1988 ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ Том 58, в. 4
1988 JOURNAL OF TECHNICAL PHYSICS Vol. 58, № 4

УДК 53 : 51

УСТОЙЧИВОСТЬ АВТОМОДЕЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ РАЙНЗА—ВАГНЕРА

П. О. Мчедлов-Петросян, С. Л. Содин

Построена нелинейная модификация модели Райнза—Вагнера, хорошо известной в теории диффузионно-лимитированных химических реакций; проанализирована область существования автомодельных решений. Показано, что анализ устойчивости этих решений дает пример эффективного использования метода Гринберга—Чекмаревой.

1. В ряде работ Гринберга и Чекмаревой [1-7] был развит эффективный метод решения задач диффузии в областях с подвижными границами. В частности, в работе [3] были получены нелинейные интегральные уравнения для законов движения границ. К сожалению, решение этих уравнений весьма сложно и, как правило, удается только при наличии дополнительных физических допущений относительно закона движения границ [3, 6, 8]. Как отмечено в [5, 7], обычно гораздо проще решить обратную задачу (Стефана), т. е. найти потоки на границах по заданному закону движения границ.

В настоящей работе показано, что к этому решаемому типу относится весьма широкий и важный класс задач, связанных с анализом устойчивости заданного режима движения границы в линейном приближении. Мы покажем это на примере модифицированной модели Райнза—Вагнера [9-12]. Эта модель хорошо известна в металлофизике (теория внутреннего окисления) [9, 12, 13] и химической кинетике [10, 11].

2. Изложим общепринятую формулировку модели. Предполагается, что вещество A растворено в химически инертной среде, занимающей полупространство $x > 0$. Исходная концентрация A в среде есть u_∞. С поверхности в среду поступает вещество B, его концентрация у поверхности $x=0$ поддерживается постоянной и равной v_0. Гомогенная химическая реакция предполагается мгновенной и идущей до полного исчезновения одного из компонентов.

Для одномерного плоского случая система уравнений для концентраций u и v имеет вид

$$\frac{\partial v}{\partial t}=D_v\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad x<\Gamma, \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}=D_u\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad x>\Gamma, \tag{2}$$

$$v\big|_{x=0}=v_0 \quad u\big|_{x\to\infty}=u_\infty, \tag{3}$$

где D_u, D_v — коэффициенты диффузии; Γ — координата плоскости, в которой идет реакция. Кроме того,

$$v(\Gamma,\ t)=u(\Gamma,\ t)=0. \tag{4}$$

Наконец, условие стехиометрии связывает потоки A и B на Γ

$$-\frac{1}{n}D_v\frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_{\Gamma-0}=\frac{1}{m}D_u\frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{\Gamma+0}, \tag{5}$$

где n, m — стехиометрические коэффициенты.

В результате реакции образуется химическое соединение, занимающее объемную долю $\Omega(x)$ [10 12]

$$\frac{d\Gamma}{dt}\Omega(\Gamma)=\frac{d}{d_0}\frac{D_u}{m}\frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{\Gamma+0}, \tag{6}$$

где d_0, d — удельные объемы соответственно атомов среды и соединения.

Автомодельное решение этой задачи хорошо известно и приводиться здесь не будет; отметим только, что при постоянной граничной концентрации B автомодельная координата плоскости реакции монотонно убывает от бесконечности с ростом исходной концентрации A u_∞ от нуля. Объемная доля при этом, согласно (6), монотонно и неограниченно возрастает, хотя по своему смыслу всегда $\Omega<1$.

Это противоречие связано с тем, что общепринятая формулировка модели не учитывает влияния образовавшегося химического соединения на диффузию B. Такой учет можно провести путем простой модификации модели

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1-\Omega)v]=\frac{\partial}{\partial x}\left[D_v(1-\Omega)\frac{\partial v}{\partial x}\right], \tag{1'}$$

$$-\frac{1}{n}(1-\Omega)D_v\frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_{\Gamma-0}=\frac{1}{m}D_u\frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{\Gamma+0}, \tag{5'}$$

при этом остальные уравнения сохраняют свой вид. Записывая (1′) и (5′) мы предположили аналогично [14, 15], что доля доступного для диффузии сечения совпадает с долей свободного объема, т. е. с $1-\Omega$. Это означает фактически допущение «невозмущенных линий тока».

