

Caja 2

" CUATRO ENFOQUES
DEL FENOMENO
DE DIFUSION
EN CRISTALES "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO PROFESIONAL
PRESENTA:

R-80

Heriberto Acuña Campa.

febrero, 1986.

Observaciones: a) LF, MC o Dr
b) Qué institución

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

I N D I C E

I N T R O D U C C I O N .

C A P I T U L O I: Ecuaciones Fenomenológicas
para el Proceso de Difusión.

C A P I T U L O II: Termodinámica del Fenóme-
no de Difusión.

C A P I T U L O III: Teoría Microscópica y
Ecuación Generalizada
para la Difusión.

C A P I T U L O IV: Procesos de Difusión.

C O N C L U S I O N E S .

A P E N D I C E A: Ecuación de Continuidad.

A P E N D I C E B: Solución a la Ecuación de
Difusión con Algunas Condi-
ciones a la Frontera.

INTRODUCCION

El estudio de los procesos de transferencia de masa, energía o momento ha ocupado un lugar importante en la investigación en Física, dada la gama tan amplia de sistemas donde se presentan éstos. La existencia del proceso esta condicionada al hecho de que prevalezca una situación de no equilibrio en el sistema que se estudia. Esta situación puede originarse por la no uniformidad de los valores de alguna o algunas de las variables que caracterizan al sistema como son: temperatura, potencial químico, presión o mediante la existencia de alguna reacción química dentro del sistema. En ^{un} estudio simplificado puede seleccionarse una situación en la que solamente se tenga no uniformidad de una sola variable característica; en el caso mas general puede tenerse esta falta de uniformidad en todas las variables e incluir además reacciones químicas.

El presente trabajo se concreta al estudio de un proceso de transferencia llamado difusión, que consiste en el transporte de masa en un sistema en fase sólida debido unicamente a la existencia de un gradiente de potencial químico entre dos partes del sistema.

La descripción del proceso puede hacerse desde un nivel macroscópico o bien desde un nivel microscópico. En este trabajo partiremos desde la base empírica, que nos da el nivel macroscópico hasta culminar con el modelo microscópico.

El grado de complejidad de la descripción del proceso esta determinado por la estructura interna del sistema, el tipo de elementos que lo componen, la cantidad de impurezas contenidas en él, el tipo de interacciones entre las partes de él, etc. Es por esto que en la totalidad

del trabajo se presta atención únicamente al proceso de di fusión en sólidos cristalinos, que por su naturaleza permite un estudio muy simplificado.

La importancia del estudio del proceso de di fusión en un sólido cristalino se debe a que, a nivel atómico es un proceso elemental que ayuda a conocer la estructura y los defectos que posee el sólido; además es un proce so que se da muy frecuentemente en una amplitud muy variada de condiciones y desempeña un papel muy importante en otros procesos que determinan las propiedades del sólido.

Los métodos y resultados obtenidos en el trata miento del proceso de di fusión tienen una gama muy amplia de aplicaciones como son el estudio de: luminiscencia, polí meros en volución, procesos metalúrgicos, biología molecu lar, etc.

El trabajo esta estructurado de la siguiente forma:

En el capítulo I se establecen las ecuaciones fenomenológicas que gobiernan al proceso de di fusión.

En el capítulo II se estudia al proceso de di fusión en base a la termodinámica de no equilibrio.

En el capítulo III se expone la teoría microscópica, basada en el modelo del camino aleatorio y la del camino aleatorio modificado, considerando la estructura microscópica del sólido cristalino, con lo cual se llega a es tablecer una ecuación generalizada para el procese.

En el capítulo IV se expone la teoría de procesos estocásticos necesaria, para obtener la ecuación (de Fokker-Planck) que satisface la distribución de probabilidad para la posición de las partículas que se difunden.

Finalmente se incluyen dos apéndices que serán un auxiliar para el material expuesto en el núcleo de este trabajo.

ECUACIONES FENOMENOLOGICAS PARA EL PROCESO DE DIFUSION

El estudio del proceso de difusión fué iniciado⁽¹⁻³⁾ en la primera mitad del siglo XIX, por Thomas Graham (1805-1869) que abarcó desde el estudio de la absorción de gases por líquidos (1826) hasta el estudio de la oclusión de gas hidrógeno en metales calentados (1868) pasando por la difusión en gases (1833), donde estableció la ley que lleva su nombre, y la difusión de líquidos (1850).

En 1855 Adolf Fick con los trabajos previos de Graham, Fourier y otros investigadores, estableció la ecuación de transporte que gobierna al proceso, ahora conocida como primera ley de Fick. Los trabajos posteriores sobre difusión llevados a cabo por Loschmidt, Stefan y otros dieron lugar a que Maxwell⁽⁵⁾ en 1873 realizara una revisión, síntesis y extensión de la teoría reviviendo el modelo microscópico para gases establecido por Bernoulli en 1738.

Se considera⁽⁴⁾ que fué hasta 1896 cuando se empezaron a realizar experimentos sistemáticos para estudiar la difusión en sólidos; W. Ch. Roberts-Austen, en ese año, observó que al establecer una juntura de oro y plata, mantenida durante diez días a 200°C, éstos se interpenetraban.

Los resultados empíricos mostraron que para todos los casos la ecuación que gobierna al proceso es la primera ley de Fick independientemente de cual era el estado de agregación del sistema donde se observaba la difusión.

LEYES DE FICK.

Podemos resumir los resultados encontrados

empíricamente considerando un sistema en equilibrio y mecánico en el cual existe un gradiente de la concentración de alguna de los componentes del sistema y que además no es afectado por fuerzas externas. En estas condiciones se observa un transporte de masa de la región de alta concentración a la de baja concentración. Esto permite definir el flujo como la cantidad de sustancia de la componente que se difunde, que cruza la unidad de área perpendicular a la dirección de movimiento de la sustancia en una unidad de tiempo.

Si se escoge un sistema de coordenadas cartesianas de tal forma que el gradiente de concentración tenga solamente componente en la dirección de uno de estos ejes (por ejemplo el eje x), y si el sistema es isotrópico y homogéneo, podemos establecer la relación que guarda el flujo con el gradiente de concentración. Primeramente se establece que el flujo, denotado por J , es proporcional al gradiente de la concentración, denotado por C

$$J \propto - \frac{\partial C}{\partial x}$$

donde el signo negativo tiene como origen el hecho de que el flujo se establece de la región de alta concentración a la región de baja concentración; estableciéndose la igualdad en la relación anterior mediante la introducción de una constante de proporcionalidad D , llamada coeficiente de difusión⁽¹⁾

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

esta ecuación es conocida como primera ley de Fick.

Dependiendo del arreglo experimental puede darse un proceso estacionario o no estacionario, es decir donde el flujo sea independiente del tiempo o dependiente

del tiempo respectivamente. Cualquiera que sea el caso se cumple la ecuación (1.1).

Si el gradiente de concentración tiene componentes en los tres ejes coordenados la primera ley de Fick puede ponerse como

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (1.2)$$

En el capítulo II de este trabajo se verá que una condición que se debe satisfacer para que esta ecuación sea correcta es que la componente que se difunda debe ser ideal (infinitamente diluida), en caso contrario el papel de la concentración es tomado por el potencial químico.

Veremos más adelante como la ecuación (1.1) o (1.2) tiene que ser modificada para la difusión en sistemas multicomponentes.^(1,5)

Existen ecuaciones análogas a la ecuación (1.1) para otros procesos de transferencia como son.⁽⁶⁾

a) La ecuación de Conductividad Térmica que establece

$$J = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.3)$$

donde J es el flujo de energía (calor), κ es el coeficiente de conductividad térmica y T la temperatura.

b) La ecuación de Conductividad Eléctrica que establece

$$J = -\sigma \frac{\partial V}{\partial x} \quad (1.4)$$

donde J es el flujo de carga eléctrica, σ la conductividad y V el potencial eléctrico.

c) La ecuación de Transporte de Momento Lineal que establece

$$J = -\eta \frac{\partial v}{\partial x} \quad (1.5)$$

donde J es el flujo de momento lineal, η el coeficiente de viscosidad y v la velocidad.

La característica común de las ecuaciones (1.1), (1.3), (1.4) y (1.5) es que el flujo tiene una dependencia lineal con el gradiente. Este hecho es generalizado en la teoría que se expone en el capítulo II donde además puede contemplarse la presencia simultánea de diferentes gradientes, en un mismo sistema.

En el caso de la difusión no estacionaria no es suficiente la ecuación (1.1) para el estudio del proceso, es necesario en este caso hacer uso de la ecuación de continuidad⁽¹⁾ (apendice A) que en una dimensión establece que

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.6)$$

Si en esta ecuación se introduce la expresión para el flujo dada por la primera ley de Fick se obtiene

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.7)$$

Y si además el coeficiente de difusión es constante, como sería el caso en un medio homogéneo, se obtiene

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

Ecuación conocida como Segunda ley de Fick o Ecuación de difusión.

La generalización a tres dimensiones es inmediata y esta dada por

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (1.9)$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano.

COEFICIENTES DE DIFUSION.

El coeficiente de difusión que aparece en la primera ley de Fick es de gran importancia, ya que su valor, para una situación experimental dada, determina muchas de las propiedades del sistema en cuanto a su estructura.

Dependiendo de la situación experimental pueden definirse distintos coeficientes de difusión en el estado sólido como son:⁽⁵⁾

i) El coeficiente de difusión isotópico. Usualmente es denotado por D^* y se define cuando se utilizan trazas de isótopos radiactivos (muy diluidos) como material difundente. En el caso de que el medio donde se da la difusión sea de la misma especie que los elementos de la traza radiactiva al coeficiente se le llama de autodifusión y es definido para el caso de que no existan fuentes de arrastre externas que contribuyan al flujo.

En el caso de que exista una fuerza de arrastre externa, esta producirá un arrastre de la sustancia que se difunde que contribuye al flujo con un término dado por $C \langle v \rangle$, donde C es la concentración y $\langle v \rangle$ es el promedio de la velocidad de arrastre. Cuando se incluye la fuerza de arrastre la primera ley de Fick toma la forma siguiente

$$J = -D^* \frac{\partial c}{\partial x} + C \langle v \rangle$$

donde el primer término se debe al movimiento resultante de la sustancia debida al gradiente de concentración.

ii) Coefficiente de difusión intrínseco. En algunos casos importantes la fuerza de arrastre y por lo tanto la velocidad de arrastre es proporcional al gradiente de concentración. Esta situación permite definir el coeficiente de difusión intrínseco que en el caso de difusión de la i -ésima componente de un sistema multicomponente se define como

$$D_i^i = D_i^* - \frac{C_i \langle v \rangle}{(\partial C_i / \partial x)}$$

donde D_i^i denota el coeficiente de difusión intrínseco. De esta forma la primera ley de Fick queda expresada como:

$$J = - D_i^i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

para el caso en que dos especies se mezclen entre si debe tomarse en cuenta que la razón de mezcla depende de la razón de difusión de ambas especies, es decir que los componentes tienen diferente movilidad en el proceso de intermezclado.

