

物性物理学C

2014.11.18

ランジュバン方程式

北畑 裕之

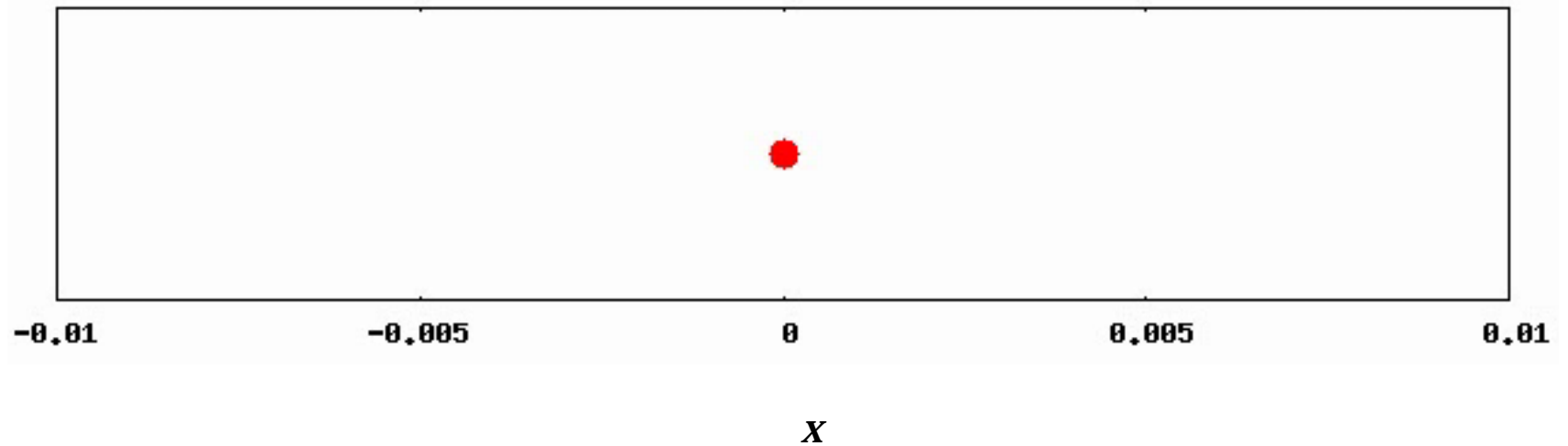
Langevin方程式

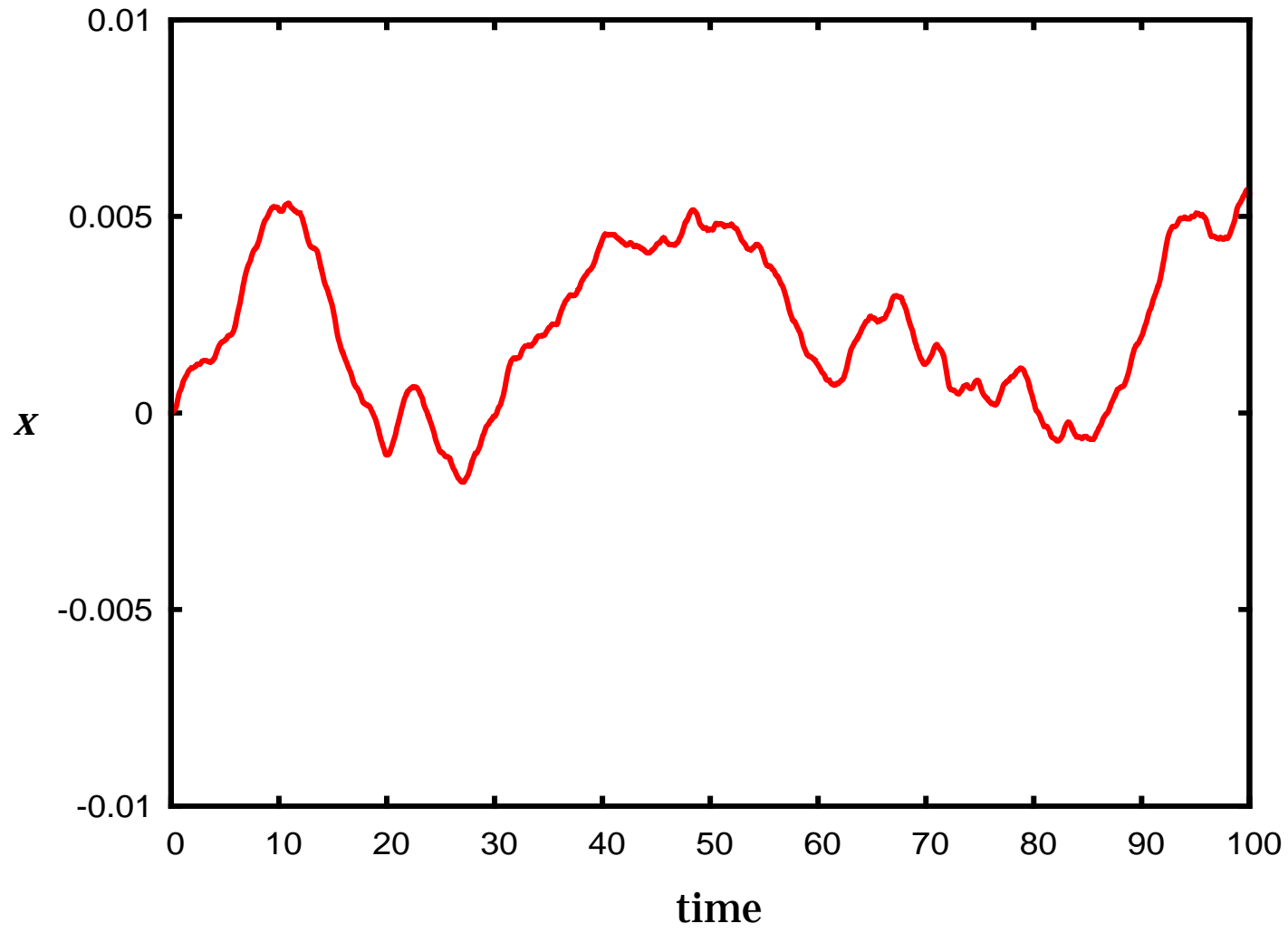
$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \boldsymbol{\xi}(t)$$

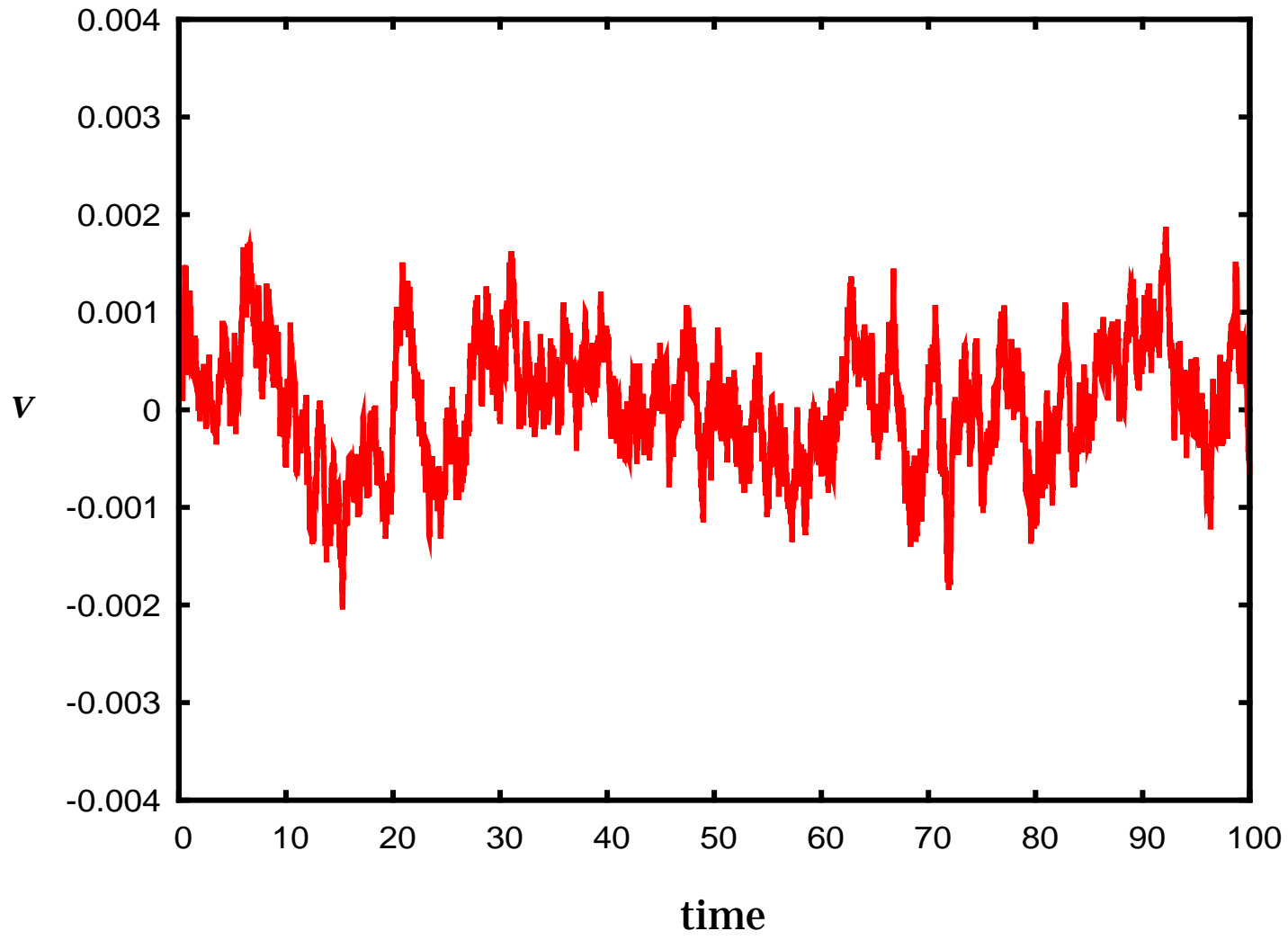
$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \rangle = 0$$

