

粒度分布測定に係る電氣的移動度分析器の正しい運用方法

— 測定結果から求める粒度分布の補正方法 —

2013 年 12 月

角田智良

1 はじめに

昨年末に「エアロゾル粒子の電氣的移動度法による粒度分布測定法の検証 —ISO 規格作成作業に携わって気付いた検証箇所—」という一文を寄稿させて頂いた。これを受けて 2013 年度のエアロゾル学会では「DMAS による新たな粒度分布測定法の構築 (I)、(II)、(III)」と題して 1 時間程度の講演を行った。これらの講演では、1970 年代に遡り、現在でもよく引用される Knutson & Whitby (1975a,b) の論文や測定結果の Inversion に係る Hoppel (1978) の論文についての数学的な分析結果に関する不適切性を指摘し、正しい解析方法がどのような形式になるかを説明した。

周知のように、エアロゾル粒子の粒度分布測定に関して、電氣的移動度法は非常に便利な測定方法として盛んに利用されている。しかしながら、その測定結果に係る解析方法が今なお明確に確立されていないために、過去 30~40 年の長きにわたって、多くの論文が提出されたにもかかわらず、正確な解決策を見出せない状況が続いている。

皮肉な見方をすれば、最初に報告された Knutson & Whitby (1975a,b) の論文は、それだけ多くの論文作成者 (大学の Ph. D. thesis 等) を生み出すことに寄与した訳で、彼らの論文それ自体を批判するつもりは毛頭無い。しかしながら、約 40 年を経過する今日においても尚、その効用? を利用するのは如何なものかと考えられる。そこで、可能な限り早急にこうした状況を解決すべきと判断して以下に拙文を纏める次第である。

2 微分型移動度分析器の応答関数の一般解とその特徴

前回の報告と多少オーバーラップするが、初めに古典的な積分型 Ion 測定器によってもたらされる応答関数の一般解を示すと以下のように記述できる。

$$i = Q \cdot e \cdot \left[\int_0^{k_c} \frac{k}{k_c} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_c}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (2.1a)$$

ここで、 i は Ion 測定器が測定する (応答する) 電流値 (A)、 Q は Ion 測定器の吸引流量 (m^3/sec)、 e は電気素量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)、 k_c は Ion 測定器に設定される限界移動度 (Critical mobility: $\text{m}^2/\text{volt} \cdot \text{sec}$) である。また、 $f(k)$ は移動度の範囲 ($k, k + dk$) に含まれる Ion 数量を $N(k)$ としたときに与えられる分布関数で、 $\frac{dN}{dk} = f(k)$ として表すことができ、測定器の印加電圧を V としたときの Ion 数量 (入力信号に対応する出力信号) を $N(V)$ と表せば、(2.1a) 式は捕集した荷電粒子の応答関数の表記として以下のように記述することができる。

$$N(V) = Q \cdot \left[\int_0^{k_c} \frac{k}{k_c} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_c}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (2.1b)$$

ここで、 $\Omega(k) = \frac{k}{k_c}$ (if $k \leq k_c$) 及び $\Omega(k) = 1$ (if $k \geq k_c$) とすれば、 $\Omega(k)$ は応答関数 $N(V)$ に対応する伝達関数 (Transfer function) と言うことができる。(2.1b)式を二重円筒型 Ion 測定器に対して考慮すると、その限界移動度 (Critical mobility) は次式で与えることができる。

$$k_c = \frac{Q}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{Q}{C \cdot V} \quad (2.2)$$

ここで、 L は二重円筒の筒の長さ (m)、 V は円筒間の印加電圧 (volt)、 r_1, r_2 はそれぞれ内円筒と外円筒の半径 (m)、 C は二重円筒型 Aspiration Condenser の静電気容量 (C/volt) である。

上記の(2.1a)、(2.1b) 式を基本式として、二次微分型 Ion 測定器 (DEMC: Differential Electrical Mobility Classifier) の応答関数を計算 (計算の詳細は付録 A に記載する。) すると、一般解は次式で与えられる。

$$N(V) = q_2 \cdot \left[\int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) dk + \int_{k_1}^{k_4} f(k) dk + \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) dk \right] \quad (2.3)$$

ここで、 k_1, k_2, k_3, k_4 は、Fig.1 に示すようにそれぞれ DEMC の限界移動度を表し、次式で与えられる。

$$k_1 = \frac{q_1 + q_2 - q_3}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{q_1 + q_2 - q_3}{C \cdot V} \quad (2.4a)$$

$$k_2 = \frac{q_1 + q_2}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{q_1 + q_2}{C \cdot V} \quad (2.4b)$$

$$k_3 = \frac{q_1 - q_3}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{q_1 - q_3}{C \cdot V} \quad (2.4c)$$

$$k_4 = \frac{q_1}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{q_1}{C \cdot V} \quad (2.4d)$$

ここで、Fig.2-1 中に示したように、 q_1, q_2 はそれぞれ DEMC の吸引流量 (m^3/sec) で、 q_1 は試料採取流量、 q_2 は供給される粒子フリーのクリーン・エアの流量、 q_3 は最終的な計測対象試料採取流量である。

(2.1b)式との比較で、(2.3)式中の伝達関数 (Transfer function) $\Omega(k)$ は、それぞれ以下のように表すことができる。

$$\Omega(k) = 0 \quad (\text{if } k \leq k_3, \quad k_2 \leq k) \tag{2.5a}$$

$$\Omega(k) = \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \quad (\text{if } k_3 \leq k \leq k_1) \tag{2.5b}$$

$$\Omega(k) = 1 \quad (\text{if } k_1 \leq k \leq k_4) \tag{2.5c}$$

$$\Omega(k) = \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \quad (\text{if } k_4 \leq k \leq k_2) \tag{2.5d}$$

そして、応答関数の解の一般式である(2.3)式及びその伝達関数(2.5a)~(2.5d)は、この形式の DEMC の基本解といえることができる。

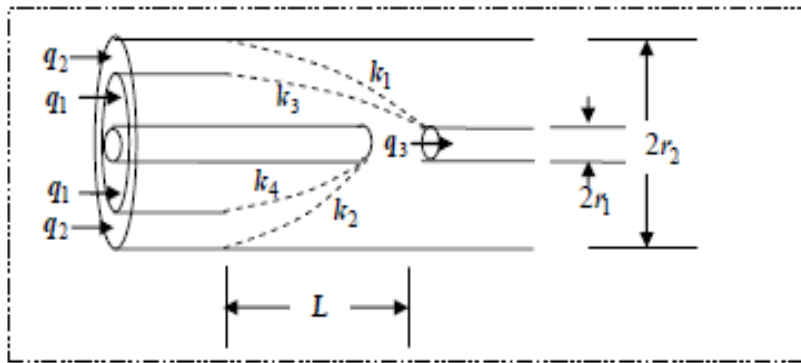


Fig.2-1 Schematic diagram of coaxial cylindrical DEMC.

ところで、Fig.2-1 に示した形式の DEMC は、試料流量の区分に従い、Fig.2-2 に示すように、(a),(b),(c) の 3 つのケースに区分することが出来る。ケース(a)は $q_2 \leq q_3$ の場合、(b)は $q_2 = q_3$ の場合、(c)は $q_3 \leq q_2$ の場合である。ケース(a)の q_3 を小さくすると、 k_1 の位置が右側にシフトし、 $q_3 = q_2$ になると、ついには k_1 と k_4 が重なり(b)に示すようになる。さらに q_3 を小さくすると k_1 は k_4 を飛び越えて(c)に示すようになる。尚、(b)以降の移動度分解能（後述する）は q_3 が小さくなくても変わらずに一定である。試料採取流量の条件ごとにそれぞれの特徴を纏めると、Table 2-1 のように表すことができる。

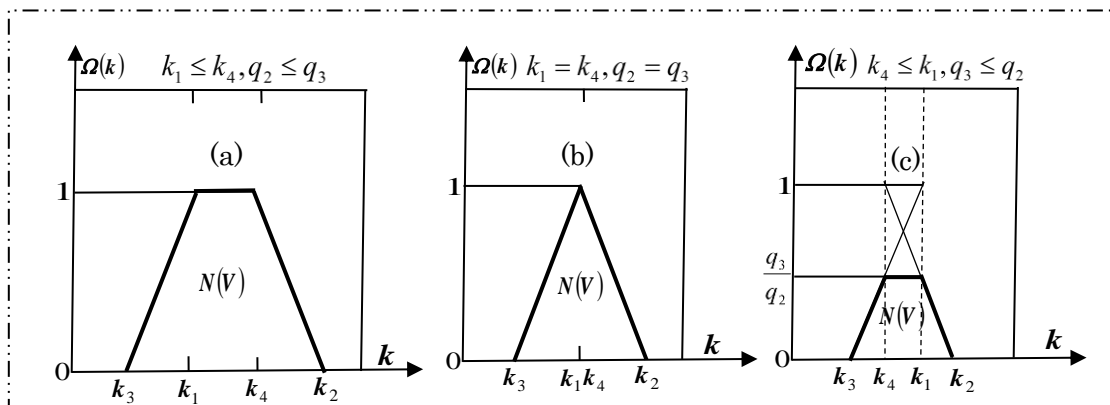


Fig.2-2 Comparison of Transfer Functions for Sampling Flow Rate

Table 2-1 の各測定条件のうち、ケース(a)の応答関数は(2.3)式のとおりであるが、ケース(b)及びケース(c)の応答関数は、それぞれ以下のように記載することが出来る。なお、当然のことながら、このときの伝達関数は上記の(2.5a)～(2.5d)と全く同様となる。

$$\text{ケース(b)} : N(V) = q_2 \cdot \left[\int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) dk + \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) dk \right]$$

$$\text{ケース(c)} : N(V) = q_2 \cdot \left[\int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) dk - \int_{k_4}^{k_1} f(k) dk + \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) dk \right]$$

