

УДК 57:51-76; 57.02.001.57; 517.958:57



МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФFUЗИИ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА СФЕРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.В. Клименко

ХНУРЭ, г. Харьков, Украина, klymenko@kture.kharkov.ua

В данной работе представлены результаты математического моделирования диффузии по сферической поверхности, сопряженной с формированием кластера реагирующими частицами. Математическая модель базируется на законах Фика. Численное решение задачи позволило получить зависимость размера кластера от времени и начальной концентрации частиц, а также установить диапазоны безразмерных параметров, в которых построенная модель является применимой к моделированию реальных систем.

ДИФFUЗИЯ, ЗАКОНЫ ФИКА, ДВИГАЮЩАЯСЯ ГРАНИЦА, ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Введение

Физическая диффузия молекул или химически-активных центров по поверхностям является важным и недостаточно исследованным феноменом, кроме случая плоских поверхностей. Это также относится к ситуациям, когда химические объекты не диффундируют (то есть не изменяют свое положение в пространстве), а обмениваются состояниями активации, что приводит к их кажущейся диффузии, как «прыгающая» диффузия электронов. Однако при современном развитии нанотехнологий создаваемые объекты обычно имеют замкнутые искривленные поверхности, на которых расположены активные центры или реагенты, которые могут диффундировать [1-4]. Аналогичные явления наблюдаются и в живом мире [5-9]. Во всех перечисленных случаях движущая сила, приводящая к возникновению диффузионных потоков, возникает в результате наличия определенной функциональности в одной специфической части искривленной поверхности. В этом отношении диффузия по искривленным поверхностям является чрезвычайно интересным и нетривиальным процессом для математического моделирования.

В данной работе рассмотрен характерный случай, представляющий собой парадигму целого класса задач. Он включает изотропную сферическую поверхность с диффундирующими по ней частицами, которые «реагируют» с последующим формированием активного кластера на поверхности [10]. Данная ситуация осложнена двумя факторами, которые прежде не рассматривались в совокупности: (i) двумерная поверхность является искривленной, и (ii) область пространства, доступного для диффузии, изменяется во времени из-за роста кластера за счет частиц, которые агломерируются на его границе.

Данное модельное представление отражает серию возможных экспериментальных ситуаций из разных областей. Например оно непосредственно соответствует диффузии протеинов в липидных мембранах естественных и искусственных вези-

кул. Кластеризация протеинов приводит к росту «кометного» хвоста, состоящего из молекул актина и используемого для перемещения везикулы внутри клетки [6-8, 10]. Та же парадигма применима к зарядке поверхности молекулы-дендримера электродом [11], а также к гетерогенному анализу, когда активные центры изначально наносятся на инертные наносферы, что позволяет достичь существенного каталитического эффекта [1-4], как, например, в современных средствах очистки автомобильных выхлопных газов.

Приведенные примеры иллюстрируют значительный интерес к разработке единой методологии для решения целого ряда задач из различных областей нано-наук, где активные центры подвергаются двумерной диффузии по замкнутым сферическим поверхностям и реагируют друг с другом с образованием активного кластера на одном из полюсов сферы.

Целью данной работы является исследование описанного модельного представления при помощи двух различных подходов. Один из них основан на использовании классических аналитических законов Фика, справедливых для макросистем, и численном решении соответствующей задачи. Однако особенности рассматриваемой проблемы, обусловленные движущейся границей активного кластера и сходимостью линий тока на полюсе сферы, противоположном центру кластера, приводят к необходимости преобразования пространства, доступного для диффузии. Второй подход основан на использовании броуновского движения. Несмотря на то, что он приводит к значительно большим длительностям расчета, чем первый аналитический подход, он позволяет учитывать эффекты, связанные с конечными размерами диффундирующих частиц.

1. Модель

Рассмотрим двумерную поверхность сферического тела радиуса R , на которой равномерно распределено N_0 сравнительно небольших час-

тиц, таких как молекулы, ионы, электроны и тому подобных. Предположим, что данные частицы перемещаются по поверхности случайным образом (причем все направления движения являются равновероятными) под действием некоторых случайных факторов (столкновений частиц друг с другом или другими телами, перемещений в результате туннелирования и тому подобных), а также обладают способностью объединяться в кластер (рис. 1). Кластеризация частиц приводит к возникновению ненулевого градиента концентрации частиц и, таким образом, их направленному движению. Для сохранения общности модели мы не будем рассматривать конкретные причины и механизмы кластеризации частиц.

