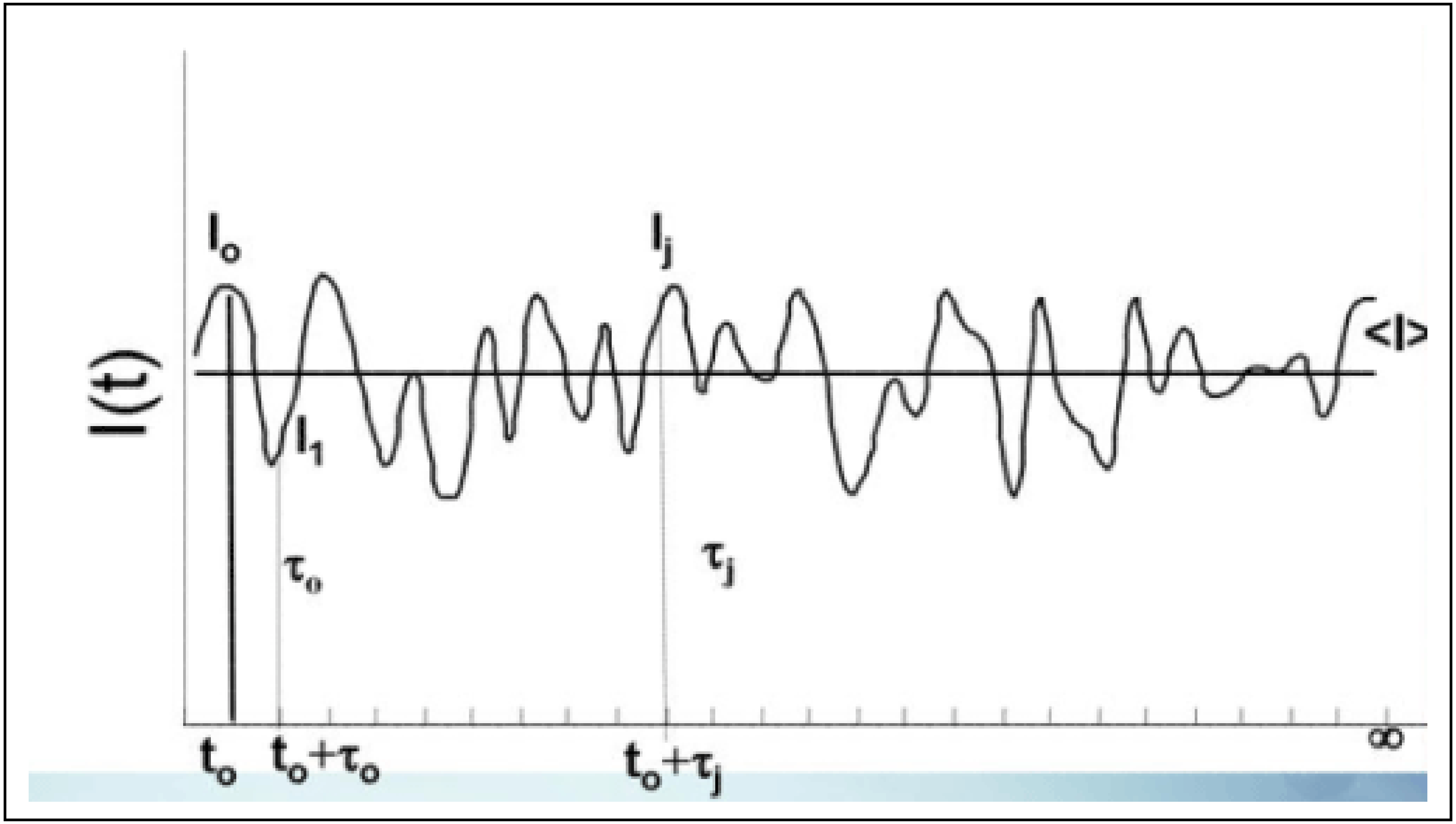
散乱光強度 $\propto \left|1+\exp\left(\vec{k}-\vec{k}'\right)\cdot\vec{R}\right|^2$

ただし、 $\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}'\right| = \dfrac{2n\pi}{\lambda}$

$$\left|\vec{k}-\vec{k}'\right| = \frac{4n\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$$

