4 章. 拡散（固体中の原子の運動）

4-1 フィック（Fick）の第 1 法則

面 X における A 濃度：n_A
面 Y での A 濃度：$n_A + a(dn_A/dx)$
原子がジャンプする頻度：f
最近接原子数：Z
単位時間当たり A が X から Y へジャンプする数 $J_{X\to Y}$ は

$$J_{X\to Y} = \frac{f}{Z} n_A aA \qquad \text{（A：X，Y の面積）}$$

逆に $J_{Y\to X}$ は

$$J_{Y\to X} = \frac{f}{Z}(n_A + a\frac{dn_A}{dx})aA$$

A 原子の単位時間当たりの正味のジャンプする数 J_A は（X→Y）

$$J_A = J_{X\to Y} - J_{Y\to X} = -\frac{fa^2}{Z} A\frac{dn_A}{dx} = -DA\frac{dn_A}{dx} \qquad \left(\frac{fa^2}{Z} = D:\text{拡散係数}\right)$$

4-2 自己拡散，相互拡散

○<u>自己拡散</u>

空孔の濃度 $C_v = e^{-(E_f - TS_f)/kT} = e^{-F_f/kT}$

$$f = Z\nu e^{-F_m/kT} e^{-F_f/kT} = Z\nu e^{-F_d/kT}$$

$$D^* = a^2\nu e^{-F_d/kT} = a^2\nu e^{-S_d/kT} e^{-H/kT}$$

$$= D_0^* e^{-Q/kT}$$

（$a^2\nu e^{-S_d/kT} = D_0^*$），（Q：活性化エネルギー）

○<u>相互拡散</u>

$$\begin{cases} J_A = -D_A A\dfrac{dn_A}{dx} \\ J_B = -D_B A\dfrac{dn_B}{dx} \end{cases}$$

($n_A + n_B$:一定）　単位体積当たりの原子の数
マーカーの移動速度 v

$$v = \frac{x - x'}{t}$$

マーカー部を通って毎秒移動した原子の和を J_{net} とすると

$J_{net} = J_A + J_B$　また 1 原子あたりの体積は $1/(n_A + n_B)$

$$\therefore v = -\frac{J_{net}}{A}\cdot\frac{1}{n_A + n_B} = \frac{D_A\dfrac{dn_A}{dx} + D_B\dfrac{dn_B}{dx}}{n_A + n_B}$$

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad \text{（原子率）}$$

$$= 1 - N_A \qquad \text{（モル分率）}$$

とおくと

$$v = (D_A - D_B)\frac{dN_A}{dx}$$

$$(J_A)_x = -D_A A\frac{dn_A}{dx} + n_A vA$$

$$(J_A)_{x+dx} = (J_A)_x + \frac{d(J_A)_x}{dx}dx$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{(J_A)_x - (J_A)_{x+dx}}{Adx} = \frac{d}{dx}(D_A\frac{dn_A}{dx} - n_A v)$$

$$\therefore \frac{dN_A}{dt} = \frac{d}{dx}(D_A\frac{dN_A}{dx} - N_A v) = \frac{d}{dx}(D_A N_B + D_B N_A)\frac{dN_A}{dx}$$

$D_A N_B + D_B N_A = \tilde{D}$　（相互拡散係数または化学拡散係数）

・$\dfrac{dN_A}{dt} = \dfrac{d}{dx}(\tilde{D}\dfrac{dN_A}{dx})$　俣野の修正式

・$\dfrac{dN_A}{dt} = D\dfrac{d^2N_A}{dx^2}$　Fick の第２法則

4-3 Fick の第二法則と俣野の補正式

○ Fick の第２法則の解の一例

$t = 0,\ x > 0 : N_A = N_{A_2}$

$x < 0 : N_A = N_{A_1}$

$$N_A = N_{A_1} + \frac{N_{A_2} - N_{A_1}}{2}\left(1 - erf\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\left(erf(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y^2}dy\right)$$

時間 t_1，t_2 で同一濃度の位置が x_1，x_2 なら

$$\frac{x_1}{\sqrt{t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{t_2}} \quad or \quad \frac{{x_1}^2}{t_1} = \frac{{x_2}^2}{t_2}$$

○俣野の修正式における $\tilde{D}$ の求め方（A 濃度を C）

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\tilde{D}\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

$\eta = x/t^{1/2}$ を導入

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c}{\partial t} = \dfrac{dc}{d\eta}\dfrac{\partial\eta}{\partial t} = -\dfrac{1}{2}\dfrac{x}{t^{3/2}}\dfrac{dc}{d\eta} \\ \dfrac{\partial c}{\partial x} = \dfrac{dc}{d\eta}\dfrac{\partial\eta}{\partial x} = \dfrac{1}{t^{1/2}}\dfrac{dc}{d\eta} \end{cases}$$

$$\therefore -\frac{\eta}{2}\frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(\tilde{D}\frac{\partial c}{\partial\eta}\right)$$

初期条件 t=0 において $\begin{matrix} x > 0 : c = c_0 \\ x < 0 : c = 0 \end{matrix}$　（t=0 で x=0 は不連続点）

$\eta = +\infty$ で $c = c_0$，$\eta = -\infty$ で $c = 0$

$0 < c < c_0$ なる c に対して

$$-\frac{1}{2}\int_{c=0}^{c=c}\eta dc = \left[\tilde{D}\frac{dc}{d\eta}\right]_{c=0}^{c=c}$$

一定時間 t における濃度 c を求める場合は c は x だけの関数になり

$$-\frac{1}{2}\int_{0}^{c}xdc = \tilde{D}t\left[\frac{dc}{dx}\right]_{c=0}^{c=c} = \tilde{D}t\left(\frac{dc}{dx}\right)_{c}$$

$c = 0$，$c = c_0$ において $\frac{dc}{dx} = 0$ だから $\int_{0}^{c}xdc = 0$

図中 M=N なる面をとりここを x=0 と決めればよい⇦保野界面

（これは必ずしもマーカー面とは一致しない）

このような x 座標の取り方を用いると

$$\tilde{D}(c) = -\frac{1}{2t}\left(\frac{dx}{dc}\right)\int_{0}^{c}xdc$$

保野・ボルツマンの方法

4-4 真の拡散係数の求め方

マーカー面の時間 t における座標 x とすると，実験的に

$x^2 / t = k$ （一定） が成り立つことが確認されている。

マーカー面の移動速度 v は

$v = \frac{dx}{dt} = \frac{k}{2x} = \frac{x}{2t}$ ⇒ （時間 t における x を測定すれば v がわかる）

$$\begin{cases} \tilde{D} = \underline{N_B}D_A + \underline{N_A}D_B \\ v = (D_A - D_B)\dfrac{dN_A}{dx} \end{cases}$$

これから，D_A, D_B が求められる。