

3. Diffusion und Brechungsindex

Die Diffusion in und aus einer Schicht ist die Grundlage vieler Sensoreffekte, wobei sich die einzelnen Sensoren dann nur noch in der Art der Übersetzung in ein meßbares Signal unterscheiden. Bei optischen Sensoren dieser Art werden die in der optisch funktionellen Schicht induzierten Brechungsindexänderungen in ein Intensitätssignal übersetzt. Die Verknüpfung zwischen Teilchenkonzentration und der Brechzahländerung ist durch die Lorentz-Lorenz Gleichung gegeben, wonach die makroskopische Brechzahl eines Festkörpers von den Teilchendichten N_j (\equiv Konzentration) und den molekularen Polarisierbarkeiten α_j der vorhandenen Bestandteile abhängt [50,51]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (3.1)$$

Wird - etwa durch Diffusion - die Teilchendichte N_x mit der Polarisierbarkeit α_x hinzugefügt, ergibt sich:

$$\frac{(n + \Delta n)^2 - 1}{(n + \Delta n)^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j + \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x .$$

Mit $(\Delta n)^2 \ll 1$, was für induzierte Brechzahländerungen in der Regel gut erfüllt ist, ergibt sich daraus Δn in Abhängigkeit von der Teilchendichte N_x :

$$\Delta n = \frac{n^2 + 2}{\frac{6n}{n^2 + 2} - 2n} \cdot \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x \approx \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \cdot \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x \quad (3.2)$$

Den Verlauf von Δn als Funktion von $N_x \alpha_x / 3\epsilon_0$ zeigt Abbildung 3.1 für $n = 1.5$ und $\Delta n < 2 \times 10^{-2}$. In diesem Bereich verläuft die Brechzahländerung völlig linear zu $N_x \alpha_x / 3\epsilon_0$. Solange davon ausgegangen werden kann, daß die Polarisierbarkeit α_x eine Materialkonstante ist, gilt die Linearität zwischen der Brechzahländerung und der Teilchendichte bzw. Konzentration:

$$\Delta n \sim N_x \equiv c_x .$$

Diese Linearität gilt dabei nur unter der Annahme kleiner Brechzahländerungen, bei der Wechselwirkungen der Teilchen mit der Matrix vernachlässigbar und damit die Eigenschaften des Matrixmaterials, insbesondere N_j und α_j , unverändert bleiben.

Eine zeitlich und örtlich variierende Konzentration $c(x,t)$ hat demnach ein identisches Profil $\Delta n(x,t)$ für die induzierten Brechzahländerungen zur Folge.

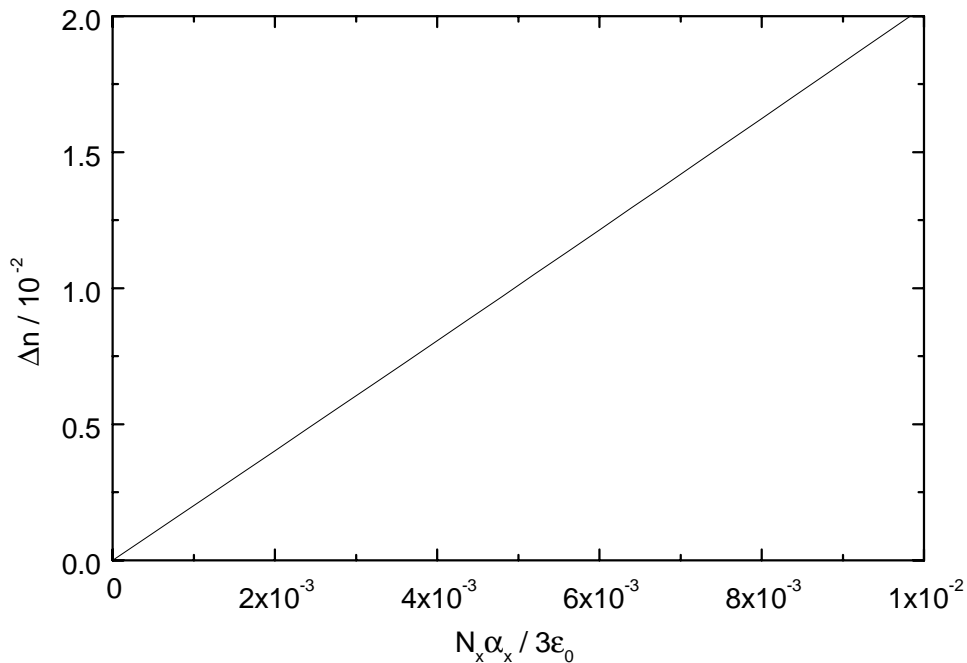


Abb. 3.1: Der lineare Verlauf der Brechzahländerung in Abhängigkeit von $N_x \alpha_x / 3\epsilon_0$ für $\Delta n < 0.02$.

