

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОМЕНТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ЗАДАЧ .....	1
4.1 Поправки на инерционность аппаратуры.....	1
4.2 Сведение диффузионных уравнений к известным статистическим распределениям .....	1
4.3 Определение параметров диффузии .....	2
4.3.1 Сорбция дисперсионными средами .....	2
4.3.2 Метод термодесорбционной спектроскопии .....	3
4.3.4 Диагностика диффузионных процессов .....	3
4.3.5 Использование метода моментов в планировании диффузионного эксперимента .....	4

## 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОМЕНТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ЗАДАЧ

### 4.1 Поправки на инерционность аппаратуры

Как известно, форма экспериментальных кинетических кривых газовой диффузии может заметно отличаться от теоретической в связи с искажающим влиянием системы регистрации. Систематические ошибки вносит проточный детектор газа, инерционность регистрирующей аппаратуры, запаздывание при движении в подводящих патрубках и т.п. Для учёта этих погрешностей можно воспользоваться методом моментов, поскольку

$$\mu_s = \mu_D + \sum \mu_i, \quad (402)$$

где  $\mu_s$  – математическое ожидание (первый начальный момент) экспериментальной кривой,  $\mu_i$  – математическое ожидание от некоторого элемента системы, ответственного за искажающее действие аппаратуры,  $\mu_D$  – математическое ожидание истинной кривой. В первом приближении можно считать, что

$$\mu_i = \frac{1}{\tau_i},$$

где  $\tau_i$  – характерное время регистрации  $i$ -м элементом. Тогда:

$$\mu_D = \mu_s - \sum \mu_i \quad (403)$$

и поскольку в методе проницаемости  $D = \frac{H^2}{6\mu_D}$ , то легко находим коэффициент диффузии с

учётом инерционности аппаратуры.

Замечание. Данный подход позволяет сравнительно точно вычислить только значение математического ожидания. Для восстановления всей формы кривой, следует решать интегральное уравнение Фредгольма 1-го рода.

### 4.2 Сведение диффузионных уравнений к известным статистическим распределениям

Выше мы показали, что во многих сложных математических моделях не удаётся получить аналитических решений, однако соответствующую точку (или область) на карту Пирсона-Бекмана нанести всё же можно. К сожалению, непосредственно решить обратную задачу – рассчитать кинетическую кривую исходя из значений  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – невозможно. Правда в случае, если известны все моменты, то формально такая возможность существует – следует применить обратное преобразование Лапласа (или Фурье) к воспроизводящей функции моментов. Однако на практике на этом пути возникают серьёзные затруднения, т.к. применение обратных преобразований к таблично заданным функциям – в общем виде не решённая задача.

Между тем, каждая точка на карте ПБ – это какое-то стандартное статистическое распределение из семейства Пирсона. Поэтому мы можем ввести соответствие между физической моделью и статистическим распределением. Например, кинетика сорбции сферой может быть аппроксимирована  $V_1(p,q)$  –распределением с параметрами  $p=0,5545$  и  $q=28,75$ , а кинетика сорбции пластиной – тем же распределением, но с параметрами  $p=0,80$  и  $q=60$ . Таким образом, зная основные моменты  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для диффузионной модели можно найти  $p$  и  $q$  и, следовательно, форму  $f$ -плотности распределения, т.е. форму соответствующей нормированной кинетической кривой. После этого, можно искать параметры диффузии, подгоняя МНК к экспериментальным данным не диффузионные кривые, которые обычно выражаются сложными и плохо сходящимися рядами (если вообще выражаются), а к известному статистическому распределению. Найдя,  $p$  и  $q$  можно, во-первых, пересчитать их на диффузионные параметры, а, во-вторых, непосредственно найти все моменты, т.е. точку на карте ПБ, и, следовательно, модель диффузии. (Отметим, что

этот подход важен тем, что здесь не вносятся никаких априорных предположений о механизме массопереноса. В этом и состоит основное преимущество предлагаемого подхода по сравнению с МНК, требующим перебор моделей). Важное значение имеет тот факт, что свойства статистических распределений хорошо известны и их можно использовать для грамотной записи доверительных интервалов для параметров.

