Доклады Академии наук СССР
1974. Том 217, № 4

УДК 541.133.1 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. АКИМОВ, В. М. КИМ

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Тихоновым 8 I 1974)

В последнее время внимание многих авторов [1-4] обращено к диффузионной модели Нернста — Планка, при помощи которой в электрохимии и биофизике пытаются решить целый ряд проблем, связанных с переносом ионов. Математически модель описывается системой уравнений

$$\frac{dn_k}{ds}=z_kn_kE-j_k, \tag{1}$$

$$\mu^2\frac{dE}{ds}=\sum z_kn_k; \tag{2}$$

здесь введены обозначения:

$$n_k=\frac{N_k}{\sum N_k},\quad j_k=\frac{I_kL}{D_k\sum N_k},\quad s=\frac{x}{L},\quad L_d=\left(\frac{RT\varepsilon_0}{4\pi F^2\sum N_k}\right)^{1/2},\quad \mu=\frac{L_d}{L},\ E=\frac{\mathscr{E}FL}{RT},$$

где I_k — поток, D_k — коэффициент диффузии, N_k — концентрация, z_k — заряд ионов сорта k, $\mathscr{E}$ — напряженность электрического поля, x — координата, F — число Фарадея, ε_0 — диэлектрическая постоянная среды и L — размер системы.

Система (1), (2) исследовалась в различных приближениях (в зависимости от физических значений параметра μ), связанных с упрощением уравнения (2) [1-3], кроме того для нее ставилась задача Коши в предположении, что модель действует лишь в тонких приэлектродных слоях, вне которых другой механизм обеспечивает постоянство зависимых переменных n_k и E [4].

В данной работе будет получена асимптотика решения системы (1), (2) при следующих условиях:

1) Модель Нернста — Планка справедлива на интервале $[-0{,}5\leqslant s\leqslant 0{,}5]$, который охватывает все пространство между электродами, кроме тонких слоев, где проходят химические реакции (слоев Гельмгольца).

2) Присутствуют ионы одинаковой валентности z, $|z_k|=z$.

3) Параметр μ достаточно мал: $\mu<\mu_0$ (это всегда верно для электролитов).

При решении этой задачи мы будем пользоваться методикой и терминологией работ [5, 6]; для этого преобразуем систему (1), (2) (исходная система имеет корни характеристического уравнения: тождественно равные нулю, и не может быть исследована методами [5, 6]). Из системы (1), (2) нетрудно получить

$$\mu^2\frac{d^2E}{ds^2}=\mu^2z^2\frac{E^3}{2}+z^2(C-js)E-z\delta j=f(E,s); \tag{3}$$

здесь C — произвольная постоянная, а j и δj — соответственно сумма и разность потоков положительных и отрицательных ионов:

$$j=\sum j_m^++\sum j_l^-,\quad \delta j=\sum j_m^+-\sum j_l^-.$$

Уравнение (3) вместе с дополнительными условиями $E(-0{,}5)=E_1$ и $E(0{,}5)=E_2$ представляет собой краевую задачу для уравнения с малым параметром при старшей производной, причем, как только $C>js$, мы имеем гиперболический случай (для гиперболичности достаточно $\partial f/\partial E>0$).

Асимптотическая формула решения задачи, согласно работе (6):

$$E_n=\bar{E}_0+\mu\bar{E}_1+\ldots+\mu^n\bar{E}_n+E_0^{(0)}+\mu E_1^{(0)}+\ldots+\mu^n E_n^{(0)}+E_0^{(1)}+\mu E_1^{(1)}+\ldots$$

$$\ldots+\mu^n E_n^{(1)}-\Big[\bar{E}_0(-0{,}5)+\mu\bar{E}_1(-0{,}5)+(s+0{,}5)\bar{E}_{0,s}(-0{,}5)+\ldots$$

$$\ldots+\mu^n\bar{E}_n(-0{,}5)+(s+0{,}5)\mu^{n-1}\bar{E}_{n-1,s}(-0{,}5)+\ldots+\frac{(s+0{,}5)^n}{n!}\bar{E}_{0,s^n}(-0{,}5)\Big]-$$

$$-\Big[\bar{E}_0(0{,}5)+\mu\bar{E}_1(0{,}5)+(s-0{,}5)\bar{E}_{0,s}(0{,}5)+\ldots+\mu^n\bar{E}_n(0{,}5)+$$

$$+(s-0{,}5)\mu^{n-1}\bar{E}_{n-1,s}(0{,}5)+\ldots+\frac{(s-0{,}5)^n}{n!}E_{0,s^n}(0{,}5)\Big]; \tag{4}$$

