

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ  
ФИЗИКА

УДК 517.958

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АГРЕГАЦИИ, ПРИВОДЯЩЕЙ  
К МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ ОБРАЗОВАВШИХСЯ СТРУКТУР

© 2022 г. С. З. Аджиев<sup>1,\*</sup>, В. В. Веденяпин<sup>2,3,\*\*</sup>, И. В. Мелихов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> 119991 Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, хим. факультет, Россия

<sup>2</sup> 125047 Москва, Миусская пл., 4, ИПМ РАН, Россия

<sup>3</sup> 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, РУДН, Россия

\*e-mail: sergeyadzhiev@yandex.ru

\*\*e-mail: vicveden@yahoo.com

\*\*\*e-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2021 г.

Переработанный вариант 27.07.2021 г.

Принята к публикации 12.10.2021 г.

Обсуждаются кинетические уравнения эволюции частиц дисперсного вещества, различающиеся по свойствам (размерам, скоростям, координатам центра масс и т.д.). Цель настоящей работы – это создание априорной математической модели и определение коэффициентов полученных уравнений по функциям распределения, получаемым в экспериментах. Задача, которая возникает, – получение правильных (физико-химически обоснованных) уравнений агрегации. Из системы уравнений эволюции дискретной функции распределения частиц дисперсного вещества мы получаем континуальные уравнения типа Фоккера–Планка, или типа Эйнштейна–Колмогорова, или диффузное приближение на функцию распределения агрегирующих частиц, различающихся по уровню агрегации и числу составляющих их молекул. Мы рассматриваем функции распределения, аппроксимирующие экспериментальные данные, и определяем по ним коэффициенты уравнения типа Фоккера–Планка. Библ. 38. Фиг. 2. Табл. 1.

**Ключевые слова:** дисперсное вещество, функция распределения частиц по свойствам, зарождение и рост частиц, агрегация и агломерация, система уравнений Смолуховского, уравнения Беккера–Дёринга, уравнение Фоккера–Планка, диффузное приближение, морфологическая память.

**DOI:** 10.31857/S0044466922020028

ВВЕДЕНИЕ

Задача настоящей работы, которая решалась и решается, – это создание оптимизированного математического описания кинетики зарождения, роста и агрегирования частиц по их экспериментальным функциям распределения по свойствам.

Структуру статьи определяет следующая основная идея математического описания результатов экспериментов. Сначала возникает постановка задачи: определяются параметры функции распределения. На этом этапе экспериментаторы предлагают параметры, которые они могут измерить, т.е. какие параметры выбирать для модели. Затем первый шаг математического моделирования – это создание априорной модели, содержащей неизвестные функции как параметры, подлежащие в дальнейшем определению. Априорная модель – это написание правильных (физико-химически обоснованных) уравнений, содержащих неизвестные параметры. Модель должна отвечать на вопросы: каковы условия эксперимента, как и в каком диапазоне их следует менять, и что следует определять в эксперименте, чтобы получить эти неизвестные функции априорной модели. Мы отвечаем на эти вопросы для нашей задачи. На основе экспериментов эти неизвестные функции определяются: возникает апостериорная модель. Так получается математическое описание экспериментов. После того исследование предполагается повторить, расширив перечень и интервалы варьирования учитываемых условий. Цель – предсказывать, как синтезировать новые материалы с наибольшей экологической безопасностью и с наименьшими энергетическими затратами.

Поэтому возникает вопрос: какую информацию о кинетике элементарных процессов сохраняет тело к моменту завершения процесса? Частичный ответ на этот вопрос дают данные о зависимости формы тел и некоторых других их свойств от условий синтеза, которую стали рассматривать как память тел (морфологическая память) о том, как они образовались. Это свойство тел, которое было названо морфологической памятью, можно результативно использовать при разработке технологий.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В работах Дж.К. Максвелла (см. [1]), Л. Больцмана (см. [2]) и др. исследователей кинетики различных процессов исследуется функция распределения по скоростям и координатам, зависящая от времени. В [2] Больцманом впервые была рассмотрена теорема, о которой мы будем неоднократно говорить в настоящей работе. Теперь же возникает многопараметрическое описание, которое связано с тем, что оно стало доступно для экспериментального наблюдения. Задача состоит в том, чтобы написать уравнения на функцию распределения частиц по этим многим параметрам.

В настоящей статье мы продолжаем линию работ [3], [4] и др., посвященных математическому моделированию зарождения и роста иерархических структур с помощью кинетического подхода.

