



ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ.
Современная математика и ее приложения.
Тематические обзоры.
Том 223 (2023). С. 128–137
DOI: 10.36535/0233-6723-2023-223-128-137

УДК 519.6

КЛАСС СИММЕТРИЧНЫХ ФОРМ ДЛЯ МОДЕЛИ ГИДРИДНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2023 г. И. А. ЧЕРНОВ

Аннотация. Рассматривается класс трехмерных форм, допускающих некоторую группу симметрий и аналогичных трубчатым областям. Краевые задачи в инвариантной форме в таких областях могут сводиться к задачам с одной пространственной переменной в специально подобранной координатной системе. Предложен класс форм, доказаны их свойства и приведены примеры.

Ключевые слова: пространственная симметрия, группа симметрий, гидридный фазовый переход.

CLASS OF SYMMETRIC FORM FOR A MODEL OF THE HYDRIDE PHASE TRANSITION

© 2023 I. A. CHERNOV

ABSTRACT. We consider a class of three-dimensional forms that admit a certain group of symmetries and are similar to tubular regions. Boundary-value problems in the invariant form in such domains can be reduced to problems with one spatial variable in a special coordinate system. A class of forms is proposed, their properties are proved, and examples are given.

Keywords and phrases: spatial symmetry, symmetry group, hydride phase transition.

AMS Subject Classification: 53Z05, 35K51

1. Введение. Водород является перспективным экологически чистым и возобновляемым топливом для транспортных средств, а гидриды металлов могут накапливать большое количество водорода при относительно низком давлении и близкой к комнатной температуре [1]. Гидриды металлов обычно представляют собой мелкие порошки (из-за резкого изменения плотности при гидрировании). Таким образом, для математического моделирования кинетики образования и разложения гидридов описание формы частиц порошка необходимо. Однако детальное описание этих форм затруднительно и редко целесообразно. Кроме того, трехмерные краевые задачи для уравнений в частных производных довольно сложны, и, учитывая большое количество частиц, трудоемкость решения может не быть адекватна повышению точности моделирования. По этой причине форму частицы обычно аппроксимируют некоторой симметричной областью, например, шаром, и полагаются на статистическое усреднение по ансамблю частиц порошка. Кроме того, если присутствует изменение фазы, граница фазы зависит от времени и *a priori* неизвестна. Свободные границы представляют дополнительную сложность. Модели образования и разложения гидридов построены в [2], где также приведен обзор исследований в этой области.

В большинстве работ, где диффузионные модели применяются для объяснения экспериментальных результатов кинетики формирования или разложения гидридной фазы, авторы либо

Работа выполнена по плану НИР ИПМИ КарНЦ РАН..

выбирают шар в качестве аппроксимации формы, либо рассматривают ограниченный набор форм (назовем их «тривиальными»: это шар, цилиндр и плоская пластина, т.е. прямое произведение множества на плоскости на отрезок); например, [3, 4].

Мы изучаем класс фигур с пространственной симметрией, аналогичный трубчатым областям в \mathbb{R}^3 . Свойства симметрии позволяют сводить краевые задачи, заданные в области из этого класса, к одной пространственной переменной, если начальные и граничные условия также симметричны. Это актуально, например, для моделирования формирования и разложения порошков гидридов металлов. Массоперенос описывается в терминах потоков и количеств вещества, поэтому математически он моделируется через интегралы скаляров по областям, градиенты, дивергенции, скалярные произведения и другие координатно-инвариантные операции над скалярными и векторными полями. Построенный класс фигур обладает специальной системой координат и позволяет записывать все эти операции через производные по единственной пространственной переменной с определенным физическим смыслом: глубиной погружения в тело.

Может быть несколько причин для расширения класса доступных областей для моделирования образования и разложения гидридов металлов. Во-первых, фотографии порошковой сканирующей электронной микроскопии показывают, что форма частиц часто далека от сферической, поэтому желательно иметь возможность выбрать более адекватную форму. Кроме того, если форма описывается несколькими параметрами, они могут служить дополнительными константами модели и улучшить аппроксимацию экспериментальных данных. Наконец, порошок состоит из частиц различной формы и размера и необходимо решить математическую задачу для разных областей несколько раз. Однако, как будет показано, некоторые порошки могут быть эффективно описаны одной особой формой: как одна несвязная частица.

