第 7 章

Brown 運動

この章では, Brown 運動について考察する*. 拡散の現象論から始め, Langevin 方程式, 拡散方程式, およびそれらに付随する諸概念について考察する. 凝縮系や表面界面では, 拡散による分子の出会いによって化学反応が引き起こされたり, 分子構造の拡散的な変化が化学的性質を決定する場合が少なからずある.

7.1 拡散現象

水槽にインクを垂らすと色は徐々に拡がっていく. これは**拡散現象**と呼ばれる. 実験を解析すると, 濃度はいわゆる正規分布に従う. それは, 1 次元 (x 方向) で考えれば, Gauss 関数 e^{-x^2} の形をしている. 分布の拡がりの目安となる値を指定すると便利なので, それを σ (> 0) としよう. $\mathrm{e}^{-0.5} \simeq 0.6$ だから, $\mathrm{e}^{-x^2/2\sigma^2}$ とすれば, $x = \pm\sigma$ での値が中心 $x = 0$ での値の約 6 割になるので, 分布の幅の目安になるだろう. 実際, 下の式 (7.2) で見るように, σ^2 は中心からの距離の 2 乗の平均値 (期待値) となっている. Gauss 積分の公式† を用いれば分かるように,

$$n(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\,\mathrm{e}^{-x^2/2\sigma^2} \tag{7.1}$$

によって $n(x)$ を定義すれば, 規格化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x)dx = 1$$

* 基本事項は AN 6.4 節参照.

† $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\mathrm{e}^{-ax^2}dx = -\frac{\partial}{\partial a}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-ax^2}dx = -\frac{\partial}{\partial a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

をみたす．このように規格化された分布は，粒子の確率分布を表す．全粒子数を N とすると，位置 x と $x+dx$ の間の粒子数は $Nn(x)dx$ となる．上式は**正規分布 (normal distribution)** とも呼ばれる．

■**問題**　x^2 の期待値を $\langle x^2 \rangle$ と書くことにする．

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x)dx = \sigma^2 \tag{7.2}$$

を確認せよ．これを**平均二乗変位 (mean-square deviation)** という．

実験によれば，時刻 t の関数として σ^2 をグラフにすると，t の小さい部分を除けば，ほぼ直線になる．すなわち，分布の幅の目安である σ は，ほぼ $\sqrt{t}$ に比例する．これは，拡散現象に特徴的な事実である．これによれば，インク等の拡散は，初めは速く，徐々にゆっくりとなっていくことになるが，これは経験によっても知られるところだろう．そこで $\sigma^2(t)$ の傾きを $2D$ とおくと，

$$\sigma^2(t) = 2Dt \tag{7.3}$$

定数 D は**拡散係数**と呼ばれる．(7.1) に代入すれば，確率分布の時間変化は

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\,\mathrm{e}^{-x^2/4Dt} \tag{7.4}$$

と表せる．この分布関数は，**拡散方程式**の解としても得られることを 7.3 節で見る．

拡散と同様の現象は，いわゆる**酔歩 (random walk)** においても見られる．酔歩とは，文字通り酔っ払いがランダムに左右揺れながら歩く様を表す．あるいは，コインを投げて表が出たら右，裏が出たら左に一歩進むことを繰り返すことを考えてもよい．大勢の人がこの実験を行なえば，位置の関数としての人数分布は正規分布によく従う．インクの拡散と酔歩の問題が同じ分布を示すのは，前者の微視的機構が後者と類似していることを示唆する．インクの微粒子は，膨大な数の水分子にとり囲まれている．一定の温度下で水分子は熱運動しており，インク微粒子への衝突を繰り返している．この衝突が乱雑なので，微粒子が突き動かされる方向もランダムなものとなる．

このような溶媒中の微粒子のランダム運動は **Brown 運動**と呼ばれている．1827 年に英国の植物学者 Robert Brown は，花粉から出た微粒子が水中でランダムな運動を示すことを発見した．当時は原子論は未確立だったことに注意しよう．実験の元々の目的は，受精の仕組みを調べることにあった．しかし，詳細な実験の結果，この運動は生命活動とは無関係であることが判明した．それどころか，有機物のみならず無機物においても観測されることが確かめられた．その後，半世紀以上経った 1905 年に発表された Einstein の論文

およびそれに続く Perrin の実験により, Brown 運動の考察が近代原子論の確立を導くことになる[‡].

