

ПОДХОД НА ГИБС ЗА МАТЕМАТИЧЕСКИ МОДЕЛИ НА ХЕТЕРОГЕННИ СРЕДИ – ОБЩИ БЕЛЕЖКИ

В раздела „Диагностична биоматематика” (от предлагания лекционен курс) разглеждаме модел за разпределението на електрическия потенциал в органична среда, представляваща близка околност на алвео-капиляр от дихателната система на човешкия организъм. Такава околност по същество е разнородна (хетерогенна) материална система, включваща компоненти с различна пространствена размерност и с (изобщо) различни материални характеристики. (Детайлите относно феноменологията на модела могат да се видят в приложения към лекционните материали изследователски проект „The Gibbs approach to diagnostic Biomathematics”.) По тази причина за моделирането си служим с т.н. подход на Гибс [2] – за описание на хетерогенни материални среди, който позволява коректно въвеждане на проблема за електрическия потенциал (и свързаните с него параметри-материални характеристики). Методът на Гибс обаче е с твърде широк обхват на приложимост, предвид което тук ще се спрем на неговите основни елементи в по-общ контекст (не само във връзка със системи от човешкия организъм).

Ще разгледаме поетапно рамката за математическо моделиране на електростатиката при хетерогенни материални системи (среди), въз основа на подхода на Гибс (известен като идеализация по Гибс) и схемата за математическа формализация (на този подход), въведена в първоначалната ѝ форма от хонландските физикохимици Бедо’ и Флигер [1]. Под „хетерогенна среда” (от гледна точка на физикохимията) се разбира материален комплекс, разглеждан като едно цяло, но съставен от компоненти („фази”) с различна (веществена) природа. Част от компонентите (представляващи в действителност тънки преходни слоеве между съседни обемни фази) могат да се интерпретират - съгласно Гибс - като фази с по-ниска пространствена размерност: това са повърхнинни, т.е. 2D-фази, наричани също фазови „интерфейси”. Проблематиката на хетерогенните среди се развива активно в последните десетилетия, в различни области на естествознанието и приложенията им (в т.ч. изследванията по „тънки филми” и „нанотехнологии”). Три големи направления се отнасят съответно до: т.н. проблем за „нуклеацията” (зародишообразуването) върху липиден интерфейс на система „газ-електролит” (с приложения във флотацията и екологията на замърсени водни басейни); прогнозиране на параметри при високотехнологична повърхнинна обработка на полупроводникови материали; диагностициране на аномалии в системи на човешкия организъм (в т.ч. аномалии по повърхността на алвео-капиляри в човешката дихателна система). Моделите, основани на електростатика, се използват системно за изследване на хетерогенни среди, предвид че електрическият потенциал е в ключова връзка с два основни материални параметъра на средата.

За да илюстрираме накратко идеята на Гибс, както и схемата на Бедо'-Флигер (която можем да наричаме „сингулярна декомпозиция”), да разгледаме хетерогенна материална система $B^+ \cup B_0 \cup B^-$ от типа „газ-електролит”, състояща се от две основни обемни фази - B^+ (газ) и B^- (електролит), с тънък буферен слой B_0 (емулсия) между тях и нека $\chi_{real} = \chi_{real}(x, y, z)$ е дадена материална характеристика на системата; на практика $\chi_{real}(x, y, z)$ е непрекъснатата функция на променливите (x, y, z) . Сега подходът на Гибс може да се опише в няколко стъпки: 1) Всяка обемна фаза - B^+ / B^- се разглежда като самостоятелна хомогенна формация, със своя характеристика - χ^+ / χ^- ; 2) Пренебрегва се буферният слой B_0 като се извършва подмяна $B_0 \Rightarrow S$ - на слоя B_0 с (условна) разделителна за съседните фази B^+ , B^- повърхнина S ; тази повърхнина се „овеществява” като за нея се въвежда специфична материална характеристика χ_s (съответстваща на χ^\pm) – така S се превръща в 2-мерна (2D) материална фаза (интерфейс); 3) Чрез редукциите $B^+ \cup B_0 \cup B^- \Rightarrow \{B^+; S; B^-\}$, $\chi_{real} \Rightarrow \chi$ се въвежда идеализираната система $\{B^+; S; B^-\}$ (вместо реалната $B^+ \cup B_0 \cup B^-$), с (идеализирана) материална характеристика $\chi = \chi(x, y, z)$ (вместо $\chi_{real}(x, y, z)$), която е изобщо „скокова” прекъснатата (около S) функция: $\chi|_{B^+} \equiv \chi^+(x, y, z)$, $\chi|_{B^-} \equiv \chi^-(x, y, z)$, $\chi|_S \equiv \chi_s((x, y, z)_S)$, където $(x, y, z)_S \in S$; рестрикциите χ^+ , χ^- (на χ) се предполагат с крайни гранични стойности - $\chi_{b,s}^+$, $\chi_{b,s}^-$ - върху S , така че всяка от функциите $\chi^+(x, y, z)$, $\chi^-(x, y, z)$ е фактически непрекъснатата съответно в $B^+ \cup S$, $B^- \cup S$, същевременно имаме $\chi_{b,s}^+ \neq \chi_{b,s}^-$ и $\chi_{b,s}^\pm \neq \chi_s$ в точките $(x, y, z)_S \in S$; характеристиката χ_s се предполага прецизирана като компенсаторна (при идеализацията) величина посредством връзка $\chi_s \leftrightarrow (\chi_{real} - \chi)|_{B^+ \cup B^-}$, феноменологично обоснована от т.н. принцип на Гибс за „излишъците” (excesses).