Damit wird eine mathematische Behandlung der durch Diffusion induzierten Brechungsindexänderungen $\Delta n(x,t)$ auf Grundlage der Diffusionsgesetze möglich. Hier ergeben sich die Diffusionsprofile durch Lösen der Diffusionsgleichungen unter den für ein gegebenes System gültigen Rand- und Anfangsbedingungen. Im folgenden werden daher einige allgemeine Gesetze der Diffusion besprochen.

Die Diffusion bezeichnet den Teilchentransport in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern durch die mikroskopische Relativbewegung der Teilchen. Die physikalische Ursache der Diffusion ist die Brown'sche Molekularbewegung, einer regellosen Bewegung der Teilchen bedingt durch die in jedem Fluid oder Feststoff enthaltene thermische Energie ($T > 0$). Diese Bewegung führt immer zu einem Ausgleich vorhandener Unterschiede in der Dichte oder in der Konzentration eines Stoffgemisches. Ein gerichteter Teilchentransport durch Diffusion findet nur dann statt, wenn durch einen gegebenen Anfangszustand oder durch andere Einflüsse ein Konzentrationsgradient vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge wird hauptsächlich durch die Dichte der Diffusionsmedien bestimmt. In Gasen verläuft die Diffusion spontan durch die hohe Beweglichkeit der Teilchen, wogegen sie in Festkörpern durch Platzwechsel- oder Besetzungsvorgänge freier Volumina erfolgen kann.

Für den Fall einer isothermen und räumlich isotropen Diffusion ist der Zusammenhang zwischen Teilchenstromdichte \vec{j} und dem Gradienten der Konzentration c ist durch das 1. Fick'sche Gesetz gegeben:

$$\vec{j} = -D \cdot \vec{\nabla} c \quad (3.3)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist eine stoffspezifische Größe und hängt von der Art der diffundierenden Teilchen sowie dem Diffusionsmedium ab. D ist von der Dimension [Länge² Zeit⁻¹] und wird in der Regel in der Einheit cm²/s angegeben.

Durch die Verknüpfung des ersten Fick'schen Gesetzes mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

entsteht das 2. Fick'sche Gesetz, das die raum-zeitliche Änderung der Konzentration beschreibt:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \Delta c(\vec{r}, t) \quad (3.4)$$

Gleichung (3.4), die man auch als Diffusionsgleichung bezeichnet, ist eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung, die unter Berücksichtigung gegebener Anfangs- und Randbedingung zu lösen ist. Oft liegt der Konzentrationsgradient nur in einer Richtung vor und die Diffusionsgleichung läßt sich auf eine Dimension reduzieren:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

Die Lösung $c(x, t)$ beschreibt den örtlichen und zeitlichen Verlauf der Konzentration und wird auch als Konzentrationsprofil bezeichnet.

Die meisten Lösungen mit speziellen Anfangs- und Randbedingungen lassen sich aus der einfachsten speziellen Lösung, der sogenannten Grundlösung ableiten[52]:

$$c(x, t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right), \quad (3.6)$$

in der s die gesamte im abgeschlossenen System vorhandene Substanzmenge darstellt:

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) dx .$$

Für $t \rightarrow 0$ geht die Funktion $c(x, t)$ in eine Delta-Funktion über:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) = s \cdot \delta(x-x')$$

Demzufolge entspricht die Grundlösung der Anfangsbedingung einer bei $x = x'$ befindlichen Substanzmenge s , die sich für $t > 0$ gemäß $c(x, t)$ über den Ort x verteilt.

Eine weitere Lösung läßt sich sofort ableiten, wenn man nun annimmt, daß die Teilchen nur in eine Richtung $x > x'$ diffundieren können. Die Lösung für $x < x'$ wird dann bei $x = x'$ reflektiert und der Lösung für $x > x'$ überlagert. Da die zu überlagernden Lösungen hierbei identisch sind, ergibt sich ein Faktor 2 in Gleichung (3.6). Mathematisch genügt die Methode der Reflexion und Superposition der Randbedingung eines bei $x = x'$ verschwindenden Diffusionsstromes.

Ausgehend von der Grundlösung werden nun Lösungen für den gesamten Ortsraum gesucht, die einer allgemeinen Anfangsbedingung der Art

$$c(x, 0) = f(x)$$

genügen. Wegen der Linearität der Diffusionsgleichung gilt, daß jede beliebige Summe von speziellen Lösungen wieder eine spezielle Lösung ergibt.[53] Es ist also auch

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \quad (3.7)$$

eine Lösung der Diffusionsgleichung, vorausgesetzt, sie ist konvergent. Da für $t \rightarrow 0$ die Grundlösung eine δ -Funktion darstellt, gilt:

$$c(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta(x-x') dx' = f(x),$$

was genau der Anfangsbedingung entspricht.

Eine Besonderheit von Lösungen der Diffusionsgleichung (3.5) ist, daß die Konzentration nur von dem Quotienten $x/2\sqrt{Dt}$ abhängt [52], d.h. $c = c(x/2\sqrt{Dt})$ gilt.

