

第 6 章・拡散

2023-04-14 22:53

これは L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, 2nd English edition, Pergamon Press, 1987. の内容を補ったノートである。内容の正確性は保証できないが、改善点・誤植（内容、体裁のどちらでも構わない）を見つけた方は筆者まで知らせてほしい。図がほとんどないが、徐々に付け加えていく予定である。

なお、♠ は第 2 版で新たに加わった部分、♠ ♠ は筆者が勝手に付け加えた部分である。また、目次、式や問題の番号、各節末尾の「目次へ戻る」ボタンにはハイパーリンクを設定し、利便性を高めたつもりである。本文中で頻繁に参照する文献の略称は以下の通りである。

- 今井→今井功『物理学選書(4) 流体力学（前編）』裳華房，1974
- 巽→巽友正『新物理学シリーズ 21 流体力学』培風館，1982
- Lamb → H. Lamb, *Hydrodynamics*, 6th ed., Cambridge, 1932（邦訳あり）
- 『力学』、『統計物理学』、『物理的運動学』→それぞれ、ランダウ＝リフシッツ理論物理学教程の第 1 巻，第 5 巻，第 10 巻。

目次

§ 58 混合流体の方程式	1
§ 59 質量拡散と熱拡散の係数	3
§ 60 懸濁粒子の拡散	7

§ 58 混合流体の方程式

これまでの議論では、流体が完全に一様であると仮定してきた。各点で組成が異なるような混合流体を考える場合には、流体力学の方程式を変更しなければならない。

ここでは、2 つの成分を持つ混合流体のみを扱うことにする。混合流体の組成は濃度 c ，すなわち体積要素内の流体の全質量に対する、ある成分の質量の比によって記述される。

時間が経つと、一般に濃度の分布は変化する。これには 2 つの変化がある。まず、流体のマクロな運動がある場合には、流体のある一部分はそれ自体として動き、内部の組成は変化しない。その結果、純粋に力学的な混合が生じる。運動する各部分の組成は変化しないが、空間の各点における濃度は時間とともに変化する。実際には、熱伝導や内部摩擦が起こるのだが、これらを無視すれば、濃度の変化は熱力学的な可逆過程であり、エネルギーの散逸を伴わない。

次に、組成の変化は、流体のある部分から別の部分へ成分が分子的に輸送されることでも生じる。流体の各微小部分の間で起こる、成分の直接的な交換による濃度の均一化の過程は**拡散**と呼ばれる。拡散は不可逆過程であり、熱伝導や粘性と同様、混合流体中でエネルギーが散逸する原因の 1 つである。

流体の（全）密度を ρ とすると，全質量に対する連続の式は，前と同様

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (58.1)$$

である．この式は，ある体積の流体の全質量は，この体積に流体が出入りすることによってのみ変化することを示している．

厳密には，混合流体では速度の概念そのものを定義し直さなければならないことを強調しておこう．連続の式を (58.1) の形に書くことにより，速度は以前と同様に，単位質量の流体の全運動量として定義される．

Navier-Stokes 方程式も前と同じである．以下では，混合流体の残りの方程式を導くことにしよう．

拡散がない場合には，ある流体要素の組成は動いている間も変化しない．このことは

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} c = 0$$

を意味している．(58.1) を用いれば

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho c \mathbf{v}) = 0$$

となり，ある成分の質量 ρc に対する連続の式を得る．積分形では

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho c \, dV = - \int \rho c \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

であり，任意の体積中のこの成分の変化率は，流体の運動により体積の表面を通して輸送される量に等しい．

拡散がある場合，流体の運動によるフラックス $\rho c \mathbf{v}$ の他に，（静止流体中でも存在する）成分の輸送を担う別のフラックスが存在する．この拡散フラックス密度を \mathbf{i} としよう．つまり，単位時間に単位面積を通して拡散により運ばれる成分の質量である*1．

よって，任意の体積中の成分量の変化率は

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho c \, dV = - \int \rho c \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} - \int \mathbf{i} \cdot d\mathbf{S}$$

であり，微分形では

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho c \mathbf{v}) = - \operatorname{div} \mathbf{i} \quad (58.2)$$

となる．(58.1) を用いると，1つの成分に対する連続の式は

$$\rho \frac{Dc}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} c \right) = - \operatorname{div} \mathbf{i} \quad (58.3)$$