なお、3つのケースのうち、最も有用なケースはケース(b)であって、ケース(c)は使用するメリットが全く無く、利用されることがほとんど無いものと推論する。

Table 2-1. Comparison of Characteristics of Response Function for Sampling Flow Rate

Flow Condition	$q_2 \leq q_3$	$q_2 = q_3$	$q_3 \leq q_2$
Term			
Mobility Resolution for Measurements	$\geq \frac{q_2}{q_1} k_1(V)$ (Wide)	$\frac{q_2}{q_1} k_1(V)$ (Constant)	$\frac{q_2}{q_1} k_1(V)$ (Constant)
Response Number	Increase	Conserve	Decrease
Concentration	Conserve	Conserve	Conserve
Center Mobility	Complex and Small $k(V) = \frac{2q_1 + q_2 - q_3}{2C \cdot V}$	Simple $k_1(V) = \frac{q_1}{C \cdot V}$	Complex and Large $k(V) = \frac{2q_1 + q_2 - q_3}{2C \cdot V}$

3 粒度分布測定 of 具体的方法(A)

前節で粒度分布測定に係る DEMC の動作原理が明確になった。ここでは、粒子の Brown 運動に伴う拡散を無視したときの粒径別 Ion 数量測定についての基本的事項として、多荷電粒子が存在するときの単一荷電粒子の濃度計算方法、測定に係る適切な移動度分解能の設定、及び移動度別粒子濃度から粒径別粒子濃度への補正計算方法についてケース(b)を中心に以下に記述する。

3.1 粒径別荷電粒子の測定

通常、DMEC を用いて粒度分布を測定するには、以下の手順を踏まなければならない。なお、ここでは、既に粒子に対する電気的中和作業が終了し、粒子の帯電平衡が成立していると仮定して(測定の準備が整っているものとして)話を進める。

- ① 測定対象となるエアロゾル粒子の粒径を選択する。
- ② 選択した粒径の電気的移動度を次の式 (Stokes-Cunningham-Millikan's Equation) により計算する。

$$k(d, p) = \frac{p \cdot e}{3\pi\mu_{\text{gas}} d} \left\{ 1 + \frac{2l_{\text{gas}}}{d} \left[1.165 + 0.483 \exp \left(-\frac{0.997 d}{2l_{\text{gas}}} \right) \right] \right\} \quad (3.1)$$

ここで、 $k(d, p)$ は粒子の電氣的移動度 ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、 d は粒子の直径 (m)、 p は帯電粒子の素電荷数、 μ_{gas} はエアロゾルを構成する気体 (又は空気) の粘性係数 ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)、 l_{gas} は気体の平均自由行路 (m) である。また、(3.1) 式中の $\{ \}$ 内の各実数値は Slip Correction Factor と称される実験に基づく経験値である。

なお、ここで初めに行う $k(d, p)$ の計算は、一荷 ($p=1$) に帯電しているものとして計算する。

③ (3.1) 式で計算した $k(d, p)$ に対応する $k_1(V)$ を決定するために、印加電圧 V 次式により求める。

$$V = \frac{q_1}{2\pi \cdot L \cdot k(d, p)} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (3.2)$$

ここでの対応は、 $k(d, p) = k_1(V) = \frac{q_1}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ として (3.2) 式の計算を実施することである。

上記までの作業で印加する電圧 V が決定したので、実際に DEMC を用いてエアロゾル粒子を測定することができる。そこで、そのときに出力される応答関数より実際に測定される多重帯電を含めたエアロゾル粒子の解析を以下で検討する。

3.2 多帯電粒子に伴う単一荷電粒子の濃度補正計算

初めに上記の印加電圧で測定される粒子の移動度の範囲について検討する。測定に係る移動度の範囲は、次式で与えられ、その様子を模式的に示すと Fig.3-1 に示すようになる。

$$N(V) = q_2 \cdot \left[\int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) dk + \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) dk \right] \quad (3.3)$$

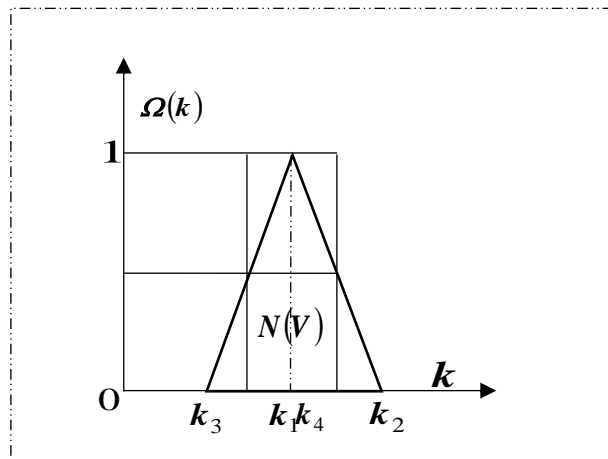


Fig.3-1 Relationship between Response Function and Transfer Function.

ここで、式(2.4a)~(2.4d)を用いると、

$$k_1 = k_4 = \frac{q_1}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right), \quad k_2 = \frac{q_1 + q_2}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right), \quad k_3 = \frac{q_1 - q_2}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \text{ となる。}$$

したがって、 $k_2 - k_1 = k_1 - k_3 = \frac{k_2 - k_3}{2} = \frac{q_2}{2\pi \cdot L \cdot V} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{q_2}{q_1} \cdot k_1$ と置くことができるため、Fig.3-1

に示した図の中の応答関数の半値幅は $\frac{q_2}{q_1} \cdot k_1$ となり、これが移動度測定に係る測定分解能という重要な

ファクターとなる。 $\frac{q_2}{q_1} = \delta$ と置けば、 $k_3 = (1 - \delta) \cdot k_1$ 、 $k_2 = (1 + \delta) \cdot k_1$ と書くことができる。

従って、(3.3)式はこの関係を利用して、以下のように書き直すことができる。

$$N(V) = q_2 \cdot \left[\int_{(1-\delta)k_1}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) dk + \int_{k_1}^{(1+\delta)k_1} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) dk \right] \quad (3.3a)$$

さらに、Fig.3-1 の左右の対象性から類推して、以下のように近似することも可能となる。

$$N(V) \approx q_2 \cdot \left[\int_{(1-\frac{1}{2}\delta)k_1}^{k_1} f(k) dk + \int_{k_1}^{(1+\frac{1}{2}\delta)k_1} f(k) dk \right] \quad (3.3b)$$

要するに、Fig.3-1 に示した $N(V)$ の三角形の積分(3.3a)式は、半値幅を底辺とした長方形の範囲の積分に近似することができる。

さて、印加電圧が決定し、実際に DMAS に電圧を供給すると、これまで見てきたような単一荷電の粒子のみが試料として採取される訳ではない。通常、Fig.3-2 に示すように、 $k_1(d_2,2), k_1(d_3,3), k_1(d_4,4) \dots$ というような 2 荷、3 荷、4 荷と多重帯電した粒子も同時に試料として採取される。