Für jede konstante Konzentration folgt daraus:

$$x/\sqrt{t} = \text{const} \Leftrightarrow x = \text{const} \cdot \sqrt{t} \quad (3.8)$$

Anschaulich bedeutet dies, daß sich die von einer bestimmten Teilchenkonzentration zurückgelegten Wege wie die Wurzeln der Diffusionszeiten verhalten. Diese allgemeine, experimentell nachweisbare Eigenschaft kann sehr hilfreich bei der Beurteilung von Diffusionsproblemen sowie bei der Planung und Auswertung von Diffusionsexperimenten sein.

Betrachtet man eine bei $t = 0$ konstante Konzentration im linken Halbraum, also folgende Anfangsbedingung:

$$\left. \begin{array}{l} c = c_0 \quad , \quad x < 0 \\ c = 0 \quad , \quad x > 0 \end{array} \right\} t = 0,$$

so erhält man mit Gleichung (3.7) die folgende Lösung:

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^0 \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\xi^2) d\xi \right]$$

Hierbei bezeichnet man Integrale der Form

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi = \operatorname{erf}(x)$$

als Errorfunktion $\operatorname{erf}(x)$, für die folgende wichtige Beziehungen gelten:

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x) \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1.$$

Damit ergibt sich das Konzentrationsprofil für die einseitig unendlich ausgedehnte Anfangsverteilung zu:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf}(\infty) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (3.9)$$

wobei man die Funktion $1 - \operatorname{erf}(x)$ auch als komplementäre Errorfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ bezeichnet. Der in Abbildung 3.2 dargestellte Verlauf dieses Konzentrationsprofils als Funktion des Ortes x zeigt die Aufweichung der Anfangsverteilung bis zum völligen Konzentrationsausgleich bei $t = \infty$. Deutlich zu erkennen ist, daß die Substanzabnahme im linken Halbraum zu jedem Zeitpunkt gleich der Substanzzunahme im rechten Halbraum ist.

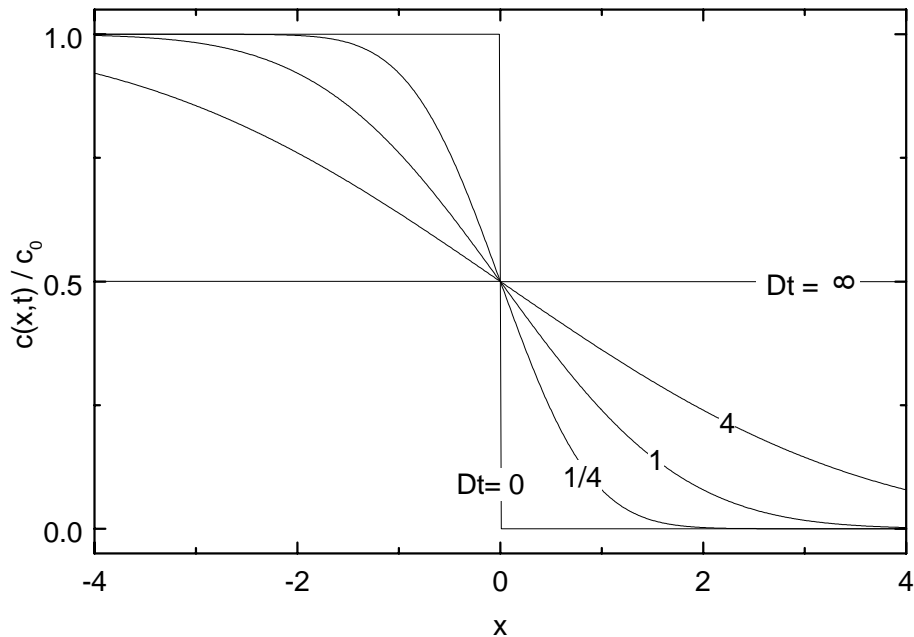


Abb. 3.2: Verlauf der komplementären Errorfunktion über den Ort x für verschiedene Dt , wobei für x und \sqrt{Dt} beliebige, aber identische Längeneinheiten gelten.

Aus dieser Lösung läßt sich sofort die Lösung für den rechten Halbraum ($x > 0$) angeben, die der Randbedingung einer zu allen Zeiten konstanten Konzentration c_0 an der Stelle $x = 0$ und der Anfangsbedingung $c(x,0) = 0$ für $x > 0$ genügt. In Gleichung (3.9) ist dazu lediglich $c_0/2$ durch c_0 zu ersetzen, so daß nun gilt:

$$c(x,t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (3.10)$$

Diese Funktion beschreibt den zeitlichen und räumlichen Verlauf eines von links eindiffundierten Konzentrationsprofils im rechten Halbraum, wenn man im linken Halbraum die Konzentration konstant hält. Im Experiment wird diese Randbedingung oft durch ein unendliches Teilchenreservoir oder durch ein strömendes Fluid (Gas oder Flüssigkeit) konstanter Teilchenkonzentration realisiert. Je nach Anfangsbedingungen oder weiteren Randbedingungen setzen sich die meisten Lösungen dann aus dieser Funktion zusammen. Insbesondere läßt sich bei dieser Lösung auch sofort erkennen, daß $c = c(x/2\sqrt{Dt})$ gilt.