

## 6. Dyfuzja w ujęciu atomowym

Do tej pory rozpatrywaliśmy dyfuzję w kategoriach makroskopowych - wszystkie nasze równania odnosiły się do sytuacji, w których opisywany układ traktowany był jako ciągłe medium. W tym tygodniu, spróbujemy skupić się na opisie dyfuzji, jako procesu wynikającego z ruchów poszczególnych atomów.

### 6.1. Energia aktywacji procesu dyfuzji

Jak już wiemy, najczęściej spotykane mechanizmy dyfuzji (wakansowy, międzywęzłowy) wymagają istnienia defektów. Zgodnie z termodynamiką defektów punktowych, prawdopodobieństwo  $p$  istnienia defektu (rozważać będziemy głównie wakancje) w danym miejscu wynosi:

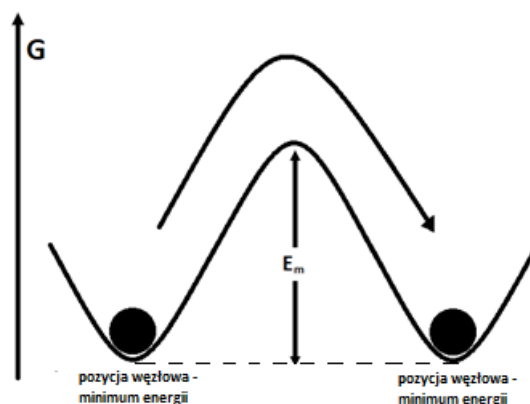
$$p = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{G_v}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{(H_v^f - TS_v^f)}{kT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{E_v^f}{kT}\right) \quad (6.1)$$

gdzie:

$$p_0 = \exp\left(-\frac{S_v^f}{k}\right) \quad (6.2)$$

jest równe prawdopodobieństwu wystąpienia defektu w nieskończenie wysokiej temperaturze.

Obecność defektu w bezpośrednim sąsiedztwie atomu jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym dla jego ruchu. Przeskok atomu z jego pozycji węzłowej, do sąsiadującej z nim pustej pozycji węzłowej, jest przejściem z jednej uprzywilejowanej energetycznie pozycji do drugiej. Oznacza to, że w trakcie trwania ruchu, atom musi przejść przez obszar, w którym jego energia jest wyższa niż w pozycji węzłowej - musi pokonać pewną barierę energetyczną, którą nazywamy energią migracji  $E_m$ :



Rys.6.1. Diagram energetyczny struktury krystalicznej w 1D.

Częstotliwość przeskoków mogących doprowadzić do zmiany pozycji atomu, możemy opisać za pomocą równania:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (6.3)$$

Równanie (6.1) mówi nam, jakie jest prawdopodobieństwo, że możliwy jest przeskok do sąsiadującej pozycji węzłowej, natomiast równanie (6.3), informuje nas, jakie jest prawdopodobieństwo, że atom "da radę" przeskoczyć. Łatwo zauważyć, że przeskok dokona się wtedy, gdy oba te warunki będą spełnione jednocześnie. Wprowadźmy więc wielkość  $\Gamma$ , oznaczającą efektywną częstotliwość przeskoku:

$$\Gamma = \omega p \quad (6.4)$$

Ponieważ w strukturze krystalicznej, każdy atom ma więcej niż jednego najbliższego sąsiada, to konieczne jest uwzględnienie, że skok z efektywną częstotliwością przeskoku może dokonać się w każdą z tych pozycji. Przy założeniu, że atom ma  $z$  najbliższych sąsiadów, możemy wprowadzić całkowitą, efektywną częstotliwość przeskoku  $v$ :

$$v = \Gamma z \quad (6.5)$$

co po wstawieniu równań (6.1.), (6.3) i (6.4) daje nam:

$$v = w_0 p_0 z \exp\left(-\frac{(E_v^f + E_m)}{kT}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6.6)$$

gdzie:

