

УДК 51-72

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

И. А. Чернов

*Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН*

В статье приведено математическое обоснование метода морфологических траекторий, применяемого в физической химии. С математической точки зрения метод сводится к задаче оптимального управления системой, описываемой обыкновенными дифференциальными уравнениями. Показана разрешимость задачи и устойчивость модельной кривой к вариациям управлений.

Ключевые слова: метод морфологических траекторий, существование решения, корректность задачи Коши.

I. A. Chernov. MATHEMATICAL SUBSTANTIATION OF THE METHOD OF MORPHOLOGICAL TRAJECTORIES

In the paper we present the mathematical basis for the method of morphological trajectories used in physical chemistry. From the mathematical point of view the method is an optimal control problem for the system described by ordinary differential equations. We prove the solvability of the problem and the stability of the solution with respect to perturbations of the controls.

Key words: morphological trajectory method, existence of solution, well-posedness of the Cauchy problem.

ВВЕДЕНИЕ

Метод «морфологических траекторий» [Evard, Voyt, 2011], предложенный в Санкт-Петербургском государственном университете, призван объяснять экспериментальные результаты по формированию и разложению гидридов металлов в условиях быстрой диффузии, но может применяться и в других системах с фазовым переходом. Суть метода в описании динамики комплекса зародышей новой фазы тремя величинами, значимыми для кинетики: доля объема V , занимаемая новой фазой, площадь S_o , занимаемая новой фазой на поверхности частицы, и площадь S_i поверхности раздела фаз. При этом обе площади выражены как функции объема: $S_o = S_o(V)$,

$S_i = S_i(V)$; эти зависимости и носят название «морфологических траекторий». Консервативная математическая модель описывает процесс фазового перехода; если заданы морфологические траектории и кинетические параметры, то модельная кривая может быть рассчитана и сравнена с экспериментальной.

Целью настоящей работы является математическое обоснование метода. Математически имеем задачу оптимального управления системой, описываемой обыкновенными дифференциальными уравнениями и с квадратичным минимизируемым функционалом. Здесь возникают следующие вопросы. Управляема ли система? Иными словами, существуют ли положительные морфологические траектории, обеспечивающие совпадение модельной

кривой экспериментальной? Устойчиво ли такое решение, т. е. не приводят ли малые вариации морфологических траекторий к значительным отклонениям модельной кривой? Как правило, морфологические траектории выбираются из некоторого параметрического семейства; это сводит задачу к конечномерной оптимизации. Разрешима ли эта задача в такой постановке?

Ответ на эти вопросы дает даже больше. Слишком хорошая управляемость является и сильной, и слабой стороной метода. Ситуация отсутствия решения может быть неотличима от неединственности решения. Например, траектории $S_o(V)$ достаточно для полной управляемости системы при любой $S_i(V)$ и любых кинетических параметрах, что делает бессмысленной задачу определения оптимального управления как пары (S_o, S_i) . При наличии ответа на поставленные вопросы можно понять возможности и слабые стороны метода, что, несомненно, будет способствовать его успешному применению на практике.

МЕТОД МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

Рассматриваем эксперимент дегидрирования порошка; для простоты предполагаем, что температура постоянна, а десорбция идет в вакуум. При этом в вакуумной камере находится изучаемый порошкообразный образец (гидрид); температура такова, что идет фазовый переход и десорбция водорода с поверхности. Рассматриваем одну частицу порошка единичного объема. Часть V ее объема занимает новая фаза (металл с растворенным водородом), остальное — гидрид. Объем, занимаемый новой фазой, ограничен поверхностью, которую можно разделить на две части: это часть S_o внешней поверхности частицы и поверхность раздела фаз, имеющая площадь S_i . Концентрацию водорода в фазе гидрида (она постоянна) примем за единицу. Концентрация $c(t)$ в фазе металла пространственно-постоянна, но может в общем случае меняться во времени.

Плотность потока десорбции квадратично зависит от концентрации: bc^2 , коэффициент пропорциональности b является одним из кинетических параметров. Считаем, что десорбция идет только с поверхности металла; таким образом, полный поток имеет вид $bc^2 S_o$. Сказанное позволяет записать закон сохранения:

$$\frac{d}{dt}(cV + (1 - V)) = -bc^2 S_o(V(t)). \quad (1)$$

Динамика объема также описывается законом

сохранения в предположении о нормальном росте зародышей, скорость которого линейно зависит от концентрации:

$$\frac{dV}{dt} = \left(1 - \frac{c}{\bar{c}}\right) k S_i(V(t)). \quad (2)$$

Здесь $\bar{c}$ — равновесная концентрация, т. е. такая, при которой распад гидрида приостанавливается. Коэффициент k — второй кинетический параметр; пусть $K = k/\bar{c}$.