観察される散乱強度の概念図

散乱光強度

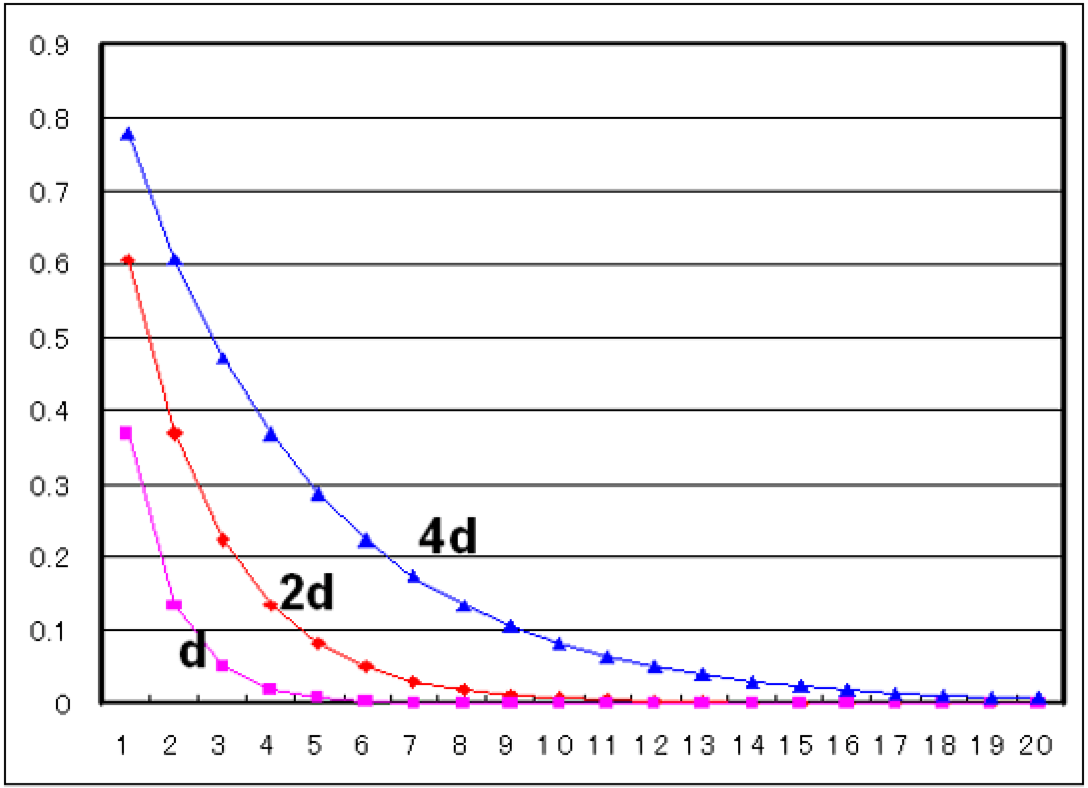


時　刻

散乱強度の自己相関関数

$$G(\Delta t) = \frac{\langle I(t) I(t+\Delta t) \rangle}{\langle I(t) I(t) \rangle}$$

$G(\Delta t)$



Δt

自己相関関数は指数関数的に減少するはずである

$$G(\Delta t) \propto \exp(-\Gamma t)$$

$$\Gamma = Dq^2$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}$$

Stokesの法則

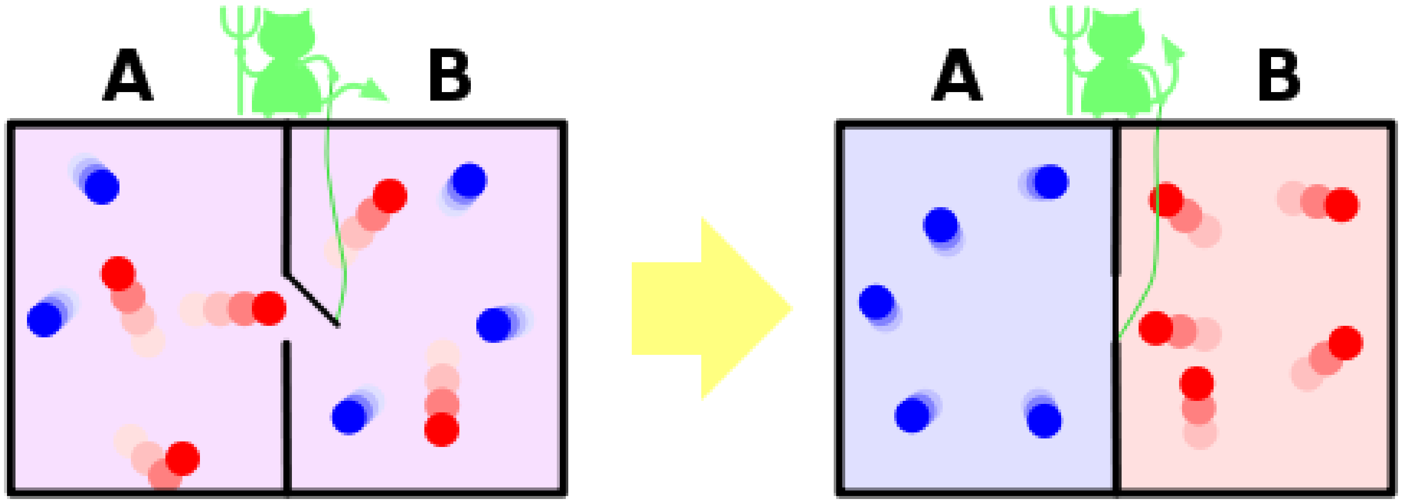
半径Rの球が流体中を速度vで運動している時、
流体から受ける抵抗は、速度が遅い時には

$$6\pi\eta Rv$$

となる。ただし、ηは流体の粘性係数である

つまり、Einstein-Stokesの関係式： $D = \dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta R}$