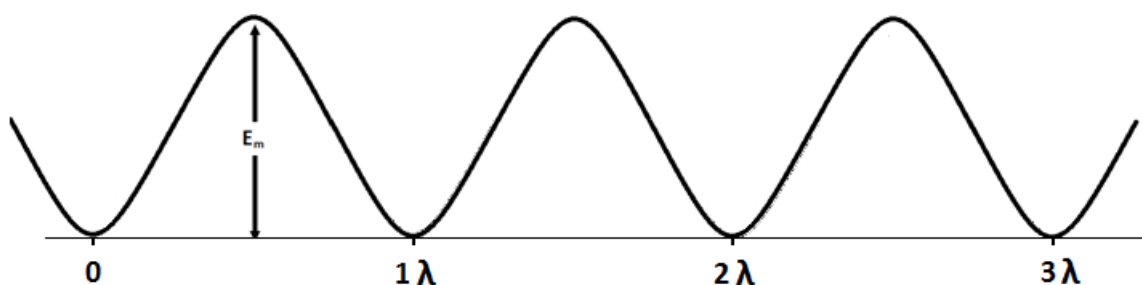
$$E_a = E_v^f + E_m \quad (6.7)$$

nazywamy energią aktywacji procesu dyfuzji.

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić także dla innych mechanizmów niż wakansowy, np. dla mechanizmu międzywęzłowego. Różnica polegać będzie na innym sposobie zdefiniowania  $p$  - dla mechanizmu międzywęzłowego oznaczylibyśmy tym symbolem ułamek czasu, jaki atom spędza w pozycji międzywęzłowej. W przypadku mechanizmów takich jak mechanizm wymiany czy pierścieniowy, ponieważ nie wymagają one tworzenia się defektu, to dla nich  $E^f$  równa jest 0, jednak ze względu na konieczność zgrania ruchu wielu atomów jednocześnie, ich energie migracji są znacząco wyższe niż w przypadku innych mechanizmów.

## 6.2. Diagramy energetyczne

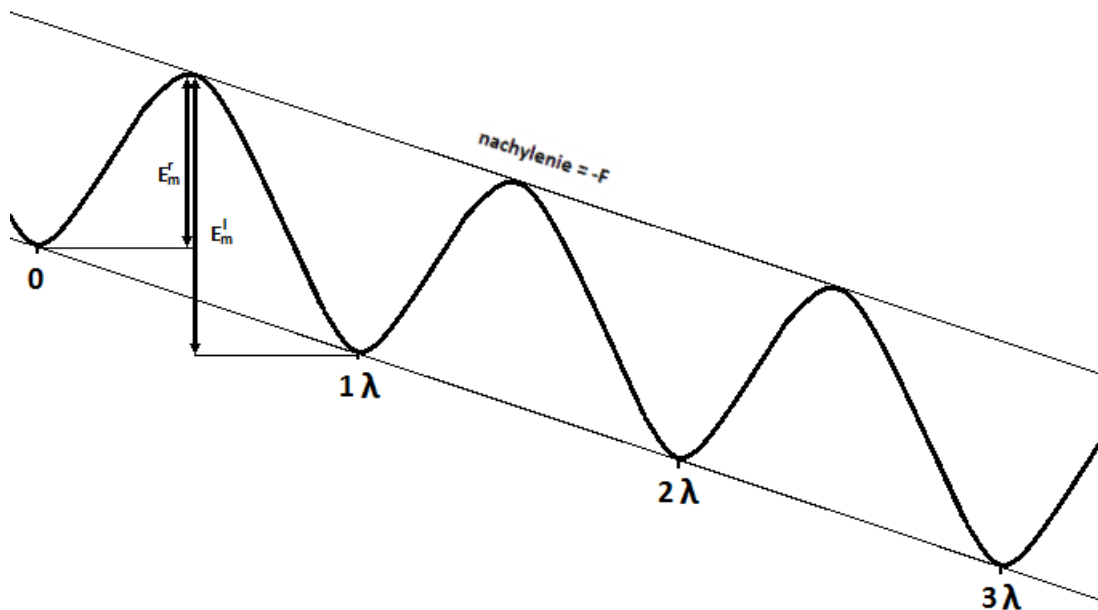
Na rysunku 6.1. przedstawiony został diagram energetyczny struktury krystalicznej w jednym wymiarze. Przyjrzyjmy się mu teraz nieco uważniej:



Rys.6.2. Diagram energetyczny w kryształach, w którym brak dodatkowych sił napędowych.

Już na pierwszy rzut oka widzimy, że niezależnie czy przeskoczenie odbywa się w prawo czy w lewo, bariera energetyczna którą musi pokonać atom ma tę samą wartość. Oznacza to, że przeskoki w obie strony są tak samo prawdopodobne.