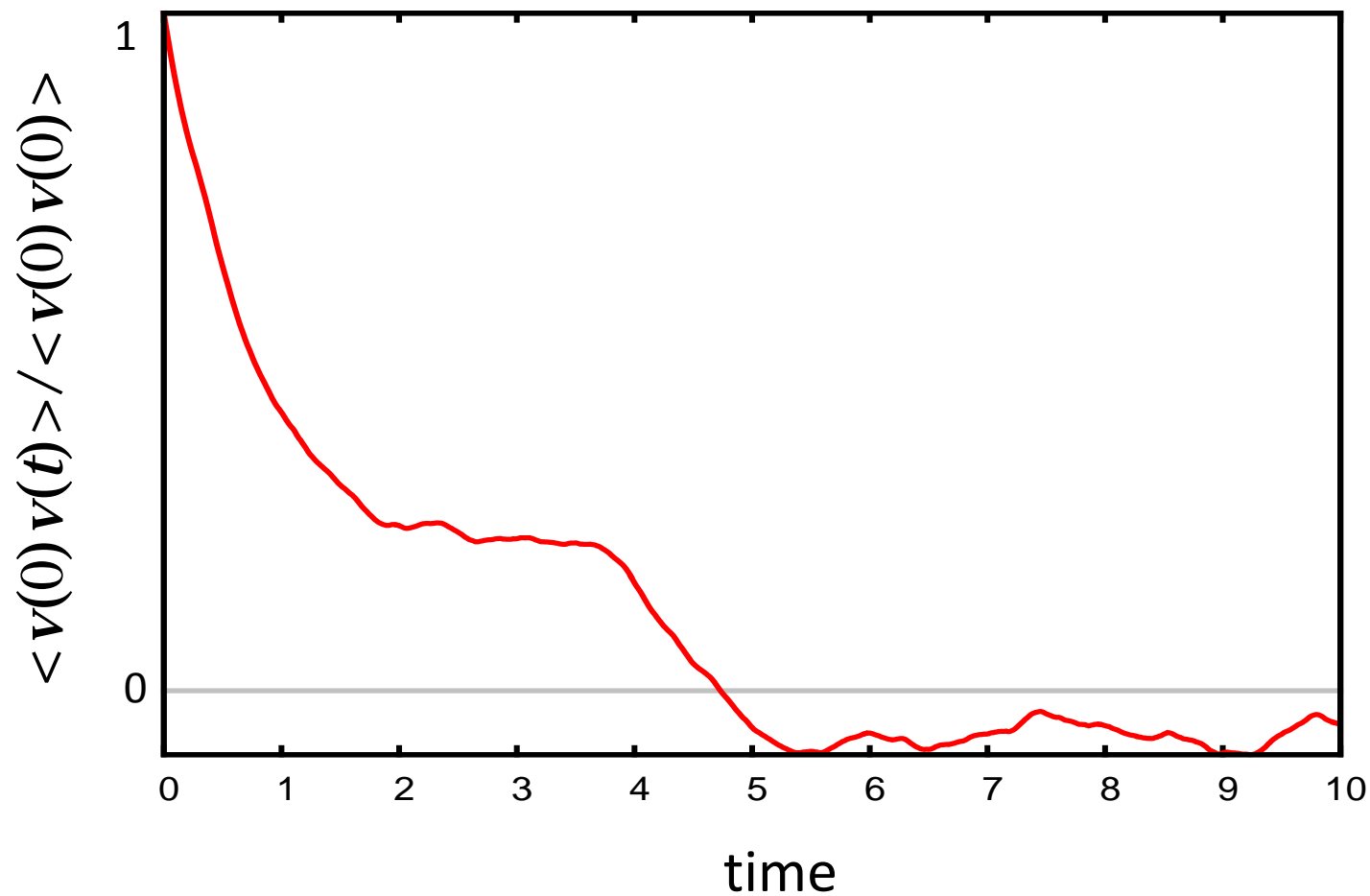
$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \cdot \boldsymbol{\xi}(s) \rangle = 2M\delta(t-s)$$

