球面系での拡散方程式

Masahiro Yamamoto

Modified on May 21, 2011

球面系での拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{1}$$

を，変数変換を用いずに証明しよう。今，Fig.1 に示されている $r = r$ 側の拡散 flux を J_1,$r + dr$ 側の

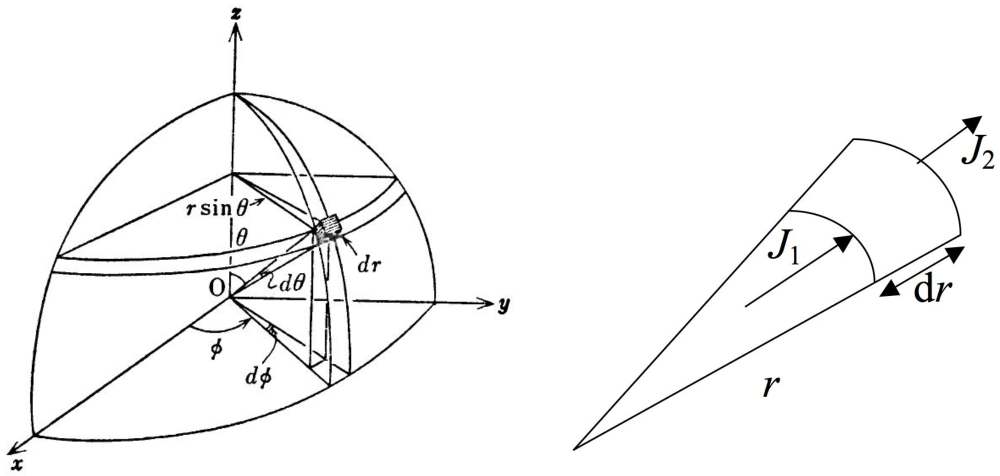

Figure 1: 球面座標系と微少体積

flux を J_2 としよう。濃度は動径方向のみ勾配があるとする。すなわち，θ, ϕ には依存しない。球面座標系の勾配 (Gradient) は，"gradient 勾配の意味"(gradient.pdf) を参照のこと。

$$J_1 = -D\frac{\partial c}{\partial r}|_r \tag{2}$$

$$J_2 = -D\frac{\partial c}{\partial r}|_{r+dr} \tag{3}$$

$r = r$ 側の表面積をを S_1,$r + dr$ 側の表面積を S_2, 微少体積を dV とすると

$$S_1 = (rd\theta)(r\sin\theta d\phi) = r^2 d\Omega,\ S_2 = (r+dr)^2 d\Omega,\ dV = r^2 dr d\Omega,\ d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \tag{4}$$

微少体積に流れ込む物質量から流れ出る物質量を差し引いた分が，濃度の増加になるので

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t}dV &= J_1 S_1 - J_2 S_2 && (5)\\
&= -D\frac{\partial c}{\partial r}r^2 d\Omega + D\frac{\partial c(r+dr)}{\partial r}(r+dr)^2 d\Omega && (6)\\
&= -Dr^2 d\Omega\frac{\partial c}{\partial r} + D[r^2 + 2rdr + (dr)^2]d\Omega\frac{\partial}{\partial r}(c(r) + \frac{\partial c}{\partial r}dr + ...) && (7)\\
&= -Dr^2 d\Omega\frac{\partial c}{\partial r} + Dr^2 d\Omega\frac{\partial c}{\partial r} + Dr^2 dr d\Omega\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + 2rDdrd\Omega\frac{\partial c}{\partial r} \quad (\text{neglect } O[(dr)^2]) && (8)\\
&= Dr^2 dr d\Omega\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + 2rDdrd\Omega\frac{\partial c}{\partial r} && (9)
\end{aligned}$$

両辺を $dV = r^2 dr d\Omega$ で割ると

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{10}$$

が得られる。

1　限界電流値:　平面電極 vs 微少電極

今，ある酸化還元体を考える。すべてが還元体である電位から，電位をステップさせて電極表面では還元体の濃度がほぼゼロになる電位にステップさせる。平面電極の場合は，拡散層の厚みが沖合にむかって時間とともに増加するので表面での濃度勾配は時間とともに減少し，電流はいわゆるコットレル式で表される。

$$i = nFAc^*\sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \qquad \text{(for planar electrode)} \tag{11}$$