Переобозначая переменные

$$\frac{v}{v_0}\to v,\quad \frac{u}{u_\infty}\to u,\quad D_v t\to t,$$

запишем уравнения (1′), (2), (6) и граничные условия (3) и (5′) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1-\Omega)v]=\frac{\partial}{\partial x}\left[(1-\Omega)\frac{\partial v}{\partial x}\right],\quad 0<x<\Gamma, \tag{7}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\frac{1}{\theta^2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},\quad \Gamma<x<\infty, \tag{8}$$

$$v(0,\ t)=u(\infty,\ t)=1, \tag{9}$$

$$-(1-\Omega)\frac{\partial v}{\partial x}\bigg|_{\Gamma-0}=\frac{z}{\theta^2}\frac{\partial u}{\partial x}\bigg|_{\Gamma+0}=\frac{1}{\delta}\frac{d\Gamma}{dt}\Omega(\Gamma), \tag{10}$$

$$v(\Gamma,\ t)=u(\Gamma,\ t)=0, \tag{11}$$

где

$$z=\frac{u_\infty n}{v_0 m},\quad \delta=\frac{v_0 d}{n d_0},\quad \theta^2=\frac{D_v}{D_u}. \tag{12}$$

3. Нетрудно найти автомодельное решение этой задачи. Предполагая, что объемная доля химического соединения постоянна, получим

$$v=1-\frac{\operatorname{erf}(\lambda)}{\operatorname{erf}(s)},\quad 0<\lambda<s, \tag{13}$$

$$u=\frac{\operatorname{erf}(\theta\lambda)-\operatorname{erf}(\theta s)}{1-\operatorname{erf}(\theta s)},\quad s<\lambda<\infty. \tag{14}$$

Здесь $\lambda=x/2\sqrt{t}$; постоянная $s=\Gamma/2\sqrt{t}$ определяется из уравнения

$$z(\alpha+\delta)=\beta, \tag{15}$$

где обозначено

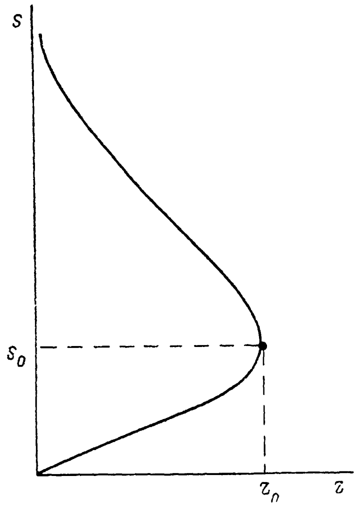
$$\alpha=\sqrt{\pi}\,se^{s^2}\operatorname{erf}(s),\quad \beta=\sqrt{\pi}\,s\theta e^{s^2\theta^2}\operatorname{erfc}(s\theta). \tag{16), (17}$$

При этом Ω выражается формулой

$$\Omega = \delta/(\alpha + \delta). \tag{18}$$

Исследуем характер полученного решения. При фиксированной концентрации B на поверхности параметр z, согласно (12), пропорционален исходной концентрации A (u_∞). Соотношение (15) дает зависимость автомодельной координаты плоскости реакции s от исходной концентрации A. Вид этой зависимости определяется свойствами функций, входящих в (15).

Отметим нужные нам свойства функций α и β. Согласно (16), (17), α монотонно возрастает от 0 до бесконечности и имеет положительную вторую производную; β монотонно возрастает, имеет отрицательную вторую производную и стремится к единице при $s \to \infty$. Свойства функции α устанавливаются непосредственно, в то время как доказательство указанных свойств β требует использования известных неравенств для erfc (x), приведенных в [16].



Поведение автомодельной координаты фронта реакции s (схематически) как функции отношения концентраций реагентов.

Из указанных свойств α и β следует, что $z(s)$ имеет единственный максимум в точке s_0, которая определяется уравнением

$$(\delta + \alpha)\frac{d\beta}{ds} - \beta\frac{d\alpha}{ds} = 0. \tag{19}$$

На рисунке приведена обратная функция $s(z)$. Согласно этому, автомодельное решение существует в ограниченном интервале исходных концентраций A $(0 < z < z_0)$; при этом автомодельная координата плоскости реакции s есть двузначная функция z.

Поведению верхней ветви $s(z)$ $(s_0 < s < \infty)$ можно дать естественное физическое объяснение. При уменьшении исходной концентрации A скорость движения плоскости реакции возрастает. При $z \to 0$ $s \to \infty$, что означает переход к случаю чистой диффузии B $(u_\infty = 0)$.

Нижняя ветвь зависимости $s(z)$ $(0 < s < s_0)$ не имеет физического смысла. В следующем разделе будет доказано, что автомодельное решение устойчиво при $s_0 < s < \infty$ и неустойчиво при $0 < s < s_0$. В граничной точке $z = z_0$, $s = s_0$ автомодельное решение «безразлично устойчиво». Это означает, что случайные возмущения меняют параметры решения, сохраняя его автомодельность.

