

О ЦЕННОСТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОМИНИРУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА НЕЛИНЕЙНОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ

Г.П. САРКИСЯН*

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: hrachya_sargsyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 01 июня 2020 г.)

Работа посвящена проблеме анализа механизмов нелинейной многокомпонентной диффузии в сложных системах. Предложен новый способ определения стехиометрических коэффициентов элементарного акта сложного процесса диффузии, в рамках двухячеечной модели формально-кинетического описания кооперативной природы диффузионного скачка. Для выделения базового (доминирующего) механизма сложного диффузионного процесса предложен ценностный подход, заимствованный из методов функционального анализа. Рассмотрена задача ценностной оценки кинетической значимости отдельных стадий и компонентов и определения ценностного вклада каждой стадии и каждого компонента в общий процесс диффузионного переноса.

1. Введение

Физическая идея о квазихимическом представлении механизменного описания сложного процесса диффузии в твердых телах принадлежит Я. И. Френкелю. Он предложил вакансионный и межузельный механизмы диффузии и установил некоторые константы скорости на основе экспериментальных данных. В основу подхода заложено представление о кооперативном характере диффузионного скачка [1,2].

Автор работы [3] методом молекулярной динамики, без использования априорной информации, смоделировал атомный механизм самодиффузии в решетке с гранецентрированной структурой (на примере алюминия). На основании полученных данных установлено, что не подтверждается «скачковый» вакансионный механизм. Подтверждается кооперативный механизм элементарного акта диффузии, предложенный Хайтом и Клиngerом, основанный на предположении о возможности локального плавления вблизи вакансии. Исследованию динамических коллективных смещений атомов в металлах и их роль в вакансионном механизме диффузии посвящена работа [4]. Методом молекулярной динамики

были исследованы также процессы диффузии атома водорода в кристаллах [5,6]. В недавней работе этих авторов [7] представлено молекулярно-динамическое исследование миграции границ зерен наклона в Ni и Ni₃Al. В работе [8] авторы представили результаты исследования диффузии точечных дефектов в никеле, способом активационно-релаксационной кинетики. В работе о механизме диффузии атомов в конденсированных средах [9], с помощью метода молекулярной динамики проанализирован механизм элементарного акта диффузии в конденсированных средах на примере трехмерной решетки с потенциалом межатомного взаимодействия Леннарда-Джонса. Обнаружен температурный интервал, в котором происходит смена механизма передвижения атомов: от одиночных перескоков к сильно коррелированным кооперативным перемещениям многих атомов (string-like diffusion) в жидком и аморфном состояниях. Показано, что коллективное перемещение атомов связано с нелинейностью межатомного потенциала и проявляется при определенных соотношениях между потенциальными барьерами и температурой. Аналогичные явления должны проявляться в любой конденсированной системе.

В настоящее время многие разделы науки и техники требуют оптимального управления нестационарным массопереносом в химически – или адсорбционно-активных гетерогенных средах с изменяющимися в пространстве и времени составом и структурой. Такое управление немыслимо без знания механизма массопереноса в них низкомолекулярных веществ, без подбора адекватной модели диффузии, без расчёта её параметров и их погрешностей.

Обработка результатов диффузионных экспериментов – сложная и окончательно до сих пор не решённая задача. В первую очередь трудности связаны с тем, что закономерности диффузии описываются суммами рядов – громоздкими и плохо сходящимися. Более того, для многих реальных ситуаций исходные дифференциальные уравнения не могут быть выражены в элементарных функциях (например, последовательная диффузия в слоистой среде) или принципиально не имеют решения (например, диффузия + химическая реакция 2-го порядка).

2. Обобщенное формально-кинетическое описание нелинейной многокомпонентной диффузии

В ранних работах нами разработан новый, достаточно общий квазихимический подход описания нелинейной многокомпонентной диффузии, который основан на идее о кооперативном характере элементарного акта диффузии – скачка частицы из одного места в другое [10–13].

Формализация понятия механизм диффузии проведена с помощью математической схемы заимствованной из химической кинетики. Согласно такому подходу механизм диффузии задается в виде совокупности элементарных актов

диффузионного скачка частиц, каждый из которых записывается своим стехиометрическим уравнением. Число стадий и стехиометрия каждого элементарного акта зависит от физико-химических характеристик изучаемой системы [14].

