

## О коэффициентах диффузии в неидеальном решеточном газе при больших градиентах концентраций.

### Введение.

При математическом моделировании эволюции во времени систем, состоящих из большого числа частиц, важную роль играет упрощение их описания за счет введения осредненных величин, учитывающих статистические свойства системы [1-3]. Выделим два уровня подробности описания: на уровне кинетических уравнений и на уровне уравнений сплошной среды. Переход от кинетических уравнений к уравнениям сплошной среды существенно снижает необходимые для исследования вычислительные затраты. При таком переходе в уравнениях сплошной среды появляются коэффициенты, от правильного вычисления которых существенно зависит точность описания. Эти коэффициенты могут определяться экспериментально или выводиться из различных физических соображений. Но наиболее точным способом их вычисления является использование кинетических уравнений (при условии достаточной точности коэффициентов в самих кинетических уравнениях). Вторым преимуществом использования кинетических уравнений является автоматическая самосогласованность получаемой математической модели – все коэффициенты оказываются выведенными из одних и тех же физических предположений, что является необходимым условием корректности математической модели [4]. В качестве примеров применения такой методики можно привести вывод коэффициентов диффузии в [3], метод квазидиффузии для решения уравнения переноса [5], кинетически согласованные разностные схемы [6].

В моделях решеточного газа при применении такого подхода обычно делается предположение о малости градиентов концентраций [7]. Это упрощает получаемые выражения и позволяет проводить более глубокие аналитические исследования. Однако, всегда ли можно считать градиенты концентраций малыми? В данной работе при выводе выражений для потока мигрирующих частиц и для коэффициентов диффузии предположения о малости градиентов опускаются, и исследуется зависимость полученных величин от градиентов. За основу взяты уравнения химической кинетики [7,8]. Они использовались для вывода коэффициентов диффузии в [7,9].

### § 1. Диффузия в решеточном газе.

Решеточный газ. Неидеальный решеточный газ представляет собой систему взаимодействующих частиц, которые могут находиться в узлах некоторой регулярной пространственной решетки. Решеточный газ может быть двумерным (например, слой адсорбата на поверхности монокристалла) или трехмерным (например, газ, абсорбированный твердым телом). Поскольку модель решеточного газа имеет непосредственное отношение к описанию химических реакций на катализаторах, то к ней имеется значительный интерес со стороны как теоретической, так и экспериментальной науки.

Состояние решеточного газа в данный момент времени задается числами

заполнения  $n_i$ , где  $i$ -индекс узла решетки. Значение  $n_i$  равно номеру химической компоненты, которой занят узел (0 - для свободного узла). Числа заполнения изменяются за счет происходящих по определенным статистическим законам прыжков частиц в соседние узлы, обменов с газовой фазой и реакций между частицами, находящимися в соседних узлах. Наиболее точное описание эволюции решеточного газа может быть получено с помощью метода Монте-Карло.

**Уравнения реакции-диффузии.** Описание решеточного газа как сплошной среды осуществляется с помощью уравнений реакции-диффузии. Уравнения реакции-диффузии в классическом случае имеют вид:

$$\frac{\partial u_n}{\partial t} = -\text{div}(I_n) + R_n(u_1, \dots, u_N), \quad n = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где  $N$  - число компонент,  $u_n(x, t)$  - плотность  $n$ -й компоненты, функция  $R_n()$  описывает обмен с газовой фазой и химические реакции. Поток  $I_n$  определяется в соответствии с законом Фика:

$$I_n = -\sum_{k=1}^N D_{nk} \text{grad}(u_k), \quad n = 1, \dots, N, \quad (2)$$

где  $\{D_{nk}\}$  - матрица диффузии.

Поскольку частицы взаимодействуют между собой, то в решеточном газе возможны явления самоорганизации на микроуровне [10]. Не исключено, что и в этом случае возможно описание с помощью уравнений реакции-диффузии [9]. Но при отсутствии явлений самоорганизации возможность такого описания не вызывает сомнений: состояние решеточного газа может быть осредненно задано с помощью плотностей заполнения. При этом могут быть описаны явления самоорганизации на мезоуровне: островковые структуры и автоволны.