За построяване на адекватен математически модел Бедо' и Флигер предлагат представяне на „скоковата” величина χ като сингулярна декомпозиция във вида

$$(sd1) \quad \chi = \chi^+ \cdot \eta^+ + \chi^- \cdot \eta^- + \chi_s \cdot \delta_S,$$

откъдето тя се въвежда в съответния основен закон (уравнение) на изучаваното явление. В горната формула η^\pm са характеристичните (хевисайдови) функции на съответните обемни фази, те. $\eta^+ = 1$ в B^+ , $\eta^+ = 0$ вън от B^+ (аналогично за η^- и B^-), δ_S е делта-функцията на Дирак, с носител върху повърхнината S .

Едно естествено обобщение на подхода на Гибс – и разширение на схемата на Бедо'-Флигер – се оказва наложително при математическо моделиране в случай на „сложна хетерогенна система”. Такава система имаме например при липиден интерфейс S (в обемна среда „газ-електролит”), върху който, в резултат на възникване на „зародиш”, са обособени двойка съседни

(2D) фази S^+ , S^- , с обща вътрешна граница – контур l , който на свой ред може да бъде третиран като материална, но 1-мерна (1D), фаза. Така реалната материална среда $B^+ \cup B_0 \cup B^-$ се разглежда като „сложна”, 3-2-1D, хетерогенна система: $\{B^+; S^+; l; S^-; B^-\}$. Необходимата математическа формализация е осъществена посредством следваща низходяща декомпозиция:

$$(sd2) \quad \chi_s = \chi_s^+ \cdot \eta_s^+ + \chi_s^- \cdot \eta_s^- + \chi_l \cdot \delta_l.$$

Тук η_s^\pm са характеристичните функции (дефинирани само върху S) на повърхнинните фази S^\pm , а δ_l е делта-функция с носител върху линията l ; всяка от функциите χ_s^\pm е материална характеристика (аналогично на χ^\pm) на съответната 2D-фаза S^\pm - те са продължими по непрекъснатост съответно върху $S^\pm \cup l$, с крайни гранични стойности върху l - съответно $\chi_{s,l}^\pm$: $\chi_{s,l}^+ \neq \chi_{s,l}^-$ и $\chi_{s,l}^\pm \neq \chi_l$, изобщо \forall т. $(x, y, z)_l \in l$. Т.е. след разширената (и върху интерфейса S) идеализация по Гибс величината χ_s участва като втора „скокова” характеристика; тя е дефинирана (само върху S) чрез рестрикциите си χ_s^\pm и директната си стойност (върху l) χ_l , явяваща се на свой ред материална характеристика на 1D-фазата l . Трябва да се отбележи, че илюстрираната идея за разширена идеализация е съществено подкрепена от голям брой експериментални резултати – за специфичното електростатично въздействие на „ръба” l - при хетерогенни среди с разнообразна природа. Сега изходната форма на необходимия модел се получава като обединим двойната декомпозиция (sd1), (sd2) - приложена за $\chi = \mathbf{D}$ и $\chi = \rho$, $\chi_s = \mathbf{D}_s$ и $\chi_s = \rho_s$ - с уравненията на Максвел (за електростатика при диелектрици – вж. напр. [4]): $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$, $\mathbf{D} = -\epsilon_0 \epsilon \nabla u$. (Тук \mathbf{D} е векторът на т.н. електрическа индукция, наричан също електрическо отместване/displacement, \mathbf{D}_s е директната му стойност върху S ; $\nabla \cdot \mathbf{D}$ е дивергенцията на \mathbf{D} , ρ е обемната плътност на зарядите, ρ_s - повърхнинната плътност, ∇u е градиента на електрическия потенциал u ; $\epsilon_0 = 8.85 pF / m$ и ϵ съответно са абсолютната и относителната диелектрическа проницаемост.) Предвид че в електрохимията (вж. напр. [3]) плътността ρ (аналогично и ρ_s) зависи от потенциала (като болцманово разпределение), т.е. $\rho = \rho[u]$, изходната форма на модела добива вида по-долу (където \mathbf{D}^\pm , \mathbf{D}_s^\pm , \mathbf{D}_l и ρ^\pm , ρ_s^\pm , ρ_l са отместванията и плътностите на заряди върху съответните обемни и повърхнинни фази, и контура l):