Представим, что физическое пространство разбито на ячейки, с однородным химическим составом и опишем элементарные процессы переноса между ними. Пронумеруем эти ячейки римскими цифрами I и II и пометим все компоненты и величины, связанные с ними верхними индексами I и II соответственно. Списки компонентов ячеек отличаются только верхним индексом: $A_1^I, \dots, A_n^I, A_1^{II}, \dots, A_n^{II}$.

Механизм диффузии определяется как список элементарных переходов между ячейками, описываемые своими стехиометрическими уравнениями. Диффузия является своего рода реакций перескока на границе, для которых записывается стехиометрическое уравнение в следующей форме:

$$\sum_i \alpha_{ri}^I A_i^I + \sum_i \alpha_{ri}^{II} A_i^{II} \rightarrow \sum_i \beta_{ri}^I A_i^I + \sum_i \beta_{ri}^{II} A_i^{II}. \quad (1)$$

Коэффициенты $\alpha_{ri}^{I,II}$ и $\beta_{ri}^{I,II}$ являются неотрицательными. Обычно предполагают, что они являются целыми числами, но в специальных случаях необходимы и достаточны действительные числа. Элементарные акты (1) описывают диффузию и не включают химическое превращение компонент. Общее количество каждой компоненты совпадает с левой и с правой стороны (1):

$$\alpha_{ri}^I + \alpha_{ri}^{II} = \beta_{ri}^I + \beta_{ri}^{II}. \quad (2)$$

Каждый элементарный процесс (1) имеет два вектора потер $\alpha_r^{I,II}$ с координатами $\alpha_{ri}^{I,II}$ и два вектора на выходе $\beta_r^{I,II}$ с координатами $\beta_{ri}^{I,II}$, r – номер элементарного акта (стадии). Совокупность всех элементарных актов (перескок между соседними ячейками) составляет механизм диффузии для данной системы при заданных внутренних и внешних условиях. Вследствие сохранения количества частиц всех типов (2), стехиометрические векторы процессов для ячеек отличаются только знаком координат:

$$\gamma_r = \gamma_r^I = -\gamma_r^{II} = \beta_r^I - \alpha_r^I = -(\beta_r^{II} - \alpha_r^{II}). \quad (3)$$

Для скорости элементарного акта диффузии по механизму (1) в рамках закона действия масс (ЗДМ) записывается выражение:

$$w_r(c^I, c^{II}) = k_r \prod_i (c_i^I)^{\alpha_{ri}^I} \prod_i (c_i^{II})^{\alpha_{ri}^{II}}. \quad (4)$$

Например, для диффузии Фика мы имеем два элементарных процесса: $A_i^I \rightarrow A_i^{II}$ и $A_i^{II} \rightarrow A_i^I$. Соответствующие скорости реакции равняются $k_1 c_i^I$ и $k_2 c_i^{II}$.

Состав каждой ячейки можно представлять в виде вектора $N^{I,II}$.

Компоненты этого вектора $N_i^{I,II} = V^{I,II} c^{I,II}$ составляют количество веществ A_i в соответствующей ячейке. В рамках модели ячеечного перескока с участием ближайших соседей, уравнение кинетики будет иметь вид:

$$\frac{dN^I}{dt} = -\frac{dN^{II}}{dt} = \sum_J S^{I,J} \sum_r \gamma_r w_r(c^I, c^J), \quad (5)$$

где $S^{I,J}$ являются площадью границы между ячейками I и J . Суммирование осуществляется по всем взаимодействующим парам (I, J) .

Вектор потоков для компонента A_i , до первого порядка по l имеет вид:

$$\begin{aligned} J_{ri} &= -\gamma_{ri} [w_r(c(x), c(x+l)) - w_r(c(x+l), c(x))] \\ &= -d\gamma_{ri} \left(\prod_q c_q^{\alpha_{iq}^I + \alpha_{iq}^{II}} \right) \sum_j \frac{\alpha_{rj}^{II} - \alpha_{rj}^I}{c_j} \nabla c_j(x), \end{aligned} \quad (6)$$

где $d = \text{const}(=kl)$, l – размер элементарной ячейки.