$t \to \infty$ で $i = 0$ となり，CV で電流にピークがみられるのも同じ理由である。

微少電極を使った時はどうであろうか？定常状態すなわち濃度の時間変化がない場合，拡散方程式から

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial r} \tag{12}$$

$$0 = \frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{2J}{r} \tag{13}$$

これを解くと，

$$\frac{\partial J}{\partial r} = -\frac{2J}{r} \tag{14}$$

$$\frac{dJ}{J} = -2\frac{dr}{r}, \ln J = -2\ln r + \text{const.} \tag{15}$$

$$J = \frac{\text{const}}{r^2} \tag{16}$$

$J = -D\partial c/\partial r$ なので，濃度 c は以下のように書ける。

$$c = A + \frac{B}{r} \tag{17}$$

境界条件として，

$$c = c^* \text{ at } r \to \infty, \tag{18}$$

$$c = 0, \text{ at } r = r_0 \tag{19}$$

とすると以下の階が得られる。

$$c = c^*\left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \tag{20}$$

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{Dc^* r_0}{r^2} \tag{21}$$

$$i_d = nFA\frac{Dc^*}{r_0} \tag{22}$$

となり，電流はゼロではなく一定の値 i_d をもつ。

これは，単位面積あたりの流速 J が r^{-2} で小さくなっていくために沖合への拡散層の厚みがある程度で成長を止めることに起因する。半球型微小電極の場合，J を面積で積分した値 $2\pi r_0^2 J(r_0)$ すなわち全物質移動量は，Jr^2 =const.　よりどの r でも等しい値をもつ。従って，r が大きくなれば J は r^2 に反比例して小さくなる。

2　変数変換

変数変換により，球面の拡散方程式を簡単にすることができる。

$$u(r,t) \equiv rc(r,t) \tag{23}$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{u}{r} = \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \tag{24}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2}\right) = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + 2\frac{u}{r^3} - \frac{1}{r^2}\frac{\partial u}{\partial r} \tag{25}$$

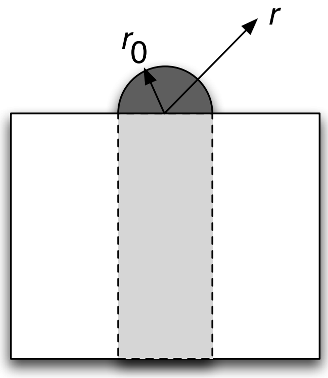

Figure 2: 半球型微小電極の例。数 μm の白金線がガラスのなかに埋まっており，その先端部が微少電極 (UME) として作用する。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r} &= -\frac{2}{r^2}\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}+2\frac{u}{r^3}+\frac{2}{r^2}\frac{\partial u}{\partial r}-2\frac{u}{r^3}=\frac{1}{r}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} && (26)\\
\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial t} && (27)\\
\frac{\partial u}{\partial t} &= D\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} && (28)
\end{aligned}
$$

となり，u に関して，1次元の拡散方程式 $\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2$ と等価になる。ただし，r を均一メッシュに切ってしまうと，r の小さいところで発散がおこる可能性がある。

2.1 不均一メッシュ

$$
\begin{aligned}
x &\equiv \ln(1+ar), \quad r=\frac{e^x-1}{a}, \quad dr=\frac{e^x}{a}dx && (29)\\
\frac{\partial}{\partial r} &= ae^{-x}\frac{\partial}{\partial x} && (30)\\
\frac{\partial^2}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r}\left(ae^{-x}\frac{\partial}{\partial x}\right)=ae^{-x}\frac{\partial}{\partial x}\left(ae^{-x}\frac{\partial}{\partial x}\right)=-a^2e^{-2x}\frac{\partial}{\partial x}+a^2e^{-2x}\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (31)\\
\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} &= -a^2e^{-2x}\frac{\partial}{\partial x}+a^2e^{-2x}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{2a}{e^x-1}ae^{-x}\frac{\partial}{\partial x} && (32)\\
&= a^2e^{-2x}[(-1+\frac{2e^x}{e^x-1})\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}] && (33)\\
&= a^2e^{-2x}[\frac{1+e^x}{e^x-1}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}] && (34)
\end{aligned}
$$

