

# 拡散方程式

平成 19 年：昨年に引続き少しだけ改訂  
平成 20 年：図の原ファイル名を変更：内容に変更なし

原子の移動は、対流などによるマクロな移動と分子運動などによるミクロな移動に分けることができる。拡散とは、物質中の原子のミクロな移動の一つである。

$$\text{物質中の原子の移動} \begin{cases} \text{対流 (convection)} \\ \text{分子運動 (molecular motion)} \end{cases}$$

拡散現象を記述する場合は、対流や並行移動のようなマクロな移動については考えず、水中に落したインクの広がりや結晶 (固体) 中の溶質原子の移動など、ミクロな動きを取り扱う。

## 1 Fick の第一法則

### 1.1 濃度勾配

水は高所から低所へ向かって流れ、熱は高温部から低温部へ向かって流れる。物質の流れもまた同様であり、溶質は濃度の高いほうから低いほうへ流れる傾向がある (本当は化学ポテンシャルの高い方から低い方へ流れる傾向があるというのが正確な表現であるが、最初のうちは、簡単のため濃度が高い方 → 低い方へと流れる、と考えておくことにする)。

濃度に高低があるということは、各位置に関して、濃度に傾斜があるということである。この傾斜を**濃度勾配**と呼ぶ。拡散が 1 方向 (一次元的) に起こっている状況を考え、濃度が傾斜している方向に  $x$  軸をとれば、ある時刻  $t_0$  における濃度勾配は

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{t=t_0} \quad (1)$$

と記述することができる。三次元で考えるなら、濃度勾配は  $\nabla C(x,t)$  と記述されるが、実際の拡散現象は一次元で扱える場合が多いので、ここでは一次元を主に扱って行くこととする。以後、 $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$  を簡単に  $\frac{\partial C}{\partial x}$  と記述することにする。

### 1.2 流束と濃度勾配

濃度勾配の存在下で実際に拡散が起こっているときに、どれくらいの「流れ」が生じているか考える。この「流れ」の量は、単位面積を単位時間に流れる物質の量で表現し、「**流束**」と呼んで記号  $J$  で記述する。 $J$  における物質の量の記述には kg を用いても mol を用いてもよいのだが、拡散の記述においては通常 mol を使

い、長さの単位には cm、時間の単位には s を用いる。したがって、よく用いられる  $J$  の単位は  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  となる。

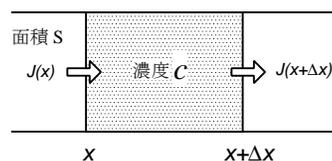
直観的に、濃度勾配が大きければ大きいほど  $J$  は大きいと考えられる。すなわち、**流束の大きさは濃度勾配の大きさに比例する** ということである。この表現を素直に式にすれば、

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

となる。比例係数  $D$  は**拡散係数**と呼ばれる。右辺にマイナスがついている理由は、流れはつねに濃度勾配を打ち消す方向に起こるからである。この式は **Fick<sup>1</sup>の第一法則**と呼ばれ、拡散現象を記述する基本式の一つである。

## 2 Fick の第二法則

次に、上記の第一法則を使って濃度の時間変化について考えてみる。話を簡単にするため、ここでも拡散は一方方向 ( $x$  軸方向) にのみ起こっているものとし、次のような面積  $S$  の筒 (箱型でもよい) を考えて、位置  $x$  と  $x + \Delta x$  の間で挟まれた、体積  $S\Delta x$  の部分の濃度の時間変化を考える。



一方向拡散と流束

流速の正の向きを  $x$  軸の正方向に取れば、時間  $\Delta t$  の間に、左側からはこの領域に物質が流入し、右側からは外へ流出する (流れが逆の場合は、流速の符号が反転する)。これらの物質量は、 $J(x)\Delta t S$ 、 $J(x + \Delta x)\Delta t S$  で記述される。したがって、時間  $\Delta t$  間でのこの領域の濃度変化は、流入量と流出量の差を体積で割れば算出できる。

$$\Delta c = \frac{\{J(x)\Delta t S - J(x + \Delta x)\Delta t S\}}{S\Delta x} \quad (3)$$

ここで両辺を  $\Delta t$  で割り、 $\Delta t \rightarrow 0$ 、 $\Delta x \rightarrow 0$  の極限を取ることにより、次の式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