Элементарные преобразования приводят к системе двух обыкновенных уравнений (точкой здесь и далее обозначаем производную по времени t):

$$V\dot{c} = (1 - c)(\bar{c} - c)KS_i - bc^2 S_o, \quad (3)$$

$$\dot{V} = (\bar{c} - c)KS_i. \quad (4)$$

Возможна запись уравнения для фазовой траектории $C(V) = c(V(t))$:

$$V \frac{dC}{dV} = (1 - C) - \frac{bC^2}{(\bar{c} - C)K} U. \quad (5)$$

Здесь $U = S_o/S_i$. Из этого уравнения следует, что фазовая кривая зависит только от отношения площадей, а не от них самих.

Уравнения сингулярны при $V = 0$. Физически это означает невозможность реакции, если образец исходно был однофазным. Это связано с тем, что в модели десорбция с фазы гидрида отсутствует. Поэтому мы примем $V(0) = V_0 > 0$ за начальное состояние; вторым начальным условием является $c(0) = c_0$ с очевидным ограничением $0 < c_0 < \bar{c}$.

Суть метода морфологических траекторий — в выборе функций $S_o(V)$ и $S_i(V)$ и кинетических параметров b и k так, чтобы доставить минимум функционалу квадратичной невязки

$$F = \int_0^1 (bc^2(t)S_o(V(t)) - \hat{J}(t))dt, \quad (6)$$

где $\hat{J}(t)$ — измеряемый в эксперименте поток десорбции, а интервал времени единичен.

Морфологические траектории могут выбираться из различных семейств функций. Наиболее общая задача — накладывающая только требования положительности и гладкости. Будем считать, что обе функции S_o и S_i липшицевы на $[0, 1]$, причем $S_o > 0$ на $[V_0, 1]$, $S_i > 0$ на $[V_0, 1]$ и $S_i(1) = 0$.

Измерения потока $\hat{J}$ считаем также положительной липшицевой функцией на $[0, 1]$.

РАЗРЕШИМОСТЬ ЗАДАЧИ

Изучим вопрос об управляемости такой системы: минимизации функционала (6) при ограничениях (3) и (4) выбором липшицевых функций $S_o(V)$ и $S_i(V)$ при заданных параметрах b и k . Покажем, что такая система полностью управляема:

Утверждение 1. Для любых положительных b и k и любой функции $S_i(V)$, липшицевой на $[V_0, 1]$, положительной на $[V_0, 1)$ и $S_i(1) = 0$, существует липшицева положительная функция $S_o(V)$ на $[V_0, 1]$ такая, что функционал $F = 0$.

Докажем сначала очевидное

Утверждение 2. При любых начальных данных $V_0 > 0$, $c_0 \in (0, \bar{c})$ решение системы (3), (4) обладает свойствами $V \in [V_0, 1]$, $\dot{V} > 0$, $c \in (0, \bar{c})$.

Доказательство. Множество точек отрезка $[0, 1]$, в которых $c = \bar{c}$ замкнуто и потому компактно, и имеет минимальный элемент t^* . Утверждение следует из того, что если $c(t^*) = \bar{c}$, то $\dot{c}(t^*) < 0$. Это означает, что $c(t) > \bar{c}$ при каких-то $t < t^*$, что противоречит минимальности t^* . Возможность $t^* = 0$ отпадает в силу $c_0 < \bar{c}$. Рассуждение для $c = 0$ аналогично. Свойство монотонности V следует из доказанного и вида уравнения (4). Тогда $V \geq V_0$ очевидно; а $V \leq 1$ следует из свойства $S_i(1) = 0$ и, стало быть, $\dot{V}(t) = 0$ если $V(t) = 1$. $\square$

Утверждение может быть усилено.

Утверждение 3. Существует такая константа $r \in (0, \bar{c}/2)$, что если $V_0 > 0$, $c_0 \in [r, \bar{c} - r)$, то $V \in [V_0, 1]$, $\dot{V} > 0$, $c \in (r, \bar{c} - r)$.

Доказательство. В самом деле, в правой части (3) — квадратный трехчлен относительно c . Если множитель при c^2 положителен, то либо вещественные корни отсутствуют, либо оба положительны (теорема Виета). В первом случае $\dot{c} > 0$ и в качестве r можно выбрать c_0 . Во втором $\dot{c} > 0$ при $c \in [0, c_-)$, где c_- — меньший корень; выбираем r произвольно из $(0, c_-)$. Если же множитель при c^2 меньше нуля, то корни вещественны и разных знаков, причем $\dot{c} > 0$ при $c \in [0, c_+)$, где c_+ теперь — больший корень. Оценка сверху получается проще: поскольку правая часть (3) отрицательна при $c = \bar{c}$, то отрицательна она и в некоторой окрестности, т. е. при $c < \bar{c}$. $\square$

Теперь докажем утверждение 1.