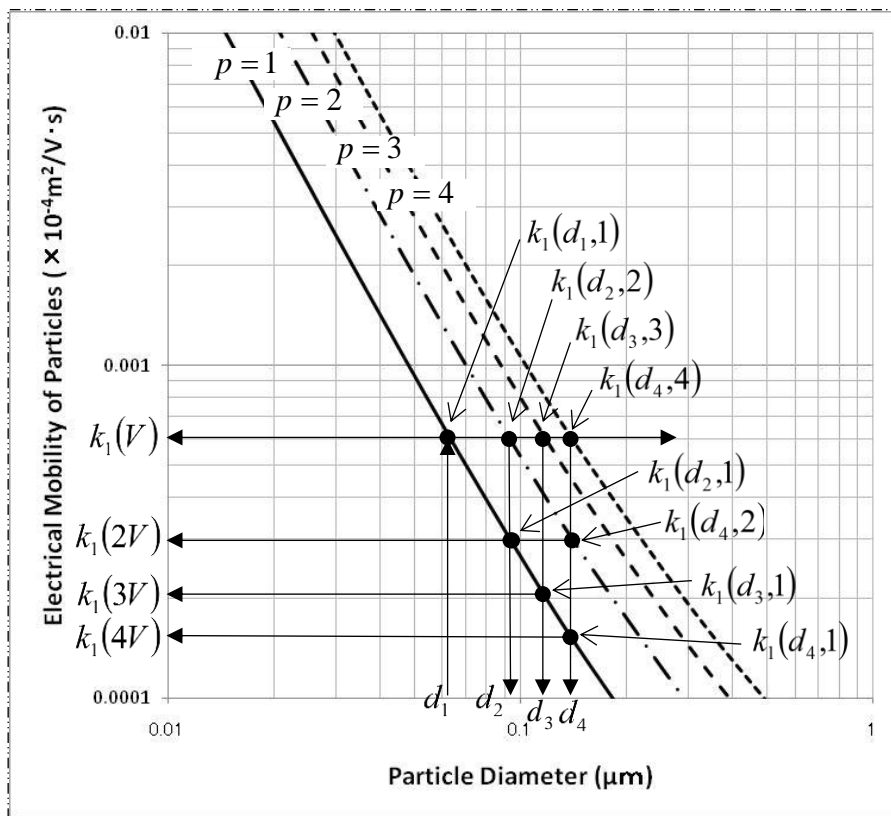


Fig.3-2 Relationship between $k(d, p), k(V)$ and d .

こうした状況を数式で表記すると次式のようになり、模式的に示すと Fig.3-3 のように表すことができる。

$$R(V) = \frac{N(V)}{q_2} = \sum_{p=1, i=1}^4 C(k_1(d_i, p)) = \sum_{p=1, i=1}^4 C(d_i, p) \quad (3.4)$$

ここで、 $R(V)$ は電圧 V を供給したときに測定される多重帯電を含む全粒子の応答 Ion 濃度である。 $C(k_1(d_i, p))$ は移動度 $k_1(V)$ のときの多重帯電粒子を含むそれぞれの粒子濃度で、 (d_i, p) はそれぞれの電荷数に対応している。従って、 $C(k_1(d_i, p))$ と $C(d_i, p)$ の物理的な意味は全く同等になる。そして、実際の測定 Ion 濃度の値は、

$$M_{\text{FCAE}}(V) = \sum_{p=1, i=1}^4 \eta_{\text{FCAE}}(d_i, p) \cdot p \cdot C(d_i, p) \quad (3.5a)$$

で与えられる。

ここで、 $M_{\text{FCAE}}(V)$ は印加電圧 V のときの実測定値、 $\eta_{\text{FCAE}}(d_i, p)$ は検出器 (Faraday-Cup Aerosol Electrometer) の検出効率である。

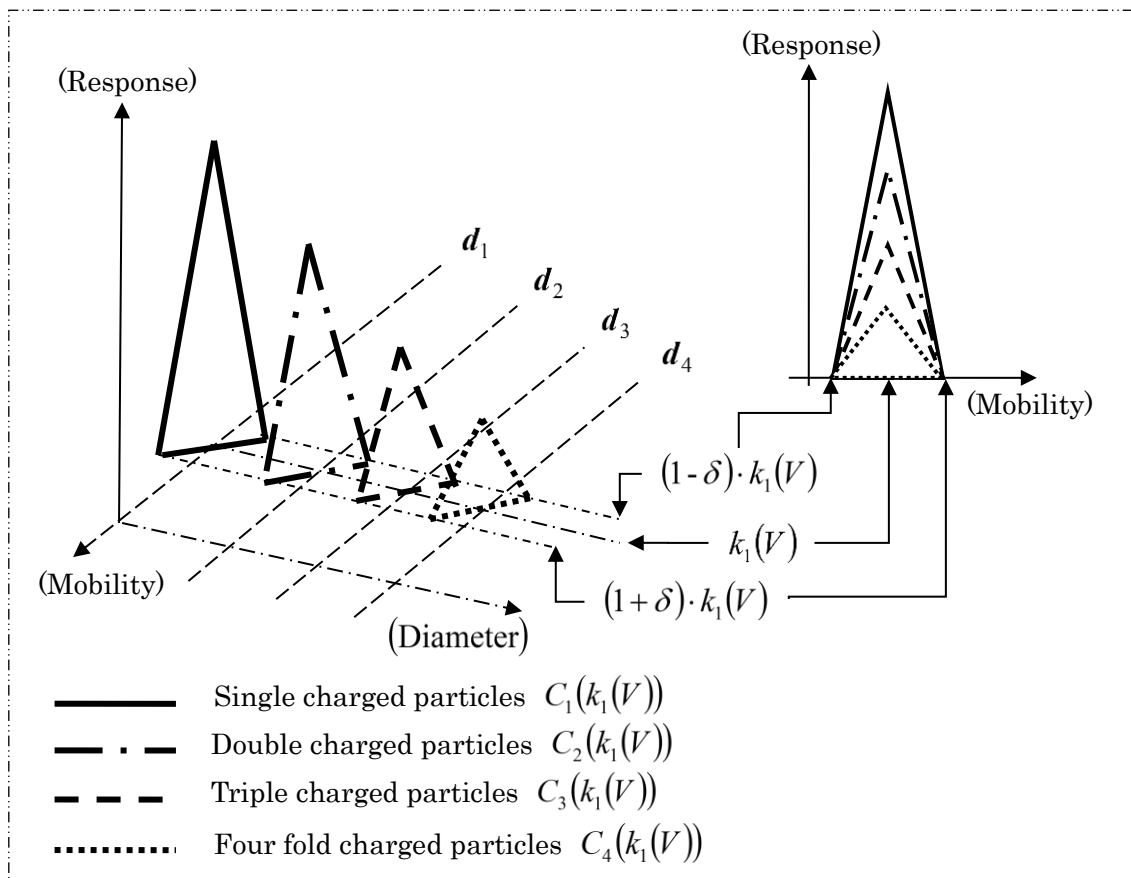


Fig.3-3 Relationship between $R(V)$, $k_1(V)$ and d .

(3.5a)式を分解記述すると、

$$M_{\text{FCAE}}(V) = \sum_{p=1, i=1}^4 \eta_{\text{FCAE}}(d_i, p) \cdot p \cdot C(d_i, p)$$

$$= \eta_{\text{FCAE}}(d_1, 1) \cdot 1 \cdot C(d_1, 1) + \eta_{\text{FCAE}}(d_2, 2) \cdot 2 \cdot C(d_2, 2) + \eta_{\text{FCAE}}(d_3, 3) \cdot 3 \cdot C(d_3, 3) + \eta_{\text{FCAE}}(d_4, 4) \cdot 4 \cdot C(d_4, 4)$$

上式中の 2 荷帯電、3 荷帯電及び 4 荷帯電の粒子濃度を求めるには、倍印加電圧、3 倍印加電圧及び 4 倍印加電圧時の粒子濃度を以下のように求め、

$$M_{\text{FCAE}}(2V) = \eta_{\text{FCAE}}(d_2, 1) \cdot C(d_2, 1) + \eta_{\text{FCAE}}(d_4, 2) \cdot C(d_4, 2) \quad (3.5b)$$

$$M_{\text{FCAE}}(3V) = \eta_{\text{FCAE}}(d_3, 1) \cdot C(d_3, 1) \quad (3.5c)$$

$$M_{\text{FCAE}}(4V) = \eta_{\text{FCAE}}(d_4, 1) \cdot C(d_4, 1) \quad (3.5d)$$

さらに、帯電平衡の仮定の下に、帯電確立関数 (Charging Probability Function) $g(d_i, p)$ を利用して整理すると、(3.5a) 式は最終的に次式で与えられる。

$$M_{\text{FCAE}}(V) = \eta_{\text{FCAE}}(d_1, 1) \cdot C(d_1, 1) + 2 \cdot \frac{g(d_2, 2)}{g(d_2, 1)} \cdot M_{\text{FCAE}}(2V)$$

$$+ 3 \cdot \frac{g(d_3, 3)}{g(d_3, 1)} \cdot M_{\text{FCAE}}(3V) + 4 \cdot \left[\frac{g(d_4, 4)}{g(d_4, 1)} - \frac{g(d_2, 2)}{g(d_2, 1)} \cdot \frac{g(d_4, 2)}{g(d_4, 1)} \right] \cdot M_{\text{FCAE}}(4V) \quad (3.6)$$

