



Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

Difusão em sólidos

Random Walk e Processos Atômicos

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Introdução

- Ponto de vista atômico:

- Difusão ocorre no Movimento Browniano (1827)

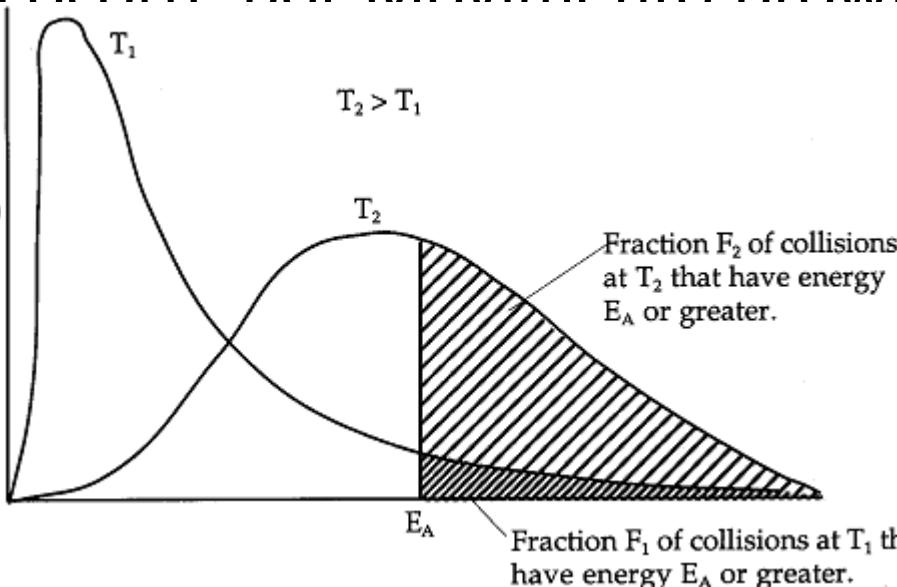
- Distribuição de

Boltzmann

- Albedo relativa

- Gases (caminho médio)

- Líquidos -> mistura
- Sólidos -> Saltos



Introdução

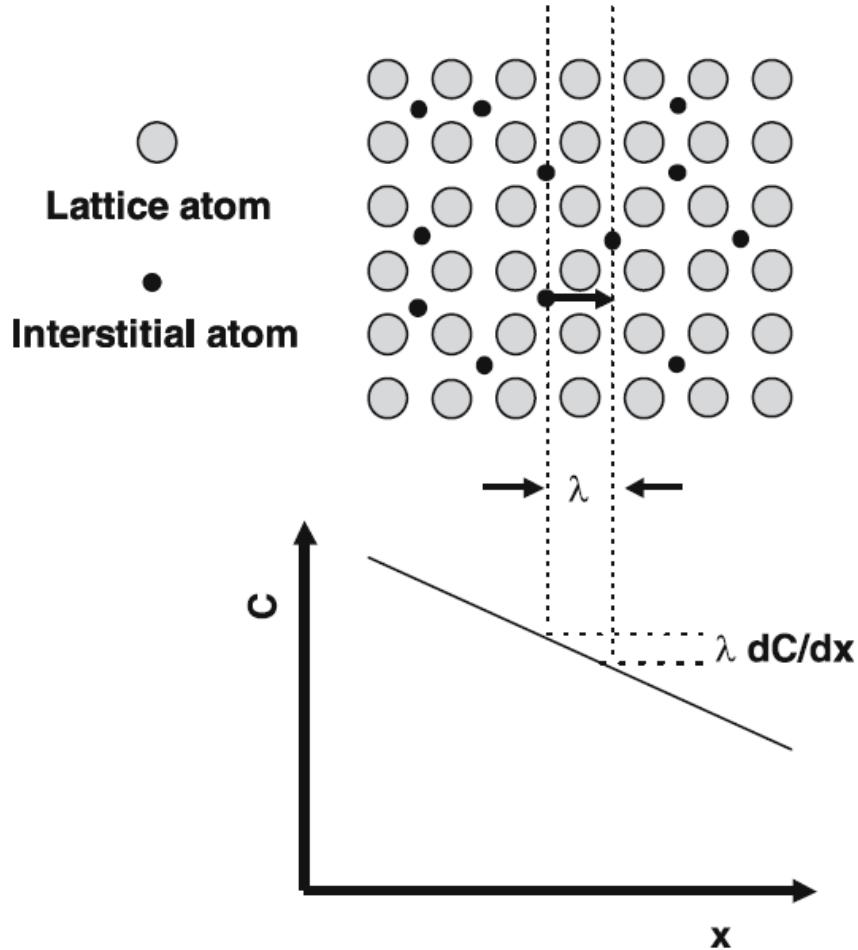
- Tempo de um salto $\sim 10^{-13}s$ -> muito menor que o tempo de residência (duas escalas de tempo distintas), assim o problema pode ser dividido em dois:
 1. Movimento aleatório na rede (jump rate, jump distance, correlation factor)
 2. Frequência de saltos individuais (ativação térmica -> Lei de Arrhenius)

$$\Gamma = \nu^0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$

Random Walk e Difusão

- Permite calcular o coeficiente de difusão da lei de Fick -> agora com significado físico
- Modelo Simplificado:
 - Difusão unidimensional de intersticiais e rede cúbica simples
 - Baixa concentração de soluto
 - Átomos se movimentos por saltos entre interstícios

