Доклады Академии Наук СССР
1951. Том LXXVIII, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член Академии наук БССР Н. С. АКУЛОВ,
Ю. Л. РАБИНОВИЧ и В. И. СКОБЕЛКИН

О ДИФФУЗИИ ЧАСТИЦ, СОЕДИНЕННОЙ С ЦЕПНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

В предыдущем сообщении [1] одним из нас был рассмотрен процесс диффузии трансмутирующих * частиц в предположении, что начальные концентрации и коэффициенты диффузии для всех частиц одинаковы. При этом были получены достаточно общие выражения для изменения концентрации этих частиц в зависимости от времени, а также общие выражения для скорости распространения диффузионных волн. В настоящей статье исследуются те же явления, но при любых начальных концентрациях u_{p0} и различных коэффициентах диффузии D_p.

Система уравнений относительно концентраций u_p для n типов частиц в этом случае примет вид [1]:

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = D_p \Delta u_p + \sum_{q=1}^{n} a_{pq} u_q, \quad p = 1, 2, \ldots, n. \tag{1}$$

Начальные условия: при $t = 0$ $\quad u_p = u_{p0}$.

Путь **x**, **y**, **z** есть тройка векторов с компонентами x_1, x_2, x_3; y_1, y_2, y_3; z_1, z_2, z_3. Положим

$$U_p(\mathbf{z}, t) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \int_{-\infty}^{\infty} u_p(\mathbf{x}, t)\, e^{i\mathbf{x}\mathbf{z}}\, dx. \tag{2}$$

Тогда

$$u_p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \int_{-\infty}^{\infty} U_p(\mathbf{z}, t)\, e^{-i\mathbf{x}\mathbf{z}}\, dz, \tag{3}$$

где dx, dz — элементы объемов пространств **x**, **z**.

Функции U_p и u_p образуют пару трансформаций Фурье. Умножим все члены системы (1) на $\frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} e^{i\mathbf{x}\mathbf{z}}$ и проинтегрируем по x. Принимая во внимание (2) и интегрируя лапласиан дважды по частям, найдем:

$$\frac{\partial U_p(\mathbf{z}, t)}{\partial t} = -D_p \mathbf{z}^2 U_p(\mathbf{z}, t) + \sum_{q=1}^{n} a_{pq} U_q(\mathbf{z}, t). \tag{4}$$

Система (4) имеет общий интеграл вида:

$$U_p = \sum_{m=1}^{n} c_{pm}\, e^{\varkappa_m t}, \tag{5}$$

где c_{pm} — функции $\mathbf{z}^2$, а $\varkappa_m$ — корни характеристического уравнения системы (4) вида:

* Т. е. таких частиц, которые, взаимодействуя со средой, где они диффундируют, могут превращаться в другие частицы с новыми свойствами.

$$A(\varkappa, \mathbf{z}^2) = \begin{vmatrix} a_{11} - D_1 \mathbf{z}^2 - \varkappa & a_{12} & \ldots & a_{1n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1} & a_{n2} & \ldots & a_{nn} - D_n \mathbf{z}^2 - \varkappa \end{vmatrix} = |a^*_{pq} - \delta_{pq} \varkappa| = 0;$$

(6)

$$a^*_{pq} = a_{pq}; \quad \delta_{pq} = 0; \quad p \neq q; \quad a^*_{pp} = a_{pp} - D_p \mathbf{z}^2; \quad \delta_{pp} = 1.$$

Ограничимся случаем простых корней $\varkappa$. Тогда n функций, например c_{1m}, определятся однозначно из начальных условий, а остальные $n(n-1)$ функций c_{pm} выразятся линейно через c_{1m}. Подставляя найденные функции c_{pm} в (5), получим

$$U_p(\mathbf{z}, t) = \sum_r \sum_m c^{(p)}_{rm} e^{\varkappa_m t} \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} \int_{-\infty}^{\infty} u_{r0}(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{x}\mathbf{z}} dx, \tag{7}$$

где $c^{(p)}_{rm}$ — определенные функции чисел a_{pq} и $n-1$ переменных $(D_1 - D_j)\mathbf{z}^2$.

Согласно (2), (3) и (7) решение системы (1) представится как трансформация Фурье функции U_p:

$$u_p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^{n} \sum_{r=1}^{n} \int_{-\infty}^{\infty} u_{r0}(\mathbf{y}) dy \int_{-\infty}^{\infty} c^{(p)}_{rm} e^{\varkappa_m t - i\mathbf{z}(\mathbf{x}-\mathbf{y})} dz. \tag{8}$$

Формула (8) дает общий вид решения системы (1), удовлетворяющего заданным начальным условиям.