По аналогии с законом Фика матрица коэффициентов диффузии по механизму (1), согласно выражению (6) имеет вид:

$$D_{rij}(c) = d \left(\prod_q c_q^{\alpha_{iq}^I + \alpha_{iq}^{II}} \right) \frac{\gamma_{ri} (\alpha_{rj}^{II} - \alpha_{rj}^I)}{c_j}. \quad (7)$$

Соответствующее уравнение диффузии имеет форму дивергенции:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D(c) \nabla c), \quad (8)$$

где c – вектор концентраций, D – матрица коэффициентов диффузии в виде (7).

Характер общности данного математического аппарата не позволяет точно установить роль отдельной стадии и отдельного компонента, даже в случае чисто диффузионных процессов (в отсутствие конвективного массопереноса и/или химических превращений).

3. Ценностный анализ многостадийной нелинейной многокомпонентной диффузии

Характер общности математического аппарата формально-кинетического описания нелинейной многокомпонентной диффузии не позволяет точно установить роль отдельной стадии и отдельного компонента в процессе диффузии. Необходима оценка ценности каждой стадии и ценности каждого компонента в сложном процессе диффузии. В пользу целесообразности такой постановки задачи говорят последние достижения в проблеме анализа сложных химических реакционных систем путем применения ценностного подхода, заимствованного из методов функционального анализа [15–17]. Задача ценностного анализа

сложного диффузионного процесса, это определение ценностного вклада каждой стадии и каждого компонента, для выделения доминирующего механизма диффузии; для целенаправленного воздействия на диффузионный перенос; для выявления и исследования аномальных явлений («восходящая диффузия», спинодальный распад и др.); для планирования диффузионно-лимитированного эксперимента.

Ценностный анализ сложного диффузионного процесса в рамках двухэтапного формализма позволит решить следующие ключевые вопросы:

1. индуктивно-дедуктивное определение доминирующего механизма нелинейной диффузии в сложных системах;
2. оценка кинетической значимости отдельных стадий и компонентов;
3. планирование диффузионного эксперимента;
4. неэмпирическое выявление оптимальной стехиометрии и структуры эффективного диффузианта;
5. целенаправленное воздействие на диффузионный процесс;
6. выявление и исследование «аномальных» процессов диффузии.

В ценностном подходе кинетическая значимость отдельных стадий определяется посредством ценностных величин. Характерная особенность этих величин заключается в том, что они нацелены на выявление влияния вариаций скоростей стадий, или же скоростей изменения состава компонентов в диффузионной зоне на величину выходного параметра сложного процесса диффузии. Варьированием скоростей стадий в большей степени выявляется системная связь между отдельными стадиями. Ценностное выявление значимости отдельной стадии учитывает взаимосвязь этой стадии с другими, как посредством значения константы скорости стадии, так и непосредственно с помощью концентраций компонентов, участвующих в стадии. Учитывая степень сложности решения пространственно-временной задачи, в данной работе мы рассмотрим проблему в рамках одноточечной модели. Эта модель предполагает независимость от пространственной координаты, однако, усреднение по пространственной координате, неявно – в виде усредненных коэффициентов, в себе содержит также и диффузионные проявления.

Внесем ценность отдельной стадии $G_r(t)$, как отношение отклика выбранной характерной динамической величины диффузионной системы в некий момент времени t на малое возмущение скорости r -ой стадии в начальный момент времени t_0 . При этом скорость стадии варьируется путем изменения начальных условий (концентрации компонентов, константы скорости элементарных актов и т. д.). В этом случае для ценности r -ой стадии $G_r(t)$ справедливо следующее выражение:

$$G_r(t) = \frac{\partial F[w_1(t), \dots, w_n(t)]}{\partial w_r} \Big|_{w_r = w_r(t_0)}, \quad (9)$$

где $w_r(t)$ – скорость r – ой стадии, $F(t)$ – динамический параметр, интегральное поведение которого характеризует выбранную величину диффузионного процесса, например, концентрацию компонентов в диффузионной зоне, критичность диффузионной системы и др.