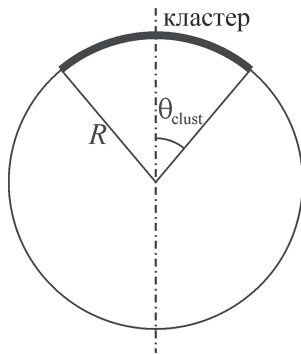


Рис. 1. Поперечное сечение сферической поверхности, доступной для диффузии и ограниченной формируемым кластером

При сделанных предположениях перемещение частиц по двумерной сферической поверхности является эквивалентным диффузии частиц с некоторым макроскопическим коэффициентом диффузии D . При достаточно большом количестве диффундирующих частиц в системе ее поведение может быть описано статистическими законами Фика для диффузии, сформулированными для сферической поверхности.

Также мы будем предполагать, что кластер является неподвижным, так как уже при агломерации нескольких частиц масса и размер кластера настолько превосходят эти же характеристики одной частицы, что относительная инерция кластера и вязкость среды предотвращают сколько-нибудь заметные перемещения.

Так как кластер представляет собой поверхность сферического сегмента, то соответствующий зенитный угол края кластера $\theta_{\text{clust}}(t)$ может быть легко вычислен при предположении, что центр кластера совпадает с «северным полюсом» сферы (см. рис. 1), для произвольного числа объектов $N(t)$, кластеризовавшихся ко времени t , и их известной общей площади (то есть $S^{\text{aggr}}(t) = N(t)b^2$, где b^2 – площадь поверхности, занимаемая одним объектом в кластере; это значение может отличаться от πr_0^2). Тогда в момент времени τ площадь поверхности кластера равна

$$S^{\text{aggr}}(t) = N(t)b^2 = 2\pi R^2(1 - \theta_{\text{clust}}(t)). \quad (1)$$

Следовательно,

$$\theta_{\text{clust}}(t) = \arccos \left[1 - \frac{S^{\text{aggr}}(t)}{2\pi R^2} \right] = \arccos \left[1 - 2\rho \frac{N(t)}{N_0} \right], \quad (2)$$

где $\rho = N_0 b^2 / 4\pi R^2$ – это часть сферической поверхности, покрытая кластером в пределе $\tau \rightarrow \infty$, то есть, когда все N_0 объектов, изначально присутствовавших на поверхности сферы, объединились в кластер. Следует отметить, что параметр ρ также представляет собой отношение начальной поверхностной концентрации свободных частиц и концентрации частиц в кластере. Действительно, начальная концентрация свободных частиц равна $N_0 / 4\pi R^2$, тогда как в кластере в любой момент времени концентрация равна $1/b^2$.

2. Формальная постановка задачи

В начальный момент времени диффундирующие объекты равномерно распределены по сферической поверхности с концентрацией $\Gamma_0 = N_0 / 4\pi R^2$. При $t > 0$ происходит агломерация частиц, и их концентрация внутри кластера является постоянной равной Γ_0 / ρ . Рост кластера с течением времени может быть представлен временной зависимостью зенитного угла $\theta_{\text{clust}}(t)$, определяющего положение границы кластера согласно уравнению (2).

Диффузия частиц по сферической поверхности описывается следующим дифференциальным уравнением в частных производных, записанным в сферических координатах:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{D}{R^2} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \right), \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, природа которого не имеет значения для формулировки задачи [10].

Начальные условия, соответствующие моменту времени $t = 0$, имеют следующий вид:

$$\Gamma(\theta, 0) = \Gamma_0; \quad (4a)$$

$$\theta_{\text{clust}}(0) = \theta_0, \quad (4b)$$

где θ_0 – зенитный угол, соответствующий начальному размеру кластера. Формально должно выполняться равенство $\theta_0 = 0$ в соответствии с предположением, что изначально кластера в системе нет. Однако подобное условие невозможно реализовать в численном алгоритме решения задачи из-за разрывности коэффициента $\text{ctg} \theta$ в правой части уравнения (3). Таким образом, введение очень малого ($\theta_0 \ll \pi$), но конечного значения θ_0 необходимо для успешного решения рассматриваемой задачи диффузии-кластеризации, как будет показано ниже [12].

