

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0655- 06

激电效应的非线性扩散方程及其形式解^①

王 玲¹, 何继善²

(1. 湖南师范大学物理系, 长沙 410081; 2. 中南工业大学资环建筑工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 矿物的激发极化效应, 总是与发生在矿物/溶液界面上的各种电极过程紧密相关的。从岩矿石激电效应的电化机理出发, 通过研究矿物/溶液界面离子的运动规律, 写出了描述离子浓度的暂态变化和空间变化的有关偏微分方程。根据界面双电层结构理论以及对方程组稳态解的分析, 导出了描述激电效应的非线性扩散方程。由于方程的非线性及复杂的边界条件, 作者采用了本征表象中的扰动展开方法, 近似处理了该数学问题, 得到了方程的形式解, 并提出了将电化学理论与非线性理论相结合的一种新的激电理论。

关键词 激发极化; 电化机理; 非线性扩散方程

中图分类号: B319.1

文献标识码: A

激发极化法是以电流激发下, 岩矿石产生电化学过程为基础的地球物理方法^[1]。它不仅广泛应用于金属矿、水文和工程地质勘查, 还广泛应用于油田、煤田、地热资源的勘探中。就目前状况看, 激电法的方法技术发展较快, 但基础理论的研究还跟不上测量技术迅速发展的形势。作者认为: 岩矿石的激发极化现象是一种较复杂的电化效应产生的, 而其过程含有非线性特性, 因此以非线性理论去研究分析这种电化学过程, 会进一步促进激电理论向更高层次发展。

研究激电非线性效应, 首先从激发极化的电化学过程中建立模型, 同时要有相应的数学运算和处理。本文通过对电极/溶液界面离子运动规律的研究, 导出了描述激电效应的非线性方程。由于方程的非线性及复杂的边界条件, 要求出方程的精确解是十分困难的, 作者利用本征表象中微扰展开法, 近似处理了该方程, 获得了方程的形式解, 并用有限差分法对方程在时域和频域进行了大量的数值计算, 获得了理论计算与实验相吻合的结果。

1 理论模型

当电流通过矿化带时产生的现象, 本质上和极化电极上产生的现象相同, 因此研究电解液中靠近电极的离子(活化离子)的运动、转移, 可以揭示激发极化现象的本质。考虑一个金属电极, 位于电解导电的连续介质中, 当外加电源时, 溶液中带正电的阳离子和带负电的阴离子就会以相反的方向迁移, 但靠近金属/电解液界面的离子的运动就会与远离界面的整个电解液中的运动不同, 在溶液一侧得到净电荷密度, 在金属电极一侧感应出电子而使电荷重新分布, 在金属表面上形成电荷密度, 于是金属/电解液界面上就形成一个偶层。对于活化离子和非活化离子, 金属/电解液界面都起着阻碍自由运动的作用, 导致局部聚集和耗散, 因而扰动了离子浓度的均匀性, 有非零浓度的界面区域形成, 在那里离子的运动不仅包括迁移通量密度, 而且还包括扩散通量密度, 通量密度可表为:

① 收稿日期: 1998- 03- 12; 修回日期: 1998- 10- 06 王 玲(1964-), 女, 副教授, 博士

$$J_p = -D_p \nabla p + \mu_p E p \quad (1)$$

$$J_n = -D_n \nabla n + \mu_n E n \quad (2)$$

式中 ∇ 为梯度算子; 离子通量密度 J 和电场 E 为矢量; p 和 n 作为量时分别为阳离子浓度和阴离子浓度, 而作为下标时, 则表示为阳离子和阴离子; D 为扩散系数; μ 为迁移率。根据质量守恒定律或连续性方程, 有

$$\frac{\partial}{\partial t}(p + n) + \nabla \cdot (J_p + J_n) = 0 \quad (3)$$

如果我们不考虑磁场, 麦克斯韦方程涉及到磁场的方程, 应从有用的方程中分离出来, 于是有

$$Q = e(Z_p p - Z_n n) \quad (4)$$

$$j = e(Z_p J_p - Z_n J_n) \quad (5)$$

$$\nabla \cdot E = \frac{Q}{\varepsilon} \quad (6)$$

式中 Q 为电荷密度, e 为电子电荷, ε 为介质的介电系数, j 为电流密度, Z_n 和 Z_p 分别为阴、阳离子的化合价。根据电荷守恒, 有

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \nabla \cdot j = 0 \quad (7)$$