7.2 Langevin 方程式

前節は, 粒子数分布関数の時間変化を現象論的に記述した．本節では, 個々の粒子の運動を考察する．これを記述する現象論的運動方程式は, **Langevin 方程式**と呼ばれる．媒質の粘性率と摩擦係数を結び付ける **Stokes の法則**, 速度の緩和時間とその見積り, ランダムな外力の考え方などを導入する．拡散係数は温度に比例し摩擦係数に反比例するという **Einstein の関係式**を導く．

7.2.1 粘性抵抗と緩和時間

真空中で質量 m の物体を自由落下させれば, 一定の重力加速度 g の下で落下は加速される．ところが, 水などの媒質中では, 落下が加速されるのは初期のみで, 速度は一定値に近付いてゆく．これは, 媒質の粘性抵抗のためであり, 現象論的に次の運動方程式で記述される．

$$m\frac{dv}{dt} = -\zeta v + \tilde{m}g \tag{7.5}$$

v は粒子の速度であり, 落下方向を正としている．ζ は摩擦係数と呼ばれる[§]．$\tilde{m}$ は m から浮力の効果を差し引いたものである[¶]．上式は容易に解けて,

$$v(t) = (v(0) - \tilde{m}g/\zeta)\mathrm{e}^{-(\zeta/m)t} + \tilde{m}g/\zeta \tag{7.6}$$

よって, $t \to \infty$ で第 1 項は減衰し, v は一定値 $\tilde{m}g/\zeta$ に近付く．その時間スケールは

$$\tau = m/\zeta \tag{7.7}$$

が目安となることが分かる．これを**緩和時間**と呼ぼう．

7.2.2 Stokes の法則

粒子が半径 a の球であるとして, 媒質の粘性率を η とすると, 摩擦係数は

$$\zeta = 6\pi\eta a \tag{7.8}$$

[‡] この経緯は, 大変興味深い上に教育的である．米沢富美子「ブラウン運動」(共立出版・物理学 One Point) がコンパクトで読み易い．

[§] $|v|$ は小さいとして v の 1 次の項まで考慮したことになる．粘性抵抗の v への依存を考える際には, 逆に静止した粒子を流速 v の流体中に置くことを考えても良い．

[¶] 媒質の密度を ρ_s, 物体の体積を V とすると $\tilde{m} = m - V\rho_s$

で与えられることが流体力学的に分っている[‖]. 上式は **Stokes の法則**と呼ばれる.

> **■問題**　水の粘性率 $\eta = 10^{-3}$ Pa·s を用いて, 半径 1 cm, 質量 1 g の小球を水槽に落したときの落下速度の緩和時間 τ を計算せよ.

小球の密度を ρ とすれば, $m = \rho(4\pi a^3/3)$. Stokes の法則を用いると,

$$\tau = \frac{\rho(4\pi a^3/3)}{6\pi\eta a} \propto a^2 \tag{7.9}$$

なので, 緩和時間は粒子が小さくなると急速に短くなる.

> **■問題**　密度 $\rho = 1$ g/cm^3, $a = 1$ μm の微粒子について, 水中の τ を計算せよ.

7.2.3　ランダムな外力

上の問題が示すように, 1 ミクロン程度の微粒子の水中での緩和時間はマイクロ秒以下である. 重力は考えないとして, (7.5)-(7.6) で g を含む項を無視した $v(t) = v(0)\mathrm{e}^{-t/\tau}$ が成り立つとすれば, 微粒子は瞬く間に静止してしまうことになる. しかし, 実際には顕微鏡で観察される Brown 運動も, あるいは水に垂らしたインクの拡散も, 日常的な時間スケールで持続する. そこには何らかの駆動力があるはずである. 無機物でも観察されるのだから, 駆動力は微粒子の内部にあるとするよりは, 周囲の媒質からの外力に由来すると考えるのが妥当だろう. これが, 媒質分子の熱運動によることを定量的に示したのが, Einstein の理論 (1905) と Perrin の実験 (1908) である.

これを受けて, **Langevin** は 1908 年に次の運動方程式を提示した.

$$m\frac{dv}{dt} = -\zeta v + R(t) \tag{7.10}$$

ここで付け加えられた $R(t)$ は**ランダムな外力**と呼ばれ, 微粒子を取り囲む液体分子が熱運動によって乱雑な衝突を繰り返すことに由来するものと考える. それは文字通りランダムで, 具体的な詳細は未知としても, その符号はランダムに正になったり負になったりして, Brown 粒子の不規則な運動を持続させるに足るものとする.