エアロゾル粒子の粒度分布を求めるには、(3.6) 式中の単一荷電粒子濃度 $C(d_1, 1)$ を $g(d_1, 1)$ で除して、以下のように対象となる粒子の全粒子濃度 $Z(d_1)$ を計算する必要がある。

$$Z(d_1) = \frac{C(d_1, 1)}{g(d_1, 1)}$$

$$= \frac{1}{g(d_1, 1)} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{FCAE}}(d_1, 1)} \cdot \left\{ \begin{array}{l} M_{\text{FCAE}}(V) - 2 \cdot \frac{g(d_2, 2)}{g(d_2, 1)} \cdot M_{\text{FCAE}}(2V) - 3 \cdot \frac{g(d_3, 3)}{g(d_3, 1)} \cdot M_{\text{FCAE}}(3V) \\ - 4 \cdot \left[\frac{g(d_4, 4)}{g(d_4, 1)} - \frac{g(d_2, 2)}{g(d_2, 1)} \cdot \frac{g(d_4, 2)}{g(d_4, 1)} \right] \cdot M_{\text{FCAE}}(4V) \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

ここで分析された粒子濃度は、他の電氣的移動度の範囲の粒子濃度に対して独立に得られる。従って、エアロゾル粒子の粒度分布を測定分析するには、予め測定の対象とする粒径を全領域に分割・配置し、その対象粒径毎の粒子濃度を(3.7)式によって求める作業を繰り返せばよいことになる。

なお、最終的な粒度分布を得るためには、次に述べる幾つかの留意事項を満足させなければならない。

3.3 測定に係る適切な移動度分解能の設定

帯電粒子の電氣的移動度を測定する際に限らず、測定を実施する際には、測定分解能に留意するのが当然である。既に述べたように DEMC の測定分解能は、その半値幅である $\frac{q_2}{q_1} \cdot k_1$ で与えられる。つまり、測定分解能を決定するファクターは q_2 と q_1 の流量比である。Ion を含む試料流量 q_2 が大きければ半値幅が広がり分解能は低下し、逆にクリーン・エア流量 q_1 が大きければ半値幅が狭くなり分解能は大きくなる。そして、この流量比が適切でなくなると、Fig.3-4 に示すように、多重帯電の測定項目中に Cross Sensitivity Error が発生するようになる。Fig.3-4 に示した事例は、 $q_2/q_1 = 1/5$ のものであるが、この

Cross Sensitivity Error を解消するには以下の表に示す条件が必要になる。即ち、3 又は 4 荷の帯電粒子が存在する場合は、流量比は $\delta \leq 1/7$ でなければならない。また、5 荷以上の帯電粒子が存在する場合の流量比は $\delta \leq 1/11$ でなければならない。Cross Sensitivity Error の発生を回避する分解能の範囲と粒子の荷電数との関係を Table 3-1 に示す。なお、当該計算の詳細は既に報告したのでここでは説明を省くことにする。

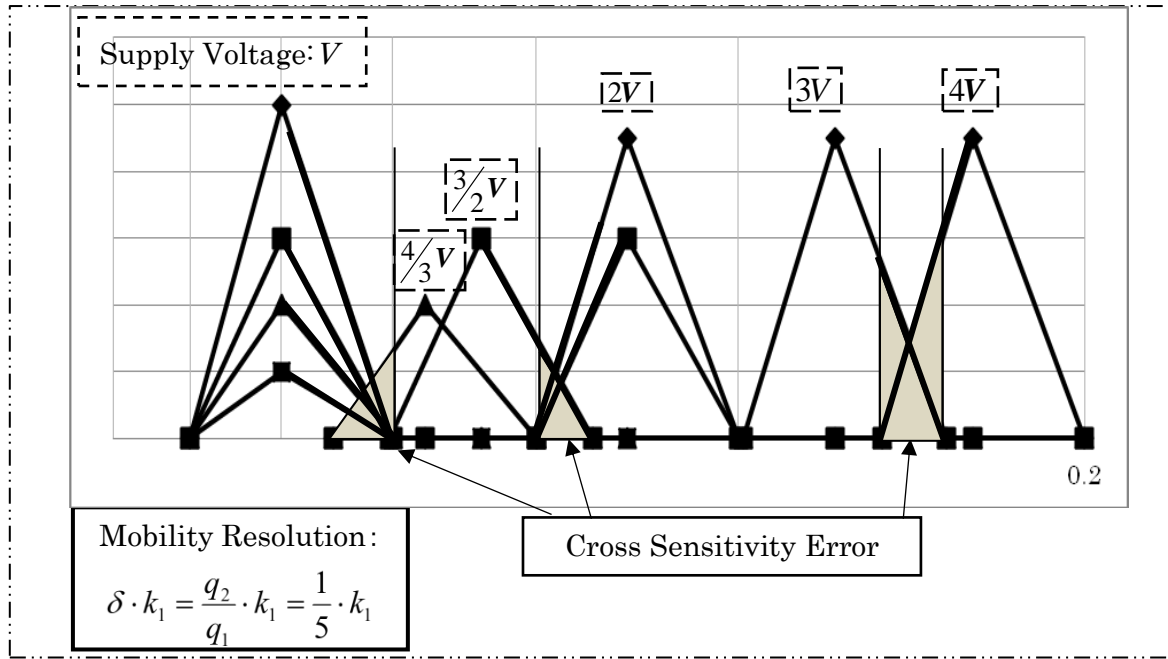


Fig.3-4 Typical relationship between Mobility Resolution and Cross Sensitivity Error.

Table 3-1 Relationship between Net Charges and Required Resolution.

Net Charges	Calculation Methods for Resolution	Required Resolution
$p = 4$	$3/4(1 + \delta) \leq (1 - \delta), 1/2(1 + \delta) \leq 2/3(1 - \delta), \dots$	$\delta \leq 1/7$
$p = 5$	$4/5(1 + \delta) \leq (1 - \delta), 1/2(1 + \delta) \leq 3/5(1 - \delta), \dots$	$\delta \leq 1/11$

3.4 移動度別粒子濃度から粒径別粒子濃度への補正計算方法

さて、これまでの理論によれば、測定に係る移動度分解能、言い換えると試料採取流量を適切に設定し、対象となる粒径を選定して、(3.7)式に基づいて粒子濃度を測定・分析すると、粒度分布が得られることになるが、事はそのように単純には運ばない。その理由は、初めに提示した(3.1)式にある。(3.1)式は所謂 Slip Correction Factor を含んでいる。そのために電気的移動度と粒径の関係は直線的な関係にはならない。具体的には、粒径の大きなところでは、粒径と電気的移動度の関係は比較的なだらかであるが、粒径が小さくなると、電気的移動度の幅に比して粒径の幅が狭くなっていく。つまり、Mobility Resolution が一定であっても、Fig.3-5 に示すように、粒径の測定分解能の幅 (Size Resolution) は狭くなっていく。

Fig.3-5 に示した事例は、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ のときに測定する電気的移動度の幅に対応する粒径のバンド幅を 1.0 としたときに現れる $0.05 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \mu\text{m}$ 及び $0.005 \mu\text{m}$ 付近における粒径のバンド幅である。計算によれば、これらの粒径付近では、試料採取する粒径のバンド幅が $0.1 \mu\text{m}$ のそれに対して、それぞれ

8%、13%、14%程度狭くなることがわかる。要するに、粒度分布測定をする際に対象とする粒径のバンド幅が自動的に狭くなってしまふ。従って、実質的な粒子の粒度分布を作成する際には、こうした状況を踏まえて、測定した濃度を補正してやらなければならない。この事象は DEMC 特有の事象であつて、これを補正しない事には、正確な粒度分布が得られなくなつてしまふ。

なお、この補正は最終的に粒度分布に変換したときのデータが独立して存在し、前後のデータには直接関連しないので自在に行うことができることを付記しておく。

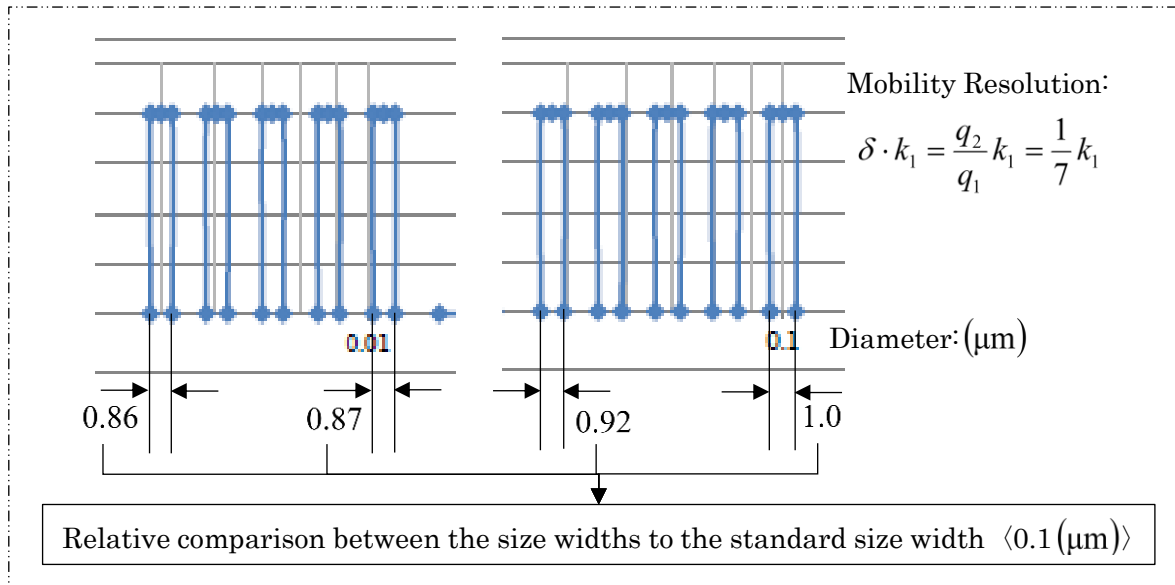


Fig.3-5 Correction for Sampling Width of Particle Size.