根据以上方程, 可分别得到两种离子的守恒定律:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \nabla^2 p - \mu_p \nabla \cdot (pE) \quad (8)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \nabla^2 n - \mu_n \nabla \cdot (nE) \quad (9)$$

我们知道, 金属/电解液系统的特征参数是电极电位, 它是电解液中静态电场作用的结果。大量实验表明, 电极电位与电极形状无关, 因此可认为电场是一维的^[2,3], 它作用在电解液中紧靠电极的一个极小区域里, 因此仅考虑一维的情况, 将方程式(8)、(9)和(6)改写为:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu_p \frac{\partial}{\partial x}(pE) \quad (10)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial}{\partial x}(nE) \quad (11)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon}(Z_p p - Z_n n) \quad (12)$$

为简化运算, 可令 $D_p = D_n = D$, $\mu_p = \mu_n = \mu$, $Z_p = Z_n = Z$, $Ze = q$ 。对于单电极系统, 设阴

极放在 $x = 0$ 的位置。考虑到电极/电解液系统在通电前已达到稳态, 故先求方程的稳态解, 并将此稳态解作为初始条件。

$$\text{稳态时, 有: } \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

$$\text{即 } D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial}{\partial x}(pE) = 0$$

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial}{\partial x}(nE) = 0$$

$$\text{故有: } D \frac{\partial p}{\partial x} - \mu p E = C_1 \quad (13)$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} + \mu n E = C_2 \quad (14)$$

式中 C_1, C_2 为任意常数。由于稳态时, $x = 0$, 金属/电解液界面上阴阳离子扩散和迁移产生的电流密度都为零, 因此

$$-D \frac{\partial p}{\partial x} + \mu p E = 0 \quad (15)$$

$$-D \frac{\partial n}{\partial x} - \mu n E = 0 \quad (16)$$

可知 C_1, C_2 为零, 于是有

$$D \frac{\partial p}{\partial x} - \mu p E = 0 \quad (17)$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} + \mu n E = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon}(p - n) \quad (19)$$

将式(17)加式(18), 并代入式(19), 同时考虑到扩散系数 D 与迁移率 μ 之间存在 $(\mu/D) = q/KT$ 的关系, 于是可得

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(p + n) - \frac{\varepsilon}{2KT} E^2 \right] = 0$$

式中 K 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, 对上式积分一次有

$$(p + n) - \frac{\varepsilon}{2KT} E^2 = C_3 \quad (20)$$

式中 C_3 为任意常数。将式(17)减式(18), 所得结果代入式(20)可得

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{q^2}{KT\varepsilon} \left[C_3 + \frac{\varepsilon}{2KT} E^2 \right] E = 0 \quad (21)$$

通过对式(21)分析计算(见附录)可知: 在紧靠阴极的区域, 阴离子的浓度远远小于阳离子的浓度。对于阴极过程, 由于主要考虑 $M^{+} + e \rightleftharpoons M$ 的电极反应, 即仅金属阳离子为活化离子, 参与界面的电荷转移反应。考虑

到阴离子为非活化离子, 且浓度极小, 为此在我们考察研究区域, 忽略阴离子的影响, 认为仅存在一种活化离子, 即阳离子的阴极体系时, 方程式(10)、(11)和(12)可简化为:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial}{\partial x}(pE) \quad (22)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{qp}{\varepsilon} \quad (23)$$

2 方程的形式解

前面我们已经建立了在电流激发下, 岩矿石产生复杂的电化学反应的理论模型。由于在通电以前, 电极/溶液系统已处于稳定, 电极/溶液界面已建立了一稳态场 $E(x)$, 又由于产生激发极化的时间比外场建立的时间长得多, 故可以认为通电瞬间界面电场为稳态 $E(x)$ 与外场的叠加。下面讨论在电场 $E(x) + A \cos \omega t$ 的作用下, 离子的运动规律, 此时方程式(22)变为

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x \cdot t)}{\partial t} = & - \mu \frac{\partial}{\partial x} [(E(x) + \\ & A \cos \omega t) p(x \cdot t)] + \\ & D \frac{\partial^2 p(x \cdot t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (24)$$