2. Наводящие соображения. Рассмотрим упрощенные модели разложения частицы порошка гидрида, чтобы проследить влияние формы, эффект усреднения по ансамблю частиц и использование симметрии. Пусть лимитирует десорбция, т.е. динамику процесса определяет выделение водорода с поверхности частицы. Частица состоит из области гидрида и окружающей ее области металлической фазы. Если концентрации водорода в двух фазах постоянны, c_h и c_m , то закон сохранения вещества приводит к уравнению

$$c_h dV_h + c_m dV_m = J \frac{S}{V} dt,$$

где V_h и V_m — относительные объемы соответствующих фаз ($V_h + V_m = 1$), J — плотность потока десорбции водорода, S — площадь поверхности, t — время, V — объем частицы порошка. Понятно, что в таком простейшем случае уравнение позволяет определить динамику изменения объема фаз, если известно отношение S/V и начальное разделение объема между фазами. Если частицы в порошке все идентичные, то уравнение остается справедливым и для макровеличин объемов и поверхности.

Однако пусть частицы все подобны геометрически, но имеют различные размеры. Тогда левая часть уравнения для отдельной частицы не изменится, а в правой будет зависящий от размера частицы масштабный множитель $\alpha = S/V$. При усреднении по ансамблю частиц с данным распределением по размерам, уравнение для макровеличин будет отличаться от данного только множителем в левой части: средним по распределению фактором α .

Таким образом, вместо расчета порошка можно рассмотреть одну частицу «среднего» размера, причем средний размер не обязательно совпадает со средним по распределению размером: это тот размер, при которой фактор α совпадает со средним.

Предположение о лимитирующей десорбции не всегда оправданно. В данной модели поток водорода по существу задан, а не вычисляется, т.е. процессы внутри частицы не влияют на него, а ведь одна из целей моделирования — понять именно влияние физико-химических процессов на кинетику. Если же ввести в модель реакцию разложения гидрида, необходимо будет явно описать границу раздела фаз, т.е. форму области V_h . Здесь потребуются дополнительные предположения.

Разумно предположить, что маленькие частицы обладают определенной симметрией в том смысле, что условия для разложения гидрида одинаковы для точек поверхности. Тогда можно

предположить, что граница раздела фаз смещается за одно и то же время на одно и то же расстояние. Приходим к идее параллельности границы раздела фаз самой себе в различные моменты времени. Для симметричных форм, таких как шары, модели строятся без труда. И объем гидридной фазы, и площадь поверхности раздела фаз выражаются через одну пространственную переменную: радиус r в сферических координатах, либо, эквивалентно, через дополнение радиуса, $h = L - r$, который имеет смысл «заглубления», так как L есть радиус шара. Аналогичны построения для других тривиальных форм. Целью настоящей статьи является обобщение класса симметричных форм, позволяющих описывать кинетику пространственно-одномерной моделью как в одночастичном приближении, так и для порошков (в предположении, что все частицы имеют один размер или геометрически подобны).

3. Основные результаты. Симметричной формой назовем компактное множество $V \subset \mathbb{R}^3$ со внутренними точками, со следующими свойствами:

1. Существует подмножество $C \subset V$ с пустой внутренностью, такое, что $V \setminus C$ является объединением непересекающихся двусторонних гладких поверхностей конечной площади; обозначим множество этих поверхностей через Π .
2. Одна из поверхностей из Π является границей V или частью границы (в последнем случае остальная часть границы обозначается через $\bar{\Pi}(L)$).
3. Существует множество гладких кривых P , которые принадлежат V ; каждая кривая пересекает каждую поверхность из Π ровно один раз и ортогональна поверхности в точке пересечения; для любой точки любой поверхности из Π существует единственная кривая из P , которая проходит через эту точку.
4. Пусть r — естественный параметр кривой $\gamma(r) \in P$; тогда множество $\gamma(0)$ для всех $\gamma \in P$ совпадает с C ; также $\gamma(r) \notin C$ для $r > 0$ для всех $\gamma \in P$.
5. Точки пересечения кривых из P с заданной поверхностью из Π соответствуют одному и тому же значению параметра r , поэтому это значение зависит только от поверхности.
6. Если две кривые из P пересекаются, их общая точка принадлежит C .

Класс таких областей обозначается через Γ . Область $V \in \Gamma$ не обязательно связна, хотя частицу порошка представляем себе связной. Несвязная область V соответствует порошку: это позволяет моделировать порошок частиц разных форм (но одинакового размера) как одну несвязную область.

Согласно сделанным предположениям, любая $V \in \Gamma$ расслаивается на эквидистантные (при условии, что расстояние измеряется вдоль кривых из P) поверхности из Π , описываемые значениями r . Поверхность из Π , соответствующая данному значению r , обозначается как $\Pi(r)$. Тогда $C = \Pi(0)$ также называется центральным множеством (по сути, это каустика). Поверхность тела соответствует некоторому $r = L$, называемому размером тела.

В дальнейшем обозначаем тело и его объем одним и тем же символом, когда не возникает двусмысленности, то же самое справедливо для поверхностей и их областей.

