

12. Dyfuzja wzajemna część II - metoda Boltzmann-Matano

Na poprzednich zajęciach zajmowaliśmy się tematem dyfuzji wzajemnej. Poznaliśmy najbardziej podstawowe równania Darkena oraz omówiliśmy zjawiska fizyczne towarzyszące temu procesowi. Tym razem, skupimy się na dokładniejszym opisie teoretycznym tego zjawiska oraz na praktycznej interpretacji wyników eksperymentalnych.

12.1. Metoda Boltzmann -Matano

"Końcowym" rezultatem naszych poprzednich rozważań, było równanie prawa zachowania masy dla dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] \quad (12.1)$$

Jak możemy zauważyć, jest to cząstkowe, nieliniowe równanie różniczkowe. Równanie to, możemy sprowadzić do postaci zwyczajnego, nieliniowego równania różniczkowego, poprzez zastosowanie tzw. **podstawienia Boltzmann** (w części książek w mianowniku dodatkowo pojawia się mnożnik 2, który jednak nie wpływa na "filozofię" rozwiązania):

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (12.2)$$

Zakładamy, że:

$$c_A = f(\lambda) \quad (12.3)$$

Założenie to jest bardzo istotne - przyjmując je, definiujemy proces dyfuzji jako paraboliczny. Jest to prawdziwe, jednak tylko w przypadku, gdy dyfuzja nie dochodzi do końców układu, czyli innymi słowy gdy stężenia na końcach pary dyfuzyjnej są stałe przez cały okres trwania procesu (mówimy wówczas o tzw. układzie pół-nieskończonym).

Metoda Boltzmann-Matano, umożliwia nam określenie współczynnika dyfuzji wzajemnej w funkcji składu próbki, w oparciu o wyniki eksperymentalne oraz równania (12.1) i (12.2). Zanim jednak przejdziemy do dalszych równań, wprowadźmy parę pojęć:

- **płaszczyzna Matano** - została wprowadzona w 1933 roku przez C. Matano i pozwala na opis zjawiska dyfuzji wzajemnej. Matano rozpatrywał dwuskładnikowe, **pół-nieskończone** pary dyfuzyjne (czyli takie które zaczynają się w $x=0$ i ciągną się jedna do nieskończoności, druga do minus nieskończoności - spełniony jest warunek paraboliczności), w których w chwili początkowej (warunek Heavyside'a):

$$\begin{cases} c_i = c_i^- & \text{dla } (x < 0, t = 0) \\ c_i = c_i^+ & \text{dla } (x > 0, t = 0) \end{cases} \quad (12.4)$$

W tym miejscu wprowadzimy nieco zmodyfikowaną postać podstawienia Boltzmann:

$$\lambda = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}} \quad (12.5)$$

Pojawia się nam tu nowy symbol: x_M oznaczający położenie płaszczyzny Matano. Jest ona zdefiniowana poprzez równanie:

$$\int_{c_L}^{c_R} \lambda dc = 0 \quad (12.6)$$

Wartość x_M musi być tak dobrana, aby równanie (12.6) było spełnione. Równanie (12.6) jest raczej mało intuicyjne, jego alternatywna forma wygląda następująco:

$$\int_{-\infty}^{x_M} [c(x) - c_L] dx = \int_{x_M}^{\infty} [c_R - c(x)] dx \quad (12.7)$$

Z powyższego równania wynika, że położenie płaszczyzny Matano znajduje się w punkcie, względem którego przeszło tyle samo składników w lewo co w prawo. Wprowadzenie płaszczyzny Matano w dyfuzji wzajemnej jest konieczne, bowiem ze względu na to, że poszczególne składniki mają strumienie o różnej wartości, musimy wyznaczyć jakiś punkt odniesienia pozwalający nam na unormowanie całej procedury. Z punktu widzenia wyznaczania współczynnika dyfuzji, równanie (12.5) mówi nam, że po znalezieniu położenia płaszczyzny Matano, powinniśmy przesunąć początek układu współrzędnych w jej pozycję.