Типичная структура представляет собой иерархическую структуру. Виды тел, отличающиеся уровнем иерархической структуры (номером поколения), будем обозначать параметром  $k \in N$ : частицы каждого  $k$ -го поколения укрупняются путем присоединения частиц всех  $j < k$  видов, причем, как показывает эксперимент, происходит парное взаимодействие частиц.

При описании образования тел целесообразно различать несколько стадий процесса. Сначала зарождаются и растут первичные частицы, далее наступает стадия агрегации — образование агломератов из первичных частиц в результате их столкновений друг с другом, а затем происходит и образование агрегатов из них. Несмотря на то что все стадии идут одновременно, сначала преобладает процесс образования первичных частиц, потом — их агрегатов, т.е. вторичных агломератов, затем — агрегатов из вторичных агломератов и т.д. Итак, образование дисперсного вещества происходит стадийно, и каждая стадия вносит вклад в структуру образующегося вещества. Этот факт используется при моделировании.

Чтобы создать наноструктуру (и вообще, какую-то структуру) с нужными свойствами, используют явления образования и распада зародышей первичных наночастиц, их роста и растворения, появления и ликвидации ростовых дефектов, захвата и выброса захваченных примесей, агрегации и разрушения агрегатов, перекристаллизации и топохимических реакций спекания и керамизации (см. [3]). При описании данных явлений учитываются свойства  $\mathbf{X}$  каждой частицы: внутренние и внешние. Внешние параметры состояния частицы характеризуют ее вещественно-энергетический обмен со средой, а внутренние — перераспределение вещества и энергии внутри частицы.

На всех стадиях процесса рассматриваемая система неоднородна, причем на каждом ее участке присутствуют молекулы, агрегаты молекул, укрупняющиеся за счет присоединения молекул, агрегаты второго поколения и т.д. В первом приближении можно считать, что стенки и мешалка обеспечивают однородность среды и фазообразующего вещества. В континуальном приближении каждый участок характеризуется собственной функцией распределения частиц по свойствам:

$$\Psi(\mathbf{X}, t) = \sum_k \Psi_k(\mathbf{X}, t), \quad N_{k, \mathbf{X}} = \int_{\mathbf{X}_0}^{\mathbf{X}} \Psi_k(\mathbf{X}', t) d\mathbf{X}'.$$

Здесь  $\Psi_k(\mathbf{X}, t)$  — функция распределения частиц поколения  $k$ ;  $N_{k, \mathbf{X}}$  — локальная концентрация частиц  $k$ -вида, у которых параметры состояния меньше соответствующих компонент вектора  $\mathbf{X}$ ;  $\mathbf{X}_0$  — минимально возможное значение свойства  $\mathbf{X}$ . Вектор  $\mathbf{X}$  не включает пространственные координаты частиц, которые отождествляются с координатами участка.

Для решения нашей задачи (выписывания корректных уравнений с коэффициентами, подлежащих в дальнейшем определению на основе эксперимента) нам понадобится выразить функ-

цию от многих параметров  $\Psi_k(\mathbf{X}, t)$  через однопараметричные функции распределения. Нам понадобится следующая

**Лемма.** Пусть функция  $f(x_1, x_2) > 0$  такая, что  $\int f(x_1, x_2) dx_2$  конечен. Тогда функция  $f$  может быть представлена единственным способом в следующем виде:

$$f(x_1, x_2) = g_1(x_1)g_2(x_1, x_2),$$

где  $\int g_2(x_1, x_2) dx_2 = 1$ .

**Доказательство.** Пусть  $g_1(x_1) \equiv \int f(x_1, x_2) dx_2$ . Тогда  $g_2(x_1, x_2) = \frac{1}{g_1(x_1)} f(x_1, x_2)$ .

Такое представление приводит к теоретико-вероятностному описанию второй переменной  $x_2$  как случайной величины:  $g_2(x_1, x_2)$  как функции распределения величины  $x_2$  при условии  $x_1$ , и записывается в теории вероятностей как  $g_2(x_2|x_1)$ .

Это представление допускает обобщение на произвольное число переменных. Пусть  $f(x_1, \dots, x_r) > 0$  и все интегралы  $\int f(x_1, \dots, x_r) dx_{r-k} \dots dx_r$  ( $k = 0, \dots, s - 2$ ) существуют. Тогда разложение  $f = g_1(x_1) \dots g_k(x_1, \dots, x_k) \dots g_r(x_1, \dots, x_r)$ , где  $\int g_k(x_1, \dots, x_k) dx_k = 1$ , определяется единственным способом. Такие формулы в теории вероятностей называются формулами Байеса (см. [5]), а кинетическая теория придает смысл сокращенного описания, как отмечалось в [3].