$$(m1) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho[u], \quad \mathbf{D} = -\epsilon_0 \epsilon \nabla u;$$

$$(m2,B) \quad \mathbf{D} = \mathbf{D}^+ \cdot \eta^+ + \mathbf{D}^- \cdot \eta^- + \mathbf{D}_s \cdot \delta_s, \quad \rho = \rho^+ \eta^+ + \rho^- \eta^- + \rho_s \delta_s;$$

$$(m2,S) \quad \mathbf{D}_s = \mathbf{D}_s^+ \cdot \eta_s^+ + \mathbf{D}_s^- \cdot \eta_s^- + \mathbf{D}_l \cdot \delta_l, \quad \rho_s = \rho_s^+ \cdot \eta_s^+ + \rho_s^- \cdot \eta_s^- + \rho_l \cdot \delta_l.$$

В редица изследвания (както и в интересувания ни модел за биодиагностика) се разглеждат среди с плосък интерфейс, т.е. $S: z = 0$; предвид това, нормалната към S производна на потенциала u ще означаваме (по-долу) като

u_z . След заместване от (m2,B), (m2,S) в уравненията (m1) и известна преработка, достигаме до крайната форма на модела (явяваща се задача за потенциала):

- (xi) $\nabla^2 u = -\varepsilon_0^{-1}(\varepsilon^\pm)^{-1} \rho^\pm[u], (x, y, z) \in B^\pm;$
- (xii) $\Delta[\varepsilon u_z] + \varepsilon_s^\pm \nabla_{xy}^2 u = -\varepsilon_0^{-1} \rho_s^\pm[u], z = 0, (x, y) \in S^\pm;$
- (xiii) $\Delta[\varepsilon_s u_{(l)}] = -\beta_l, z = 0, (x, y) \in l;$
- (xiv) условия за ограниченост и непрекъснатост на u .

(В уравненията (xii), (xiii) участват т.н. „скокови“ членове $\Delta[\varepsilon u_z] \equiv \varepsilon^+ u_z^+ - \varepsilon^- u_z^-$, $\Delta[\varepsilon_s u_{(l)}] \equiv \varepsilon_s^+ u_{(l)}^+ - \varepsilon_s^- u_{(l)}^-$; ∇^2 е операторът на Лаплас; константите ε^\pm ($\varepsilon^+ \neq \varepsilon^-$ - в общия случай) са стойностите на обемната проницаемост ε съответно за B^\pm , аналогично – за параметрите ε_s^\pm , като стойности на повърхнинната проницаемост ε_s върху съответната 2D-фаза S^\pm ; $u_{(l)}$ е нормалната към l производна на $u(x, y, 0)$ и $u_z^\pm, u_{(l)}^\pm$ са граничните стойности на $u_z(x, y, z)$ (върху S) и $u_{(l)}(x, y, 0)$, пресметнати откъм съответната фаза; β_l е величина, пропорционална на заряда върху контура l .) В (xi) - (xiv) имаме нов тип трансмисионна задача, с нелинейно участие на неизвестната функция u – в основното уравнение и в „скоковото“ условие върху S . Съществената новост е в двойката трансмисионни („скокови“) съотношения, при това – върху вътрешни граници от различна размерност, освен което участват и производни от 2-ри ред в едното от тях (вж. усл. (xii)). Пълното изследване на задачата (xi) - (xiv) обаче остава изобщо открит въпрос. Една основна трудност произтича от нелинейните плътности в съотношенията (xi), (xii).