Rozważmy teraz nieco inną sytuację, gdy w materiale działa dodatkowa siła napędowa procesu dyfuzji  $F$ . Obecność takiej siły, zaburza symetrię obecną panującą na Rys.6.2:



Rys.6.3. Diagram energetyczny w przypadku obecności dodatkowej siły napędowej  $F$ .

Widzimy, że gdy obecna jest dodatkowa siła napędowa, jeden z kierunków przeskoków staje się bardziej prawdopodobny, ponieważ wartość energii aktywacji przeskoków w jednym z kierunków maleje (u nas dla skoków z lewej na prawą) a w drugim rośnie. Ponieważ energia równa jest sile pomnożonej przez drogę, to możemy zapisać, że w porównaniu do energii migracji na Rys.6.2, energie te zmieniają się w następujący sposób:

$$\begin{aligned} E_m^r &= E_m - \frac{1}{2} \lambda F = E_m - \Delta E \\ E_m^l &= E_m + \frac{1}{2} \lambda F = E_m + \Delta E \end{aligned} \quad (6.8)$$

Ponieważ energie migracji uległy zmianie, to efektywne częstotliwości przeskoków również się zmienią. Jeśli przyjmiemy, że  $\Gamma_0$  jest częstotliwością przeskoków dla sytuacji przedstawionej na Rys.6.2, to dla Rys.6.3 otrzymamy:

dla przeskoków z lewej strony na prawą:

$$\Gamma_+ = \Gamma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.9)$$

dla przeskoków z prawej strony na lewą:

$$\Gamma_- = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.10)$$

Weźmy teraz wzór (6.9) i skorzystajmy z rozwinięcia eksponenty w szereg Taylora, który dany jest wzorem:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \quad (6.11)$$

W rezultacie otrzymamy:

$$\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = 1 + \frac{\Delta E}{kT} + \frac{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2}{2} + \dots = 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots \quad (6.12)$$

gdzie:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{\lambda F}{2kT} \quad (6.13)$$

Biorąc pierwsze dwa człony rozwinięcia i podstawiając do równań (6.9) i (6.10) otrzymamy odpowiednio:

$$\Gamma_+ = \Gamma_0(1 + \varepsilon) \quad (6.14)$$

oraz:

$$\Gamma_- = \Gamma_0(1 - \varepsilon) \quad (6.15)$$

Prawdopodobieństwo przeskoku w prawo "r" i w lewo "l" są dane odpowiednio poprzez:

$$r = \frac{\Gamma_+}{\Gamma_+ + \Gamma_-} = r_0(1 + \varepsilon) \quad (6.16)$$

oraz:

$$l = \frac{\Gamma_-}{\Gamma_+ + \Gamma_-} = l_0(1 - \varepsilon) \quad (6.17)$$

gdzie  $r_0$  i  $l_0$  są odpowiednimi prawdopodobieństwami w sytuacji, gdy brak dodatkowej siły napędowej (czyli dla Rys.6.2. są one równe 0,5).

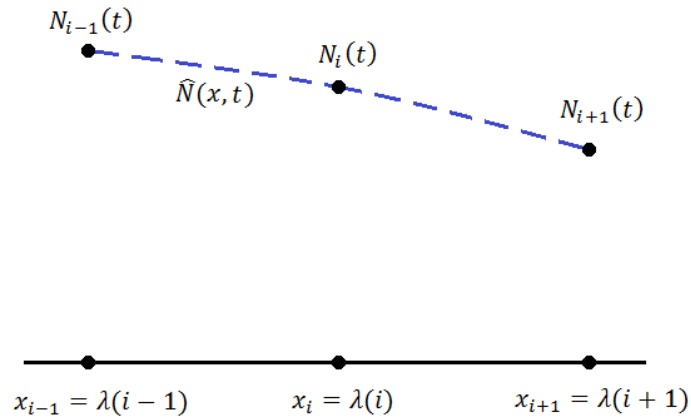
Na koniec ważna dygresja: jako siłę napędową traktujemy tutaj **każdą siłę, która zmienia kąt nachylenia linii bazowej** na diagramie energetycznym. Przykładem takiej siły może być pole elektryczne. Natomiast gradient stężenia **w tym rozumieniu nie jest siłą napędową**, bowiem nie wywołuje on takiego efektu.