Несмотря на то, что в данную модель можно включить любое представление закона скорости

агломерации путем задания соответствующего граничного условия, для упрощения презентации результатов мы будем рассматривать ситуацию, когда присоединение частиц к кластеру термодинамически необратимо и не лимитируется кинетикой этого процесса в рассматриваемых диапазонах времени. Из этого следует, что концентрация свободных частиц на границе двумерного «раствора» равняется нулю:

$$\Gamma|_{\theta=\theta_{\text{clust}}} = 0. \quad (5)$$

Скорость роста кластера определяется величиной потока частиц к его границе. Количество частиц, прибывающих к границе кластера за элементарный интервал времени dt равно:

$$dN = 2\pi R \sin \theta_{\text{clust}}(t) D \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial l} \right)_{l_{\text{clust}}} dt, \quad (6)$$

где производная вычисляется по направлению дуги окружности, соответствующей сферической поверхности в осевом сечении (см. рис. 1), а l может быть выражено как $l = R\theta$. При необратимой и диффузионно-контролируемой агломерации это количество соответствует следующей добавленной площади поверхности кластера:

$$dS = \frac{\rho dN}{\Gamma_0} = \frac{2\pi R \rho D}{\Gamma_0} \sin \theta_{\text{clust}}(t) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial l} \right)_{l_{\text{clust}}} dt. \quad (7)$$

С другой стороны, эта добавленная площадь может быть представлена в следующем виде:

$$dS = 2\pi R^2 \sin \theta_{\text{clust}}(t) d\theta_{\text{clust}}. \quad (8)$$

Приравнивая выражения в правых частях (7) и (8), представляя $dl = R d\theta$ и перегруппируя члены, получим следующее уравнение

$$\frac{d\theta_{\text{clust}}}{dt} = \frac{\rho}{\Gamma_0} \frac{D}{R^2} \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_{\text{clust}}}, \quad (9)$$

которое определяет скорость роста кластера.

Последнее граничное условие на «южном полюсе» сферы представляет собой условие отсутствия потока вследствие вертикальной осевой симметрии системы:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\pi} = 0. \quad (10)$$

2.1. Безразмерная модель

Введем безразмерные переменные для времени и поверхностной концентрации частиц:

$$\tau = \frac{Dt}{R^2}; \quad \gamma = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}, \quad (11)$$

которые позволяют обобщить результаты вычислений на бесконечное количество комбинаций реальных параметров D , t , R и Γ_0 . Уравнение диффузии (3) в новых переменных имеет вид:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \quad (12)$$

и справедливо для $\tau > 0$ и $\theta_{\text{clust}}(\tau) < \theta < \pi$.

Начальные условия (4) приобретают следующий вид ($\tau = 0$):

$$\gamma(\theta, 0) = 1; \quad (13a)$$

$$\theta_{\text{clust}}(0) = \theta_0. \quad (13b)$$

Граничные условия (5) и (10) сохраняют свой вид в безразмерной форме:

$$\gamma|_{\theta=\theta_{\text{clust}}} = 0, \quad (14a)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\pi} = 0. \quad (14b)$$

Замыкающее соотношение (9), определяющее скорость роста кластера, преобразуется к следующему виду:

$$\frac{d\theta_{\text{clust}}}{d\tau} = \rho \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_{\text{clust}}}. \quad (15)$$

3. Численное решение задачи

Описанная задача осложняется тем, что ее область определения изменяется с течением времени из-за увеличения размеров кластера, который ограничивает область сферической поверхности, доступной для диффузии свободных частиц. Данная задача аналогична задаче Стефана о фазовых превращениях [13], а уравнение (15) играет роль условия Стефана, определяющего скорость границы раздела фаз. Таким образом, рассматриваемая задача может быть решена с использованием численных подходов, аналогичных используемым для решения задачи Стефана, так как аналитическое решение поставленной задачи не может быть получено в конечном виде. Используемый здесь метод основан на методе фиксирования фронта [13], то есть использует преобразование координат, переводящее исходную задачу в пространство с фиксированными границами. Второй причиной использования преобразования координат является необходимость обеспечения высокого разрешения численной сетки в критичных зонах поверхности, то есть в диффузионном слое, примыкающем к границе кластера, а также возле «южного полюса» сферы, где коэффициент при первой производной по θ в уравнении (12) имеет особенность. Эта особенность, очевидно, компенсируется нулевой производной концентрации при $\theta = \pi$ (как указано в граничном условии (14b)). Однако котангенс достигает больших значений вблизи этой границы, где производная концентрации может быть отлична от нуля при достаточно больших значениях τ . Это может приводить к значительным численным погрешностям при применении приближенных конечно-разностных вычислений. Следует от-

метить, что данная ситуация аналогична той, что наблюдается при численном решении диффузионно-конвективного уравнения с преобладающим конвективным членом [14].

