

放物空間における Brown 粒子の運動

大分大学工学部応用数学教室

沖野 隆久

要旨

Einstein は Brown 粒子が放物線則にしたがってランダム運動をすることを理論的に明らかにした。その後、このことは Perrin の実験によって確認された。Fick の拡散方程式は、直接には放物線則に関係していないけれども、Brown 粒子の 3 次元空間 (x, y, z) における運動は時空 (t, x, y, z) に関する Fick の拡散方程式を用いて解析されてきた。拡散係数の濃度依存性および生成消滅源の存在を無視できるとき、Fick の拡散方程式は数学的には放物型の線形偏微分方程式として発展方程式に属する。放物空間 $(xt^{-0.5}, yt^{-0.5}, zt^{-0.5})$ における拡散流束を意味する新基本方程式を定義することで、Brown 粒子の運動は楕円型の線形偏微分方程式である Poisson 方程式で表わすことができる。従来、Fick の拡散方程式で解析されてきた問題はすべて Poisson 方程式の問題として解析できるだけでなく、放物空間における解析は従来の解析方法に比して極めて優位であることが判明した。

一方、拡散係数が濃度に依存するときは、Brown 粒子の運動は Fick の非線形拡散方程式で記述され、1 次元空間 (t, x) の場合でさえも、その数学的な解は報告されていない。この問題について、Boltzmann は 1 次元空間の Fick の非線形偏拡散方程式に放物線則を導入して 1 次元放物空間の常微分方程式に変換した。しかしながら、その数学的な解は依然報告されていない。そこで、放物空間における新基本方程式として導出した積分微分方程式を相互拡散問題に適用して近似解析した結果、この解析解は実験結果をよく再現していることが判明した。さらに、2~3 次元問題についても近似解が解析的に得られた。このように、Brown 粒子の運動を放物空間の問題として解析できる数学システムが確立された。今後、この新基本方程式はあらゆる Brown 粒子の運動を解析する上で Fick の拡散方程式に替わる重要なものとなるであろう。

1. 概要

Brown 運動に関する解析学的研究課題は、物質科学での微粒子の運動に限らず、複雑系科学としての生命科学、情報科学、さらには社会科学に至るまで広範多岐である。本研究では、固体、液体、気体の物質の状態を問わず、相互拡散をも含むすべての状態間における Brown 粒子の運動について、その物理系の解析を試みる。

Fick¹⁾ (1855)により提唱された連続方程式または拡散あるいは熱方程式は保存系の物理現象の解析に用いられ、物理学における最重要な発展方程式の 1 つであり、数学的にもこの線形偏微分方程式は研究され、物理現象の解析に広く用いられてきた。しかしながら、拡散係数が濃度に依存するような場合、拡散方程式は時空 (t, x, y, z) における非線形偏

微分方程式となり、未だ 1 次元空間 (t, x) の問題でさえも解かれていない。

Boltzmann²⁾ (1894)は、1 次元空間 (t, x) における濃度 $C(t, x)$ に関する Fick の偏微分方程式について変数変換 $\tau = t, \xi_1 = xt^{-0.5}$ をして、 ξ_1 に関する常微分方程式を導出した。

ここで、初期条件に関連して $\partial C / \partial \tau = 0$ が成立することは注目に値する。Einstein³⁾ (1905) は Brown 粒子が放物線則にしたがってランダム運動することを理論的に明らかにした。その後、このことは Perrin⁴⁾ (1908)による実験で確認された。したがって、Fick の方程式に放物線則を取り入れた Boltzmann 変換は物理的に妥当なものである。

拡散係数が濃度に依存する場合、拡散係数は濃度を介して ξ_1 の関数となり、Boltzmann 変換式は非線形常微分方程式となるばかりではなく、新たに拡散係数と濃度の関係式が得られなければ、数学的な解析は不可能である。そこで、Matano⁵⁾ (1933)は固体金属拡散対の相互拡散実験で得られた濃度距離曲線を Boltzmann 変換式に用いて拡散係数の挙動を求めた。この経験的な解析方法は Boltzmann-Matano 法と称され、今日までこの分野における拡散係数に関する知見を得る唯一の解析方法として広く用いられてきた。しかしながら、依然として拡散問題の数学的な解が得られたわけではない。

Okino⁶⁾ (2011)は、 $\xi_2 = yt^{-0.5}, \xi_3 = zt^{-0.5}$ として放物空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) で Fick の第 1 法則に対応する拡散流束 $|J(\xi_1, \xi_2, \xi_3)\rangle$ を定義した。この拡散流束の定義式は拡散係数の濃度依存性に無関係に成立し、 $|J(\xi_1, \xi_2, \xi_3)\rangle$ は (ξ_1, ξ_2, ξ_3) の関数として把握でき、拡散問題の解析に用いることができる。特に拡散係数が濃度に依存しない線形の場合、ここで定義された基本式は、従来の Laplace あるいは Fourier の積分変換による解析方法に比して、極めて簡単に拡散問題を解析できる⁶⁻⁷⁾。一方、Fick の第 1 法則での拡散流束 $|J(t, x, y, z)\rangle$ は (t, x, y, z) の具体的な関数として知ることができず、拡散問題の解析に用いられることはない。さらに Fick の第 2 法則に対応する Brown 粒子の運動全般について成立する新基本方程式を求めた。

拡散係数の濃度依存性が無視できない場合、ここで求めた拡散方程式を数学的に解くためには、新たな拡散係数と濃度の関係式が必要である。そこで、拡散係数の濃度依存性を表す数学的な関係式から、物理的には放物空間における拡散流束の関係式を導出した。これにより拡散係数の濃度依存性に無関係に Brown 粒子の運動全般について数学的に解析できるステムが完備された。しかしながら、拡散係数の濃度依存性が無視できないとき、非線形偏微分方程式を解析することは容易ではない。1 次元の場合は、新基本方程式は積分微分方程式となり、これを近似解析して任意の初期条件に対して成立する物理的に有意な解析解がこの分野において初めて得られた。これを固体金属間の相互拡散問題に適用し、

Boltzmann-Matano 法と比較検討した結果、この解析解は実験結果をよく再現していることが判明した。換言すれば、相互拡散実験が困難あるいは不可能な物理系に対して、本研究での解析方法は Brown 粒子の挙動を把握できる極めて有効なものである。