### 6.3. Dyskretne równanie dyfuzji - przypadek 1D (prof. Danielewski)

Rozważmy ciało stałe jako zbiór dyskretnych elementów/węzłów (np. fragmenty płaszczyzny sieciowej). Zdefiniujmy  $N_i$  jako liczbę atomów w danym węźle „i” (liczebność/cm<sup>2</sup>). Naszymi założeniami podstawowymi są:

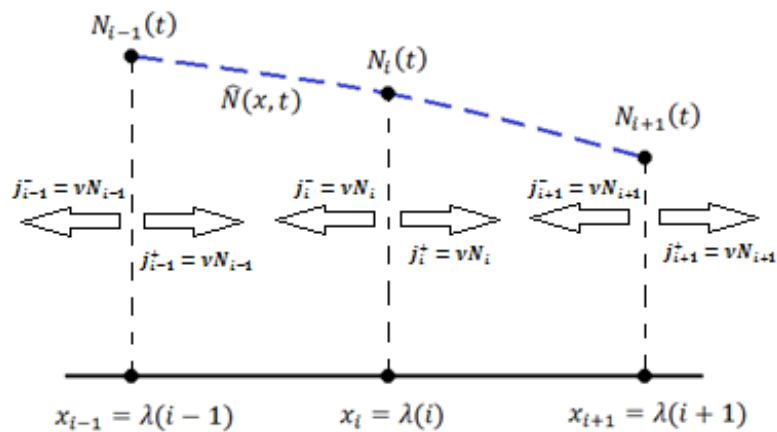
- Węzły – punkty na osi  $\mathbb{R}$
- Odległość między węzłami wynosi  $\lambda$  - odległość międzyatomowa
- Wprowadzamy dowolną funkcję ciągłą i różniczkowalną, taką która interpoluje  $N_i$ :

$$\hat{N}(x_i, t) = N_i(t) \quad (6.18)$$



Rys.6.4. Rozważany układ.

Rozpiszmy teraz strumienie cząstek, płynące między poszczególnymi węzłami. Strumień płynący z danej płaszczyzny równy jest liczbie cząstek na danej płaszczyźnie krystalicznej, przemnożonej przez częstotliwość przeskoków (w ten sposób otrzymujemy liczbę faktycznie poruszających się atomów). Oczywiście z każdego z węzłów, atomy mogą poruszać się w obie strony:



Rys.6.5. Rozważany układ z rozpiszonymi strumieniami wypływającymi z płaszczyzn sieciowych.

Aby otrzymać wypadkowe strumienie płynące pomiędzy danymi płaszczyznami, musimy dokonać ich bilansu. W efekcie otrzymujemy:

$$\begin{aligned} j_{i+1/2} &= \frac{1}{2}v(N_i - N_{i+1}) \\ j_{i-1/2} &= \frac{1}{2}v(N_{i-1} - N_i) \end{aligned} \quad (6.19)$$

Gdzie:  $v$  – całkowita, efektywna częstotliwość przeskoków (czyli ile atomów faktycznie zmieni węzeł)

Dzięki funkcji  $\hat{N}(x_i, t)$  możemy zapisać (z szeregu Taylora:  $f(a+h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)h^n}{n!}$ ) liczbę atomów w sąsiednich węzłach w danej chwili „ $t$ ”:

$$\hat{N}(x_{i\pm 1}) = \hat{N}(x_i) \pm \lambda \left. \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} + \frac{1}{2} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \hat{N}}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} + O(\lambda^3) \quad (6.20)$$

Co jest równoważne:

$$N_{i+1} = N_i \pm \lambda \left. \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} + \frac{1}{2} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \hat{N}}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} + O(\lambda^3) \quad (6.21)$$

Wstawmy teraz równanie (6.21) do (6.19):

$$\begin{aligned} j_{i+1/2} &= \frac{1}{2} v \left( N_i - N_i - \lambda \left. \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} - \frac{1}{2} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \hat{N}}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} - O(\lambda^3) \right) \\ j_{i-1/2} &= \frac{1}{2} v \left( N_i - \lambda \left. \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} + \frac{1}{2} \lambda^2 \left. \frac{\partial^2 \hat{N}}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} + O(\lambda^3) - N_i \right) \end{aligned} \quad (6.22)$$

W punkcie „i” oba te strumienie muszą być sobie równe, więc otrzymujemy:

$$j_i = -\frac{1}{2} v \lambda \left. \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} \quad (6.23)$$