‖ 導出は以外と面倒である. 戸田盛和「流体力学 30 講」(朝倉書店) 第 28 講, G. Joos, *Theoretical Physics* (Dover), Chap. IV.7 など.

7.2.4 平均二乗変位の時間発展

ランダム力については, 上記のように考えるので, その統計平均はゼロとする.

$$\langle R(t)\rangle = 0 \tag{7.11}$$

ここで $\langle\cdots\rangle$ は統計平均を表す. よって, (7.10) の統計平均を取ると,

$$m\frac{d}{dt}\langle v\rangle = -\zeta\langle v\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle v(t)\rangle = \langle v(0)\rangle \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{7.12}$$

となり, 新しい知見は殆ど得られない. また, 粒子位置の平均値 $\langle x(t)\rangle$ についても, 有用な情報は得られそうにない**. そこで, 前節 (7.2) のように, x の平均二乗変位 $\langle x^2\rangle$ を考察する. $d(x^2)/dt = 2xv$, $d^2(x^2)/dt^2 = 2v^2 + 2x(dv/dt)$ に注意すると, (7.10) の両辺に $2x$ を掛けたものより,

$$m\frac{d^2}{dt^2}x^2 - 2mv^2 = -\zeta\frac{d}{dt}x^2 + 2xR \tag{7.13}$$

ここで, 両辺の統計平均を取る. まず, **エネルギー等分配則**より,

$$\langle\frac{m}{2}v^2\rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{2} \tag{7.14}$$

また, 外力 R は粒子位置 x には依存せず, x と R とは統計的に独立と考えてよいとして,

$$\langle x(t)R(t)\rangle = \langle x(t)\rangle\langle R(t)\rangle = 0 \tag{7.15}$$

よって, (7.13) の統計平均をとったものは,

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle - 2k_\mathrm{B}T = -\zeta\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle \tag{7.16}$$

$y \equiv d\langle x^2\rangle/dt$ とおくと, (7.5) と同様に解けて,

$$y(t) = (y(0) - 2k_\mathrm{B}T/\zeta)\mathrm{e}^{-t/\tau} + 2k_\mathrm{B}T/\zeta \tag{7.17}$$

既に考察したように, 右辺第 1 項は Brown 運動よりも遥かに短かい時間スケール τ で減衰してしまう. そこでこの項は無視して,

$$y(t) = 2k_\mathrm{B}T/\zeta \quad \text{すなわち} \quad \frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 2k_\mathrm{B}T/\zeta \tag{7.18}$$

$t = 0$ での分布幅 $\langle x(0)^2\rangle$ をゼロとすれば,

$$\langle x(t)^2\rangle = \frac{2k_\mathrm{B}T}{\zeta}t \tag{7.19}$$

** 次頁の問題参照.

よって, 7.1 節の現象論による式 (7.3) と同様に, 平均二乗変位が時刻 t に比例する結果が得られた. 式 (7.3) と (7.19) を対応させれば, 拡散係数 D と摩擦係数 ζ が

$$D = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\zeta} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta a} \tag{7.20}$$

の関係にあることが分かる. これは **Einstein の関係式**と呼ばれる. 二番目の等号では Stokes の法則を用いた.

■注意 上の導出をよく見ると, 最初から R はないとしても同じ結果が得られるように見える. ところが, R がなければ式 (7.12) のように粒子は速やかに止まってしまうので, そもそも式 (7.14) が使えなくなってしまう.

■問題 式 (7.12) を積分し,

$$\langle x(t)\rangle = \langle x(0)\rangle + \langle v(0)\rangle\tau(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}) \tag{7.21}$$

となることを確かめよ. この第 2 項の収束値 $\langle v(0)\rangle\tau$ を, 式 (7.14) で $T = 300$ K としたときの v と, 前節の問題で水中の微粒子について求めた τ を用いて見積れ.