**Пример 1** (см. [1], [2]). В кинетической теории вводят функцию  $f(\mathbf{v}, \mathbf{x}, t)$  распределения молекул по скоростям  $\mathbf{v} \in R^3$  и пространству  $\mathbf{x} \in R^3$  в момент времени  $t$ . Обычно считают величину  $\mathbf{v}$  вероятностной переменной, и происходит сокращение описания в результате столкновений до локально максвелловского распределения частиц массы  $M$ :

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{x}, t) \left( \frac{M}{2\pi k_B T(\mathbf{x}, t)} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{M(\mathbf{v} - \mathbf{V}(\mathbf{x}, t))^2}{2k_B T(\mathbf{x}, t)} \right),$$

где  $n(\mathbf{x}, t) \equiv \psi_1(\mathbf{x}, t)$  – концентрация частиц массы  $M$ ,  $T(\mathbf{x}, t)$  – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\mathbf{V}(\mathbf{x}, t)$  – значение средней скорости частиц с массой  $M$ .

Основной параметр функции распределения частиц каждого из  $k$  видов определяется как первый параметр в приведенном ниже разложении. Целесообразно брать число молекул  $n$ , составляющих частицу, в качестве основного параметра:  $x_1 = n$ , и тогда

$$\Psi_k(\mathbf{X}, t) = \psi_k(n, t) f_{k,2}(x_2|n; t) \dots f_{k,s}(x_s|n, x_2, \dots, x_{s-1}; t), \tag{1.1}$$

где  $\psi_k(n, t)$  – функция распределения частиц по числу  $n$ , составляющих их молекул,  $f_{k,i}(x_i|n, x_2, \dots, x_{i-1}; t)$ , где  $i = 2, \dots, s$ , – это плотности распределений частиц по свойству  $x_i$  при условии, что параметры, выписанные после |, фиксированы:  $\int f_{k,i}(x_i|n, x_2, \dots, x_{i-1}; t) dx_i = 1$ .

В силу того, что число молекул  $n$ , составляющих частицу, – основной параметр, в первую очередь, представляет интерес рассмотрение функций распределения по этому параметру.

Пример 1 мы привели в качестве классического примера. Рассмотрим еще пример распределения (1.1) из [6].

**Пример 2** (см. [1], [2], [6]). Пример распределения (1.1) дает максвелловская функция распределения частиц с массой  $M_n = nM$ , где  $M$  – масса одной молекулы фазообразующего вещества (см. [6]):

$$\Psi_1(n, \mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \psi_1(n, \mathbf{x}, t) \frac{1}{(2\pi M_n k_B T(\mathbf{x}, t))^{3/2}} \exp \left( - \frac{(\mathbf{p} - M_n \mathbf{V}(\mathbf{x}, t))^2}{2M_n k_B T(\mathbf{x}, t)} \right), \tag{1.2}$$

где  $\mathbf{p} \in R^3$  – значение импульса частицы с массой  $M_n$ .

Более точно, масса в (1.1) должна быть представлена как

$$M_n = nM_0 + n_L M_L, \tag{1.3}$$

где  $M_0$  и  $M_L$  – массы отдельных молекул вещества, образующего твердую фазу, и среды системы,  $n_L$  – количество молекул среды, захваченных в объеме и на поверхности частицы.

Тогда

$$n = (v - n_L v_{0L}) / v_0, \quad (1.4)$$

где  $v$  – объем частицы,  $v_0$  и  $v_{0L}$  – объемы, занимаемые отдельными молекулами вещества, образующего твердую фазу, и среды системы внутри частицы. В рамках оценочной модели целесообразно предположить, что объем и площадь поверхности каждой частицы могут быть представлены как функции эффективного размера:

$$l_M = \gamma_1 l, \quad s = \gamma_2 l^2, \quad v = \gamma_3 l^3, \quad (1.5)$$

где  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  – параметры формы,  $l_M$  – максимальное расстояние между точками на поверхности частицы. Ряд закономерностей в поведении частицы можно выявить, если предположить, что ее форма близка к шару ( $\gamma_1 = 1$ ,  $\gamma_2 = \pi$ ,  $\gamma_3 = \pi/6$ ) или кубу ( $\gamma_1 = \sqrt{3}$ ,  $\gamma_2 = 6$ ,  $\gamma_3 = 1$ ). Для более точного моделирования необходимо использовать параметры формы, определяемые экспериментально.