1次元系でのLangevin方程式による挙動

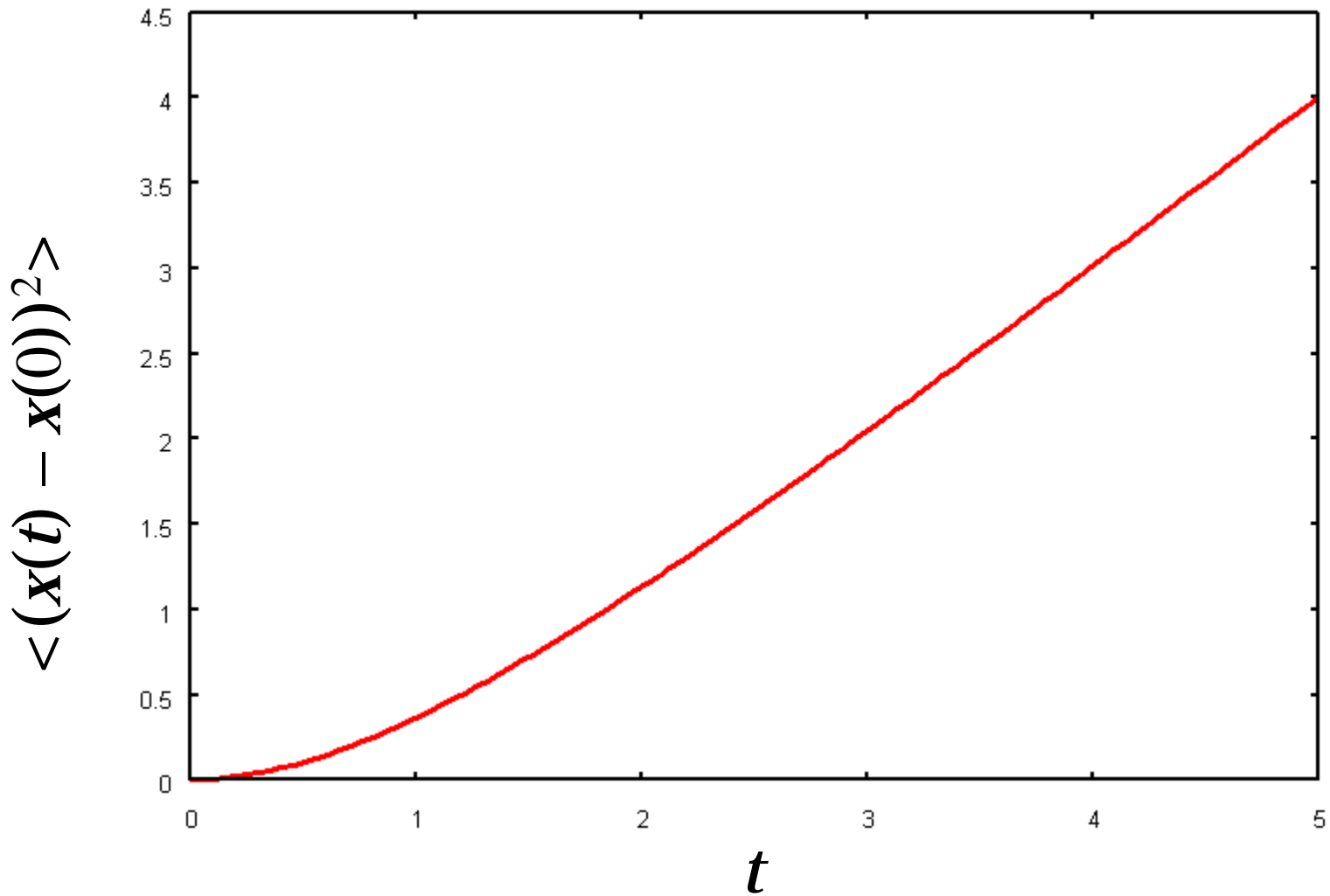






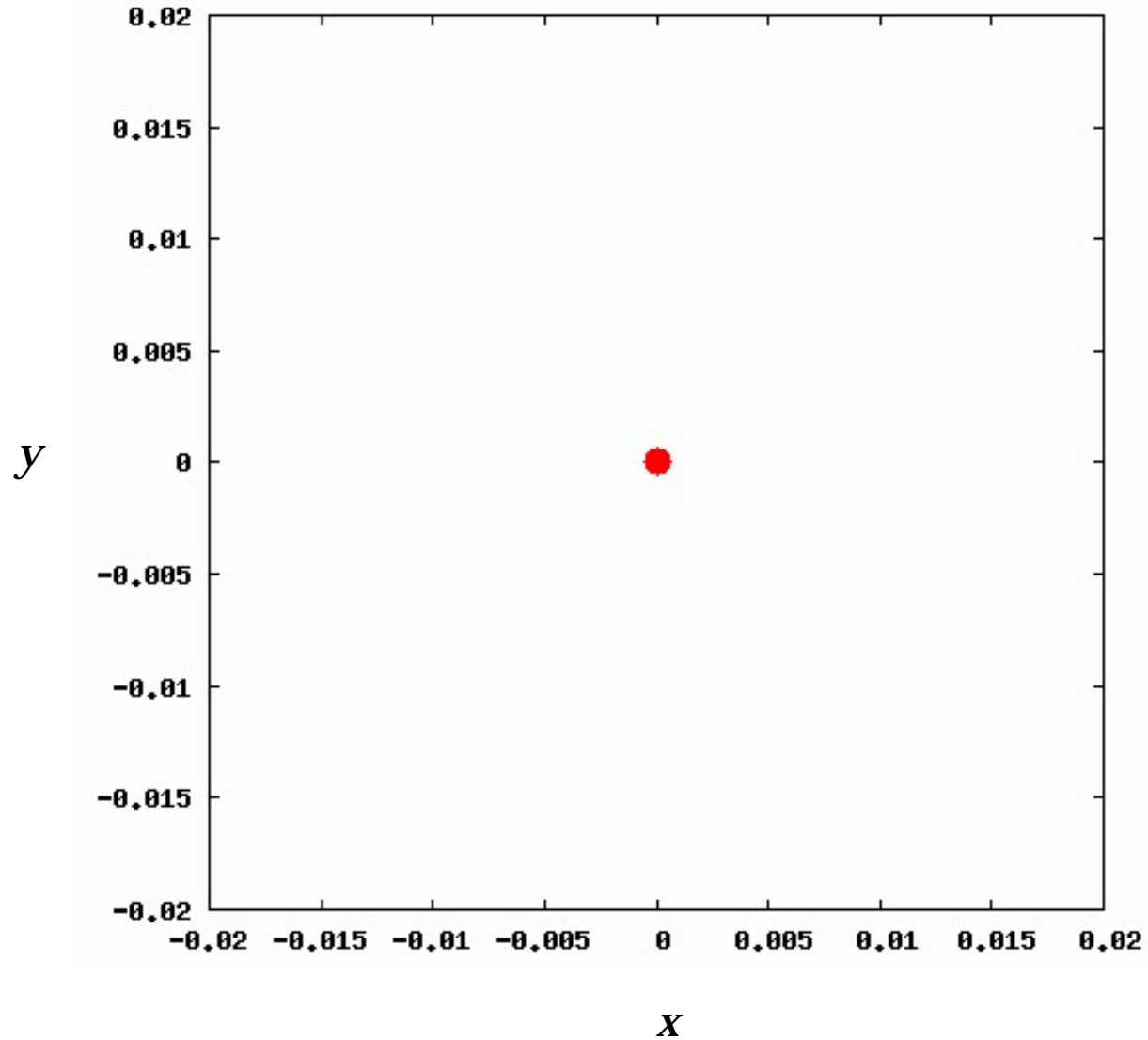


$$\langle v(0)v(t) \rangle / \langle v(0)v(0) \rangle \propto \exp(-t/\tau)$$

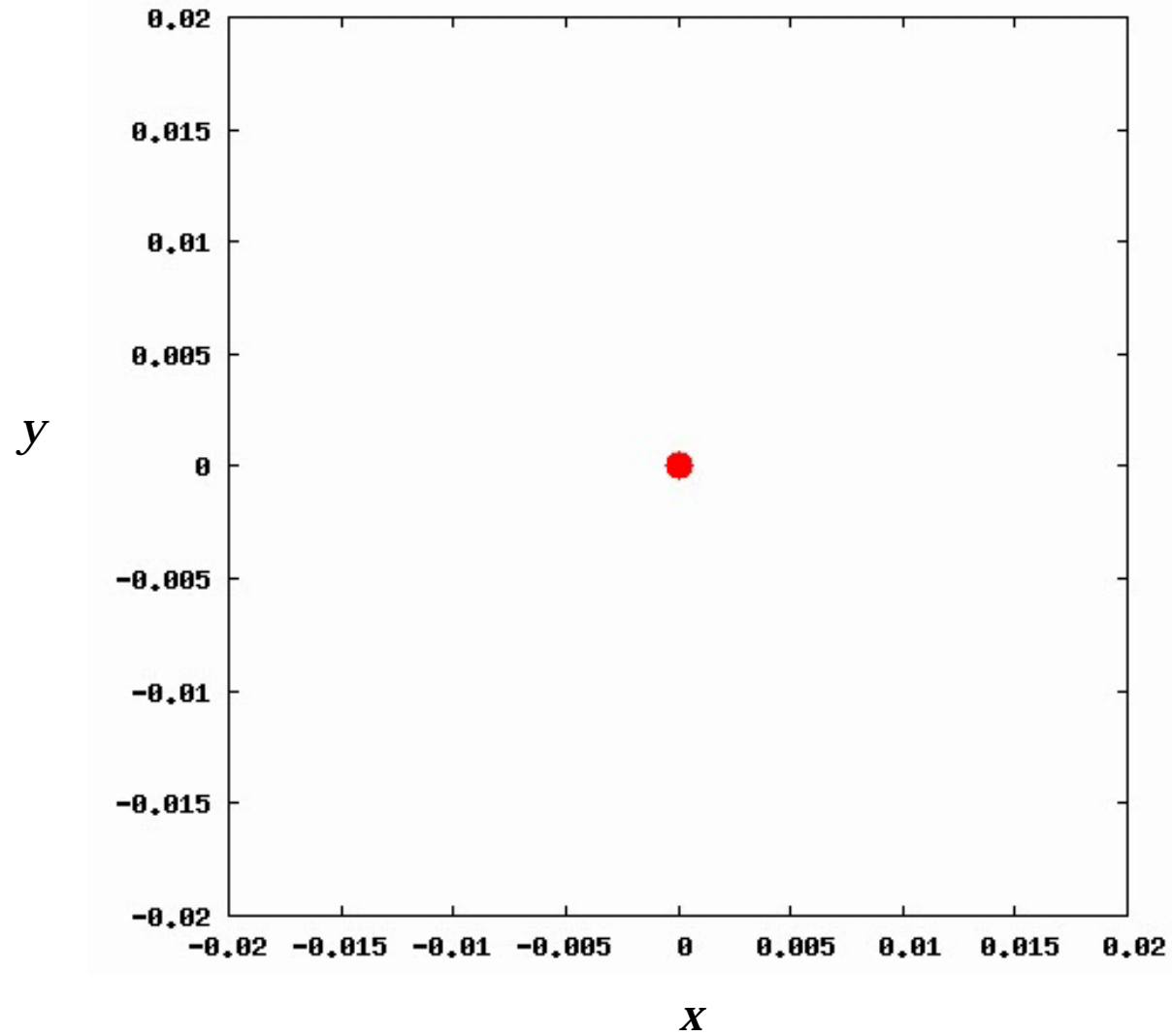


$$\left\langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \right\rangle = \frac{2M}{\gamma^2} \left[t + \frac{m}{\gamma} \left(e^{-\frac{\gamma}{m}t} - 1 \right) \right]$$