Co możemy przepisać jako:

$$j_i = -\frac{1}{2} v \lambda^2 \left. \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \hat{N}}{\partial x} \right|_{x=x_i} \quad (6.24)$$

Porównajmy (6.24) z pierwszym prawem Fick'a:

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (6.25)$$

Łatwo można zauważyć (patrz zgodność jednostek!), że:

$$\begin{aligned} D_i &= \frac{1}{2} v \lambda^2 \\ c_i &= \frac{N_i}{\lambda} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Spróbujmy zapisać teraz bilans masy dla i-tego węzła. Wychodzące strumienie pochodzą od samego węzła „i”, połowa idzie w prawo, połowa w lewo. Strumienie wpływające natomiast, muszą pochodzić od węzłów sąsiednich:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{1}{2} v N_i + \frac{1}{2} v N_{i+1} - \frac{1}{2} v N_i + \frac{1}{2} v N_{i-1} \quad (6.27)$$

Czyli:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{1}{2} v (N_{i+1} + N_{i-1} - 2N_i) \quad (6.28)$$

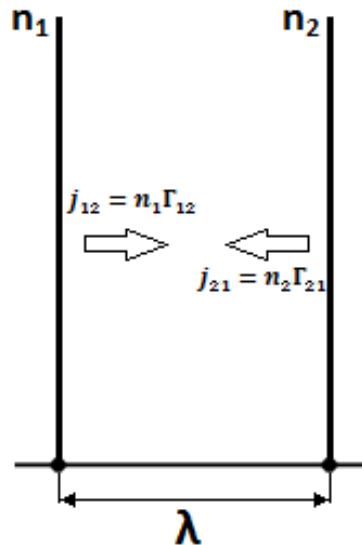
Wstawiając do (6.28) równanie (6.19) dostaniemy:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -(j_{i+1/2} - j_{i-1/2}) \quad (6.29)$$

Jest to dyskretne sformułowanie drugiego prawa Fick'a.

#### 6.4. Dyskretne równanie dyfuzji. Struktura kubiczna (Manning)

Spróbujmy teraz wyprowadzić dyskretne równanie dyfuzji w nieco inny sposób. Rozważmy dyfuzję w kubicznym kryształcie, zachodzącą wzdłuż określonego kierunku, np.  $\langle 100 \rangle$ :



Podobnie jak poprzednio, mamy dwie płaszczyzny krystaliczne, na których znajduje się odpowiednio  $n_1$  i  $n_2$  [atom/m<sup>2</sup>]. Na tym etapie zdefiniujemy strumień, jako iloczyn efektywnej częstotliwości przeskoków i liczby atomów na płaszczyźnie.

Strumień wypadkowy dany jest zależnością:

$$J = j_{12} - j_{21} = n_1 \Gamma_{12} - n_2 \Gamma_{21} \quad (6.30)$$

Jeśli założymy, że w naszym układzie nie są obecne żadne dodatkowe siły, to częstotliwość przeskoku nie będzie zależała od jego kierunku, a zatem:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma_0 \quad (6.31)$$

czyli:

$$J = \Gamma_0 (n_1 - n_2) \quad (6.32)$$

"Stężenia powierzchniowe"  $n$ , powiązane są ze zwykłym stężeniem  $c$  poprzez zależność:

$$n = \lambda c \quad (6.33)$$

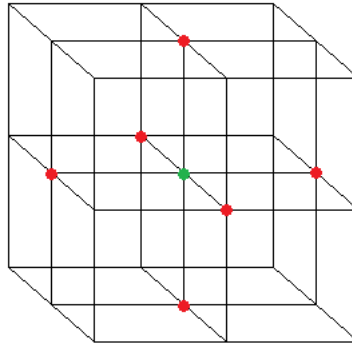
dzięki temu możemy zapisać:

$$n_1 - n_2 = -\lambda \frac{\partial n}{\partial x} = -\lambda^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.34)$$

Po podstawieniu (6.34) do (6.32) otrzymamy:

$$J = -\Gamma_0 \lambda^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.35)$$

Na tym etapie możemy uwzględnić, że rozpatrujemy strukturę kubiczną:



Rys.6.7. Najbliżsi sąsiedzi w strukturze kubicznej.