Random Walk e Difusão



- Sem força motriz externa -> salto é independente da direção

$$J = \Gamma n_1 - \Gamma n_2$$

$$C_1 = \frac{n_1}{\lambda}, \quad C_2 = \frac{n_2}{\lambda}$$

Expansão de Taylor (C linear)

$$C_1 - C_2 = -\lambda \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J = -\lambda^2 \Gamma \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$D = \Gamma \lambda^2$$

$$\Gamma_{\text{tot}} = 6\Gamma$$

$$D = \frac{1}{6} \Gamma_{\text{tot}} \lambda^2$$

Relação de Einstein-Smoluchowski

R Deslocamento total

r_i Deslocamento Individual (cada salto)

$$R = (X, Y, Z)$$

$$R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

Considerando somente a direção X

$W(X, \tau)$ Probabilidade de uma partícula ter se deslocado de X após τ s

Considerando mobilidade dos átomos independente da posição

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau)$$

Relação de Einstein-Smoluchowski

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau)$$

Expandindo os termos $C(x, t + \tau)$ e $C(x - X, t)$ ao redor de $X=0$ e $\tau=0$

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots = \sum_X \left[C(x, t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \right] W(X, \tau)$$

Para τ pequeno derivadas de maior ordem são desprezíveis

Pela natureza da difusão termos de maior ordem em x podem ser desprezados se τ pequeno

$$\sum_X W(X, \tau) = 1 \quad \text{Normaliza a distribuição}$$

$$\sum_X X^n W(X, \tau) = \langle X^n \rangle \quad \text{Média “ponderada”}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t}, \frac{\partial C}{\partial x}, \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Constantes}$$

Relação de Einstein-Smoluchowski

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$\langle X \rangle = 0$ Se o movimento é aleatório (Sem força externa)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

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

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}$$

$\langle X^2 \rangle$ Deslocamento quadrático médio

$$D_y = \frac{\langle Y^2 \rangle}{2\tau}; \quad D_z = \frac{\langle Z^2 \rangle}{2\tau}$$

$$\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle R^2 \rangle$$

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}$$

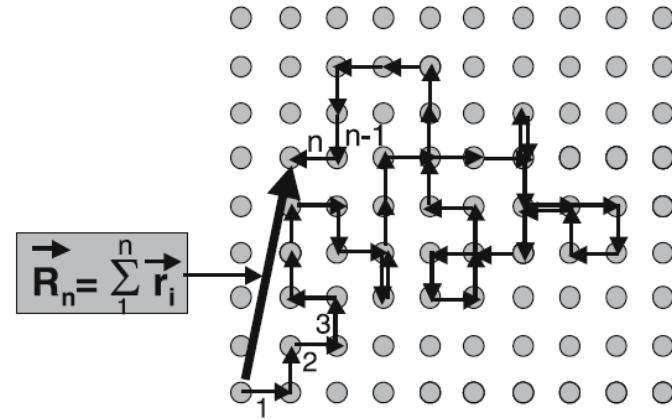
Relações de
Einstein-
Smoluchowski

Para meio isotrópico

Random Walk na rede cristalina

- Em cristais o deslocamento total é composto de muitos saltos individuais

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad \text{or} \quad \mathbf{X} = \sum_{i=1}^n \mathbf{x}_i$$



$$R^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \quad \langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \quad \langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle$$

Random Walk na rede cristalina

- *Uncorrelatede: Saltos subsequentes independentes do anterior (sem memória)*

$$\langle R_{\text{random}}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle \quad \langle R_{\text{random}}^2 \rangle = \langle n \rangle d^2$$

$$\langle X_{\text{random}}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle \quad \langle X_{\text{random}}^2 \rangle = \langle n \rangle d_x^2$$

$$\langle X_{\text{random}}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle \quad \begin{aligned} & \text{“n” é o número de saltos} \\ & \text{“d” é distância entre as posições da rede} \\ & \text{(parâmetro de rede)} \end{aligned}$$

$$\Gamma \equiv \frac{\langle n \rangle}{Zt} \quad \begin{aligned} & \text{“}\Gamma\text{” taxa de saltos} \\ & \text{“Z” é número de coordenação} \end{aligned}$$

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}$$

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \Gamma = \frac{d^2}{6\bar{\tau}}$$

$$\bar{\tau} = \frac{1}{Z\Gamma}$$

Tempo médio de residência

Random Walk na rede cristalina

- *Uncorrelatede: Saltos subsequentes independentes do anterior (sem memória)*

$$D = \frac{1}{6} d^2 Z \Gamma = \frac{d^2}{6\bar{\tau}}$$

Table 4.1. Geometrical properties of cubic Bravais lattices with lattice parameter a