2次元での数値計算



軌跡を残すと

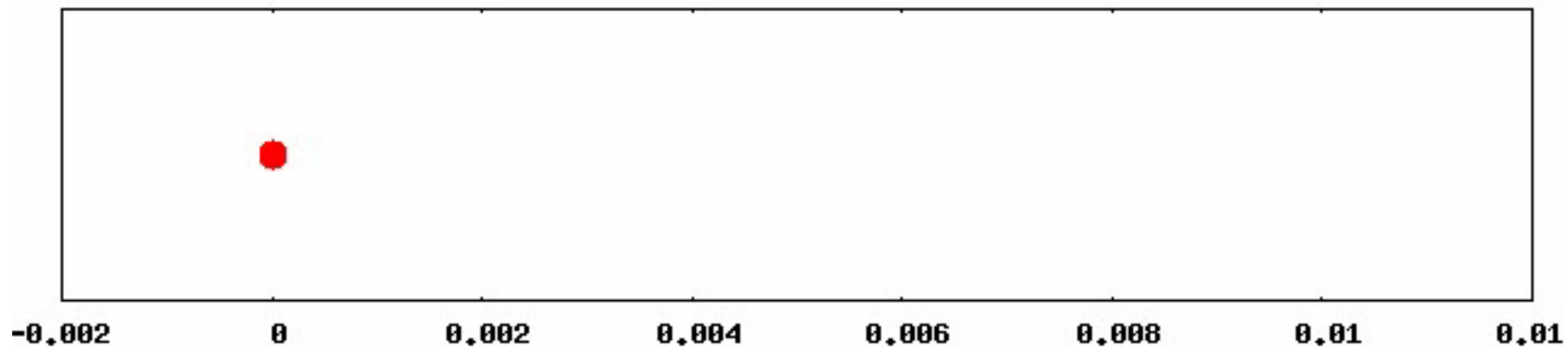


1次元で一定の外力の場合

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \mathbf{F} + \xi(t)$$

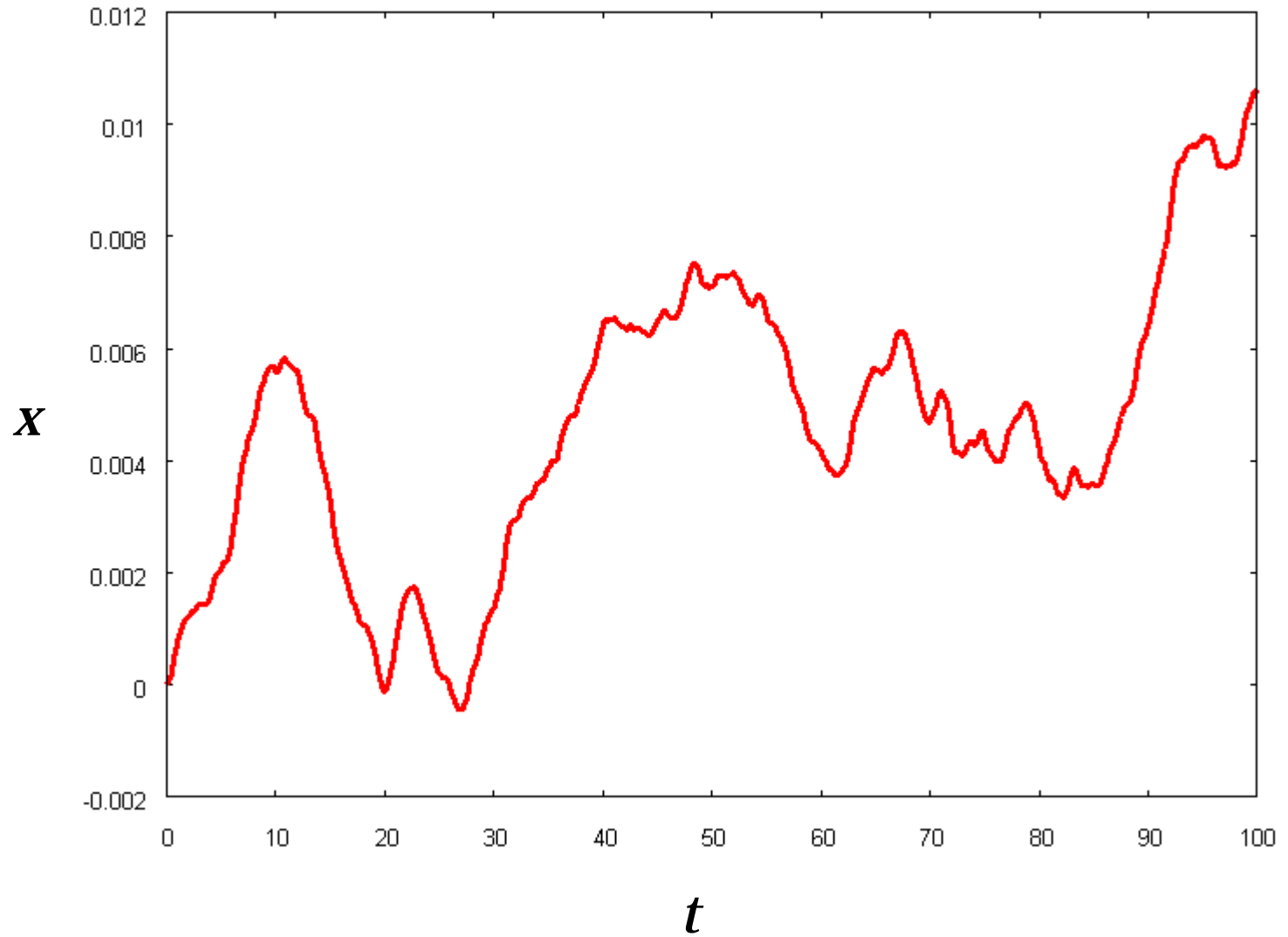
$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