Если частицы имеют форму пластины, то целесообразно полагать, что  $v = hs$ , где  $h$  – эффективная толщина частицы. Если частицы представляют собой цепочки, тогда  $v = h^2 l_M$ . Поэтому в общем случае, если  $v \gg n_L v_{0L}$ , то из (1.4) и (1.5) получаем

$$n = \gamma_\delta h^{3-\delta} l^\delta / v_0, \quad (1.6)$$

где  $v_0$  – объем одной молекулы фазообразующего вещества,  $\delta = 1$  для цепочек из молекул,  $\delta = 2$  для пластин,  $\delta = 3$  для объемов. Мы также предполагаем, что параметры формы  $\gamma_\delta$  не зависят от  $l$ .

Число молекул  $n$ , составляющих частицу, является основным параметром, и поэтому в первую очередь представляет интерес для функций распределения дисперсного вещества по нему. В эксперименте мы получаем интегральную функцию распределения в зависимости от размера частиц  $l$ , у которой измерен дискретный набор значений. Интегральные функции распределения агрегатов поколения  $k$ , моделирующие (аппроксимирующие) экспериментальное дискретное распределение, будем обозначать через  $\theta_k(l)$ .

Мы рассматриваем систему, которая является двухкомпонентной и состоит из растворителя или газа-носителя и кристаллообразующего вещества: пересыщенного раствора или пара.

Частотные функции для частиц, которые являются объемами из молекул, могут быть пропорциональны  $n^{1/3}$ ,  $n^{2/3}$  или не зависеть от  $n$ . Первый случай означает, что активные центры представляют собой одномерную структуру, второй – то, что число активных центров пропорционально площади поверхности, а последний, что число активных центров – фиксированное число. Например, один или два активных центра возникают в случае цепочек из полимерных молекул. Энергия активации  $\epsilon$  рассчитывается по уравнению Аррениуса (см. [6]–[8]): частота присоединения или отрыва молекулы (или более крупной частицы) от другой частицы пропорциональна  $\exp(-\epsilon/kT)$ , где  $\epsilon$  – энергия активации объединения или распада. Ее определяют экспериментально, согласно (1.3), по частотным функциям объединения и распада.

Мы будем рассматривать только два параметра, характеризующие частицу: ее массу и потенциальную энергию, которую мы учтем в коэффициентах уравнений.

Цель нашего исследования – определить коэффициенты уравнений на функцию распределения по тем, которые получаются в экспериментах. Поэтому первая задача – это получение этих уравнений, вторая – рассмотрение классов функций распределения частиц, хорошо аппроксимирующих данные, получаемые в эксперименте, а третья – получение соотношений между параметрами таких функций и коэффициентами уравнений.

Первая задача, которая возникает, – получение правильных уравнений, описывающих кинетику дисперсного вещества и, следовательно, вывод одних уравнений из других: рассмотрение связи между дискретными и континуальными уравнениями, переход от многопараметрического описания к сокращенному (например, вывод уравнений на функцию распределения частиц по размерам из обобщенных уравнений типа Больцмана на функцию распределения тел по размерам и скоростям их центра масс). Вторая задача начала рассматриваться в [6], а третья – в [9], и мы также будем ее обсуждать в следующем разделе. Рассматривается дискретная функция распределения, и получаются уравнения на нее.

В разд. 2 формулируются дискретные уравнения баланса первичных частиц, учитывающие возможность их укрупнения и распада, и показывается, как из дискретного описания получают-ся континуальные уравнения типа Фоккера–Планка. В теории вероятностей такое уравнение называют дифференциальным уравнением Эйнштейна–Колмогорова (см. [10]). В силу параболического вида полученного уравнения оно также называется диффузным приближением.

В разд. 3 мы обсудим параметры и классы функций распределения, хорошо аппроксимирующие данные, получаемые в эксперименте.

В разд. 4 рассмотрено точное решение диффузного приближения, которое в каждый момент времени совпадает с предложенными новыми аппроксимирующими функции распределения, и получены другие классы моделирующих функций на основе анализа этого уравнения и соотношения между параметрами аппроксимирующих функций и коэффициентами уравнений, описывающих кинетику дисперсного вещества.

