Доклады Академии Наук СССР
1947. Том LVI, № 7

ФИЗИКА

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ

О РОЛИ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССЕ САМОВОЗГОРАНИЯ

Проблема расчета диффузии частиц, физические свойства которых или непрерывно или спонтанно меняются в ходе процесса так, что частицы одного типа могут переходить в частицы иного типа, имеет весьма большое значение для ряда разделов физики и химии. Настоящая работа посвящена общей постановке задачи, выводу основных уравнений и разработке метода их решения.

1. Пусть в рассматриваемом пространстве имеются частицы различных типов $M_1, M_2, \ldots, M_\mu$. В ходе диффузии этих частиц имеют место процессы, в результате которых частицы j-типа превращаются (трансмутируют) в частицы i-типа. Например:

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl;$$
$$HCl^* + H_2 \rightarrow HCl + 2H \text{ и т. п.}$$

Физические свойства частиц характеризуются параметром α (в общем случае каждая частица может характеризоваться рядом таких параметров $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$).

Рассмотрим элемент объема, положение которого определено радиусом-вектором $R(x, y, z)$. Обозначим через $U_i(x, y, z, t, \alpha)\,d\alpha$ концентрацию частиц M_i, физические свойства которых характеризуются величиной параметра α, лежащей в интервале от α до $\alpha+d\alpha$.

Концентрация этих частиц меняется, во-первых, вследствие диффузии.

Выражение $D_i(\alpha)\left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 U_i}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 U_i}{\partial z^2}\right)d\alpha$, где $D_i(\alpha)$—коэффициент диффузии, дает нам, как легко видеть, ежесекундное приращение концентрации $U_i d\alpha$ за счет преобладания входа частиц данного типа в рассматриваемый объем над выходом их (вследствие диффузии) из этого объема. Кроме того, число частиц меняется вследствие трансмутаций внутри объема dV. Пусть $W_{ij}(\alpha, \alpha')\,d\alpha\,d\alpha'\,dt$ есть вероятность того, что произойдет событие, при котором частица M_j, имеющая характеристический параметр, лежащий в пределах от α' до $\alpha'+d\alpha'$, превратится за время dt в $\varkappa_{ij}(\alpha, \alpha')$ частиц M_i, у которых характеристический параметр имеет значение, лежащее в пределах от α до $\alpha+d\alpha$. Тогда

$$\sum_j d\alpha \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} [\varkappa_{ij}(\alpha, \alpha') - \delta_{ij}\delta_{\alpha\alpha'}]\, W_{ij}(\alpha, \alpha')\, U_j(\alpha')\, d\alpha',$$

где $\delta_{\alpha\alpha'}$ — функция Дирака, даст нам ежесекундное увеличение концентрации $U_i d\alpha$ частиц i-сорта за счет трансмутаций, происходящих внутри объема dV.

Скорость изменения концентрации $U_i d\alpha$ за счет диффузии и трансмутаций выразится, таким образом, системой следующих интегро-дифференциальных уравнений *

$$\frac{\partial U_i(\alpha)}{\partial t}=D_i(\alpha)\,\Delta U_i(\alpha)+\sum_j\int\limits_{\alpha_1}^{\alpha_2}a_{ij}(\alpha,\alpha')\,U_j(\alpha')\,d\alpha'\quad(i,j=1,2,\ldots,\mu),\tag{1}$$

где $a_{ij}(\alpha,\alpha')=[\varkappa_{ij}(\alpha,\alpha')-\delta_{ij}\delta_{\alpha\alpha'}]\,W_{ij}(\alpha,\alpha')$.

В случае, когда свойства рассматриваемой среды, где происходит диффузия и трансмутация частиц, с течением времени не меняются (по крайней мере в рассматриваемом интервале времени), коэффициент диффузии $D_i(\alpha)$ и коэффициенты трансмутаций a_{ij} мы можем рассматривать не зависящими от t.

Следует отметить, что в некоторых случаях Δ приходится заменять более общим оператором L. Излагаемый далее метод применим и в этом случае.

2. Пусть ψ_n — характеристические функции уравнения

$$L\psi=\lambda_n\psi.\tag{2}$$

Здесь через λ_n обозначены собственные значения оператора L. Они должны быть определены при учете граничных условий. В простейшем случае на граничной поверхности $f(x,y,z)=0$ рассматриваемого пространства имеем

$$[U_i(x,y,z,t,\alpha)]_f=0.\tag{3}$$

Разложим искомую функцию $U_i(x,y,z,t,\alpha)$ в ряд по характеристическим функциям ψ_n

$$U_i=\sum_n c_{in}(\alpha,t)\,\psi_n(x,y,z),\tag{4}$$

что возможно, если система ψ_n является замкнутой.

Подстановка (4) в (1) дает после приравнивания нулю коэффициентов при ψ_n

$$\frac{dc_{in}(\alpha,t)}{dt}=\lambda_n D_i(\alpha)\,c_{in}(\alpha,t)+\sum_j\int\limits_{\alpha_1}^{\alpha_2}a_{ij}(\alpha,\alpha')\,c_{jn}(\alpha',t)\,d\alpha'.\tag{5}$$

Отсюда, после подстановки

$$c_{in}(\alpha,t)=c_{in}(\alpha)\,e^{k_n t},\tag{6}$$

получаем

$$[k_n-\lambda_n D_i(\alpha)]\,c_{in}(\alpha)=\sum_j\int\limits_{\alpha_1}^{\alpha_2}a_{ij}(\alpha,\alpha')\,c_{jn}(\alpha')\,d\alpha'.\tag{7}$$

Разобьем интервал $\alpha_2-\alpha_1$ изменения параметра α частицы M_1 на ν отрезков величиной δ и перенумеруем их от 1 до ν. Для второй частицы мы перенумеруем соответствующие интервалы от $\nu+1$ до 2ν и т. д.