とも書ける．

もう1つの方程式を導くために，流体の熱力学的量が濃度の関数でもあることに注意して，§ 6，§ 49 と同様の議論を行おう．この場合，混合流体の化学ポテンシャルを μ とすると

$$d\varepsilon = Tds + \frac{p}{\rho^2} d\rho + \mu dc$$

であり， $d\varepsilon$ に新たに μdc を加えなければならない．よって § 6 の途中式と見比べることにより， $\rho T \frac{Ds}{Dt}$ となっている部分を

$$\rho T \frac{Ds}{Dt} + \rho \mu \frac{Dc}{Dt} = \rho T \frac{Ds}{Dt} - \mu \operatorname{div} \mathbf{i}$$

*1 2成分のフラックス密度の和は，もちろん $\rho \mathbf{v}$ でなければならない．つまり，一方が $\rho c \mathbf{v} + \mathbf{i}$ なら他方は $\rho(1-c)\mathbf{v} - \mathbf{i}$ である．

としなければならない ((58.3) を用いた). したがって (49.4) は $(-\kappa \text{grad } T$ の代わりに一般的な表式 \mathbf{q} を用いて)

$$\begin{aligned}\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } s \right) &= \sigma'_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \text{div } \mathbf{q} + \mu \text{div } \mathbf{i} \\ &= \sigma'_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \text{div}(\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}) - \mathbf{i} \cdot \text{grad } \mu\end{aligned}\quad (58.6)$$

となる.

こうして我々は, 混合流体の完全な方程式系 (連続の式 (58.1), Navier-Stokes 方程式, ある成分の連続の式 (58.2), エントロピー変化の式 (58.6)) を得た. 未知数として c が加わったため, 1 成分の流体の方程式よりも多くなっている.

ここで, (58.2)(58.6) はそのままでは, 単に方程式の形を決めているに過ぎないことに注意せよ. なぜなら, \mathbf{i}, \mathbf{q} の具体的な形が決まっていないからである. § 59 で, \mathbf{i}, \mathbf{q} を濃度/温度の勾配で表すことを学ぶ.

流体の全エントロピーの変化は, (49.4) の代わりに (58.6) を用いることにより

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho s \, dV = \int \frac{\Phi}{T} dV - \int \frac{(\mathbf{q} - \mu \mathbf{i}) \cdot \text{grad } T}{T^2} dV - \int \frac{\mathbf{i} \cdot \text{grad } \mu}{T} dV \quad (58.7)$$

となる (Φ は粘性の散逸関数である).

↑ 目次へ戻る

§ 59 質量拡散と熱拡散の係数

拡散フラックス \mathbf{i} と熱フラックス \mathbf{q} は, 流体に濃度や温度の勾配が存在することにより生じる. しかし, \mathbf{i} が濃度勾配のみに, \mathbf{q} が温度勾配のみに依存すると考えてはならない. 実際には, 各フラックスは両方の勾配に依存する.

濃度や温度の勾配が小さい場合には, \mathbf{i} や \mathbf{q} が $\text{grad } \mu$ と $\text{grad } T$ の 1 次関数であるとしてよい (§ 49 と同様の理由で, \mathbf{i} や \mathbf{q} は圧力勾配には依存しない). そこで

$$\mathbf{i} = -\alpha \text{grad } \mu - \beta \text{grad } T, \quad \mathbf{q} = -\delta \text{grad } \mu - \gamma \text{grad } T + \mu \mathbf{i} \quad (1)$$

と書こう.

係数 β, δ の間には単純な関係が成り立つ. これは輸送係数に関する Onsager の**相反定理**の帰結であり, その概略は以下の通りである (『統計物理学』 § 120 参照).

ある閉じた系を考え, x_a ($a = 1, 2, 3, \dots$) を系の状態を記述する量としよう. 統計力学的平衡状態における x_a の値は, 系全体のエントロピー S が最大になるという条件により決定される. つまり,

$$X_a \equiv -\frac{\partial S}{\partial x_a} \quad (59.1)$$

とするとき, 全ての a に対して $X_a = 0$ でなければならない.