Вектор нормали к поверхности $\Pi(L)$ в точке считается положительным, если он направлен внутрь V . Для $\Pi(r)$ нормаль положительна в точке A , если ее направление совпадает с положительной нормалью к $\Pi(L)$ в точке, лежащей на той же кривой, что и проходящая из P через A .

Касательная плоскость разделяет пространство на положительное и отрицательное подпространства. Основная кривизна положительна, если ее центр лежит в положительном подпространстве.

Рассмотрим любые ортогональные координаты на (двумерных) $\Pi(L)$. Они индуцируют ортогональные координаты в V следующим образом: точки $V \setminus C$ однозначно определяются парой координат поверхности (φ, ψ) и параметром $r > 0$; точки C соответствуют $r = 0$.

Область V инвариантна относительно невырожденных однозначных изометрических отображений координат поверхности (φ, ψ) ; поэтому называем эти формы симметричными. При моделировании частиц порошка выбираем их форму из Γ . Более того, все фазовые области, межфазные границы и так далее ограничены, каждая, поверхностью из Π (полностью) и поверхностями из $\bar{\Pi}$.

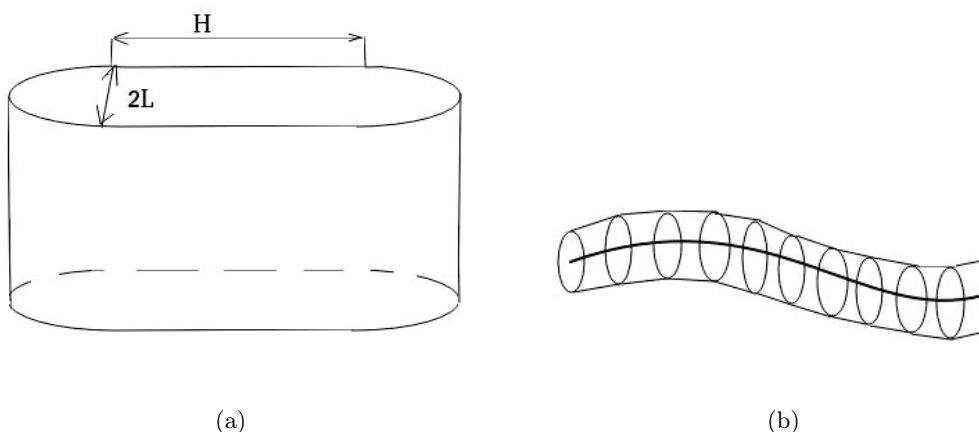


Рис. 1. Два примера форм из класса Γ : переходная форма между цилиндром и плоской (если $H \gg L$, то в пределе получится плоская пластина, а при $H = 0$ имеем цилиндр) (a) и трубка (b).

4. Симметричные формы. Класс Γ не пуст: он содержит шары (центр C , Π — концентрические сферы, P — радиусы), конечные цилиндры (C — ось, $\Pi(r)$ — коаксиальные цилиндры радиусов $r \leq L$, P содержит радиусы ортогональных сечений цилиндра, $\bar{\Pi}$ — это торцы), плоские пластины, т.е. цилиндрические тела, полученные как декартово произведение любой плоской области $F = \Pi(L)$ с гладкой границей на отрезок $[-L, L]$ (P содержит отрезки, ортогональные к $\Pi(L)$, боковая поверхность есть $\bar{\Pi}$, множество $F \times 0$ — это C).

Назовем это подмножество Γ тривиальным; нетривиальные формы также существуют. Вот несколько примеров.

Во-первых, тор принадлежит Γ . Вращая окружность радиуса L вокруг линии в той же плоскости (расстояние между центром окружности и линией равно $\ell > L$), получим тор; C — это орбита вращения центра, Π состоит из торов меньших радиусов, P содержит отрезки, которые ортогонально связывают C с поверхностью тора. Площадь тора составляет $4\pi L\ell$ и совпадает с площадью цилиндра радиуса L и высоты $2\pi\ell$. Аналогичное утверждение справедливо для сегмента тора, полученного вращением круга на угол менее 2π . Обратите внимание, что торы представляют собой пример форм с основными кривизнами разных знаков.

Выпуклая оболочка тора также принадлежит Γ . Площадь поверхности этого тела равна

$$\Pi(L) = 2\pi(\ell^2 + 2L^2 + \pi L\ell).$$

Следующий пример — цилиндр высотой ℓ и радиусом L с двумя полусферами одинакового радиуса, прикрепленными к его торцам («круглый цилиндр»). Его площадь равна $\Pi(L) = 4\pi L^2 + 2\pi L\ell$ (рис. 1(a)).