## 2. ПЕРЕХОД К КОНТИНУАЛЬНОМУ ОПИСАНИЮ

Уравнения коагуляции частиц были впервые выведены и изучены для случая растворов Смолуховским (см. [11]) (без учета фрагментации – случай Смолуховского). Эта система уравнения, конечно, не учитывала разделение частиц на агрегаты различных поколений.

Первая стадия агрегирования описывается так называемыми уравнениями Беккера–Дёринга (см. [12]) – это случай, когда только одна молекула может присоединяться или отделяться от другой частицы.

Выпишем систему уравнений объединения–фрагментации с учетом различия поколений агрегатов. Она получается похожей на систему уравнений Смолуховского (см. [11]), которая в случае учета фрагментации называется системой коагуляции–дробления (см. [13, с. 56, и ссылки в ней]). В правой части такой системы возникает суммирование по числу молекул, составляющих частицу. А у нас (см. [3], [4]) возникает двойное суммирование, так как мы учитываем, что частицы представляют собой иерархические структуры и различаются по поколениям  $k$  (соответствующий индекс суммирования  $l$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_k(n,t)}{\partial t} = & \sum_{p=1}^{k-1} \left( \sum_{c=n_{p,0}}^{m_p} \alpha_{k,p}(n-c,c) N_p(c,t) N_k(n-c,t) - \sum_{d=n_{p,0}}^{m_p} \beta_{k,p}(n,d) N_k(n,t) \right) + \\ & + \sum_{p=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{p,0}}^{m_p} \beta_{k,p}(n+d,d) N_k(n+d,t) - \sum_{c=n_{p,0}}^{m_p} \alpha_{k,p}(n,c) N_p(c,t) N_k(n,t) \right) + \Omega_k(n,t) \end{aligned} \quad (2.1)$$

для  $n = n_{p,0}, n_{p,0} + 1, \dots, m_p$ , где  $n_{p,0}$  и  $m_p$  – соответственно минимально и максимально возможные числа молекул в частице поколения  $p$ . В (2.1)  $N_k(n,t)$  – число частиц поколения  $k$ , состоящих из  $n$  молекул;  $\alpha_{k,p}(n,c)$  – частотная функция (сечение) объединения частицы поколения  $k$ , состоящих из  $n$  молекул, с частицей вида  $p$ , состоящей из  $c$  молекул;  $\beta_{k,p}(n,d)$  – частота распада частицы вида  $k$ , состоящей из  $n$  молекул, на частицу того же поколения, состоящую из  $(n-d)$  молекул, и на частицу вида  $p$ , состоящую из  $d$  молекул;  $\Omega_k(n,t)$  означает, что число частиц вида  $k$  может также меняться в результате объединения двух частиц поколения  $k-1$  или процесса, обратного данному, вследствие объединения частицы вида  $k$  с частицами поколения, большего либо равного  $k$ , и вследствие отпада частицы вида  $k$  от частиц поколения, большего либо равного  $k$ .

Однако эксперименты и вычисления на компьютере требуют системы дискретных уравнений с шагом по времени  $\Delta t$ :

$$\begin{aligned} \Delta N_k(n,t,\Delta t) = & \Delta t \left[ \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} \alpha_{k,l}(n-c,c) N_l(c,t) N_k(n-c,t) - \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} \beta_{k,l}(n,d) N_k(n,t) \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} \beta_{k,l}(n+d,d) N_k(n+d,t) - \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} \alpha_{k,l}(n,c) N_l(c,t) N_k(n,t) \right) + \Omega_k(n,t) \right]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь  $\Delta N_k(n,t,\Delta t)$  – изменение числа частиц  $N_k(n,t)$  поколения  $k$ , состоящих из  $n$  молекул, за интервал времени  $\Delta t$ . Мы должны определить  $\Delta N_k(n,t,\Delta t)$  через  $N(n,t)$ . Если

$\Delta N(n, t, \Delta t) \equiv N(n, t + \Delta t) - N(n, t)$ , то мы имеем явную дискретизацию системы обыкновенных дифференциальных уравнений (2.1). Система уравнений (2.1) принадлежит классу систем уравнений физико-химической кинетики (см. [14]), потому для нее  $H$ -теорема выполняется при выполнении условия динамического равновесия (the complex balance condition) (см. [15]–[17]), а для (2.1) с явной дискретизацией по времени она не верна в этом случае: в [17], [18] доказано, что  $H$ -теорема не выполняется в случае, когда рассматриваются только отдельные молекулы и димеры. Но она справедлива для неявной дискретизации по времени: когда  $\Delta N(n, t, \Delta t) \equiv N(n, t) - N(n, t - \Delta t)$  (см. [19], [21]). И поэтому не следует использовать явную дискретизацию по времени для компьютерного моделирования.