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

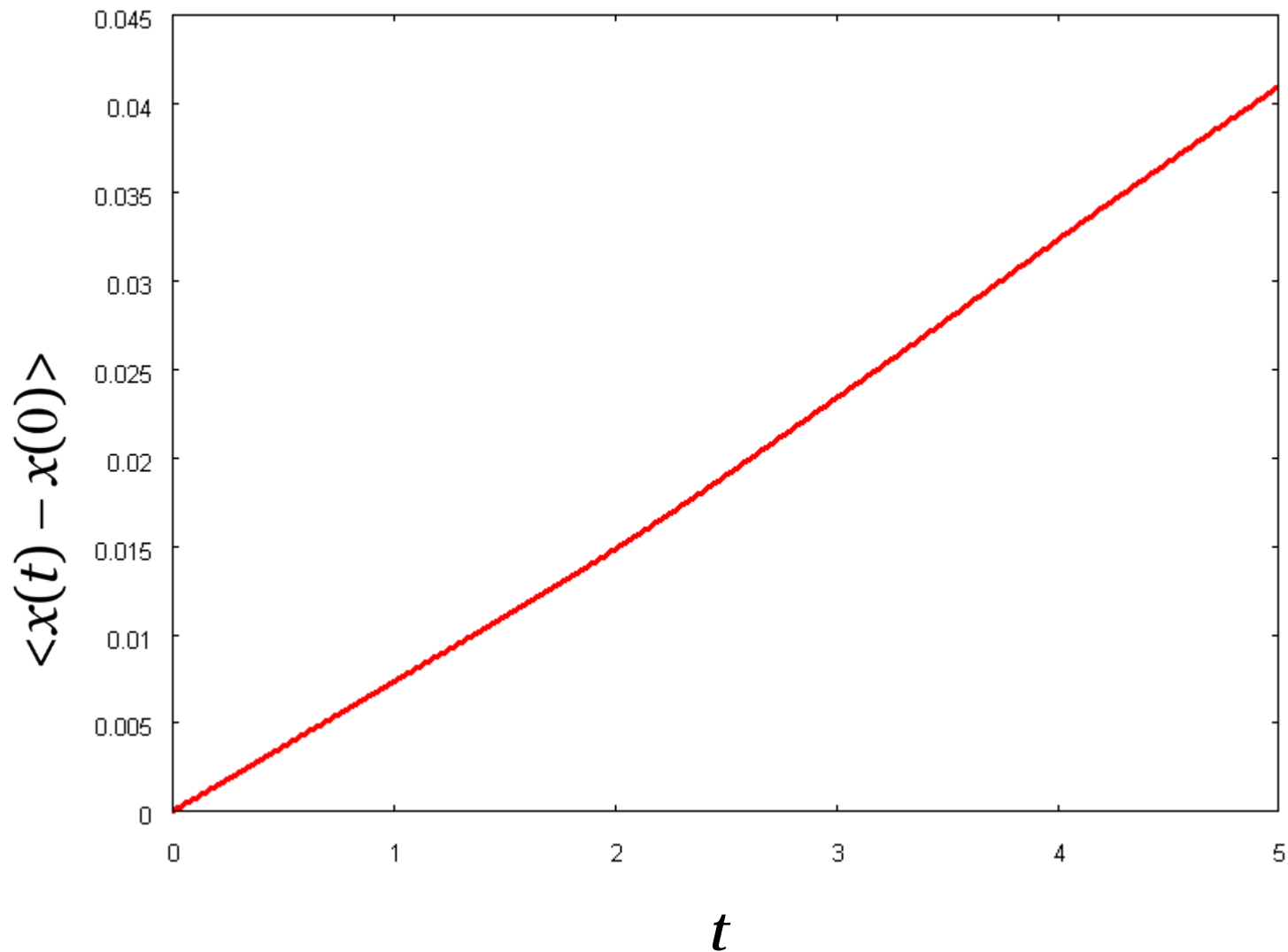


X

$x(t)$ vs. t

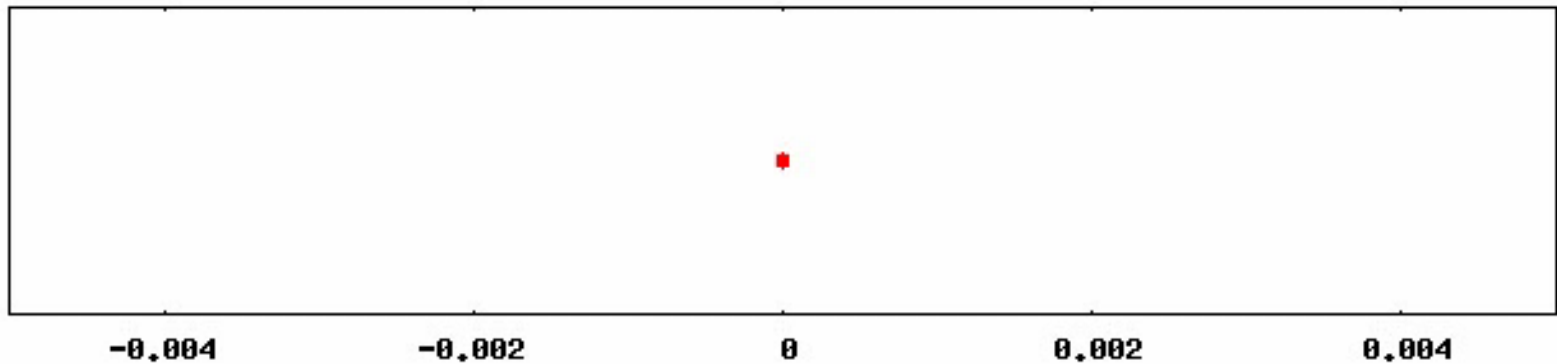


$\langle x(t) - x(0) \rangle$ vs. t

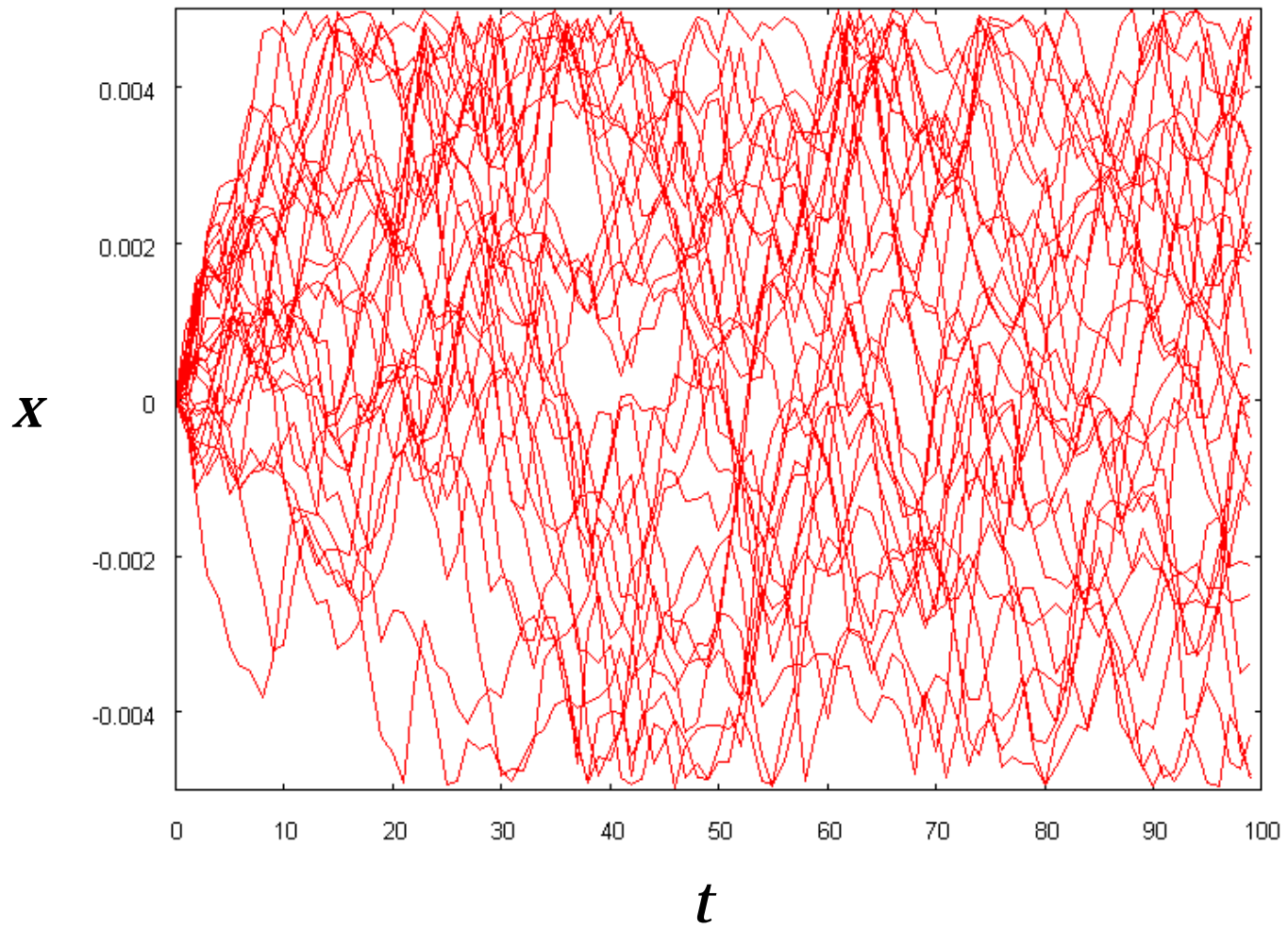


$$\langle v(t) \rangle = F / \gamma$$

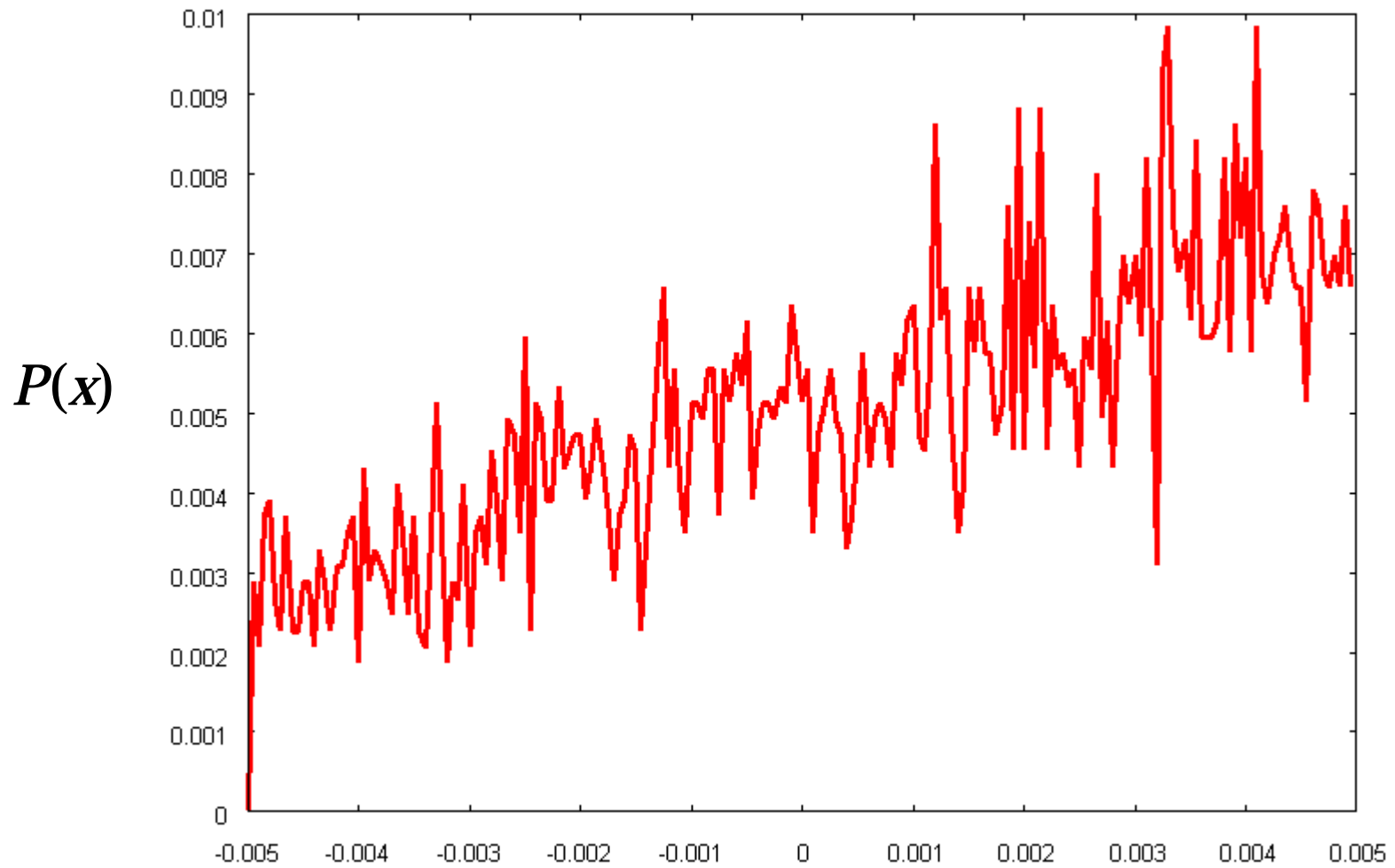
1次元で一定の外力の場合 (多くの粒子を入れて、領域を区切ると...)