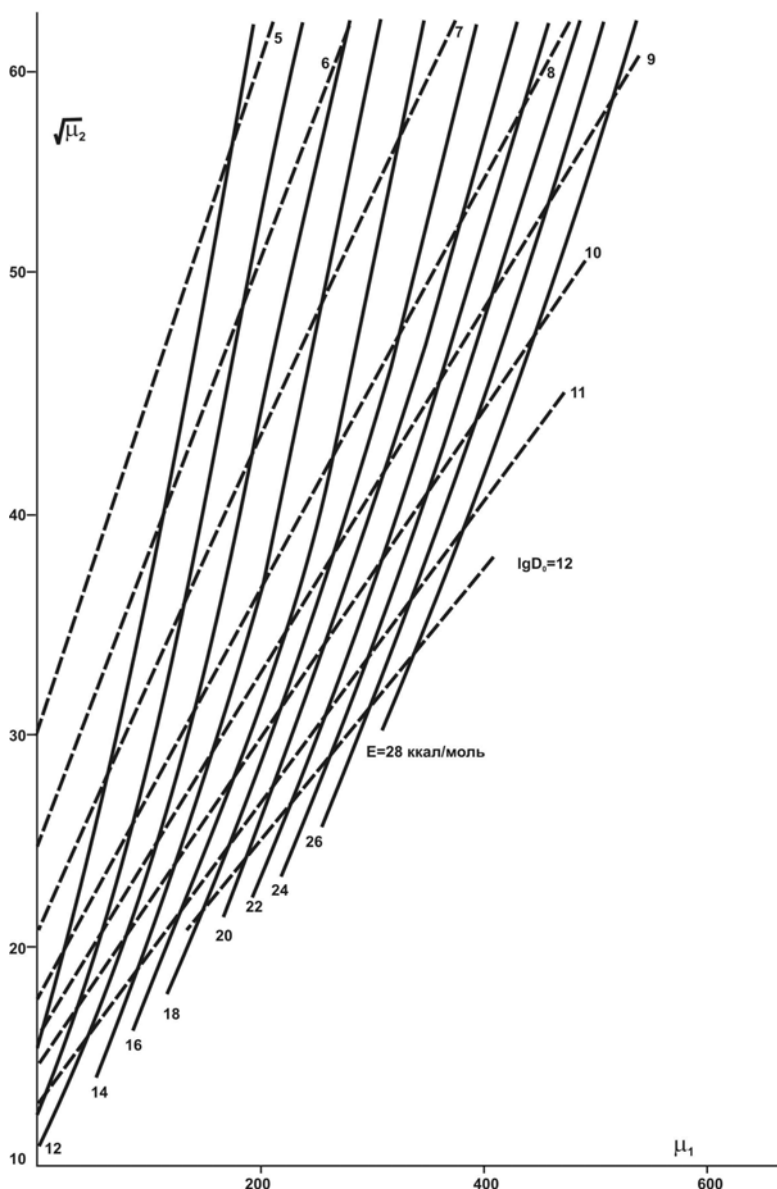
Заметим также, что распределения типа  $V_1(p,q)$  обладают большой гибкостью формы и позволяют естественным образом переходить от модели к модели, гуляя по карте ПБ. Так, переход от сорбции сферой к сорбции цилиндром (т.е. переход от сумм экспонент к суммам Бесселевских функций) достаточно громоздкий, хотя возможный, можно провести в рамках модели сорбции дисперсионными средами. Хотя форму кинетических кривых в форме сферы и цилиндра отличаются незначительно, подобный математический переход требует значительных усилий. Метод основных моментов (как и рассмотренном выше случае распределения  $V_1$ ) позволяет заменить величины параметров  $\beta_1$  и  $\beta_2$  сферы на цилиндр и описать кинетическую кривую тем же стандартным распределением, но с новыми параметрами.

### 4.3 Определение параметров диффузии

Метод моментов позволяет достаточно точно рассчитывать параметры многопараметрических моделей из экспериментальных данных.

#### 4.3.1 Сорбция дисперсионными средами

Пусть изучается сорбция сферическим образцом, содержащую разбавленную дисперсию включений сферической формы. Тогда, найдя 1-ый и 2-ой начальные моменты, рассчитаем два комплекса параметров:  $\mathfrak{R} = \frac{(1+\Gamma)R^2}{D_1}$ , из которого (при известной растворимости и размеров образца)  $D_1$ , и  $w = \frac{r_0^2}{D_2}$ , из которого (при известном размере включения 2-ой фазы) найдём  $D_2$ .



