物性研究 44-6(1985-9)

重力場での非線形拡散系における統計的評価

宮崎大・工　餌　取　寛　次

(1985年5月30日受理)

摘　要

重力の影響を受ける拡散粒子数密度の非線形方程式から，粒子数密度依存を有する拡散係数を考慮した定常解が得られる。この定常解と確率過程論的検討から，粒子数密度及び粒子位置についてのそれぞれの期待値が示される。これらの期待値から非線形系としての特徴が，従来の線形系としてのカノニカル分布からのずれとして重力の影響と共に示される。

§1　序

前回の報告[1)]で示された非線形拡散方程式から，二元合金の実験的根拠[2)]を基にした拡散係数の密度(一次密度)依存性を考慮した定常解が求められる。この定常解としての拡散粒子密度に対して，Langevin 方程式における揺動力に対するランダム過程[3)]を考慮することによって，粒子数密度及び粒子位置の期待値が得られる。

§2 非線形拡散方程式と拡散係数

重力場を考慮した Brown 粒子の Langevin 方程式，重力方向への粒子速度 v の集団平均 $< v >$ を考慮した Fick の法則及び連続の式を組合わせることによって，任意時刻 t での z 方向における粒子数密度 $\rho(z, t)$ に対して次の式が与えられる。[1)]

$$\frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} = -< v(t) > \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial z} \right) \qquad z,\ t > 0, \tag{2.1}$$

但し $< v(t) >$ は $< R(t) > = 0$ 及び $v(0) = v_0$ (一定)によって与えられるものであり,[1)] 拡散係数 D は D_0 及び λ を材料の物理的性質で決まる任意定数として

$$D = D_0 [\ 1 + \lambda \rho(z,t)\ ] \tag{2.2}$$

で与えられるものとする。

上述した $v(t)$ についても相関時間 τ を用いた速度の自己相関関数 $< v(t)\, v(t+\tau) >$ を考慮し，さらにエネルギー等分配則及び純ランダム過程を適用することによって次の各式が与えられる。[3)]

$$< v^2(t) > = k_B T / m \tag{2.3}$$

$$< R(t) R(t+\tau) > = 2\gamma k_B T \delta(\gamma) , \tag{2.4}$$

但し，k_B ： Boltzmann 定数，　T ：絶対温度，　m ：粒子質量，

$R(t)$ ：揺動力，　γ ：まさつ係数

であり，$\delta(\tau)$ は Dirac のデルタ関数を示す。

Brown 粒子の位置 z での分散 $<(\Delta z)^2>$ は，(2.3) 及び (2.4) 式を考慮することによって求められる。

$$
\begin{aligned}
<(\Delta z)^2 &= < z^2 > - < z >^2 \\
&= 2\left(\frac{k_B T}{\gamma}\right) t \left\{ 1 - \frac{m}{\gamma t}\left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{m} t \right)\right]\right\} \\
&- \left(\frac{m}{\gamma}\right)^2 \left\{ \left(\frac{mg}{\gamma}\right)\left[\left(\frac{mg}{\gamma}\right) + 2 v_0\right] \right. \\
&\times \left[2 - 3\exp\left(-\frac{\gamma}{m} t\right) + 2\exp\left(-2\frac{\gamma}{m} t\right)\right] \\
&\left. + v_0^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{m} t\right)\right]^2 \right\}
\end{aligned}
\tag{2.5}
$$

拡散定数 D_0 の定義[4)]によって (2.5) 式を用いると

$$D_0 = \lim_{t \to \infty} \frac{<(\Delta z)^2>}{2t} = k_B T / \gamma \tag{2.6}$$

が得られる。この (2.6) 式は自己拡散定数に対する Einstein の関係式を示している。

したがって (2.2) 及び (2.6) 式から，定常状態での拡散係数 D は

$$D(\rho) = \frac{k_B T}{\gamma}\left[1 + \lambda \rho(t) \right] , \qquad \rho(z) = \rho(z, \infty) \tag{2.7}$$