Cuando las dos especies no tienen igual coeficiente de difusión intrínseco, se podrá medir el flujo desde un plano que se encuentre en la región de difusión, desde el cual el proceso de entremesclado sea igual para las dos sustancias. Denotando como U_k la velocidad de este plano con respecto a uno fijo, la expresión para el flujo de la especie i a través de el plano fijo sería

$$J_i' = J_i + C_i U_k$$

donde J_i es el flujo de la especie i a través del plano que se encuentra en región de difusión, si se incluye la pre-

sencia de una fuerza de arrastre externa la ecuación anterior queda de la siguiente forma

$$J_i' = - D_i^* \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) + C_i \langle v \rangle + C_i v_k$$

En base a lo anterior definimos el coeficiente de interdifusión como

$$J_i' = - \tilde{D} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

que en el caso de que las especies tengan el mismo coeficiente de difusión intrínseco es igual al coeficiente de interdifusión ya que $v_k = 0$.

En el resto del trabajo supondremos que siempre se tiene el arreglo experimental que permite trabajar solamente con el coeficiente de difusión isotópico, que de aquí en adelante se denotará D .

Existen dos situaciones experimentales que permiten definir otros coeficientes de difusión. Una de ellas es cuando tenemos un sistema multicomponente con más de un gradiente de una componente ó especie. En general, el coeficiente de difusión es una cantidad que depende no solo de las concentraciones, temperatura y presión de la especie que se difunde sino que también puede depender de los gradientes de concentración de otras componentes ó especies. Si este es el caso no es conveniente usar una expresión como la ecuación (1.1) para definir el coeficiente de difusión, sino que es más conveniente usar la expresión:

$$J_i = - \sum_{k=1}^n D_{ik} \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right) \quad (1.10)$$

donde D_{ik} es el coeficiente de difusión, parcial de la especie i debido a un gradiente de concentración de la espe-

cie k.

Esta ecuación muestra explícitamente que el flujo J_i puede depender del gradiente de concentración de otras especies.

La otra situación se obtiene cuando el medio donde se da la difusión es Anisotrópico. Para ello consideremos un sistema en que se difunde una sola especie con gradientes de concentración a lo largo de los tres ejes coordenados cartesianos, entonces el flujo en la dirección x dependerá también del gradiente de concentración en las otras direcciones

$$J_x = -D_{xx}^* \frac{\partial c}{\partial x} - D_{xy}^* \frac{\partial c}{\partial y} - D_{xz}^* \frac{\partial c}{\partial z} + c \langle v_x \rangle$$

donde a través del último término hemos considerado la existencia de una fuerza de arrastre.

De igual forma para las otras componentes del flujo:

$$J_y = -D_{yx}^* \frac{\partial c}{\partial x} - D_{yy}^* \frac{\partial c}{\partial y} - D_{yz}^* \frac{\partial c}{\partial z} + c \langle v_y \rangle$$

$$J_z = -D_{zx}^* \frac{\partial c}{\partial x} - D_{zy}^* \frac{\partial c}{\partial y} - D_{zz}^* \frac{\partial c}{\partial z} + c \langle v_z \rangle$$

Las ecuaciones anteriores se pueden escribir como una sola ecuación, para ello usamos:

$$J = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix}, \quad \nabla c = \begin{pmatrix} \frac{\partial c}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial y} \\ \frac{\partial c}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad \langle v \rangle = \begin{pmatrix} \langle v_x \rangle \\ \langle v_y \rangle \\ \langle v_z \rangle \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

para tener la ecuación vectorial

$$\vec{J} = -\mathbb{D}^* \vec{\nabla}c + c \langle \vec{v} \rangle$$

donde hemos definido la cantidad

$$\mathbb{D}^* = \begin{pmatrix} D_{xx}^* & D_{xy}^* & D_{xz}^* \\ D_{yx}^* & D_{yy}^* & D_{yz}^* \\ D_{zx}^* & D_{zy}^* & D_{zz}^* \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

que tiene la estructura de un tensor y es llamado tensor de difusión. Puede mostrarse que el tensor de difusión siempre es simétrico, es decir $D_{ij}^* = D_{ji}^*$, y en consecuencia siempre se puede determinar los ejes principales que permiten diagonalizarlo. Entonces, un estudio de difusión planar a lo largo de cada uno de los ejes principales permite conocer el tensor de difusión.

Supongamos ahora que tenemos un sistema con gradiente de concentración de una componente o especie a lo largo de una dirección arbitraria ξ , si x, y, z son los ejes principales y α, β, γ son los ángulos que forma el eje con ellos, se tiene que los gradientes correspondientes a lo largo de los ejes principales son $\cos \alpha \frac{\partial c}{\partial \xi}$, $\cos \beta \frac{\partial c}{\partial \xi}$, $\cos \gamma \frac{\partial c}{\partial \xi}$ respectivamente y los flujos resultantes a través de planos normales a los ejes principales son

$$J_x = -D_{xx}^* \cos \alpha \frac{\partial c}{\partial \xi} + c \langle v_x \rangle$$

$$J_y = -D_{yy}^* \cos \beta \frac{\partial c}{\partial \xi} + c \langle v_y \rangle$$

$$J_z = -D_{zz}^* \cos \gamma \frac{\partial c}{\partial \xi} + c \langle v_z \rangle$$

hemos incluido la presencia de una fuerza de arrastre ex-

terna con dirección arbitraria.

El flujo a través de un plano normal a la dirección de difusión está dado por:

$$J_{\xi} = J_x \cos \alpha + J_y \cos \beta + J_z \cos \gamma$$

que se puede expresar como

$$J_{\xi} = -D^* \frac{\partial c}{\partial \xi} + c \langle v_{\xi} \rangle$$

donde

$$D^* = D_{xx}^* \cos^2 \alpha + D_{yy}^* \cos^2 \beta + D_{zz}^* \cos^2 \gamma$$

y

$$\langle v_{\xi} \rangle = \langle v_x \rangle \cos \alpha + \langle v_y \rangle \cos \beta + \langle v_z \rangle \cos \gamma$$

de esta forma el coeficiente de difusión a lo largo del eje $\hat{\xi}$ queda expresado como combinación lineal de los coeficientes de difusión principales.

En resumen, podemos asegurar que una vez determinado el arreglo experimental con el que se estudiará el proceso de difusión queda determinado el tipo de coeficiente de difusión y la ecuación fenomenológica a utilizar.

En el caso de difusión en una estructura cristalina se observa experimentalmente que el coeficiente de difusión depende de la temperatura, de la concentración, de la propia estructura del cristal (su simetría), del tipo de elementos que componen al cristal, de la presión, etc. Podemos inferir entonces que el coeficiente de difusión es un parámetro que proporciona una gran cantidad de información sobre la estructura del cristal.⁽⁸⁾

La dependencia más relevante es con la temperatura y obedece una relación de Arrhenius

$$D^* = D_0 \exp[-E/kT] \quad (1.13)$$

donde D_0 y E se determinan experimentalmente y son independientes de la temperatura. E es la llamada energía de activación de la difusión.

Para cerrar este capítulo queremos señalar que experimentalmente hay dos problemas importantes en el proceso de difusión, el primero es la determinación del coeficiente de difusión y el segundo la obtención de las curvas de concentración.

Existen dos métodos⁽⁴⁾ para obtener las curvas de concentración en un experimento:

- a) Métodos Directos.
- b) Métodos Indirectos.

En los métodos directos se realizan mediciones directas de la concentración en diferentes regiones de la muestra (sistema).

En los métodos indirectos los cambios en la concentración se determinan por el cambio de alguna propiedad de la muestra.

Entre los métodos directos el más utilizado es en el que emplean isótopos radiactivos como material difundente y se procede después a separar capas de cristal a las cuales se les mide la actividad radiactiva, ésta es proporcional a la concentración; se grafica luego el logaritmo de la actividad radioactiva contra la profundidad a la que se encontraba la capa a la que se le mide dicha actividad. El cálculo de D^* se obtiene a través de la pendiente de la recta obtenida.

Existen otros métodos más elaborados para determinar la concentración y el coeficiente de difusión y que no se incluyen por no ser el objetivo central de este trabajo.

"TERMODINAMICA DEL PROCESO DE DIFUSION"

Las leyes de la Termodinámica Clásica permiten estudiar a los sistemas en equilibrio termodinámico a través de los procesos que se dan entre los estados de equilibrio.⁽ⁱ⁾ En particular la segunda ley de la Termodinámica determina la dirección en que se dan los procesos de transporte en términos del concepto de entropía, estableciendo que, para procesos irreversibles, el sistema evolucionará en la dirección en la cual la entropía crece hasta ser máxima cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico. Sin embargo, nada nos dice respecto al proceso de transporte, es decir, no permite establecer relaciones entre las cantidades involucradas en el proceso.

Por otra parte la cinética física⁽ⁱⁱ⁾ permite encontrar relaciones fenomenológicas para los procesos de transporte a partir de un modelo microscópico, particular del sistema, bajo estudio. A pesar de que ofrece una explicación completa del mecanismo del proceso y de que conduce a valores numéricos de los coeficientes que aparecen en las relaciones fenomenológicas, ésta teoría se ha desarrollado para ciertos procesos de transporte.⁽ⁱⁱ⁾

La termodinámica de los procesos irreversibles (o de no-equilibrio) establece una descripción macroscópica de todos los procesos irreversibles, incluyendo aquellos que surgen de la interferencia de dos ó mas de ellos.

William Thomson en 1854 fué el primero que hizo consideraciones termodinámicas para estudiar procesos irreversibles al estudiar el fenómeno de la termoelectricidad. Aunque, anteriormente en 1850 Clausius había propuesto un cambio en la segunda ley de la termodinámica para

procesos irreversibles, en lugar de considerar que para todo proceso irreversible se debe cumplir la desigualdad:

$$ds > \frac{dQ}{T} \quad (2.1)$$

Claussius introdujo un nuevo término que denominó "calor no compensado" y estableció la igualdad:

$$ds = \frac{dQ}{T} + d_i S = d_e S + d_i S$$

donde $T d_i S$ es el "calor no compensado". Actualmente este nombre no es utilizado, y se interpreta la ecuación anterior como: el cambio en la entropía del sistema en un cierto intervalo de tiempo debido al cambio de entropía resultado del calor suministrado al sistema por los alrededores y a la entropía producida en el interior del sistema por la naturaleza irreversible del proceso. Si el sistema está abierto entonces $d_e S$ contiene un segundo término que representa la entropía transportada por el fluido de materia.

Investigadores como P. Duhem, L. Natanson, G. Jaumann y otros obtuvieron expresiones para el cambio de entropía en sistemas no uniformes combinando la segunda ley de la termodinámica con las leyes macroscópicas de conservación de masa, momento y energía.

En 1931, L. Onsager⁽¹²⁾ estableció las relaciones recíprocas, que son relaciones entre los coeficientes que aparecen en las leyes fenomenológicas que describen a los procesos irreversibles. H. B. G. Casimir en 1945 reformuló las relaciones recíprocas para aplicarlas a una gama mas amplia de fenómenos irreversibles. Después J. Meixner en 1941 y I. Prigogine en 1947 desarrollaron la teoría de procesos irreversibles en forma consistente aplicando las relaciones recíprocas a cierto número de sistemas físicos.

La teoría de Onsager ⁽¹³⁻¹⁴⁾ da un esquema general con ayuda de la cual se pueden describir los procesos de transporte mas simples como los descritos por las ecuaciones (I.1), (I.3), (I.4) y (I.5) y otros como la difusión en sistemas multicomponentes, el desplazamiento de defectos y principalmente los fenómenos cruzados (interferencia de dos ó mas procesos irreversibles).