Простая континуальная аналогия системы уравнений (2.1) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_k(n, t)}{\partial t} = & \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} \alpha_{k,l}(n-c, c) N_l(c, t) \psi_k(n-c, t) - \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} \beta_{k,l}(n, d) \psi_k(n, t) \right) + \\ & + \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} \beta_{k,l}(n+d, d) \psi_k(n+d, t) - \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} \alpha_{k,l}(n, c) N_l(c, t) \psi_k(n, t) \right) + \Omega_k(n, t) \end{aligned} \quad (2.3)$$

для  $n \in [n_{k,0}, m_k]$ . Здесь вместо суммирования по  $c$  и  $d$  мы можем написать интегралы.

Уравнения (2.3) обосновываются тем, что подстановка суммы  $\delta$ -функций

$$\psi_k(n, t) = \sum_{i=n_{k,0}}^{m_k} N_k(i, t) \delta(n-i)$$

для каждого номера поколения  $k$  дает (2.1). Действительно, подставляя в (2.3) сумму  $\delta$ -функций и интегрируя для каждого натурального  $n \in [n_{k,0}, m_k]$  обе части полученного уравнения на интервале, содержащем только одно целое значение  $n$ , мы получаем (2.1) для этого  $n$ .

Перепишем (2.3) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_k(n, t)}{\partial t} = & \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} (\alpha_{k,l}(n-c, c) N_l(c, t) \psi_k(n-c, t) - \alpha_{k,l}(n, c) N_l(c, t) \psi_k(n, t)) \right) + \\ & + \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} (\beta_{k,l}(n+d, d) \psi_k(n+d, t) - \beta_{k,l}(n, d) \psi_k(n, t)) \right) + \Omega_k(n, t), \end{aligned}$$

разложим приращения функций в этом уравнении в ряды Тейлора и рассмотрим только два первых члена в разложениях в ряды Тейлора. Мы можем пренебречь остальными членами, если размер частиц поколений меньших  $k$  достаточно мал по сравнению с размерами агрегатов вида  $k$ . Тогда мы получаем уравнения типа Фоккера–Планка на функции  $\psi_k = \psi_k(n, t)$ , которые имеют вид

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} J(n, t) + \Omega_k(n, t) = -\frac{\partial}{\partial n} (G(n, t) \psi_k) + \frac{\partial^2}{\partial n^2} (D(n, t) \psi_k) + \Omega_k(n, t), \quad (2.4)$$

где  $J(n, t) = G(n, t) \psi_k - \frac{\partial}{\partial n} (D(n, t) \psi_k)$ ,

$$G(n, t) = \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} d \beta_{k,l}(n, d) - \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} N_l(c, t) c \alpha_{k,l}(n, c) \right), \quad (2.5)$$

$$D(n, t) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{k-1} \left( \sum_{d=n_{l,0}}^{m_l} d^2 \beta_{k,l}(n, d) + \sum_{c=n_{l,0}}^{m_l} N_l(c, t) c^2 \alpha_{k,l}(n, c) \right). \quad (2.6)$$

В (2.5), (2.6) получилась линейная зависимость коэффициентов уравнения типа Фоккера–Планка (2.4) от  $N_l(c, t)$ ,  $l < k$ . Так получилось из-за того, что мы предполагали в (2.1) парность взаимодействия частиц, что, вообще говоря, верно только для разреженных газов.

Итак, мы получили уравнения типа Фоккера–Планка (2.4) с источником или стоком  $\Omega_k(n, t)$ .

Наша дальнейшая цель – определить коэффициенты уравнения типа Фоккера–Планка (2.4) по функциям распределения.

## 3. МОДЕЛИРУЮЩИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем и следующих разделах мы будем опускать в обозначениях функций распределения нижний индекс  $k$ , определяющий номер поколения частицы.