特に拡散係数の濃度依存性が無視できるとき、ここで求めた拡散方程式はよく知られた楕円型の Poisson の方程式となるが、Poisson 方程式の特解は非斎次項の関数形から自明となり、結果的に拡散方程式の解は与えられた初期・境界条件を満たす Laplace 方程式の解を特定することに帰着する。放物型の拡散方程式を放物空間における Poisson 方程式に変換したことで、拡散挙動は Poisson 方程式の非斎次項に取り込まれ、Laplace 方程式の解は定数となり、Laplace 方程式は初期・境界値を決定する役割のみを演じることが判明した⁸⁾。

拡散係数の濃度依存性が無視できる拡散問題について、放物空間における楕円型偏微分方程式による解析方法と放物型拡散方程式による従来の解析方法を比較検討する。Fick の拡散方程式が適用できるすべての問題に本研究で提唱した放物空間における拡散方程式は適用でき、さらに 4 次元時空 (t, x, y, z) での偏微分方程式が 3 次元空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) に縮減されたことで、Fick 拡散方程式に比して解析が相当簡便になることが明らかにされるであろう。また、拡散係数が濃度に依存する場合について、2 または 3 次元問題を近似解析し、解析解が得られた。ここで提唱された新しい数学的解析システムは、今後さまざまな科学分野における Brown 問題の解析において従来の解析方法を凌駕する極めて重要なものとなるであろう。

2. 基本方程式

時空 (t, x, y, z) における Fick の拡散方程式は、濃度 $C(t, x, y, z)$ および拡散係数 D として拡散流束を

$$\langle J(t, x, y, z) \rangle = -D \langle \nabla C(t, x, y, z) \rangle \quad (1)$$

と定義することで、ベクトル量 $\langle J(t, x, y, z) \rangle$ に発散の定理を用いて物質保存則を意味する

$$\langle \nabla \langle D \nabla C(t, x, y, z) \rangle \rangle = \frac{\partial C(t, x, y, z)}{\partial t} \quad (2)$$

として得られる。Boltzmann は、1 次元空間 (t, x) の場合における Fick の偏微分方程式

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C(t, x) \right) = \frac{\partial C(t, x)}{\partial t} \quad (3)$$

に変数変換 $\tau = t$, $\xi_1 = x\tau^{-0.5}$ をして、常微分方程式

$$\frac{d}{d\xi_1} \left(D \frac{dC(\xi_1)}{d\xi_1} \right) = -\frac{\xi_1}{2} \frac{dC(\xi_1)}{d\xi_1} \quad (4)$$

を導出した。しかしながら、式(4)の物理的意味は明確でない。そこで、著者は $\xi_2 = yt^{-0.5}$,

$\xi_3 = zt^{-0.5}$ として式(1)に対応する放物空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) における拡散流束、

$$\langle J(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \rangle = -D \langle \nabla_\sigma C(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \rangle \quad (5)$$

を Brown 粒子の運動全般について成立する基本式として導出した。ここで用いた記号 $\langle \nabla_\sigma \rangle$

および以下で用いる記号をここで定義しておく。 n 次元の放物空間 $\langle \theta(\xi_n) \rangle$ における濃度、
拡散係数、拡散流束を

$$C(\xi_n), D, \langle J(\partial_n) \rangle$$

とする。ここでの記号は、 $n=1$ のとき $\langle \theta(\xi_n) \rangle = \xi_1$ 、 $n=2$ のとき $C(\xi_n) = C(\xi_1, \xi_2)$ 、 $n=3$

のとき $\langle J(\xi_n) \rangle = (J_{\xi_1}, J_{\xi_2}, J_{\xi_3})$ などを意味する。また、 $\partial_i = \partial / \partial \xi_i$ として、 $n=2$ のとき

$\langle \nabla_\sigma \rangle = (\partial_1, \partial_2)$ 、 $n=3$ のとき $\langle \nabla_\sigma \rangle = (\partial_1, \partial_2, \partial_3)$ である。なお、拡散係数を単に D と記して

いる場合は、拡散係数が濃度に依存しないときは一定値 $D = D_0$ を意味し、 n 次元空間の問題

として拡散係数が濃度に依存するときは $D = D(\xi_n)$ を意味する。

保存系の Fick の方程式から導出した放物空間での式(5)は保存系の式として成立する。

3次元の放物空間における拡散流束を $\langle J(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \rangle = (J_{\xi_1}, J_{\xi_2}, J_{\xi_3})$ とすれば、式(5)での拡

散流束は (ξ_1, ξ_2, ξ_3) の関数となり、

$$J_{\xi_i} = -J_i^0 \exp \left[-\int_0^{\xi_i} \frac{\eta}{2D} d\eta \right] \quad \text{for } \eta = \xi_i \quad (6)$$

において $i=1, 2, 3$ として与えられる。また $J_i^0 = \{ D \partial_i C(\xi_n) \} \Big|_{\xi_n=0}$ である。

式(5)に発散の定理を用いて、式(2)に対応する放物空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) における保存系の方程式
は $n=3$ として

$$\langle \nabla_\sigma \rangle D \langle \nabla_\sigma C(\xi_n) \rangle = -\frac{1}{2} \langle \theta(\xi_n) \rangle \langle \nabla_\sigma C(\xi_n) \rangle \quad (7)$$

で与えられる。

放物空間 $\langle \theta(\xi_n) \rangle$ において、拡散係数が濃度に依存することで (ξ_1, ξ_2, ξ_3) の関数となることは、数学的には次式が成立することを意味する。

$$\frac{dC}{d\xi_i} = \partial_i C(\xi_n) + \frac{\partial C}{\partial D} \partial_i D(\xi_n) \quad \text{for } i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

以上に、拡散係数が濃度に依存するか否かに関係なく、放物空間 $\langle \theta(\xi_n) \rangle$ における Brown 粒子の拡散問題すべてに適用できる新基本式(5)に関する数学的な解析システムが完備された。以下で具体的な線形拡散問題に適用して、新基本方程式の有用性を明らかにする。また、非線形拡散問題についても論議する。結果として、今後拡散問題は放物空間において解析するべきであることが自明となるであろう。

3. 線形拡散問題

拡散係数が濃度に依存しない一定値 $D = D_0$ の場合、式(6)は

$$J_{\xi_i} = -D_0 C_{i0}^{(1)} \exp\left[-\frac{\xi_i^2}{4D_0}\right] \quad \text{for } C_{i0}^{(1)} = \partial_i C(\xi_n) \Big|_{\xi_n=0}$$