Аналогично ценность компонента сложной системы $\psi_i(t)$ в пределах диффузионной зоны определяется как отклик выбранного параметра в момент времени t на малое возмущение скорости изменения концентрации компонента в момент времени t_0

$$\psi_i(t) = \frac{\partial F[f_1(t), \dots, f_n(t)]}{\partial f_i} \Big|_{f_i = f_i(t_0)}, \quad (10)$$

где $f_i(t) = dc_i/dt$ – скорость изменения концентрации i -го компонента.

Из (9) и (10) следует, что ценность r – ой стадии равна сумме произведений ценностей компонентов и отклика скорости изменения концентраций компонентов в диффузионной зоне на малое возмущение изменения скорости стадии:

$$G_r(t) = \sum_{i=1}^m \psi_i(t) \frac{\partial f_i}{\partial w_r}. \quad (11)$$

Определим ценностный вклад r – ой стадии сложного процесса диффузии следующим образом:

$$h_r(t) = G_r(t) \cdot w_r(t), \quad r = 1, 2, \dots, n. \quad (12)$$

При определении вклада отдельной стадии принимаем, что в ее кинетической значимости существенную роль играет ценность стадии.

Аналогичным образом определим ценностный вклад i – го компонента.

$$b_i(t) = \psi_i(t) \cdot f_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (13)$$

Для расчета ценностных величин воспользуемся методикой определения ценностных величин путем нахождения сопряженных функций с помощью формализма гамильтоновой систематизации динамических систем.

Представим выбранное свойство или, иначе говоря, целевой функционал сложного процесса диффузии в интегральной форме:

$$I(t) = \int_{t_0}^t F(t) dt, \quad (14)$$

где $F(t)$ – соответствующий динамический параметр. Очевидно, что вклад

стадии зависит от того, какое свойство сложного процесса диффузии выбирается в качестве приоритетного. Если ставится цель выявить роль стадий в кинетике изменений концентрации i -го компонента, то целевой функционал представляется в виде:

$$I(t) = c_i(t) = \int_{t_0}^t f_i(t) dt. \quad (15)$$

Выявление вклада отдельных стадий в кинетике изменения концентраций нескольких компонентов будем осуществлять целевым функционалом вида:

$$I(t) = \sum_i c_i(t) = \sum_i \int_{t_0}^t f_i(t) dt. \quad (16)$$

Если в диффузионной системе число компонентов равно m то (10) запишется в виде:

$$\psi_i(t) = \frac{\partial F}{\partial f_i}, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (17)$$

или, в интегральной форме

$$F = \sum_{i=1}^m \psi_i f_i + \text{const}. \quad (18)$$

Обозначим

$$H = -F + \sum_{i=1}^m \psi_i f_i. \quad (19)$$

Сравнивая (18) и (19) получим $H = \text{const}$ и, соответственно,

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial \psi_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial t} \right) = 0. \quad (20)$$

Согласно (19) систему кинетических уравнений (8) можно представить в виде:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (21)$$

Тогда из (20) получается:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial c_i} + \frac{d\psi_i}{dt} \right) \frac{dc_i}{dt} = 0. \quad (22)$$

Условие (22) должно выполняться для любых концентраций c_i , откуда следует, что всегда имеет место:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial c_i}. \quad (23)$$

Таким образом, из выражений (19), (21) и (23) следует, что H представляет собой гамильтониан системы.

Ценности компонентов $\psi_i(t)$ определяются решением системы уравнений (23) совместно с кинетическими уравнениями (21). Необходимые для расчета ценностных величин начальные значения $\psi_i(t)$ определяются, учитывая выбранный параметр F в целевом функционале (14).

Преобразуем уравнение (19) к виду

$$F = -H + \sum_r^n G_r w_r = -H + \sum_r^n h_r = -H + \sum_i^m \psi_i f_i = -H + \sum_i^m b_i. \quad (24)$$

Из (24) следует, что уравнения (12) и (13) с точностью до постоянной величины характеризует относительный вклад отдельной стадии и компонента в выбранном параметре F диффузионной системы.