Всего мы получим $\nu\mu=N$ интервалов и соответствующее число значений $c_{in}(\alpha_l)=c_{pn}$.

* Мы пренебрегаем здесь непосредственным взаимодействием активных центров друг с другом. Его учет приводит к необходимости введения членов, пропорциональных $U_i(\alpha)\,U_j(\alpha')$. Эти члены необходимо, например, учитывать при объяснении явления колец Лизеганга.

Тогда уравнение (7) даст нам систему линейных уравнений

$$[k-\lambda_n D_p]\,c_{pn}=\sum_q a_{pq}c_{qn}, \tag{8}$$

где через a_{pq} обозначены $\int\limits_{\alpha_r}^{\alpha_r+\delta} a_{ij}(\alpha_l,\alpha_r)\,d\alpha$. При этом $p, q=1,2,\ldots,N$.

Для того чтобы эта система однородных уравнений была разрешима, необходимо выполнение условия

$$A(\lambda_n, k)=\begin{vmatrix} -k+\lambda_n D_1+a_{11} & a_{12}\ldots \\ a_{21} & -k+\lambda_n D_2+a_{22}\ldots \\ a_{31} & a_{32}\ldots \\ \ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \end{vmatrix}=0. \tag{9}$$

Характеристическое уравнение (9) имеет N корней $k_{1n}, k_{2n},\ldots, k_{Nn}$. Вследствие этого, соответственно (6), значение коэффициента $c_{qn}(t)$ в выражении

$$U_q(t)=U_i(\alpha_l,t)=\sum_n c_{qn}(t)\,\psi_n(x,y,z)$$

определится суммой

$$c_{qn}(t)=\sum_p c_{pn}^{(q)}\exp k_{pn}t, \tag{10}$$

где коэффициенты $c_{pn}^{(q)}$ определяются из начальных условий.

Процесс будет затухающим, если действительные части всех корней k_{pn} уравнения (9) отрицательны. Он будет, однако, самоускоряющимся, если имеется хотя бы один положительный корень*. Величина этого корня при достаточно малом его значении определяется, как мы показали ранее ([1]), выражением

$$k_n^+=\frac{A(\lambda_n,0)}{\sum_i A_i(\lambda_n,0)}, \tag{11}$$

где $A_i(\lambda_n, 0)$ — главные миноры $A(\lambda_n, 0)$. Пусть $\lambda_n<0$.

Обозначим через $|\lambda_0|$ нижнюю границу спектра L, т. е. минимальное значение в ряду чисел $|\lambda_n|$. Тогда, если $k_0=(k_n^+)_{\lambda_n=\lambda_0}$ хотя и положительно, но достаточно близко к нулю, то $(k_n')_{\lambda_n\neq\lambda_0}$ будет иметь уже отрицательное значение.

При указанных условиях в общем решении

$$U_q(t)=\sum_n\sum_p c_{pn}\psi_n\exp k_{pn}t \tag{12}$$

при достаточно большом значении t останется лишь член, соответствующий положительному значению k_{pn}, т. е. k_0. Тогда функция распределения примет следующий простой вид:

$$U_q=c_{q0}\psi_0\exp k_0 t. \tag{13}$$

* Комплексный корень с положительной вещественной частью привел бы к осциляциям с нарастающей амплитудой.

Условие перехода от затухания к самоускорению, согласно (11) и (13), выразится в виде

$$A(\lambda_0, 0) = 0. \tag{14}$$

Диагональными членами детерминанта $A(\lambda_0, 0)$ являются выражения

$$a_{pp} - |\lambda_0| D_p = (\varkappa_{pp} - 1) W_{pp} - |\lambda_0| D_p \quad (p = 1, 2, \ldots, N). \tag{15}$$

Здесь W_{pp} есть вероятность, что частица с параметром α_p после трансмутации дает $\varkappa_{pp}$ частиц того же типа, т. е. трансмутация в данном случае дает или размножение (при $\varkappa_{pp} > 1$) или гибель (при $\varkappa_{pp} = 0$).

При $\varkappa_{pp} < 1$ мы имеем частичную регенерацию.

Пример. Пусть рассматриваемое пространство имеет форму плоского слоя толщиной R_0.

Пусть $\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0$; $\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$.

Тогда, согласно (2), $\psi_n = f_n \cos l_n x$, $\lambda_n = -l_n^2$. Вследствие (3)

$$l_n R_0 = (2n + 1)\pi.$$

При достаточно малых $D_i |\lambda_0| / |a_{ii}|$, т. е. при сравнительно малых коэффициентах диффузии D_i и больших a_{ii}, полагая в (9) $k_0 = 0$, имеем:

$$R_0 = \pi \sqrt{\frac{\Sigma D_p A_p(0)}{A(0)}}. \tag{16}$$

В случае, когда условие (3) относится к сфере, имеем

$$\psi_n = f_n' Y(\theta, \varphi) \frac{J_{n+1/2}(l_n R)}{\sqrt{R}}, \tag{17}$$

т. е.

$$\psi_0 = f_0 \frac{\sin l_0 R}{l_0 R},$$

условие (3) дает $l_0 R_0 = \pi$, где R_0—критический радиус сферы.

Сравнивая случай $D_i = 0$ со случаем $D_i \neq 0$, мы приходим к следующей теореме: *диффузия приводит к понижению эффективного значения математического ожидания регенерации a_{pp} на величину $\lambda_0 D_p$; коэффициенты трансмутаций a_{pq} (при $p \neq q$) остаются при этом неизменными.*

Поступило
23 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Акулов, ДАН, **48**, № 9 (1945); **54**, № 5 (1946).