## § 2. Вывод выражений для потока и коэффициентов диффузии.

**Уравнения химической кинетики.** При описании состояния решеточного газа на уровне уравнений химической кинетики используются следующие переменные [7,8,11]:  $\theta_i^n$  - вероятность заполнения  $i$ -го узла  $n$ -ой компонентой,  $g_{ij}^{nm}$  - вероятность одновременного заполнения  $i$ -го узла  $n$ -ой компонентой, а  $j$ -го узла  $m$ -ой компонентой для всех пар соседних узлов. Могут рассматриваться и более чем парные вероятности, но в дальнейшем это не учитывается, так как не вносит никаких качественных изменений в схему вывода коэффициентов диффузии. В общем виде уравнения химической кинетики для решеточного газа являются обыкновенными дифференциальными уравнениями и имеют вид

$$\frac{d\theta_i^n}{dt} = F_i^n(\theta, \mathbf{g}), \quad (3a)$$

$$\frac{dg_{ij}^{nm}}{dt} = G_{ij}^{nm}(\theta, \mathbf{g}), \quad (3б)$$

где индексы  $i, j, n, m$  пробегает все значения, для которых введены соответствующие переменные. Хотя формально в правые части входят полные векторы  $\theta$  и  $\mathbf{g}$ , реально в число аргументов функций  $F_i^n$  и  $G_{ij}^{nm}$  входят лишь переменные, относящиеся к узлам решетки, находящимся вблизи узлов  $i$  и  $j$ .

Схема вывода. При рассмотрении описания на уровне уравнений реакции-диффузии можно предположить, что локальные парные вероятности  $g_{ij}^{nm}$  устанавливаются существенно быстрее, чем происходит процесс переноса массы по поверхности. Поэтому для вывода коэффициентов диффузии можно вместо уравнения (3б) рассматривать уравнение

$$G_{ij}^{nm}(\theta, \mathbf{g}) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) однозначно разрешимо относительно переменных, описывающих парные вероятности, поэтому можно считать, что оно неявно задает функцию

$$\mathbf{g}(\theta), \quad (5)$$

которую можно подставить в уравнение (3а) и в дальнейшем рассматривать уравнение с исключенными парными вероятностями:

$$\frac{d\theta_i^n}{dt} = \Phi_i^n(\theta). \quad (6)$$

Функция  $\Phi_i^n$  имеет вид

$$\Phi_i^n(\theta) = \sum_{j \in \mathcal{N}_1(i)} (V_{ji}^n(\theta) - V_{ij}^n(\theta)) + R_i^n(\theta), \quad (7)$$

где  $\mathcal{N}_1(i)$  - множество ближайших соседей узла  $i$ ,  $V_{ij}^n$  и  $V_{ji}^n$  - скорости миграции  $n$ -ой компоненты из узла  $i$  в узел  $j$  и из узла  $j$  в узел  $i$ , соответственно. Функция  $R_i^n$  описывает обмен с газовой фазой и химические реакции; она также представляет собой сумму скоростей элементарных процессов.

Пусть в узле  $i$  заданы концентрации  $\theta_i^n$  и их градиенты  $grad(\theta_i^n)$ . Тогда с помощью линейной экстраполяции могут быть найдены концентрации в любом узле  $j$  из окрестности этого узла:

$$\theta_j = \theta_i + (grad(\theta_i), \vec{ij}), \quad (8)$$

где  $\vec{ij}$  - вектор из узла  $i$  в узел  $j$ ;  $(,)$  - скалярное произведение. Подстановка (8) в (7) позволяет выразить  $\Phi_i^n$  через  $\theta_i$  и  $grad(\theta_i)$ . Выражение для потока может быть получено суммированием всех потоков в узле  $i$ :

$$I_i(\theta_i, grad(\theta_i)) = \sum_{j \in \mathcal{N}_1(i)} (V_{ij}^n - V_{ji}^n) \cdot \vec{ij}. \quad (9)$$