Например, для нахождения  $\mathfrak{R}$  достаточно вычислить положительный корень уравнения:

$$4\mathfrak{R}^2 - 60\mu_1\mathfrak{R} + 75(20\mu_1^2 - 7\mu_2) = 0 \quad (404)$$

Чтобы избежать ошибки, связанной с нахождением второго момента, можно найти коэффициент диффузии, проводя эксперименты с двумя образцами идентичного состава, но различных размеров. Вычислив по двум экспериментальным кривым  $\mu_1'$  и  $\mu_1''$  для гранул с радиусами  $R'$  и  $R''$  и учитывая, что для таких гранул величина  $w$  одинакова, имеем:

$$\mathfrak{R}' = 15 \frac{\mu_1' - \mu_1''}{R'^2 - R''^2} R'^2; \quad \mathfrak{R}'' = 15 \frac{\mu_1' - \mu_1''}{R'^2 - R''^2} R''^2; \quad D =$$

тем самым можно найти оба коэффициента диффузии.

В случае многопараметрических моделей такой подход, основанный на использовании нескольких образцов, температур, концентраций и т.п. позволяет избежать использования высших моментов, которые всегда отягощены серьёзными погрешностями.

Рис. 82. Диаграмма для расчета  $D_0$  и  $E_D$  из основных моментов от кинетической

### 4.3.2 Метод термодесорбционной спектроскопии

В методе термодесорбционной спектроскопии изучается процесс газовой выделение в условиях линейного нагрева. Метод позволяет в одном эксперименте найти энергию активации диффузии,  $E_D$ , и предэкспоненциальный множитель диффузии,  $D_0$ . Однако, выражения для потока при коэффициенте диффузии зависящем от времени (или температуры) получаются весьма громоздкими (они включают ряды типа экспонента в экспоненте с интегрально-показательными функциями, не выражаемыми в явном виде) и для обработки результатов мало пригодны.

Поэтому с целью получения оценок параметров ТДС Бекман предложил диаграммный метод. Предварительно были рассчитаны графики зависимости  $\mu_1$  от  $\mu_2$  для кривой ТДС в случае плоских и сферических образцов (Рис.82). Измерив из экспериментальной кривой  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , откладывают их на диаграмме. В любой точке происходит пересечение двух парабол, параметры которых однозначно определяют  $E_D$  и  $D_0$ .

### 4.3.4 Диагностика диффузионных процессов

Проблема идентификации модели в рамках поиска механизма массопереноса является одной из основных задач, возникающих при обработке результатов диффузионных экспериментов. Обычно её решение проводят путём расчёта (исходя из известных экспериментатору конкретных моделей) теоретических кривых и подгонки их к кинетической кривой с помощью нелинейного МНК. Такой подход существенно зависит от интуиции и эрудиции экспериментатора и может привести к существенным ошибкам. Кроме того, всегда есть опасность упустить целый класс моделей. Поэтому представляет интерес создание методов обработки результатов, не требующих априорной информации о процессе. Нам представляется, что метод статистических моментов совместно с картой Пирсона-Бекмана даёт основу для одного из таких подходов.