となり、これを用いて式(5)は $n = 3$ として

$$\langle \nabla_\sigma C(\xi_n) \rangle = \begin{pmatrix} C_{10}^{(1)} \exp\left[-\xi_1^2 / 4D_0\right] \\ C_{20}^{(1)} \exp\left[-\xi_2^2 / 4D_0\right] \\ C_{30}^{(1)} \exp\left[-\xi_3^2 / 4D_0\right] \end{pmatrix} \quad (9)$$

となる。物理的には、式(9)の両辺に $-D_0$ を乗ずれば放物空間における拡散流束を意味する。

また、式(7)は

$$\sum_{i=1}^n \partial_i^2 C(\xi_n) = -\frac{1}{2D_0} \sum_{i=1}^n C_{i0}^{(1)} \xi_i \exp\left[-\xi_i^2 / 4D_0\right] \quad (10)$$

となるが、これは Poisson の方程式である。Brown 粒子の運動問題は、式(10)を初期・境界条件に応じて解析することになる。

[A] 1次元の問題

(1) 初期濃度一定の場合

上述したように、1次元の場合は拡散流束の関係式を用いることができる。したがって、式(3)に相当する解析すべき方程式は式(9)の ξ_1 成分について

$$\frac{dC(\xi_1)}{d\xi_1} = C_{10}^{(1)} \exp\left[-\xi_1^2 / 4D_0\right] \quad (11)$$

となる。式(11)の一般解は誤差関数の定義から、任意定数 A, B として、

$$C(\xi_1) = A + B \operatorname{erf} \left[\xi_1 / 2\sqrt{D_0} \right] \quad (12-a)$$

または

$$C(t, x) = A + B \operatorname{erf} \left[x / 2\sqrt{D_0 t} \right] \quad (12-b)$$

として容易に得られる。したがって、式(3)での相互拡散問題としての初期条件、

$$C(t, x) = C_A \text{ for } t = 0 \text{ and } x < 0 : C(t, x) = C_B \text{ for } t = 0 \text{ and } x > 0$$

は放物空間では

$$C(\xi_1) = C_A \text{ for } \xi_1 = -\infty : C(\xi_1) = C_B \text{ for } \xi_1 = \infty$$

となり、式(12-a), (12-b)の一般解は、この場合

$$C(\xi_1) = \frac{C_A + C_B}{2} - \frac{C_A - C_B}{2} \operatorname{erf} \left[\xi_1 / 2\sqrt{D_0} \right] \quad (13-a)$$

または

$$C(t, x) = \frac{C_A + C_B}{2} - \frac{C_A - C_B}{2} \operatorname{erf} \left[x / 2\sqrt{D_0 t} \right] \quad (13-b)$$

に特定される。

表面濃度一定の一方拡散では、式(3)での初期条件、

$$C(t, x) = C_1^0 \text{ for } t > 0 \text{ and } x = 0 : C(t, x) = 0 \text{ for } t = 0 \text{ and } x > 0$$

は放物空間では

$$C(\xi_1) = C_1^0 \text{ for } \xi_1 = 0 : C(\xi_1) = 0 \text{ for } \xi_1 = \infty$$

となり、この場合の式(12-a), (12-b)の一般解は

$$C(\xi_1) = C_1^0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\xi_1 / 2\sqrt{D_0} \right) \right) \quad (14-a)$$

または

$$C(t, x) = C_1^0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(x / 2\sqrt{D_0 t} \right) \right) \quad (14-b)$$

に特定される。

(2) 初期濃度分布が与えられている場合

初期濃度分布が $t = 0$ で $C(0, x) = f(x)$ $-\infty < x < \infty$ として与えられているとき、一般解としての式(12-b)での x を v に置き換え、それを v について偏微分すれば

$$\frac{\partial C(t, v)}{\partial v} = \frac{B}{\sqrt{\pi D_0 t}} \exp \left[-\frac{v^2}{4D_0 t} \right] \quad (15)$$

が一般に成立する。ここで、Gaussian 関数と δ 関数の関係式

$$\delta(v-x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \exp \left[-\frac{(v-x)^2}{\varepsilon} \right] \right\}$$

および初期条件を勘案して、 $\varepsilon = 4D_0t$ および $B = f(v)/2$ とおけば

$$C(t, x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \exp \left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t} \right] dv \quad (16)$$

が得られる。

(3) 初期濃度が時間に依存する場合

この場合として、 $-\varepsilon \leq x \leq \varepsilon$ に初期濃度 $\frac{M}{2\varepsilon}$ の物質があり、時間経過とともに Brown 粒子が $x \rightarrow \pm\infty$ に拡散して減少する薄膜の拡散問題が考えられる。時刻 τ での濃度を $\Gamma(\tau)$ すると、この時の拡散現象を Dirac のデルタ関数 $\delta(\eta)$ を用いて表すと、式(11)は次式

$$\frac{dC(\eta)}{d\eta} = \Gamma(\tau) \delta(\eta - \xi_1) \exp \left[-\frac{\eta^2}{4D_0} \right]$$

に書き換えられる。これをデルタ関数の定義にしたがって積分すれば、

$$C(\xi_1) = \Gamma(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\eta - \xi_1) \exp \left[-\frac{\eta^2}{4D_0} \right] d\eta = \Gamma(\tau) \exp \left[-\frac{\xi_1^2}{4D_0} \right]$$

または

$$C(t, x) = \Gamma(t) \exp \left[-\frac{x^2}{4D_0 t} \right]$$

が得られる。通常、拡散初期の単位面積当たりの物質質量 M を用いて上式を表しているので、

$z = \frac{1}{2\sqrt{D_0 t}} x$ として x の全領域について積分すれば、誤差関数の定義から

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C(t, x) dx = 2\sqrt{D_0 t} \Gamma(t) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-z^2] dz = 2\sqrt{\pi D_0 t} \Gamma(t)$$

が成立する。 $\Gamma(t)$ を消去して、通常テキストに見られる表示としての解

$$C(t, x) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \exp \left[-\frac{x^2}{4D_0 t} \right] \quad (17)$$

が得られる。

以上に、放物空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) における拡散流束の基本式(5)を1次元の場合に適用して、

よく知られた拡散問題を解析した。従来の解析では、Fick の第 1 法則としての式(1)は上述したように適用できず、第 2 法則としての式(3)を解析することになる。そこで、比較検討のために Fick の方程式を用いた従来の解析方法が Appendix: A に示されている。