X



分布



x

$$U(x) = -ax$$

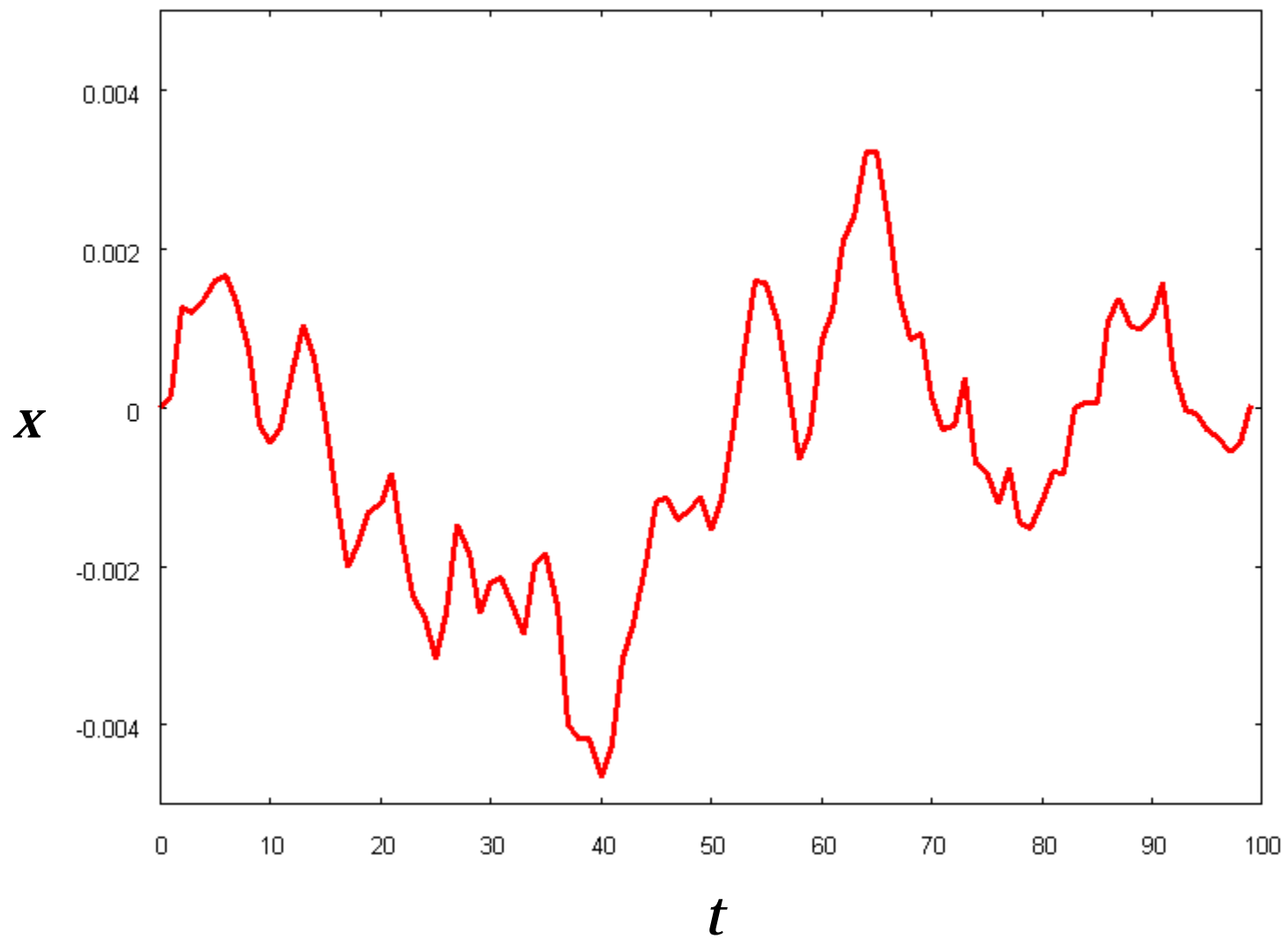
1次元で調和ポテンシャル中の場合

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} - a\mathbf{x} + \xi(t)$$

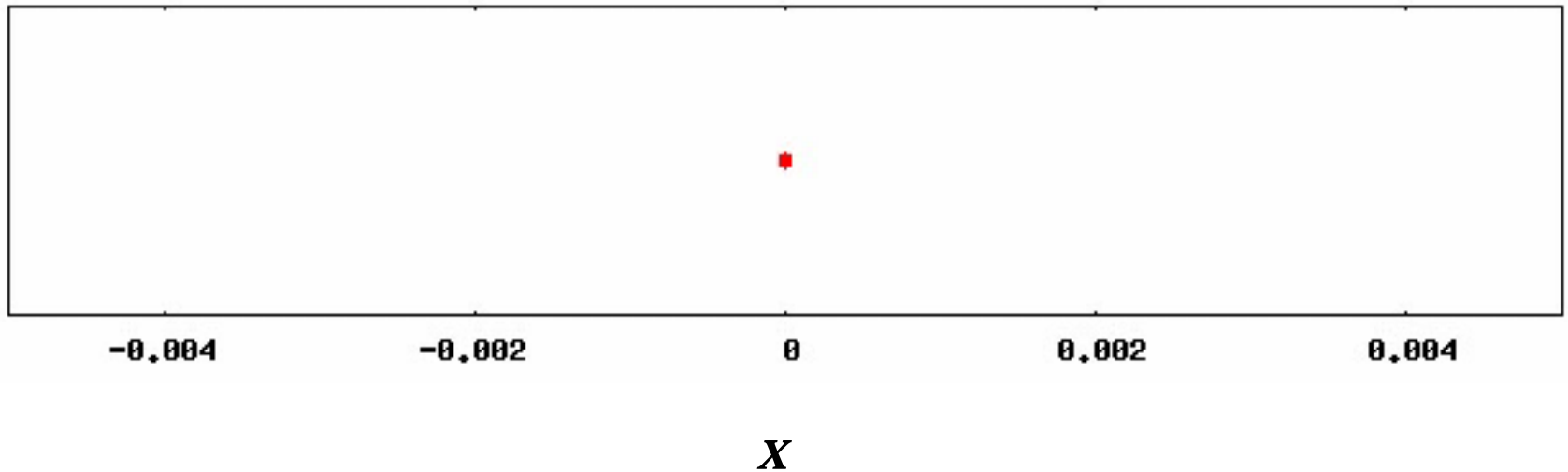
$$\Phi(x) = \frac{a}{2} x^2$$

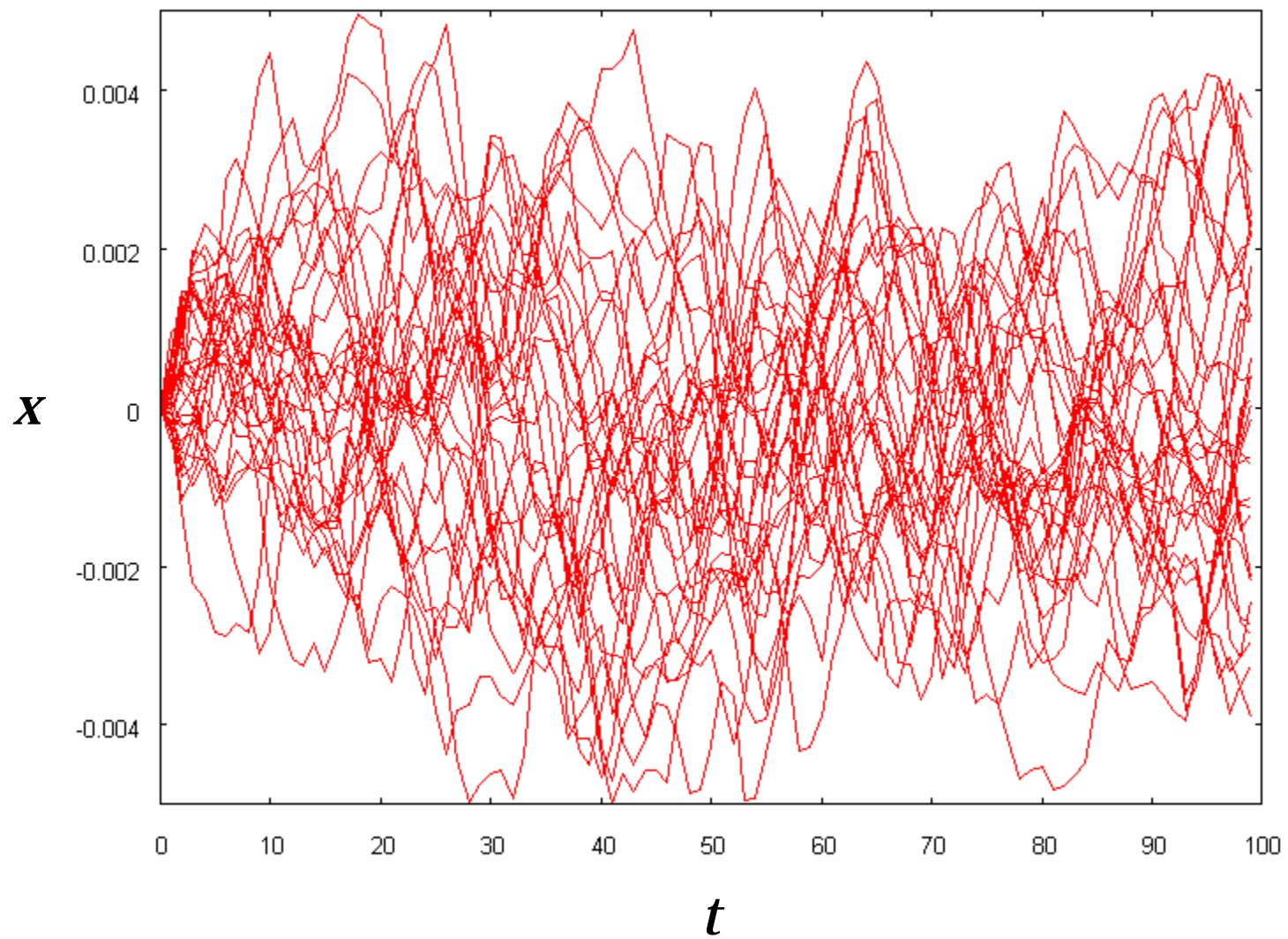
$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

