

Р. А. ВОЛКОВ, В. И. СКОБЕЛКИН

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ДИФФУЗИОННЫХ ВОЛН В СИСТЕМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 16 III 1971)

Общая задача о диффузии и теплопроводности n типов взаимодействующих частиц без учета перекрестных эффектов и с постоянными коэффициентами диффузии и температуропроводности определяется системой n уравнений параболического типа

$$\partial T / \partial t = \varepsilon \Delta T + \theta, \quad \partial V / \partial t = D \Delta V + W, \quad \partial u_p / \partial t = D_p \Delta u_p + \Phi_p, \\ p = 1, 2, \dots, n - 2,$$

где T — абсолютная температура, V — концентрация исходного вещества, u_p — концентрации взаимодействующих частиц (активных центров); W , Φ_p и θ — скорости реакций и скорость тепловыделения, зависящие от u , V и T ; D и D_p — коэффициенты диффузии исходного вещества и активных центров; ε — коэффициент температуропроводности. Обозначая $T - T_0 = u_{n-1}$, $V - V_0 = u_n$, $\theta = \Phi_{n-1}$, $W = \Phi_n$, $\varepsilon = D_{n-1}$, $D = D_n$, где T_0 и V_0 — начальные температура и концентрация исходного вещества соответственно, приведем систему $\{T, V, u_p\}$ к универсальной «системе из n частиц»

$$\partial u_p / \partial t = D_p \Delta u_p + \Phi_p, \quad p = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

с начальными условиями $u_p = u_{p0}$.

К системе типа (1) в первом приближении приводят, в частности, задачи о распространении простых и цепных реакций ⁽¹⁻³⁾, о диффузии дырок и электронов в полупроводниках ⁽⁴⁾, о диффузии магнитного поля в сверхпроводниках второго рода и в тонких пленках ^(5, 6), о туннельном эффекте Джозефсона в сверхпроводниках ⁽¹¹⁾, о распределении концентраций в клетках ^(13, 14).

Рассмотрим случай, когда $\Phi_p = \sum_{q=1}^n a_{pq} u_q$, где a_{pq} — константы. Система (1) в этом случае характеризуется кинетической матрицей $\|a_{mn}\|$ или корнями k_r характеристического уравнения $|a_{mn} - \delta_{mn} k| = 0$, где δ_{mn} — символ Кронекера. Задавая начальные условия типа $v_p \delta$, где δ — функция Дирака с особенностью в точке 0, а v_p — постоянные, определим скорости распространения частиц u_p из условия $\partial u_p / \partial t = -\lambda_p \nabla u_p$. Векторы λ_p зависят от $u_1, u_2, \dots, u_n$ и t и определяют дисперсионные свойства системы. Пусть $\bar{D}_p$ — среднее значение коэффициента диффузии частицы u_p , определяемое по формуле

$$\bar{D}_p = \sum_{m=1}^n D_m A_{mm}^{(p)} / \sum_{m=1}^n A_{mm}^{(p)}, \quad (2)$$

где A_{ii} — главные миноры определителя $|a_{mn} - \delta_{mn} k_p|$.

Если среди всех произведений вида $\bar{D}_m k_m$ существует такое $\bar{D}_s k_s$, что $\max \{\operatorname{Re}(\bar{D}_r k_r)\} = \bar{D}_s k_s$, то при $t \rightarrow \infty$ дисперсионные свойства системы ис-

чезают и все λ_p асимптотически сходятся к λ^* , причем $\lambda^2 = 4\bar{D}_s k_s$. Вектор λ , зависящий исключительно от физико-химических свойств среды и частиц, может рассматриваться как скорость теплопроводнотиффузионного распространения процесса реакции относительно среды. Для случая, когда все корни k_r вещественны, этот результат был доказан в (3). Если среди $D_r k_r$ нет положительных произведений, то процесс либо затухает во времени, либо носит периодический (нестационарный) характер.

