Anyagtudomány
Diffúzió

Groma István

ELTE

April 27, 2021

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N,$$

$$U = TS - pV + \mu N.$$

innen

$$G = \mu N$$

Valamint

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu = 0$$

Bevezetve $g = G/V$, $s = s/V$, $c = N/V$

$$g = \mu c,$$

Látható, hogy

$$s\mathrm{d}T - \mathrm{d}p + c\mathrm{d}\mu = 0$$

Mivel

$$\mathrm{d}g = \mu\mathrm{d}c + c\mathrm{d}\mu$$

adódik, hogy

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + \mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}c$$

ezért

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c}\right)_{T,p} = \mu.$$

Fick törvények

Anyag megmaradás

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \underline{j} = 0$$

Fick I. törvénye

$$\underline{j} = -D \nabla c$$

ahonnan Fick II.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D(c) \nabla c$$

Gyakran jó közelítés

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \triangle c$$

Hővezetés

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \triangle T$$

Fourier analízis

1D eset

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Periodikus perturbáció

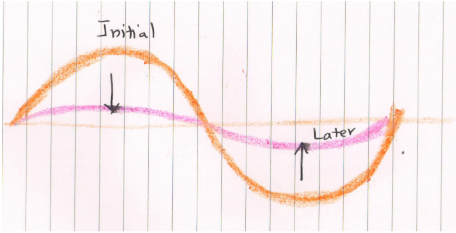
$$c(x,t) = A(t)\sin(kx) + c_0$$

behelyettesítve

$$\dot{A}\sin(kx) = -k^2 DA\sin(kx)$$

ahonnan

$$A(t) = A_0 e^{-Dk^2 t}$$



Éles határ

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Keressük a megoldást

$$c(x,t) = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

ekkor

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{x}{2\sqrt{D}}\frac{1}{2t^{3/2}}f'$$

és

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{1}{4Dt}f''$$

Így

$$-2\frac{x}{2\sqrt{Dt}}f' = f''$$

amely

$$-2\xi f'(\xi) = f''(\xi)$$

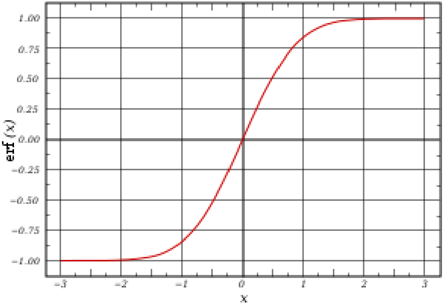
Éles határ

Ennek megoldása

$$f'(\xi) = f_0 e^{-\xi^2}$$

Hiba függvény

$$erf(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\eta^2} d\eta$$

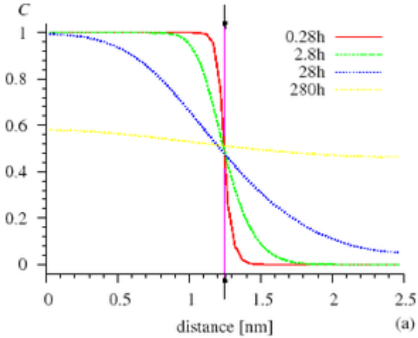


Éles határ

$$lim_{\xi->\pm\infty} erf(\xi) = \pm 1$$

A megoldás

$$c(x,t) = -c_0 \left[erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + 1 \right] + c_\infty$$



Delta függvény diffúziója

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

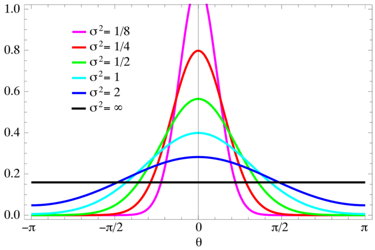
ekkor

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{\partial c}{\partial x}$$

Így $\partial c / \partial x$ is megoldás, ezért

$$c_d(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

amely kezdetben $c(x, t = 0) = M\delta(x)$



Konvolúció

Konvolúció

$$\int W(x-x')\frac{\partial c(x',t)}{\partial t}dx' = \int W(x-x')D\frac{\partial^2 c(x',t)}{\partial x'^2}dx'$$