La termodinámica de procesos irreversibles es ta sustentada en cuatro hipótesis, a saber:

i) Equilibrio Local.

Que establece la existencia de la función entropía para para cada elemento de volumen de un sistema fuera de equilibrio, es decir

$$S(\vec{r}, t) = S[u(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}, t), C_i(\vec{r}, t), \dots]$$

donde u es la ^{energía} ~~entropía~~ interna por unidad de volumen, ρ es la densidad, C_i es la concentración de la i -ésima componente del sistema, etc. Así mismo la hipótesis exige que se cumpla la relación de Gibbs

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + \sum_{i=1}^n M_i \frac{dc_i}{dt} \quad (2.2)$$

donde s es la entropía por unidad de volumen.

ii) Compatibilidad con la Segunda Ley de la Termodinámica.

Que establece la ecuación de balance para la entropía, tomando en cuenta la condición de equilibrio local, las ecuaciones de conservación y la definición del flujo de entropía; esta hipótesis se expresa matemáticamente como

$$\frac{\partial S}{\partial t} + J_s = \sigma \quad (2.3)$$

donde σ es la producción de entropía debido a que el proceso es irreversible y cumple con $\sigma > 0$, por compatibilidad con la segunda ley de la termostática.

iii) Correspondencia Lineal entre Flujos y Fuerzas.

El origen de los fenómenos irreversibles es la existencia de un desequilibrio, que puede ser en la temperatura, en la presión, en el potencial químico, etc.

Al gradiente que resulte de este desequilibrio le llamaremos "fuerzas" y las designaremos con el símbolo X_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$). Estas fuerzas originan los flujos que denotaremos por J_i ($i=1, 2, 3, \dots, n$).

La hipótesis consiste en suponer una relación lineal entre flujos y fuerzas, es decir

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (2.4)$$

a los coeficientes L_{ik} se les llama coeficientes fenomenológicos. Esta relación significa, por ejemplo, que cuando en un sistema existen dos fuerzas, o más, el flujo resultante no es la superposición simple de los flujos que produce cada fuerza, sino que se encuentran términos de interferencia, por ejemplo, un gradiente de concentración y un gradiente de temperatura pueden ambos causar flujo de difusión (ordinaria y térmica) y las mismas dos fuerzas pueden causar flujo de calor (efecto Dufour y conducción de calor ordinario). Para este caso particular se tendrían dos ecuaciones como (2.4) cada una con dos términos.

La relación lineal entre flujos y fuerzas no es arbitraria, sino que debe cumplirse el principio de Cu-

rie que establece que las fuerzas deben tener un solo carácter; es decir, son cantidades escalares, o son vectoriales, o son tensoriales y en consecuencia en las ecuaciones (2.4) no aparecen mezcladas fuerzas escalares con vectoriales o tensoriales.

iv) Simetría de los Coeficientes Fenomenológicos.

Esta última hipótesis establece que la matriz de los coeficientes fenomenológicos es simétrica, es decir

$$L_{lk} = L_{ki} \quad (2.5)$$

esta simetría se conoce como relaciones recíprocas de Onsager.

Finalmente, con ayuda de las ecuaciones de conservación, de la ecuación (2.2) y con la derivada hidrodinámica

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$$

se demuestra que la producción de entropía se puede expresar en la forma siguiente

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (2.6)$$

al par J_i, X_i se le llama par de parámetros conjugados. Entonces, la ecuación (2.6) expresa que la producción de entropía es la suma de todos los productos de parámetros conjugados que tiene el sistema.

Para un proceso irreversible de complejidad arbitraria se procede a determinar primero los flujos y fuerzas conjugadas a partir de la ecuación (2.6), calculando la producción de entropía, y en segundo lugar se

plantean las ecuaciones fenomenológicas (2.4) simplificándolas a través de las relaciones recíprocas (2.5)!

ECUACIONES DE BALANCE Y DIFUSION.

Para aplicar la termodinámica de procesos irreversibles al proceso de difusión; consideremos un sistema multicomponente y continuo, esto es, un sistema formado de varios componentes donde las variables intensivas son funciones continuas de las coordenadas y del tiempo; que está sujeto a fuerzas externas. Para determinar la fuerza termodinámica que origina el proceso de difusión es necesario contar con tres ecuaciones complementarias, la de conservación de la masa, la de conservación de energía y la ecuación fundamental de la termodinámica clásica.

Imponemos la condición de que en el sistema no existan reacciones químicas de tal forma que la conservación de sustancia para cada componente del sistema viene dada por la ecuación de continuidad⁽¹⁶⁾

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot C_k \vec{V}_k \quad (k=1,2,\dots,n) \quad (2.7)$$

donde hemos supuesto que el sistema tiene n componentes, hemos denotado con C_k la concentración de la componente k y \vec{V}_k la velocidad de la misma.

Sumando para todas las componentes se tendría

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot C \vec{V} \quad (2.8)$$

donde

$$C = \sum_{k=1}^n C_k$$

es la concentración del sistema multicomponente y

$$\vec{V} = \frac{\sum_{k=1}^n C_k \vec{V}_k}{C}$$

es un campo de velocidad media en el sistema.

El flujo de la componente K , dado por $C_k \vec{V}_k$, puede descomponerse en un flujo medio que contiene a la velocidad \vec{V} y un flujo relativo, de la siguiente forma

$$C_k \vec{V}_k = C_k \vec{V} + C_k (\vec{V}_k - \vec{V}) \quad (2.9)$$

claramente el flujo relativo es un flujo de difusión ya que $\vec{V}_k - \vec{V}$ es la velocidad de difusión respecto a \vec{V} , si denotamos por \vec{J}_k al flujo de difusión

$$\vec{J}_k = C_k (\vec{V}_k - \vec{V}) \quad (2.10)$$

observemos que

$$\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0 \quad (2.11)$$

es decir, para un sistema de n - componentes existen solamente $n-1$ flujos independientes.

Por otra parte sustituimos la ecuación (2.9) en la (2.7)

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -C_k \vec{\nabla} \cdot \vec{V} - \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_k - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \quad (2.12)$$

y utilizamos la identidad entre operadores

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \quad (2.13)$$

para que la ecuación de continuidad adquiriera la forma

$$\frac{dc_k}{dt} = -c_k \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \quad (2.14)$$

que será la ecuación que utilizaremos más adelante.

Consideraremos ahora un sistema isotrópico, que no está electrificado ni magnetizado, y sobre el cual actúa una fuerza externa, la ecuación de balance de momento tiene la siguiente forma⁽¹⁶⁾

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_{k=1}^m c_k \vec{F}_k - \vec{\nabla} P \quad (2.15)$$

donde ρ es la densidad, \vec{F}_k la fuerza externa molar y P la presión.

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio mecánico $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ por lo que

$$\sum_{k=1}^m c_k \vec{F}_k = \vec{\nabla} P \quad (2.16)$$

A su vez, la ecuación de balance de energía para este mismo sistema tiene la forma⁽¹⁶⁾

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q \equiv \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (u \vec{v}) + \vec{v} \cdot \left[\sum_{k=1}^m c_k \vec{F}_k - \vec{\nabla} P \right] - \sum_{k=1}^m \vec{F}_k \cdot c_k \vec{v}_k + \vec{\nabla} \cdot (P \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \left[\sum_{k=1}^m \mu_k \vec{J}_k \right] \quad (2.17)$$

donde \vec{J}_q es el flujo de calor, que se establece entre el elemento de volumen considerado y el medio que lo rodea cuando entre ambos hay un gradiente de temperatura, u es la energía interna por unidad de volumen y μ_k el potencial químico de la k -ésima componente.

Consideremos al sistema en equilibrio térmico y en equilibrio mecánico, entonces la ecuación (2.17) la podemos reescribir en este caso como

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot u\vec{v} + \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot C_k \vec{v}_k - \vec{\nabla} \cdot (P\vec{v}) - \vec{\nabla} \cdot \left[\sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right] \quad (2.18)$$

y usando las ecuaciones (2.10) y (2.16) y reagrupando términos queda expresada como

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (u\vec{v}) + \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \cdot \left[P\vec{v} + \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k \right] \quad (2.19)$$

Por otro lado, a partir de la relación termodinámica (2.2) aplicada a un elemento de volumen del sistema isotrópico y considerando una posición fija (derivada local) se obtiene

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{\partial c_k}{\partial t} \quad (2.20)$$

donde

$$s = \frac{S}{V}, \quad u = \frac{U}{V}, \quad c_k = \frac{n_k}{V} \quad (2.21)$$

Introduciendo las ecuaciones (2.19) y (2.12) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot [u\vec{v} + P\vec{v}] - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}_k + \frac{1}{T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P \\ & + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k + \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} \vec{\nabla} \cdot C_k \vec{v}_k \end{aligned} \quad (2.22)$$

que a su vez se puede reducir al usar la identidad vectorial

$$a \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot (a\vec{A}) - \vec{A} \cdot \vec{\nabla} a \quad (2.23)$$

y la ecuación (2.10), para tener finalmente

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot (u\vec{v}) - \frac{P}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} \vec{\nabla} \cdot C_k \vec{v} \\ & - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{J}_k \end{aligned} \quad (2.24)$$

con el flujo de entropía definido como

$$J_s = \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot (u\vec{v}) + \frac{P}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} \vec{\nabla} \cdot C_k \vec{v} \quad (2.25)$$

la ecuación (2.24) queda expresada finalmente como

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -J_s + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n [\vec{F}_k - \vec{\nabla} \mu_k] \cdot \vec{J}_k \quad (2.26)$$

que nos indica que el cambio de entropía específica tiene un origen doble, el negativo del flujo de entropía y un término de producción de entropía dado por

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n [\vec{F}_k - \vec{\nabla} \mu_k] \cdot \vec{J}_k \quad (2.27)$$

entonces, la fuerza termodinámica responsable del proceso está dada por

$$\vec{X}_k = \vec{F}_k - \vec{\nabla} \mu_k \quad \checkmark \quad (2.28)$$

En el caso en que no existan fuerzas externas

$$\vec{X}_k = -\vec{\nabla} \mu_k \quad \checkmark$$

DIFUSION EN UN CRISTAL.

Apliquemos ahora los resultados anteriores a la difusión isotérmica en un cristal^(*) que contiene átomos de dos clases y vacancias. En el sistema aparecen tres flujos, dos de átomos y un tercero de vacancias.

De acuerdo a la relación general entre flujos y fuerzas (2.4)

$$\vec{J}_1 = L_{11} \vec{X}_1 + L_{12} \vec{X}_2 + L_{13} \vec{X}_3$$

$$\vec{J}_2 = L_{21} \vec{X}_1 + L_{22} \vec{X}_2 + L_{23} \vec{X}_3$$

$$\vec{J}_3 = L_{31} \vec{X}_1 + L_{32} \vec{X}_2 + L_{33} \vec{X}_3$$

Como lo muestra la ecuación (2.11), los flujos no son independientes y esto nos lleva a que se cumple la ecuación

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L_{ij} X_j = 0$$

Dado que esta ecuación se satisface para cualquier valor de X_j , obtenemos

$$L_{11} + L_{21} + L_{31} = 0$$

$$L_{12} + L_{22} + L_{32} = 0 \quad (2.29)$$

$$L_{13} + L_{23} + L_{33} = 0$$

utilizando las relaciones recíprocas de Onsager, considerando el caso en que no existen fuerzas externas e identificando al tercer flujo como el de vacancias, la expresión para \vec{J}_1 y \vec{J}_2 se reduce a

$$\vec{J}_1 = -L_{11} \vec{V}(\mu_1 - \mu_v) - L_{12} \vec{V}(\mu_2 - \mu_v) \quad (2.30)$$

$$\vec{J}_2 = -L_{12} \vec{V}(\mu_1 - \mu_v) - L_{22} \vec{V}(\mu_2 - \mu_v)$$

De acuerdo a la Primera Ley de Fick cada uno de estos flujos debe ser de la forma

$$\vec{J}_i = -D \vec{V} C_i$$

Comparando las ecuaciones (2.30) con esta expresión deducimos tres condiciones de aplicabilidad de la Primera Ley de Fick:

a) El flujo de átomos de cualquier clase no

depende del gradiente de concentración de los átomos de la otra clase, es decir, $L_{12} = 0$, entonces la Ley de Fick corresponde al modelo de átomos que no interaccionan.