Практически важным подклассом Γ является множество нормальных трубок: C — произвольная гладкая кривая с не слишком большой кривизной. Декартово произведение C на отрезок $[0, r]$ дает поверхность из Π (рис. 1(b)). Ограничение на кривизну C следует из того факта, что отрезки из P не должны пересекаться; поэтому радиус кривизны не может быть меньше L . Тор является частным случаем трубки.

Еще один пример — телесный угол, пересекаемый парой концентрических сфер радиусов $T \pm L$. Это поверхность $\Pi(L)$; C — часть концентрической сферы радиуса T ; радиусы образуют P . Части $\Pi(L)$ имеют кривизну разных знаков.

Докажем некоторые свойства построенного класса.

Теорема 1. *Кривые из P — отрезки прямых.*

Доказательство. Выберем любую поверхность $\Pi(r)$ и на ней точки $A_1(r)$ и $A_2(r)$. Рассмотрим кривые R_1 и R_2 от P , которые проходят через эти точки и сместимся вдоль них на одинаковое расстояние dr в одном и том же направлении. Результирующие точки B_1, B_2 принадлежат одной

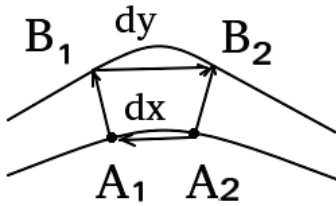


Рис. 2. К доказательству теоремы 1.

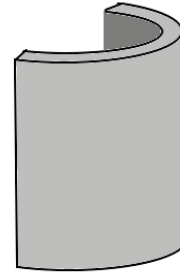


Рис. 3. Цилиндрический слой, исчерпывающий все случаи с нулевой кривизной.

и той же поверхности $\Pi(r + dr)$ по определению (рис. 2). Обозначим геодезическое расстояние между A_1 и A_2 через dx , а для другой пары — через dy . Сумма векторов A_1B_1 , B_1B_2 , B_2A_2 , A_2A_1 равна нулю:

$$A_1B_1 - A_2B_2 + B_1B_2 - A_1A_2 = 0.$$

Заменяем вектор A_1B_1 на касательный вектор $\zeta_1 dr$ к кривой R_1 в A_1 ($|\zeta_1| = 1$) и перенесем бесконечно малую ошибку $o(dr)$ в правую часть. Повторим то же самое для A_2B_2 , заменив этот вектор касательным вектором $\zeta_2 dr$ к кривой R_2 в A_2 (аналогично и $|\zeta_2| = 1$). Наконец, заменим оставшуюся пару векторов касательными векторами $\psi_A dx$, $\psi_B dy$ к геодезическим на поверхностях в точках A_1 , B_1 (ψ_A и ψ_B — единичные векторы):

$$(\zeta_1 - \zeta_2)dr + \psi_A dx - \psi_B dy = o(dx + dy + dr).$$

Поскольку поверхность $\Pi(r)$ гладкая, выражение в скобках можно переписать как $\partial\zeta_1 dx + o(dx)$ (здесь ∂ обозначает производную единичного касательного вектора к кривым из P вдоль выбранной геодезической A_1A_2 : это вектор, ортогональный к ζ_1), в частности, порядок малости dy такой же, как у dx .

Вектор ψ_B ортогонален кривой R_1 в B_1 , т.е. касательному вектору к кривой в точке; таким образом, его можно получить, повернув этот вектор до 90° (умножив на некоторую ортогональную матрицу C). Кроме того, из-за гладкости кривой это можно выразить как $\zeta_1 + \zeta_1' dr + o(dr)$; здесь ζ_1' обозначает дифференцирование единичного касательного вектора к кривой вдоль нее в точке A . Теперь равенство выглядит так:

$$\partial\zeta_1 dx dr + \psi_A dx - C\zeta_1 dy - C\zeta_1' dr dy = o(dx + dy + dr).$$

Умножая на вектор ζ_1 :

$$0 + 0 - 0 - (C\zeta_1')\zeta_1 dr dy = o(dy + dr).$$

Сравнивая левую и правую части, убеждаемся, что либо $\zeta_1' = 0$, что означает, что кривая из P является прямой, или векторы $C\zeta_1'$ и ζ_1 ортогональны. Но в последнем случае достаточно выбрать другую точку A_2 и, следовательно, другую C , чтобы получить тот же вывод: $\zeta_1' = 0$. \square

Этот результат показывает, что поверхности $\Pi(r)$ взаимно параллельны [5], т.е. каждая образована концами векторов одной и той же длины, ортогональных к первой в различных ее точках. Формулы (73.14) из [5] связывают гауссову и среднюю кривизны параллельных поверхностей:

$$\bar{K} = \frac{K}{1 - 2hH + h^2K}, \quad \bar{H} = \frac{H - hK}{1 - 2hH + h^2K}. \quad (1)$$

Здесь H и K — средняя и гауссова кривизны одной поверхности, \bar{H} и \bar{K} — другой, h — расстояние между поверхностями.

