2. ① Derivation of Einstein equation

mobility $M = \frac{v}{F}$ … 단위 force당 velocity (F; driving force)

atom A의 flux $J_A = C_A \cdot v$ (C_A; concentration of A)

$\Rightarrow J_A = C_A \cdot v = C_A \cdot M \cdot F = -C_A \cdot M \cdot \nabla \mu$

$\mu = \mu_0 + \cancel{RT}\, kT \ln a_A$ 이므로,

$J_A = -C_A \cdot M \cdot kT \left\{ \frac{\partial \ln a_A}{\partial x} \right\}$

Fick's first law에서 $J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x}$

$\Rightarrow -D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} = -C_A \cdot M \cdot kT \left\{ \frac{\partial \ln a_A}{\partial x} \right\}$

$D = C_A \cdot M \cdot kT \left\{ \frac{\partial \ln a_A}{\partial C_A} \right\} = MkT \left\{ \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \right\}$

ideal solution에서는 $a_A = C_A$ (즉, ideal solution으로 assume)

$\therefore D = MkT \Rightarrow$ Einstein equation

② radius r인 particle이 liquid 내에서 받는 frictional force는,

$F = f \cdot v = 6\pi\eta r \cdot v$ (frictional coefficient $f = 6\pi\eta r$ by Stokes' law)

$\Rightarrow D = MkT = \frac{kTv}{F} = \frac{kTv}{6\pi\eta r v} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ … Stokes-Einstein equation

③ liquid 내에서 atom이 particle로 jumping할 경우,

$D = \nu\lambda^2$ … $[\nu] = s^{-1}$, λ ; jump distance … Diffusivity의 definition을 생각해보세요.

ν: jump frequency

$\therefore D = \nu\lambda^2 = \dfrac{kT}{6\pi\eta r}$

jump distance를 particle size로 assume하면, (or growth species, nucleation 관점에서는 barrier를 넘기 직전의 cluster)

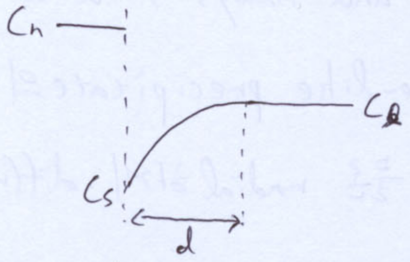
$\Rightarrow \lambda = 2r$

$\therefore$ jump frequency $\nu = \dfrac{kT}{6\pi\eta r\lambda^2} = \dfrac{kT}{3\pi\eta\lambda^3}$

(Text book의 equation 유도를 위해서는 jump distance λ가 cluster의 diameter와 같다는 가정이 필요합니다. 이 가정이 합당한지는 다같이 생각해봅시다.)

3. Growth of nanoparticle ~ diffusion-controlled growth

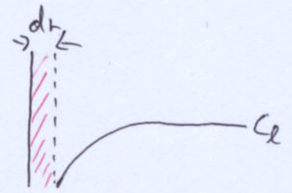
① method #1



C_l; bulk concentration (liquid or matrix)

C_s; concentration on the surface of particle

C_n; concentration in the particle



growth에 의해 늘어난 부피 $= 4\pi r^2 \cdot dr$

$\Rightarrow$ growth에 의해 incorporation된 atom수 $= (C_n - C_s) 4\pi r^2 dr$ ⋯ ①

~~dt 동안~~ diffusion에 의해 matrix에서 particle로 이동한 flux는,

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot 4\pi r^2 \quad \cdots [\#/sec]$$

$$\simeq D \frac{C_l - C_s}{d} \cdot 4\pi r^2 \quad \cdots$$

$$\Rightarrow J\,dt = D \cdot \frac{C_l - C_s}{d} \cdot 4\pi r^2 \cdot dt \ (\text{for } dt) \quad \cdots ②$$

⋯ # of atoms

① = ② 이므로,

$$D \cdot \frac{C_l - C_s}{d} 4\pi r^2\, dt = (C_n - C_s) 4\pi r^2\, dr$$

$$\frac{dr}{dt} = D \cdot \frac{C_l - C_s}{C_n - C_s} \cdot \frac{1}{d}$$

diffusion length $d \simeq r$ 이면 $\dfrac{dr}{dt} = D \cdot \dfrac{C_l - C_s}{C_n - C_s} \cdot \dfrac{1}{r}$

$C_n \gg C_s$ 이면 $C_n - C_s \simeq C_n = 1/V_m$ (V_m; molar volume of particle)

$\therefore \frac{dr}{dt} = D(C_\ell - C_s)\frac{V_m}{r}$

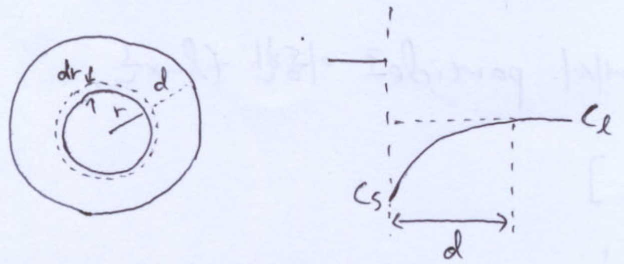
이 풀이의 경우 diffusion length $d \simeq r$ (particle radius)라는 가정이 필요합니다.

상변태 교재 ("Phase transformations in Metals and Alloys", 2nd edition by Porter & Eastering) p.283을 보시면, plate-like precipitate의 경우 diffusion length가 radius에 비례한다고 합니다. 물론 radial 하게 diffusion이 일어나기 때문에 complex 하다고 하네요.

② method #2

from Advances in Colloid and Interface Science, 28, 65 (1987)

∴ 김태훈씨께서 풀이를 해주셨습니다.



particle 표면 ($4\pi r^2$)으로 diffusion에 의해 들어가는 flux는,

$J = 4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \cdots [\#/sec]$

$r=r$ 에서 concentration $= C_s$, $r=r+d$에서 concentration $= C_\ell$ 이므로,

$J \cdot \frac{dr}{r^2} = 4\pi D\, dc$

$\int_r^{r+d} J \cdot \frac{dr}{r^2} = \int_{C_s}^{C_\ell} 4\pi D\, dc$

$\underbrace{\left\{-\frac{1}{r+d} + \frac{1}{r}\right\}}_{= \frac{d}{r(r+d)}} J = 4\pi D\,(C_\ell - C_s) \quad \therefore J = 4\pi D \cdot \frac{r(r+d)}{d}(C_\ell - C_s)$

$\cdots ①$

또한, dt 시간동안 particle에 incorporation된 flux를 생각하면, (늘어난 부피 고려)

$$J\,dt = \frac{4\pi r^2}{V_m}\,dr \quad \cdots \text{ 1번 풀이에서와 같습니다.}$$

$$\Rightarrow J = \frac{4\pi r^2}{V_m}\frac{dr}{dt} \quad \cdots ②$$

① = ② 이므로,

$$4\pi D \cdot \frac{r(r+d)}{d}(C_e - C_s) = \frac{4\pi r^2}{V_m}\frac{dr}{dt}$$

$$\therefore \frac{dr}{dt} = DV_m\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{d}\right)(C_e - C_s)$$

이 경우에는 $r+d \simeq d$ 이면 $\frac{dr}{dt} = D(C_e - C_s)\frac{V_m}{r}$ 이 됩니다.

각 system에 따라 C_e, C_s, d 등의 값이 다르기 때문에 assumption 또한 가부 여부가 달라지게 됩니다.

각자 생각해보고 어떤 가정이 맞을지 의견을 올려주시면 감사하겠습니다.