- b) Las vacancias se encuentran en equilibrio, es decir, $\vec{\nabla} \mu_v = 0$ debe existir uniformidad en la distribución de vacancias.
- c) La solución es ideal, es decir, que el potencial químico de cada componente se puede escribir como ⁽¹⁰⁾

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + kT \ln C_i \quad (2.31)$$

de tal forma que

$$\vec{\nabla} \mu_i = \frac{kT}{C_i} \vec{\nabla} C_i$$

Entonces las expresiones para los flujos en (2.30) pueden escribirse como

$$\vec{J}_i = - \frac{L_{ii}}{C_i} kT \vec{\nabla} C_i \quad (2.32)$$

e identificamos el coeficiente de difusión con

$$D = \frac{L_{ii}}{C_i} kT \quad (2.33)$$

Para obtener expresiones mas generales que la (2.32) se pueden eliminar las restricciones a), b), c) de la forma siguiente:

Si los flujos de átomos interaccionan ($L_{12} \neq 0$) y se conservan las condiciones de equilibrio para las vacancias y de idealidad para la solución y considerando que la temperatura y la presión permanecen constantes se

tendría:

$$\vec{J}_1 = -kT \left(\frac{L_{11}}{C_1} - \frac{L_{12}}{C_2} \right) \vec{\nabla} C_1$$

$$\vec{J}_2 = -kT \left(\frac{L_{21}}{C_2} - \frac{L_{12}}{C_1} \right) \vec{\nabla} C_2$$

donde se ha tomado en cuenta que los potenciales químicos están relacionados por la Ecuación de Gibbs-Duhem

$$C_1 \vec{\nabla} \mu_1 + C_2 \vec{\nabla} \mu_2 = 0 \quad (2.34)$$

Eliminar la condición de idealidad significa poder expresar el potencial químico ⁽¹³⁾⁸⁾

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + kT \ln a_i$$

donde $a_i = \gamma_i C_i$, siendo a_i la actividad termodinámica, que es un parámetro que nos indica la desviación de la solución ideal y γ_i el coeficiente de actividad.

Por último eliminar la condición de uniformidad en la distribución de vacancias significa que en las ecuaciones (2.30) el gradiente del potencial químico para las vacancias es diferente de cero.

Las ecuaciones fenomenológicas (2.4) con las relaciones de reciprocidad de Onsager (2.6) son validas si tomamos las siguientes suposiciones:

- 1) El sistema es isotrópico.
- 2) El campo de fuerzas externo es constante en el tiempo.
- 3) El sistema no esta polarizado ni eléctrica ni magnéticamente.
- 4) El sistema no sufre desplazamientos rotacionales.
- 5) El sistema no esta en presencia de campos magnéticos.
- 6) El proceso irreversible toma lugar cerca del equilibrio.

Debido a la suposición 6, a la teoría de Onsager se le conoce como Termodinámica Irreversible Lineal (TIL). Aunque esta teoría tiene sus limitaciones, sus méritos son: que por un lado describe correctamente muchos procesos irreversibles, y por otro, que aplicada a los fluidos genera la Hidrodinámica Clásica de Navier-Stokes.

INTRODUCCION.

En los capítulos I y II no fué necesario considerar la naturaleza atómica de la sustancia que se difunde para formular las ecuaciones que gobiernan al proceso de difusión, por esta razón los resultados obtenidos son limitados.

En este capítulo consideraremos la naturaleza atómica de la sustancia que se difunde y el caracter discreto del medio en el cual se da la difusión; con esto, se determinan las relaciones entre parámetros microscópicos y los macroscópicos de los capítulos I y II.

Consideraremos unicamente el caso en que el medio en el cual se da la difusión esta en fase sólida. Los sólidos⁽¹⁹⁾ en general se clasifican en amorfos y cristalinos; siendo amorfos aquellos en los cuales existe poca o nula regularidad o periodisidad geométrica en la forma en que los átomos estan dispuestos en el espacio; y cristalinos aquellos que se caracterizan por una regularidad en la estructura de los elementos que lo componen. A su vez los sólidos cristalinos pueden clasificarse tomando en cuenta el tipo de interacción de sus componentes, en ionicos, covalentes, metálicos y moleculares. Para cada uno de estos tipos de sólidos cristalinos se tienen diferentes arreglos de los componentes. Aquí será suficiente utilizar el hecho de que los elementos que componen el cristal estan dispuestos en redes formadas por planos cristalinos que estan separados una cierta distancia uno de otro.

La difusión es un fenómeno en el cual influye la estructura del medio, reflejandose en el hecho de que

la velocidad de desplazamiento de los átomos en el cristal depende considerablemente de la estructura del mismo, pero podemos anticipar que el estudio de la difusión en sólidos cristalinos se facilita debido precisamente a la regularidad que presenta dicho medio.

A pesar de que una estructura cristalina puede contener una variedad muy amplia de defectos (imperfecciones), en el tratamiento que aquí seguiremos se tomará en cuenta solamente a un cristal perfecto con, a lo mas, un tipo de defecto puntual llamado vacancia; esto es la ausencia de un ion o átomo en un sitio de la red del cristal. La inclusión de otro tipo de defectos dificulta el tratamiento del proceso a nivel microscópico. El tipo de defecto y la estructura del cristal determinan en gran medida el mecanismo a través del cual se realiza la difusión.

Dado el carácter discreto del cristal la hipótesis necesaria para explicar la difusión es que cada átomo que se difunde realiza una serie de saltos entre varios sitios de equilibrio de la red del cristal. El tipo de mecanismo involucrado en el proceso de difusión se define a partir del tipo de salto que realiza el átomo entre dos sitios de la red. Existen once tipos de mecanismos⁽⁵⁾ y de éstos los mas importantes son los llamados de vacancia e intersticial.

Debido a que en equilibrio térmico cualquier cristal real a una temperatura dada contiene sitios de red vacantes, estas vacancias proporcionan cierta facilidad para la difusión. En este mecanismo llamado de vacancias el salto elemental consiste en el paso de un átomo desde un sitio de red normal a una vacancia vecina, al saltar este átomo para ocupar la vacancia deja un lugar vacante que puede ser ocupado por otro átomo vecino y así sucesivamente se van dando intercambios átomo-vacancia que en su con-

junto dan el efecto macroscópico de difusión. En el mecanismo intersticial (directo) el salto elemental consiste en que un átomo pasa directamente de un sitio intersticial a otro en todo el cristal.

En la siguiente sección, para obtener la ecuación generalizada de la difusión en un cristal, consideramos solo el mecanismo de vacancia.

ECUACION GENERALIZADA PARA EL FLUJO.

Si estudiamos el movimiento de un átomo que pasa de un sitio de red a un lugar vacante en el cristal, el comportamiento en un intervalo de tiempo grande sería el análogo de una caminata al azar. A L. Bachelier⁽¹⁰⁾ se le da el crédito de hacer conexión entre camino aleatorio y difusión y a P. Ehrenfest por extender esta conexión al camino aleatorio con un centro atractor que corresponde al caso de la difusión con fuerza de arrastre.

La teoría del camino aleatorio para el estudio del proceso de difusión puede ser discutida desde tres puntos de vista independientes:

- a) A través de la relación entre los flujos y los cambios en la concentración en un plano del cristal en términos de saltos atómicos entre planos vecinos.
- b) A través de suponer que los átomos que se encuentran en un plano dado a un tiempo t estarán distribuidos en el cristal a un tiempo posterior de acuerdo a una función de distribución única que para muchos propósitos no es necesario conocer explícitamente.
- c) A través de la función distribución y con la hipótesis de que el número de saltos

por unidad de tiempo y la fuerza externa son independientes de las coordenadas espaciales y el tiempo. Las conclusiones se pueden sacar de la forma de esta función de distribución.

Aquí seguiremos el primer punto de vista, aunque no es la forma convencional. Con este propósito, fijémonos en el movimiento de una de las partículas que se difunden a través del cristal; en un tiempo dado, ésta se encontrará en un plano de la red cristalina. La probabilidad de salto (W) de esta partícula al siguiente plano de la red dependerá de la probabilidad de que la partícula abandone su posición de equilibrio en este plano (que llamaremos ψ) y de la probabilidad de que la posición de equilibrio final esté libre, esto es, que exista una vacancia en la posición final, (a la que llamaremos π). Ahora, supondremos que éstas dos últimas probabilidades son independientes, y se tiene que:⁽²¹⁾

$$W = \pi \psi \quad (3.1)$$

Estas funciones (π y ψ) pueden depender de la coordenada de posición de la partícula, de la concentración de partículas en el plano donde se encuentra ésta, de la temperatura, etc. Aquí consideraremos únicamente la dependencia de π y ψ en la coordenada de posición ó en la concentración. Para cada uno de estos casos determinaremos la expresión para el flujo.

I) DEPENDENCIA ESPACIAL DE ψ Y π .

Estudiaremos primero el caso en que ψ y π dependen de la posición, supongamos además que ψ depende de la dirección de salto; esto es dado un sistema de coordenadas y el proceso de difusión desarrollandose a través de

los planos perpendiculares al eje x , la probabilidad de que se dé el salto hacia planos con valores crecientes de x es distinta a la probabilidad de salto hacia planos con valores decrecientes de x y supongamos que la distribución de vacancias es inhomogénea.

Consideremos los planos del cristal (a y b) que contienen N_a y N_b partículas que se difunden por unidad de área y tomemos un plano imaginario perpendicular al eje x que pasa entre los planos del cristal a y b , equidistantes a ellos, las coordenadas de estos planos son $x - \delta/2$ y $x + \delta/2$ respectivamente, donde δ es la separación entre los planos a y b .

Llamemos ψ^+ a la probabilidad, por unidad de tiempo, de que la partícula abandone su posición de equilibrio y se traslade en el sentido de x creciente y ψ^- a la probabilidad, por unidad de tiempo, de que se traslade en el sentido de x decreciente. Entonces, el número de partículas que por unidad de tiempo atraviesan el plano imaginario en la dirección x positiva es $N_a \psi_a^+ \pi_b$ y el número de partículas que lo atraviesan por unidad de tiempo en la dirección x negativa es $N_b \psi_b^- \pi_a$, la diferencia de estas nos da el flujo a través del plano imaginario:

$$J = \psi_a^+ N_a \pi_b - \psi_b^- N_b \pi_a \quad (3.2)$$

donde los subíndices indican la referencia a los planos a y b del cristal.