- **płaszczyzna Kirkendalla** - jest to płaszczyzna, która porusza się od samego początku trwania dyfuzji, czyli w początkowym momencie znajduje się ona dokładnie na złączu dwóch próbek. Jeśli w złączu umieszczone zostały markery, to ruch tej płaszczyzny pokrywa się z ruchem markerów.

Teraz możemy przejść do właściwej **analizy Boltzmann-Matano**. Podstawowym równaniem z którego wychodzimy jest wyprowadzone na zajęciach nr 5 prawo zachowania masy dla procesu dyfuzji wzajemnej:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] \quad (12.8)$$

Możemy teraz wykorzystać nasz parametr Boltzmann, aby zredukować ilość zmiennych w równaniu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial c_A}{\partial x} &= \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \end{aligned} \quad (12.9)$$

W rezultacie otrzymujemy prawo zachowania masy w postaci:

$$-\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\tilde{D} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right] = \frac{1}{t} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right] \quad (12.10)$$

Ponownie stosujemy podstawienie Boltzmann (pozbywając się x i t):

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc_A}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left[\tilde{D} \frac{dc_A}{d\lambda} \right] \quad (12.11)$$

Mnożąc obie strony przez $d\lambda$:

$$-\frac{\lambda}{2} dc_A = d \left[\tilde{D} \frac{dc_A}{d\lambda} \right] \quad (12.12)$$

Pamiętając o warunkach brzegowych, możemy to równanie obustronnie scałkować aż do analizowanego miejsca $c_A^*(x = x^*)$:

$$-\frac{1}{2} \int_{c_A^-}^{c_A^*} \lambda dc_A = \tilde{D} \frac{dc_A}{d\lambda} \Big|_{c_A^-}^{c_A^*} \quad (12.13)$$

Ponieważ analizę prowadzimy dla danego czasu $t = const$, możemy pozbyć się parametru Boltzmann z obu stron równania:

$$-\frac{1}{2\sqrt{t}} \int_{c_A^-}^{c_A^*} x dc_A = \tilde{D} \sqrt{t} \frac{dc_A}{dx} \Big|_{c_A^-}^{c_A^*} \quad (12.14)$$

$$-\frac{1}{2} \int_{c_A^-}^{c_A^*} x dc_A = \tilde{D}t \left. \frac{dc_A}{dx} \right|_{c_A^-}^{c_A^*} \quad (12.15)$$

Następnie pamiętając, iż na lewym końcu pary stężenie jest stałe (układ pół-nieskończony!!), czyli $\left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{c_A^-} = 0$ możemy zapisać:

$$-\frac{1}{2} \int_{c_A^-}^{c_A^*} x dc_A = \tilde{D}t \left. \frac{dc_A}{dx} \right|_{c_A^-}^{c_A^*} = \tilde{D}t \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{c_A^*} - \tilde{D}t \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{c_A^-} = \tilde{D}t \left(\frac{dc_A}{dx}\right)_{c_A^*} \quad (12.16)$$

Po przekształceniu dostajemy:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc_A}\right)_{c_A^*} \int_{c_A^-}^{c_A^*} x dc_A \quad (12.17)$$

Całkując przez części:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc_A}\right)_{c_A^*} \left[x^*(c_A^* - c_A^-) - \int_{x^{-\infty}}^{x^*} (c_A - c_A^-) dx \right] \quad (12.18)$$

Przy założeniu, że układ ma stałą objętość molową, możemy sobie uprościć równanie (12.18) do postaci:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dn_A}\right)_{n_A^*} \left[x^*(n_A^* - n_A^-) - \int_{x^{-\infty}}^{x^*} (n_A - n_A^-) dx \right] \quad (12.19)$$

Powyższe równanie nazywamy równaniem Boltzmanna-Matano. Na podstawie tego równania, możliwe jest wyznaczenie współczynnika dyfuzji wzajemnej dla punktu o dowolnym składzie (w obszarze dyfuzji i przy założeniu pół-nieskończoności układu) w oparciu o dane eksperymentalne, którymi są profile stężeń zmierzone na badanej próbce.

