Доклады Академии Наук СССР
1951. Том LXXX, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ и В. И. ИВАНОВСКИЙ

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ВОЛН ОТ ДИАМЕТРА КАНАЛА

В предыдущем сообщении одним из нас (1) был дан расчет зависимости скорости распространения диффузионных волн от диаметра канала для случая малоинтенсивной гибели активных центров (частиц) на стенках сосуда. Решение этой задачи сводится (2) к интегрированию системы линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = D_i \Delta u_i + \sum_j a_{ij} u_j, \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, N) \tag{1}$$

с граничными условиями

$$(D_i \operatorname{grad} u_i)_{\text{гр}} = \Big(\sum_j \sigma_{ij} u_j\Big)_{\text{гр}}. \tag{2}$$

Так как в общем случае эта задача неразрешима, то решение было дано в предположении

$$\frac{\bar{u}_i - (u_i)_{\text{гр}}}{\bar{u}_i} \ll 1. \tag{3}$$

Зависимость предельной (при $t \to \infty$) скорости распространения диффузионных волн от радиуса цилиндрической трубки выразилась для $N = 1$ формулой

$$w = 2\sqrt{D\left(a - \frac{2\sigma}{r_0}\right)}. \tag{4}$$

В настоящем сообщении мы даем расчет зависимости скорости распространения диффузионных волн от диаметра канала для случая, когда концентрация активных центров на границах канала круглого сечения равна нулю. Рассмотрим сперва решение этой задачи для одного типа частиц. Тогда из (1) следует, что задача сводится к интегрированию дифференциального уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + au \tag{5}$$

с граничными и начальными условиями

$$u\Big|_{r=r_0} = 0, \quad u\Big|_{t=0} = f(r, z),$$

где Δ — оператор Лапласа. Решение этого уравнения будет иметь вид (3)

$$u = u_0(r, z)\, e^{at}, \tag{6}$$

где u_0 — решение уравнения диффузии, т. е. решение уравнения (5) для случая $a = 0$.

Пользуясь обычными методами [4], найдем для цилиндрического канала радиуса r_0

$$u = \frac{e^{at}}{r_0^2 \sqrt{\pi D t}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{I_1^2(\mu_n)}\, e^{-\frac{\mu_n^2}{r_0^2} Dt}\, I_0\left(\frac{\mu_n}{r_0} r\right) \times$$

$$\times \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \left[\int_0^{r_0} l f(l, \lambda)\, I_0\left(\frac{\mu_n}{r_0} l\right) dl \right] e^{-\frac{(z-\lambda)^2}{4Dt}} \right\}, \tag{7}$$

где I_0 и I_1 — бесселевы функции нулевого и первого порядка, соответственно; μ_n есть n-й корень уравнения; $I_0(\mu_n) = 0$.

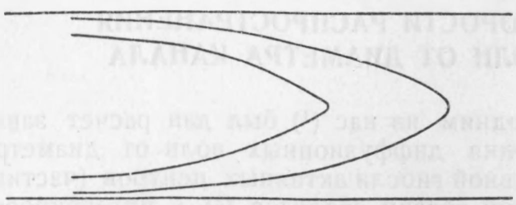

Рис. 1

Примем далее, что при $t = 0$ концентрация активных центров отлична от нуля только в очень тонком слое толщиной Δz. Ограничиваясь в (7) первым членом ряда (что законно для больших промежутков времени, так как ряд (7) очень быстро сходится), получим для скорости распространения диффузионных волн:

$$w = \frac{dZ}{dt} = \sqrt{D}\, \frac{\left(B - \ln r_0^2 \sqrt{\pi D t} - \frac{1}{2} + 2at - 2\frac{\mu_1^2}{r_0^2} Dt\right)}{\sqrt{Bt - \ln r_0^2 \sqrt{\pi D t}\; t + at^2 - \frac{\mu_1^2}{r_0^2} Dt}}, \tag{8}$$

где B — независящая от t и Z величина.