Si las funciones ψ^+ , ψ^- , π y N varían suavemente de un plano a otro pueden considerarse funciones continuas de x . Hacemos un desarrollo en serie de Taylor de estas funciones y despreciamos términos de orden superior para tener en primera aproximación:

$$\begin{aligned}
\psi_a^+ &= \psi^+(x - \delta/2) \cong \psi^+(x) - \delta/2 \frac{\partial \psi^+}{\partial x} \\
N_a &= N(x - \delta/2) \cong N(x) - \delta/2 \frac{\partial N}{\partial x} \\
\pi_b &= \pi(x + \delta/2) \cong \pi(x) + \delta/2 \frac{\partial \pi}{\partial x} \\
\psi_b^- &= \psi^-(x + \delta/2) \cong \psi^-(x) + \delta/2 \frac{\partial \psi^-}{\partial x} \\
N_b &= N(x + \delta/2) \cong N(x) + \delta/2 \frac{\partial N}{\partial x} \\
\pi_a &= \pi(x - \delta/2) \cong \pi(x) - \delta/2 \frac{\partial \pi}{\partial x}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

sustituimos en la ecuación (3.2) y reagrupamos términos para tener el flujo dado por:

$$\begin{aligned}
J &= N\pi(\psi^+ - \psi^-) + \frac{\delta}{2} N \frac{\partial \pi}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) - \frac{\delta}{2} \pi \frac{\partial N}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) - \frac{\delta^2}{4} \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial \pi}{\partial x} (\psi^+ - \psi^-) \\
&\quad - \frac{\delta}{2} N \pi \frac{\partial}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) - \frac{\delta^2}{4} N \frac{\partial \pi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (\psi^+ - \psi^-) + \frac{\delta^2}{4} \pi \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (\psi^+ - \psi^-)
\end{aligned} \tag{3.4}$$

A primer orden en δ el flujo queda como

$$J = N\pi(\psi^+ - \psi^-) + \frac{\delta}{2} N \frac{\partial \pi}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) - \frac{\delta}{2} \pi \frac{\partial N}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) - \frac{\delta}{2} N \pi \frac{\partial}{\partial x} (\psi^+ + \psi^-) \tag{3.5}$$

introduciendo la concentración volumétrica $C = N/\delta$ y reagrupando los dos últimos términos de (3.5) se tiene:

$$J = \pi \delta (\psi^+ - \psi^-) + C \frac{\partial \pi}{\partial x} \frac{\delta^2}{2} (\psi^+ + \psi^-) - \pi \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\delta^2}{2} (\psi^+ + \psi^-) C \right] \tag{3.6}$$

denotamos con $D(x)$ y $u(x)$ a las cantidades

$$D(x) = \frac{\delta}{2} (\psi^+ + \psi^-) \tag{3.7}$$

$$u(x) = \delta (\psi^+ - \psi^-) \tag{3.8}$$

para tener la expresión generalizada del flujo en la forma

$$J = -\pi \frac{\partial}{\partial x} [D C] + \left[\pi u + D \frac{\partial \pi}{\partial x} \right] C \tag{3.9}$$

que puede reescribirse como

$$J = -\frac{\partial}{\partial x} [\pi D c] + \left[\pi u + 2 D \frac{\partial \pi}{\partial x} \right] c \quad (3.10)$$

o bien como

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x} + \left[\pi u + D \frac{\partial \pi}{\partial x} - \pi \frac{\partial D}{\partial x} \right] c \quad (3.11)$$

II) DEPENDENCIA EN LA CONCENTRACION DE ψ Y π .

Estudieemos ahora el caso en que ψ y π dependen de la concentración, la probabilidad de salto entre dos planos que contengan un número diferente de partículas es distinta, entonces el flujo de partículas entre los planos a y b , por comparación con (3.2), esta dada por:

$$J = \psi(c_a) N_a \pi(c_b) - \psi(c_b) N_b \pi(c_a) \quad (3.12)$$

donde c_a es la concentración en el plano a y c_b es la concentración en el plano b . Consideraremos a ψ y π como funciones continuas de la concentración y a N como función continua de la coordenada x . Hacemos el desarrollo en serie de Taylor para ψ y π en términos de la concentración y para N en términos de la coordenada para tener a primer orden

$$c_a = c(x - \delta/2) \cong c(x) - \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$c_b = c(x + \delta/2) \cong c(x) + \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\psi(c_a) \cong \psi(c - \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x}) \cong \psi(c) - \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial c}$$

$$\psi(c_b) \cong \psi(c + \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x}) \cong \psi(c) + \delta/2 \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial c}$$

$$N_a = N(x - \frac{\delta}{2}) \cong N(x) - \delta/2 \frac{\partial N}{\partial x}$$

$$N_b = N(x + \delta/2) \cong N(x) + \delta/2 \frac{\partial N}{\partial x}$$

$$\pi(C_b) \cong \pi\left(C + \delta/2 \frac{\partial C}{\partial x}\right) \cong \pi(C) + \delta/2 \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \pi}{\partial C}$$

$$\pi(C_a) \cong \pi\left(C - \delta/2 \frac{\partial C}{\partial x}\right) \cong \pi(C) - \delta/2 \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial \pi}{\partial C}$$

introduciendo los desarrollos anteriores en (3.12) a primer orden en δ se obtiene

$$J = \delta \psi N \frac{\partial C}{\partial x} \frac{d\pi}{dC} - \delta \psi \pi \frac{\partial N}{\partial x} - \delta N \pi \frac{\partial C}{\partial x} \frac{d\psi}{dC}$$

Definimos la concentración volumétrica $C = N/\delta$ y reagrupando términos obtenemos la expresión para el flujo generalizado

$$J = - \underbrace{\left[\pi \frac{d\psi}{dC} - \psi C \frac{d\pi}{dC} \right]}_D \delta^2 \frac{\partial C}{\partial x}$$

En la 1ª ley de Fick
 D no depende de la concentración
 (8.13) tracción
 y aquí sí (más realista para cristales)

Las expresiones (3.9) y (3.13) para el flujo son el resultado más importante de esta sección y fueron reportados originalmente en el trabajo de R. Sh. Malco-
 vich.⁽²¹⁾

CASOS PARTICULARES.

A continuación analizaremos diferentes casos particulares que se siguen de la expresión generalizada para el flujo dada por la ecuación (3.11). La estructura de las ecuaciones, en todos los casos particulares, nos permiten identificar al coeficiente de difusión como

A) Distribución Uniforme de Vacancias, sin Fuerzas de Arrastre.

En este caso la distribución uniforme de vacancias significa que π es constante y de la ausencia de fuerzas externas se tiene que $\psi^+ = \psi^- = \text{constante}$; es de-

cir, $u=0$ y $D=\delta^2\psi$, quedando la expresión para el flujo

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x}$$

En el Manning no obtiene la dependencia de D

de la concentración

que concuerda con la primera ley de Fick. Sustituyendo la expresión para D se obtiene $D=\delta^2W$ que coincide con el coeficiente de difusión obtenido por el Método Convencional. Haciendo uso de la ecuación de continuidad y utilizando la expresión para el flujo (3.14) obtenemos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \pi D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.15)$$

que coincide con la segunda ley de Fick, con la expresión para el coeficiente de difusión dada anteriormente.

B) Distribución Uniforme de Vacancias, con Fuerza Externa Constante.

Al igual que en el caso A, la probabilidad π es constante para una distribución uniforme de vacancias y la condición de que la fuerza externa sea constante significa que $\psi^+ \neq \psi^-$ con ψ^+ y ψ^- constantes, quedando la expresión para el flujo

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x} + \pi u c \quad (3.16)$$

que coincide con la primera ley de Fick con fuerza de arrastre e identificamos la velocidad media de arrastre como $\langle v \rangle = \pi u$. Haciendo uso de la ecuación de continuidad y la expresión anterior para el flujo, obtenemos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \pi D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \pi u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.17)$$

que coincide con la segunda ley de Fick con D y $\langle v \rangle$ especificadas anteriormente.

C) Distribución Uniforme de Vacancias y Fuerza Externa Dependiente de la Posición.

Al igual que en los casos A y B; la probabilidad π es constante ya que la distribución de vacancias es uniforme y la condición de que la fuerza externa dependa de la posición significa que $\psi^+(x) \neq \psi^-(x)$ quedando la expresión para el flujo en la forma

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x} + \left[\pi u - \frac{\partial \pi D}{\partial x} \right] c \quad (3.18)$$

identificando la velocidad de arrastre como

$$\langle v \rangle = \pi u - \frac{\partial \pi D}{\partial x}$$

En este caso existen dos contribuciones a la velocidad de arrastre, uno πu , debido únicamente al hecho de que la fuerza externa existe y el otro, $\frac{\partial \pi D}{\partial x}$, debido al hecho de que la fuerza externa depende de la posición.

No encontramos, en la literatura, expresiones análogas a la (3.18) para el flujo, cuando en el proceso se establecen las condiciones especificadas en este caso.

Haciendo uso de la ecuación de continuidad y de la expresión para el flujo (3.18) obtenemos la segunda ley de Fick para este caso

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\pi D \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\pi u - \frac{\partial \pi D}{\partial x} \right] c \quad (3.19)$$

D) Distribución No Uniforme de Vacancias, Sin Fuerzas Externas.

En este caso la distribución no uniforme de vacancias significa que la probabilidad π depende de

la coordenada x y de la ausencia de fuerzas externas se tiene que $\psi^+ = \psi^- = \text{constante}$; es decir, $u=0$ y $D = \text{constante}$ quedando la expresión para el flujo en la forma

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \pi D}{\partial x} c \quad (3.20)$$

en donde la contribución a la velocidad de arrastre se debe únicamente a la no uniformidad en la distribución de vacancias.

En la literatura no encontramos expresiones análogas a la ecuación (3.20) para el flujo que establece con las condiciones marcadas para éste caso.

Haciendo uso de la ecuación de continuidad y de la expresión para el flujo dado por la ecuación anterior obtenemos la segunda ley de Fick para este caso!

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\pi D \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \pi D}{\partial x} c \right] \quad (3.21)$$

E) Distribución No Uniforme de Vacancias Con Fuerza Externa Constante.

En este caso la distribución no uniforme de vacancias significa que la probabilidad π depende de la coordenada x y cuando la fuerza externa es constante, se tiene que $\psi^+ \neq \psi^-$ con ψ^+ y ψ^- constantes, es decir $u \neq 0$ y $D = \text{constante}$, quedando la expresión para el flujo

$$J = -\pi D \frac{\partial c}{\partial x} + \left[\pi u + \frac{\partial \pi D}{\partial x} \right] c \quad (3.22)$$

teniendo en este caso dos contribuciones a la velocidad de arrastre, uno πu , debido a la existencia de la fuerza de arrastre y el otro, $\frac{\partial \pi D}{\partial x}$, debido a la no uniformidad en la distribución de vacancias.

Para este caso, existen en la literatura⁽⁸⁾ expresiones análogas para el flujo, sin embargo no se especifica cual es la razón por la cual el coeficiente de difusión depende de la posición.

En todos los casos particulares, hemos identificado al coeficiente de difusión como $D = \pi \cdot D$, entonces podemos atribuir dos causas por la cual D depende de la posición, una es por la existencia de distribuciones no uniformes de vacancias y la otra por la dependencia en la coordenada de la fuerza externa.

La ecuación (3.11) entonces nos describe el caso mas general, es decir, cuando existe dependencia en la coordenada de la fuerza externa y existe no uniformidad en la distribución de vacancias.