Отсюда коэффициенты диффузии могут быть вычислены как производные от потока по градиенту, взятые с обратным знаком:

$$D_i(\theta_i, grad(\theta_i)) = -\partial I_i / \partial grad(\theta_i). \quad (10)$$

Качественный анализ полученных выражений. Полученные выражения (9) и (10) имеют отличия от классического случая (1), (2). Поток (9), в отличие от (2), зависит от градиента нелинейно и должен быть непосредственно подставлен в выражение (1). Для того чтобы выяснить качественные отличия между полученным выражением для потока и выражением (2), удобнее рассматривать коэффициенты диффузии. В силу (9), полученные выражения (10) зависят не только от концентраций, но и от их градиентов. Матрица диффузии является полной (не диагональной). Более того, полученные коэффициенты диффузии являются линейными операторами, т.е. направление потока может отличаться от направления градиента концентрации даже в случае однокомпонентного газа.

Возникает вопрос, существенны ли все эти свойства, или же они дадут лишь незначительные количественные изменения по сравнению с классическим случаем? Ниже проводится численное исследование коэффициентов диффузии в однокомпонентном двумерном решеточном газе без обмена с газовой фазой и без химических реакций (в обобщенном квазихимическом приближении [11]). Приводятся коэффициенты для случая совпадения направления градиента с осью решетки, исследуются их зависимости от величины и направления градиента. Показано, что даже в этом простейшем случае зависимость от градиентов может быть существенной.

### § 3. Численное исследование коэффициентов диффузии.

Коэффициенты диффузии в одномерном случае. В обобщенном квазихимическом приближении [11] для однокомпонентного решеточного газа без реакций парные вероятности  $g_{ij}^{mm}$  могут быть аналитически выражены через вероятности  $\theta_i$ . Это упрощает исследование..

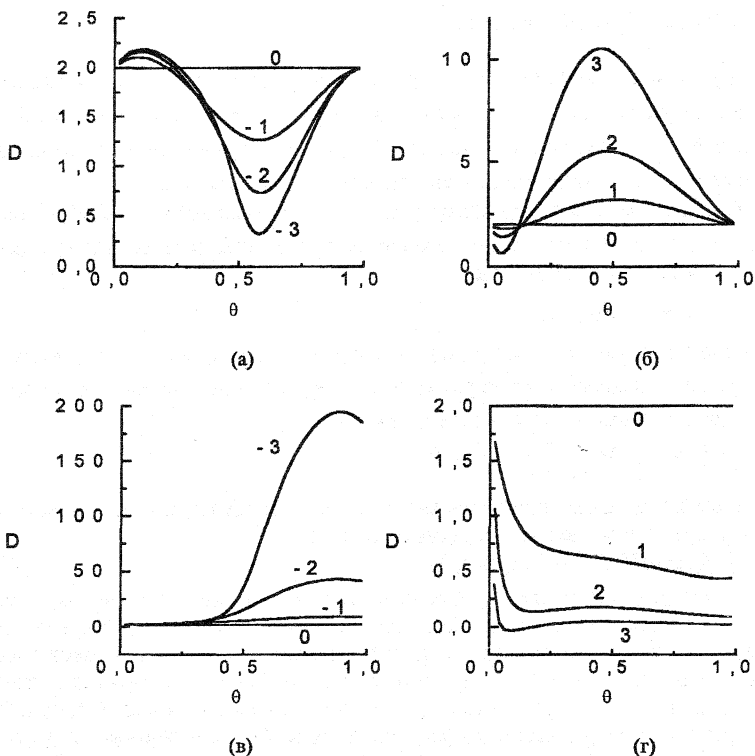


Рис.1. Зависимости коэффициентов диффузии от концентрации химической компоненты для различных значений параметров  $\beta\epsilon$  и  $\beta\epsilon^*$ . Числа рядом с кривыми равны значениям параметра  $\beta\epsilon$ . а) отталкивание между адсорбированными частицами,  $\beta\epsilon^* = \beta\epsilon$ ; б) притяжение,  $\beta\epsilon^* = \beta\epsilon$ ; в) отталкивание,  $\beta\epsilon^* = 0.5\beta\epsilon$ ; г) притяжение,  $\beta\epsilon^* = 0.5\beta\epsilon$ .