Równanie (12.19) wygląda na dość złożone, jednak jest ono bardzo łatwe w użyciu przy zastosowaniu interpretacji graficznej:

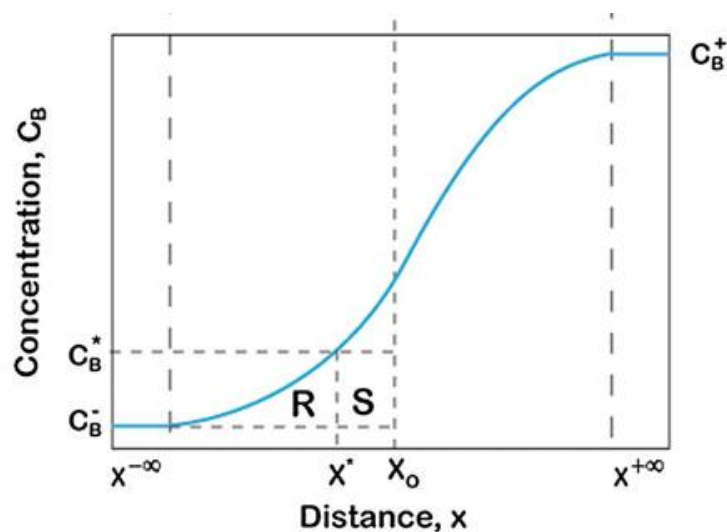


Fig. 12.1. Interpretacja graficzna metody B-M

Patrząc na równanie (12.19), widzimy, iż w nawiasie kwadratowym znajdują się dwa człony, które możemy interpretować jako pole pod wykresem $n_i(x)$:

$$\tilde{D} = \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dn_A} \right)_{n_A^*} [R + S] \quad (12.20)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} S &= x^*(n_A^* - n_A^-) \\ R &= \int_{x^{-\infty}}^{x^*} (n_A - n_A^-) dx \end{aligned} \quad (12.21)$$

Zwróćmy uwagę na znak członu S . Ponieważ jesteśmy w układzie współrzędnych płaszczyzny Matano (czyli $x_M=0$), to nasza wartość x^* jest dla sytuacji przedstawionej na Fig. 12.1 wartością ujemną. Kwestia znaku jest jednym z najczęstszych powodów błędów w metodzie B-M, będziemy omawiać inne jej przypadki na zajęciach.

12.2. Wyznaczanie prędkości Darkena

Zgodnie z tym co powiedzieliśmy na jednym z poprzednich ćwiczeń, prędkość Darkena dana jest wzorem:

$$v^d = -\frac{1}{c} \sum_{i=1}^n J_i \quad (12.20)$$

Równanie to jest bardzo przydatne pod kątem symulacji numerycznych, jednak mało praktyczne w interpretacji danych eksperymentalnych. Spróbujmy zatem sprowadzić je do innej postaci.

Od tego momentu zakładamy, że v^d opisuje prędkość dryftu na styku dwóch materiałów, czyli miejsca w którym umieszczamy markery. Oznacza to, że v^d jest równe prędkości markerów. Teraz skorzystamy z założenia paraboliczności, które wynika bezpośrednio z podstawienia Boltzmana. Zgodnie z nim:

$$x_m = \lambda \sqrt{t} \quad (12.21)$$

Gdzie: x_m - położenie markerów

Ponieważ wszystkie wielkości w układzie (stężenia, ułamki molowe) zależą od zmiennej λ , to każde położenie wyrażone za pomocą N_i , D_i i λ musi spełniać wyrażenie:

$$x_m = I\sqrt{t} \text{ gdzie } I = I(\lambda) \quad (12.22)$$

Jak dobrze wiemy z fizyki:

$$v = \frac{dx}{dt} \Rightarrow v^d = \frac{d}{dt}(I\sqrt{t}) = \frac{1}{2} \frac{I}{\sqrt{t}} = \frac{x_m}{2t} \quad (12.23)$$

Widzimy zatem, że na podstawie pomiaru przemieszczenia markerów, możemy eksperymentalnie określić wartość prędkości Darkena dla nich. Równanie (12.23) jest bardzo istotne przy analizie zjawiska bifurkacji płaszczyzny Kirkendalla, o którym być może powiemy więcej na zajęciach.