Изследванията върху електростатиката на хетерогенни среди имат като първа цел възможно пълното изучаване на линеаризираната задача, където болцмановите разпределения $\rho^\pm[u], \rho_s^\pm[u]$ са заменени с линейните им апроксимации. При линеаризирани плътности на зарядите, в съотношенията (xi) имаме двойка линейни уравнения – лапласово (във въздушната обемна фаза, $z > 0$, разглеждана като вакуум) и (изобщо) уравнение на Хелмхолц, $\nabla^2 u = k_b^2 u$ (в обемната фаза „електролит“, $z < 0$). С други думи, в цялото пространство $-\infty < z < +\infty$ е зададено хелмхолцово уравнение $\nabla^2 u = k^2 u$, с прекъснат („стъпаловиден“) коефициент k : $k = 0$ ($0 < z$), $k = k_b$ ($z < 0$); да припомним, че в трансмисионната задача потенциалът u се търси като непрекъсната функция в цялото пространство, удовлетворяваща в частност съответното уравнение $\nabla^2 u = k^2 u$ (при $0 < z$ и $z < 0$). Когато в линеаризиран модел контурът l е права линия, трите ключови съотношения на задачата имат вида:

- (tl-1) $\nabla^2 u = k^2 u, x \in R^1, z \neq 0;$
- (tl-2) $\Delta[\varepsilon u_z] + \varepsilon_s u_{xx} = \varepsilon_s k_s^2 u - \beta_s, z = 0, x \neq 0;$

$$(tl-3) \quad \Delta[\varepsilon_s u_x] = -\beta_l, \quad z=0, x=0.$$

В последната формулировка задачата е двумерна, като следствие от предположената хомогенност на средата по направление на контура $l: z=0, x=0$ ($-\infty < y < +\infty$); тогава потенциалът u всъщност не зависи от y , т.е. $u = u(x, z)$. Стойностите на повърхнинната проницаемост ε_s , константите $\varepsilon_s^\pm > 0$, сега се отнасят съответно за фазите $\{z=0, x > 0\}$, $\{z=0, x < 0\}$. В уравнение (tl-2), освен ε_s , участва и другият основен материален параметър на интерфейса, k_s (аналогичен на k), със стойности $k_s^\pm > 0$ (константи) – за съответните фази върху $z=0$. За среди с електролитна фаза параметрите k_b (също положително число) и k_s имат електрохимична природа: $k_b^{-1} = \frac{1}{k_b}$ и $k_s^{-1} = \frac{1}{k_s}$ са т.н. „дебаеви дължини“ (Debye lengths) – съответно за електролитната фаза и двойката фази от интерфейса. Величината β_s (уравн. (tl-2)) също е „скокова“ константа, с електрохимична природа: $\beta_s \equiv (\varepsilon k + \varepsilon_s k_s^2) \varphi_\infty$. Тук $\varphi_\infty = \varphi_\infty^\pm$ е поредната „скокова“ константа, представляваща асимптотичните стойности на потенциала - върху интерфейса - при $|x| \rightarrow \infty$.

Интересуващият ни биодиагностичен модел, се свежда до частен случай на последната задача – когато (вж. лекционния материал „Определяне на повърхнинния и пространствения потенциал“) $k_b \approx 0$, $\varepsilon_s^+ \approx \varepsilon_s^-$ и $\varphi_\infty^+ \approx \varphi_\infty^-$; в такъв случай приемаме, че са в сила равенствата: $k_b = 0$, $\varepsilon_s^+ = \varepsilon_s^- = \varepsilon_s$, $\varphi_\infty^+ = \varphi_\infty^- = \varphi_\infty$. В споменатия лекционен материал представяме решението на задачата при горните (по-прости) предположения.

Цитирана литература.

1. D. Bedeaux, J. Vlieger. Optical properties of Surfaces. Imperial College Press: London; 2001.
2. J.W. Gibbs. The Scientific Papers, 1. Dover: New York; 1961.
3. J. Izraelishvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press: London; 1991.
4. L. Landau, S. Lifschitz. Lectures on Modern Physics, vol. 8 Electrodynamics of Solids. Nauka: Moscow; 1982.