На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов диффузии от концентрации в одномерном случае, вычисленные по аналогии с [7,8]. Для тех значений параметров, для которых может быть проведено сравнение с аналогичными результатами для квазихимического приближения [8], можно констатировать приблизительное совпадение.

**Зависимость от величины градиента.** Зависимость коэффициентов диффузии от величины градиента позволяет сделать вывод о том, существенна ли подстановка в уравнение (1) выражения (9), а не произведения коэффициентов диффузии (10) на градиенты концентраций. Наиболее естественно ожидать существенных отличий при больших значениях градиента. На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов диффузии от концентраций для модулей градиента 0.01 и 0.1 (расстояние между ближайшими соседями на решетке принято равным 1. Величины градиента порядка 0.1 соответствуют изменениям концентраций от  $\sim 0$  до  $\sim 1$  на участках  $\sim 10$  узлов решетки. Такие градиенты наблюдаются на границах капель поверхностной жидкости [11] и в области волновых фронтов [12]. Таким образом, можно видеть, что для описания пограничных участков зависимость коэффициентов диффузии от величин градиентов существенна (отличие до 30%).

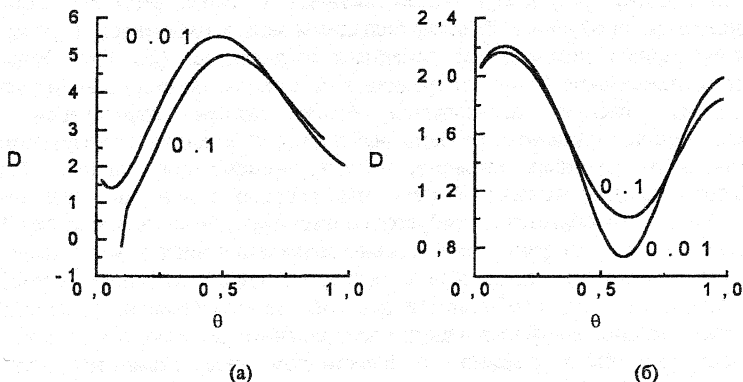


Рис.2. Зависимости коэффициентов диффузии от концентрации химической компоненты для различных значений градиента концентрации. Число рядом с кривой равно величине градиента. а)  $\beta\epsilon = \beta\epsilon^* = 2$ , б)  $\beta\epsilon = \beta\epsilon^* = -2$ .

**Зависимость от направления градиента.** Зависимость от направления градиента концентрации обусловлена дискретностью модели решеточного газа. При эквивалентности всех направлений между узлом и его ближайшими соседями можно ожидать лишь незначительной зависимости коэффициентов от направления градиента. Расчеты показывают, что заметной зависимость от направления становится только при притяжении между частицами и при больших значениях градиента. В остальных случаях целесообразнее пользоваться более простыми выражениями. На рис. 3 приведен пример, для которого влияние направления градиента существенно.

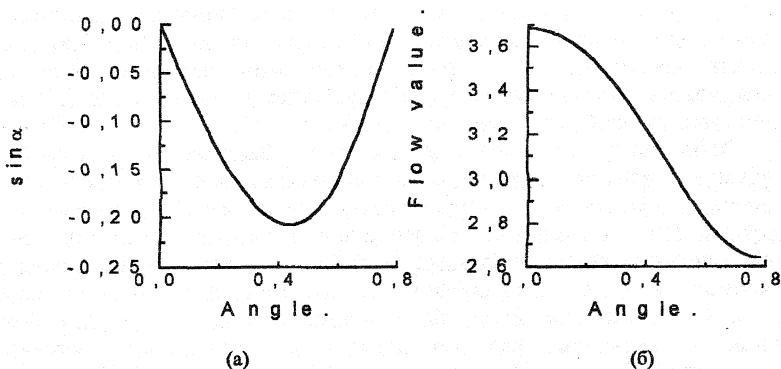


Рис. 3. Зависимости синуса угла между потоком и градиентом (а) и величины потока ( $\times 10^6$ ) (б) от направления градиента для квадратной решетки для модуля градиента, равного 0.1 и значений  $\beta\epsilon = 2$ ,  $\beta\epsilon^* = 1$ . Направление градиента измеряется величиной угла его отклонения от оси решетки (радиан).

