Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXIV, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Я. ЛЮБОВ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ $D = D_0 + \alpha C$

(Представлено академиком И. П. Бардиным 29 II 1952)

В некоторых случаях определения коэффициента диффузии D начальные условия задачи, рассмотренные нами ранее ([1]), оказываются трудно осуществимыми. В этих случаях на торец призматического образца наносится тонкий слой вещества, диффузия которого изучается ([2]). Если толщина слоя h, то начальное условие задачи имеет вид:

$$C(x, 0) = C_0, \quad x < h;$$
$$C(x, 0) = 0, \quad x > h. \tag{1}$$

Кроме того,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0;$$
$$\lim_{x \to \infty} C(x, t) = 0. \tag{2}$$

При малых концентрациях растворенного вещества, когда D можно считать постоянным, решение уравнения диффузии при граничных условиях (1) и (2) имеет вид:

$$C = \frac{C_0}{2}\left[\operatorname{erf}\left(\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{3}$$

Если ограничиться значениями x, для которых справедливо условие $x \gg h$, то

$$C = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt}. \tag{4}$$

Ошибка $\Delta C / C$, равная разности между точным (3) и приближенным (4) значениями C, деленной на (4), при различных $\alpha = h / x$ показана на рис. 1. Зная из опыта распределение концентраций в образце, подвергнутом отжигу определенной продолжительности, не представляет труда вычислить значение D, соответствующее наилучшему совпадению формулы (4) с данными опыта.

Положение значительно усложняется, если D нельзя принимать за постоянную величину. Наиболее простой зависимостью D от концентрации растворенного вещества, очевидно, является зависимость $D = D_0 + \alpha C$. В последнем случае уравнение диффузии принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[(D_0 + \alpha C)\frac{\partial C}{\partial x}\right] = \frac{\partial C}{\partial t}. \tag{5}$$

Введем безразмерные величины

$$z=\frac{x}{h}, \quad \tau=\frac{D_0 t}{h^2}, \quad V=\frac{C}{C_0}, \quad \lambda=\frac{\alpha C_0}{D_0}; \tag{6}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[(1+\lambda V)\frac{\partial V}{\partial z}\right]=\frac{\partial V}{\partial \tau};$$

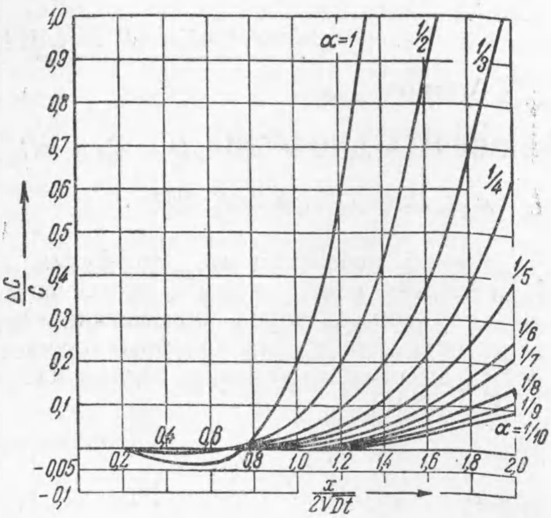

Рис. 1

$$\left.\begin{matrix} V=1, & z<1 \\ V=0, & z>1 \end{matrix}\right\} \tau=0;$$

$$\frac{\partial V}{\partial z}=0 \quad \text{при } z=0; \tag{7}$$

$$\lim_{z\to\infty} V=0.$$

Будем искать решение задачи в форме ряда:

$$V(u,\tau,\lambda)=\frac{1}{\sqrt{\pi\tau}}\psi_0(u)+$$

$$+\frac{\lambda}{\pi\tau}\psi_1(u)+\cdots$$

$$\cdots+\frac{\lambda^n}{(\pi\tau)^{\frac{n+1}{2}}}\psi_n(u)+\ldots, \tag{8}$$

$$u=\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}=\frac{z}{2\sqrt{\tau}}.$$

Подставив (8) в (6) и сравнив коэффициенты при одинаковых степенях λ, получим уравнения для определения $\psi_1(u)$, $\psi_2(u)$, … …, $\psi_n(u)$, …:

$$\frac{d^2\psi_0}{du^2}+2u\frac{d\psi_0}{du}+2\psi_0=0, \tag{9а}$$

$$\frac{d^2\psi_1}{du^2}+2u\frac{d\psi_1}{du}+4\psi_1=-\frac{d^2}{du^2}(\psi_0\psi_0), \tag{9б}$$

$$\frac{d^2\psi_n}{du^2}+2u\frac{d\psi_n}{du}+2\ (n+1)\psi_n=-\frac{d^2}{du^2}(\psi_0\psi_{n-1}+\psi_1\psi_{n-2}+\ldots+\psi_{n-2}\psi_1+$$
$$+\psi_{n-1}\psi_0). \tag{9в}$$