Формула $\lambda_2 = 4\bar{D}_s k_s$ сохраняет силу и для системы (1) при условии, что $\partial\Phi_p/\partial u_q \leq a_{pq}$ и $\partial\Phi_p/\partial u_q = a_{pq}$ в точке $(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0$ (2, 3). Последнее означает, что гиперповерхность Φ_p в точке 0 касается гиперплоскости

$$S_p = \sum_{q=1}^n a_{pq} u_q.$$

Если скорости реакций Φ_p обращаются в нуль при $x = -\infty$ (исходное вещество) и при $x = +\infty$ (продукты реакции) и имеют гладкие производные по u_q , то, как показано в (1, 2), стационарные волновые решения уравнений (1) типа $u_p = u_p(x - \lambda t)$ могут существовать при любых $\lambda \geq \lambda_0$ и не существуют при $\lambda < \lambda_0$. Однако экспериментально всегда наблюдается лишь минимальное собственное значение λ_0 . Этот результат можно трактовать как следствие теоремы Пригожина (8-10) о минимуме производства энтропии. В случае нормального горения и детонации (одномерная задача) производство энтропии системы определится как

$$\dot{S} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial s}{\partial t} dx = -\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial s}{\partial x} dx = -\lambda \Delta s,$$

где s — удельная энтропия, $\Delta s = s_{+\infty} - s_{-\infty}$ — изменение удельной энтропии, определяемое конечным и начальным состояниями системы. В задаче о нормальном горении величина Δs является константой, а λ — параметром стационарного процесса. Из условия минимума $\dot{S}$ следует, что реальный стационарный процесс возможен лишь при $\lambda = \lambda_0$. Из условия минимума производства энтропии по параметру λ , ограниченного снизу ($\lambda = \lambda_0 + \mu^2$), получается уравнение для определения скорости распространения детонации

$$\frac{d\dot{S}}{d\mu} = \frac{d\lambda}{d\mu} \Delta s + \lambda \frac{d(\Delta s)}{d\mu} = 0,$$

из которого следует принцип Жуге (скорость потока газа за фронтом волны равна местной скорости звука, а скорость детонации равна λ_0). В (12) реализация минимального λ в процессе стационарной диффузии в полупроводниках соответствует устойчивому состоянию системы. И здесь выполняется теорема Пригожина ($\dot{S} = -\lambda \Delta s$ и Δs фиксировано).

В решении общей задачи о распространении тепловых и диффузионных волн особое место занимают два практически важных предельных случая

1) Интенсивная реакция в системе из n частиц протекает в очень узком слое температур δT (горение).

2) Энергии активаций различных реакций в системе из n частиц малы и скорости тепловыделения аппроксимируются линейной функцией температуры. К этому случаю относятся, в частности, изотермические пламена.

Рассмотрим каждый случай в отдельности.

1) Если в данных стационарных условиях связать функционально концентрацию V исходного вещества с температурой T , то согласно закону Аррениуса $\theta = S(V)e^{-E^*/RT}$, где E^* — эффективная энергия активации. Уравнение стационарной теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\eta \frac{\partial H}{\partial x} \right) - u\rho \frac{\partial H}{\partial x} + \hbar_{\text{эф}} \theta = 0, \quad (3)$$

* Физический анализ асимптотических решений некоторых задач типа (1) содержится в (15).

где $H = \int_{T_0}^T c dT$ — запас физического тепла, c — теплоемкость при постоянном давлении, u — массовая скорость потока, η — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность смеси, $\bar{h}_{\text{эф}} = \int_{T_0}^{T_2} c dT = H_2 - H_0$ — эффективная теплота реакции, T_2 — температура реакции. Интегрируя (3) по пространству и дифференцируя затем по T_0 как по параметру, получим асимптотическое уравнение (при условиях $E^* / (RT_2) \gg 1$, $\delta T \ll T_2 - T_0$)

$$\frac{d\lambda}{dT_0} = \frac{c_0 E^*}{c_2 R T_2^2} \lambda,$$

где $\lambda = u\rho$. Интегрируя последнее уравнение по T_0 , найдем

$$\lambda = A \exp \left(\frac{E^*}{R} \int \frac{c_0}{c_2 T_2^2} dT_0 \right), \quad (4)$$

где A — произвольная постоянная. При $c_0 / c_2 = 1$ из (4) находим $\lambda = A \exp \left[-\frac{E^*}{R(T_0 + \bar{h}/c)} \right]$. Пусть $T_1 = E^* / (4R)$ есть точка пересечения касательной к кривой Аррениуса θ в точке перегиба M ($T_m = E^* / (2R)$). При $T < T_1$ реакция практически не идет, а зона реакции определяется температурным интервалом δT . Для нахождения произвольной постоянной A в (4) положим $T_0 = T_1$. Тогда $\lambda_1 = 2\sqrt{(\bar{D}_s K_s)_1}$. Следовательно,

$$\lambda = 2 \sqrt{(\bar{D}_s K_s)_1} e^{zE^*/R}, \quad z = -\frac{T_1 - T_0}{(T_0 + \bar{h}/c)(T_1 + \bar{h}/c)}. \quad (5)$$