Доказательство. Требование $F = 0$ сразу приводит к системе

$$\begin{aligned} V\dot{c} &= (1 - c)(\bar{c} - c)KS_i - \hat{J}(t), \\ \dot{V} &= (\bar{c} - c)KS_i. \end{aligned}$$

Правые части этой системы липшицевы по переменным c и V в силу доказанного утверждения. Следовательно, существует единственное решение системы. Более того, производные $\dot{V}$ и $\dot{c}$ ограничены, поэтому решение может быть продолжено на $[0, 1]$. Это позволяет определить S_o как функцию времени формулой

$$S_o = \hat{J}(t)(bc^2(t))^{-1}.$$

Однако функция $V(t)$ монотонна и потому инъективно отображает отрезок $[0, 1]$ в $[V_0, 1]$. Поэтому на $[V_0, V(1)]$ определена монотонная обратная функция $t = t(V)$, позволяющая определить S_o как функцию V . Если $V(1) = 1$, то $S_o(V)$ определена на $[V_0, 1]$ однозначно; если же $V(1) < 1$, то на отрезке $[V(1), 1]$ функцию $S_o(V)$ можно доопределить произвольным образом (с сохранением свойств — например, константой по непрерывности). Аналогично при необходимости доопределяется $S_o(V)$ на $[0, V_0]$.

Более того, производная $\dot{V}$ непрерывна и отделена от нуля в силу доказанного утверждения; поэтому $t(V)$ непрерывно дифференцируема и производная ее ограничена. Поэтому полученная $S_o(V)$ липшицева и положительна на $[V_0, 1]$. $\square$

Отметим, что из физического смысла следуют и другие требования к функции $S_o(V)$, имеющей смысл площади, занимаемой зародышами новой фазы на поверхности. Например, монотонное возрастание (впрочем, в ряде случаев возможно перераспределение водорода, приводящее к формированию гидрида в отдельных областях за счет интенсивного разложения в других, и в этом случае S_o , в принципе, может убывать) или асимптотика при малых и больших V . Расхождения с физическим смыслом свидетельствуют об ошибочном выборе S_i и кинетических параметров.

НЕПРЕРЫВНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕНИЯ ОТ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТРАЕКТОРИЙ

Рассмотрим вопрос о непрерывности зависимости решения от морфологических траекторий. Она важна, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, устойчивость решения по отношению к управляющим воздействиям дает основания искать решение в том

или ином параметрическом семействе или решать задачу приближенными методами, поскольку ошибка мала при небольшом отклонении приближенного решения от точного. Во вторых, при поиске морфологических траекторий в параметрическом семействе, F оказывается непрерывной функцией параметров и имеет минимум на любом компактном подмножестве этих параметров.

Отметим, что правая часть уравнения (5) непрерывно дифференцируема по переменным C и U , причем производные отрицательны, ограничены и отделены от нуля.

Пусть функциям $U(V)$ и $U + \Delta U$ отвечают соответственно решения $C(V)$ и $C + \Delta C$.

Утверждение 4. *Существует такое $L > 0$, что $|\Delta C| \leq L|\Delta U|$ на $[V_0, 1]$.*

Доказательство. Для $\Delta C(V)$ имеем уравнение

$$V \frac{d(\Delta C)}{dV} = -(U^*(V)A(V) + 1)\Delta C - B(V)\Delta U,$$

причем $A > 0$, $B > 0$ ограничены, отделены от нуля и не зависят от U , ΔU и ΔC , а U^* лежит между U и $U + \Delta U$. Если экстремальное значение ΔC достигнуто в точке $V \in (V_0, 1)$, то производная обращается в ноль, откуда следует оценка $|\Delta C| \leq L|\Delta U|$ для некоторой константы L , зависящей только от $\bar{c}$, b , k , и r . Если положительное максимальное значение ΔC достигнуто при $V = 1$, то производная в $V = 1$ неотрицательна, что приводит к неравенству

$$\Delta C \leq -\frac{B(V)}{A(V)}\Delta U \leq L|\Delta U|,$$

аналогичное рассуждение для отрицательного минимума доказывает справедливость оценки при $V = 1$. Начальное условие $\Delta C(V_0) = 0$ распространяет ее на весь отрезок $[V_0, 1]$. $\square$

Уравнение (4) определяет функцию $t(V)$; оценим ее изменение при вариации морфологических траекторий. Введем обозначения: черта сверху означает максимум модуля по $[V_0, 1]$; $S_i^- = \min(S_i, S_i + \Delta S_i)$; $\delta S_i = \Delta S_i / S_i^-$ (относительная вариация); $R = Kr$.