■補足 1 $t = 0$ での分布幅 $\langle x(0)^2\rangle$ の変化率, すなわち $y(0)$ もゼロとすれば, 式 (7.17) は

$$y(t) = \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\zeta}(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}) \tag{7.22}$$

これを, 上と同じく $\langle x(0)^2\rangle = 0$ として積分すれば,

$$\langle x(t)^2\rangle = \frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\zeta}\left(t - \tau(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau})\right) \tag{7.23}$$

これは, 当然ながら $t \gg \tau$ で式 (7.19) に帰着する. 一方, $t \ll \tau$ では, $\mathrm{e}^{-t/\tau} = 1 - t/\tau + (t/\tau)^2/2\cdots$ と展開して,

$$\langle x(t)^2\rangle \simeq \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\zeta\tau}t^2 \tag{7.24}$$

を得る. すなわち, 短時間領域では t^2 に比例する.

■補足 2 Einstein の論文[††] では, 浸透圧と摩擦力との釣り合いから流れの密度を考え, これと経験則である Fick の法則 (7.3 節参照) とを結び付けることにより, 関係式 (7.20) を得た. この概略を以下に示す.

[††] A. Einstein, *Annalen der Physic* 17 (1905) 549-560; *Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* 14 (1908) 235-239. 後者の方が初等的. 両論文とも英訳がネットで入手可能.

x 方向に細長い断面積 A の容器を考えよう．$[x, x+dx]$ の領域における浸透圧 $p(x)$ の差による粒子への力を f とする．粒子数密度を $n(x)$ とすると，この微小領域中の粒子数は $nAdx$ なので，

$$-A(p(x+dx)-p(x)) = nAdx \cdot f \quad \Rightarrow \quad nf = -\frac{dp}{dx} \tag{7.25}$$

浸透圧に関する van't Hoff の式 $p = nk_{\mathrm{B}}T$ を用いれば，

$$nf = -k_{\mathrm{B}}T\frac{dn}{dx} \tag{7.26}$$

この力と摩擦力 ζv とが釣り合っているとすると，

$$J \equiv nv = -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\zeta}\frac{dn}{dx} \tag{7.27}$$

ここで，J は流れの密度である．濃度勾配に由来する流れを記述する現象論である Fick の法則は

$$J = -D\frac{dn}{dx} \tag{7.28}$$

と書かれる．この比例係数 D が拡散係数を定義する．上の 2 式を同一視すれば，Einstein の関係式 (7.20) が得られる．

7.3　拡散方程式

まず，濃度勾配に比例した拡散の流れを経験的に記述する **Fick の法則**を示す．これと，粒子数の保存則を表す連続の式を組み合せることで，**拡散方程式**を導く．次いで，Fourier 変換法を用いて拡散方程式を解く手法を紹介する．

7.3.1　Fick の法則

拡散現象が酔歩のモデルでよく記述されることから示唆されるように，拡散の推進力はエントロピーの増大則である．現象論的には，濃度の高いところから低いところへ，濃度勾配に従って拡散の流れが生じる．これを記述した経験則が **Fick の法則**である．

簡単のため，1 次元で考える．拡散粒子の濃度 (数密度) を $n(x)$ とする．濃度勾配があると，それを打ち消すように粒子の流れ J が生じる．濃度勾配が小さい場合に，流れ (応答) はそれに比例するとして，

$$J = -D\,\frac{dn}{dx} \tag{7.29}$$

x の正方向を正の流れ $J > 0$ とした．D は拡散係数で，$D > 0$ である．

3 次元では

$$\boldsymbol{J} = -D\,\nabla n(\boldsymbol{r}) \tag{7.30}$$

と書かれる．$\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ は勾配 (gradient) を表す．

7.3.2　連続の式

3 次元空間内の閉曲面 S で囲まれた領域 V を考える．V 内の粒子数 $N(t)$ の時間変化は

$$\frac{d}{dt}N(t) = \frac{d}{dt}\int_V n(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r} = \int_V \frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r} \tag{7.31}$$

と書ける．一方, 同じ量は境界面 S からの流れの総和として,

$$\frac{d}{dt}N(t) = -\int_S \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t)\cdot d\boldsymbol{S} = -\int_V \nabla\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r} \tag{7.32}$$

と書ける．$d\boldsymbol{S}$ は境界面上の微小面積から外側への法線方向を向いているとした．2 番目の等号は Stokes の定理による．両者を等しいとおけば, **連続の式**

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t) + \nabla\cdot\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{7.33}$$