4 測定対象粒子の拡散とその特性

前節までは粒子の Brown 運動を無視した解析方法を記述した。当然のことながら、エアロゾル粒子は粒径の大きさにより異なるものの、キャリアガスの熱拡散の影響を受けて Brown 運動する。そこで、ここでは先ずその特徴を数式によって確認する。

通常、流体中の移流拡散方程式は Fokker-Plank Equation からの類推で粒子濃度を C 、移流速度を V_x 、拡散係数を K とすると次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C}{\partial x} + K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

(4.1)式で、定常状態のみを考慮して移流項を無視する。そして、層流状態において流体が安定したときの粒子の拡散のみを考えると、最も簡単な次式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

(4.2) 式は初期条件及び境界条件を $C(0,0) = \infty$ 「物理的意味は物質を投入した瞬間 ($x=0, t=0$) は拡散が始まっていないので ($C = \infty$)」、 $C(x, \infty) = 0$ 「時間が経過すると濃度は無限小になる」、

$\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t) dx = M$ 「投入した物質の総量は全体を積分して M 」として、変数分離法を用いて解くことができ、最終的に濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Kt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \quad (4.3)$$

また、多少異なった数学 (Fourier 変換) を用いて、考察する領域を $-\infty < x < +\infty$ 、初期条件を $C(x,0) = C_0(x)$ 、境界条件を $C(\pm\infty, t) = 0$ とし、多少の計算を実行すると次のように表すことができる。

$$C(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Kt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \quad (4.4)$$

この式は、(4.3)式で $M=1$ と置換えたものと同等である。要するに、拡散方程式(4.2)の解は、常に(4.3)又は(4.4)の形式で表されることになる。

さて、(4.4)式に示された粒子の拡散の特徴を見てみよう。時間がたつにつれて $x=0$ における粒子濃度は $\exp(-1/2)$ で減少する。これに対応してまわりの領域では粒子濃度が増加する。そして粒子濃度が 0 でない領域は Fig.4-1 に示したように広がっていく。この広がり様子は主に(4.4) 式中の指数関数によって定まる。そこで、この領域の長さを特徴付けるパラメータを l とすれば、

$$l = \sqrt{Kt} \quad (4.5)$$

となり、定性的には、 l は時間の平方根で増加する。しかしながら、この l を解析学的に計算することは適切でないことが知られている。即ち、実際の粒子の広がり計測による以外に把握することができない。また、仮定に基づく拡散シミュレーション等を行った場合には、そのシミュレーションの結果が妥当であるかどうかを実測に基づいて検証しなければならない。

なお、上記の数式の解法は [付録 B] に記載するので参照願いたい。

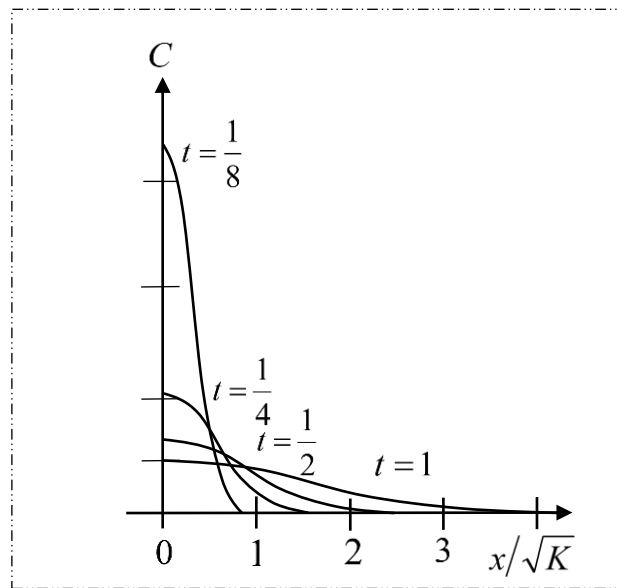


Fig. 4-1 Relationship between Concentration broadening and Periods by Brownian Diffusion.

5 粒子の拡散を考慮した測定データの解析方法(B)

粒子の Brown 運動に伴う拡散を無視したときの粒度分布測定については、既に前々節でその詳細を記述した。ここでは、前節の Brown 拡散運動を伴ったときの粒度分布測定について既述することにする。

前節で述べたように、粒子に Brown 運動が伴うと、粒子はある種の広がりを持つようになる。この物

理的な事象の事実を DEMC の Inlet と Outlet でどのようなになるかを模式的に表してみると、Fig.5-1 に示すようになる。Fig.5-1 は Inlet での粒子の移動度分布が単分散の状態であっても、Outlet では拡散の影響を受けて見かけ上多分散の状態になることを表している。当然のことながら、Outlet で計測される粒子は実線で示された部分で、破線で示された部分は計測にかからなくなってくる。

この粒子の拡散による見かけ上の分散状況を実測で的確に把握するには、Fig.5-2 に示すような Tandem 型の DEMC を利用する必要がある。そして、この Tandem 型 DEMC では、DEMC I と DEMC II が全く同じ仕様・性能を有していなければならない。

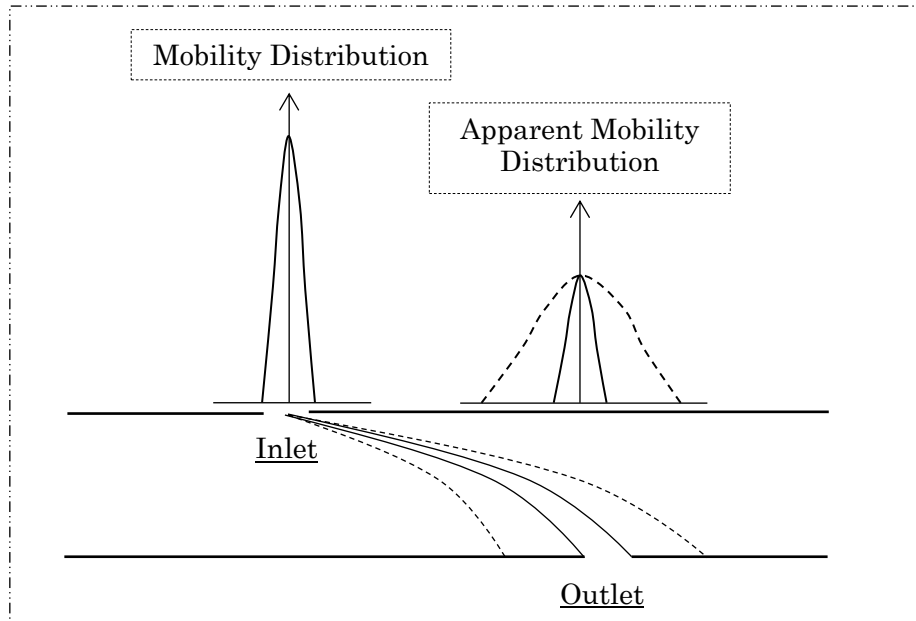


Fig.5-1 Schematic Diagram of Diffusivity of Particles in DEMC I .