Решение уравнения (9в) имеет вид

$$\psi_n=C_1^{(n)}\psi_n^0+C_2^{(n)}\psi_n^0\int\frac{e^{-\xi^2}d\xi}{\psi_n^{02}(\xi)}- \tag{10}$$

$$-\psi_n^0\int\frac{e^{-\xi^2}}{\psi_n^{02}(\xi)}\left[\int e^{\eta^2}\psi_n^0(\eta)\frac{d^2}{d\eta^2}(\psi_0\psi_{n-1}+\psi_1\psi_{n-2}+\ldots+\psi_{n-2}\psi_1+\psi_{n-1}\psi_0)\,d\eta\right]d\xi.$$

где. $C_1^{(n)}$ и $C_2^{(n)}$ — произвольные постоянные, $\psi_n^0 = (-1)^n \frac{d^n e^{-u^2}}{du^n}$ — решение соответствующего однородного уравнения.

После некоторых расчетов получим:

$$\psi_0(u) = e^{-u^2},$$

$$\psi_1(u) = \sqrt{u} e^{-u^2} \operatorname{erf} u - e^{-2u^2}. \tag{11}$$

Вид функций

$$V_0^*(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \psi_0(u), \qquad V_1^*(u) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \psi_1(u) \tag{12}$$

показан на рис. 2.

Если

$$|\psi_0(u)| < 1, \quad |\psi_1(u)| < 1 \tag{13}$$

и т. д., то условие сходимости ряда (8) можно написать в виде

$$\lambda < \sqrt{\pi\tau}. \tag{14}$$

Действительно, при выполнении условия (14) ряд

$$1 + \frac{\lambda}{\sqrt{\pi\tau}} + \ldots + \frac{\lambda^n}{(\sqrt{\pi\tau})^n} + \ldots = \frac{\sqrt{\pi\tau}}{\sqrt{\pi\tau} - \lambda} \tag{15}$$

абсолютно сходится и служит мажорантным рядом (вследствие (13)) для ряда (8).

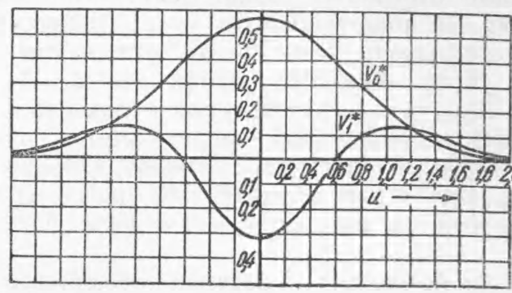

Рис. 2

Если экспериментально найдено значение V в двух точках $z = z_1$ и $z = z_2$ для определенного τ, то можно найти D_0 и α:

$$V(z_1, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} V_0^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right) + \frac{\lambda}{\tau} V_1^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right),$$

$$\lambda = \frac{\tau}{V_1^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right)} \left[V(z_1, \tau) - \frac{1}{\sqrt{\tau}} V_0^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right)\right], \tag{16}$$

$$V(z_2, \tau) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} V_0^*\left(\frac{z_2}{2\sqrt{\tau}}\right) + \frac{V_1^*\left(\frac{z_2}{2\sqrt{\tau}}\right)}{V_1^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right)} \left[V(z_1, \tau) - \frac{1}{\sqrt{\tau}} V_0^*\left(\frac{z_1}{2\sqrt{\tau}}\right)\right]. \tag{17}$$

Уравнение (17) является трансцендентным уравнением для определения τ и, следовательно, D_0, так как t и h известны. Зная τ, легко определить λ по формуле (16).

После нахождения D_0 и α для проверки законности ограничения в (8) линейными относительно λ членами следует построить функцию

$$V(u, \tau, \lambda) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} V_0^*(u) + \frac{\lambda}{\tau} V_1^*(u) \tag{18}$$

и сравнить ее с зависимостью $V(u, \tau, \lambda)$, найденной из опыта.

В заключение благодарю В. И. Строцева и Б. И. Максимова за помощь в проведении расчетов и построении кривых.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
20 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Любов, ДАН, **66**, 1117 (1949). [2] А. А. Лбов, УФН, **42**, 409 (1950).