Дисперсный состав порошков описывают с помощью дифференциальных функций распределения  $\varphi(l)$  или  $\psi(n)$ , связь между которыми проявляется в интегральной функции распределения

$$\theta(l, t) \equiv \frac{1}{N(t)} \int_{l_0}^l \varphi(l', t) dl' = \frac{1}{N(t)} \int_{n_0}^{n(l)} \psi(n', t) dn',$$

где  $l_0 = l_0(t)$  – минимальный размер ( $\varphi = 0$  при  $l < l_0$ ),

$$N(t) \equiv \int_{l_0}^{+\infty} \varphi(l', t) dl' = \int_{n_0}^{+\infty} \psi(n, t) dn$$

есть полное число частиц,  $n(l)$  – число молекул фазообразующего вещества в частице размера  $l$  (см. (1.6)),  $n_0 \equiv n(l_0)$  – минимальное значение числа таких молекул. На практике в основном применяются четыре формулы:

- Гордена–Андреева  $\theta(l) = Al^q$  (см. [21], [22]),
- Розина–Раммлера–Беннета  $\theta(l) = 1 - \exp(-Al^q)$  (см. [21], [23]),
- нормальное (см. [23], [25], [29]) или
- логарифмически нормальное (см. [24]–[29]) распределения.

В [24], [28], [29] рассматривался вопрос о недостаточности двухпараметричных распределений. В [27], [30] возникают распределения с несколькими модами: разные моды соответствуют разным поколениям агрегатов.

Оказалось, что существует наименьший размер частиц  $l_0$ , меньше которого агрегатов не наблюдается. Поэтому использование указанных распределений с минимальным размером  $l_0 = 0$  является нецелесообразным. Кроме того, формулы Розана–Раммлера–Беннета (1934 г.) и Гордена–Андреева (1951 г.) (которая является первыми двумя членами разложения в ряд Маклорена первой из них) содержат, вообще говоря, дробный показатель степени  $q$ . Обобщение этих формул на случай  $l_0 > 0$  было рассмотрено в [4]. Но чтобы избежать дробности, можно рассматривать линейные комбинации с целыми показателями степени. Целые значения  $q$  соответствовали бы размерности пространства или процесса, согласно (1.2).

Для описания полимерных частиц, представляющих собой поверхности с фиксированным числом активных центров присоединения и распада, оказалось целесообразным использовать следующий класс функций:

$$\theta = 1 - \exp(-a_1 Z(s)(1 + a_2 Z(s))), \quad \text{где} \quad Z(s) \equiv s/s_0 - 1. \quad (3.1)$$

Здесь  $a_1, a_2, s_0$  – параметры функции распределения,  $s = l^2$  – площадь изображения частицы нанодисперсного вещества,  $s_0 = l_0^2$ . В одномерном случае (для цепочек из молекул) площадь изображения пропорциональна  $l$ . Уравнение (3.1) хорошо аппроксимирует функции распределения частиц, являющихся поверхностями из исходных частиц (с фиксированным числом активных центров). В этом случае  $\delta = 2$  в (1.6), и можно переписать (3.1) в следующем виде:

$$\theta(l(n)) = 1 - \exp(-a_1 (n/n_0 - 1)(1 + a_2 (n/n_0 - 1))). \quad (3.2)$$

Поэтому, согласно (1.6), мы имеем классы функций

$$\theta(l) = 1 - \exp(-a_1 (l^\delta/l_0^\delta - 1)(1 + a_2 (l^\delta/l_0^\delta - 1))), \quad (3.3)$$

где  $\delta = 1, 2, 3$  соответственно для цепочек, поверхностей и объемов из исходных частиц.

## 4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТАМИ УРАВНЕНИЯ ТИПА ФОККЕРА–ПЛАНКА

Теперь мы попытаемся, по возможности, связать простые феноменологические формулы из разд. 3 с уравнениями типа Фоккера–Планка из разд. 2 настоящей работы.

Уравнение типа Фоккера–Планка имеет вид

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}(G(n,t)\Psi) + \frac{\partial^2}{\partial n^2}(D(n,t)\Psi). \quad (4.1)$$

Уравнение (4.1) рассматривается в замкнутой области  $n \in [n_0(t), +\infty)$ ,  $t \in [t_0, +\infty)$ . Минимальное число составляющих частицу молекул  $n_0$  может зависеть от времени, например, через зависимость  $n_0$  от температуры: при различных температурах значения  $n_0$  могут различаться. При  $n < n_0(t)$  функция распределения обращается в нуль.