Zgodnie ze wzorem (6.5) możemy więc zapisać:

$$J = -\frac{1}{6}v\lambda^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.36)$$

Gdy porównamy powyższy wzór z pierwszym prawem Fick'a, otrzymamy:

$$D = \frac{1}{6}v\lambda^2 \quad (6.37)$$

widzimy zatem, że otrzymana zależność jest analogiczna z tą daną równaniem (6.26), jedyna różnica to wartość współczynnika liczbowego, wynikająca z faktu, iż rozważamy przypadek 3D a nie 1D. Dalsze wyprowadzenia (analogiczne do tych z poprzedniego punktu, których sobie oszczędzimy tym razem) doprowadzą nas do równania:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{6}v\lambda^2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (6.38)$$

## 6.5. Błądzenie przypadkowe (Random walk)

Błądzenie przypadkowe (random walk) jest jednym z podstawowych modeli stosowanych w mechanice statystycznej, służącym do opisu sekwencji przypadkowych ruchów podlegających ściśle określonym zasadom np. prawom fizycznym. Model ten znajduje liczne zastosowania w wielu dziedzinach nauki, jednym z nich jest opis procesów dyfuzyjnych.

Początkiem wykorzystania tego modelu w zagadnieniach dyfuzyjnych była praca Alberta Einsteina z 1905 roku poruszająca problem tzw. „ruchów Browna”- ruchów pojedynczych, makroskopowych cząstek na powierzchni cieczy. W oparciu o kinetyczno-molekularną teorię ciepła Einstein udowodnił, że ruchy te wynikają z ruchów termicznych cząstek, będących rezultatem fluktuacji termodynamicznych o statystycznej naturze. W rezultacie otrzymał on zależność opisującą współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\mu P} \quad (6.39)$$

jak również zależność opisującą średnie odchylenie standardowe przemieszczenia dyfundującej cząstki w jednym wymiarze po czasie t:

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt} \quad (6.40)$$

Praca ta miała fundamentalne znaczenie dla zrozumienia wpływu procesów w skali atomowej na makroskopowe zachowanie materii.

Zgodnie z założeniami modelu procesy dyfuzyjne możemy opisać jako wynik pojedynczych ruchów cząstek materii na poziomie atomowym. Charakter tych ruchów jest ściśle powiązany ze stanem materii, w którym one



zachodzą. W przypadku ciał stałych mamy do czynienia przeważnie z przeskokami o stałych długościach, wynikających z odległości międzyatomowych w sieci krystalicznej. W przypadku gazów średnia długość kroku wynika z odległości pokonywanych przez cząstki pomiędzy kolejnymi zderzeniami elastycznymi. W związku z tym pokonywane każdorazowo odległości są różne i oscylują wokół wartości średniej, tzw. drogi swobodnej. W cieczech kroki dyfuzyjne jeszcze inny charakter - są to przypadkowo skierowane ruchy o długościach mniejszych niż odległości pomiędzy atomami.

### 6.5.1. Przypadek jednowymiarowy

Najprostszym przypadkiem błędzenia przypadkowego jest układ jednowymiarowy, w którym możliwe są jedynie ruchy „w prawo” i „w lewo”, przy czym długość kroku jest stała i wynosi  $\lambda$ . Przyjmijmy, że każde kolejne losowanie ruchu jest niezależne od wcześniejszych, oraz że prawdopodobieństwo ruchów w obu kierunkach jest takie samo. Jeżeli wykonamy  $n$  ruchów, to liczba możliwych do wykonania sekwencji wynosi  $2^n$ . Jeśli przyjmiemy, że  $p$  oznacza liczbę wykonanych w sekwencji ruchów w prawo, a  $(n-p)$  oznacza liczbę wykonanych w sekwencji ruchów w lewo, to prawdopodobieństwo wykonania  $p$  ruchów w prawo w  $n$  krokach będzie ilorzem możliwych kombinacji dających daną liczbę  $p$  oraz całkowitej liczby możliwości:

$$P_n = \frac{1}{2^n} \binom{n}{p} = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (6.41)$$

Z punktu widzenia zagadnień transportu, istotnymi parametrami są wypadkowe przesunięcie  $\lambda_n$  od punktu startu po  $n$  ruchach oraz wariancja tej wartości  $\langle \lambda_n^2 \rangle$ . Przy odpowiednio dużej liczbie ruchów można powiedzieć, iż średnie wypadkowe przesunięcie spełnia równanie:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\lambda}_n = 0 \quad (6.42)$$