Процедура расчета ценностных величин сводится к следующим этапам:

1. запись целевого функционала сложного процесса диффузии (уравнение (14)) и соответствующего гамильтониана системы (уравнение (19)),
2. составление системы кинетических уравнений (8) и системы дифференциальных уравнений для функций $\psi_i(t)$ (ценностей компонентов), сопряженных концентрациям компонентов, согласно уравнению (23),
3. определение из целевого функционала (14) сопряженных функций $\psi_i(t_0)$ соответствующих компонентов для начального момента времени,
4. вычисление динамики величин $\psi_i(t)$ совместным решением системы кинетических уравнений (8) и дифференциальных уравнений сопряженных функций (23),
5. расчет временной зависимости ценностей и ценностных вкладов стадий и компонентов по уравнениям (11)–(13), соответственно.

4. Заключение

В представленной интерпретации ценностный подход является методом локального анализа. Вместе с тем, ценностной метод используется как аппарат нахождения оптимального протекания диффузии. Это одновременно позволяет вычислять ценностные вклады стадий и компонентов диффузионной системы, соответствующие оптимальному значению целевой функции. Причем, оптимальное значение целевой функции диффузионной системы может быть найдено в широком интервале изменений параметров диффузионной зоны.

Отметим также, что ценностный метод выявления значимости стадий и компонентов в сложном процессе диффузии дает определенные преимущества при анализе кинетических моделей многокомпонентной нелинейной диффузии, благодаря простоте расчетов и наглядности полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Frenkel.** Zeitschrift für Physik, **26**, 117 (1924).
2. **J. Frenkel.** Zeitschrift für Physik, **35**, 652 (1925).
3. **В.Г. Чудинов.** Ж. технической физики, **70** (7), 133 (2000).
4. **Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков.** Физика твердого тела, **51** (4), 686 (2009).
5. **G.M. Poletaev, I.V. Zorya, D.V. Novoselova, M.D. Starostenkov.** International Journal of Materials Research, **108** (10), 785 (2017).
6. **Н.А. Кулабухова, Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков, В.В. Кулагина, А.И. Потекаев.** Известия вузов. Физика. **54** (12), 86 (2011).
7. **Г.М. Полетаев, И.В. Зоря, М.Д. Старостенков, Р.Ю. Ракитин, П.Я. Табаков.** ЖЭТФ, **155** (1), 96 (2019).
8. **S. Mahmoud, M. Trochet, O.A. Restrepo, N. Mousseau.** Acta Materialia, **144**, 679 (2018).
9. **В.В. Алексеенко.** Физика твердого тела, **50** (10), 1775 (2008).
10. **A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab.** J. Math. Model. Nat. Phenom, **6** (5), 184 (2011).
11. **A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab.** Armenian Journal of Physics, **12** (1), 45 (2019).
12. **H.P. Sargsyan.** Armenian Journal of Physics, **13** (1), 7 (2020).
13. **А.Н. Горбань, Г.П. Саркисян.** Кинетика и катализ, **27** (2), 527 (1986).
14. **H.P. Sargsyan, A.H. Sargsyan, A.M. Danielyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **54**, 326 (2019).
15. **Л.С. Понтрягин, В.Г. Болтянский, Р.В. Гамкрелидзе.** Математическая теория оптимальных процессов. Ценность. Сопряженная функция. М.: Наука, 1983.
16. **Л.А. Тавадян, Г.А. Мартоян.** Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван. Гитутюн, 2005.
17. **L.A. Tavadyan, G.A. Martoyan.** Analysis of Kinetic Models of Chemical Reaction Systems. Value Approach. New York. Nova Publishers Inc., 2014.

ON THE VALUE METHOD OF DETERMINING A DOMINANT MECHANISM OF NONLINEAR MULTICOMPONENT DIFFUSION

H.P. SARGSYAN

The work is devoted to the problem of analyzing the mechanisms of nonlinear multicomponent diffusion in complex systems. A new method is proposed for determining the stoichiometric coefficients of an elementary event of a complex diffusion process, in the framework of a two-cell model of the formal-kinetic description of the cooperative nature of the diffusion jump. To highlight the basic (dominant) mechanism of a complex diffusion process, a value approach is borrowed from functional analysis methods. The problem of the value assessment of the kinetic significance of the individual stages and components and the determination of the value contribution of each stage and each component to the general process of diffusion transfer are considered.