Lattice	Coordination number Z	Jump length d
Primitive cubic	6	a
Body-centered cubic (bcc)	8	$a\sqrt{3}/2$
Face-centered cubic (fcc)	12	$a\sqrt{2}/2$

$$D = a^2 \Gamma$$

Fator de correlação

- Em alguns mecanismos de difusão dois saltos sucessivos não são livres de memória (ex: vacância (3 espécies)) -> introdução do fator de correlação

fator de correlação

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_{\text{random}}^2 \rangle} = 1 + 2 \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle r_i r_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle}$$

$$f_x = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle X^2 \rangle}{\langle X_{\text{random}}^2 \rangle} = 1 + 2 \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle}$$

Ramdomico

Correlacionado
(Negativo)

$$f \equiv \frac{D^*}{D_{\text{random}}}$$

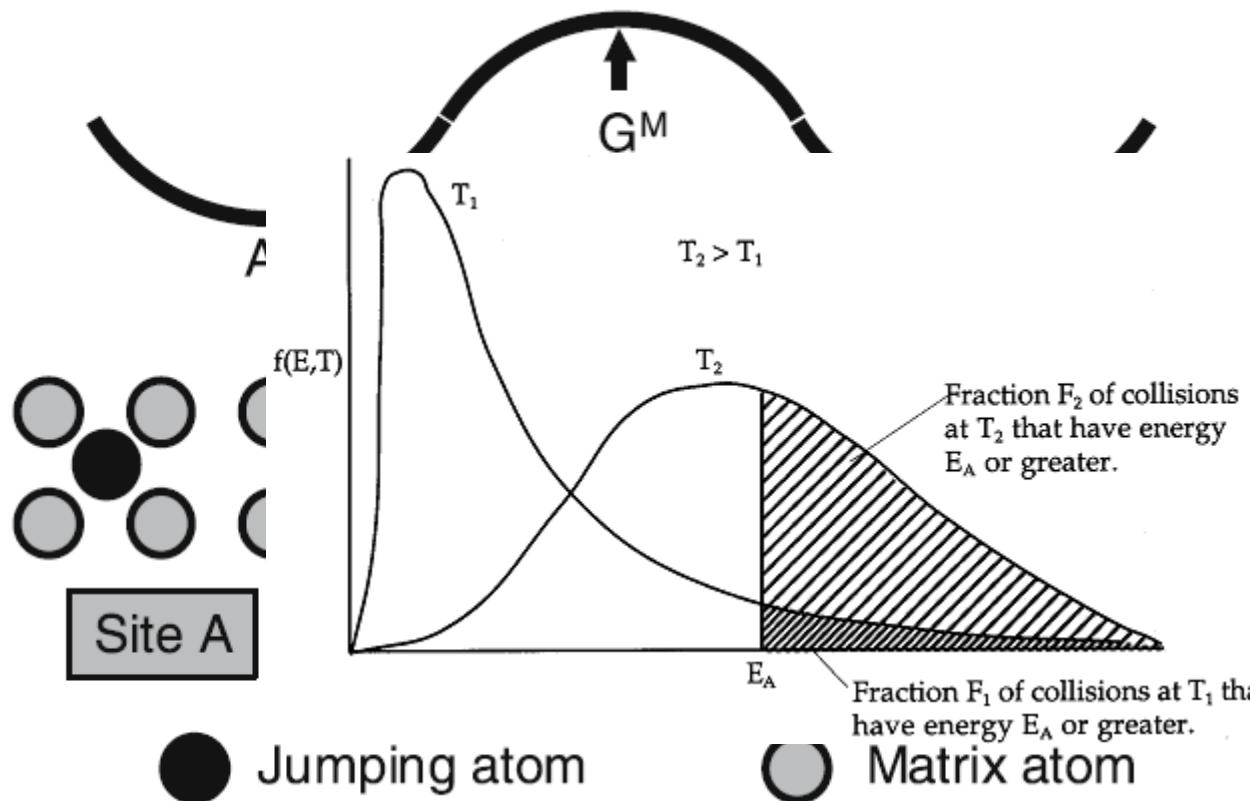
Fator de correlação

$$D^* = \frac{1}{6} f d^2 Z \Gamma = f a^2 \Gamma.$$

$f = 1$ Intersticial

$f < 1$ Vacância, divacância, autointersticial (no mínimo 3 espécies)

Processo do salto atômico



$$G^M = H^M - TS^M$$

$$\omega = \nu^0 \exp\left(-\frac{G^M}{k_B T}\right) = \nu^0 \exp\left(\frac{S^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H^M}{k_B T}\right)$$

Processo do salto atômico

- Conclusões
 - Migração de átomos é resultado de uma sequencia de saltos
 - Migração ocorre para o sitio vizinho (saltos múltiplos são raros (envolve maior energia) – Maior probabilidade na superfície e em contornos de grão)
 - Frequência de salto segue Arrhenius
 - G^M depende do mecanismo de difusão e do material