系は平衡状態に近い状態であると仮定する. つまり, 全ての x_a は平衡状態での値からわずかに異なるだけで, X_a は小さいとする. この系では, 系を平衡状態に向かわせるような過程が起こる. x_a の時間変化を \dot{x}_a の級数で展開して 1 次まで取る.

$$\dot{x}_a = -\sum_b \gamma_{ab} X_b \quad (59.2)$$

相反定理は、**輸送係数** γ_{ab} が添字 a, b に関して対称であることを主張する（証明は『統計物理学』を見よ）。

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ba} \quad (59.3)$$

また (59.2) より、エントロピーの時間変化率は

$$\dot{S} = \sum_a \frac{\partial S}{\partial x_a} \dot{x}_a = - \sum_a X_a \dot{x}_a \quad (59.4)$$

で与えられる（もし x_a が座標の関数なら、 a に関する和だけでなく、系の体積での積分も行わなければならない）。

今考えている問題では、 \dot{x}_a として $\mathbf{i}, \mathbf{q} - \mu \mathbf{i}$ の成分を取ることにする。すると、(58.7) と (59.4) を見比べることにより、 X_a は $\frac{1}{T} \text{grad } \mu, \frac{1}{T^2} \text{grad } T$ の成分に対応することが分かる。よって①を

$$\mathbf{i} = -\alpha T \cdot \frac{1}{T} \text{grad } \mu - \beta T^2 \cdot \frac{1}{T^2} \text{grad } T, \quad \mathbf{q} - \mu \mathbf{i} = -\delta T \cdot \frac{1}{T} \text{grad } \mu - \gamma T^2 \cdot \frac{1}{T^2} \text{grad } T$$

と書くことにより、輸送係数の対称性から

$$\beta T^2 = \delta T \quad \therefore \quad \delta = \beta T$$

が成り立つことが分かり、①は

$$\mathbf{i} = -\alpha \text{grad } \mu - \beta \text{grad } T, \quad \mathbf{q} = -\beta T \text{grad } \mu - \gamma \text{grad } T + \mu \mathbf{i} \quad (59.5)$$

となる。第1式より $\text{grad } \mu = -\frac{1}{\alpha}(\mathbf{i} + \beta \text{grad } T)$ であり、これを第2式に代入して

$$\mathbf{q} = \frac{\beta T}{\alpha}(\mathbf{i} + \beta \text{grad } T) - \gamma \text{grad } T + \mu \mathbf{i}.$$

よって

$$\mathbf{i} = -\alpha \text{grad } \mu - \beta \text{grad } T, \quad \mathbf{q} = \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha} \right) \mathbf{i} - \kappa \text{grad } T, \quad (59.6)$$

$$\kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha} \quad (59.7)$$

となる。

もし拡散フラックス \mathbf{i} が 0 なら、**純粋な熱伝導**となる。これは $\alpha d\mu + \beta dT = 0$ のときに成り立つ。これを積分することにより、拡散フラックスが 0 の時の濃度の温度依存性 $f(c, T) = 0$ が得られる。また、 $\mathbf{i} = \mathbf{0}$ なら $\mathbf{q} = -\kappa \text{grad } T$ であるから、 κ は熱伝導度であることが分かる。

さて、変数として p, T, c を選ぶと

$$\text{grad } \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \text{grad } c + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, p} \text{grad } T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c, T} \text{grad } p$$

が成り立つ。Gibbs の自由エネルギーから導かれる Maxwell 関係式 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p, T}$ (V は比体積) も用いると

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= -\alpha \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \text{grad } c + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, p} \text{grad } T + \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p, T} \text{grad } p \right] - \beta \text{grad } T \\ &= -\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \left[\text{grad } c + \frac{\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c, p} + \beta}{\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T}} \text{grad } T + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T}} \text{grad } p \right]. \end{aligned}$$

ここで

$$D = \frac{\alpha}{\rho} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T}, \quad \frac{\rho k_T D}{T} = \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \beta, \quad (59.9)$$

$$k_p = p \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T}} \quad (59.10)$$

により係数 D, k_T, k_p を定義すると

$$\mathbf{i} = -\rho D \left(\text{grad } c + \frac{k_T}{T} \text{grad } T + \frac{k_p}{p} \text{grad } p \right) \quad (59.11)$$

となる. また (59.9) から

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{k_T}{T} \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} \\ \therefore \frac{\beta T}{\alpha} &= k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} \end{aligned}$$

であるから

$$\mathbf{q} = \left[k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \mu \right] \mathbf{i} - \kappa \text{grad } T \quad (59.12)$$

を得る.