4. Для исследования устойчивости автомодельного решения линеаризуем систему (7)—(11), подставляя

$$\tilde{v} = v + \varphi(x, t), \quad \tilde{u} = u + \psi(x, t), \quad \tilde{\Gamma} = \Gamma + \gamma(t), \quad \tilde{\Omega} = \Omega + \omega(x), \tag{20}$$

где величины u, v, Γ, Ω определены в предыдущем разделе. В итоге имеем следующие уравнения:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{1-\Omega}\frac{d\omega}{dx}\frac{\partial v}{\partial x}, \tag{21}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{\theta^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \tag{22}$$

и граничные условия

$$\psi(x, 0) = \varphi(0, t) = \psi(\infty, t) = 0, \tag{23}$$

$$\varphi(\Gamma, t) - \frac{s\gamma}{\alpha\sqrt{t}} = \psi(\Gamma, t) + \frac{s\theta^2\gamma}{\beta\sqrt{t}} = 0, \tag{24}$$

$$-\omega(\Gamma)\frac{s}{\alpha\sqrt{t}} - \frac{\alpha}{\delta+\alpha}\left(\mu + \frac{s^2\gamma}{\alpha t}\right) = \frac{1}{\delta+\alpha}\frac{d\gamma}{dt} + \frac{s\omega(\Gamma)}{\delta\sqrt{t}}, \tag{25}$$

$$\frac{\beta}{\delta+\alpha}\left(\frac{\nu}{\theta^2}-\frac{s^2\theta^2\gamma}{\beta t}\right)=\frac{1}{\delta+\alpha}\frac{d\gamma}{dt}+\frac{s\omega(\Gamma)}{\delta\sqrt{t}}, \tag{26}$$

где обозначено

$$\mu=\left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=\Gamma}, \quad \nu=\left.\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|_{x=\Gamma}.$$

Следуя методу Чекмаревой—Гринберга, можно вместо (21), (22) в дополнение к (25), (26) получить следующие интегральные уравнения для μ, ν, γ, ω:

$$\int_0^\infty dt e^{-pt}\left\{\frac{s\gamma}{\alpha t}\left[s\,\mathrm{sh}\left(2s\sqrt{pt}\right)-\sqrt{pt}\,\mathrm{ch}\left(2s\sqrt{pt}\right)\right]+\mu\,\mathrm{sh}\left(2s\sqrt{pt}\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\alpha^2}2se^{s^2}(\delta+\alpha)\int_0^s d\lambda\frac{d\omega}{dx}e^{-\lambda^2}\mathrm{sh}\left(2\lambda\sqrt{pt}\right)\right\}=0, \tag{27}$$

$$\int_0^\infty dte^{-pt-2s\theta\sqrt{pt}}\left[\frac{s\theta^2\gamma}{\beta t}\left(s+\frac{\sqrt{pt}}{\theta}\right)-\frac{\nu}{\theta^2}\right]=0. \tag{28}$$

Решение системы (25)—(28) будем искать в виде

$$\mu=\mu_1t^{\varkappa-1}, \quad \nu=\nu_1t^{\varkappa-1}, \quad \gamma=\varepsilon t^{\varkappa}, \quad \omega=\eta x^{2\varkappa-1}. \tag{29}$$

Подставляя (29) в (25)—(28), получаем однородную систему четырех уравнений для μ_1, ν_1, ε, η

$$s(2s)^{2\varkappa-1}\frac{\delta+\alpha}{\alpha\delta}\eta+\frac{\varkappa+s^2}{\delta+\alpha}\varepsilon+\frac{\alpha}{\delta+\alpha}\mu_1=0,$$

$$s(2s)^{2\varkappa-1}\frac{1}{\delta}\eta+\frac{\varkappa+s^2\theta^2}{\delta+\alpha}\varepsilon-\frac{\beta}{\delta+\alpha}\frac{\nu_1}{\theta^2}=0,$$

$$\frac{s}{\alpha}(sI_1-I_2)\varepsilon+I_1\mu_1+\frac{1}{\alpha^2}2^{2\varkappa-1}(2\varkappa-1)se^{s^2}(\delta+\alpha)I_5\eta=0,$$

$$\frac{s\theta^2}{\beta}\left(sI_3+\frac{I_4}{\theta}\right)\varepsilon-I_3\frac{\nu_1}{\theta^2}=0. \tag{30}$$