Nie oznacza to oczywiście, że każda sekwencja kończy się w punkcie startu. W celu uzyskania pełnej informacji o charakterze ruchu konieczne jest obliczenie wariancji przesunięcia. Zgodnie z definicją możemy ją opisać jako:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \sum_{p=0}^n P_n (\lambda_n - \bar{\lambda}_n)^2 \quad (6.43)$$

Dla ogólnego przypadku wypadkowe przesunięcie po  $n$  ruchach możemy przedstawić jako różnicę liczby ruchów w prawo i ruchów w lewo, przemnożoną przez średnią długość kroku:

$$\lambda_n = [p - (n-p)]\lambda = (2p - n)\lambda \quad (6.44)$$

Podstawiając (6.44) do (6.43) uzyskujemy:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{1}{2^n} \sum_{p=0}^n \frac{n! (2p - n)^2}{p!(n-p)!} \lambda^2 \quad (6.45)$$

Po podniesieniu nawiasu do kwadratu i pogrupowaniu wyrazów uzyskujemy:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{2^n} \left[ -4 \sum_{p=0}^n \frac{n!}{p!(n-p)!} p(n-p) + n^2 \sum_{p=0}^n \frac{n!}{p!(n-p)!} \right] \quad (6.46)$$

Dla  $p=0$  i  $p=n$  człony pierwszej sumy się zerują. Druga suma na podstawie wzoru dwumianowego Newtona może zostać sprowadzona do:

$$\sum_{p=0}^n \frac{n!}{p!(n-p)!} = \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} 1^{n-p} 1^p = 2^n \quad (6.47)$$

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{2^n} \left[ -4 \sum_{p=1}^{n-1} \frac{n!}{p!(n-p)!} p(n-p) + n^2 2^n \right] \quad (6.48)$$

Przekształcając do postaci:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{2^n} \left[ -4n(n-1) \sum_{p=1}^{n-1} \frac{(n-2)!}{(p-1)!(n-p-1)!} + n^2 2^n \right] \quad (6.49)$$

A następnie zmieniając granice iteracji:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{2^n} \left[ -4n(n-1) \sum_{p-1=0}^{n-2} \frac{(n-2)!}{(p-1)!((n-2)-(p-1))!} + n^2 2^n \right] \quad (6.50)$$

Możemy zauważyć, że analogicznie jak w przypadku (6.47) możliwe jest przekształcenie sumy w oparciu o wzór dwumianowy Newtona:

$$\sum_{p-1=0}^{n-2} \frac{(n-2)!}{(p-1)!((n-2)-(p-1))!} = \sum_{p-1=0}^{n-2} \binom{n-2}{p-1} 1^{n-1-p} 1^{p-1} = 2^{n-2} \quad (6.51)$$

Po podstawieniu (6.51) do (6.50) wyrażenie redukuje się do postaci:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{2^n} [-4n(n-1)2^{n-2} + n^2 2^n] \quad (6.52)$$

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \lambda^2 [-n(n-1) + n^2] \quad (6.53)$$

$$\langle \lambda_n^2 \rangle = \lambda^2 n \quad (6.54)$$

Odchylenie standardowe definiowane jako pierwiastek z wariancji przyjmuje więc postać:

$$\langle \lambda_n^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{n} \lambda \quad (6.55)$$

Równania (6.40) i (6.55) są równoważne, zatem możemy zapisać:

$$\sqrt{2Dt} = \sqrt{n} \lambda \Rightarrow D = \left(\frac{n}{t}\right) \lambda^2 = \varphi \lambda^2 \quad (6.56)$$

Otrzymana wielkość  $\varphi$  ma wymiar częstotliwości, a zatem otrzymana zależność pozostaje w zgodzie z równaniami (6.26) i (6.38). **W przypadku gdybyśmy rozważali random walk w trzech wymiarach, równanie (6.56) przyjęłoby postać:**

$$\sqrt{6Dt} = \sqrt{n} \lambda \quad (6.57)$$

### 6.5.2. Twierdzenie graniczne

Istotną rolę w prezentacji błędzenia przypadkowego spełnia tzw. centralne twierdzenie graniczne o następującej treści (sformułowanie szczególne):

**Tw.** Dla danego ciągu niezależnych zmiennych losowych  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , pochodzących z dowolnego rozkładu w  $\mathbb{R}$ , o wartościach oczekiwanych 0 i skończonej wariancji  $\sigma^2$ , rozkład gęstości prawdopodobieństwa zmiennej:

$$\frac{X_1 + \dots + X_k}{\sqrt{k}} \quad (6.58)$$

dla  $k$  dążącego do nieskończoności, dąży do rozkładu normalnego o średniej 0 i wariancji  $\sigma^2$ .