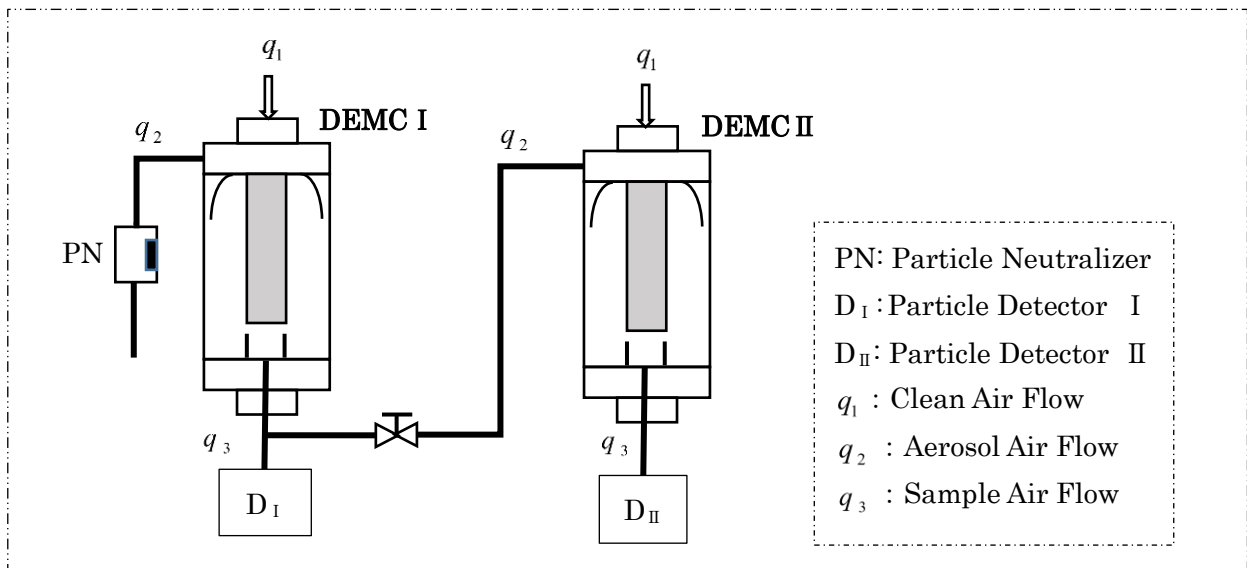


Fig.5-2 Schematic diagram of a Tandem Differential Electrical Mobility Classifier.

全く同じ仕様・性能の DEMC I で切り取られた粒子は、全く同様の粒径の大きさと分布状態 $C_0(v)$ を保持しながら DEMC II の Outlet 付近に到達する。そしてそこで Fig.5-3 に示すように、見かけ上追加的な

移動度分布 $C_0^{-2}(V), C_0^{-1}(V), C_0(V), C_0^{+1}(V), C_0^{+2}(V)$ を持ったような広がりを見せるようになる。

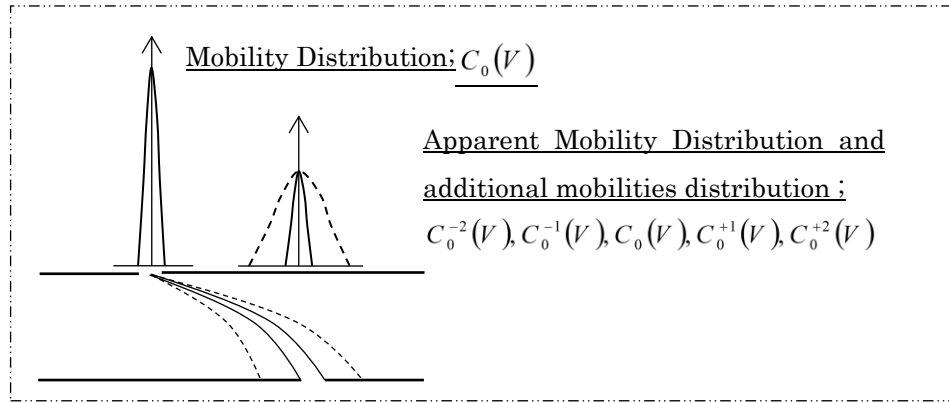


Fig.5-3 Schematic Diagram of Diffusivity of Particles in DEMC II.

ここで、見かけ上の広がりを見せた粒子濃度を測定するには、DEMC II に印加する電圧をそれぞれ $(1-\delta)^2 k_1(V)$ 、 $(1-\delta)k_1(V)$ 、 $k_1(V)$ 、 $(1+\delta)k_1(V)$ 、 $(1+\delta)^2 k_1(V)$ に対応させて、以下のように測定する必要がある。

即ち、中央の $C_0(V)$ に対応するのは次式となり、

$$\begin{aligned} R(V) &= \frac{N(k_1(V))}{q_2} = C_0^0(V) \\ &= \int_{(1-\delta)k_1(V)}^{k_1(V)} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) + \int_{k_1(V)}^{(1+\delta)k_1(V)} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) \end{aligned} \quad (5.1)$$

両サイドに分布する $C_0^{-2}(V), C_0^{-1}(V), C_0^{+1}(V), C_0^{+2}(V)$ に対応する測定はそれぞれ次式で与えられる。

$$\begin{aligned} R_{-1}(V_{-1}) &= \frac{N(k_1(V_{-1}))}{q_2} = C_0^{-1}(V) \\ &= \int_{(1-\delta)^2 k_1(V_{-1})}^{(1-\delta)k_1(V_{-1})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) + \int_{(1-\delta)k_1(V_{-1})}^{(1-\delta^2)k_1(V_{-1})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} R_{-2}(V_{-2}) &= \frac{N(k_1(V_{-2}))}{q_2} = C_0^{-2}(V) \\ &= \int_{(1-\delta)^3 k_1(V_{-2})}^{(1-\delta)^2 k_1(V_{-2})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) + \int_{(1-\delta)^2 k_1(V_{-2})}^{(1-\delta)^2 (1+\delta)k_1(V_{-2})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} R_{+1}(V_{+1}) &= \frac{N(k_1(V_{+1}))}{q_2} = C_0^{+1}(V) \\ &= \int_{(1-\delta^2)k_1(V_{+1})}^{(1+\delta)k_1(V_{+1})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) + \int_{(1+\delta)k_1(V_{+1})}^{(1+\delta)^2 k_1(V_{+1})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} R_{+2}(V_{+2}) &= \frac{N(k_1(V_{+2}))}{q_2} = C_0^{+2}(V) \\ &= \int_{(1-\delta)(1+\delta)^2 k_1(V_{+2})}^{(1+\delta)^2 k_1(V_{+2})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) + \int_{(1+\delta)^2 k_1(V_{+2})}^{(1+\delta)^3 k_1(V_{+2})} \Omega(k(V)) \cdot f(k(V)) \cdot dk(V) \end{aligned} \quad (5.5)$$

ここで表した数式を模式的に示すと Fig.5-4 のようになる。Fig.5-4 は DEMC II の Outlet に現れる粒子濃度の広がりを見せるが、この広がりには粒子の Brown 拡散運動に起因するもので、移動度の違いに

よるものではない。ここで測定される粒子の移動度は DEMC I で切り出された $C_0(V)$ そのものである。従って、この Tandem 型 DEMC の特徴を利用して、DEMC I で分級された移動度に対応する全帯電粒子濃度を次のように求めることができる。

$$C_{\text{Total}} = C_{\text{DEMC I}} \times \left(\frac{C_0^{-2}(V) + C_0^{-1}(V) + C_0(V) + C_0^{+1}(V) + C_0^{+2}(V)}{C_0(V)} \right)_{\text{DEMC II}} = C_{\text{DEMC I}} \times \left(\frac{\sum_{n=-2}^2 C_0^n(V)}{C_0(V)} \right)_{\text{DEMC II}}$$

要するに、DEMC II で測定されたセンター部の濃度と全体の濃度の比の逆数を初めの DEMC で測定された濃度に掛けてやれば良いことになる。

なお、この粒子の拡散に関する補正計算は、(3.5a)~(3.5d)式の多重帯電粒子を含むそれぞれの粒子濃度の計算時にも必要になることを付記しておく。

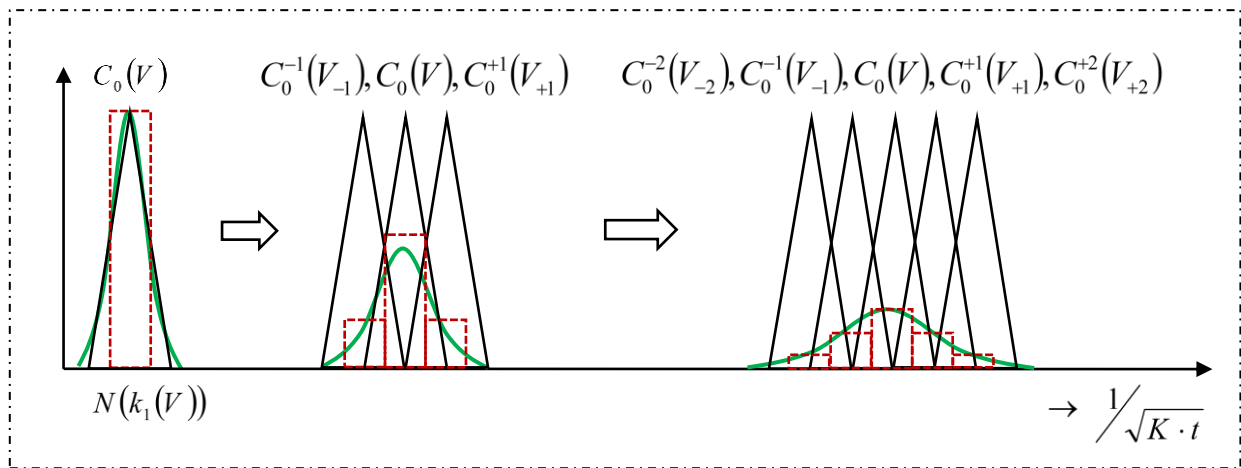


Fig.5-4 Schematic Diagram of Broadening of Apparent Mobility Distribution.