係数 D は**拡散係数**または**質量輸送係数**と呼ばれ, (温度や圧力の勾配がなく) 濃度勾配のみが存在するときの拡散フラックスを与える. 温度勾配による拡散フラックスは**熱拡散係数** $k_T D$ により与えられ, 無次元数 k_T は**熱拡散比**と呼ばれる.

(59.11) の最後の項は, 流体中に (例えば外力場によって作られた) 顕著な圧力勾配が存在する場合にのみ考慮される. 係数 $k_p D$ は**圧拡散係数**と呼ぶことができる.

1 成分の流体では, もちろん拡散フラックスは存在しない. よって $c \rightarrow 0$ または 1 の極限では, k_T と k_p は 0 になる.

エントロピーが増加しなければならないという条件は, (59.6) の係数に制約を加える. (58.7) に代入することにより

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \rho s \, dV &= \int \frac{\Phi}{T} dV - \int \frac{\left(\frac{\beta T}{\alpha} \mathbf{i} - \kappa \text{grad } T \right) \cdot \text{grad } T}{T^2} dV - \int \frac{\mathbf{i} \cdot \left(-\frac{1}{\alpha} \right) (\mathbf{i} + \beta \text{grad } T)}{T} dV \\ &= \int \frac{\Phi}{T} dV + \int \frac{\kappa (\text{grad } T)^2}{T^2} dV + \int \frac{\mathbf{i}^2}{\alpha T} dV. \end{aligned} \quad (59.13)$$

よって, $\kappa > 0$ に加えて $\alpha > 0$ でなければならない. 熱力学不等式 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} > 0$ (『統計物理学』 § 96 を見よ) より, 拡散係数 D も正でなければならない. しかし, k_T, k_p は正にも負にもなりうる.

以上の \mathbf{i} や \mathbf{q} の表式を (58.3) や (58.6) に代入すれば, 混合流体の方程式系が完成するが, 長くなるからやめておく. ここでは, 圧力勾配が大きい場合を考える. さらに, 濃度や温度の変化が小さいために, (一般には c や T の関数である) (59.11)(59.12) に現れる係数は定数とみなせると仮定する. さらに, 濃度や温度の勾配による流れを除けば, 流体のマクロな運動は存在しないと仮定する. この場合の速度は $\text{grad } c$ や $\text{grad } T$

に比例するから, (58.3) や (58.6) で \boldsymbol{v} が含まれる項は 2 次以上として無視することができる. また (58.6) で $\boldsymbol{i} \cdot \text{grad } \mu$ も 2 次のオーダーである. よって

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial c}{\partial t} &= -\text{div } \boldsymbol{i} \\ \rho T \frac{\partial s}{\partial t} &= -\text{div}(\boldsymbol{q} - \mu \boldsymbol{i}) \end{cases} \quad (2)$$

となる.

第 1 式は

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial c}{\partial t} &= -\text{div} \left[-\rho D \left(\text{grad } c + \frac{k_T}{T} \text{grad } T \right) \right] \\ \therefore \frac{\partial c}{\partial t} &= D \left(\Delta c + \frac{k_T}{T} \Delta T \right) \end{aligned} \quad (59.14)$$

となる ($1/T$ の微分は高次のオーダーとして現れるから無視することができる). 次に, ②の第 2 式の $\frac{\partial s}{\partial t}$ を書き換えよう. Maxwell 関係式 $-\left(\frac{\partial s}{\partial c}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c}$ を用いると

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{c,p} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial c}\right)_{T,p} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_p}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial c}{\partial t}.$$

よって第 2 式は

$$\rho T \left[\frac{c_p}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial c}{\partial t} \right] = -\text{div} \left[\left\{ k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{c,p} \right\} \left\{ -\rho D \left(\text{grad } c + \frac{k_T}{T} \text{grad } T \right) \right\} - \kappa \text{grad } T \right].$$

やはり T の微分を無視することができるから

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial c}{\partial t} = \rho D \left\{ k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{c,p} \right\} \left(\Delta c + \frac{k_T}{T} \Delta T \right) + \kappa \Delta T$$

右辺の $\left(\Delta c + \frac{k_T}{T} \Delta T \right)$ を (59.14) を用いて書き換えれば

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \cancel{\rho T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,c} \frac{\partial c}{\partial t}} &= \rho \left\{ k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} - \cancel{T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{c,p}} \right\} \frac{\partial c}{\partial t} + \kappa \Delta T. \\ \therefore \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{k_T}{c_p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial t} &= \chi \Delta T. \end{aligned} \quad (59.15)$$

線形方程式系 (59.14)(59.15) は, 流体中の濃度と温度の分布を与える.