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

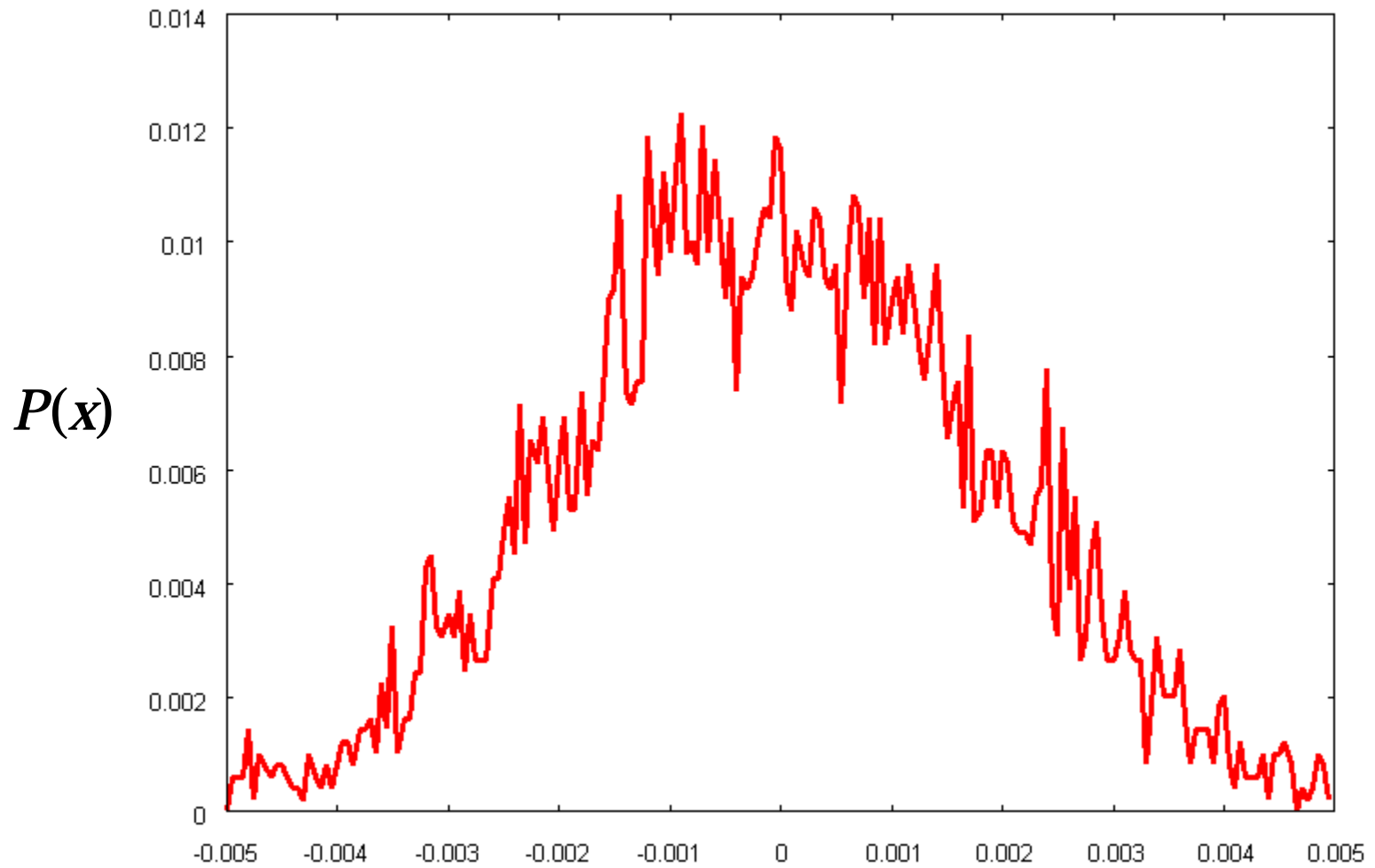


1次元で調和ポテンシャル中の場合 (多くの粒子を入れると...)





分布



x

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

ポテンシャル力を受ける粒子のLangevin方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \xi(t)$$

慣性項に比べて粘性項が十分に大きい場合には:

$$0 = -\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \xi(t)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \frac{1}{\gamma} \xi(t)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \frac{1}{\gamma} \xi(t)$$

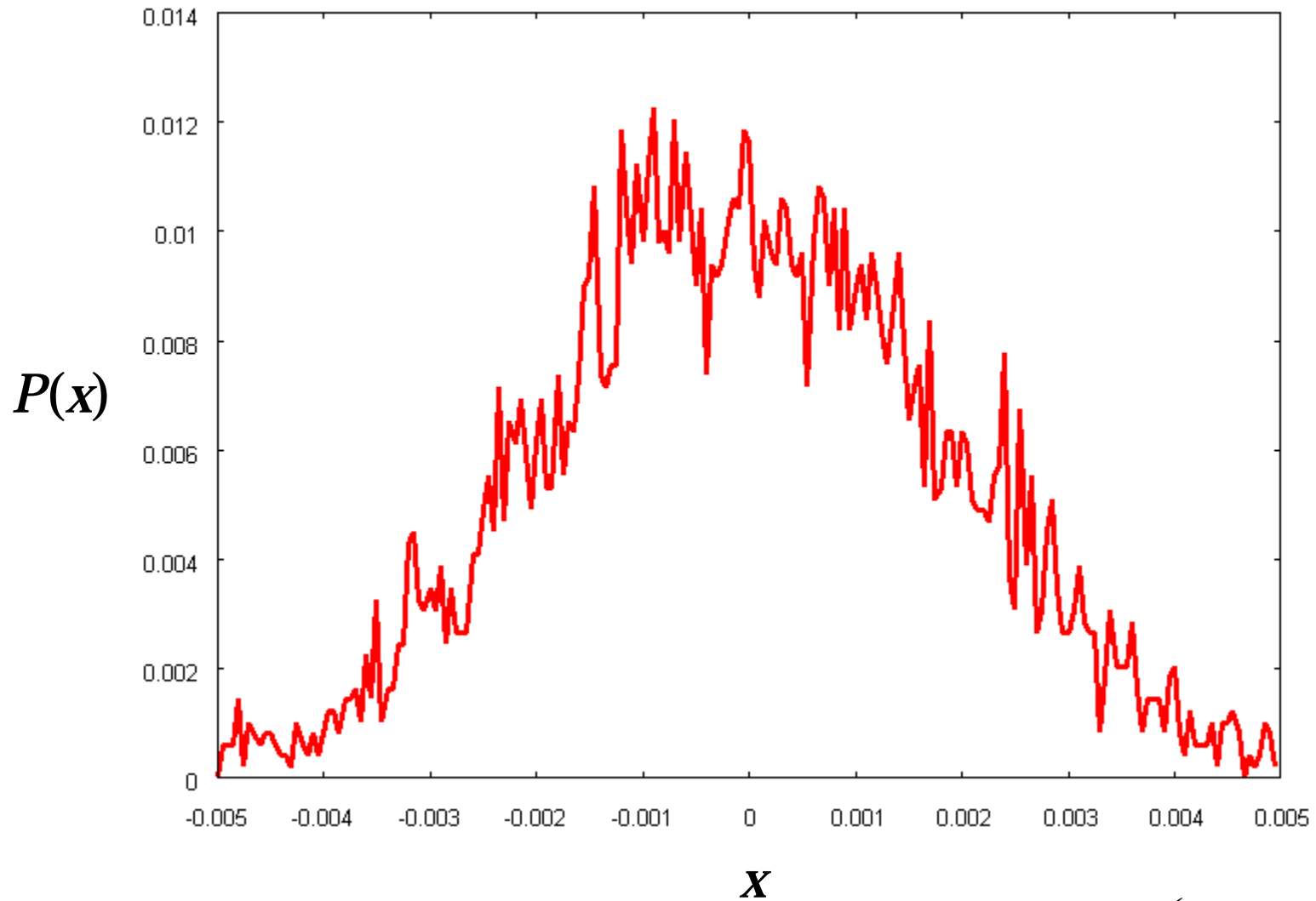
に対応するフォッカー-プランク方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left(\frac{1}{\gamma} \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \frac{k_B T}{\gamma} \right) P(\mathbf{x}, t)$$

この定常解は、

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{x})}{k_B T}\right)$$

分布

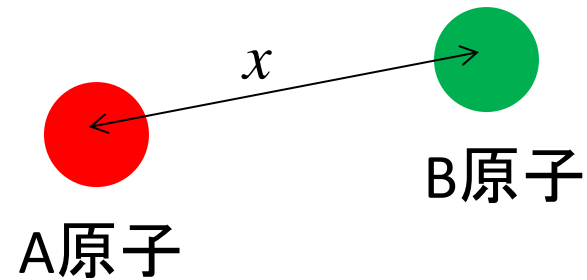
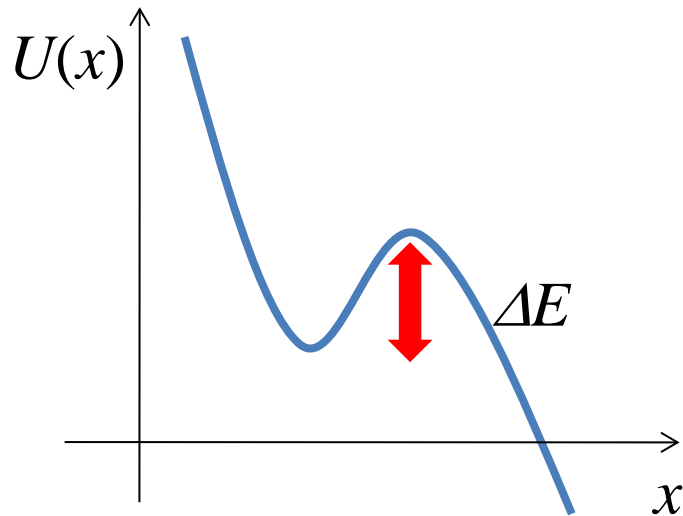


$$U(x) = ax^2/2$$

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

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

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

動的光散乱 (Dynamic Light Scattering)