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, введем отображение $\theta \rightarrow \Omega$ угловой координаты из времязависимого отрезка $\theta \in [\theta_{clust}(\tau), \pi]$ в фиксированный отрезок $\Omega \in [0, 1]$, так что граница кластера $\theta = \theta_{clust}(\tau)$ отображается в точку $\Omega = 0$, а «южный полюс» сферы отображается в точку $\Omega = 1$. Исходя из структуры уравнения (12), следующее отображение дает необходимое сжатие/растяжение исходного пространства для преодоления трудностей, описанных выше:

$$\Omega(\theta, \theta_{clust}(\tau)) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\tan(\alpha)}{\tan \left[\alpha + (\pi - 2\alpha) \frac{\theta - \theta_{clust}(\tau)}{\pi - \theta_{clust}(\tau)} \right]} \right\}, \quad (16)$$

где α – параметр. Следует отметить, что данное преобразование зависит от неизвестного зенитного угла границы кластера, который зависит от времени. Таким образом, новая координата Ω зависит как от θ , так и от τ , хотя ее диапазон изменения $[0, 1]$ остается фиксированным.

Параметр $\alpha \in (0, \pi/2)$ определяет степень сжатия вычислительной сетки в диффузионном слое и вблизи $\theta = \pi$. Рис. 2 демонстрирует влияние параметра α на форму кривой отображения (16) с произвольно выбранным значением $\theta_{clust} = \pi/20$. Когда $\alpha \rightarrow \pi/2$, преобразование приближается к линейному, тогда как при $\alpha \rightarrow 0$ преобразование координат стремится к котангенсу, «сжато» в отрезок $[0, 1]$. Следует заметить, что умеренные значения α позволяют значительно улучшить точность вычислений, как будет показано ниже. Это достигается за счет того, что преобразование (16), показанное на рис. 2 для $\alpha = 0,2$ как улучшает разрешение вычислительной сетки в диффузионном слое возле границы кластера, так и сглаживает особенности котангенса при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$, так как является достаточно хорошей аппроксимацией этой функции. Однако слишком малые значения α (то есть $\alpha < 0,1$) приводят к значительным численным ошибкам из-за того, что в этом случае шаг сетки в окрестности $\theta = \pi/2$ в исходном пространстве (то есть в районе «экватора» сферы) становится слишком большим. Таким образом, выбор значения α существенно влияет на погрешности вычислений. В результате проведенных численных экспериментов было установлено, что значение $\alpha = 0,2$ позволяет добиться минимальных погрешностей аппроксимации.

В результате применения преобразования координат (16) основное уравнение (12) приобретает вид:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \theta} \right)^2 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Omega^2} + \left[\frac{1}{\tan \theta(\Omega)} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \theta^2} - \frac{\partial \Omega}{\partial \theta_{clust}} \frac{d\theta_{clust}}{d\tau} \right] \frac{\partial \gamma}{\partial \Omega}. \quad (17)$$

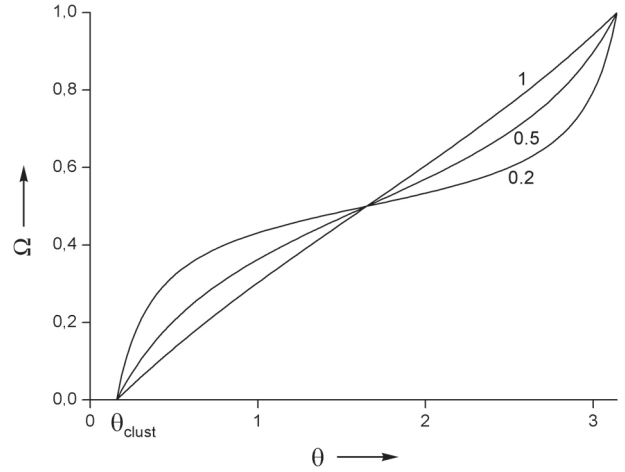


Рис. 2. Влияние параметра α на форму отображения реального пространства θ в Ω ; $\alpha = 1; 0,5; 0,2$

