拡散

☆熱力学な解釈

拡散はギブズエネルギーの減少(エントロピーの増大)として説明できる.

温度、圧力一定下における非膨張の最大仕事 $w_{add,max}$

$$w_{add,max} = \Delta G$$

$$dw_{add,max} = dG$$

部分モル量として考える

$$dw_e = d\mu$$

化学ポテンシャルが x に依存するとき,

$$dw_e = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{T,p} dx = -F\,dx$$ F:力の大きさ

$$F = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{T,p}$$

エントロピー最大化のために分子が分散する傾向の大きさ

現象として、この大きさの力が必ずしもかかっているとは限らない.

溶質の活量 a として. $\mu = \mu^\ominus + RT\ln a$ より.

$$F = -RT\left(\frac{\partial \ln a}{\partial x}\right)_{T,p}$$

活量係数が1のとき, $a = c/c^\ominus$ より

$$F = -\frac{RT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{T,p}, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{cF}{RT}$$

フィックの第一法則

$$J = -D\frac{dN}{dx}$$ N:粒子の数密度

両辺を N_A で割ると、物質量の流束 J' は.

$$J' = -\frac{D}{N_A}\frac{dN}{dx} = -D\frac{d(n/V)}{dx} = -D\frac{dc}{dx}$$ c:モル濃度

また、仮想的な窓の面積を A, 粒子の移動時間を Δt とすると

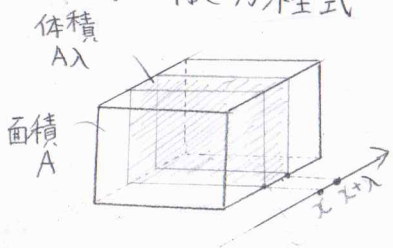
$$J' = \frac{c \times A \times s\Delta t}{A\Delta t} = sc$$ s:ドリフト速さ

したがって,

$$sc = -D\frac{dc}{dx} = \frac{DcF}{RT}$$

$$s = \frac{DF}{RT}$$

☆拡散方程式



$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{\frac{J(x)A}{A\lambda}}_{流入} - \underbrace{\frac{J(x+\lambda)A}{A\lambda}}_{流出} = \frac{J(x)-J(x+\lambda)}{\lambda}$$

λが十分に小さいとき, $c(x+\lambda) = c(x) + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\lambda$

フィックの第一法則より. Dが定数のとき.

$$J(x)-J(x+\lambda) = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D\frac{\partial}{\partial x}\left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\lambda\right]$$

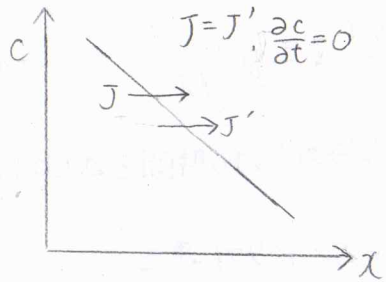
$$= -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D\lambda\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

$$= D\lambda\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)$$

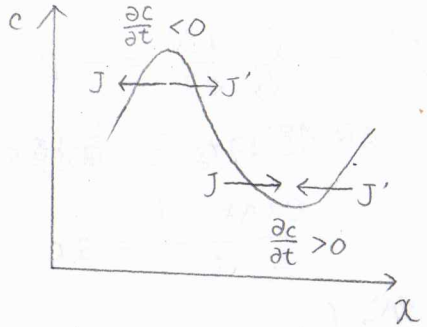
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J(x)-J(x+\lambda)}{\lambda} \text{ より } \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$ フィックの第二法則

拡散方程式

$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}=0$ のとき

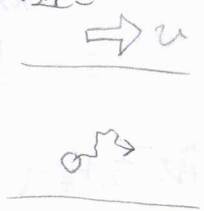


$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\neq 0$ のとき



○対流があるとき

$J_{conv}(x) = c(x)v$ 対流流束　　v:速さ



$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J_{conv}(x) - J_{conv}(x+\lambda)}{\lambda}$$

$$= \frac{cv}{\lambda} - \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\lambda\right]\frac{v}{\lambda}$$

$$= -v\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

一般化 拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) - v\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

○ 対流がないときの $c(x,t)$ の解

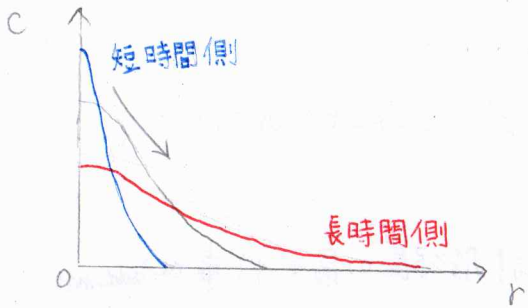
初期条件　$t=0$ で $x=0$ にすべての粒子が存在，$c(x,0)\propto\delta(x)$

境界条件 $\begin{cases}\text{粒子の全物質量は } n_0 \text{ で一定}\\ x\to\pm\infty \text{ で，すべての物理量は0になる}\end{cases}$

$t>0$ について　$c(x,t) = \dfrac{n_0}{2(\pi D t)^{1/2}}\exp\left(-\dfrac{x^2}{4Dt}\right)$

三次元 の場合

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c,\quad c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$



平均二乗変位(MSD)

$$\langle r^2\rangle = \int_0^\infty r^2\frac{4\pi r^2 c(r,t)N_A}{n_0 N_A}dr$$

$$= \frac{4\pi}{8(\pi D t)^{3/2}}\int_0^\infty r^4\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)dr$$

