Part III. 拡散現象

6　拡散現象

6.1　拡散方程式

拡散の方程式は次のように導ける。ある物質の濃度を c の時空間での変化に注目する。連続の式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_c = 0. \tag{6.1}$$

ここで $\boldsymbol{J}_c$ は濃度 c に関するフラックスである。c は保存されることを示している。

拡散は濃度が高い場所から低い場所に物質が移動することである。フラックスは濃度の勾配に比例する：

$$\boldsymbol{J}_c = -\kappa \nabla c. \tag{6.2}$$

ここで κ は拡散係数であり、マイナス符号が付いている理由は、物質は勾配の反対方向に流れるからである。

(6.2) を (6.1) に代入すると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \kappa \Delta c \tag{6.3}$$

が導かれる。

6.2　任意の次元での拡散方程式の解

d 次元の拡散方程式は

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \kappa \Delta \right) c(\boldsymbol{x}, t) = 0 \tag{6.4}$$

で与えられる。ここで Δ は d 次元空間でのラプラシアンである。時刻 $t = 0$ に濃度場 $c_0(\boldsymbol{x})$ が与えられたとき、時刻 $t \geq 0$ での濃度場 $c(\boldsymbol{x}, t)$ がどのようになるかを知りたい。そのために次のようなグリーン関数 $G(\boldsymbol{x}, t)$ を定義する：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \kappa \Delta \right) G(\boldsymbol{x}, t) = \delta(\boldsymbol{x})\delta(t). \tag{6.5}$$

このグリーン関数を用いれば、

$$c(\boldsymbol{x}, t) = \int G(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}', t) c_0(\boldsymbol{x}') d\boldsymbol{x}' \tag{6.6}$$

と計算される。

(6.6) が正しいことは次のように示せる。(6.6) に左から

$$\frac{\partial}{\partial t} - \kappa \Delta$$

を演算して、(6.5) を用いると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-\kappa\Delta\right)c(\boldsymbol{x},t)=\int d\boldsymbol{x}\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\delta(t)c_0(\boldsymbol{x}')=c_0(\boldsymbol{x})\delta(t). \tag{6.7}$$

したがって $t>0$ では (6.4) と一致する。$t\to 0$ ではどう考えればよいか。式 (6.7) を $t=-\varepsilon$ から $t=\varepsilon$ まで積分すると、

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}dt\left(\frac{\partial}{\partial t}-\kappa\Delta\right)c(\boldsymbol{x},t)=\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}dtc_0(\boldsymbol{x})\delta(t).$$

左辺第１項は

$$c(\boldsymbol{x},t)\Big|_{-\varepsilon}^{\varepsilon}=c(\boldsymbol{x},\varepsilon)\ \xrightarrow{\varepsilon\to 0}\ c_0(\boldsymbol{x})$$

であり、第２項はゼロである。右辺は $c_0(\boldsymbol{x})$ であるので、(6.7) は $t\to 0$ でも正しい。ゆえに (6.6) が成り立つことは確認できた。

グリーン関数、デルタ関数を

$$\begin{aligned}G(\boldsymbol{x},t) &= \frac{1}{(2\pi)^{d+1}}\int d\boldsymbol{k}\int d\omega g(\boldsymbol{k},\omega)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)},\\ \delta(\boldsymbol{x})\delta(t) &= \frac{1}{(2\pi)^{d+1}}\int d\boldsymbol{k}\int d\omega\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}\end{aligned}$$

のように表し、これらを (6.5) に代入する。関数列 $\{\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}\}$ の直交性を用いると、

$$g(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{1}{-i\omega+\kappa k^2}$$

である。これを逆変換の式に代入すれば、

$$G(\boldsymbol{x},t)=\frac{1}{(2\pi)^{d+1}}\int d\boldsymbol{k}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\frac{1}{-i\omega+\kappa k^2}\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)} \tag{6.8}$$

である。ω の積分は複素積分を利用することにより実行できる。(6.8) の積分領域は $\omega=-\infty$ から $\omega=\infty$ であるが、ω を複素数に拡大する：$\omega=\omega_r+i\omega_i$. 実軸上の積分路に、下半面を周る半径が無限の半円を付け加える。その上では $\mathrm{e}^{-i\omega t}\sim\mathrm{e}^{\omega_i t}$ であるので、積分はゼロになる。なぜなら G は $t>0$ でしか定義されていないからである。(6.8) の実軸に沿った ω 積分は、実軸を右に行き、それから下に大きな半円をめぐる閉じた積分路をもつ複素積分に帰着する。非積分関数の極は $\omega=-i\kappa k^2$ であるので、コーシーの積分公式により、

$$G(\boldsymbol{x},t)=\frac{1}{(2\pi)^{d+1}}\int d\boldsymbol{k}(-2\pi i)i\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\kappa k^2 t}=\frac{1}{(2\pi)^d}\int d\boldsymbol{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\kappa k^2 t}$$