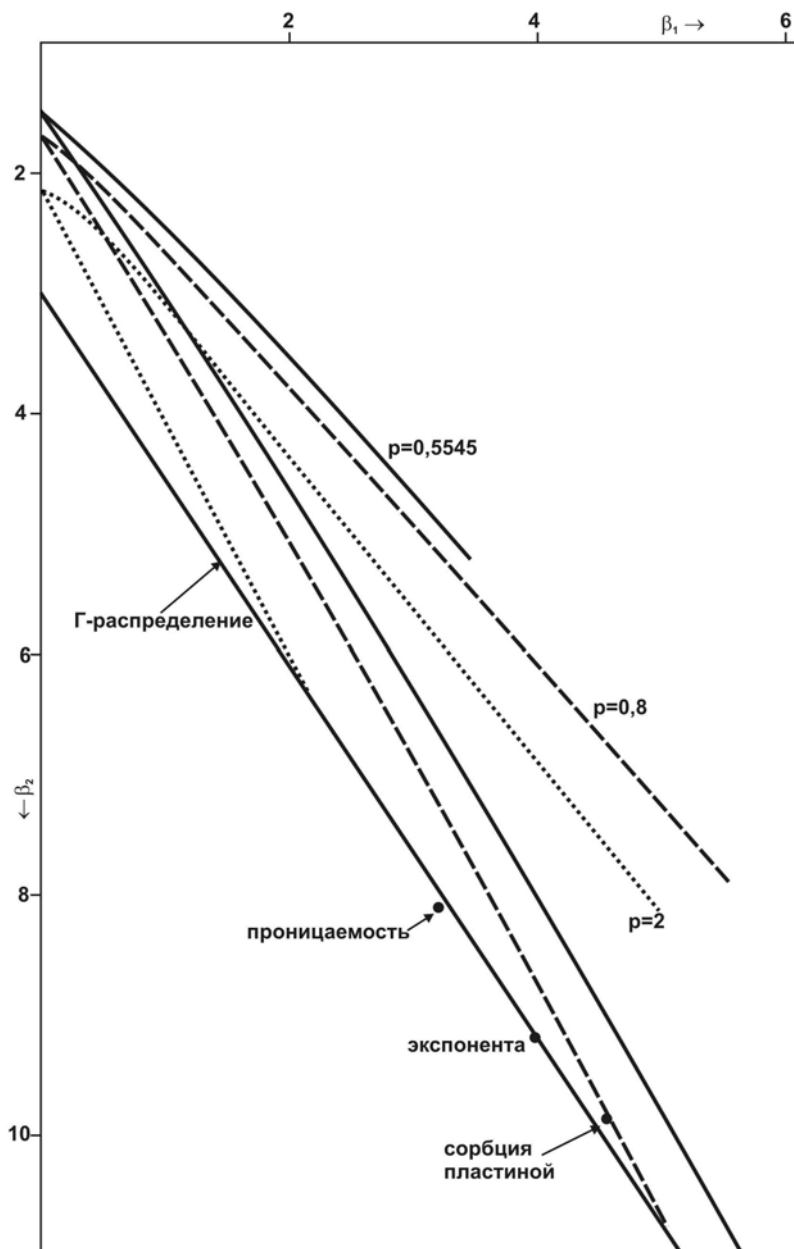
Действительно, рассчитав основные моменты от теоретических кривых для всех известных механизмов диффузии, получим «диффузионную» карту, на которой различные ситуации представлены точками, кривыми или плоскостями. Основное преимущество такой карты – её наглядность. Она позволяет предсказывать изменение формы экспериментальной кривой при различного рода воздействиях, устанавливать взаимосвязь между различными механизмами диффузии. Автоматически решается проблема единственности. Следует отметить, что расположение различных областей (гор, долин и пиков) на диффузионной карте не случайно – оно отражает моменты  $\zeta$ -функций. Поэтому  $\zeta$ -функции или их комбинации могут быть использованы в качестве блоков для описания сложных диффузионных ситуаций.

Попадание экспериментальной точки в определённую область карты позволяет идентифицировать механизм диффузии. Систематическое попадание в область «белых пятен» стимулирует поиск неизвестных механизмов массопереноса газов в твёрдых телах.

На пути к практической реализации предложенного подхода возникают серьёзные трудности. Прежде всего, отметим тот факт, что области разных моделей на карте ПБ сильно перерывы, что приводит к плохой разрешимости (или вообще неразрешимости) некоторых классов моделей. Например, трудно различить параллельную диффузию от диффузии с захватом. Поэтому диагностика модели по единственной кинетической кривой возможна лишь в исключительных случаях. Более надёжным является снятие кинетических кривых при разных условиях проведения эксперимента. Так, меняя толщину образца, температуру, концентрацию, тип газа и т.п. можно направленно перемещать облако рассеяния экспериментальных основных моментов из одного района карты в другой. Характер перемещения «центра тяжести» ансамбля параметров (точек на карте), измеренных в параллельных экспериментах, намного надёжнее свидетельствует о механизме диффузии, чем это имело место в экспериментах, проведённых в одних и тех же условиях. Действительно, в случае классического механизма диффузии центр облака рассеяния основных моментов сохраняет своё местоположение (например, при какой температуре не измеряй проницаемость аргона через полиэтиленовую плёнку, на карте ПБ всегда должна получаться одна и та же точка; если она бежит по карте, значит, не умеешь ставить эксперимент: увеличь точность измерений, и она встанет на место). В случае диффузии с радиоактивным распадом, по мере уменьшения температуры точка будет перемещаться по прямой, выходящей из классической проницаемости и двигаться в сторону начала координат. Наоборот, уменьшение толщины мембраны смещает точку (точнее, центр тяжести параллельных экспериментов, поскольку более-менее точно мерить диффузию так и не научились) по той же