として表示される。

§3 定常解

定常状態では(2.1)式は次のようになる。

$$< v(\infty) > \frac{\mathrm{d}\rho(z)}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[D(\rho)\cdot \frac{\mathrm{d}\rho(t)}{\mathrm{d}z} \right], \tag{3.1}$$

$$< v(\infty) > = -\frac{mg}{r} \qquad (\text{文献 1) 参照}).$$

(2.7)及び(3.1)式から

$$\left(\frac{mg}{k_B T}\right)\rho(z) + (1+\lambda\rho(z))\frac{\mathrm{d}\rho(z)}{\mathrm{d}z} = \mathrm{C}, \qquad \mathrm{C} = \text{任意定数} \tag{3.2}$$

(3.2)式において従来のカノニカル分布($\lambda = 0$), $\rho(z)=\rho_0 \exp(-\beta mgz)$, ($\rho_0 = \rho(0)$, $\beta = 1/(k_B T)$), を考慮すると $\mathrm{C}=0$ が得られる。
したがって(3.2)式の解は遂次近似によって

$$\begin{aligned}
\rho(z)/\rho_0 &= \exp(\lambda\rho_0 - \beta mgz) - (\lambda\rho_0)(\rho(z)/\rho_0)^2 - \frac{1}{2!}(\lambda\rho_0)^2(\rho(z)/\rho_0)^3 \cdots\cdots\cdots \\
&= \exp(\lambda\rho_0 - \beta mgz)\{1 - (\lambda\rho_0)\exp(\lambda\rho_0 - \beta mgz) - \frac{1}{2!}(\lambda\rho_0)^2 \\
&\quad \times \exp[2(\lambda\rho_0 - \beta mgz)] - \frac{1}{3!}(\lambda\rho_0)^3 \cdot \exp[3(\lambda\rho_0 - \beta mgz)] \cdots\cdots\cdots \\
&\quad + (\lambda\rho_0)^2 \exp[2(\lambda\rho_0 - \beta mgz)][2 + \frac{3}{2}(\lambda\rho_0)\exp(\lambda\rho_0 - \beta mgz) + \\
&\quad \cdots\cdots\cdots] \times [1 - (\lambda\rho_0)\exp(\lambda\rho_0 - \beta mgz) - \frac{1}{2!}(\lambda\rho_0)^2 \\
&\quad \times \exp[2(\lambda\rho_0 - \beta mgz)] \cdots\cdots\cdots\cdots]\cdots\cdots\cdots\}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

上式から次の近似式が得られる。

$$\begin{aligned}
\rho(z)/\rho_0 &= \exp(-\beta mgz)\{1 + \lambda\rho_0[1 - \exp(-\beta mgz)] \\
&\quad + (0)(\lambda\rho_0)^2\}, \qquad \lambda\rho_0 \ll 1.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

(3.4)式は，従来の理想気体のカノニカル分布に非線形性としての一次摂動効果が，重力場を考慮して加えられた形となっている。

§4　期待値

位置 z に関する任意の物理量 A について，与えられた領域（$0<z<h$, h ：有限）内での期待値 $<A>_z$ は

$$<A>_z=\int_0^h A\rho(z)\,\mathrm{d}z/\int_0^h \rho(z)\,\mathrm{d}z \tag{4.1}$$

で与えられるものとする。

したがって (3.4) 及び (4.1) 式から密度 $\rho(z)$ の有限領域内での期待値 $<\rho(z)>_z$ は

$$<\rho(z)>_z=\int_0^h \rho^2(z)\,\mathrm{d}z/\int_0^h \rho(t)\,\mathrm{d}z$$

$$=\frac{\rho_0}{2}\left\{\frac{1+\exp(-\beta mgh)-\frac{4}{3}\lambda\rho_0[1+\exp(-\beta mgh)+\exp(-2\beta mgh)]}{1+\frac{1}{2}\lambda\rho_0[1-\exp(-\beta mgh)]}\right.$$

$$\left.+(0)(\lambda\rho_0)^2\right\} \tag{4.2}$$

$$\left.\begin{cases}\simeq\dfrac{\rho_0}{2}[1+\exp(-\beta mgh)]\ , & \beta mgh \lesssim 1 \\[2ex] \simeq\dfrac{\rho_0}{2}\ , & \beta mgh\gg 1\end{cases}\right\}\quad \lambda\rho_0=0, \tag{4.3}$$