Корнями квадратного уравнения

$$(1 - 2hH + h^2K)x^2 - 2(H - hK)x + K = 0$$

являются кривизны поверхности $\Pi(L - h)$ в данной точке. Радиусы $R_{1,2}$ этих кривизн равны $1/x_{1,2}$; легко проверить, что $R_{1,2}(L - h) = R_{1,2}(L) - h$. Сначала перепишем уравнение в виде

$$(1 - 2hH + h^2K) - 2(H - hK)x^{-1} + Kx^{-2} = 0,$$

затем подставим $x^{-1} = R(L) - h$ и получим

$$1 - 2HR(L) + KR^2(L) = 0,$$

потому что H и K являются средней и гауссовой кривизнами поверхности $\Pi(L) = \Pi(L - 0)$. Таким образом, доказана следующая теорема.

Теорема 2. *Радиусы главных кривизн поверхности $\Pi(L - h)$ есть*

$$R_{1,2}(L - h) = R_{1,2}(L) - h.$$

Если $R_2(L) \geq R_1(L) = \rho > 0$, кривизна становится бесконечной на поверхности $\Pi(L - \rho)$, и поэтому эта поверхность не может быть гладкой, и должна быть C ; итак, $L = \rho$ в этом случае. Это также следует из знаменателя формул (1): у него есть корни, совпадающие с радиусами основных кривизн. Рассуждение справедливо также для поверхностей с одной или обеими нулевыми главными кривизнами.

Форма $V \in \Gamma$ определяется своей граничной поверхностью $\Pi(L)$; однако не любая поверхность попадает в Γ .

Теорема 3. *Достаточным условием поверхности S для генерации симметричной формы, являющейся ее $\Pi(L)$, является постоянная положительная главная кривизна R_1^{-1} при условии, что она большая: $R_1 < R_2$; тогда $L = R_1$.*

Доказательство. Меньший радиус кривизны R_1 одинаков во всех точках $\Pi(L - h)$ и уменьшается относительно h до тех пор, пока не станет равным нулю при $h = R_1$. Большой радиус остается неотрицательным. Линии кривизны — это круги, C состоит из их центров и не имеет внутренних точек. Итак, $L = R_1$. \square

Однако условие не является необходимым, поскольку обе кривизны могут быть равны нулю или кривизна может быть отрицательной.

Теорема 4. *Площадь любой поверхности $\Pi(r)$, $r = L - h$, может быть выражена через площадь $\Pi(L)$:*

$$\Pi(L - h) = \Pi(L) - 2h \int_{\Pi(L)} HdS + h^2 \int_{\Pi(L)} KdS.$$

Доказательство. Рассмотрим бесконечно малый касательный вектор к $\Pi(L)$ в направлении главной кривизны $R_{1,2}^{-1}$ в некоторой точке; смещенный вдоль кривой от P в той же точке, он отображается в параллельный вектор, который также касается поверхности $\Pi(L - h)$, только его длина умножается на коэффициент $1 - h/R_{1,2}$. Скалярное произведение пары этих векторов — это элемент площади. Таким образом, площадь выражается, используя формулы (1), как

$$\begin{aligned} \Pi(r) &= \int_{\Pi(L)} \left(1 - \frac{h}{R_1}\right) \left(1 - \frac{h}{R_2}\right) dS = \int_{\Pi(L)} (1 - 2Hh + h^2K) dS = \\ &= \Pi(L) - 2h \int_{\Pi(L)} HdS + h^2 \int_{\Pi(L)} KdS. \quad \square \end{aligned}$$

Отметим, что этот результат также следует из формулы Вейля [6].

В случае неотрицательных кривизн имеем монотонность: площадь $\Pi(r)$ неубывающая функция r , если обе главные кривизны всюду неотрицательны на $\Pi(L)$. В самом деле, касательные векторы вдоль направлений главных кривизн уменьшаются по длине (или остаются неизменными) по мере роста r , так что их скалярное произведение также уменьшается; таким образом, оно не убывает по отношению к $r = L - h$.

Если большая из кривизн положительна, площадь C равна нулю. В самом деле, элемент площади $\Pi(r)$ — это $(1-h/R_1)(1-h/R_2)dS$, где dS — элемент площади $\Pi(L)$, а $R_{1,2}$ — радиусы кривизны, $h = L - r$. Так как $L = \min(R_1, R_2)$, получаем нулевую площадь $C = \Pi(0)$.