Применим полученные результаты к тепловой теории Я. Б. Зельдовича (7), но при условии, что $D \neq \varepsilon$. В этом случае предельные уравнения теплопроводности и диффузии имеют вид (для состояния T_1)

$$\rho c \partial T / \partial t = u\rho c \partial T / \partial x = \eta \partial^2 T / \partial x^2 + \bar{h}\Phi(T, a), \quad (6)$$

$$\rho \partial a / \partial t = u\rho \partial a / \partial x = D \partial^2 a / \partial x^2 - \Phi(T, a),$$

где a — относительная концентрация исходного газа, $\bar{h}$ — теплота реакции. Приводя (6) к системе из двух частиц

$$-\lambda du_p / dx + D_p d^2 u_p / dx^2 + \Phi_p = 0,$$

получим

$$\Phi_1 = (\bar{h}/c)\Phi = a_{11}u_1 + a_{12}u_2, \quad \Phi_2 = -\Phi = a_{21}u_1 + a_{22}u_2, \\ D_1 = \eta/c, \quad D_2 = D\rho;$$

$$a_{21} = -\frac{c}{\bar{h}} a_{11}, \quad a_{22} = -\frac{c}{\bar{h}} a_{12}, \quad u_1 = T - T_1, \quad u_2 = a - 1.$$

Полагая $\Phi = S a^n e^{-E/(RT)}$, где n — порядок реакции, S — константа, найдем

$$a_{11} = 4S e^{-2R\bar{h}/(Ec)}, \quad a_{22} = -S n e^{-1},$$

$$\bar{D}_1 = ((\eta/c) a_{22} + D\rho a_{11}) \frac{1}{k_1}, \quad \bar{D}_2 = \left(\frac{\eta}{c} a_{11} + \rho D a_{22} \right) \frac{1}{k_2};$$

$$k_1 = 0, \quad k_2 = a_{11} + a_{22}.$$

При условиях, которые были наложены на характер протекания реакции,

$$\lambda^2 = (\rho u)^2 = \frac{16\eta\bar{h}R(1-\beta)}{e^2 E c^2} \Phi_m, \quad (7)$$

$$\beta = \frac{n c e^{-2E}}{4R\bar{h}} \xi, \quad \xi = \frac{D\rho c}{\eta}, \quad \Phi_m = S e^{-E/(RT_2)}.$$

Полученная формула для смеси газов близкого молекулярного веса ($\xi = 1$) и больших энергий активации по существу совпадает с соответствующей интегральной формулой в (7).

Если $\xi \gg 4R\bar{h}e^2 / (ncE)$, то стационарное распространение реакции невозможно. При $t \rightarrow \infty$ скорости $\lambda_p(u_p, t)$ стремятся к нулю неравномерно

относительно u_p , так что предельного решения системы (6) при $\lambda = 0$ не существует. Условие $\xi \geq 4R\hbar e^2 / (ncE)$ приводит к постепенному неравномерному неограниченному размыванию температурного и концентрационного полей, при этом зона реакции неограниченно растягивается в пространстве. Из вида решения системы (1) при начальных условиях Дирака ⁽³⁾ следует, что если $\bar{D}_s k_s > 0$, то $\lambda_p(u_p, t)$ стремится к предельной скорости λ равномерно относительно u_p .

2) Рассмотрим пример распространения поля, когда энергии активации малы и можно ограничиться линейным приближением. Пусть А — исходное вещество, N — активные центры, М — третья молекула, С — продукты реакции. Реакция идет по схеме $A \rightarrow 2N$ или $M + A \rightarrow 2N + M$. Далее $N + A \rightarrow 2C + N$ и $N + N + M \rightarrow A + M$. Обозначим $\rho_a / \rho = a$, $\rho_m / \rho = b$, $\rho_n / \rho = n$ — относительные концентрации А, М и N; S — константы реакции; $c(T - T_0) = u_1$, $n = u_2$, $a - 1 = u_3$, $\eta / c = D_1$, $D_n \rho = D_2$ и $D_a \rho = D_3$, где D_n и D_a — коэффициенты диффузии N и А. Система из трех частиц в этом случае примет вид