Parciális integrálással (c és deriváltja a végtelenben eltűnik)

$$\int W(x-x')\frac{\partial c(x',t)}{\partial t}dx' = \int \frac{\partial^2 W(x-x')}{\partial x'^2}Dc(x',t)dx'$$

$$\int W(x-x')\frac{\partial c(x',t)}{\partial t}dx' = \int \frac{\partial^2 W(x-x')}{\partial x^2}Dc(x',t)dx'$$

Így

$$\frac{\partial}{\partial t}\int W(x-x')c(x',t)dx' = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int W(x-x')c(x',t)dx'$$

A konvolúció is megoldás

$$c(x,t) = \int c_0(x-x')c_d(x',t)dx'$$

Gömbfelület diffúziója

Laplace operátor polár koordinátákban

$$\Delta c = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(rc)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial c}{\partial\Theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\Theta}\frac{\partial^2 c}{\partial\varphi^2}$$

Gömbszimmetrikus problémára

$$\Delta c = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(rc)}{\partial r^2}$$

Így

$$\frac{\partial(rc)}{\partial t} = D\frac{\partial^2(rc)}{\partial r^2}$$

Általánosabb meggondolás

Az atomi mozgás hajtóereje a kémia potenciál különbség

$$\underline{j} = -M \bigtriangledown \mu$$

Mivel

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c}\right)_{T,p} = \mu.$$

adódik, hogy (ha T és p konstans)

$$\underline{j} = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2}\right)_{T,p} \bigtriangledown c$$

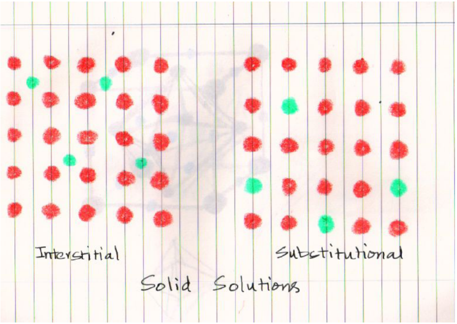
Azonban lehet, hogy

$$g = g_0(c) + \alpha c p(\underline{r}) + c m \Phi(\underline{r})$$

Ekkor

$$\underline{j} = -D \bigtriangledown c - M\alpha \bigtriangledown p + Mm\underline{f}$$

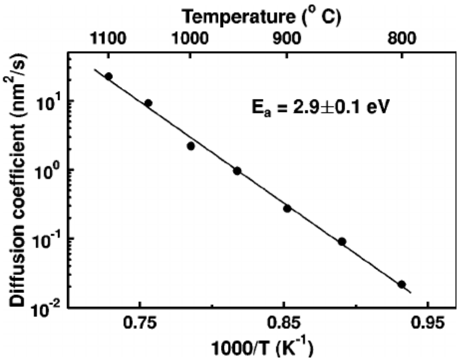
Diffúzió kristályos anyagban



Intersticiális atomra

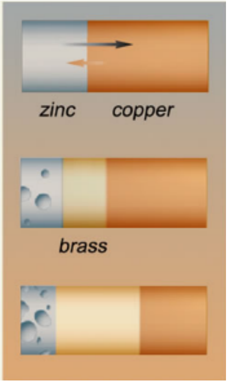
$$D = D_0 e^{-\frac{\triangle G}{k_B T}}$$

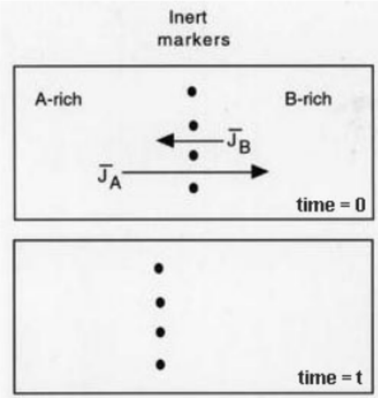
Arrhenius plot



Ni Fe-ben

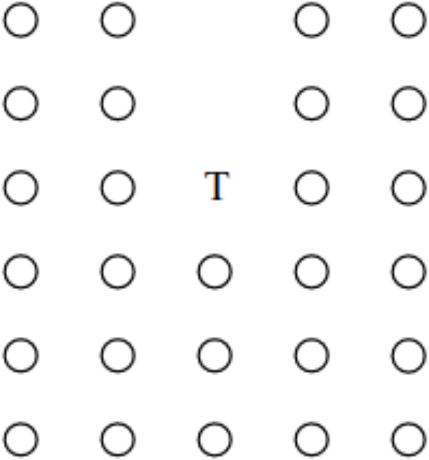
Kirkendall effektus





Ernest Kirkendall (1914 -2005), 1942

Vakancia diffúzió



$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Ugyanakkor szubsztitúciós rendszerre

$$c_A + c_B = c_0$$

Így

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$$

Innen

$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j_B = D_B \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Szubsztitúciós diffúzió