Отметим, что согласно теореме Гаусса—Бонне, старший коэффициент может быть выражен через эйлерову характеристику поверхности χ и геодезическую кривизну k_γ края γ :

$$\int_{\Pi(L)} K dS = 2\pi\chi(\Pi(L)) - \int_{\gamma} k_\gamma ds.$$

В частности, все поверхности, топологически эквивалентные сфере, имеют один и тот же старший коэффициент, равный 4π . Тор, цилиндр и трубки имеют $\chi = 0$, а край, если есть, является геодезической; поэтому для них старший коэффициент равен нулю.

Вопрос о возможности отрицательного старшего коэффициента оставим открытым.

Функция $\Pi(r)$ является многочленом степени не выше второй от $h = L - r$ (и, следовательно, также от r):

$$\Pi(r) = \left(\Pi(L) - 2L \int_{\Pi(L)} H dS + L^2 \int_{\Pi(L)} K dS \right) + 2r \left(\int_{\Pi(L)} H dS - L \int_{\Pi(L)} K dS \right) + r^2 \int_{\Pi(L)} K dS. \quad (2)$$

Объем такого тела — многочлен степени не выше третьей, равный нулю при $r = 0$:

$$V(r) = \int_0^r \Pi(r) dr.$$

Справедливы следующие оценки.

Теорема 5. Пусть $\Pi(r)$ не убывает. Тогда

$$2L \int_{\Pi(L)} H dS \leq \Pi(L) + L^2 \int_{\Pi(L)} K dS, \quad L \int_{\Pi(L)} K dS \leq \int_{\Pi(L)} H dS, \quad 0 \leq \int_{\Pi(L)} H dS \leq \frac{\Pi(L)}{L}.$$

Доказательство. Заметим, что $\Pi(0) \geq 0$, поэтому

$$\Pi(L) - 2L \int_{\Pi(L)} H dS + L^2 \int_{\Pi(L)} K dS \geq 0.$$

Также $\Pi(r)$ не убывает при $r \geq 0$; поэтому

$$\int_{\Pi(L)} H dS \geq L \int_{\Pi(L)} K dS$$

при $r = 0$, и неравенство можно усилить:

$$\int_{\Pi(L)} H dS \leq \frac{\Pi(L)}{L}.$$

При $r = L$ имеем

$$\int_{\Pi(L)} H dS \geq 0,$$

и получим оценку для объема:

$$V(r) \geq \frac{r^3}{3} \int_{\Pi(L)} K dS. \quad \square$$

Рассмотрим плоский случай: поверхности с нулевой полной гауссовой кривизной; это цилиндры, торы, трубки. Многочлен (2) становится многочленом первой степени и может быть однозначно выражен через площади областей $\Pi(L)$ и центрального множества $C = \Pi(0)$:

$$\Pi(r) = \Pi(0) + \frac{r}{L}(\Pi(L) - \Pi(0)).$$

Все такие двучлены могут быть получены для некоторого цилиндра (если $\Pi(0) = 0$) или цилиндрического слоя (рис. 3). Важно, что из всех характеристик цилиндрического слоя значение имеет только отношение внутреннего радиуса ко внешнему.

Это может быть важно для приложений. Форма частиц порошка часто описывается как «проволока» (wires), цилиндр, спираль, «чешуйки» и тому подобное; при предложенной симметрии все эти формы имеют одинаковое математическое описание.

5. Дифференциальные операции. Все скалярные и векторные поля в любой физической модели из рассматриваемой области предполагаются симметричными, т.е. независимыми от поверхностных координат φ, ψ . Рассмотрим скалярную концентрацию $c(r)$ в $V \in \Gamma$. Количество вещества в бесконечно малом слое между r и $r + dr$ равно $\Pi(r)c(r)dr + o(dr)$. Градиент сводится к производной по r : $\nabla c(r) = (0, 0, c'(r))$ и направлен вдоль линий из P . Нормальная производная по поверхности $\Pi(r)$ также является этой компонентой градиента, с точностью до знака, который зависит от направления нормали.