En el desarrollo de este capítulo no se ha tomado en cuenta el hecho de que en los procesos reales de difusión en cristales existe un factor de correlación característico del cristal determinado por la estructura de éste. Incluir este factor de correlación implica modificar la ecuación (3.1) o modificar la identificación del coeficiente de difusión dada en este capítulo.

C A P I T U L O IV.

"PROCESOS DE DIFUSION"

La teoría de procesos estocásticos permite estudiar a los sistemas físicos cuyos estados (o variables que lo caracterizan) varían en el tiempo de una forma aleatoria (estocástica). Si con es sistema que se desea estudiar se realizan n experimentos iguales (en las mismas condiciones) y atendemos al estudio de una de las variables que caracterizan al estado del sistema y se observa que esta variable toma valores diferentes (en cada uno de los n experimentos) a un mismo tiempo, habiendo partido del mismo estado inicial en los n experimentos, entonces se dice que esta variable tiene un comportamiento estocástico.

Como resultado de cada experimento se obtiene una función del tiempo (llamada realización), de la variable que es de interés.

Al conjunto de funciones del tiempo que se obtienen en los n experimentos se le llama proceso estocástico y lo denotaremos por:

$$\bar{X}(t, \xi) \quad (4.1)$$

donde ξ es el conjunto de realizaciones $(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n)$

Por facilidad en la interpretación de $\bar{X}(t, \xi)$, su estudio se puede desglosar como sigue:

1. Si t y ξ son variables entonces tenemos que $\bar{X}(t, \xi)$ representa una familia de funciones del tiempo:

$$\{ \chi_i(t) ; i=1, 2, 3, \dots \}$$

2. Si t es variable y ξ es fija tenemos una función única del tiempo $\chi(t)$.
3. Si t es fija y ξ variable tenemos una variable aleatoria $X = \{ \chi_i \}$.
4. Si t es fija y ξ es fija tenemos un número real.

Si consideramos el proceso completo $\bar{\chi}(t, \xi)$, se tiene que para cada t hay una variable aleatoria $\chi(t)$, entonces la función distribución de ésta dependerá, en general, de t . Denotando por $W(\chi, t) d\chi$ a la función distribución (de probabilidad), entonces

$$W(\chi, t) d\chi = P \{ \chi < X(t) < \chi + d\chi \}$$

Si se conocen todas las distribuciones de probabilidad posibles asociadas a todas las variables aleatorias que podamos tener

$$W_1(\chi, t) d\chi = P \{ \chi < X(t) < \chi + d\chi \}$$

$$W_2(\chi_1, t_1, \chi_2, t_2) d\chi_1 d\chi_2 = P \{ \chi_1 < X_1(t_1) < \chi_1 + d\chi_1, \chi_2 < X_2(t_2) < \chi_2 + d\chi_2 \}$$

⋮

$$W_n(\chi_1, t_1, \dots, \chi_n, t_n) d\chi_1 \dots d\chi_n = P \{ \chi_1 < X_1(t_1) < \chi_1 + d\chi_1, \dots, \chi_n < X_n(t_n) < \chi_n + d\chi_n \}$$

se conocerán todas las propiedades estadísticas de las variables aleatorias que caracterizan los estados que son accesibles al sistema; es decir se conocerá el proceso.

El conjunto de funciones W_i forma una jerarquía⁽²²⁾ en cuanto al conocimiento del proceso, entre mayor es el número de W_i que se conozcan, en mayor detalle se conoce el proceso; esto permite hacer una clasificación general de los procesos estocásticos en:

- a) Procesos Aleatorios Puros: Son procesos en los cuales conociendo solamente W_1 , el

b) Procesos no-Markovianos. Se denomina a todo proceso para el cual es necesario conocer W_i , con i mayor que dos, para determinarlo. En estos procesos la correlación entre valores sucesivos de la varia-

2. Si t es variable y ξ es fija tenemos una función única del tiempo $\chi(t)$.
3. Si t es fija y ξ variable tenemos una variable aleatoria $X = \{ \chi_i \}$.
4. Si t es fija y ξ es fija tenemos un número real.

Si consideramos el proceso completo $\bar{\chi}(t, \xi)$, se tiene que para cada t hay una variable aleatoria $\chi(t)$, entonces la función distribución de ésta dependerá, en general, de t . Denotando por $W(\chi, t) d\chi$ a la función distribución (de probabilidad), entonces

$$W(\chi, t) d\chi = P \{ \chi < \chi(t) < \chi + d\chi \}$$

Si se conocen todas las distribuciones de probabilidad posibles asociadas a todas las variables aleatorias que podamos tener

$$W_1(\chi, t) d\chi = P \{ \chi < \chi(t) < \chi + d\chi \}$$

$$W_2(\chi_1, t_1, \chi_2, t_2) d\chi_1 d\chi_2 = P \{ \chi_1 < \chi_1(t_1) < \chi_1 + d\chi_1, \chi_2 < \chi_2(t_2) < \chi_2 + d\chi_2 \}$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$W_n(\chi_1, t_1, \dots, \chi_n, t_n) d\chi_1 \dots d\chi_n = P \{ \chi_1 < \chi_1(t_1) < \chi_1 + d\chi_1, \dots, \chi_n < \chi_n(t_n) < \chi_n + d\chi_n \}$$

se conocerán todas las propiedades estadísticas de las variables aleatorias que caracterizan los estados que son accesibles al sistema; es decir se conocerá el proceso.

El conjunto de funciones W_i forma una jerarquía⁽²²⁾ en cuanto al conocimiento del proceso, entre mayor es el número de W_i que se conozcan, en mayor detalle se conoce el proceso; esto permite hacer una clasificación general de los procesos estocásticos en:

- a) Procesos Aleatorios Puros: Son procesos en los cuales conociendo solamente W_1 , el

proceso queda completamente determinado, con la consideración de que entre cualquier par de valores sucesivos de la variable no hay correlación.

- b) Procesos Markoffianos: Son procesos en los cuales conociendo W_2 el proceso queda determinado, se caracterizan por el hecho de que en estos procesos existe cierta correlación entre dos valores sucesivos de la variable.
- c) Procesos No-Markoffianos: Se denomina a todo proceso para el cual es necesario conocer W_i , con i mayor que dos, para determinarlo. En estos procesos la correlación entre valores sucesivos de la variable es mucho más fuerte que en el caso de los Markoffianos.

PROCESOS MARKOFFIANOS.

El tipo de proceso que nos interesa es el Markoffiano. Se tratará de definirlo con mas precisión. Si solamente es necesario conocer W_2 para describir el proceso, entonces, debe existir una condición que nos permita, a partir de W_2 , conocer las W_i ($i > 2$) para poder describir el proceso en forma completa. Daremos la condición y se verá que es suficiente.

Para este tipo de proceso la probabilidad condicional de que la variable χ esté en el intervalo $(\chi_n, \chi_n + d\chi_n)$ al tiempo t_n , dado que tomó los valores $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_{n-1}$, a los tiempos t_1, t_2, \dots, t_{n-1} (con $t_n > t_{n-1} > \dots > t_1$) respectivamente, depende solamente del valor que toma χ al tiempo t_{n-1} ; es decir, todo proceso Markoffiano queda caracterizado por la condición:

$$P_n(x_1 t_1, \dots, x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) = P_2(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \quad (4.2)$$

donde hemos usado la probabilidad condicional que, en general, se puede definir a través de la siguiente igualdad

$$W_n(x_1 t_1, \dots, x_n t_n) = W_k(x_1 t_1, \dots, x_k t_k) P_n(x_1 t_1, \dots, x_k t_k | x_{k+1} t_{k+1}, \dots, x_n t_n) \quad (4.3)$$

para $k = n-1$, e imponiendo la condición dada por la ecuación (4.2), queda

$$W_n^1(x_1 t_1, \dots, x_n t_n) = W_{n-1}(x_1 t_1, \dots, x_{n-1} t_{n-1}) P_2(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \quad (4.4)$$

Por otro lado, W_{n-1} puede escribirse de forma análoga a W_n , como en la ecuación (4.3), y haciendo

$k = n-2$ e imponiendo la condición dada por la ecuación (4.2) queda

$$W_{n-1}(x_1 t_1, \dots, x_{n-1} t_{n-1}) = W_{n-2}(x_1 t_1, \dots, x_{n-2} t_{n-2}) P_2(x_{n-2} t_{n-2} | x_{n-1} t_{n-1}) \quad (4.5)$$

sustituimos (4.5) en (4.4) y obtenemos

$$W_n(x_1 t_1, \dots, x_n t_n) = W_{n-2}(x_1 t_1, \dots, x_{n-2} t_{n-2}) P_2(x_{n-2} t_{n-2} | x_{n-1} t_{n-1}) P_2(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n)$$

Siguiendo este procedimiento podemos llegar hasta

$$W_n(x_1 t_1, \dots, x_n t_n) = W_2(x_1 t_1, x_2 t_2) P_2(x_2 t_2 | x_3 t_3) \cdots P_2(x_{n-1} t_{n-1} | x_n t_n) \quad (4.6)$$

A las probabilidades P_2 de las expresiones anteriores se les llama probabilidades de transición; estas al igual que las densidades de probabilidad W_i satisfacen las propiedades de:

a) Positividad:

$$P_2 \geq 0, \quad W_n \geq 0 \quad (4.7)$$

b) Normalización:

$$\int P_2(x_1 t_1 / x_2 t_2) dx_2 = 1, \quad \int W_n dx_1 \dots dx_n = 1 \quad (4.8)$$

c) Compatibilidad:

$$\int W_n dx_j = W_{n-1}(x_1 t_1, \dots, x_{j-1} t_{j-1}; x_{j+1} t_{j+1}, \dots, x_n t_n) \quad (4.9)$$

$$\int W_1(x_1) P_2(x_1 t_1 / x_2 t_2) dx_1 = W_1(x_2)$$

Entonces si usamos

$$P_2(x_i t_i / x_{i+1} t_{i+1}) = \frac{W_2(x_i t_i, x_{i+1} t_{i+1})}{W_1(x_i)}$$

la ecuación (4.6) queda como:

$$W_n(x_1 t_1, \dots, x_n t_n) = \frac{W_2(x_1 t_1, x_2 t_2) \dots W_2(x_{n-1} t_{n-1}, x_n t_n)}{W_1(x_2) W_1(x_3) \dots W_1(x_{n-1})} \quad (4.10)$$

Esto es, en un proceso Markoffiano las distribuciones de probabilidad de orden mayor o igual a tres quedan completamente determinadas a partir de la segunda distribución de probabilidad.

ECUACION DE FOKKER-PLANCK.

Para todo proceso Markoffiano existe una relación entre la probabilidad de transición entre dos estados del sistema y las probabilidades de transición de estos a un estado intermedio cualquiera.⁽²³⁾ Para encontrar esta relación tomemos a x_i como el valor que toma la variable x al

tiempo t_i y X_k el valor de la misma al tiempo t_k ($t_k > t_i$) y llamamos X_j al valor intermedio que toma la variable X al tiempo t_j ($t_i < t_j < t_k$); entonces, de la ecuación (4.10) obtenemos

$$W_3(X_i t_i, X_j t_j, X_k t_k) = W_2(X_i t_i, X_j t_j) P_2(X_j t_j | X_k t_k) \quad (4.11)$$

integramos la ecuación con respecto a X_j

$$\int W_3(X_i t_i, X_j t_j, X_k t_k) dX_j = \int W_2(X_i t_i, X_j t_j) P_2(X_j t_j | X_k t_k) dX_j$$

por la propiedad de compatibilidad (4.9) el lado izquierdo se reduce a $W_2(X_i t_i, X_k t_k)$ quedando entonces

$$W_2(X_i t_i, X_k t_k) = \int W_2(X_i t_i, X_j t_j) P_2(X_j t_j | X_k t_k) dX_j \quad (4.12)$$

Este resultado se conoce en la teoría de procesos estocásticos como Ecuación de Smoluchowsky y caracteriza a todo proceso de Markoff.