[B] n 次元の問題

[A]において、放物空間の基本方程式(5)をいくつかの初期条件に関する 1 次元問題に適用し、式(5)を用いた解析が従来の解析方法に比して優位であることを明らかにした。ここでは、 $n=1,2,3$ として、以下の初期・境界条件下で基本方程式(10)を用いて n 次元問題を統一して解析する。なお、[A]で求めた式(14-a), (14-b)の解もここに含まれる。

(1) $n=1$: $C(\xi_1) = C(t, x)$ での初期・境界条件

$$C(t, x) = C_1^0 \text{ for } t > 0 \text{ and } x = 0 : C(t, x) = 0 \text{ for } t = 0 \text{ and } x > 0$$

は放物空間では

$$C(\xi_1) = C_1^0 \text{ for } \xi_1 = 0 : C(\xi_1) = 0 \text{ for } \xi_1 = \infty$$

となる。

(2) $n=2$: $C(\xi_1, \xi_2) = C(t, x, y)$ での初期・境界条件

$$C(t, x, y) = C_1^0 \text{ for } t \geq 0, y = 0 \text{ and } x > 0$$

$$C(t, x, y) = C_2^0 \text{ for } t \geq 0, x = 0 \text{ and } y > 0$$

$$C(t, x, y) = 0 \text{ for } t = 0, x > 0 \text{ and } y > 0$$

は放物空間では

$$C(\infty, 0) = C_1^0, C(0, \infty) = C_2^0, C(\infty, \infty) = 0$$

となる。

(3) $n=3$: $C(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = C(t, x, y, z)$ での初期・境界条件

$$C(t, x, y, z) = C_1^0 \text{ for } t \geq 0, y = z = 0 \text{ and } x > 0$$

$$C(t, x, y, z) = C_2^0 \text{ for } t \geq 0, x = z = 0 \text{ and } y > 0$$

$$C(t, x, y, z) = C_3^0 \text{ for } t \geq 0, x = y = 0 \text{ and } z > 0$$

$$C(t, x, y, z) = 0 \text{ for } t = 0, x > 0, y > 0 \text{ and } z > 0$$

は放物空間では

$$C_L(0, \infty, \infty) = C_1^0, C_L(\infty, 0, \infty) = C_2^0, C_L(\infty, \infty, 0) = C_3^0, C_L(\infty, \infty, \infty) = 0$$

となる。

上記の初期・境界条件を満たす放物空間での拡散方程式(10)を解析する。この場合、

$$C_P(\xi_n) = \sqrt{\pi D_0} \sum_{i=1}^n C_{i0}^{(1)} \operatorname{erf} \left[\xi_i / 2\sqrt{D_0} \right] \quad (18)$$

が式(10)を満たしていることは明らかである。換言すれば、式(18)は式(10)の特解である。したがって、式(10)の一般解は Laplace の方程式

$$\sum_{i=1}^n \partial_i^2 C(\xi_n) = 0 \quad (19)$$

の初期・境界条件を満たす解 $C(\xi_n) = C_L(\xi_n)$ とすれば、微分方程式の数学理論にしたがって式(10)の解は

$$C(\xi_n) = C_L(\xi_n) + C_P(\xi_n) \quad (20)$$

として得られる。

以下で変数分離法にて Laplace の方程式(19)の解を求める。

$$C_L(\xi_n) = \prod_{i=1}^n F_i(\xi_i) \quad (21)$$

として、これを式(19)に代入し、整理すれば、

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{F_i(\xi_i)} \frac{d^2 F_i(\xi_i)}{d\xi_i^2} = 0$$

が成立する。上式が任意の ξ_i について成立するためには、

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = 0$$

を満たす数 λ_i に対して、次式が成立することを意味する。

$$\left(\frac{d^2}{d\xi_i^2} - \lambda_i^2 \right) F_i(\xi_i) = 0. \quad (22)$$

$n=1$ の場合は、 $\lambda_1=0$ となり式(22)の一般解は、 A_{11} , A_{12} を任意定数として

$$C_L(\xi_1) = A_{11}\xi_1 + A_{12}$$

となる。初期条件を考慮して $A_{11}=0$, $A_{12}=C_1^0$ である。したがって、 $C_{10}^{(1)} = -C_1^0 / \sqrt{\pi D_0}$ として、

$$C(\xi_1) = C_1^0 \left(1 - \operatorname{erf} \left[\xi_1 / 2\sqrt{D_0} \right] \right)$$

が得られる。当然のことながら、これは式(14-a)の解に一致する。

次に $n=2, 3$ 、 $\prod_{i=1}^n \lambda_i \neq 0$ の場合、 A_{ij} を任意定数とする式(22)の解を式(21)に代入して式(19)の一般解

$$C_L(\xi_n) = \sum_{\lambda_i} \left\{ \prod_{i=1}^n (A_{i1} e^{\lambda_i \xi_i} + A_{i2} e^{-\lambda_i \xi_i}) \right\} \quad (23)$$

が得られる。式(23)において初期・境界条件を満たす解は存在しない。結果として、 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$ として、

$$C_L(\xi_n) = \prod_{i=1}^n (A_{i1}\xi_i + A_{i2}) \quad (24)$$

が一般解として考えられる。式(24)において初期・境界条件を満たすためには、 $A_{i1} = 0$ であることが要求され、

$$C_L(\xi_n) = \sum_{i=1}^n C_i^0$$

が得られる。

以上から、 $n = 1, 2, 3$ について $C_{i0}^{(1)} = -C_i^0 / \sqrt{\pi D_0}$ として偏微分方程式(10)の解は

$$C(\xi_n) = \sum_{i=1}^n C_i^0 \left(1 - \operatorname{erf} \left[\xi_i / 2\sqrt{D_0} \right] \right) \quad (25-a)$$

または、補誤差関数 $\operatorname{erfc}(\eta) = 1 - \operatorname{erf}(\eta)$ を用いて $n = 3$ のとき

$$C(t, x, y, z) = C_1^0 \operatorname{erf} c \left[x / 2\sqrt{D_0 t} \right] + C_2^0 \operatorname{erf} c \left[y / 2\sqrt{D_0 t} \right] + C_3^0 \operatorname{erf} c \left[z / 2\sqrt{D_0 t} \right] \quad (25-b)$$

となる。

ここで求めた式 (25-b) に対応する従来解は、Fick の拡散方程式(2)を変数分離の解析方法で求めることになる。 λ を初期・境界条件に関する定数として、式(2)の解

$$C(t, x, y, z) = \sum_{k_n} e^{-\lambda t} \left\{ \prod_{i=1}^3 (A_{i+} e^{k_i x_i} + A_{i-} e^{-k_i x_i}) \right\} \text{ for } \lambda = \sum_{i=1}^3 k_i^2, \quad (26)$$