となる。

指数関数の肩は

$$i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\kappa k^2 t=\sum_{j=1}^{d}(ik_jx_j-\kappa k_j^2)$$

であるから、

$$G(\boldsymbol{x},t)=\Pi_{j=1}^{d}\frac{1}{2\pi}\int dk_j \mathrm{e}^{ik_jx_j-\kappa k_j^2 t}$$

となる。

この積分は**ガウス積分**と呼ばれ、次のように求められる。指数の肩を

$$-\kappa k_j^2 t+ik_jx_j=-\kappa t\left[k_j^2-\frac{ik_jx_j}{\kappa t}-\frac{x_j^2}{(2\kappa t)^2}+\frac{x_j^2}{(2\kappa t)^2}\right]=-\kappa t\left(k_j-\frac{ix_j}{2\kappa t}\right)^2-\frac{x_j^2}{4\kappa t}$$

のように書き換える。すると

$$\int_{-\infty}^{\infty}dk_j\mathrm{e}^{ik_jx_j-\kappa k_j^2 t}=\mathrm{e}^{-\frac{x_j^2}{4\kappa t}}\int_{-\infty}^{\infty}dk_j\mathrm{e}^{-\kappa t\left(k_j-\frac{ix_j}{2\kappa t}\right)^2}=\mathrm{e}^{-\frac{x_j^2}{4\kappa t}}\int_{-\infty-ix_j/2\kappa t}^{\infty-ix_j/2\kappa t}\mathrm{e}^{-\kappa t u^2}du.$$

u の積分路を虚軸方向に移動させても積分は変わらないので、

$$\text{上記の積分}=\mathrm{e}^{-\frac{x_j^2}{4\kappa t}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\kappa t u^2}du=\mathrm{e}^{-\frac{x_j^2}{4\kappa t}}\sqrt{\frac{\pi}{\kappa t}}$$

ゆえに

$$G(\boldsymbol{x},t)=\left(\frac{1}{4\pi\kappa t}\right)^{d/2}\mathrm{e}^{-r^2/(4\kappa t)} \tag{6.9}$$

である。ここで $r^2=\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}$ である。

3次元でのグリーン関数は別の方法でも求められる。$\boldsymbol{k}$ を極座標で表せば、

$$G=\frac{1}{(2\pi)^3}\int dkk^2\int d\theta\sin\theta\int d\varphi\mathrm{e}^{ikr\cos\theta-\kappa k^2 t}$$

である。φ で積分して、$\cos\theta=\mu$ と置けば、

$$G=\frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{\infty}dkk^2\int_{-1}^{1}d\mu\mathrm{e}^{ikr\mu-\kappa k^2 t}$$

μ について積分をすれば

$$G=\frac{1}{(2\pi)^2 ir}\int_{-\infty}^{\infty}k\mathrm{e}^{ikr-\kappa k^2 t}dk=\frac{1}{(2\pi)^2 ir}\frac{\partial}{\partial(ir)}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{ikr-\kappa k^2 t}dk$$

である。k の積分は以前のものと同じで $\sqrt{\pi/\kappa t}\mathrm{e}^{-r^2/(4\kappa t)}$ であるので、

$$G=\frac{1}{(4\pi\kappa t)^{3/2}}\mathrm{e}^{-r^2/(4\kappa t)}$$

となり、(6.9) と一致する。

6.3 濃度場の振る舞い

初期の濃度場 $c_0(\boldsymbol{x})$ に対する時刻 t での濃度場は

$$c(\boldsymbol{x},t) = \left(\frac{1}{4\pi\kappa t}\right)^{d/2} \int \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^2}{4\kappa t}\right) c_0(\boldsymbol{x}')d\boldsymbol{x}' \tag{6.10}$$

である。

初期に原点に N 個の粒子をばら撒いたとしよう。すると $c_0(\boldsymbol{x}) = N\delta(\boldsymbol{x})$ である。これを (6.10) に代入すると、

$$c(\boldsymbol{x},t) = N\left(\frac{1}{4\pi\kappa t}\right)^{d/2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{x}|^2}{4\kappa t}\right). \tag{6.11}$$

粒子の拡散の様子は $c(\boldsymbol{x},t)$ の $\boldsymbol{x}$ に関するモーメントで明らかにされる。平均 $\langle \boldsymbol{x} \rangle$ はゼロである。２次のモーメントである分散は

$$\begin{aligned} \left\langle x^2 \right\rangle &= \frac{1}{N}\int c(\boldsymbol{x},t)x^2 d\boldsymbol{x} = d\left(\frac{1}{4\pi\kappa t}\right)^{1/2} \int x_1^2 \left(-\frac{x_1^2}{4\kappa t}\right) dx_1 \\ &= 2d\kappa t \end{aligned} \tag{6.12}$$

となり、拡散における距離の分散は、時間に比例するというよく知られた結果が得られる。