濃度が小さい場合は特に重要である. $c \rightarrow 0$ では $k_T \rightarrow 0$ (しかし D は有限のまま) であるから

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (59.16)$$

および $\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T$ となる.

(59.16) の境界条件は, 場合によって異なる.

- 物体の表面が流体に溶けない場合、拡散フラックス $i = -\rho D \text{grad } c$ の法線成分は 0 でなければならないから $\frac{\partial c}{\partial n} = 0$ である。
- 物体が流体に溶けることができ、物体から拡散がある場合、表面付近では速やかに平衡状態になり、流体の濃度は飽和濃度 c_0 に等しくなる。つまり境界条件は $c = c_0$ である。
- 固体表面が拡散物質を吸収する場合、 $c = 0$ となる。これは例えば、固体表面で化学反応が起こる場合に見られる。

純粋な拡散方程式 (59.16) は純粋な熱伝導方程式と全く同じ形をしている。よって § 51-52 で得られた式を、 T を c に、 χ を D に置き換えるだけで当てはめることができる。断熱の境界条件は不溶表面の条件に、一定温度の境界条件は表面での溶出の条件に対応する。

特に (51.5) との類似から、 $t = 0$ で溶質が原点に集中していた場合の、 $t > 0$ での濃度分布を書き下すことができる。

$$c(r, t) = \frac{M}{8\rho(\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (59.17)$$

ここで M は溶質の全質量である。

問題などは省略する。

↑ 目次へ戻る

§ 60 懸濁粒子の拡散

流体中の分子運動により、懸濁粒子は不規則に運動する (Brown 運動)。 $t = 0$ で粒子が原点にあるとしよう。粒子のその後の運動は拡散とみなすことができ、濃度は、ある体積要素内に粒子が存在する確率を表す。その確率を求めるために、拡散方程式の解 (59.17) を用いよう (この方法を用いることができるのは、希薄溶液の拡散では、各粒子が互いにほとんど影響を及ぼさず、各粒子の運動が独立であるとみなせるからである)。

時刻 t に、原点からの距離が $r \sim r + dr$ の領域に粒子が存在する確率を $w(r, t) dr$ としよう。(59.17) で $M/\rho = 1$ とし、球殻の体積 $4\pi r^2 dr$ をかければ

$$w(r, t) dr = \frac{1}{2\sqrt{\pi(Dt)^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) r^2 dr. \quad (60.1)$$

平均二乗距離

$$\overline{r^2} \equiv \int_0^\infty r^2 w(r, t) dr \quad (60.2)$$

は

$$\begin{aligned} \overline{r^2} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi(Dt)^3}} \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) dr \\ &\leftarrow \text{積分公式} \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi(Dt)^3}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\pi(4Dt)^5} = 6Dt. \end{aligned} \quad (60.3)$$

よって粒子の平均移動距離は \sqrt{t} に比例する。

懸濁粒子の拡散係数は**移動度**と呼ばれるものから計算することができる。粒子に一定の外力 f (例えば重力) が働いているとしよう。定常状態では、各粒子に働く力は運動する粒子に働く抗力と釣り合わなければならない

い、速度が小さい場合には、抗力は速度に比例し、 \mathbf{v}/b と書ける (b は定数). これを外力 \mathbf{f} と等しいと置いて

$$\mathbf{v} = b\mathbf{f} \quad (60.4)$$

を得る. よって、外力の作用により生じる速度は外力に比例する. b は**移動度**と呼ばれ、原理的には流体力学の方程式から計算することができる. 例えば、半径 R の球に働く抗力は ((20.14) から) $6\pi\eta R\mathbf{v}$ であるから、移動度は

$$b = \frac{1}{6\pi\eta R} \quad (60.5)$$

となる. 粒子が球状でない場合には、抗力と速度の方向は異なり、 $f_i = a_{ij}v_j$ となる. a_1, a_2, a_3 を a_{ij} の主値とすると

$$b = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_3} \right). \quad (60.6)$$