が得られる。ここで、 $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ とした。

以上の解析結果から、拡散係数を一定とした放物空間での拡散方程式は、楕円型の非斉次偏微分方程式の非斉次項に拡散挙動が取り込まれ、斉次方程式は初期・境界条件を満たす定数を決定するだけの役割を演じることになる。また、放物空間で得られた解析解の関数形は従来のもとは異なるが、濃度が拡散流束の各成分の1次結合の結果として表わされており、物理的に極めて自然な結果と言える。さらに、新しい解としての簡潔な表式(25-a)または(25-b)はこの分野に大きな影響を与えると思われる。今後、Brown 粒子の運動に関する解析は時空 (t, x, y, z) における放物型の Fick の方程式ではなく、放物空間 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) における楕円型の Poisson の方程式を解析することになるであろう。

4. 非線形拡散問題

拡散物質の濃度が小さいときは、拡散粒子の最近接の周囲の粒子はほとんど溶媒粒子であり、拡散粒子のジャンプ頻度は任意の時空でほぼ一定と考えられる。一方、拡散物質の濃度が大きくなると、拡散粒子の最近接の周囲の粒子に溶媒粒子に加えて拡散粒子自

身が存在することになり、拡散粒子と最近接粒子間の相互作用が拡散物質の濃度に依存することになり、結果として拡散粒子のジャンプ頻度、即ち拡散係数は濃度を介して独立変数としての時空に依存することになる。この場合、拡散方程式は非線形微分方程式になるだけでなく、拡散係数を未知関数として取り扱わなければならない、1次元空間の場合でさえも数学的な解析は行われてこなかった。最近、著者によって1次元空間の場合について解析的な近似解が実験結果に一致して得られたので、以下に簡単に報告しておく。

拡散係数が濃度に依存するような非線形拡散問題として金属平板を拡散対とした相互拡散問題が考えられるが、この場合1次元問題として取り扱いが可能である。この問題に対して、式(5), (8)から1次元について得られる

$$D \frac{dC(\xi_1)}{d\xi_1} = J_1^0 \exp \left[-\int_0^{\xi_1} \frac{\eta}{2D} d\eta \right] \quad (27)$$

$$\frac{dC}{d\xi_1} = \frac{\partial C}{\partial \xi_1} + \frac{\partial C}{\partial D} \frac{dD}{d\xi_1} \quad (28)$$

が適用できる。連立微分方程式(27), (28)を解いて数学的にも物理的にも有意な解析解

$$D(\xi_1) = D_m - D_\Delta \operatorname{erf} \left(\frac{\xi_1}{2\sqrt{D_{\text{int}}}} - \frac{\xi_{\text{IF}}}{2\sqrt{D_{\text{int}+}}} + \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{D_m - D_{\text{IF}}}{D_\Delta} \right) \right), \quad (29)$$

$$C(\xi_1) = C_m - C_\Delta \operatorname{erf} \left(\frac{\xi_1}{2\sqrt{D_{\text{int}}}} - \frac{\xi_{\text{IN}}}{2\sqrt{D_{\text{int}-}}} + \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{C_m - C_{\text{IN}}}{C_\Delta} \right) \right) \quad (30)$$

が初期条件、

$$D(\xi_1) = D_A, C(\xi_1) = C_A \text{ for } \xi = -\infty; D(\xi_1) = D_B, C(\xi_1) = C_B \text{ for } \xi = \infty$$

のもとに近似的に得られた。これらの解析解は Figs. 1, 2 に示されているように実験結果をよく再現している。ここで用いられた記号はこれらの初期値を用いて以下に示されている。

$$D_m = (D_A + D_B)/2, \quad D_\Delta = (D_A - D_B)/2, \quad D_{\text{IF}} = (D_A - D_B)/(\ln D_A - \ln D_B),$$

$$\xi_{\text{IN}} = 2\sqrt{D_A D_B} (\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}) / (\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}), \quad C_{\text{IN}} = C_m - C_\Delta (D_m - D_{\text{IF}}) / D_\Delta$$

また、 D_{int} は $\xi \geq 0$ において相加平均 $D_{\text{int}} = D_{\text{int}+} = (D_A + D_B)/2$ で表わされ、 $\xi < 0$ では相

乗平均 $D_{\text{int}} = D_{\text{int}-} = \sqrt{D_A D_B}$ を意味する。

$$\text{式(29), (30)で } D_A = D_B = D_0 \text{ とすれば、上記関係式から、 } D_{\text{int}} = D_{\text{int}+} = D_{\text{int}-} = D_0,$$

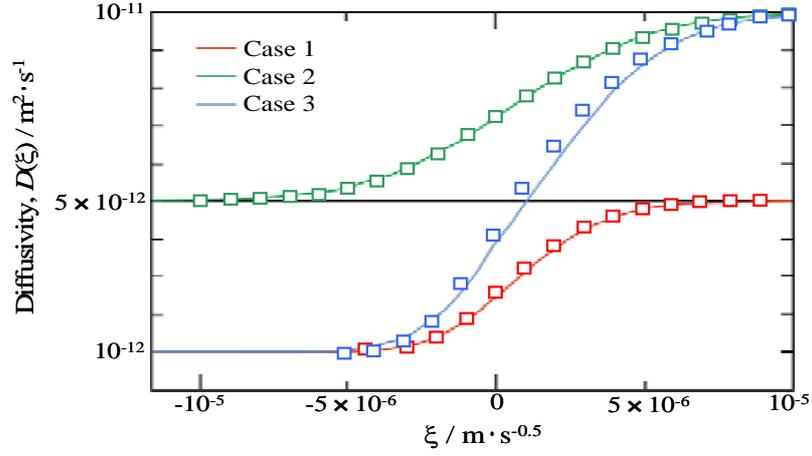


Fig. 1: The behavior of the diffusivity against ξ .

The solid curves and the notations \square denote the $D(\xi)$ profile against ξ obtained by the present analytical method and the B-M method, respectively. The red, green and blue colors are used for the initial values of $(D_A, D_B) = (10^{-12}, 5 \times 10^{-12}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $(D_A, D_B) = (10^{-12}, 2 \times 10^{-12}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $(D_A, D_B) = (10^{-12}, 10^{-11}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively.