(4.2) 式には，従来での線形な平均密度 (4.3) 式からのずれが示されている。

さらに拡散粒子数密度の位置に対する期待値 $<z>_z$ は

$$<z>_z=\int_0^h z\,\rho(z)\,\mathrm{d}z/\int_0^h \rho(z)\,\mathrm{d}z$$

$$=\frac{1}{\beta mg}\left\{\frac{1+\frac{1}{4}\lambda\rho_0[3-\exp(-\beta mgh)]}{1+\frac{1}{2}\lambda\rho_0[1-\exp(-\beta mgh)]}\right.$$

$$\left.-\frac{\beta mgh\cdot\exp(-\beta mgh)[1+\lambda\rho_0[1-\frac{1}{2}\exp(-\beta mgh)]]}{[1-\exp(-\beta mgh)][1+\frac{1}{2}\lambda\rho_0[1-\exp(-\beta mgh)]}+(0)(\lambda\rho_0)^2\right\}$$

$$\tag{4.4}$$

$$
\left.\begin{cases} \approx \dfrac{1}{\beta m g}\left[1-\dfrac{\beta m g h\cdot\exp(-\beta m g h)}{1-\exp(\beta m g h)}\right], & \beta m g h \gtrless 1 \\[2ex] \approx \dfrac{1}{\beta m g}, & \beta m g h \gg 1 \end{cases}\right\} \lambda\rho_0=0 \tag{4.5}
$$

(4.4)式においても，従来における線形表示(4.5)式からのずれが示される。

以上によって，拡散密度分布における非線形さと重力による影響が，密度の一次摂動近似によって検討され得ることが示される。特に(4.1)及び(4.2)式を考慮すると，密度分布の2次のゆらぎ$<(\varDelta\rho(z))^2>_z$は

$$
<(\varDelta\rho(z))^2>_z=<\rho^2(z)>_z-(<\rho(z)>_z)^2
$$

$$
=\frac{\rho_0^2}{12}\left\{\frac{(1+16\lambda\rho_0)[1-\exp(-2\beta m g h)]-2(1-8\lambda\rho_0)\exp(-\beta m g h)}{1+\lambda\rho_0[1-\exp(-\beta m g h)]}\right\} \tag{4.6}
$$

$$
\left.\begin{cases} \approx \dfrac{\rho_0^2}{12}[1-2\exp(-\beta m g h)-\exp(-2\beta m g h)], & \beta m g h \gtrless 1 \\[2ex] \approx \dfrac{\rho_0^2}{12}, & \beta m g h \gg 1 \end{cases}\right\} \lambda\rho_0=0 \tag{4.7}
$$

で与えられる。また(4.5)式は$\langle mgz\rangle\approx k_BT$を示すものであり，(4.4)式は重力場の中で非線形項の影響が$\lambda\rho_0$として含まれ，それによって重力ポテンシャルの期待値$\langle mgz\rangle$がk_BTからいかにずれてくるかを示しているものと考えられる。[5)]

参考文献

1) 餌取，物性研究 42巻 (1984) 641.

2) C. P. Flynn, *Point Defect and Diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1972) Chap. 6, pp. 296–305.

3) C. V. Heer, *Statistical Mechanics, Kinetic Theory and Stochastic Processes* (Academic Press, New York and London, 1972) Chap. X, pp. 430–431.

4) J. W. Dufty, Phys. Rev. **A9** (1974) 1266.

5) K. Etori, to be published.