さて、移動度 b と拡散係数 D の関係を導こう. そのために拡散フラックス \mathbf{i} を書き下す. (温度が一定と仮定すれば) 濃度勾配による拡散フラックスは $-\rho D \text{grad } c$ である. また、外力によって生じる速度 \mathbf{v} の寄与は $\rho c \mathbf{v} = \rho c b \mathbf{f}$ である. よって

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= -\rho D \text{grad } c + \rho c b \mathbf{f} \\ &= -\frac{\rho D}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,p}} \text{grad } \mu + \rho c b \mathbf{f} \end{aligned} \quad (60.7)$$

となる. μ は懸濁粒子の化学ポテンシャルであり、その濃度依存性は (希薄溶液の場合)

$$\mu = k_B T \log c + \Psi(p, T)$$

であるから (『統計物理学』 § 87),

$$\mathbf{i} = -\frac{\rho D c}{k_B T} \text{grad } \mu + \rho c b \mathbf{f}.$$

熱力学的平衡状態では拡散がなく $\mathbf{i} = \mathbf{0}$ である. 一方、外力が存在する場合の平衡条件は、懸濁粒子のポテンシャルエネルギーを U として $\mu + U = \text{const.}$ すなわち $\text{grad } \mu = -\text{grad } U = \mathbf{f}$ である. したがって

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\rho D c}{k_B T} + \rho c b \right) \mathbf{f} &= \mathbf{0} \\ \therefore D &= k_B T b. \end{aligned} \quad (60.8)$$

これが拡散係数と移動度の間の Einstein の関係式である. 特に球状粒子の場合、(60.5) を代入し

$$\therefore D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (60.9)$$

を得る (Stokes-Einstein の関係式). この式は Avogadro 数の測定に使われた、歴史的に重要な式である.

懸濁粒子の並進 Brown 運動と拡散の関係を考えたのと同様に、回転 Brown 運動と拡散の関係を考えることができる. 並進拡散係数が抗力から計算されたように、回転拡散係数は回転する粒子に働く力のモーメントから計算することができる.

問題 60.1

1 次元 Brown 運動において、粒子は壁 $x = 0$ に到達すると吸着して止まるものとする. $t = 0$ で $x = x_0$ にある粒子が時刻 t までに壁に到達する確率を求めよ.

【解答】 粒子の存在確率 $w(r, t)$ は、

- 初期条件: $t = 0$ で $w = \delta(x - x_0)$
- 境界条件: $x = 0$ で $w = 0$

のもとで拡散方程式を解くことで得られる. 式 (52.4) で $T_0(x) \rightarrow \delta(x - x_0)$ として

$$w(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right] - \exp \left[-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt} \right] \right\}$$

となる.

単位時間に壁に吸着する確率は, $x = 0$ での拡散フラックス $D \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_{x=0}$ で与えられる. よって求める確率は

$$\begin{aligned} W(t) &= D \int_0^t \frac{\partial w(x, t')}{\partial x} \Big|_{x=0} dt' \\ &= D \int_0^t \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt'}} \left\{ -\frac{2(x - x_0)}{4Dt'} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt'} \right] + \frac{2(x + x_0)}{4Dt'} \exp \left[-\frac{(x + x_0)^2}{4Dt'} \right] \right\} dt' \\ &= D \int_0^t \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt'}} \cdot \frac{x_0}{Dt'} e^{-x_0^2/4Dt'} dt' \\ &\quad \frac{x_0}{2\sqrt{Dt'}} = y \text{ とおくと } -\frac{x_0}{4\sqrt{Dt'}^3} dt' = dy \\ &= \int_{-\infty}^{x_0/2\sqrt{Dt}} \left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_0/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= \operatorname{erfc} \left(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} \right). \end{aligned}$$

問題 60.2

懸濁粒子が大きな角度を回転するのにかかる時間のオーダー τ を求めよ.

【解答】 粒子の大きさを a とすると, τ は a 程度の距離を Brown 運動により移動するのにかかる時間である. よって (60.3) から $\tau \sim \frac{a^2}{D}$ となる. (60.9) より $D \sim \frac{k_B T}{\eta a}$ であるから

$$\tau \sim \frac{\eta a^3}{k_B T}.$$

↑ 目次へ戻る