Последнее слагаемое в квадратных скобках в (17) отражает тот факт, что фиксированная вычислительная область в пространстве Ω соответствует постепенно уменьшающейся области в пространстве θ . Это слагаемое, таким образом, играет роль искусственной конвекции частиц, создаваемой за счет сжатия области, доступной для диффузии, в результате роста кластера. Выражения для нелинейных коэффициентов в уравнении (17) не приводятся здесь в силу их громоздкости. Однако они могут быть легко получены дифференцированием преобразования координат (16). Следует отметить также нелинейную зависимость от положения границы кластера $\theta_{clust}(\tau)$.

При использовании преобразования координат и зависимых переменных граничные условия принимают следующий вид:

$$\gamma|_{\Omega=0} = 0, \quad (18a)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Omega} \Big|_{\Omega=1} = 0, \quad (18б)$$

а времязависимое положение границы кластера $\theta_{clust}(\tau)$ удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{d\theta_{clust}}{d\tau} = \frac{\rho}{\sin 2\alpha} \frac{\pi - 2\alpha}{\pi - \theta_{clust}(\tau)} \frac{\partial \gamma}{\partial \Omega} \Big|_{\Omega=0}. \quad (19)$$

Таким образом, исходная линейная задача в области с движущейся границей была преобразована в нелинейную задачу (17)-(19) в фиксированной области, которая может быть решена с использованием более простых численных подходов при достижении большей точности. Данная задача была решена с использованием чисто неявной схемы конечных разностей на равномерной сетке по

переменной Ω . Вследствие нелинейности задачи (17)-(19) распределение концентрации и положение границы кластера на каждом шаге по времени находились с использованием итерационного обобщенного метода Ньютона.

3.1. Сходимость

Задача (17)-(19) представляет собой краевую задачу для нелинейной системы обыкновенного дифференциального уравнения и уравнения в частных производных, для которой невозможно провести общий анализ погрешностей для используемой конечно-разностной схемы. Поэтому согласованность и сходимость результатов вычислений проверялась путем проведения численного эксперимента.

Несмотря на то, что уравнение (19) по построению формально удовлетворяет закону сохранения вещества, численное решение неизбежно нарушает этот закон вследствие накопления ошибок аппроксимации (особенно в областях с большими значениями производной концентрации) и округления. Согласованность и сходимость используемого численного метода следуют из результатов, представленных на рис. 3, где показаны зависимости относительной ошибки в количестве кластеризованных частиц, представленном величиной $\theta_{\text{clust}}(\tau)$, и в общем количестве частиц на поверхности сферы от количества $N\Omega$ точек сетки по пространственной переменной и от параметра α при фиксированном разбиении по времени ($N\tau = 10000$).

Результаты, показанные на рис. 3, демонстрируют высокую скорость сходимости по $N\Omega$ для всех трех рассмотренных значений α (0,05, 0,2 и 1,2). При $\alpha = 0,2$ скорость сходимости достигает почти второго порядка (то есть относительная ошибка пропорциональна $N\Omega^{-1.9} \approx N\Omega^{-2}$). Также из данных результатов следует, что при этом значении параметра сжатия сетки достигается наивысшая скорость сходимости и наименьшие абсолютные значения ошибки для всех значений $N\Omega$, что подтверждает приведенный выше качественный анализ. Численный эксперимент также показал (данные здесь не приведены), что сходимость по $N\tau$ (количество разбиений по переменной τ) имеет первый порядок, а абсолютные значения ошибки оказываются наименьшими для $\alpha = 0,2$. Таким образом, для достижения точности 0,1% как в вычисленном положении границы кластера, так и в законе сохранения вещества необходимо использовать значение параметра $\alpha = 0,2$ и численную сетку размером $N\Omega \times N\tau = 160 \times 1300$.