Az eredő atomi áram eltűnik

$$j_A + j_B + j_V = 0$$

Ezért

$$j_V = -j_A - j_B = (D_A - D_B)\frac{\partial c_A}{\partial x}$$

és

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j_V$$

$$j_V = v c_0$$

amely

$$c_0 v = (D_A - D_B)\frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Így a "marker" sebessége

$$v = (D_A - D_B)\frac{\partial X_A}{\partial x}$$

ahol $X_A = c_A/c_0$

Darken egyenlet

Ráülünk a “markerre”

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_A$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j'_B$$

$$j'_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial_x} + c_A v = -\left[D_A - \frac{c_A}{c_0}(D_A - D_B) \right] \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

$$j'_A = -\left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \right] \frac{\partial c_A}{\partial x} = -D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Ugyanígy

$$j'_B = -\left[\frac{D_A c_B + D_B c_A}{c_A + c_B} \right] \frac{\partial c_B}{\partial x} = -D^* \frac{\partial c_B}{\partial x} = D^* \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

Entrópia sűrűség

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{P} \mu_i N_i$$

$$u = Ts - p + \sum_{i=1}^{P} \mu_i c_i$$

Ugyanakkor

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^{P} N_i d\mu_i = 0$$

$$sdT - dp + \sum_{i=1}^{P} c_i d\mu_i = 0$$

$$du = sdT + Tds - dp + \sum_{i=1}^{P} (\mu_i dc_i + c_i d\mu_i)$$

Entrópia sűrűség

$$du = Tds + \sum_{i=1}^{P} \mu_i dc_i$$

Innen

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_{i=1}^{P} \frac{\mu_i}{T} dc_i$$

Jelöljük $c_0 = u$ és vezessük be a “termodinamikai erőt”

$$\underline{X}_i = \nabla \frac{ds}{dc_i}$$

$$\underline{X}_0 = \nabla \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \nabla T, \quad \underline{X}_i = -\nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right) \quad (i > 0)$$

Áramok

Onsager (1931)

$$\underline{J}_i = \sum_j \hat{L}_{ij} \underline{X}_j$$

Megmaradási egyenletek

$$\dot{u} = -\bigtriangledown \underline{J}_0 + W_0$$

ahol $W_0 = \underline{J}_e \underline{E}$ a Joule hő

$$\dot{c}_i = -\bigtriangledown \underline{J}_i + W_i$$

ahol W_i a kémiai reakció következtében a részecskeszám változás sebessége
Entrópia produktum

$$\dot{S} = \int \dot{s} dV = \int \left[\frac{1}{T} \dot{u} - \sum_{i=1}^{P} \frac{\mu_i}{T} \dot{c}_i \right] dV$$

Áramok

Amely a $W_i = 0$ legegyszerűbb esetben

$$\dot{S} = -\int \left[\frac{1}{T} \bigtriangledown \underline{J}_0 - \sum_{i=1}^{P} \frac{\mu_i}{T} \bigtriangledown \underline{J}_i \right] dV$$

Parciális integrálással feltéve, hogy a felületen nincs áram

$$\dot{S} = \int \left[\bigtriangledown \frac{1}{T} \underline{J}_0 - \sum_{i=1}^{P} \bigtriangledown \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \underline{J}_i \right] dV$$

Amely

$$\dot{S} = \int \left[\underline{X}_0 \underline{J}_0 + \sum_{i=1}^{P} \underline{X}_i \underline{J}_i \right] dV = \int \sum_{i=0}^{P} \underline{X}_i \underline{J}_i dV$$

Ahonnan

$$\dot{S} = \int \sum_{i,j} \underline{X}_i \hat{L}_{ij} \underline{X}_i dV \geq 0$$