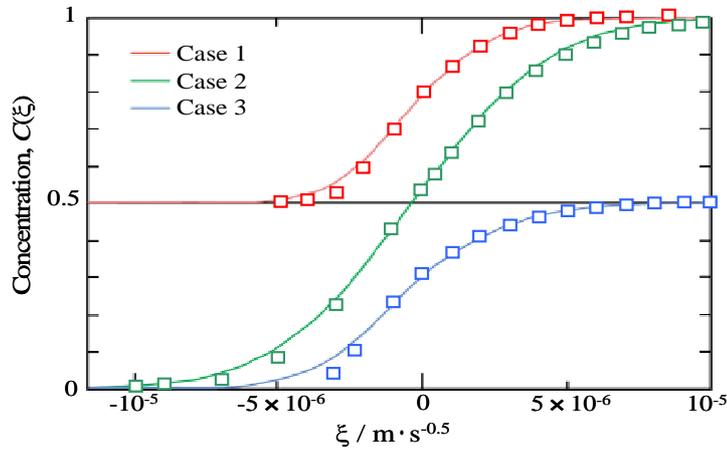


Fig.2: The behavior of the concentration against ξ .

The solid curves, the notations \square and the colors used here correspond to ones of Fig. 1. The red, green and blue colors are used for the normalized initial concentration of $(C_A, C_B) = (0.5, 1)$, $(C_A, C_B) = (0, 1)$ and $(C_A, C_B) = (0, 0.5)$, respectively.

$D_m = D_{IF} = D_0$, $D_\Delta = 0$, $\xi_{IF} = \xi_{IN} = 0$, $C_{IN} = C_m$ となり、式(29)は $D(\xi_1) = D_0$ となり、式(30)が式(13-a)に一致することは注目に値する。換言すれば、式(29), (30)は拡散係数が濃度に依存しない場合をも含む一般化された解である。

2次元または3次元の拡散問題について、近似的手法でも式(7), (8)を直接解析することは極めて困難である。そこで、式(7)を変形すれば、

$$\sum_{i=1}^n \partial_i^2 C(\xi_n) = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{D} \left\{ \partial_i D \partial_i C(\xi_n) + \frac{1}{2} \xi_i \partial_i C(\xi_n) \right\} \quad (31)$$

となるが、この式(31)の右边を

$$W(\xi_n) = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{D} \left\{ \partial_i D \partial_i C(\xi_n) + \frac{1}{2} \xi_i \partial_i C(\xi_n) \right\} \quad (32)$$

とし、

$$\sum_{i=1}^n \partial_i^2 C(\xi_n) = W(\xi_n) \quad (33)$$

が得られる。 $W(\xi_n)$ には、本来求めるべき $C(\xi_n)$, $D(\xi_n)$ が含まれており、厳密な解析はできない。しかしながら、1次元の場合に有効拡散係数 D_{int} を用いて、式(29), (30)が近似的に解析解として得られたことを考えれば、第1近似として式(29), (30)を n 次元に拡張して、式(32)において有効拡散係数 $D = D_{int}^i$ を用いれば、式(32)は Poisson の方程式

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \partial_i^2 C(\xi_n) + \frac{1}{2D_{int}^i} \xi_i \partial_i C(\xi_n) \right\} = 0 \quad (34)$$

となり、前章の解析方法が成立する。したがって、式(7)が非線形の場合の解

$$C(\xi_n) = \sum_{i=1}^n \left\{ A_i + B_i \operatorname{erf} \left(\frac{\xi_i}{2\sqrt{D_{int}^i}} - \frac{\xi_{IN}^i}{2\sqrt{D_{int-}^i}} + \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{C_m^i - C_{IN}^i}{C_\Delta^i} \right) \right) \right\}, \quad (35)$$

が A_i , B_i を任意定数として得られる。ここでの近似手法の正当性については、式(35)が実験結果を再現するか否かに依存する。

5. 考察

放物空間での拡散流束を定義することで、放物型の拡散方程式が非斎次の楕円型方程式としての Poisson 方程式に変換されることが判明した。この Poisson 方程式の解析は従来の Fick の方程式の解析に比して簡明であり、得られた解の物理的意味も明確である。具体的には、放物空間では式(10)の斎次方程式としての Laplace の方程式

$$\sum_{i=1}^n \partial_i^2 C(\xi_n) = 0 \quad (36)$$

を満たす解 $C(\xi_n) = C_L(\xi_n)$ はいずれの場合も $C_L(\xi_n) = \text{const.}$ となり、Laplace の方程式は初期・境界条件を満たす積分定数を決定する働きだけの存在となる。したがって、式(10)の一般解は、 A_i, B_i を初期・境界条件から決定される任意定数として、

$$C(\xi_n) = \sum_{i=1}^n \left\{ A_i + B_i \operatorname{erf} \left[\xi_i / 2\sqrt{D_0} \right] \right\} \quad (37)$$

となる。

本研究を通じて、放物空間における拡散流束の定義式、

$$\langle J(\xi_n) \rangle = -D \langle \nabla_\sigma C(\xi_n) \rangle$$

は Brown 粒子全般の運動に関する極めて重要な新基本方程式であることが判明した。

非線形の拡散問題は、1次元の場合について拡散流束の定義式を適用して、近似的ではあるが、数学的にも物理的にも有意な解析解を求めた。2~3次元の場合についても、線形の場合と同様な解析によって1次元の結果を用いて近似解が解析的に得られた。ただし、その正当性については実験結果との対比が必要である。

参考文献

- 1). A. Fick: Phil. Mag. **10**, 30-39 (1855).
- 2). L. Boltzmann: Ann. Phys. Chem. **53**, 959-964 (1894).
- 3). A. Einstein: Ann. Phys. **7**, 549-560 (1905).
- 4). J. Perrin: C. R. Acad. Sci. Paris **149**, 477-486 (1909).
- 5). C. Matano: Jpn. J. Phys. **8**, 109-113 (1933).
- 6). T. Okino: Mater. Trans. **52**, 2220-2227 (2011).
- 7). T. Okino, T. Shimozaki, R. Fukuda and H. Cho: printing in Defect and Diffusion Forum.
- 8). T. Okino: to be published.