Теперь рассмотрим векторное поле $\vec{f}(r)$ в V . Из-за симметрии все векторы параллельны линиям из R и поэтому полностью описываются длиной со знаком (проекцией на положительное направление R), которая равна $f_3(r)$, если вектор записан в симметричных координатах. Другие компоненты равны нулю. Такое поле имеет нулевой ротор. Чтобы получить дивергенцию для выбранного r , запишем поток через границу бесконечно малого слоя между r и $r + dr$ относительно объема этого слоя при $dr \rightarrow 0$:

$$\operatorname{div} \vec{f}(r) = \frac{(\Pi(r)f_3(r))'}{\Pi(r)}.$$

Далее, легко записать лапласиан, часто используемый в математической физике:

$$\Delta c = \frac{(\Pi(r)c'(r))'}{\Pi(r)} = c''(r) + \frac{\Pi'(r)}{\Pi(r)}c'(r).$$

Теперь у нас есть все инструменты, необходимые для преобразования любой краевой задачи в симметричную форму, при условии, что все исходные данные симметричны.

Предположим, что область ограничена поверхностями $\Pi(L), \Pi(\rho)$ для некоторого $0 < \rho < L$ (это может быть положение свободной границы), и, возможно, отрезков из R . На последних не требуются граничные условия из-за симметрии.

Следует отметить, что часто рассматриваются стационарные (т.е. не зависящие от времени) уравнения, решения или исходные данные. Решения уравнения Пуассона $\Delta c = 0$ в симметричной форме являются решением обыкновенного дифференциального уравнения

$$c''(r) + \frac{\Pi'(r)}{\Pi(r)}c'(r) = 0,$$

которое сводится к квадратуре

$$c(r) = A + B \int \frac{dr}{\Pi(r)}.$$

Значения A и B определяются из граничных условий при $\Pi(L), \Pi(\rho)$.

6. Пример краевой задачи. Рассмотрим модель образования гидридов [2]. Частица порошка гидрида металла представляет собой сферу радиуса L ; сферический слой толщиной $h = L - \rho$ является оболочкой гидридной фазы: он состоит из гидрида (например, UH_3) и может содержать некоторое избыточное количество диффундирующего водорода с концентрацией c . Остальная часть частицы представляет собой ядро металлической фазы, которое также содержит некоторое количество водорода. Диффузия водорода как в ядре, так и в корке, описывается уравнением диффузии Фика с существенно разными коэффициентами диффузии. Однако, поскольку

диффузия в металлической фазе происходит намного быстрее, можно предположить, что концентрация c_m там пространственно постоянна, т.е. можно пренебречь градиентом концентрации (хотя диффузионный поток учитывается). Поток на наружной, обращенной к газу, поверхности корки определяется химическими процессами на поверхности: десорбцией, адсорбцией и т. д. Они нелинейным образом зависят от концентрации вблизи поверхности, давления газа и температуры. Таким образом, выражаем нормальную производную на поверхности через значение решения в той же точке. При угловой симметрии в сферических координатах получаем граничное условие

$$D\partial_r c(t, L) = G(t, c(L)).$$

Аналогичное условие выполняется на границе раздела фаз, но теперь нелинейная функция описывает химические процессы образования гидридов. Локальный закон сохранения дает условие типа Стефана

$$(c(t, \rho) - c_m)\dot{\rho} = -D\partial_r c(t, \rho).$$

Здесь ρ — положение свободной границы, которая является концентрической сферой и описывается одним параметром: радиусом. Смысл условия: отсутствие накопления на границе и консервативность: смещение свободной границы освобождает вещество (разность концентраций), которое должно быть удалено диффузионным потоком. Исходные данные стационарны: $c(0, r) = A + B/r$ со значениями A и B , полученными из граничных условий. Также задано $\rho(0) = \rho_0$, определяемое начальной толщиной корки h_0 . В предположении симметрии уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right).$$

Сфера в этой модели может быть заменена симметричной формой, предложенной выше, с заменой r^2 на соответствующий $\Pi(r)$. Изменения коснутся только уравнения диффузии и начального распределения.

Отметим, что при моделировании физических явлений приходится пренебрегать поверхностью $\bar{\Pi}(L)$, поэтому она должна иметь достаточно малую площадь. Это находит свое отражение в словах «длинный тонкий цилиндр»: процессы на торцах вносят пренебрежимо малый вклад.

7. Порошок и переходные формы. Для приложений важно вывести переходные формы между тривиальными. Мы установили, что единственное, что зависит от формы в дифференциальных операциях — это $\Pi'(r)/\Pi(r)$. Для тривиальных форм этот множитель равен σ/r с σ , равным 2 для сфер, 1 для цилиндров и 0 для плоских пластин, а сама площадь поверхности, с точностью до постоянного множителя, равна r^σ . Переходные формы характеризуются параметром ℓ , таким, что при $\ell = 0$ они совпадают с одной формой, а при $\ell \rightarrow \infty$ — с другой (асимптотически).