由于方程中含有 $[E(x) + A \cdot \cos \omega t \cdot p(x \cdot t)]$ 项, 从数学理论得知, 这一方程不存在定态解; 由于式中引入了与时间有关的项以及 $E(x)$ 与 x 的非线性, 也难以求出解的精确表达式, 因此人们常采用近似的方法来求解这一数学问题^[4]。在近似方法中, 人们最常用的是绝热近似法和微扰展开法。我们采用本征表象中的微扰展开法来处理式(24)^[5]。

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x \cdot t)}{\partial t} = & \left[- \mu \frac{\partial}{\partial x} E(x) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \cdot \\ & p(x \cdot t) - \mu \frac{\partial}{\partial x} \cdot \\ & A \cos \omega t \cdot p(x \cdot t) \\ = & [L + L'] p(x \cdot t) \end{aligned} \quad (25)$$

式中 L, L' 为算子, 且

$$L = - \mu \frac{\partial}{\partial x} E(x) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$L' = - \mu A \cos \omega t \cdot \frac{\partial}{\partial x}$$

当 A 很小时, 可把 L' 视为微扰项, 而非微扰部分的方程为

$$\frac{\partial p(x \cdot t)}{\partial t} = L p(x \cdot t) \quad (26)$$

从式(26)可以看出, 它比式(25)的求解简单, 可以列出算子 L 的本征方程, 进而求出其本征函数及相应的本征值。

(a) 定态解

按照流密度的定义

$$j(x \cdot t) = \mu E(x) p(x \cdot t) - \frac{\partial}{\partial x} [D p(x \cdot t)]$$

可将式(26)写成

$$\frac{\partial p(x \cdot t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x \cdot t)}{\partial x} = 0 \quad (27)$$

于是式(26)的定态解

$$p(x) = N \exp[-V(x)/D] \quad (28)$$

式中 $V(x) = - \int \mu E(x) dx$, N 为归一化常数。

(b) 本征方程解

令 $\exp(-\lambda_n t) p_n(x) = \exp(-\lambda_n t) u_n(x) = p(x \cdot t)$, 代入式(26), 简化后得到

$$L u_n(x) = -\lambda_n u_n(x) \quad (29)$$

式中 L 同式(25)。

式(29)为 Fokker-Planck 算子的本征方程, 原则上可求出该方程完备的本征值 λ_n 和相应的本征函数 $u_n(x)$ 。为了书写的方便, 常引用近代文献中的狄拉克(Dirac)符号, 形式上可将 $u_n(x)$ 写成右本征矢

$$|n\rangle = u_n(x), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

由于这里的 Fokker-Planck 算子 L 不是厄密算子, 因此其本征矢 $|n\rangle = u_n(x)$ 不一定与之构成正交系, 故必须引入和 $u_n(x)$ 构成双正交系的矢量 $u_n^+(x)$, 它是 L 的左本征矢, 满足 $u_n^+(x) \cdot L = \lambda_n u_n^+(x)$, 并存在如下双正交关系:

$$\sum_n u_n^{(\mu)+}(x) u_n^{(v)}(x) = \delta_{\mu v} \quad (31)$$

下面我们将在本征表象 $|n\rangle = u_n(x)$ 中,

来探讨系统在扰动 $A \cos \omega t$ 作用下, 方程(25)的长时间行为。

令 $t \rightarrow \infty$ 时, $p_{\infty}(x \cdot t) = \lim_{t \rightarrow \infty} p(x \cdot t)$ 为渐近态, 认为它是周期 $2\pi/\omega$ 的时间周期函数, 将 $p_{\infty}(x \cdot t)$ 按傅里叶展开, 有

$$p_{\infty}(x \cdot t) = \sum_{m=0}^{\infty} [f_m(x) \cos(m\omega t) + k_m(x) \sin(m\omega t)] \quad (32)$$

进而将傅里叶展开系数按本征矢 $|n\rangle = u_n(x)$ 展开

$$\begin{aligned} f_m &= f|n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| f |n\rangle \\ &= \sum_n |n\rangle f_{nm} = \sum_n f_{nm} |n\rangle \\ k_m &= k|n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| k |n\rangle \\ &= \sum_n |n\rangle k_{nm} = \sum_n k_{nm} |n\rangle \end{aligned} \quad (33)$$