4. Результаты

Поведение рассмотренной системы во времени может быть описано серией зависимостей относительного количества кластеризованных частиц от τ и ρ :

$$\frac{N(\tau)}{N_0} = \frac{1 - \cos(\theta_{\text{clust}}(\tau))}{1 + \rho - (1 - \rho)\cos\theta_0} \tag{20}$$

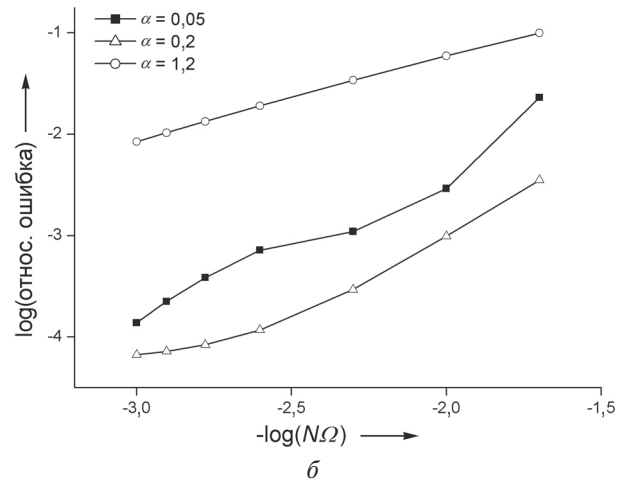
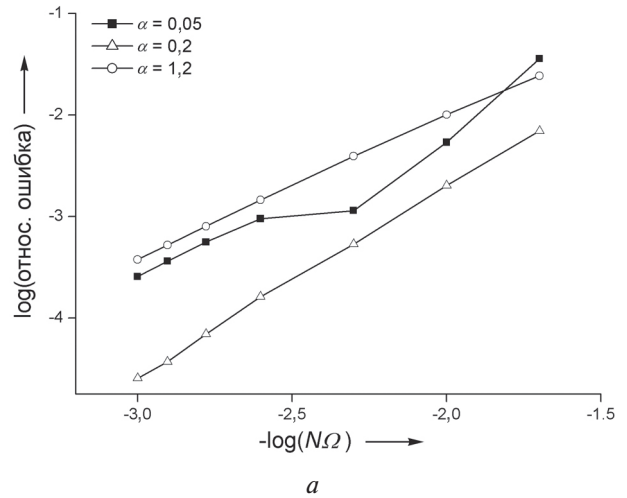


Рис. 3. (а) Сходимость θ_{clust} при изменении разбиения по Ω в точке $\tau = 0,72$ для трех значений α . (б) Сходимость общего количества вещества (количество частиц по сравнению с начальным количеством N_0) в точке $\tau = 0,72$ для трех значений α . Другие параметры имели следующие значения: $\rho = 0,8$, $\theta_0 = \pi/500$, $N\tau = 10000$.

На рис. 4 показаны кривые $N(\tau)/N_0$, вычисленные для значений ρ из диапазона 0,05...0,8 (слева направо). Очевидно, что чем меньше разница между концентрациями свободных и кластеризованных частиц (то есть чем выше значение ρ), тем быстрее растет кластер и, соответственно, тем быстрее кривая $N(\tau)/N_0$ достигает своего максимального значения, равного 1.

На рис. 5 показаны зависимости зенитного угла $\theta_{\text{clust}}(\tau)$ от времени, соответствующие кривым $N(\tau)/N_0$ на рис. 4. Как видно из рис. 5, $\theta_{\text{clust}}(\tau)$ достигает своего предельного значения

$$\theta_{\text{clust}}^{\text{max}} = \arccos[(1 - \rho)\cos\theta_0 - \rho], \tag{21}$$

когда кластер содержит все частицы, которые изначально были равномерно распределены по поверхности сферы.

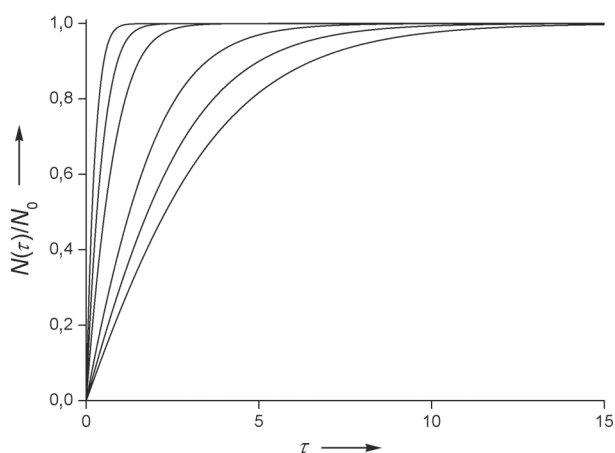


Рис. 4. Зависимость развития величины $N(\tau)/N_0$ во времени от ρ . Кривые соответствуют значениям ρ (слева направо): 0,8; 0,67; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05.