これが **Fick の第二法則**の名で知られる、**拡散方程式**である。拡散係数  $D$  が濃度に依存しない場合、この方程式はさらに簡単になる。

<sup>1</sup>Fick は英国の生理学者で、この第一法則を 1853 年に提唱した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

いわゆる『拡散方程式』という場合、この式(5)を指す場合がほとんどで、式(4)よりも、こちらの方を見かける場合のほうが多い。ここからしばらくは、 $D$ は定数であるとして話を進める。ちなみに、式(5)を3次元で考えた場合は次のような式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (6)$$

### 3 拡散方程式の解

#### 3.1 定常状態の解

定常状態とは、問題としている領域において濃度が時間的に変化しない状態を指す。一次元の拡散の場合の「定常状態」とは、全ての $x$ について

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

ということである。

#### 一次元(一方向)定常拡散の解

拡散係数 $D$ が濃度に依存しないとすると、上の式を式(5)に代入して

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0$$

が得られる。偏微分が全微分が変わっているのは、今は定常状態であるから濃度 $C$ が時間に無関係となり、位置 $x$ だけの関数になるためである。この方程式の一般解が一次式となることは容易に理解できるだろう。すなわち、

$$C(x) = ax + b \quad (7)$$

という結果が得られ、濃度は位置に関して直線的な変化をすることが解る。これは単純な例であるが、現実には近似的に1方向拡散と考えることができる場合はかなり多く、定常状態であるならばこのような簡単な式で濃度分布は表現されるのである。

## 円筒型の拡散・球対称な拡散

一次元拡散と同様に我々がよく遭遇するのは、円筒型に拡散する場合や、球対称に(つまり全ての方向に一様に)拡散する場合である。円筒型の拡散・球対称の拡散方程式は、拡散方向が半径方向のみであるという条件で物質収支を考えるとところから始め、先に述べた方法(Fickの第一法則に物質収支をあてはめる考え方)で導出することができる。円筒型の拡散については講義時間にすでに導出した。球型も同様の考え方で導出できる。賢明なる滋賀県立大の学生ならば簡単にできる(..はず..)なので、演習問題として残しておく。結果だけ記すと、Fickの第二法則は、それぞれ次のような形になる。

$$\text{円筒} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (8)$$

$$\text{球状} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (9)$$

## 3.2 非定常状態の解

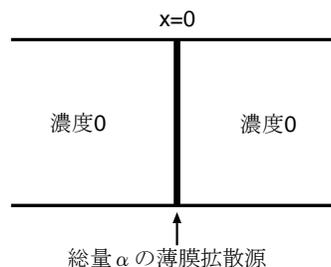
非定常状態とは、各位置における濃度が時間の関数として変化している状況を指す。当然ながら、定常状態よりはかなり複雑な解になる。非定常状態の解は、初期条件や境界条件によって変化する。量子力学で出てきた、Schrödinger 方程式でもそうだったが、こういう場合は、各条件ごとに考えるのが現実的でありかつ有意義なものである。

境界条件が複雑な場合は、無理に解析解を求めるよりもコンピュータ・シミュレーションによって数値解を求めるほうが早く、かつ理解しやすい場合も多い。ここでは、解析的に解ける一次元拡散に話を限定する。

## 薄膜拡散源による拡散

一次元の拡散を考える場合、 $x$  軸方向の厚みが 0 に近い(0 と見なせる)拡散源(『薄膜拡散源』という)を考えるとわかりやすい。これは厚みがゼロでかつ一定の溶質量を有するもので、数学的には  $\delta$ (デルタ)関数で記述される。

溶質を全く含んでいない長い棒状の試料の一端に、溶質を薄膜状に量  $\alpha$  だけ塗り、溶質まったく含まない棒をもう 1 本もってきて、溶質を挟むように貼りつける。次の図のような状態になる。



簡単のため、薄膜拡散源は  $x = 0$  に置かれており、時刻  $t = 0$  より、ここを中心に拡散が開始されるものとする、時刻  $t$  における位置  $x$  での拡散種の濃度  $C(x, t)$  は次のような形を持つ。すなわち、薄膜拡散源は、 $t=0$  ではデルタ関数であるが、拡散が始まったあとはガウス分布 (二項分布 / 正規分布) になり、時間が経つにしたがって山の頂上は低く、すそが広がって行く。