Утверждение 5. *Пусть $S_i(V)$ такова, что интеграл от S_i^{-1} по $[V_0, 1]$ сходится. Существуют такие $M_U > 0$ и $M_i > 0$, что*

$$\overline{\Delta t} \leq M_U \overline{\Delta U} + M_i \overline{\delta S_i}.$$

Доказательство. Из уравнения (4) следует, что

$$t(V) = \int_{V_0}^V \frac{dV}{(\bar{c} - C(V)) K S_i(V)}.$$

Если паре функций $C + \Delta C$, $S_i + \Delta S_i$ отвечает решение $t + \Delta t$, то

$$|\Delta t| \leq \overline{|\Delta C|} \int_{V_0}^V \frac{dV}{r R S_i^-(V)} + \overline{|\delta S_i|} \int_{V_0}^V \frac{dV}{R S_i^-(V)}.$$

Сходимость интегралов завершает доказательство. $\square$

Перейдем в функционале (6), к переменной V , приняв соглашение $dt = 0$ при $V > V(1)$:

$$F = \int_{V_0}^1 \frac{bC^2(V)S_o(V) - \hat{J}(t(V))}{(\bar{c} - C) K S_i(V)} dV$$

Пусть $S_o(V)$ липшицева и положительна на $[V_0, 1]$.

Утверждение 6. *В предположениях предыдущего утверждения существуют такие $A_o > 0$, $A_i > 0$ и $A_U > 0$, что*

$$|\Delta F| = A_o \overline{|\Delta S_o|} + A_i \overline{|\delta S_i|} + A_U \overline{|\Delta U|}.$$

Доказательство. Аналогичное рассуждение для ΔF приводит с учетом ограниченности S_o к оценке вида

$$|\Delta F| = A_o \overline{|\Delta S_o|} + A_i \overline{|\delta S_i|} + \frac{A_U}{L} \overline{|\Delta C|},$$

где A_o , A_i и A_U все содержат интеграл от S_i^{-1} по $[V_0, 1]$, который по предположению сходится. Учитывая оценку для ΔC , получаем доказываемое неравенство. $\square$

В общем случае малость ΔS_o и ΔS_i (и даже δS_i) не влечет малости ΔU , поскольку $S_i(1) = 0$ и, следовательно, вблизи точки $V = 1$ малые отклонения S_o могут влечь большие отклонения $U = S_o/S_i$. Поэтому оценка содержит ΔU в правой части. Однако дополнительные физические предположения позволяют оценить ΔU через ΔS_o и δS_i . Точки $V \approx 1$ отвечают ситуации «почти полного дегидрирования», когда объем старой фазы $1 - V$ мал. Физические соображения (кристаллографические или принцип минимизации энергии поверхности) позволяют предположить, что форма этой области приблизительно постоянна; а соображения размерности приводят к асимптотической зависимости $S_i = O((1 - V)^{2/3})$ при $V \rightarrow 1$, аналогично для S_o . Это предположение влечет сходимость интеграла от S_i^{-1} , которая предполагалась в утверждениях, доказанных выше.

Уточним предположение: будем считать, что отношение S_i к $(1 - V)^{2/3}$ имеет при $V \rightarrow 1$

один и тот же предел, аналогично для S_o . Иными словами, вариация морфологической траектории не нарушает асимптотику. Тогда $\Delta S_o = o((1 - V)^{2/3})$, $\Delta S_i = o((1 - V)^{2/3})$, что приводит к малости ΔU вблизи $V = 1$. На полуинтервале $[V_0, 1)$ функция S_i положительна и проблемы малого знаменателя не возникает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены вопросы, связанные с математическим обоснованием мето-

да морфологических траекторий, применяемого в физической химии: доказана разрешимость соответствующих математических задач и устойчивость решения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00947-а).

ЛИТЕРАТУРА

Evard E. A., Voyt A. P. Hydride decomposition characterization by means of «morphological trajectory» method — applied to AlH_3 // Journal of Alloys and Compounds. 2011. В печати.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

Чернов Илья Александрович

старший научный сотрудник, к. ф.-м. н.
Институт прикладных математических исследований
КарНЦ РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: IACHernov@yandex.ru
тел.: (8142) 766312

Chernov, Ilya

Institute of Applied Mathematical Research, Karelian
Research Centre, Russian Academy of Science
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,
Russia
e-mail: IACHernov@yandex.ru
tel.: (8142) 766312