Appendix: A

(1) 初期濃度一定の場合

以下において、濃度 $C(t, x)$ を $u(t, x)$ として一次元の拡散方程式

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (\text{A})$$

に Fourier 変換を施して次の初期・境界条件、

$$\begin{aligned} t = 0, x < 0 : C(0, x) = C_A & \quad t = 0, x > 0 : C(0, x) = C_B \\ t > 0, x = -\infty : C(t, -\infty) = C_A & \quad t > 0, x = \infty : C(t, \infty) = C_B \end{aligned}$$

のもとで解析する。この場合、物理的に $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial C(t, x)}{\partial x} = 0$ が成立する。

$C(t, \omega)$ の Fourier 変換を

$$U(t, x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t, \omega) e^{-i\omega x} d\omega = \mathfrak{I}[C(t, \omega)]$$

とする。Fourier 変換の関係式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 C(t, \omega)}{\partial \omega^2} e^{-i\omega x} d\omega = \mathfrak{I}\left[\frac{\partial^2 C(t, \omega)}{\partial \omega^2}\right]$$

に部分積分の関係式

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 C(t, \omega)}{\partial \omega^2} e^{-i\omega x} d\omega &= \left[\frac{\partial C(t, \omega)}{\partial \omega} e^{-i\omega x} \right]_{-\infty}^{\infty} + ix \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C(t, \omega)}{\partial \omega} e^{-i\omega x} d\omega \\ &= ix \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C(t, \omega)}{\partial \omega} e^{-i\omega x} d\omega \end{aligned}$$

さらに、 $\lim_{\omega \rightarrow \pm\infty} e^{i\omega x} = 0$ であることを用いて

$$\begin{aligned} ix \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C(t, \omega)}{\partial \omega} e^{-i\omega x} d\omega &= ix \left[C(t, \omega) e^{-i\omega x} \right]_{-\infty}^{\infty} - x^2 \int_{-\infty}^{\infty} C(t, \omega) e^{-i\omega x} d\omega \\ &= -x^2 \int_{-\infty}^{\infty} C(t, \omega) e^{-i\omega x} d\omega \end{aligned}$$

が成立する。これらの関係式から

$$\mathfrak{I}\left[\frac{\partial^2 C(t, \omega)}{\partial \omega^2}\right] = -x^2 \mathfrak{I}[C(t, \omega)]$$

が成立する。一方、式 (A) の両辺を t について偏微分して

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{I}[C(t, \omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial C(t, \omega)}{\partial t} e^{-i\omega x} d\omega = \mathfrak{I}\left[\frac{\partial C(t, \omega)}{\partial t}\right]$$

が得られる。もとの微分方程式(A)で $x \rightarrow \omega$ とし、Fourier 変換を施すと

$$\mathfrak{I}\left[\frac{\partial C(t, \omega)}{\partial t}\right] = D_0 \mathfrak{I}\left[\frac{\partial^2 C(t, \omega)}{\partial \omega^2}\right]$$

となる。これに式 (10) を代入して

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{I}[C(t, \omega)] = -D_0 x^2 \mathfrak{I}[C(t, \omega)]$$

が成立する。ここで、 $U(x, t) = \mathfrak{I}[C(\omega, t)]$ であるので t についての微分方程式

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -D_0 x^2 U$$

が得られる。これを解いて

$$U(t, x) = A(x) \exp[-D_0 x^2 t]$$

が求められる。ここで、 $A(x)$ は

$$A(x) = U(0, x) = \mathfrak{I}[C(0, \omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} C(0, \omega) e^{-i\omega x} d\omega$$

で与えられる。

一方、式 (10) に Fourier 逆変換を施して得られる

$$C(t, \omega) = \mathfrak{I}^{-1}[U(t, x)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(y) \exp[-D_0 y^2 t] e^{i\omega y} dy$$

に $A(y)$ を代入して

$$\begin{aligned} C(t, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C(0, \alpha) e^{-i\alpha y} d\alpha \exp[-D_0 y^2 t] e^{i\omega y} dy \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(0, \alpha) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-D_0 y^2 t + i(\omega - \alpha)y] dy d\alpha \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(0, \alpha) \int_0^{\infty} \exp[-D_0 y^2 t] \cos((\omega - \alpha)y) dy d\alpha \end{aligned}$$

となる。ここで、 $s = \sqrt{D_0 t} y$ とおくと、上式での y についての積分は

$$\int_0^{\infty} \exp[-D_0 y^2 t] \cos((\omega - \alpha)y) dy = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{D_0 t}} \exp\left[-s^2 + i \frac{\omega - \alpha}{\sqrt{D_0 t}} s\right] ds$$

となる。さらに、 $z = s - i \frac{\omega - \alpha}{2\sqrt{D_0 t}}$ とすれば $\int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ が成立するので

$$\int_0^{\infty} \exp[-D_0 y^2 t] \cos((\omega - \alpha)y) dy = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \exp\left[-\frac{(\omega - \alpha)^2}{4D_0 t}\right]$$

これから、

$$C(t, \omega) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} C(0, \alpha) \exp\left[-\frac{(\omega - \alpha)^2}{4D_0 t}\right] d\alpha$$

となる。ここで、 $\omega \rightarrow x$, $\alpha = 2\sqrt{D_0 t} \mu$ とすると次式

$$C(t, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(0, 2\sqrt{D_0 t} \mu) \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} - \mu\right)^2\right] d\mu$$

が成立する。 $C(0, 2\sqrt{D_0 t} \mu)$ に初期条件を用いると式 は

$$C(t, x) = \frac{C_A}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} - \mu\right)^2\right] d\mu + \frac{C_B}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} - \mu\right)^2\right] d\mu$$

積分変数を $z = \mu - \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}$ とすると、

$$\begin{aligned} C(t, x) &= \frac{C_A}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-z^2} dz - \frac{C_A}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}}^0 e^{-z^2} dz \\ &\quad + \frac{C_B}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}}^0 e^{-z^2} dz + \frac{C_B}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz \end{aligned}$$

が得られる。さらに、誤差関数の定義 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$ を用いて

$$C(t, x) = \frac{C_A + C_B}{2} - \frac{C_A - C_B}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right)$$

が成立し、先に求めた式(13-b)に一致する。

式(A)を初期境界条件

$$t \geq 0, x = 0 : C(t, 0) = C_0 \quad t = 0, : C(0, x) = 0$$

のもとに Laplace 変換を施して解析する。Laplace 変換を $\mathcal{L}\{C(t, x)\} = U(s, x)$ とする。式

(A)の両辺に \mathcal{L} を施して、

$$sU(s, x) - C(0, x) = D_0 \frac{d^2 U(s, x)}{dx^2}$$

が成立する。初期条件を代入して

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{s}{D_0} \right) U(s, x) = 0$$