これは高校の数学「確率・統計」で出てきた正規分布の曲線と同じ形である。平均  $m$ 、標準偏差  $\sigma$  の正規分布は

$$f(x) = A \cdot \exp\left\{-\frac{(x - m)^2}{\sigma^2}\right\} \quad (10)$$

で表されるが、時刻  $t = 0$  における拡散源の位置が  $0$  であったことに対応して平均  $m$  は  $0$  であり、標準偏差  $\sigma$  に対応するものは時刻  $t$  における広がり  $2\sqrt{Dt}$  である (このことは、**ランダムウォーク**で説明できる)。また、この分布を区間  $(-\infty, \infty)$  で積分すると拡散源の総量  $\alpha$  になるはずだから、定数  $A$  は  $A = \alpha / 2\sqrt{\pi Dt}$  と規格化される。すなわち、

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

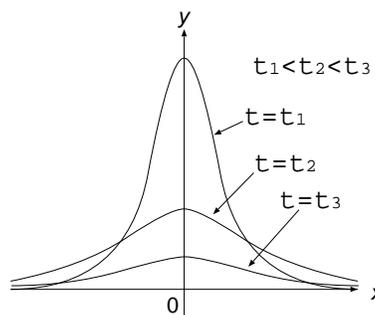
である。

この式を実際に Fick の第二法則の式 ((5)) に代入し、成立することを各自確認しておくこと<sup>2</sup>。

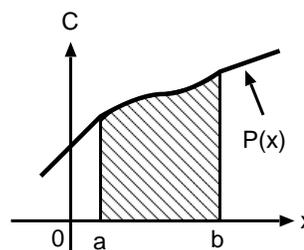
## 初期濃度分布が $P(x)$ で表される拡散源

有限の厚さを持つ拡散源からの一次元拡散に関しては、薄膜拡散源の連続したものと考えることによって、薄膜拡散源の積分で記述できる。たとえば初期条件として、時間  $t = 0$  において区間  $[a, b]$  に拡散源があり、その濃度分布のプロファイルが  $P(x)$  という形で記述できたとする。

このプロファイルは、薄膜拡散源が集積したものと考えれば、薄膜拡散源による分布 (11) の積分



薄膜拡散源による濃度分布の時間変化



<sup>2</sup>式 (11) を拡散方程式から導出したい場合は、まず方程式を  $t$  のみについて Laplace 変換し、そのあと Fourier 変換する。初期条件をいれて逆変換すれば解が得られる。

で記述することができる。すなわち位置  $x = \lambda$  に置かれた総量  $\alpha = P(\lambda)d\lambda$  の薄膜拡散源の集積と考えるのである。これを区間  $[a, b]$  で積分れば、時刻  $t$  におけるプロファイルが得られる。 $x = \lambda$  の位置からの寄与は

$$dC(\lambda, t) = \frac{P(\lambda)d\lambda}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - \lambda)^2}{4Dt}\right) \quad (12)$$

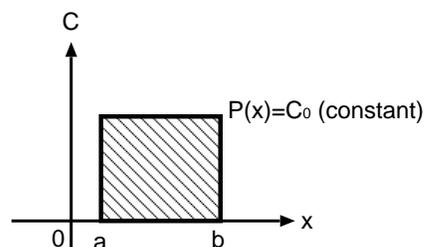
であるから、区間  $[a, b]$  で  $\lambda$  について積分すると、プロファイルが求められる。

## ブロック型の初期濃度分布を持つ場合

例として、区間  $a < x < b$  において一定濃度  $C_0$  を持つ拡散源があったとすると、時刻  $t$  における点  $x$  での濃度は次のようになる。

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \int_a^b \exp\left\{-\frac{(x - \lambda)^2}{4Dt}\right\} d\lambda \quad (13)$$

ここで、ガウスの誤差関数についてふれておく。誤差関数はガウス分布の積分であり、次のように定義され、 $x \rightarrow \infty$  のときに1となる。



$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-x}^{+x} \exp(-\zeta^2) d\zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{+x} \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (14)$$

この式を用いれば、式(13)は、

$$c(x, t) = \frac{C_0}{2} \{ \operatorname{erf}(x - b) - \operatorname{erf}(x - a) \} \quad (15)$$