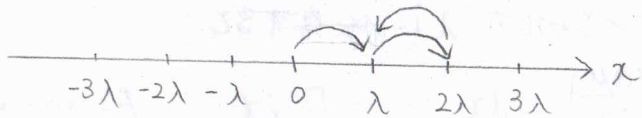
$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D^3 t^3}}\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\pi(4Dt)^5}$$

$$= 6Dt$$

☆統計力学的な解釈

時間 t で λ だけ粒子が動く一連のステップを考える

一次元 酔歩



コインを投げて $\begin{cases}\text{表なら } +\lambda\\ \text{裏なら } -\lambda\end{cases}$ 進む

全ステップ数 $N = N_R + N_L$，正味のステップ数 $n = N_R - N_L$

粒子が $x = n\lambda$ にある確率 $P(n\lambda)$

$$P(n\lambda) = \frac{N!}{N_R!(N-N_R)!}\times\frac{1}{2^N}$$

スターリングの近似式

十分大きな x について，$\ln x! \approx x\ln x - x + \frac{1}{2}\ln(2\pi x)$

パラメータ $\mu = \frac{N_R}{N} - \frac{1}{2} \ll 1$ とすると，$\ln(1+\mu) = \mu - \frac{\mu^2}{2} + \cdots$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\pm\mu\right) \approx -\ln 2 \pm 2\mu - 2\mu^2$$

$$\ln P(n\lambda) \approx -N\ln 2 - N\left(\frac{1}{2}+\mu\right)\ln\left(\frac{1}{2}+\mu\right) - N\left(\frac{1}{2}-\mu\right)\ln\left(\frac{1}{2}-\mu\right) - \frac{1}{2}\left[\ln(2\pi N) + \ln\left(\frac{1}{2}+\mu\right) + \ln\left(\frac{1}{2}-\mu\right)\right]$$

$$\ln P(n\lambda) \approx \ln 2 - \frac{1}{2}\ln(2\pi N) - 2(N-1)\mu^2$$

$$P(n\lambda) \approx \frac{2e^{-2N\mu^2}}{(2\pi N)^{\frac{1}{2}}}$$

$$N\mu^2 = N\left(\frac{2N_R - N}{2N}\right)^2 = \frac{n^2}{4N}$$

$2N_R - (N_R + N_L)$
$= N_R - N_L$
$= n$

時刻 t までのステップ数 $N = \frac{t}{\tau}$、$n = \frac{x}{\lambda}$ より

$$P(x,t) = \sqrt{\frac{2\tau}{\pi t}}\exp\left(-\frac{\tau x^2}{2t\lambda^2}\right)$$

$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ の解 $c(x,t) \propto \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

照らし合わせると、 $D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$ アインシュタイン－スモルコフスキーの式

$\frac{\lambda}{\tau}$ を平均速度 $\bar{v}$, λ を平均自由行程とすると、

$$D = \frac{1}{2}\bar{v}\lambda$$

理想気体の拡散は、平均のステップ長が平均自由行程と等しい酔歩と解釈できる

☆ アインシュタインの関係

$$S = \frac{zDFE}{RT} = uE$$ F：ファラデー定数

$$u = \frac{zDF}{RT}$$ アインシュタインの関係

イオン伝導率 $\lambda = zuF = \frac{z^2DF^2}{RT}$

極限モル伝導率 $\Lambda_m^0 = (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-)\frac{F^2}{RT}$ ネルンスト－アインシュタインの式

$$u = \frac{zDe}{k_BT} = \frac{ze}{6\pi\eta a}$$

両辺を ze で割ると、

$$\frac{D}{k_BT} = \frac{1}{6\pi\eta a}$$

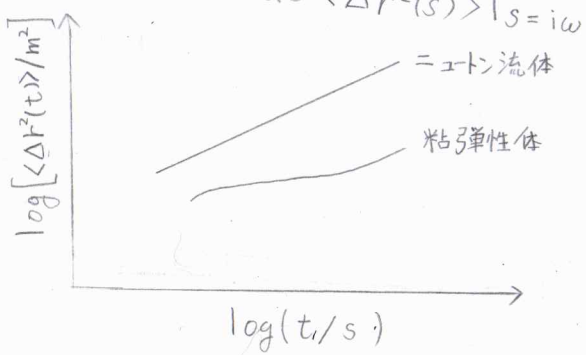
$$D = \frac{k_BT}{6\pi\eta a}$$ ストークス－アインシュタインの式
電気的に中性な粒子でも成り立つ

$$\langle\Delta r^2(t)\rangle = 6Dt, \quad \eta a = \frac{k_BT}{6\pi D}$$

一般化ストークス－アインシュタインの式

$$D^*(\omega) = \frac{k_BT}{6\pi\eta^*(\omega)a}$$

$\eta^*(\omega)$：媒質の複素粘度
$D^*(\omega)$：粒子の複素拡散係数
ω：角周波数

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega) = \left.\frac{k_BT}{\pi a s\langle\widetilde{\Delta r^2}(s)\rangle}\right|_{s=i\omega}$$

$G^*(\omega)$：複素ずり弾性率
s：ラプラス周波数
$\langle\widetilde{\Delta r^2}(s)\rangle$：MSDのラプラス変換
i：虚数単位