здесь $\bar{E}=\bar{E}_0+\mu\bar{E}_1+\ldots+\mu^n\bar{E}_n$ — формальное разложение в ряд по μ решения уравнения (3), $E^{(0)}=E_0^{(0)}+\mu E_1^{(0)}+\ldots+\mu^n E_n^{(0)}$ и $E^{(1)}=E_0^{(1)}+\mu E_1^{(1)}+\ldots+\mu^n E_n^{(1)}$ — формальные разложения в ряд по μ решений присоединенных уравнений, которые получаются заменами переменной $s=\mu\tau_0-0{,}5$ и $s=\mu\tau_1+0{,}5$ соответственно, причем функции $E_k^{(0)}$ и $E_k^{(1)}$ определяются краевыми условиями вида

$$E_0^{(0)}|_{s=-0,5}=E_1,\quad E_0^{(0)}|_{s=0,5}=\bar{E}_0(-0{,}5),$$

$$E_k^{(0)}|_{s=-0,5}=0,\quad (\mu^k E_k^{(0)})|_{s=0,5}=\Big[\mu^k\bar{E}_k(-0{,}5)+(s+0{,}5)\mu^{k-1}\bar{E}_{k-1,s}(-0{,}5)+\ldots$$

$$\ldots+\frac{(s+0{,}5)^k}{k!}\bar{E}_{0,s^k}(-0{,}5)\Big]_{s=0,5}; \tag{5}$$

$$E_0^{(1)}|_{s=-0,5}=\bar{E}_0(0{,}5),\quad E_0^{(1)}|_{s=0,5}=E_2,$$

$$(\mu^k E_k^{(1)})|_{s=-0,5}=\Big[\mu^k\bar{E}_k(0{,}5)+(s-0{,}5)\mu^{k-1}\bar{E}_{k-1,s}(0{,}5)+\ldots$$

$$\ldots+\frac{(s-0{,}5)^k}{k!}\bar{E}_{0,s^k}(0{,}5)\Big]_{s=-0,5},\quad E_k^{(1)}|_{s=0,5}=0. \tag{6}$$

Нулевое приближение для напряженности электрического поля

$$E_0=\frac{\delta j}{z(C-js)}+\Big[\Big(E_1-\frac{z\delta j}{\gamma_0^2}\Big)\frac{\operatorname{sh}\{(0{,}5-s)\gamma_0/\mu\}}{\operatorname{sh}\{\gamma_0/\mu\}}+$$

$$+\Big(E_2-\frac{z\delta j}{\gamma_1^2}\Big)\frac{\operatorname{sh}\{(0{,}5+s)\gamma_1/\mu\}}{\operatorname{sh}\{\gamma_1/\mu\}}\Big], \tag{7}$$

$$\gamma_0^2=z^2(C+0{,}5j),\quad \gamma_1^2=z^2(C-0{,}5j).$$

Пользуясь соотношением $d\varphi/ds=-E$, найдем для потенциала φ

$$\varphi=\frac{\delta j}{zj}\ln\{C-js\}+\mu\Big[\Big(E_1-\frac{z\delta j}{\gamma_0^2}\Big)\frac{\operatorname{ch}\{(0{,}5-s)\gamma_0/\mu\}}{\gamma_0\operatorname{sh}\{\gamma_0/\mu\}}-$$

$$-\Big(E_2-\frac{z\delta j}{\gamma_1^2}\Big)\frac{\operatorname{ch}\{(0{,}5+s)\gamma_1/\mu\}}{\gamma_1\operatorname{sh}\{\gamma_1/\mu\}}\Big]+B; \tag{8}$$

здесь выражение при первой степени μ есть уже первое приближение (φ_1) ($\varphi=\varphi_0+\mu\varphi_1+\ldots$), а B — константа интегрирования.