以上、これまでの記述で、ほぼ全ての補正計算に係る内容を示したことになる。

電氣的移動度法を利用したエアロゾル粒子の粒度分布測定は、初めに Knutson & Whitby (1975a,b)や Hoppel (1978)が予想した以上に煩雑かつ複雑になる。現在のところ、これら全てに対処した測定システムは存在しない。市販されている電氣的移動度法を利用した計測システムの殆どがこうした事実を無視していることに留意する必要がある。

エアロゾルの粒度分布を測定する多くの技術者、研究者がこうした実状に配慮してくれることを切望する。

参考文献

- 1) Fuchs, N. A., (1964) The Mechanics of Aerosols, pp113~123, Macmillan, New York.
- 2) Israel, H., (1957) Atmospheric Electricity, Volume1, pp87~94, pp135~141, NTIS.
- 3) Knutson, E. O. and K. T. Whitby, (1975a) J. Aerosol Sci., Vol.6, pp443~451
- 4) Knutson, E. O. and K. T. Whitby, (1975b) J. Aerosol Sci., Vol.6, pp453~460.
- 5) Hoppel, W. A., (1978) J. Aerosol Sci., Vol.9, pp41~54
- 6) Sekigawa, K., Y. Hiruta, C. Tsunoda, and S. Nakatani, (1982) J. Meteorological Sci. JP., Vol.60,

No.3. pp291~297.

- 7) Alofs, D. J., and P. Balakumar, (1982) *J. Aerosol Sci.*, Vol.13, pp513~527.
- 8) Wiedensohler, A., E. Lutkemier, M. Feldpausch, and C. Helsper, (1986) *J. Aerosol Sci.*, Vol.17, No.3, pp413~416
- 9) Wiedensohler, A., (1988) *J. Aerosol Sci.*, Vol.19, No.3, pp387~389.
- 10) Liu, B.Y. H., and D. Y. H. Pui, (1974) *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 47, No.1, pp135~171
- 11) ISO15900 (2009) Determination of particle size distribution – Differential electrical mobility analysis for aerosol particles.
- 12) Kousaka Y., Okuyama K., Adachi M., Mimura T., (1986) Effect of Brownian diffusion on electrical classification of ultrafine aerosol particles in differential mobility analyzer. *J. Chem. Engng Japan* Vol.19, No.5, pp.401-407.

〔付録 A〕 DEMC の応答関数の一般解計算法

ここでは、本文中の(2.1b)式を基本とする DEMC の応答関数の一般解の導出方法を記載する。Fig.2-1 に示したような DEMC において、円筒型空気コンデンサーの全前面から Ion(帯電粒子)が導入されることを考えると、臨界移動度 k_1 より大きな電氣的移動度を有する帯電粒子に対しては、以下の(2.1b)式を考慮して(A.1)式のように書き表すことができる。

$$N(V) = Q \cdot \left[\int_0^{k_c} \frac{k}{k_c} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_c}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (2.1b)$$

$$N'(V) = (q_1 + q_2 - q_3) \cdot \left[\int_0^{k_1} \frac{k}{k_1} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_1}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (A.1)$$

同様に、臨界移動度 k_2 より大きな電氣的移動度を有する帯電粒子に対しては、以下のように書き表すことができる。

$$N''(V) = (q_1 + q_2) \cdot \left[\int_0^{k_2} \frac{k}{k_2} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_2}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (A.2)$$

ここで、Fig.2-1 に示したように帯電粒子が q_3 中に取り込まれていくことを考慮すると、その取り込まれる数は $N'(V) - N''(V)$ で計算できることになる。

ところで、Fig.2-1 に示した吸引流量 q_1 と q_2 のうち、 q_1 は Ion を含んでいるが、 q_2 は粒子フリーの清浄空気である。この q_2 中に粒子が含まれていると仮定して、上記の場合と同様に q_3 中に取り込まれたとすると、その取り込まれる数は(A.3)及び(A.4)式を使って $N'''(V) - N''''(V)$ と計算することができる。

$$N'''(V) = (q_1 - q_3) \cdot \left[\int_0^{k_3} \frac{k}{k_3} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_3}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (A.3)$$

$$N''''(V) = q_1 \cdot \left[\int_0^{k_4} \frac{k}{k_4} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_4}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \quad (A.4)$$

このように考えれば、実際の DEMC の応答関数は、以下のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned} N(V) &= \{N'(V) - N''(V)\} - \{N'''(V) - N''''(V)\} \\ &= (q_1 + q_2 - q_3) \cdot \left[\int_0^{k_1} \frac{k}{k_1} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_1}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] - (q_1 + q_2) \cdot \left[\int_0^{k_2} \frac{k}{k_2} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_2}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \\ &\quad - (q_1 - q_3) \cdot \left[\int_0^{k_3} \frac{k}{k_3} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_3}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] + q_1 \cdot \left[\int_0^{k_4} \frac{k}{k_4} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_4}^{\infty} f(k) \cdot dk \right] \end{aligned}$$

この式は、 $0 \leq k_3 \leq k_1 \leq k_4 \leq k_2 \leq \infty$ 及び $k_1 = \frac{q_1 + q_2 - q_3}{C \cdot V}$, $k_2 = \frac{q_1 + q_2}{C \cdot V}$, $k_3 = \frac{q_1 - q_3}{C \cdot V}$, $k_4 = \frac{q_1}{C \cdot V}$ の関係を利用して整理すると、以下のように取りまとめることができる。

$$\begin{aligned}
N(V) = & \left(\frac{q_1 + q_2 - q_3}{k_1} - \frac{q_1 + q_2}{k_2} - \frac{q_1 - q_3}{k_3} + \frac{q_1}{k_4} \right) \cdot \int_0^{k_3} k \cdot f(k) \cdot dk \\
& + \left(\frac{q_1 + q_2 - q_3}{k_1} - \frac{q_1 + q_2}{k_2} + \frac{q_1}{k_4} \right) \cdot \int_{k_3}^{k_1} k \cdot f(k) \cdot dk - (q_1 - q_3) \cdot \int_{k_3}^{k_1} f(k) \cdot dk \\
& + \left(-\frac{q_1 + q_2}{k_2} + \frac{q_1}{k_4} \right) \cdot \int_{k_1}^{k_4} k \cdot f(k) \cdot dk + q_2 \cdot \int_{k_1}^{k_4} f(k) \cdot dk \\
& + \left(-\frac{q_1 + q_2}{k_2} \right) \cdot \int_{k_4}^{k_2} k \cdot f(k) \cdot dk + (q_1 + q_2) \cdot \int_{k_4}^{k_2} f(k) \cdot dk \\
& + \{ (q_1 + q_2 - q_3) - (q_1 + q_2) - (q_1 - q_3) + q_1 \} \cdot \int_{k_2}^{\infty} f(k) \cdot dk
\end{aligned}$$

さらに、 $k_1 = \frac{q_1 + q_2 - q_3}{C \cdot V}$, $k_2 = \frac{q_1 + q_2}{C \cdot V}$, $k_3 = \frac{q_1 - q_3}{C \cdot V}$, $k_4 = \frac{q_1}{C \cdot V}$ の関係を再度利用すると、

$$\frac{q_1 + q_2 - q_3}{k_1} - \frac{q_1 + q_2}{k_2} - \frac{q_1 - q_3}{k_3} + \frac{q_1}{k_4} = 0, \quad (q_1 + q_2 - q_3) - (q_1 + q_2) - (q_1 - q_3) + q_1 = 0 \text{ となり、また、}$$

$$\frac{q_1 + q_2 - q_3}{k_1} - \frac{q_1 + q_2}{k_2} + \frac{q_1}{k_4} = \frac{q_1 - q_3}{k_3} = \frac{q_2}{k_1 - k_3} \text{ 及び } \frac{q_1 + q_2}{k_2} = \frac{q_1}{k_4} = \frac{q_2}{k_2 - k_4} \text{ と置換えることが可能である。}$$

その結果、最終的に DEMC の応答関数の一般解は(2.3)式と同様に次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
N(V) = & q_2 \cdot \int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) \cdot dk + q_2 \cdot \int_{k_1}^{k_4} f(k) \cdot dk + q_2 \cdot \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) \cdot dk \\
= & q_2 \cdot \left[\int_{k_3}^{k_1} \frac{k - k_3}{k_1 - k_3} \cdot f(k) \cdot dk + \int_{k_1}^{k_4} f(k) \cdot dk + \int_{k_4}^{k_2} \frac{k_2 - k}{k_2 - k_4} \cdot f(k) \cdot dk \right]
\end{aligned} \tag{A.5}$$