Отсюда для $t \to \infty$ получаем предельную скорость распространения диффузионных волн в зависимости от радиуса цилиндрической трубки

$$w = 2\sqrt{D\left(a - \frac{\mu_1^2}{r_0^2} D\right)}. \tag{9}$$

Аналогично для плоско-параллельного слоя толщиной h получим

$$u = \frac{e^{at}}{h\sqrt{\pi D t}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 n^2}{h^2} Dt} \sin\frac{\pi n}{h} y \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda \left[\int_0^h f(l, \lambda) \sin\frac{\pi n}{h} l\, dl \right] e^{-\frac{(Z-\lambda)^2}{4Dt}} \right\} \tag{10}$$

и для предельной скорости распространения диффузионных волн

$$w = 2\sqrt{D\left(a - \frac{\pi^2}{h^2} D\right)}. \tag{11}$$

На рис. 1 показана форма фронта диффузионной волны, вычисленная по формуле (10) для различных концентраций u. Из (11) и (9) следует, что при критических размерах $r_{кр} = \varkappa \sqrt{D / a}$, где $\varkappa$ зависит от формы реакционного пространства, диффузионная волна не может распространяться.

Мы провели расчет для одного типа частиц. Однако полученное выражение можно обобщить на случай нескольких типов частиц, если принять в (1) все $D_i = \text{const} = D$. В этом случае, согласно [5], имеем

$$u_i = c_i u_0 e^{kt}. \tag{12}$$

Подставляя (12) в (1), получим систему линейных однородных алгебраических уравнений. Условие совместимости этих уравнений дает

$$A(k) = \begin{vmatrix} a_{11} - k & a_{12} \ldots \\ a_{21} & a_{22} - k \ldots \\ \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0. \tag{13}$$

Уравнение (13) дает N значений $k\,(k_1 k_2 \ldots k_N)$. Полное решение (1) согласно (12) и (13) будет иметь вид:

$$u_i = u_0(x, y, z, t) \sum_j c_{ij} e^{k_j t}. \tag{14}$$

Таким образом, выражение (8) для скорости распространения диффузионных волн примет несколько иной вид:

$$w_i = \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{D} \sqrt{Bt - \ln r_0^2 \sqrt{\pi D t}\ t - \frac{\mu_1^2}{r_0^2} Dt + \ln \sum_{j=1} c_{ij} e^{k_j t}}. \tag{15}$$

Следовательно, в данном случае w_i определяется не только коэффициентом диффузии D, но и амплитудами диффузионных волн c_{ij}. Однако, если принять в (14) все k_j отрицательными, за исключением одного, например $k_1 = k^*$ (физически это соответствует переходу от затухающего процесса к самоускоряющемуся), то при достаточно больших t из всей суммы в выражении (15) останется только один член, соответствующий k^*. В этом случае для предельной скорости мы получим формулу, аналогичную (9) и (11):

$$w_i^* = w = 2 \sqrt{D \left(k^* - \frac{\varkappa^2}{r_0^2} D\right)}, \tag{16}$$

где $\varkappa$ зависит от формы реакционного пространства. В случае цилиндра круглого сечения $\varkappa = \mu_1$, в случае плоско-параллельного слоя $\varkappa = \pi$.

Величина k^* при достаточной ее малости определяется [6] по формуле:

$$k^* = \frac{A(0)}{\sum_i A_i(0)}, \tag{17}$$

где

$$A(0) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \ldots \\ a_{21} & a_{22} \ldots \\ \ldots & \ldots \end{vmatrix}, \tag{18}$$

а A_i — главные миноры детерминанта (18).

Таким образом, дан метод, позволяющий определить зависимость скорости распространения цепнодиффузионных волн от размеров реакционного пространства как 1) для случая малоинтенсивной гибели частиц на границах пространства ([1]), так и 2) для случая, когда концентрация частиц на границах пространства равна нулю.

Из сопоставления формулы (4) с формулой (9) видно, что во втором случае зависимость скорости от радиуса цилиндра несколько иная. Отрицательный член в подкоренном выражении в первом случае обратно пропорционален первой степени радиуса цилиндра, а во втором случае — второй.

Поступило
7 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Акулов, ДАН, 80, № 4 (1951). [2] Н. С. Акулов, ДАН, 51, № 7 (1947). [3] Н. С. Акулов и Е. П. Свирина, Вестн. МГУ, № 5 (1948). [4] Н. С. Кошляков, Основные дифференциальные уравнения математической физики, 4-е изд., 1936. [5] Н. С. Акулов, ДАН, 61, № 2 (1948). [6] Н. С. Акулов, ДАН, 48, № 9 (1945).