Si omitimos los índices de W y P y se hace $t_j = t$; $t_k = t + \tau$; $X_j = X$; $X_k = X_\tau$; $X_i = 0$; $t_i = 0$, la ecuación (4.12) queda expresada como

$$W(X_\tau, t + \tau) = \int W(X, t) P(X_\tau | X, t + \tau) dX \quad (4.13)$$

Introducimos la función característica del incremento aleatorio $X_\tau - X$, en un intervalo $[t, t + \tau]$ definida como la transformada de Fourier de la probabilidad condicional

$$\Theta(u, X) = \langle \exp[iu(X_\tau - X)] \rangle = \int \exp[iu(X_\tau - X)] P(X_\tau | X, t + \tau) dX_\tau \quad (4.14)$$

La transformada de Fourier inversa nos proporciona la distribución de probabilidad a partir de la función caracterís

tica

$$P(x_t | x_{t+\tau}) = \frac{1}{2\pi} \int \exp[-iu(x_t - x)] \Theta(u; x) du \quad (4.15)$$

Sustituyendo la ecuación (4.15) en (4.13) se tiene que

$$W(x_t, t+\tau) = \frac{1}{2\pi} \iint \exp[-iu(x_t - x)] \Theta(u; x) W(x, t) dx du \quad (4.16)$$

Por otra parte observamos que si en la ecuación (4.14) se deriva n veces con respecto a u y se evalúa en $u=0$, la integral del lado derecho se reduce a la expresión para el momento de orden n , es decir,

$$\left. \frac{d^n \Theta(u; x)}{du^n} \right|_{u=0} = i^n \int (x_t - x)^n P(x, t | x_t, t+\tau) dx_t = i^n m_n \quad (4.17)$$

Desarrollamos la función característica en serie de Maclaurin

$$\Theta(u; x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u^s}{s!} \left. \frac{d^s \Theta(u; x)}{du^s} \right|_{u=0} \quad (4.18)$$

e introducimos la ecuación (4.17) en (4.18)

$$\Theta(u; x) = 1 + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(iu)^s}{s!} m_s(x) \quad (4.19)$$

Usando este resultado en la ecuación (4.16) se obtiene

$$W(x_t, t+\tau) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \int m_s(x) W(x, t) dx \left[\frac{1}{2\pi} \int \exp[-iu(x_t - x)] (iu)^s du \right] \quad (4.20)$$

Por otra parte tenemos que:

$$\frac{1}{2\pi} \int \exp[-iu(x_t - x)] (iu)^s du = \left(-\frac{\partial^s}{\partial x_t^s} \right) \delta(x_t - x) \quad (4.21)$$

por lo que, sustituyendo e integrando con la función delta se obtiene

$$W(x_{\tau}, t+\tau) = W(x_{\tau}, t) + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(-\frac{\partial^s}{\partial x_{\tau}^s} \right) m_s(x_{\tau}) W(x_{\tau}, t) \quad (4.22)$$

De aquí, pasando al lado izquierdo el término $W(x_{\tau}, t)$, dividiendo los dos miembros de la igualdad entre τ y sacando el límite cuando $\tau \rightarrow 0$ se obtiene

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(-\frac{\partial^s}{\partial x^s} \right) W \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{m_s}{\tau}$$

Definiendo los coeficientes K_s como

$$K_s(x, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{m_s(x_{\tau})}{\tau} \quad (4.23)$$

se tiene finalmente la llamada Ecuación Estocástica que es válida en todo proceso de Markoff

$$\frac{dW}{dt} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(-\frac{\partial^s}{\partial x^s} \right) [K_s(x) W(x, t)] \quad (4.24)$$

Entre los procesos de Markoff existe una clase particular conocidos como procesos continuos, o procesos tipo difusión, y que se caracterizan porque $K_s = 0$ para $s > 2$, esto es en intervalos de tiempos pequeños. Para estos procesos la ecuación estocástica se reduce a la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{\partial}{\partial x} [K_1(x) W(x)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [K_2(x) W(x)] \quad (4.25)$$

la estructura de esta ecuación es la misma que la estudiada en los capítulos anteriores y de ahí que la clase de procesos que caracteriza se conozcan como procesos tipo difusión.⁽²⁴⁾

CONCLUSIONES

La difusión es un fenómeno muy complejo cuando se toma en cuenta todos los factores involucrados en él; a pesar de esto, es posible establecer un modelo microscópico muy simple como el del camino aleatorio ó del camino aleatorio modificado, para estudiar la difusión en cristales. Al formular este modelo no fue necesario especificar el tipo de estructura del cristal para obtener relaciones entre los parámetros macroscópicos de la difusión y los microscópicos que caracterizan al cristal. En el presente trabajo el modelo lo hemos considerado en su forma mas simple, sin embargo puede ser ampliado para considerar factores adicionales, como puede ser correlación u otros.

En los capítulos II, III y IV hemos llegado a ecuaciones que tienen la misma estructura que la ecuación de difusión, asentada en el capítulo I, pese a la naturaleza diferente de las hipótesis en que se sustenta cada capítulo. Esto es completamente justificable cuando se trata de los capítulos II y III pero no así con el capítulo I y IV, ya que si bien la teoría de procesos estocásticos, restringida a procesos continuos, permite encontrar una ecuación que gobierna la distribución de probabilidad, mediante la cual se pueden calcular promedios de cantidades relevantes para el proceso, no existe una identificación de términos entre ésta ecuación de Fokker-Planck y la ecuación generalizada de difusión del capítulo III. Para encontrar una identificación plena entre éstas ecuaciones es necesario responder una serie de interrogantes cuya respuesta no es simple y que forma parte de un programa de trabajo mas ambicioso que escapa del objetivo del presente trabajo.

- ECUACION DE CONTINUIDAD -

Sea $C(\vec{r}, t)$ la concentración de una sustancia en \vec{r} al tiempo t , $\vec{v}(\vec{r}, t)$ la velocidad de ésta en \vec{r} al tiempo t y V un volumen fijo arbitrario localizado en la región de interés delimitado por una superficie S . La cantidad de sustancia (número de moles) total dentro de V , será:

$$N = \int_V C(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

y la razón de cambio en el número de moles dentro de V está dado por:

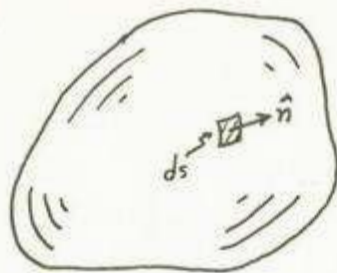
$$\frac{dN}{dt} = \int_V \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} d\vec{r} \quad (1)$$

con V fijo en el espacio.

Imponiendo la condición de que dentro de V no existan fuentes ó sumideros, la razón de cambio en el número de moles dentro de V debe estar dado por la razón a la cual la sustancia fluye a través de la superficie S .

Definimos un elemento de superficie vectorial $d\vec{S}$ tal que la magnitud de $d\vec{S}$ es igual al área de ds y la dirección de $d\vec{S}$ es normal, hacia afuera del volumen V . Si denotamos por \hat{n} al vector unitario dirigido hacia afuera del volumen cerrado, se tiene entonces que:

$$d\vec{S} = \hat{n} ds \quad (\text{ver figura})$$



Denotemos por \vec{J} al flujo de sustancia, entonces:

$$\vec{J} = c \vec{v}$$

y la componente de flujo, normal al elemento ds es $c \vec{v} \cdot d\vec{s}$. Integrando sobre toda la superficie S tenemos que:

$$\frac{dN}{dt} = - \int_S c \vec{v} \cdot d\vec{s}$$

será la razón total de flujo de sustancia a través de la superficie S . El signo negativo indica que un flujo de salida de sustancia conlleva un valor negativo de dM/dt , es decir que $\vec{v} \cdot d\vec{s}$ es menor que cero si \vec{v} apunta hacia adentro de V y es mayor que cero en caso contrario. La integral de superficie puede ser transformada a una divergencia de Gauss, que establece:

$$\int_S c \vec{v} \cdot d\vec{s} = \int_V \vec{\nabla} \cdot (c \vec{v}) d\vec{r}$$

es decir que,

$$\frac{dN}{dt} = - \int_V \vec{\nabla} \cdot (c \vec{v}) d\vec{r} \quad (2)$$

si restamos las ecuaciones (1) y (2), tenemos

$$\int_V \left[\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot c \vec{v} \right] d\vec{r} = 0$$

y dado que V es arbitrario se cumple que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot c \vec{v} = 0$$

que puede expresarse como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (3)$$

llamada Ecuación de Continuidad.

En los capítulos I, II y III se utilizó la ecuación (3) unidimensional, es decir, en la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

- SOLUCION A LA ECUACION DE DIFUSION -

La solución a la ecuación de difusión está determinada cuando se especifican las restricciones sobre los parámetros involucrados como D , $\langle v \rangle$, etc. y las condiciones a la frontera para la función que la satisface, además especificando las dimensiones de la muestra en donde se lleva a cabo el proceso.

En la frontera, entre medio ambiente y muestra se realiza un proceso cinético como puede ser, adsorción, reacción química, sublimación, etc. que está caracterizado por la constante cinética, esto hace necesario introducir la llamada constante de difusión efectiva, definida como:

$$\hat{D} = \frac{KD}{D/L^2 + K}$$

donde L es la llamada distancia de difusión, que representa la distancia media que recorre una partícula que se difunde durante un experimento ($L \sim \sqrt{Dt}$).

En base a lo anterior, en el proceso de difusión, pueden diferenciarse dos condiciones extremas:

- a) Cuando $\frac{D}{L^2} \ll K$, ($\hat{D} \approx D$), el proceso es llamado lento, en este caso predomina la difusión.
- b) Cuando $\frac{D}{L^2} \gg K$, ($\hat{D} \approx KL^2$), el proceso es llamado rápido, en este caso predomina la cinética en la frontera.

Si l es la dimensión de la muestra podemos to

mar el siguiente criterio para determinar cuando "suponer", en las ecuaciones, dimensión finita o infinita para la muestra. Si $L \ll \lambda$, diremos que la muestra es infinita y cuando $L \gg \lambda$, diremos lo contrario.

A continuación daremos la solución a la ecuación de difusión para diferentes condiciones.

Para todos los casos se resolverá la ecuación de difusión unidimensional.

a) Considerando el coeficiente de difusión constante, ausencia de fuerzas externas de arrastre y además con:

$$C(x, 0) = C_0 \delta(x - x_0) \quad -\infty < x < \infty$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Multiplicando por e^{ikx} ambos miembros de la ecuación (1) e integrando respecto a la variable x en todo el rango tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial t} dx = D \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \quad (2)$$

siendo

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial t} dx = \frac{\partial \tilde{C}(k, t)}{\partial t} \quad (3)$$

donde $\tilde{C}(k, t)$ es la transformada de Fourier de $C(x, t)$.