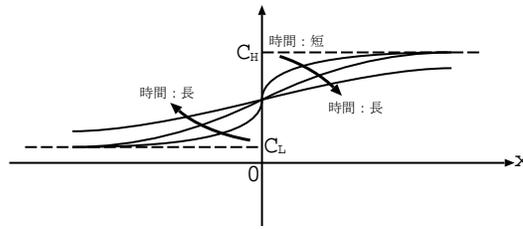
となる。

## 半無限拡散対

溶質分布が一様で濃度が異なる2つの半無限棒を接合させたときの濃度分布を考える。接合位置を原点に置くと、式(15)において  $a$  を0とし、 $b$  を  $\infty$  とおいて  $x < 0$  と  $x > 0$  における濃度をそれぞれ  $C_L$ 、 $C_H$  とすると、次の式が得られる。

$$c(x, t) = C_L + \frac{C_H - C_L}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \quad (16)$$

式の形は多少ややこしいが、グラフの形は以下に示すように単純である。



式 (16):半無限拡散対による濃度プロファイルの時間変化

## 俣野(またの)の方法による相互拡散係数の決定

講義でやっていないので、軽く読む程度でよい。対象としている化学種の濃度が低い場合は拡散係数は一定と考えることができるが、一般には濃度とともに拡散係数も変化する。このような場合に拡散係数を決定する方法として、俣野 (C. Matano) の方法が知られている。

### 1 拡散係数が濃度の関数となる場合の拡散方程式

ここでは一次元の拡散のみを考える。濃度によって拡散係数に変化する場合、拡散方程式は次のように記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

このままでは一般に解くことはできないが、ある条件を満たせばこの方程式を単純化することができる。その条件とは以下の2点である。

1. 拡散係数  $D$  が濃度だけの関数である
2. 新しい変数  $\lambda = x/\sqrt{t}$  を導入したとき、濃度  $C$  が  $\lambda$  だけの関数として記述できる。

そうすると、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \quad (3)$$

これらを式 (1) に代入して変形すると、次のように  $C$  と  $\lambda$  だけの式が得られる。

$$-\frac{1}{2}\lambda \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (4)$$

上記条件の 2 については、『 $\lambda = x/\sqrt{t}$  を導入するといつでも  $C$  が  $\lambda$  だけの関数になる』という意味ではないことに注意されたい。実際に  $\lambda$  だけの関数になるか否かは、初期条件、境界条件に依存する。たとえば、初期条件が  $C$  と  $\lambda$  だけの関数で表されるならば、その条件のもとでの解は意味があり、逆変換してもとの  $x$ 、 $t$  に変換することで正しいプロファイルを得ることができる。しかし、もし初期条件で濃度勾配がついていたりすると、 $C$  と  $\lambda$  だけでその初期条件を表すことはできないので、変数変換を行なって得られる解には意味がない。

下図 1-(a) のように初期条件が  $x < 0$  で  $C = C_0$  (一定)、 $x \geq 0$  で  $C=0$  与えられているとする。時間がたてば下図 1-(b) のように、拡散種は右側に流れて行くが、拡散係数が濃度に依存するため対称性の悪いプロファイルとなっている。

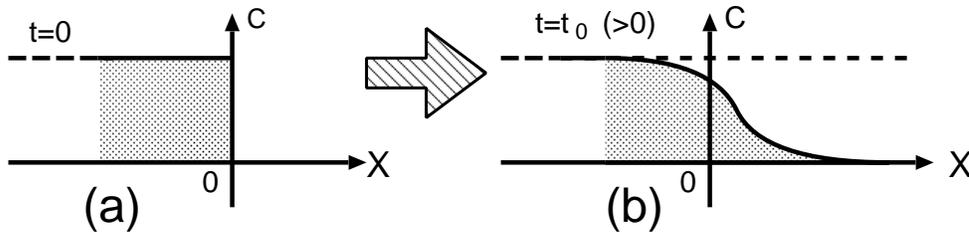


図 1 :  $D$  が濃度に依存する場合の半無限拡散対の濃度プロファイル

ここで式 (4) をもう少し扱いやすい形にしておく。  $d\lambda$  を一つ取り払うと、次のような形に変形できる。

$$-\frac{1}{2}\lambda dC = d \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (5)$$

さて、ある時刻  $t_0$  におけるプロファイルが図 1-(b) のように得られたとして、式 (5) を濃度 0 から  $C_{t_0}$  まで積分する (変数は  $C$ 、すなわち縦軸方向に積分する。図 2 (a) も参照)。

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C_{t_0}} \lambda dC = \left[ D \frac{dC}{d\lambda} \right]_0^{C_{t_0}} \quad (6)$$