Рассмотренный выше «круглый цилиндр» (цилиндр конечной высоты ℓ и радиуса L , к торцам которого приклеены полусферы того же радиуса L) является переходным между сферой и цилиндром. Площадь такой поверхности равна $\Pi(L) = 2\pi\ell L + 4\pi L^2$: она совпадает с площадью сферы при $\ell = 0$ и стремится к площади цилиндра при $\ell \rightarrow \infty$; точнее, отношение площади этой поверхности к площади конечного цилиндра с той же высотой и тем же радиусом стремится к 1:

$$\frac{\Pi'(L)}{\Pi(L)} = \frac{2\pi\ell + 8\pi L}{2\pi\ell L + 4\pi L^2} \rightarrow \frac{1}{L}.$$

Выпуклая оболочка тора радиусов L и $\ell > L$ является переходной между сферой и плоской пластиной. Действительно, $\Pi(L) = 2\pi(\ell^2 + 2L^2 + \pi L\ell)$, что совпадает со сферой, если $\ell = 0$; тогда как при $\ell \rightarrow \infty$ имеем $\Pi'(L)/\Pi(L) \rightarrow 0$, что является случаем плоской пластины.

Наконец, разрежем цилиндр конечной высоты ℓ плоскостью, проходящей через ось цилиндра, раздвинем эти части и добавим две общие касательные плоскости к обеим частям. Эта форма, которую можно назвать «плоским цилиндром», является переходной между цилиндром и плоской пластиной: $\Pi(L) = 2\pi L\ell + \ell D$, где ℓ — высота цилиндра и D — расстояние между осями двух частей цилиндра. Для $D = 0$ это цилиндр, а для $D \rightarrow \infty$ — плоская форма.

Теперь рассмотрим порошок частиц одинакового размера, т.е. несвязной формы. Предположим, что у нас есть только сферы, цилиндры и плоские пластины одинакового размера L . Общее количество частиц (связных компонентов) составляет N . Доли каждой формы: α_i , $i = 0, 1, 2$

(здесь i — это σ -фактор для каждой фигуры). Тогда $\Pi(L)$ — произвольный квадратный полином с неотрицательными коэффициентами с точностью до постоянного множителя:

Теорема 6. *Для любого полинома $p(L)$ степени не выше второй с неотрицательными коэффициентами существует порошок $(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2)$ с $\Pi(L)$, пропорциональной $p(L)$.*

Доказательство. В самом деле, площадь поверхности несвязной частицы равна сумме площадей отдельных компонент. Для сферы $\Pi(L) = 4\pi L^2$; для цилиндра $\Pi(L) = 2\pi\ell L$; для плоской пластины $\Pi(L) = \text{const}$. Иными словами, площади этих форм пропорциональны L^2 , L и единице. Выбор частиц этих трех форм в подходящих пропорциях позволяет получить произвольный многочлен с неотрицательными коэффициентами, с точностью до постоянного множителя. \square

Площадь поверхности $\Pi(L)$ выражается через интегралы по поверхности; они сводятся к интегралам по каждому связному компоненту или к $N\alpha_i$, умноженному на интеграл по каждой из форм. Так как α_i может быть любым распределением, можно предоставить любые коэффициенты, с точностью до постоянного коэффициента.

Это позволяет моделировать хорошо просеянный порошок, состоящий из частиц одинакового размера, одной моделью.

8. Заключение. Построен класс симметричных форм, позволяющих свести к одной пространственной переменной многие краевые задачи математической физики, включая задачи теплопереноса со свободными границами. Изучены свойства этого класса и представлен алгоритм упрощения задач. Показано, с одной стороны, что многие формы дают одинаковые результаты в предположении симметрии; с другой стороны, описан ассортимент форм, которые позволяют приблизить некоторые из наблюдаемых форм частиц порошка. Наконец, предложен способ моделировать произвольный порошок частиц одного размера как одну несвязную форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirscher M. et al.* Materials for hydrogen-based energy storage. Past, recent progress and future outlook// J. Alloys Compounds. — 2019. — 827. — 153548.
2. *Gabis I. E., Chernov I. A.* The Kinetics of Binary Metal Hydride Decomposition. — NOVA Science, 2017.
3. *Mintz M. H., Zeiri Y.* Hydriding kinetics of powders// J. Alloys Compounds. — 1994. — 216. — P. 159–175.
4. *Pang Y., Li Q.* A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials// Int. J. Hydrogen Energy. — 2016. — 41. — P. 18072–18087.
5. *Sokolnikoff I. S.* Tensor Analysis. Theory and Applications to Geometry and Mechanics of Continua. — New York: Wiley, 1964.
6. *Weyl H.* On the volume of tubes// Am. J. Math. — 1939. — 61. — P. 461–472.

Чернов Илья Александрович
Институт прикладных математических исследований
Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
E-mail: chernov@krc.karelia.ru