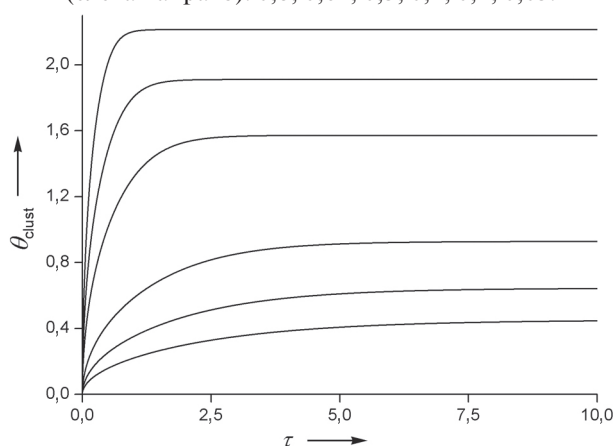


Рис. 5. Зависимость развития величины $\theta_{clust}(\tau)$ с течением времени от ρ . Кривые соответствуют значениям ρ (сверху вниз): 0,8; 0,67; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05

Все приведенные вычисления проводились с начальным углом $\theta_0 = \pi/500$, что формально устанавливает ненулевое начальное условие для $\theta_{clust}(\tau)$ (см. выше). Однако численные эксперименты показали, что результирующие зависимости $N(\tau)/N_0$ и $\theta_{clust}(\tau)$ от времени при условии, что $\theta_0 \ll \theta_{clust}^{max}$, кроме чрезвычайно малых времен, которые не представляют реального интереса в данном контексте.

Следует заметить, что хотя рассмотренная модель позволяет проводить вычисления для любых значений параметра ρ из интервала $(0, 1)$, полученные результаты не будут соответствовать реальному физическому поведению при больших значениях ρ . В действительности, последнее означает, что при кластеризации частицы занимают почти столько же места, как и в свободном состоянии, то есть их размерами нельзя пренебрегать. В этом случае законы диффузии Фика более неприменимы, и возникает необходимость применения других подходов. В работе [15] было установлено, что предложенная здесь модель позволяет получать физически значимые результаты при условии, что $\rho < 0,1$.

Область применения предложенной модели может быть расширена на системы с неподвижными активными границами, как, например, кольцевой активный интерфейс между деформированной сферической молекулой-дендримером и электродом [11]. В этом случае для фиксирования границы θ_0 должно быть установлено в некоторое конечное значение, а параметр ρ установлен равным нулю. Скорость перемещения активной границы в данной ситуации равна нулю в соответствии с уравнением (15).

Выводы

Рассмотренная в данной работе модель описывает замкнутую диффузионную систему, которая встречается в различных практических ситуациях в физической химии и биологии, где описанные процессы происходят в наномасштабах. Было показано, что динамика диффузии и агломерации частиц на сферической поверхности может быть описана законами Фика при условии, что размерами частиц можно пренебречь, то есть когда параметр ρ не превышает 0,1, что соответствует покрытию частицами не более 10% сферической поверхности. Данное ограничение, однако, не уменьшает ценности данной модели и полученных результатов для практических применений, где концентрации обычно находятся в указанных пределах. Было показано, что предложенная модель охватывает также случай фиксированной кольцевой активной границы, расположенной на поверхности сферы, что значительно расширяет круг возможных применений.