ここで変数  $\lambda$  をもとの  $x/\sqrt{t_0}$  に戻すと、以下の形になる。

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C_{t_0}} \frac{x}{\sqrt{t_0}} dC = \left[ D \frac{dC}{dx} \sqrt{t_0} \right]_0^{C_{t_0}} \quad (7)$$

今の場合、 $t_0$ は「ある時刻」、すなわち定数であるから積分の外へ出すことができ、式は結局、以下のような形になる。

$$\therefore -\frac{1}{2} \int_0^{C_{t_0}} x dC = Dt_0 \frac{dC}{dx} \Big|_{C=C_{t_0}} \quad (8)$$

式(8)は、図形的に考えるとわかりやすい。図1(b)をもう少し拡大した図2(a)を見ながら考えよう。式(8)の左辺の意味は、濃度0からある濃度 $C_{t_0}$ まで、縦軸方向に積分した面積である(「面積」と言ってもいつでも正なわけではなく、C軸の左右で符号が反転することに注意されたい)。一方、右辺の意味は、図2(a)に描かれた、濃度 $C_{t_0}$ の点におけるプロファイルの接線の傾きに $Dt_0$ をかけたものである。したがって、拡散係数は

$$D = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\text{面積}}{\text{傾き} \times t_0} \quad (9)$$

で与えられる。

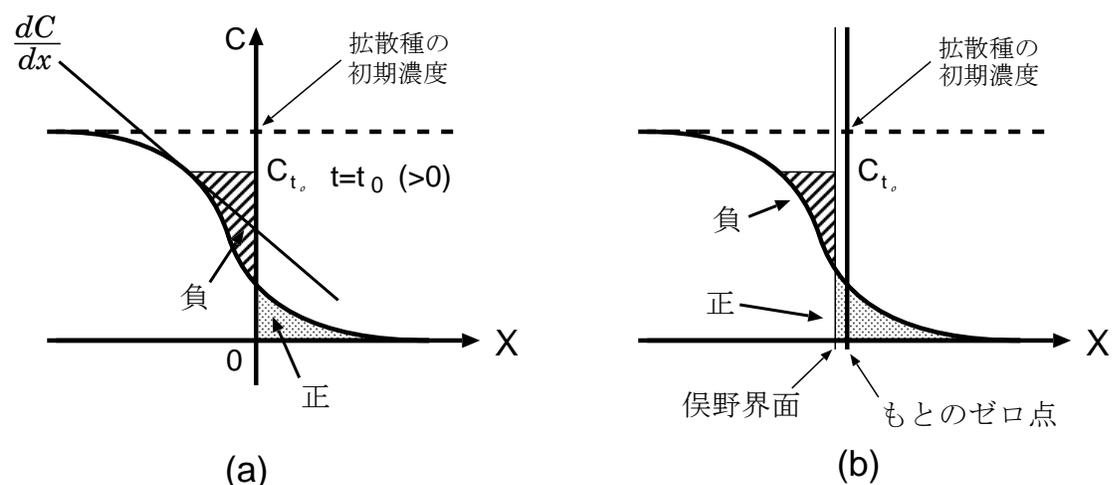


図2 式(9)による解析

## 2 侯野界面(またのかいめん)

さて図2(a)をよく見てみると、濃度 $C_{t_0}$ が大きい場合(すなわち $C_{t_0}$ が拡散対の初期濃度 $C_0$ に近い場合)、積分が負になるように見える。実際、プロファイルがこの図のようになっていれば(実際あり得ることである)、そのように計算されても不思議ではない( $D$ が一定の場合は濃度プロファイルは点 $(0, C_0/2)$ を通り、式(8)の左辺を $C=0$ から $C=C_0$ まで積分すると面積は正負の两部分が同じ絶対値となるため、積分値はゼロになるはず)。なぜこのようなことが起こるのか。

実は拡散係数が濃度に依存する場合は、**濃度が高い場合によく起こる**。拡散種の濃度が高い場合、拡散種の拡散方向に対して、拡散媒(溶媒)は逆方向に拡散し

ている。合金の拡散で言うならば、母相の原子が、溶質原子の拡散とは逆に拡散している。もし母相の拡散が溶質原子と同じで向きだけ逆という場合は、面積が負になることはないはずである。しかし実際には両者の拡散係数に大きな差があり、このようなことが起こる場合が多い。