Рассмотрим специальные случаи.

1. $D_1 = D_2 = \ldots = D_n = D$. В этом случае $\varkappa_m = k_m - D\mathbf{z}^2$, где k_m будут корнями характеристического уравнения $A(k, 0) = |a_{pq} - \delta_{pq} k| = 0$ и не зависят от $\mathbf{z}$.

Формула (8) тогда примет вид

$$u_p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi D t})^3} \sum_m \sum_r c^{(p)}_{rm} e^{k_m t} \int_{-\infty}^{\infty} u_{r0}(\mathbf{y}) e^{-(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/4Dt} dy. \tag{9}$$

2. $D_i = D_j = D; \quad u_{i0} = u_{j0} = u_0; \quad i, j = 1, 2, \ldots, n$. В этом случае

$$u_p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi D t})^3} \int_{-\infty}^{\infty} u_0(\mathbf{y}) e^{-(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2/4Dt} dy \sum_{m=1}^{n} A_{pm} e^{k_m t}, \tag{10}$$

где $A_{pm} = \sum_{r=1}^{n} c^{(p)}_{rm}(a_{pq}, 0)$. Формула (10) была получена в работе ([1]).

3. Пусть $D_i \neq D_j$, $i \neq j$. Зададим начальные распределения концентраций в виде $N_i \delta$, где δ — функция Дирака с особенностью в точке $\mathbf{x} = 0$, а N_i — постоянные. Тогда (8) примет вид

$$u_p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^{n} N_m \int_{-\infty}^{\infty} A_{pm}(\mathbf{z}^2) e^{\varkappa_m t - i\mathbf{x}\mathbf{z}} dz = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{m=1}^{n} N_m e^{k_m t} v_{pm}(\mathbf{x}, t), \tag{11}$$

где

$$A_{pm} = \sum_{r=1}^{n} c^{(p)}_{rm}(a_{pq}, (D_i - D_j)\mathbf{z}^2), \tag{12}$$

$$v_{pm}(\mathrm{x}, t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} A_{pm}(\mathrm{z}^2)\, e^{-h_m t - i\mathrm{x}\mathrm{z}}\, dz, \tag{13}$$

$$h_m(\mathrm{z}^2) = k_m - \varkappa_m(\mathrm{z}^2). \tag{14}$$

Из (11) может быть получена формула для скорости распространения сферических волн постоянных концентраций $\vec{\lambda}$. Для этого положим $x = \lambda t$ и рассмотрим функцию $\zeta = h_m(\mathrm{z}^2) + i\lambda z = \xi + i\eta$, которая взаимно-однозначно отображает вещественную ось $-\infty < z < \infty$ на параболическую кривую L (рис. 1), определяемую уравнением $\xi = h_m(\eta^2 / \lambda^2)$.

Интеграл (13) может быть представлен в виде:

$$v(\lambda t, t) = V(t) = \int\limits_L \frac{A_{pm}}{d\zeta / dz} e^{-t\zeta} d\zeta, \tag{15}$$

где $A_{mp} / \zeta'(z) = \psi(\zeta)$. Контур L можно заменить петлей C (пунктир на рис. 1), проведенной из точки $\zeta = \infty$ по направлению оси ξ вокруг особых точек функции $\psi(\zeta)$, лежащих в правой полуплоскости, причем доминирующую роль в интеграле (15) играет особая точка, ближайшая к мнимой оси. Точка $\zeta_0 = \zeta(z_0)$ будет особой точкой $\psi(\zeta)$, если $\zeta'(z_0) = 0$. Тогда в окрестности ζ_0 имеет место разложение функции $z(\zeta)$ в ряд вида

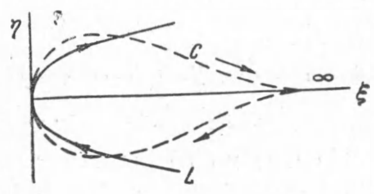

Рис. 1

$$z = z_0 + \sqrt{\frac{2}{\zeta''(z_0)}} \sqrt{\zeta - \zeta_0} + \ldots,$$

откуда

$$\psi(\zeta) = B_{0m}(\zeta - \zeta_0)^{-1/2} + B_{1m} + B_{2m}(\zeta - \zeta_0)^{1/2} + \ldots \tag{16}$$