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 u_p}{\partial x^2} + \sum_{q=1}^3 a_{pq} u_q,$$

где характеристическая матрица $\|a_{mn}\|$ определится условиями

$$\begin{aligned} a_{21} &= a_{11} / \hbar_{ab}, & a_{22} &= 0, & a_{23} &= a_{13} / \hbar_{ab}, & a_{31} &= -a_{11} / \hbar_{ab}, \\ a_{32} &= -a_{12} / \hbar_{na}, & a_{33} &= -a_{13} / \hbar_{ab}, & a_{11} &= (S_{ab})_0 \frac{\hbar_{ab}}{c l_0} b_0 \frac{E_{ab}}{R T_0} \rho_0^2, \\ a_{12} &= (S_{na})_0 \hbar_{na} \rho_0^2, & a_{13} &= (S_{ab})_0 \hbar_{ab} \rho_0^2 b_0. \end{aligned}$$

Корни характеристического уравнения

$$k_1 = 0, \quad k_{2,3} = \frac{1}{2} \left(a_{11} \pm \sqrt{a_{11}^2 + 4 \frac{a_{13}}{\hbar_{ab}} \left(a_{11} - \frac{a_{13}}{\hbar_{na}} \right)} \right)$$

при условии, что $(\hbar_{ab} / (c T_0)) (E_{ab} / (R T_0)) \gg 1$. Пусть, кроме того, $\hbar_{na} < \hbar_{ab}$, $E_{ab} \gg R T_0$ и $(S_{na})_0 \sim (S_{ab})_0$. Тогда $k_1 = k_2 = 0$, $k_3 = a_{11}$, $D_3 = D_1 + D_2 a_{13} / (\hbar_{ab} a_{11}) - D_3 a_{12} / (\hbar_{ab} a_{11})$,

$$u_0^2 = 4 \bar{D}_3 k_3 = 4 (S_{ab})_0 \frac{\eta}{c} \left\{ b_0 \left(\frac{\hbar_{ab}}{c l_0} \right) \left(\frac{E_{ab}}{R T_0} \right) + \xi \left[b_0 \frac{D_n}{D_a} - \left(\frac{\hbar_{na}}{\hbar_{ab}} \right) \left(\frac{S_{na}}{S_{ab}} \right)_0 \right] \right\}.$$

При очень малых ξ преобладает тепловой механизм распространения поля. Подобие полей T и a реализуется при $\hbar_{na} = \hbar_{ab}$ и $\xi = 1$. Если

$$\xi \left(\frac{\hbar_{na}}{\hbar_{ab}} \right) \left(\frac{S_{na}}{S_{ab}} \right)_0 \frac{1}{b_0} \gg \left(\frac{\hbar_{ab}}{c l_0} \right) \left(\frac{E_{ab}}{R T_0} \right) + \xi \frac{D_n}{D_a},$$

то стационарного распространения не существует: происходит постепенное и неограниченное размывание полей температуры и концентраций.

Московский институт электронной
техники

Поступило
3 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов, Бюлл. МГУ, 1, в. 6 (1937). ² В. И. Скобелкин, Спектр собственных значений уравнения энергии при движении химических активного газа, М., 1947. ³ Н. С. Акулов, Ю. Л. Рабинович, В. И. Скобелкин, ДАН, 78, № 6 (1951). ⁴ Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, 1961. ⁵ В. И. Скобелкин, Э. А. Жильков, В. И. Пучков, ФТТ, 11, в. 10 (1969). ⁶ Р. А. Волков, В. И. Скобелкин, ДАН, 195, № 4 (1970). ⁷ Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 22, в. 1 (1948). ⁸ Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, N. Y., 1961. ⁹ P. Glansdorf, J. Prigogine, Physica, 20, 773 (1954); 30, 351 (1964); 31, 1242 (1965). ¹⁰ Д. Н. Зубарев, В. П. Калашников, Журн. теоретич. и матем. физики, 1, 1 (1969). ¹¹ Г. Ф. Жарков, УФН, 88, в. 3, 419 (1966). ¹² В. М. Елионский, ЖЭТФ, 53, 2, 592 (1967). ¹³ В. И. Скобелкин, А. А. Болдин, Биофизика клетки, сб. статей АН СССР, стр. 53, М., 1965. ¹⁴ В. И. Скобелкин, А. А. Болдин, ДАН, 145, 1396 (1962). ¹⁵ Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, УМН, 26, в. 2 (158), 115 (1971).