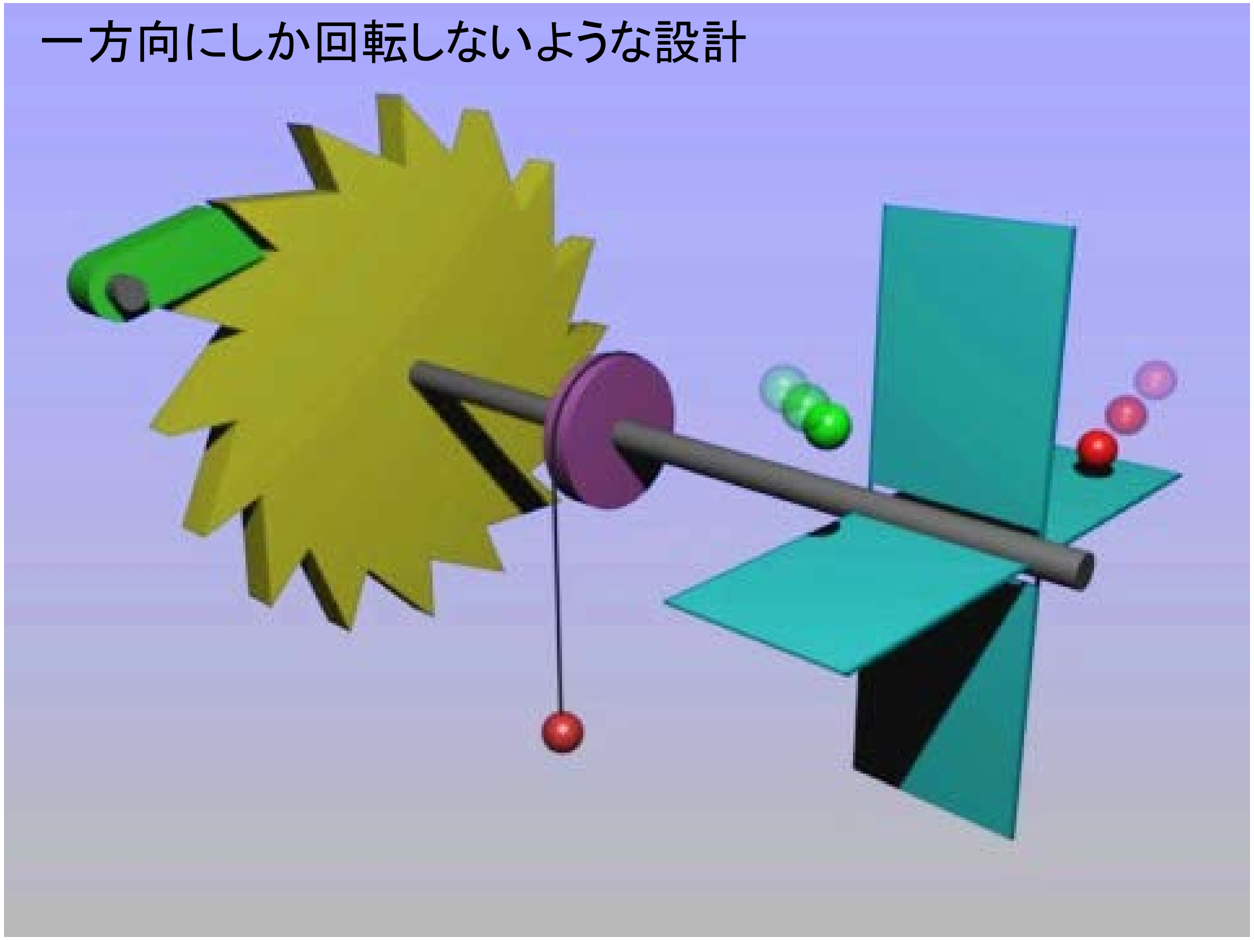
Maxwellの悪魔（Maxwell's demon）



こんな悪魔（機械?）がいたら、熱力学第2法則が破れてしまう！

Wikipediaより

ファインマンの爪車の議論



こうするとおもりは上がっていくはず？

もしこんなことが可能なら熱力学第2法則に矛盾する

なぜなら:

もし、この操作が可能なら

温度Tの系からWだけの熱を取り出して、それを仕事(おもりの重力エネルギー)に変換することができる。

考えている系を二つに分けて、片方だけにそのおもりの重力エネルギーを熱に変換して加えると均一な温度分布であった系は、温度差のある2つの部分系に分けられる。

当然、系全体のエントロピーは小さくなったことになり、外に何も影響を残さないので、エントロピー増大則に反する

Feynman, Richard P. (1963). *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 1*.