Sformułowanie ogólne możemy formalnie zapisać pod postacią twierdzenia Lindeberga-Levy'ego:

**Tw.** Niech  $\{X_1, \dots, X_k\}$  będzie sekwencją niezależnych zmiennych losowych o identycznym rozkładzie prawdopodobieństwa. Wartość oczekiwana  $E[X_i] = \mu$ , wariancja  $[X_i] = \sigma^2 < \infty$ . Przy  $k \rightarrow \infty$ :

$$\sqrt{k} \left( \left( \frac{1}{k} \sum_{i=0}^k X_i \right) - \mu \right) \xrightarrow{d} N(0, \sigma^2) \quad (6.59)$$

Dla  $\sigma > 0$  dystrybuanta zmiennej  $\sqrt{k}(\bar{X} - \mu)$  zbiega punktowo do dystrybuanty rozkładu normalnego  $N(0, \sigma^2)$ , przy czym dla każdego  $z \in \mathbb{R}$ :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P[\sqrt{k}(\bar{X} - \mu) \leq z] = \Phi\left(\frac{z}{\sigma}\right) \quad (6.60)$$

Gdzie  $\Phi(x)$  jest dystrybuantą standardowego rozkładu normalnego w punkcie  $x$ .

Jak można zauważyć,  **$n$ -krokowe sekwencje błędzenia przypadkowego spełniają założenia twierdzenia** - średnia wartość wypadkowego przemieszczenia  $\bar{\lambda}_n = 0$ , podczas gdy wariancja ma skończoną wartość  $\langle \lambda_n^2 \rangle = \sqrt{2Dt}$ . Oznacza to, iż odległości pokonywane w wyniku  $n$  kroków dyfuzyjnych w przedziale czasowym  $t$ , mogą zostać opisane rozkładem normalnym o średniej 0 i wariancji wynoszącej  $2Dt$ , czyli odchyleniu standardowym  $\langle \lambda_n^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt}$  (co omawialiśmy już na zajęciach nr.4)

### 6.5.3. Podejście zakładające gęstość prawdopodobieństwa

Wprowadźmy pewną funkcję  $W(X, \tau)$  opisującą prawdopodobieństwo, że atom który w chwili  $t$  był w określonym  $x$ , po czasie  $t+\tau$  znajdzie się w pozycji  $x+X$ . Załóżmy, że kształt funkcji  $W(X, \tau)$  nie zależy od wyboru  $t$  oraz  $x$ . Zapiszmy teraz funkcję stężenia  $c(x, t+\tau)$  poprzez funkcję  $W(X, \tau)$ :

$$c(x, t + \tau) = \sum_{\text{wszystkie } X} c(x - X, t) W(X, \tau) \quad (6.61)$$

W powyższym równaniu, stężenie w każdej pozycji  $x-X$ , zostało przemnożone przez prawdopodobieństwo znalezienia atomu. Korzystając z rozwinięcia Taylora otrzymamy:

$$c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} + \dots = \sum_{\text{wszystkie } X} \left( c(x, t) - X \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \right) W(X, \tau) \quad (6.62)$$

Ponieważ atom musi się znajdować w jakiejś pozycji  $X$ , to prawdopodobieństwo jego znalezienia musi być równe 1:

$$\sum_{\text{wszystkie } X} W(X, \tau) = 1 \quad (6.63)$$

dla dużej liczby atomów, możemy dodatkowo zapisać:

$$\sum_{\text{wszystkie } X} W(X, \tau) X^m = \langle X^m \rangle \quad (6.64)$$

Uwzględniając to wszystko, możemy sprowadzić równanie (6.62) do postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.65)$$

Ponieważ przy braku dodatkowych sił,  $\langle X \rangle = 0$ , to poprzez analogię z drugim prawem Fick'a otrzymamy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Rightarrow D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (6.66)$$