Onsager reláció

$$L_{ij,\alpha\beta}, \quad \text{ahol} \quad \alpha,\beta = 1..3 \quad \mathrm{i,j} = 0..\mathrm{P}$$

sajátértékei valósak és nem negatívok
Transzport egyenletek

$$\underline{X}_i = \sum_j \frac{d^2 s}{dc_i dc_j} \bigtriangledown c_j$$

Ahonnan

$$\dot{c}_i = - \bigtriangledown \underline{J}_i = - \bigtriangledown \left\{ \sum_j \hat{L}_{ij} \left[\sum_k \frac{d^2 s}{dc_j dc_k} \bigtriangledown c_k \right] \right\}$$

Egyszerű esetben

$$\dot{c}_i = - \sum_{jk} \hat{L}_{ij=0}^{P} \left[\frac{d^2 s}{dc_k dc_j} \right] \bigtriangledown \bigtriangledown c_j = \sum_{j=0}^{P} \hat{D}_{ij} \bigtriangledown \bigtriangledown c_j$$

Diffúzió mikroszkópikus elmélete

Bolyongási probléma

$$\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} r_i^2}{t} \rightarrow D$$

Fehér zaj (Wiener folyamat)

$$dW = \xi(t)dt$$

fehér zaj ha

$$< \xi(t)\xi(0) >= \delta(t) \quad < dW(t)^2 >= dt$$

Langevin egyenlet

$$ma = -\lambda v + \sigma' \xi$$

Sztochasztikus differenciál egyenlet

$$\dot{x} = b(x) + \sigma\xi$$

Sztochasztikus differenciál egyenlet

$$dx = b(x)dt + \sigma dW(t)$$

Valószínűség eloszlás $p(x, t)$

$$p(x, t + dt) \triangle x' = p(x - dx, t) \triangle x$$

Mivel

$$\triangle x' = (1 + \frac{\partial b(x)}{\partial x} dt) \triangle x$$

mindkét oldalt sorba fejtve

$$p(x, t) \left[1 + \frac{\partial b}{\partial x} dt\right] + \dot{p}(x, t)dt = p(t, x) - \frac{\partial}{\partial x} p(t, x)dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)dx^2$$

$$p(x, t) \frac{\partial b}{\partial x} dt + \dot{p}(x, t)dt = -\frac{\partial}{\partial x} p(t, x)dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(t, x)dx^2$$

Sztochasztikus differenciál egyenlet

$$p(x,t)\frac{\partial b}{\partial x}dt + \dot{p}(x,t)dt = -\frac{\partial}{\partial x}p(t,x)(b(x)dt + \sigma dW) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}p(t,x)(b(x)dt + \sigma dW(t))^2$$

Várható értékre áttérve $< dW >= 0$ és $< dW^2 >= dt >$, dt-ben lineáris tagokig

$$p(x,t)\frac{\partial b}{\partial x}dt + \dot{p}(x,t)dt = -\frac{\partial}{\partial x}p(t,x)b(x)dt + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}p(t,x)\sigma^2 dt$$

Fokker-Planck egyenlet

$$\dot{p} = -\frac{\partial}{\partial x}(b(x)p) + \frac{\sigma^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}p(t,x)$$

Diffúzióra

$$\dot{v} = -\frac{\lambda}{m}v + \frac{\sigma'}{m}\xi$$

Így

$$\dot{p}(v,t) = \frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{\lambda}{m}vp(v,t) + \frac{\sigma'^2}{2m^2}\frac{\partial p(v,t)}{\partial v}\right]$$

Stacionárius megoldás

$$\frac{\lambda}{m} v p_\infty(v) + \frac{\sigma'^2}{2m^2} \frac{\partial p_\infty(v)}{\partial v} = 0$$

Tehát

$$\frac{\partial p_\infty(v)}{\partial v} = -\frac{2m\lambda}{\sigma'^2} v p_\infty(v)$$

Ennek megoldása

$$p_\infty(v) = p_0 e^{-\frac{m\lambda}{\sigma'^2} v^2}$$

Boltzman féle sebességeloszlás

$$p_\infty(v) = p_0 e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2}$$

Ezért

$$\sigma'^2 = 2\lambda k_B T = 12\pi\eta r k_B T$$