прямой, но в сторону координаты классической диффузии. В случае параллельной диффузии рост температуры будет смещать точку в область больших значений основных моментов, причём начиная с некоторого момента центр облака рассеяния начнёт снова возвращаться в классику, т.е. в этом случае наблюдается осциллирующее движение по карте ПБ. Толщина мембраны не влияет на координаты точки. В случае диффузии с обратимым захватом в ловушках неограниченной ёмкости (модель Хёрста) рост температуры заставляет описать точку на карте ПБ довольно сложную кривую: движение сначала идёт по линии диффузия + необратимая химическая реакция 1-го порядка, затем загиб в области необратимых реакций и параллельных сред (область больших значений основных моментов) и, наконец, возвращение в классическую диффузию. Увеличение толщины мембраны заставляет поменять эту траекторию на обратную. В рамках упомянутых выше моделей, положение точки на карте не зависит от концентрации. В случае диффузии с обратимым захватом в ловушках ограниченной ёмкости (модель Мак-Набба и Фостера),

увеличение концентрации газа сдвигает движение точки с траектории Хёрста и переводит моменты в область классической диффузии (точнее – псевдоклассической ибо она имеет форму классической диффузии, но характеризуется совсем иным коэффициентом диффузии).



**Рис. 83.** Подгонка моментов от кинетической кривой сорбции к стандартным статистическим распределениям.

Таким образом, при диагностике механизма диффузии, основное значение имеет не попадание экспериментальной точки в некоторую область значений основных параметров, а перемещение облака рассеяния, как целого. Такой подход позволяет надёжнее идентифицировать модель диффузии.

Другая трудность использования предложенного подхода связана с тем, что для расчёта двух основных моментов следует сначала найти начальные моменты, причём до 4-го включительно. Ошибки определения высших моментов могут быть столь велики, что сводят на нет весь предлагаемый подход. Однако, при исследовании миграции облака рассеяния по карте ПБ в при целенаправленном изменении условий эксперимента, данная помеха уже не так существенна. Кроме того, ошибки расчёта высших моментов

можно снизить специальными методами, например, аккуратным сглаживанием исходной кинетической кривой, аппроксимацией её стандартным статистическим распределением (Рис. 82), введением финитных распределений (см. ниже) и др. методами.

### 4.3.5 Использование метода моментов в планировании диффузионного эксперимента

Часто нельзя ограничиться проведением эксперимента при каких-то произвольно выбранных условиях. Целесообразно направленно подбирать входные параметры с целью достижения максимального разрешения в классах моделей. Метод моментов и в этой области может оказать существенную помощь.

При математическом планировании эксперимента основной задачей является выбор выходного параметра, для которого затем ищется уравнение регрессии. При планировании с целью дискриминации моделей выбор параметра оптимизации существенно зависит от типов вероятных моделей. Здесь возможны две ситуации. К первой относятся модели, не при каких условиях не переходящие друг в друга. Например, последовательная диффузия не переходит в параллельную ни при каких температурах, концентрациях и т.п. В этом случае, если облако рассеяния экспериментальных результатов перекрывает обе точки с этими двумя моделями, то первая задача планирования заключается в достижении минимального значения диаметра облака рассеяния. На втором этапе уже может ставиться задача уменьшения длины радиуса-вектора между центром области модели и центром облака рассеяния. В результате, облако рассеяния результатов должно конденсироваться на вершине горы Модель на карте ПБ. За ходом достижения этого идеала можно следить по перемещению этого облака на карте и по сокращению его размеров.

Ко второму типу моделей, относятся процессы, которые в различных экспериментальных ситуациях выступают как совершенно различные механизмы. Например, модель Хёрста при разных температурах эксперимента проявляет себя то как классическая диффузия, то как диффузия + необратимая химическая реакция 1-го порядка, то как параллельная диффузия. Противоречия здесь нет – это всё различные проявления одной и той же сущности. Более того, набор этих ситуаций и составляет основу модели диффузии в дефектных средах. В этом случае за выходной параметр можно взять расстояние между центром модели (например, точки классической диффузии) и центром области рассеяния экспериментальных основных моментов), но добиваться методами планирования эксперимента уже максимального значения. Ибо чем дальше мы уйдём от области классической диффузии, тем легче обнаружим какие-либо аномалии. Меняя условия эксперимента, мы можем перейти в область классической диффузии и найти  $D$ , затем к области необратимой химической реакции и найдём  $k_1$ , а уже затем переберёмся в область больших значений  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , по которым рассчитаем  $k_2$ .

Таким образом, проводя математическое планирование эксперимента и изменяя входные параметры эксперимента можно методом моментов контролировать перемещение экспериментальных основных моментов по пространству моделей и тем самым сознательно контролировать процесс идентификации механизма явления.