3 加納系

定常状態を考える。すなわちすべての化学種に対して $\partial c/\partial t = 0$ となる。$r = r_0$ に電極があり，$r = r_1$ に酵素があると近似する。$r = r_1$ で，酵素反応が起こっているが，化学反応速度式は非線形である。基質の濃度を c_{S}, mediator の濃度を c_{M} であらわす。いま定常状態近似が成立すれば，ある関数関係が成立する。

$$
c_{\mathrm{M}}(r_1) = f[c_{\mathrm{S}}(r_1)] \qquad (35)
$$

境界条件として，

$$
\begin{aligned}
c_{\mathrm{M}}(r_0) &= 0 && (36)\\
c_{\mathrm{M}}(r_1) &= c_{\mathrm{M}}^* && (37)
\end{aligned}
$$

定常状態では，

$$
c_{\mathrm{M}}(r) = A+\frac{B}{r} \qquad (38)
$$

とおけるので，

$$
\begin{aligned}
c_{\mathrm{M}}(r_0) &= A+\frac{B}{r_0}=0, \quad Ar_0+B=0 &(39)\\
c_{\mathrm{M}}(r_1) &= A+\frac{B}{r_1}=c_{\mathrm{M}}^{*}, \quad Ar_1+B=c_{\mathrm{M}}^{*}r_1 &(40)\\
A &= \frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_1}{r_1-r_0}, \quad B=-\frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_0r_1}{r_1-r_0} &(41)\\
c_{\mathrm{M}}(r) &= \frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_1}{r_1-r_0}\left(1-\frac{r_0}{r}\right) &(42)
\end{aligned}
$$

となる。

$$
\begin{aligned}
J_{\mathrm{M}}(r) &= -D_{\mathrm{M}}\frac{\partial c_{\mathrm{M}}(r)}{\partial r}=-D_{\mathrm{M}}\frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_1}{r_1-r_0}\frac{r_0}{r^2} &(43)\\
I_d &= nFAJ_{\mathrm{M}}(r_0)=-nF2\pi r_0^2D_{\mathrm{M}}\frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_1}{r_1-r_0}\frac{1}{r_0}=-2\pi nFD_{\mathrm{M}}\frac{c_{\mathrm{M}}^{*}r_0r_1}{r_1-r_0} &(44)
\end{aligned}
$$

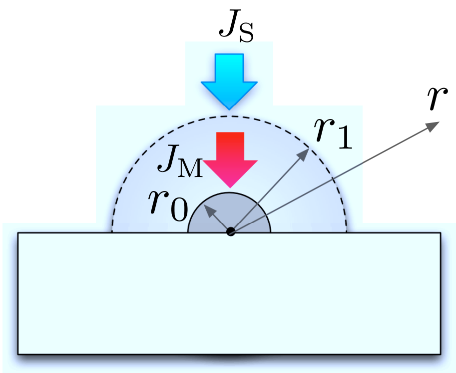

Figure 3: 半球型微小電極上での酵素センサー

基質に関する拡散定常状態は，境界条件として境界条件として，

$$
\begin{aligned}
c_{\mathrm{S}}(r=+\infty) &= c_{\mathrm{S}}^{*} &(45)\\
c_{\mathrm{S}}(r_1) &= c_{\mathrm{S}}^{1} &(46)
\end{aligned}
$$

定常状態では，

$$
c_{\mathrm{S}}(r) = E+\frac{F}{r} \qquad (47)
$$

とおけるので，

$$
\begin{aligned}
c_{\mathrm{S}}(r=+\infty) &= c_{\mathrm{S}}^{*}=E &(48)\\
c_{\mathrm{S}}(r_1) &= E+\frac{F}{r_1}=c_{\mathrm{S}}^{1}, \quad Er_1+F=c_{\mathrm{S}}^{1}r_1 &(49)\\
E &= c_{\mathrm{S}}^{*}, \quad F=r_1(c_{\mathrm{S}}^{1}-c_{\mathrm{S}}^{*}) &(50)\\
c_{\mathrm{S}}(r) &= c_{\mathrm{S}}^{*}-\frac{r_1(c_{\mathrm{S}}^{*}-c_{\mathrm{S}}^{1})}{r} &(51)
\end{aligned}
$$

となる。

$$
\begin{aligned}
J_{\mathrm{S}}(r) &= -D_{\mathrm{S}}\frac{\partial c_{\mathrm{S}}(r)}{\partial r}=-D_{\mathrm{S}}(c_{\mathrm{S}}^{*}-c_{\mathrm{S}}^{1})\frac{r_1}{r^2} &(52)\\
& &(53)
\end{aligned}
$$