なお、この応答関数の一般解の形式的な表示方法は、DEMC の形状及び測定方法等に無関係に一義的に定まり、コンデンサーが Gerdien-type であろうと Radial-type であろうと全く変わらない。コンデンサー様式の違いによる差異は各限界移動度 (k_3, k_1, k_4, k_2) の表記方法に現れてくるのみである。

〔付録 B〕 拡散方程式の解法

エアロゾル粒子は粒径の大きさにより異なるが、キャリアガスの熱拡散の影響を受けて Brown 運動する。ここではその特徴を数式によって確認する。通常、流体中の移流拡散方程式は Fokker-Plank Equation からの類推で粒子濃度を C 、移流速度を V_x 、拡散係数を K とすると次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C}{\partial x} + K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{B.1}$$

(B.1)式で、定常状態のみを考慮して移流項を無視する。そして、層流状態において流体が安定したときの粒子の拡散のみを考えると、最も簡単な次式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \quad (\text{B.2})$$

(B.2) 式は初期条件及び境界条件を $C(0,0) = \infty$ 「物理的意味は物質を投入した瞬間 ($x=0, t=0$) は拡散が始まっていないので ($C = \infty$)」、 $C(x, \infty) = 0$ 「時間が経過すると濃度は無限小になる」、 $\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t) dx = M$ 「投入した物質の総量は全体を積分して $\mathbf{1}$ 」として、変数分離法を用いて以下のように解く事ができる。

$$C(x,t) = X(x) \cdot T(t) \quad (\text{B.3})$$

とにおいて、(B.3)式を時間微分すると $\frac{\partial C}{\partial t} = X(x) \cdot \frac{\partial T(t)}{\partial t} = X(x) \cdot T'(t)$ 、同様に位置で二次微分すると、

$\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} = T(t) \cdot \frac{\partial^2 X(x)}{\partial^2 x} = T(t) \cdot X''(x)$ となる。これらを(B.2)式に代入して整理すると次式となる。

$$\frac{T'(t)}{T(t)} = K \cdot \frac{X''(x)}{X(x)} \quad (\text{B.4})$$

ここで、(B.4)式は、 $\frac{T'(t)}{T(t)} = K \cdot \frac{X''(x)}{X(x)} = \alpha$ と置く事ができる。 α を実数値とすると $\alpha > 0$ 、 $\alpha = 0$ 、 $\alpha < 0$

の 3 つの場合が考えられる。

- ① $\alpha > 0$ の場合、 $\alpha = \kappa^2$ と置き、 $\frac{T'(t)}{T(t)} = \kappa^2$ として積分すると、 $T(t) = A \cdot \exp(\kappa^2 \cdot t)$ となる。

これを(B.3)式に代入すると、

$$C(x,t) = A \cdot X(x) \cdot \exp(\kappa^2 \cdot t) \quad (\text{B.5})$$

となる。(B.5)式では全ての位置で濃度が時間と共に際限なく増大することになるので、 $\alpha > 0$ の場合は通常起こり得ない。

- ② $\alpha = 0$ の場合、 $T'(t) = 0$ 、 $X''(x) = 0$ となるので、積分定数を A, B, D とすると、

$$T(t) = D, X(x) = A \cdot x + B \quad (\text{B.6})$$

となるが、 $T(t) = D = 1$ とすると、 $C(x,t) = T(t) \cdot X(x) = A \cdot x + B$ となる。

初期条件 $C(0,0) = \infty$ より、 $x=0$ のとき $C = \infty$ だから、 $B = \infty$ となる。従って、濃度 C は常に無限大ということになるので、 $\alpha = 0$ の場合も考えられない。

- ③ 上記の考察より $\alpha < 0$ の場合だけが残り、 $\alpha = -\kappa^2$ と置くと、

$$\frac{T'(t)}{T(t)} = -\kappa^2 \quad \text{及び} \quad \frac{X''(x)}{X(x)} = -\frac{\kappa^2}{K}$$
 と表されるので、それぞれの一般解

$$T(t) = D \cdot \exp(-\kappa^2 \cdot t) \quad \text{と} \quad X(x) = A \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x + B \sin \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \quad \text{が得られる。}$$

従って、 $C(x,t) = D \cdot \left(A \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x + B \sin \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \right) \cdot \exp(-\kappa^2 \cdot t)$ となり、 $D = 1$ と置けば、

$$C(x,t) = \left(A \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x + B \sin \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \right) \cdot \exp(-\kappa^2 \cdot t) \text{ となる。}$$

式(B.2)は線型方程式であり、如何なる κ の値に対しても上式は成立するから、その和もまた (B.2) 式の解となる。従って、次式が成立する。

$$C(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(A \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x + B \sin \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \right) \cdot \exp(-\kappa^2 \cdot t) \cdot d\kappa \quad (\text{B.7})$$

$$\text{故に、} C(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} A \cdot \exp(-\kappa^2 \cdot t) \cdot \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \cdot d\kappa = 2A \int_0^{\infty} \exp(-\kappa^2 \cdot t) \cdot \cos \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \cdot d\kappa$$

$$\text{何故なら、} \sin \text{ 関数は奇関数だから、} \int_{-\infty}^{\infty} B \cdot \exp(-\kappa^2 t) \cdot \sin \frac{\kappa}{\sqrt{K}} x \cdot d\kappa = 0$$

また、偶関数の \cos の項目は、積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) \cdot \cos bx \cdot dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \cdot \exp\left(-\frac{b^2}{4\lambda}\right)$ を利用

すると、 $C(x,t) = A \sqrt{\frac{\pi}{t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right)$ を得る。初期条件より、

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} A \sqrt{\frac{\pi}{t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \cdot dx = A \sqrt{\frac{\pi}{t}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \cdot dx = A \sqrt{\frac{\pi}{t}} \cdot \sqrt{4\pi Kt}$$

故に、最終的に濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Kt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \quad (\text{B.8})$$

以上が最も初歩的な数学を用いた拡散方程式(B.2)の解法であるが、多少異なった数学 (Fourier 変換) を用いて、以下のように解くこともできる。このとき、考察する領域は $-\infty < x < +\infty$ で、初期条件は $C(x,0) = C_0(x)$ 、境界条件は $C(\pm\infty, t) = 0$ とする。考察する領域が $-\infty < x < +\infty$ であるから、物理量 $C(x,t)$ は Fourier 変換により、

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C'(\beta, t) \cdot e^{i\beta x} d\beta \quad (\text{B.9})$$

と表記できる。ここで、(B.9)式は波数 β 、もしくは波長 $2\pi/\beta$ を持った波の振幅 $C'(\beta, t)$ が時間と共に変動していくことを表している。

(B.9)を(B.2)に代入して整理すると

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{dC'}{dt} + K\beta^2 C' \right\} \cdot e^{i\beta x} d\beta = 0$$

任意の x に対して、上式が成立するためには被積分関数が 0 でなければならない。故に、

$$\frac{dC'}{dt} + K\beta^2 C' = 0 \quad (\text{B.10})$$

となる。また、この式は如何なる β に対しても成立する。つまり、(B.2)式は Fourier 変換によって無限個の常微分方程式書き直すことができるということになる。(B.10)の解は、形式的に

$$C'(\beta, t) = A(\beta) \cdot \exp(-K\beta^2 t) \quad (\text{B.11})$$

で与えられる。(B.11)を(B.9)に代入して、

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\beta) \cdot \exp(i\beta x - K\beta^2 t) d\beta \quad (\text{B.12})$$

となるから、初期条件を考慮すると、

$$C(x, 0) = C_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\beta) \cdot \exp(i\beta x) d\beta \quad (\text{B.13})$$

この式を Fourier 逆変換すると、

$$A(\beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(x) \cdot \exp(-i\beta x) dx \quad (\text{B.14})$$

となる。故に、(B.12)は、

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dx' C_0(x') \cdot \exp\{i\beta(x-x') - K\beta^2 t\} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' C_0(x') \cdot \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4Kt}\right\} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \cdot \exp\left\{-Kt\left(\beta - \frac{i(x-x')}{2Kt}\right)^2\right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

ここで Gauss 積分の公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma x^2) = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$ を利用すると、(B.15)式は

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Kt}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' C_0(x') \cdot \exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4Kt}\right\} \quad (\text{B.16})$$

となる。これは任意の初期条件 $C_0(x)$ に対する拡散方程式の解である。この初期条件が δ 関数で与えられ

るとすれば、 $C_0(x) = \delta(x)$ また δ 関数の性質より、 $\int dx' \delta(x') f(x-x') = f(x)$ となることを用いると、

(B.16)式は、次のようになる。

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Kt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Kt}\right) \quad (\text{B.17})$$

この式は、(B.8)式で $M=1$ と置換えたものと同様である。要するに、拡散方程式(B.2)の解は、常に(B.8)又は(B.17)の形式で表されることになる。