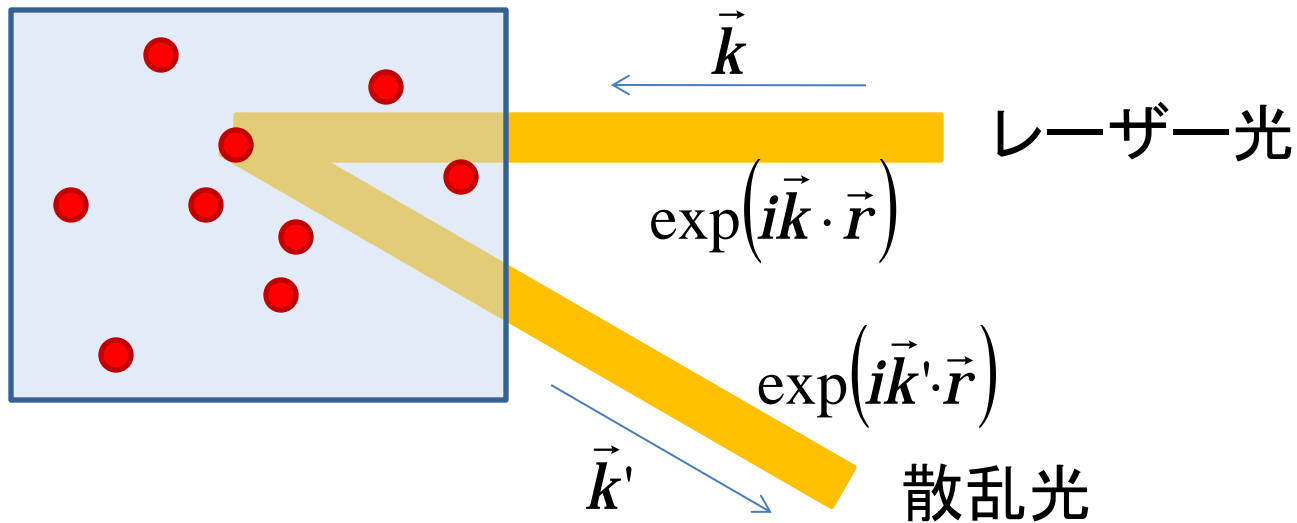
ブラウン運動を利用して、
粒子の大きさを測定

(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 $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}$

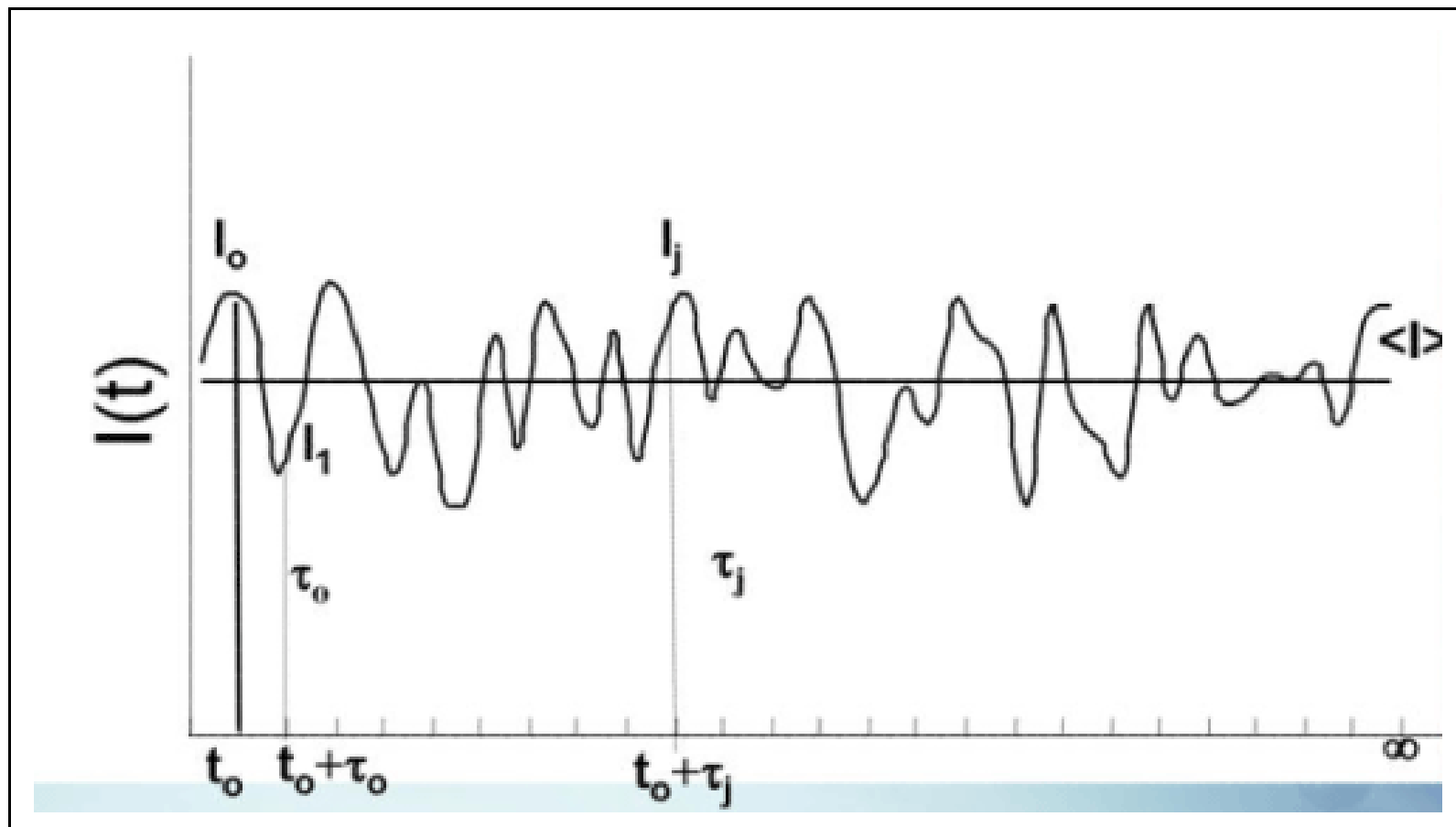
散乱光強度 $\propto \left| 1 + \exp(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R} \right|^2$

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

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

観察される散乱強度の概念図

散乱光強度

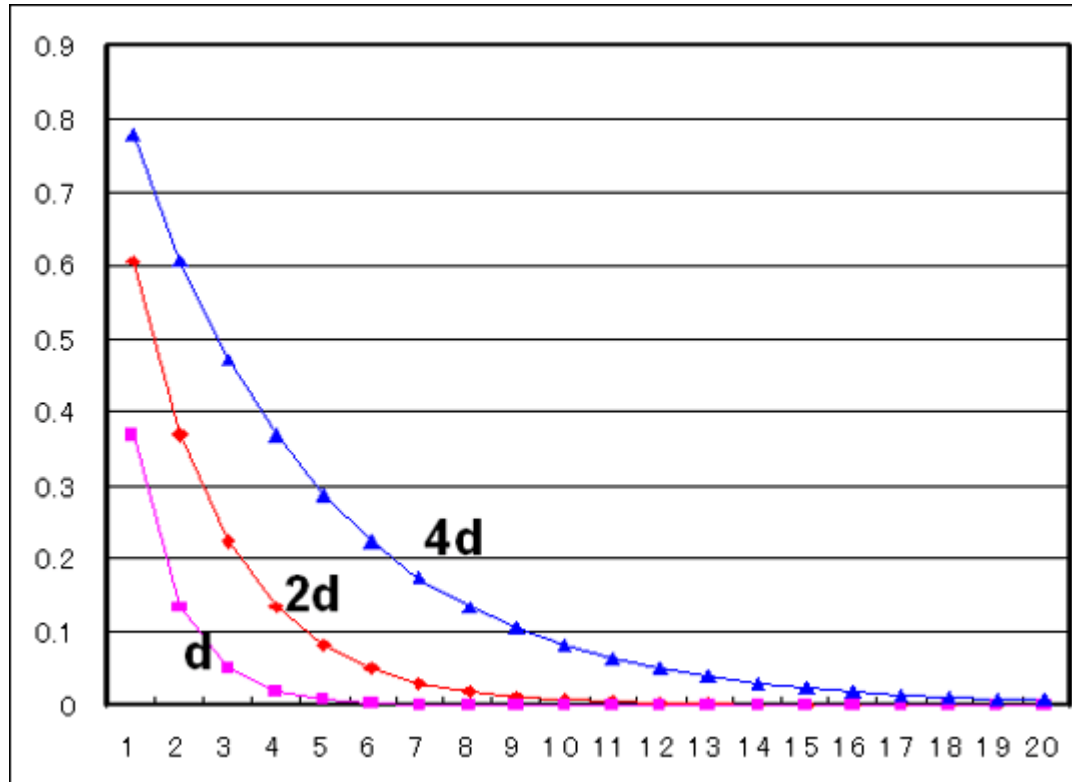


時刻

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： $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$