Здесь введены следующие сокращения:

$$I_1=\int_0^\infty due^{-u}\mathrm{sh}\left(2s\sqrt{u}\right)u^{\varkappa-1}, \quad I_2=\int_0^\infty due^{-u}\mathrm{ch}\left(2s\sqrt{u}\right)u^{\varkappa-1/2}, \quad I_3=\int_0^\infty due^{-u-2s\theta\sqrt{u}}u^{\varkappa-1},$$

$$I_4=\int_0^\infty due^{-u-2s\theta\sqrt{u}}u^{\varkappa-1/2}, \quad I_5=\int_0^s d\lambda\lambda^{2\varkappa-2}e^{-\lambda^2}I_1(\lambda). \tag{31}$$

Условие существования нетривиальных решений системы (30) имеет вид

$$\Delta(\varkappa,\ s)=0, \tag{32}$$

где $\Delta(\varkappa,\ s)$ — определитель системы (30).

Уравнение (32) определяет «дисперсионную кривую» $s(\varkappa)$. Для получения условия устойчивости автомодельного решения заметим, что, согласно (29), при $\varkappa=1/2$ поправки μ и ν к потокам A и B на Γ и поправка к координате плоскости реакции γ зависят от времени так же, как соответствующие величины, вычисленные по автомодельному решению. Поправка к объему ω при $\varkappa=1/2$ не зависит от x. Таким образом, при $\varkappa=1/2$ автомодельное решение «безразлично устойчиво», т. е. возмущение переводит его в автомодельное же решение, но с измененными константами.

При $\varkappa<1/2$ автомодельное решение устойчиво. Действительно, в этом случае возмущениям отвечают физически неприемлемые граничные условия, поскольку в соответствии с (29) поправка к объему ω стремится к бесконечности при $x\to0$. При $\varkappa>1/2$ автомодельное решение неустойчиво (см. (29)).

В случае $\varkappa=1/2$ интегралы (31) легко вычисляются (они выражаются через функции $\alpha(s)$ и $\beta(s)$) и (32) принимает следующий вид:

$$(\delta+\alpha)[\beta(1+2s^2\theta^2)-2s^2\theta^2]-\beta[\alpha(1+2s^2)+2s^2]=0. \tag{33}$$

С учетом (16) и (17) это уравнение совпадает с (19). Таким образом, точке $\varkappa=1/2$ «безразличного равновесия» автомодельного решения соответствует точка s_0, в которой $d\varkappa/ds=0$ (см. рисунок).

Учитывая единственность решения уравнения (33) (см. раздел 3), можно показать, что при $0<s<s_0$ автомодельное решение неустойчиво.

Литература

[1] *Гринберг Г. А.* ПММ, 1967, т. 31, № 2, с. 193—203.
[2] *Гринберг Г. А., Чекмарева О. М.* ЖТФ, 1970, т. 40, № 10, с. 2025—2031.
[3] *Чекмарева О. М.* ЖТФ, 1971, т. 41, № 6, с. 1115—1122.
[4] *Гринберг Г. А.* ЖТФ, 1974, т. 44, № 10, с. 2033—2042.
[5] *Чекмарева О. М.* ЖТФ, 1974, т. 44, № 10, с. 2043—2050.
[6] *Чекмарева О. М.* ЖТФ, 1975, т. 45, № 2, с. 209—213.
[7] *Чекмарева О. М.* В кн.: Вопросы математической физики. Л.: Наука, 1976, с. 193—197.
[8] *Мчедлов-Петросян П. О., Танатаров Л. В.* ЖТФ, 1981, т. 51, № 7, с. 1345—1355.
[9] *Rhines F. N., Johnson W. A., Anderson W. A.* Transactions AIME, 1942, v. 147, p. 205—221.
[10] *Афанасьев П. Б., Зельдович Я. Б., Тодес О. М.* ЖФХ, 1949, т. 23, № 2, с. 156—179.
[11] *Danckwerts P. V.* Transactions Faraday Society, 1950, v. 46, p. 300—304.
[12] *Wagner C.* Zeitshrift für Elektrochemie, 1959, Bd 63, H. 7, S. 772—782.
[13] *Данелия Е. П., Розенберг В. М.* Внутренне окисленные сплавы. М.: Металлургия, 1978. 232 с.
[14] *Щербединский Г. В., Исаков М. Г., Абрамов Г. С.* ДАН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1427—1431.
[15] *Исаков М. Г., Щербединский Г. В.* Металлофизика, 1984, т. 6, № 5, с. 28—37.
[16] *Люк Ю.* Специальные математические функции и их аппроксимации. М.: Мир, 1980. 608 с.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР

Поступило в Редакцию
24 марта 1987 г.