Список литературы: 1. Ertl, G. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture) [Текст] / G. Ertl // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – Vol. 47. – P. 3524-3535. 2. Somorjai, G.A. Evolution of the surface science of catalysis from single crystals to metal nanoparticles under pressure [Текст] / G.A. Somorjai, J.Y. Park // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – Article No. 182504. 3. Attard, G.A. The characterisation of supported platinum nanoparticles on carbon used for enantioselective hydrogenation: a combined electrochemical-stm approach [Текст] / G.A. Attard, A. Ahmadi, D.J. Jenkins, O.A. Hazzazi, P.B. Wells, K.G. Griffin, P. Johnston, J.E. Gillies // ChemPhysChem – 2003. – Vol. 4. – P. 123-130. 4. Murray, R.W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores [Текст] / R.W. Murray // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 2688-2720. 5. Burgoyne, R.D. Secretory granule exocytosis [Текст] / R.D. Burgoyne, A. Morgan // Physiol. Rev. – 2003. – Vol. 83. P. 581-632. 6. Co, C. Mechanism of actin network attachment to moving membranes: barbed end capture by n-wasp wh2 domains [Текст] / C. Co, D.T. Wong, S. Gierke, V. Chang, J. Taunton // Cell – 2007. – Vol. 128. – P. 901-913. 7. Akin, O. Capping protein increases the rate of actin-based motility by promoting filament nucleation by the arp2/3 complex [Текст] / O. Akin, R.D. Mullins // Cell – 2008. – Vol. 133. – P. 841-851. 8. Revenu, C. The co-workers of actin filaments: from cell structures to signals [Текст] / C. Revenu, R. Athman,

S. Robine, D. Louvard // Nature Reviews Molecular Cell Biology – 2004. – Vol. 5. – P. 635-646. 9. Bannai, H. Bioconjugated quantum dots for multiplexed and quantitative immunohistochemistry [Текст] / H. Bannai, S. Lйvi, C. Schweizer, M. Dahan, A. Triller // Nature Protocols – 2007. – Vol. 1. – P. 2628–2634. 10. Amatore, C. Theory of long-range diffusion of proteins on a spherical biological membrane: application to protein cluster formation and actin-comet tail growth [Текст] / C. Amatore, A.I. Oleinick, O.V. Klymenko, I. Svir // ChemPhysChem – 2009. – Vol. 10. – P. 1586-1592. 11. Amatore, C. Ultrafast voltammetry of adsorbed redox active dendrimers with nanometric resolution: an electrochemical microtome [Текст] / C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J.I. Goldsmith, H.D. Abruca // Chem. Eur. J. – 2001. – Vol. 7. – P. 2206-2226. 12. Amatore, C. Diffusion within nanometric and micrometric spherical-type domains limited by nanometric ring or pore active interfaces. Part 1. Conformal mapping approach [Текст] / C. Amatore, A. Oleinick, I. Svir // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 575. – P. 103-123. 13. Самарский, А.А. Вычислительная теплопередача [Текст] / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. – М.: Editorial URSS, 2003. – 784 с. 14. Morton, K.W. Numerical solution of convection-diffusion problems [Текст] / K.W. Morton. – Chapman&Hall, 1996 – 372 p. 15. Amatore, C. Diffusion with moving boundary on spherical surfaces [Текст] / C. Amatore, O.V. Klymenko, A.I. Oleinick, I. Svir // ChemPhysChem – 2009. – Vol. 10. – P. 1586-1592.

Поступила в редколлегию 20.10.2009

УДК 57:51-76; 57.02.001.57; 517.958:57

Моделювання дифузії з фазовим переходом на сферичній поверхні / О.В. Клименко // Біоніка інтелекту: наук.-техн. журнал. – 2009. – № 2 (75). – С. 99-105.

У даній статті представлено результати математичного моделювання дифузії реагуючих частинок, що пов'язана з формуванням кластера на сферичній поверхні. Математична модель базується на законах Фіка. Чисельне розв'язання задачі дозволило отримати залежності розміру кластера від часу та початкової концентрації частинок, а також встановити діапазони безрозмірних параметрів, у яких побудована модель є застосовною до моделювання реальних систем.

Іл. 5. Бібліогр.: 15 найм.

UDK 57:51-76; 57.02.001.57; 517.958:57

Modelling diffusion coupled with phase transition on a spherical surface / A.V. Klymenko // Bionics of Intelligence: Sci. Mag. – 2009. – № 2 (71). – P. 99-105.

This work presents the results of mathematical modelling of diffusion on a spherical surface coupled with the formation of a cluster by reactive particles. The mathematical model is based on the Fick's laws. Numerical solution of the problem allowed obtaining dependencies of the cluster size on time and initial concentration of particles. Ranges of dimensionless parameters where the developed model is applicable to real systems were determined based on simulation results.

Fig. 5. Ref.: 15 items.