由于式(33)中利用了本征矢的完备性关系 $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$, 这样

$$\begin{aligned} p_{\infty}(x \cdot t) &= \sum_{n,m} R_{n,m}(t) |n\rangle \quad (34) \\ R_{n,m}(t) &= f_{n,m} \cos(m\omega t) + \\ &\quad k_{n,m} \sin(m\omega t) \end{aligned}$$

$$R_{n,0}(t) = f_{n,0} \quad (m=0 \text{ 时})$$

式中 $f_{n,m}$ 和 $k_{n,m}$ 均为本征态中的矩阵元, 已为数值, 即与 x 和 t 无关的实数值。将式(34)代入到式(25)中, 并令左右两边具有相同 n 和傅里叶分量的系数相等, 并考虑微扰理论中的本征谱及修正项谱的计算方法, 可得到

$$\begin{aligned} p_{\infty}(x \cdot t) &= \sum_{n,m} R_{n,m}(t) |n\rangle = |0\rangle + \\ &\quad \sum_n A B_{n,0} C_{n,1} \cos(\omega t + \\ &\quad \delta_{n,1}) |n\rangle + \frac{A^2}{2} \sum_n \\ &\quad \left[\sum_i B_{n,i} B_{i,0} C_{n,0} C_{i,1} \cos \delta_{i,1} + \right. \\ &\quad \left. \sum_i B_{n,i} B_{i,0} C_{i,1} C_{n,2} \cos(2\omega t + \right. \\ &\quad \left. \delta_{i,1} + \delta_{n,2}) \right] |n\rangle \quad (35) \end{aligned}$$

式中 $|0\rangle_{u_0}(x) = N \exp[-V(x)/D]$, $|n\rangle$ 为 $L|n\rangle = -\lambda_n|n\rangle$ 的本征矢。从以上计算中, 对 A 的任何次幂原则上可求其展开系数, 即

能获得解的结果。

3 结论

从以上的讨论和解的形式, 足可以看出有效空间离子电荷引起的电场的暂态变化和空间变化。从式(35)可以看出, 当对系统输入一交变信号 $A \cos \omega t$ 时, 响应中不但会出现基频分量, 还会出现谐波分量, 且信号幅度增大, 谐波分量增大, 而响应的基频分量中有一相移, 这一相移与频率有关。理论与实验结果表明, 在激发极化理论中应该考虑非线性效应。

附录:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{q^2}{KT\epsilon} \left[C_3 + \frac{\epsilon}{2KT} E^2 \right] E = 0$$

(1) 若 $C_3 = 0$

$$\text{则 } \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{q^2}{2(KT)^2} E^3 = 0$$

解之

$$\begin{aligned} x &= \int \frac{dE}{\sqrt{C_3 + 2 \int \frac{q^2}{2(KT)^2} E^3 dE}} - x_0 \\ &= \int \frac{dE}{\sqrt{C_4 + \frac{q^2}{(KT)^2} \cdot \frac{E^4}{4}}} - x_0 \end{aligned}$$

C_4 及 x_0 为积分常数。它由边值条件确定

$$\because x \rightarrow \infty \text{ 时, } E \rightarrow 0, \frac{dE}{dx} \rightarrow 0$$

$$\therefore C_4 = 0$$

得到:

$$\begin{cases} E_0 = -\frac{2KT}{q} \cdot \frac{1}{x + x_0} \\ P_0 = \frac{2\epsilon KT}{q^2} \cdot \frac{1}{(x + x_0)^2} \\ n_0 = 0 \end{cases}$$

(2) 若 $C_3 \neq 0$

$$\text{则有 } \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{q^2}{\epsilon KT} C_3 E + \frac{q^2}{2(KT)^2} E^3$$

直接积分, 并利用条件: $x \rightarrow \infty$ 时, $E \rightarrow 0$, 且

$\frac{dE}{dx} \rightarrow 0$, 有

$$x = \int \frac{dE}{\sqrt{\frac{q^2 C_3}{8KT} E^2 + \frac{q^2}{4(KT)^2} E^4}} - x_0$$

$$= \pm \ln \frac{\sqrt{\frac{4C_3 KT}{\epsilon}} + \sqrt{E^2 + \frac{4C_3 KT}{\epsilon}}}{E} \cdot \sqrt{\frac{8KT}{C_3 q^2}} - x_0$$