#### Заключение.

Полученные результаты свидетельствуют о существенности отличий коэффициентов диффузии в областях больших и малых градиентов. При малых градиентах можно пользоваться линейным выражением (2). При больших градиентах зависимость потока от градиента нелинейна, поэтому в этом случае, по-видимому, следует пользоваться более точным выражением (9). Соответствующие градиенты реально наблюдаются в каплях поверхностной жидкости и на границах автоволн, и часто именно пограничная область определяет динамику явления. В численных расчетах с помощью разностных схем в пограничных областях потребуются соответствующее сгущение сетки. При этом число узлов сетки фактически должно совпадать с числом узлов решетки. Если учесть трудности, связанные с использованием адаптивных сеток, то возникает вопрос о целесообразности перехода от кинетических уравнений к уравнениям реакции-диффузии в случае неидеального решеточного газа. Кроме того, как уже было сказано, в решеточном газе возможны явления самоорганизации на микроуровне, описание которых на уровне сплошной среды проблематично. Учет конкретных значений параметров, при которых все эти явления имеют место является достаточно сложной задачей, требующей продвинутых математических методов [13-15]. Таким образом, распределенные кинетические модели и методы Монте-Карло для описания решеточного газа являются существенно более предпочтительными, чем уравнения реакции-диффузии.

Автор благодарен академику А.А. Самарскому за поддержку и профессору В.Я. Гольдину за научное сотрудничество по теме квазидиффузионного метода, которое способствовало появлению данной работы.

#### Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М: Наука, 1964, 567 с.
2. Хилл Т. Статистическая механика. - М.: ИЛ, 1960. - 486 с.
3. Левич В.Г. Курс теоретической физики, т. 1. - М: Физматгиз, 1962, 695 стр.

4. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование. – М: Наука, Физматлит, 1997, 316 с.
5. Гольдин В.Я. Квазидиффузионный метод решения кинетического уравнения. – Журнал вычислительной математики и математической физики, 1964, 4, N 6, стр. 1078-1087.
6. Елизарова Т.Г., Четверушкин Б.Н. Кинетические алгоритмы для расчета гидродинамических течений. – ЖВМ и МФ, 1985, 25, N 10, с. 1526-1533.
7. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. – М.: Наука, 1988, 285 с.
8. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. – Новосибирск: “Наука” Сиб. отд., 1988.- 319 с.
9. Еленин Г.Г. Нелинейные коэффициенты диффузии в неидеальном слое адсорбата на поверхности монокристалла. – Математическое моделирование, 1995, 7, N 3, стр. 51-65.
10. Локсютов И.Ф., Наумов А.Г., Покровский В.Л. Двумерные кристаллы. – Киев: Наукова думка, 1988. – 215 с.
11. Еленин Г.Г., Максеев А.Г. Математическое моделирование процесса образования островковых структур на поверхности монокристалла. – Математическое моделирование, 1991, 3, N 7, стр. 29-37.
12. Еленин Г.Г., Максеев А.Г. Стационарные диссипативные структуры и автоволны на поверхности платинового катализатора в реакции NO+CO. Результаты вычислительного эксперимента. – Математическое моделирование, 1992, 4, N 4, стр. 11-26.
13. Еленин Г.Г., Троцкий Ю.В. Редукция систем нелинейных уравнений с симметрией, – Математическое моделирование, 1991, т.3, N 6, стр. 72-83.
14. Troshchiv Yu.V., Yelenin G.G. Ariadne is a system for nonlinear analysis on IBM PC. – Mathematical Modeling (Russian), 1991, 3, N 10, p.126-127.
15. Еленин Г.Г., Троцкий Ю.В. Программа для бифуркационного анализа нелинейных задач АРИАДНА. Версия ar98. Часть 1. – Москва, препринт Диалог-МГУ, 1997, 21 стр.