Resolviendo por partes la integral del lado derecho de la ecuación (2) encontramos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx = -k^2 \tilde{C}(k, t) \quad (4)$$

sustituyendo las ecuaciones (3) y (4) en (2) obtenemos

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = -k^2 D \tilde{c} \quad (5)$$

con la condición inicial

$$\tilde{c}(k, 0) = \frac{C_0 e^{ikx_0}}{\sqrt{2\pi}} = \tilde{C}_0 \quad (6)$$

la solución de la ecuación (5) es directa

$$\tilde{c}(k, t) = \tilde{C}_0 e^{k^2 D t} \quad (7)$$

entonces tomando la transformada de Fourier inversa en (7) con la condición (6) obtenemos

$$c(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t}}$$

que es una Gaussiana centrada en x_0 .

b) Considerando el coeficiente de difusión constante, ausencia de fuerzas externas de arrastre y además con:

$$\begin{aligned} c(0, t) &= C_0 & c(x, 0) &= f(x) & 0 \leq x \leq l \\ c(l, t) &= C_1 & & & t \geq 0 \end{aligned}$$

donde C_0 , C_1 son constantes dadas y $f(x)$ una función dada.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Se propone la solución del tipo:

$$c(x, t) = V(x) + W(x, t) \quad (2)$$

donde $V(x)$ es función independiente del tiempo que representa el estado estacionario y $W(x, t)$ una función que re-

presenta la desviación del estado estacionario.

Introduciendo (2) en (1):

$$\frac{d^2 v}{dx^2} = 0 \quad (3)$$

y

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (4)$$

Utilizando las condiciones a la frontera se tiene:

$$v(0) = C_0, \quad v(l) = C_1, \quad w(0, t) = 0, \quad w(l, t) = 0 \quad t \geq 0$$
$$w(x, 0) = f(x) - v(x) \quad 0 \leq x \leq l$$

Resolviendo la ecuación (3) se tiene

$$v(x) = C_0 + \frac{x}{l} (C_1 - C_0) \quad (5)$$

Podemos resolver la ecuación (4) por separación de variables, es decir, proponiendo:

$$w(x, t) = X(x)T(t) \quad (6)$$

introduciendo (6) en (4) y llamando $-\omega^2$ a la constante de separación, se tiene:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\omega^2 \quad (7)$$

y

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\omega^2 \quad (8)$$

de donde facilmente obtenemos que

$$X(x) = A' \cos \omega x + B' \sin \omega x \quad (9)$$

$$T(t) = C' \exp(-\omega^2 Dt) \quad (10)$$

donde A' , B' y C' son constantes. Sustituyendo (9) y (10) en (6):

$$W(x,t) = (A \cos \omega x + B \sin \omega x) \exp(-\omega^2 Dt) \quad (11)$$

donde $A = A'C'$ y $B = B'C'$.

Con la condición $W(0,t) = 0$ se tiene que $A = 0$, y con la condición $W(l,t) = 0$ se tiene que

$$B \sin \omega l \exp(-\omega^2 Dt) = 0$$

cuya solución no trivial ($B \neq 0$) viene dada cuando $\sin \omega l = 0$ que se cumple siempre que

$$\omega_r = \frac{r\pi}{l} \quad r = 1, 2, 3, \dots$$

Para cada r , podemos tomar una constante B_r , diferente de cero, como para cada r existe solución, la combinación lineal de éstas (para diferentes r) será solución, de tal forma que la ecuación (11) puede escribirse,

$$W(x,t) = \sum_{r=1}^{\infty} B_r \exp\left(-\frac{r^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin \frac{r\pi x}{l} \quad (12)$$

Introduciendo (5) y (12) en (2) obtenemos

$$C(x,t) = C_0 + \frac{x}{l}(C_1 - C_0) + \sum_{r=1}^{\infty} B_r \exp\left(-\frac{r^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \sin \frac{r \pi x}{l} \quad (13)$$

con la condición $w(x,0) = f(x) - v(x)$ se tiene que

$$\sum_{r=1}^{\infty} B_r \sin \frac{r \pi x}{l} = f(x) - v(x) \quad (14)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación (14) por el $\sin r' \pi x / l$ e integrando respecto a la variable x desde 0 hasta l , y utilizando la propiedad de ortogonalización se tiene que

$$B_r = \frac{2}{l} \int_0^l [f(x) - v(x)] \sin \frac{r \pi x}{l} dx$$

Sustituyendo la expresión de $v(x)$ dada por la ecuación (5) se reduce a:

$$B_r = \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \sin \frac{r \pi x}{l} dx + \frac{2}{r \pi} [(-1)^r C_1 - C_0] \quad (15)$$

Finalmente la ecuación (13) queda expresada como:

$$C(x,t) = C_0 + \frac{x}{l}(C_1 - C_0) + \sum_{r=1}^{\infty} \left\{ \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \sin \frac{r \pi x}{l} dx + \frac{2}{r \pi} [(-1)^r C_1 - C_0] \right\} \exp\left(-\frac{r^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \sin \frac{r \pi x}{l}$$

c) Considerando, el coeficiente de difusión constante, ausencia de fuerzas externas de arrastre y además:

$$C(x,0) = 0, \quad C(0,t) = C_0, \quad \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=l} = 0$$

$$0 < x < l, \quad t > 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Si resolvemos la ecuación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Y en la solución de esta hacemos la sustitución t por Dt se tiene la solución de la ecuación (1).

Tomando la transformada de Laplace en la ecuación (2) y utilizando la condición $C(x,0) = 0$ se tiene

$$\frac{d^2 \bar{C}(x,p)}{dx^2} = p \bar{C}(x,p) \quad (3)$$

la solución de la ecuación (3) es directa:

$$\bar{C}(x,p) = A \cosh \sqrt{p} x + B \sinh \sqrt{p} x \quad (4)$$

con A y B constantes de integración. Además con la condición $C(0,t) = C_0$ tenemos que $\bar{C}(0,p) = C_0/p$ y con la condición $(\partial C / \partial x)_{x=l} = 0$ se tiene que

$$\left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \right)_{x=l} = 0$$

Utilizando estos resultados obtenemos

$$\bar{C}(x,p) = C_0 \left[\frac{\cosh(l-x)\sqrt{p}}{p \cosh a \sqrt{p}} \right]$$

Tomando la transformada inversa de Laplace en la ecuación (5)

$$C(x,t) = C_0 \left[1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \cos \frac{(2n-1)(l-x)\pi}{2l} \right]$$

reemplazando t por Dt se obtiene finalmente

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right] \operatorname{sen} \left(\frac{2n-1}{2l} \right) \pi x \right\}$$

d) Considerando, el coeficiente de difusión constante, la presencia de una fuerza de arrastre constante externa y además

$$C(x, 0) = C_0 \delta(x - x_0) \quad -\infty < x < \infty$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \langle v \rangle \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

donde $\langle v \rangle$ es la velocidad media de arrastre.

Multiplicando la ecuación (1) por $\exp(ikx)$ e integrando respecto a la variable x tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial t} dx = D \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx - \langle v \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial x} dx \quad (2)$$

observando que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial x} dx = \frac{\partial \tilde{C}(k, t)}{\partial t} \quad (3)$$

donde $\tilde{C}(k, t)$ es la transformada de Fourier de $C(x, t)$.

Resolviendo por partes las integrales del lado derecho de la ecuación (2) quedan finalmente

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial C}{\partial x} dx = -ik \tilde{C}(k, t) \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx = -k^2 \tilde{C}(k, t) \quad (5)$$

Introduciendo las ecuaciones (4) y (5) en (2) tenemos

$$\frac{\partial \tilde{C}(k, t)}{\partial t} = - (Dk^2 - ik \langle v \rangle) \tilde{C} \quad (6)$$

La solución de la ecuación (6) es directa, quedando

$$\tilde{c}(k, t) = \tilde{c}_0 \exp \left[-(Dk^2 - ik\langle v \rangle) t \right]$$

donde $\tilde{c}_0(k, 0) = \frac{c_0 e^{ikx_0}}{\sqrt{2\pi}}$ entonces

$$\tilde{c}(k, t) = \frac{c_0 e^{ikx_0}}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-(Dk^2 - ik\langle v \rangle) t \right] \quad (7)$$

Sacando la transformada de Fourier inversa de la ecuación (7) y resolviendo la integral resultante, obtenemos finalmente

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - x_0 - \langle v \rangle t)^2}{4Dt} \right]$$

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Multicomponent Diffusion.
E. L. Cussler
Elsevier, 1976
- 2) Dictionary of Scientific Biography.
American Council of Learned Societies.
- 3) The scientific papers of James Clerk Maxwell.
Vol.II, pag 625
Edıtado por W. D. Niven
Dover Publ. Inc., N. Y. 1965
- 4) Difusi3n en Metales.
B. S. Bokshtein
MIR Moscu, 1980
- 5) Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals.
John R. Manning
D. Van Nostrand Co. Inc. 1968
- 6) Transport Phenomena.
R. Byron Bird; W. E. Stewart; E. N. Lightfoot
John Wiley and Sons Inc. 1960
- 7) Statistical Mechanics.
Donald A. Mc Quarrie
Harper and Row, 1976
- 8) Theory of Diffusion.
John R. Manning
en DIFFUSION, papers presented at a seminar of the American Society for Metals, 10, (1972)

- 9) Thermodynamics.
H. B. Callen
John Wiley and Sons 1960

- 10) Estadística Cuántica y Cinética Física.
Física Teórica Vol. 4
V. G. Levich, I. A. Vdovin, V. A. Miamlin
Reverté S. A. 1978

- 11) Fundamentos de Física Estadística y Térmica.
F. Reif
Mc Graw-Hill 1968

- 12) Reciprocal Relations in Irreversible Processes I y II.
L. Onsager
Phys. Rev. 37, 405, (1931); 38, 2265, (1931)

- 13) Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process.
I. Prigogine
Interscience Publishers 1967

- 14) Thermodynamics of Irreversible Processes.
S. R. de Groot
North-Holland publ. 1966

- 15) Non-Equilibrium Thermodynamics.
S. R. de Groot, P. Mazur
North-Holland publ. 1963

- 16) Thermodynamics of Irreversible Processes.
R. Haase
Addison-Wesley publ. 1969

- 17) Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics.
W. Yourgraw, A. van der Merwe y G. Raw
Dover Publ. 1982
- 18) Fisicoquímica.
G. W. Castellan
Fondo Educativo Interamericano S. A. 1976
- 19) Física de los Sólidos.
F. C. Brown
Reverté S. A. 1970
- 20) An Introduction to Probability Theory and its Applications.
Vol. I
W. Feller
Wiley 1957
- 21) Generalized Ecuations of Diffusion in a Crystal.
R. Sh. Malkovich
Sov. Phys. Solid State, 24, (2), 1982
- 22) On the Theory of the Brownian Motion II.
Ming Chen Wang, G. E. Uhlenbeck
Rev. Mod. Phys., 17, 323, (1945); aparecido en: Selected Papers on Noise and Stochastic Processes editado por N. Wax, Dover Publ. 1954.
- 23) Topics in the Theory of Random Noise, Vol. I.
R. L. Stratonovich
Gordon-Breach (1963)
- 24) Stochastics Processes in Physics and Chemistry.
N. G. Van Kampen
North-Holland (1981)