を得る．これは, 粒子数の保存則である．

7.3.3　拡散方程式

(7.30) と (7.33) より, ただちに

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t) = D\ \nabla^2 n(\boldsymbol{r},t) \tag{7.34}$$

を得る．これは**拡散方程式**と呼ばれる．

■**問題**　式 (7.4) の分布関数

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\ \mathrm{e}^{-x^2/4Dt}$$

が, 1 次元の拡散方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{7.35}$$

を満たすことを確かめよ．

7.3.4　Fourier 変換による解法

上の問題では, 式 (7.4) が拡散方程式 (7.35) を満たすことを確かめた．逆に, 拡散方程式から出発してその解を見出すには, Fourier 変換法が便利である．

■1 次元の場合　時間と空間に関する Fourier 変換が可能だが, いまの場合は空間についての変換を考えれば十分である.

$$\tilde{n}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} n(x,t) \mathrm{e}^{-ikx} dx \tag{7.36}$$

$$n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{n}(k,t) \mathrm{e}^{+ikx} dk \tag{7.37}$$

式 (7.35) に代入すれば,

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{n}(k,t) = -k^2 D\tilde{n}(k,t) \tag{7.38}$$

これは容易に解けて,

$$\tilde{n}(k,t) = \tilde{n}(k,0)\exp(-k^2 Dt) \tag{7.39}$$

を得る. $t=0$ での初期条件を $n(x,0)=\delta(x)$ とすれば $\tilde{n}(k,0)=1/\sqrt{2\pi}$ なので,

$$n(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-Dtk^2+ikx} dk = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}}\,\mathrm{e}^{-x^2/4Dt} \tag{7.40}$$

となり, 式 (7.4) が得られる.

■問題　初期分布 $n(x,0)$ が (a) Gauss 分布 $\exp(-x^2/a^2)$ および (b) Lorentz 分布 $b/(b^2+x^2)$ に比例する場合の $n(x,t)$ を求めよ.

■問題　3 次元の拡散方程式 (7.34) を解け. 初期条件は $n(\boldsymbol{r},0) = \delta(\boldsymbol{r}) \equiv \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ とする.

7.4　補遺: Gauss 積分に関する補足

式 (7.40) で, 次の公式を用いた.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-a(k-iu)^2} dk = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{7.41}$$

$a>0$, u は実数である. これは, 通常の実数変数の Gauss 積分の公式

$$I_{\mathrm{real}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{7.42}$$

において, 積分変数を複素数に変換しても結果は変らないことを示している．式 (7.41) の証明は以下の通り*.

式 (7.41) で $k - iu = z$ とおく．

$$I = \int_{-\infty-iu}^{+\infty-iu} \mathrm{e}^{-az^2} dz \tag{7.43}$$

これを,

$$I = \lim_{R\to\infty} \int_{-R-iu}^{+R-iu} \mathrm{e}^{-az^2} dz \tag{7.44}$$

として計算する．複素平面上に 4 点 $A(-R,-u)$, $B(R,-u)$, $C(+R,0)$, $D(-R,0)$ をとり, $A \to B \to C \to D \to A$ の経路での周回積分を考える．e^{-az^2} は領域 $ABCD$ で正則なので周回積分の値はゼロとなる．

$$\int_{A\to B\to C\to D\to A} = \int_A^B + \int_B^C + \int_C^D + \int_D^A = 0 \tag{7.45}$$

C, D は実軸上にあるので, 第 3 項は $R \to \infty$ の極限で通常の実数の Gauss 積分 (7.42) となる．ただし, 積分の向きが逆なので負号が付く．第 2 項は $z = R + iy$ とおいて

$$\int_B^C = \int_{R-iu}^{R} \mathrm{e}^{-az^2} dz = i \int_{-u}^{0} \mathrm{e}^{-a(R+iy)^2} dy \tag{7.46}$$

この積分の絶対値は

$$\left| \int_B^C \right| = \mathrm{e}^{-aR^2} \int_{-u}^{0} \mathrm{e}^{ay^2} dy \tag{7.47}$$

だが, u は有限なので定積分は有限であり, $a > 0$ なので上式は $R \to \infty$ で 0 に収束する．第 4 項も同様である．以上より,

$$I = \int_A^B = \int_D^C = I_{\mathrm{real}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{7.48}$$

を得る．

* 複素関数論の基礎の一部 (正則性の概念, Cauchy の積分定理) を用いている．