その場合、速い拡散種の去ったあとには、あとを埋め合わせる原子が来ないために原子空孔ができ、空孔が移動するために**結晶格子全体が移動する**ことになる。

拡散係数は、一定時間に拡散種が結晶格子をランダムウォークで移動する平均移動距離をもとに計算される。つまり**結晶格子に対してどう移動したかが問題**になるのであり、もし結晶格子が移動していれば、測り始めた**原点もそれに合わせて移動**させなくてはならない。実際、拡散方向と逆向きに格子全体が移動するという事実は、ある種の拡散対に埋め込んだマーカーが移動することによって実証されており (**Kirkendall Effect**、カーケンドール効果)、その場合は原点の補正を必要とする。したがって、式 (8) で拡散係数を求める場合、補正された原点がどこにあるかを知る必要がある。

式 (8) の左辺を濃度 0~ 拡散種の初期濃度まで積分したとき、縦軸を平行移動することによってその積分をゼロとできるような点が一つだけ存在する。拡散係数が一定ならばこの点は初期原点の位置と同じであるが、Kirkendall 効果が観察されるような状況では一般にもとの原点とは異なる点になる。この位置を新たに原点と決め、式 (8) を適用すれば、拡散係数を決定することができる。新たに決めた原点を、「**俣野界面 (Matano interface)**」と呼ぶ (x 軸上のある点の位置は、一次元拡散においては拡散方向に対して垂直な面になっているから「面」である)。したがって、拡散係数が濃度によって変わる場合、濃度プロファイルから拡散係数を求める手順は、

1. 俣野界面を決める
2. 俣野界面を x 軸の原点とし、拡散係数を求めたい濃度までの面積  $S$  を測る
3. 拡散係数を求めたい濃度において、濃度プロファイルの接線の傾き  $m$  を測る
4. 式 (9) で  $D$  を求める

の順に解析すればよい。

## 演習問題

~ 休日の楽しみのための材料 ~

1. 一次元 (x 軸方向のみ) の拡散を考える。総量  $\alpha$  の薄膜拡散源が原点に置かれていて、時刻  $t=0$  から拡散が開始されたとする。

原点から  $X=R$  の点において、濃度が最大となる時刻  $t_{max}$  とそのときの最大濃度  $C_{max}$  を求めよ。

2. 初めに原点にあった原子は、 $t$  秒間の拡散によって原点から平均  $r$  の距離に移動する。この平均距離  $r$  は、 $r = \sqrt{Dt}$  で近似的に与えられる。拡散係数を  $D = 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$  とするとき、 $r = 1\text{mm}$  になるにはどれくらいの時間を要するか。
3. 10 気圧の水素ガスが入った、厚さ 1mm の鋼製のタンクがあり、タンクの外部は真空であるとする。タンクの内側の表面における鋼中の水素濃度は  $10^{-2} \text{g/cm}^3$ 、水素原子の拡散係数は  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  である。
- (a) 鋼板を通過する水素の流束を求めよ (単位:  $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ )。
- (b) 上記の流束を標準状態の水素の体積で表せ。
4. ある反応過程の活性化エネルギーが  $20 \text{kcal/mol}$  であるとする。反応速度を  $500^\circ\text{C}$  のときの 2 倍にするためには、温度を何度上げたらよいか。
5. アルミニウム中への銀の拡散係数は、温度によって次のように変わる。この値から、拡散の活性化エネルギーを計算せよ。

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	465	500	573
D ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	$1.9 \times 10^{-10}$	$7.3 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-9}$

6. 厚い鉄板を  $930^\circ\text{C}$  で浸炭 (炭素を表面から拡散させること) するとき、浸炭開始後 10 時間たったときの表面から 1mm および 2mm の位置の炭素濃度を算出せよ。ただし鉄板の最初の炭素濃度は 0、表面の炭素濃度はつねに 1.3% (固定) とし、 $930^\circ\text{C}$  における鉄中の炭素の拡散係数は  $1.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  とする。(誤差関数については、下の表から内挿法で値を算出すること)

誤差関数表

$z$	erf( $z$ )	$z$	erf( $z$ )	$z$	erf( $z$ )
0	0	0.5	0.521	1.0	0.843
0.1	0.112	0.6	0.604	1.2	0.910
0.2	0.223	0.7	0.678	1.4	0.952
0.3	0.329	0.8	0.742	2.0	0.995
0.4	0.428	0.9	0.797	3.0	1.000