が得られる。式 の一般解は A, B を任意定数として

$$U(s, x) = A \exp\left[\sqrt{s/D_0}x\right] + B \exp\left[-\sqrt{s/D_0}x\right]$$

となる。 $x \rightarrow \infty$ において物理的に有意な解であるためには、 $A = 0$ でなければならない。したがって、

$$U(s, 0) = B$$

ここで、 $\mathcal{L}\{C(t, 0)\} = U(s, 0) = C_0/s$ であるので、 $B = C_0/s$ となり、 $U(s, x)$ 次式に特定される。

$$U(s, x) = \frac{C_0}{s} \exp\left[-\sqrt{s/D_0}x\right]$$

式 に逆変換 \mathcal{L}^{-1} を施して

$$\mathcal{L}^{-1} U(s, x) = C(t, x) = C_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \exp\left[-\sqrt{s/D_0}x\right] \right\}$$

ここで、 $\mathcal{L}\{f_1(t)\} = \frac{1}{s}$ 、 $\mathcal{L}\{f_2(t)\} = \exp\left[-\sqrt{sD_0}x\right]$ とすると、合成積分の関係から

$$\mathcal{L}\{f_1(t)\} \mathcal{L}\{f_2(t)\} = \mathcal{L}\{f_1(t) \otimes f_2(t)\}$$

が成立するので、式 は次式となる。

$$C(t, x) = C_0 \{f_1(t) \otimes f_2(t)\}$$

Laplace 変換の基本関係式から、 $f_1(t) = 1$ であるが、 $f_2(t)$ については $k = x/\sqrt{D_0}$ として

$$f_2(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ e^{-k\sqrt{s}} \right\} = \frac{k}{2\sqrt{\pi t^3}} \exp\left[-\frac{k^2}{4t}\right]$$

が成立する。したがって、合成関数の定義から

$$f_1(t) \otimes f_2(t) = \frac{k}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \tau^{-\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{k^2}{4\tau}\right] d\tau$$

となる。ここで、 $z = \frac{k}{2\sqrt{t}}$ とすれば、

$$\begin{aligned} f_1(t) \otimes f_2(t) &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\infty}^{\frac{k}{2\sqrt{t}}} \exp[-z^2] dz \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp[-z^2] dz - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{k}{2\sqrt{t}}} \exp[-z^2] dz \\ &= 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{k}{2\sqrt{t}} \right] \end{aligned}$$

以上から式 (14-a) は、

$$C(t, x) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right] \right\}$$

となり、先に求めた式(14-b)に一致する。

(2) 初期濃度分布が与えられている場合

初期濃度分布として $t=0$ 、 $-\infty < x < \infty$ において $C(0, x) = f(x)$ であるとき、式(A)の両辺に Fourier 変換 \mathfrak{F} を施して解析する。

$$U(t, \omega) = \mathfrak{F}\{C(t, x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} C(t, x) e^{-i\omega x} dx$$

として、

$$\mathfrak{F} \left\{ \frac{\partial C(t, x)}{\partial t} \right\} = D_0 \mathfrak{F} \left\{ \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \right\}$$

は次式に書き換えられる。

$$\frac{\partial U(t, \omega)}{\partial t} = -D_0 \omega^2 U(t, \omega)$$

式 (14-c) を t について積分して

$$U(t, \omega) = A(\omega) \exp[-D_0 \omega^2 t]$$

が得られる。式 (14-c) において、初期条件を用いると

$$U(0, \omega) = A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\omega x} dx$$

が成立する。次に式 (14-c) の Fourier 逆変換 \mathfrak{F}^{-1} をすれば、求める解

$$C(t, x) = \mathfrak{F}^{-1} U(t, \omega)$$

が得られる。式 (14-c) を用いて式 (14-d) の右辺を具体的に計算すると、

$$\begin{aligned}
C(t, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) e^{-i\omega v} dv \exp[-D_0 \omega^2 t] e^{i\omega x} d\omega \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-D_0 \omega^2 t - i\omega(v-x)] d\omega f(v) dv
\end{aligned}$$

となるが、ここで ω についての積分において $w = \sqrt{D_0 t} \left(\omega + \frac{i(v-x)}{2D_0 t} \right)$ とおけば、

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-D_0 \omega^2 t - i\omega(v-x)] d\omega &= \frac{1}{\sqrt{D_0 t}} \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-w^2] dw \\
&= \sqrt{\frac{\pi}{D_0 t}} \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right]
\end{aligned}$$

となる。式 (2) を式 (1) に代入して

$$C(t, x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] dv$$

が得られる。

(3) 初期濃度が時間に依存する場合

この場合として、初期濃度が時間経過とともに減少する薄膜の拡散問題が考えられる。この問題の初期条件として、上記(2)の濃度分布 $t=0$ 、 $-\infty < x < \infty$ において $C(0, x) = f(x)$ において $f(x)$ は任意であるので、厚さ 2ε の薄膜を想定して

$$f(x) = \begin{cases} C_0 & : -\varepsilon \leq x \leq \varepsilon \\ 0 & : |x| > \varepsilon \end{cases}$$

とする。さらに、単位断面積あたりの物質の質量を M とすれば、 $C_0 = \frac{M}{2\varepsilon}$ である。以上か

ら、Heaviside の単位関数 $\theta(x)$ を用いて、上記(2)の式 (2) は

$$C(t, x) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\theta(v+\varepsilon) - \theta(v-\varepsilon)}{2\varepsilon} \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] dv$$

が得られる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ とすれば、

$$\frac{\theta(v+\varepsilon) - \theta(v-\varepsilon)}{2\varepsilon} = \frac{d\theta(v)}{dv} \Big|_{v=0}$$

が成立する。したがって、

$$\begin{aligned}
C(t, x) &= \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\theta(v)}{dv} \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] dv \\
&= \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \left\{ \left[\theta(v) \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right) \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \theta(v) \frac{d}{dv} \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] dv \right\} \\
&= \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right)
\end{aligned}$$

が得られる。しかしながら、 $\frac{d\theta(v)}{dv}\Big|_{v=0} = \delta(v)$ であることを考えれば、

$$\begin{aligned}
C(t, x) &= \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(v) \exp\left[-\frac{(v-x)^2}{4D_0 t}\right] dv \\
&= \frac{M}{2\sqrt{\pi D_0 t}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_0 t}\right]
\end{aligned}$$

としても求められる。