Доминирующий член интеграла $V(t)$ принимает вид

$$2B_{0m} \sqrt{\frac{\pi}{t}}\, e^{-t\zeta_0}. \tag{17}$$

Если дано λ, то z_0 определяется уравнением

$$i\lambda + \sum_{n=1}^{\infty} 2n\alpha_{mn} z_0^{2n-1} = 0, \tag{18}$$

откуда

$$\zeta_0 = -\sum_{n=1}^{\infty} (2n - 1)\, \alpha_{mn} z_0^{2n}. \tag{19}$$

Чтобы λ было вещественным, положим $z_0 = i\vartheta_0$. Тогда

$$\lambda = -2\overline{D}_m \vartheta_0 + 4\alpha_{m2} \vartheta_0^2 + \ldots \tag{20}$$

При малых ϑ_0 имеем $\zeta_0 = \lambda^2 / 4\overline{D}_m$ и

$$V_m(t) \sim B_m t^{-1/2} e^{-\lambda^2 t / 4\overline{D}_m}. \tag{21}$$

Таким образом,

$$u_p(\lambda t, t) \sim t^{-1/2} \sum_m B_m. \tag{22}$$

Из (22) находим выражение для квадрата скорости распространения цепно-диффузионных волн при вещественных k_m:

$$\lambda^2 = \max\{4k_1\overline{D}_1;\ 4k_2\overline{D}_2;\ \ldots;\ 4k_n\overline{D}_n\}, \tag{23}$$

причем

$$\overline{D}_m = \frac{D_1 A_{11}^{(m)} + D_2 A_{22}^{(m)} + \ldots + D_n A_{nn}^{(m)}}{A_{11}^{(m)} + A_{22}^{(m)} + \ldots + A_{nn}^{(m)}} = \sum_{i=1}^{n} D_i \delta_{im}, \tag{24}$$

где $A_{ii}^{(m)}$ — главные миноры определителя $A(k_m, 0)$, $\delta_{im} = A_{ii}^{(m)} \Big/ \sum\limits_{j=1}^{n} A_{jj}^{(m)}$. Так как $\sum\limits_{i=1}^{n} \delta_{im} = 1$, то $\overline{D}_m$ можно рассматривать как математическое ожидание D_m или его среднее значение.

Если, согласно (23), $\lambda^2 < 0$, то распространения нет, и с течением времени частицы u_p гибнут.

Можно получить асимптотическую формулу по t для любого ограниченного $\mathbf{x}$

$$u_p(\mathbf{x}, t) \sim t^{-3/2} \sum e^{(k_m t - \mathbf{x}^2 / 4D_m t)}, \tag{25}$$

где k_m и D_m удовлетворяют неравенствам

$$\operatorname{Re} k_1 > \operatorname{Re} k_2 > \ldots > \operatorname{Re} k_n; \quad D_1 < D_2 < \ldots < D_n. \tag{26}$$

Из (22) и (25) вытекает закон подобия для концентраций при достаточно большом t, полученный ранее ([1]) для случая равных коэффициентов диффузии. В частности, из (25) следует, что при достаточно большом t

$$\frac{du_p}{dt} = k_1 u_p. \tag{27}$$

Если $D_1 = D_j = D$, то

$$\lambda = \lambda_p = 2\sqrt{D \max k_m}. \tag{28}$$

Формула (28) была получена в работе ([1]).

Формула (23) остается справедливой и в том случае, когда скорости реакции не выражаются линейно через концентрации. Она остается справедливой для системы уравнений, учитывающих взаимодействие активных центров, вида

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = D_p \Delta u_p + \sum_{p=1}^{n} a_{pi} u_i + \sum_{q,\,r} a_{pqr} u_q u_r = F_p \tag{29}$$

при условии

$$\partial F_p / \partial u_j \leqslant a_{pj}. \tag{30}$$

Для частного случая $n = 1$ формула Акулова (28) превращается в частный случай формулы, полученной А. Н. Колмогоровым, И. Г. Петровским и Н. С. Пискуновым ([2]). При менее жестких условиях в случае нелинейной задачи формула (28) также сохраняется. Таким образом, предельная скорость распространения цепно-диффузионных волн зависит исключительно от физических свойств частиц и среды и поэтому является фундаментальной характеристикой диффузионных процессов в активных средах.

Научно-исследовательский институт физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Акулов, ДАН, 61, № 2 (1948); ДАН, 56, № 7 (1947). [2] А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский и Н. С. Пискунов, Бюлл. МГУ, в. 6, 2 (1937).