Из (1), (2) и (7) для концентраций ($n^+=\sum n_m^+$, $n^-=\sum n_l^-$) имеем

$$n^{\pm}=0{,}5\left\{C-js\mp\frac{\mu}{z}\left[\gamma_0\left(E_1-\frac{z\delta j}{\gamma_0^2}\right)\frac{\operatorname{ch}\{(0{,}5-s)\gamma_0/\mu\}}{\operatorname{sh}\{\gamma_0/\mu\}}-\right.\right.$$
$$\left.\left.-\gamma_1\left(E_2-\frac{z\delta j}{\gamma_1^2}\right)\frac{\operatorname{ch}\{(0{,}5+s)\gamma_1/\mu\}}{\operatorname{sh}\{\gamma_1/\mu\}}\right]\right\}. \tag{9}$$

Структура (7), (8) и (9) позволяет разбить весь интервал на два приэлектродных слоя (порядка μ/γ_0 и μ/γ_1), где существует резкое изменение электрического поля, и электронейтральную область.

Для определения постоянных C, B, E_1 и E_2 наложим дополнительные условия следующего вида (φ_1 и φ_2 — потенциалы электродов, $\Delta\varphi=\varphi_1-\varphi_2$):

$$\varphi_1-\varphi(-0{,}5)=E_1d_1,\quad \varphi_2-\varphi(0{,}5)=-E_2d_2,$$
$$\int_{-0,5}^{0,5}n^+\,ds=0{,}5,\quad \int_{-0,5}^{0,5}n^-\,ds=0{,}5; \tag{10}$$

здесь d_1 и d_2 — толщины слоев Гельмгольца.

Комбинируя (7), (8) и (9) с (10), имеем

$$C=1,\quad E_1=E_2=\left(\Delta\varphi+2\frac{\delta j}{zj}\ln\{\gamma_1/\gamma_0\}\right)\Big/(d_1+d_2),$$
$$B=\left[d_1\varphi_1+d_2\varphi_2-2\frac{\delta j}{zj}(d_1\ln\gamma_1+d_2\ln\gamma_0)\right]\Big/(d_1+d_2). \tag{11}$$

Найдем вольт-амперную характеристику для системы, в которой ток переносят отрицательные ионы и $d_1=d_2=d$. Из теории замедленного разряда

$$-j=An^-(-0{,}5)\exp\{\alpha E_1d_1\}, \tag{12}$$

где A и α — постоянные, характеризующие электрод. Подставляя (9) и (11) в (12), имеем вольт-амперную характеристику в неявном виде

$$-j=A\left\{1+0{,}5j+\mu(1+0{,}5j)^{1/2}\left[\frac{\Delta\varphi-\dfrac{1}{z}\ln\{(1-0{,}5j)/(1+0{,}5j)\}}{2d}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{j}{z(1+0{,}5j)}\right]\right\}\left(\frac{1+0{,}5j}{1-0{,}5j}\right)^{\alpha/2}\exp\left\{\frac{\alpha\Delta\varphi}{2}\right\}. \tag{13}$$

Модель Нернста — Планка в такой постановке может быть использована для систем, в которых решающую роль играют диффузионные и электрические процессы.

Авторы пользуются приятной возможностью выразить свою признательность проф. П. И. Кузнецову за постоянную поддержку и проф. А. Б. Васильевой за полезное обсуждение математической стороны работы.

Второй Московский государственный медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступило 11 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *В. Г. Левич*, Физико-химическая гидродинамика, 1959. [2] *В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, В. Н. Малиенко*, Электрохимия, № 8, 1461 (1972). [3] *А. А. Черненко*, ДАН, т. 153, 1129 (1963). [4] *А. Б. Васильева*, УМН, т. 18, № 3, 15, (1963). [5] *А. Б. Васильева, В. А. Тупчиев*, ДАН, т. 135, № 5, 1035 (1960). [6] *В. Вазов*, Асимптотические разложения решений обыкновенных дифференциальных уравнений, М., 1968.