上式取负号, 整理后得

$$E^2 \exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 2E \cdot \sqrt{\frac{4C_3 KT}{\epsilon}} \cdot \exp \left| -(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| = E^2$$

于是有:

$$E = \frac{4 \cdot \sqrt{\frac{C_3 KT}{\epsilon}} \cdot \exp \left| -(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1}$$

$$P = \frac{1}{2} C_3 + \frac{4C_3 \exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2 +} + \frac{2C_3 \exp \left| -3(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2 +} + \frac{2C_3 \exp \left| -(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2}$$

$$n = \frac{1}{2} C_3 + \frac{4C_3 \exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2 -}$$

$$\frac{2C_3 \exp \left| -3(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2 -}$$

$$\frac{2C_3 \exp \left| -(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0) \sqrt{\frac{C_3 q^2}{8KT}} \right| - 1 \right]^2}$$

因为 $x \rightarrow \infty$ $p = n = C_0$ (C_0 为溶液的本体浓度), 所以 $C_3 = 2C_0$.

若令 $\lambda = \sqrt{\frac{8KT}{2C_0 q^2}}$ (λ 为德拜屏蔽长度)

以上三式可改写为:

$$E_0 = \frac{\sqrt{\frac{2C_0 KT}{\epsilon}} \cdot 4 \exp \left| -(x + x_0)/\lambda \right|}{\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1}$$

$$P_0 = C_0 + 4C_0 \cdot \frac{2 \exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2 +} + \frac{\exp \left| -3(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2 +} + \frac{\exp \left| -(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2}$$

$$n_0 = C_0 + 4C_0 \cdot \frac{2 \exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2 -} + \frac{\exp \left| -3(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2 -} + \frac{\exp \left| -(x + x_0)/\lambda \right|}{\left[\exp \left| -2(x + x_0)/\lambda \right| - 1 \right]^2}$$

数值计算表明: 紧靠阴极的区域, 阴离子浓度远远小于阳离子的浓度($n_0 \ll P_0$)

REFERENCES

- 1 Bleil D F. Geophysics, 1953, 18(3): 636~ 661.
- 2 Klein J D. Geophysics, 1978, 43(6): 1222~ 1245.
- 3 Nilsson B. Geoexploration, 1971, 9(1): 35~ 54.
- 4 Huang Zuqiu(黄祖洽) and Ding Ejiang (丁鄂江).

- Transport Theory(输运理论), Beijing: Academic Press, 1987.
- 5 Hu Gang(胡岗), Stochastic Forces and nonlinear Systems(随机力与非线性系统). Shanghai: Scientific and Technological Education Publishing House, 1944.
- 6 Wang J. Geophysics, 1979, 44(7): 1245~ 1265.
- 7 Wyller J, Wellander N *et al.* Geophysical prospecting, 1992, 42(2): 325~ 340.
- 8 Pelton W H. Geophysics, 1978, 43(3): 588~ 603.
- 9 He Jishan(何继善). Acta Geophysica Sinica(地球物理学报), 1995, 38(5): 25 ~ 28.

A nonlinear diffusion equation of IP effect and its formal solution

Wang Ling¹, He Jishan²

1. Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China

2. College of Resource, Environment and Civil Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The IP effect of minerals is always closely related to the processes of various electrical polarizations taking place on the interface between the mineral and electrolyte. Based on the electrochemical theory of IP effect, the coupled partial differential equations describing the temporal and spatial variations in the concentrations of ions can be written out by studying the patterns of the ions' motion on the interface. According to the structure of the electrical double layer and the stationary solution of the equations, a nonlinear diffusion equation has been derived. Due to the nonlinearity of the equation and the complexity of the boundary conditions, this problem was dealt with by approximately using perturbation method in eigen representation and get formal solution of it. A new IP theory of combining electrochemical theory with nonlinear theory was put forward.

Key words: induced polarization; electrochemical mechanism; nonlinear diffusion equation

(编辑 何学锋)