Пусть

$$G(n,t) = h(n)g(t), \quad D(n,t) = h(n)d(t). \quad (4.2)$$

Для  $h(n)$  мы возьмем выражение

$$h(n) = n^\sigma, \quad \text{где } 0 \leq \sigma < 1. \quad (4.3)$$

Уточним возможные значения показателя  $\sigma$  в (4.3).

Активные центры (места на поверхности частицы, где присоединяются молекулы) представляют собой либо одномерную структуру, либо число активных центров пропорционально площади поверхности, либо число активных молекул на поверхности тела фиксировано. В последнем случае  $\sigma = 0$ . Для цепочек из молекул, для поверхностей из молекул и для объемных тел может реализовываться этот случай. Кроме того, в случае поверхностей из молекул активные центры могут представлять собой одномерную структуру, тогда  $\sigma = 1/2$ . А для объемных тел, кроме случая  $\sigma = 0$ , возможно, что  $\sigma = 1/3$ , когда активные центры представляют собой одномерную структуру, или что  $\sigma = 2/3$ , когда число активных центров пропорционально площади поверхности.

Во всех случаях  $h(n)$  таково, что для достаточно больших  $n$

$$h' \equiv dh(n)/dn \ll 1, \quad h'' \equiv d^2h(n)/dn^2 \ll 1. \quad (4.4)$$

Уравнение (4.1) с учетом (4.2) перепишем в виде

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -h'g\Psi - G(n,t)\frac{\partial \Psi}{\partial n} + h''d\Psi + 2h'd\frac{\partial \Psi}{\partial n} + D(n,t)\frac{\partial^2 \Psi}{\partial n^2}. \quad (4.5)$$

Сделаем замену переменных

$$\tau = h(n)\left(\int_{t_0}^t d(x)dx + a\right) + A, \quad z = n + h(n)\left(-\int_{t_0}^t g(x)dx + b\right) + B. \quad (4.6)$$

Тогда для функции  $\tilde{\Psi}(z, \tau) = \Psi(n, t)$  получим, что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \tau}hd + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial z}(-hg), \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \tau}h'\left(\int_{t_0}^t d(x)dx + a\right) + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial z}\left(1 + h'\left(-\int_{t_0}^t g(x)dx + b\right)\right), \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial n^2} = & \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}}{\partial \tau^2}\left(h'\left(\int_{t_0}^t d(x)dx + a\right)\right)^2 + 2\frac{\partial^2 \tilde{\Psi}}{\partial z \partial \tau^2}h'\left(\int_{t_0}^t d(x)dx + a\right)\left(1 + h'\left(-\int_{t_0}^t g(x)dx + b\right)\right) + \\ & + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial z^2}\left(1 + h'\left(-\int_{t_0}^t g(x)dx + b\right)\right)^2 + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \tau}\left(h''\left(\int_{t_0}^t d(x)dx + a\right)\right) + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial z}h''\left(-\int_{t_0}^t g(x)dx + b\right). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Подставляя (4.7)–(4.9) в (4.5), имеем уравнение на функцию  $\tilde{\Psi}(z, \tau) = \Psi(n, t)$ . Воспользовавшись условиями (4.4) и пренебрегая производными от  $h(n)$ , получим существенно более простое уравнение

$$\frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}}{\partial z^2}. \quad (4.10)$$

В случае, когда  $\sigma = 0$ , замена (4.6) имеет вид

$$\tau = \int_{t_0}^t D(x) dx + a + A, \quad z = n - \int_{t_0}^t G(x) dx + b + B,$$

и в точности приводит исходное уравнение (4.1) к уравнению (4.10) (см. [31, с. 309]).

Возьмем следующее решение уравнения (4.10) (см. [31, с. 233]):

$$\tilde{\Psi}(z, \tau) = C \frac{z}{\tau^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\tau}\right), \quad C > 0,$$

и получим выражение для интегральной функции распределения

$$\theta = \frac{1}{N(t)} \int_{n_0}^n \Psi(n, t) dn = \frac{1}{N(t)} \int_{z(n_0, t)}^{z(n, t)} \tilde{\Psi}(z', \tau) dz' = 1 - \exp\left(-\frac{(z(n_0, t))^2}{4\tau(n_0, t)}\right) \exp\left(-\frac{(z(n, t))^2}{4\tau(n, t)}\right). \quad (4.11)$$

Итак, мы рассматриваем решение не исходного уравнения (4.1), (4.2), а уравнения, которое имеет простой вид (4.10) в переменных  $\tau, z$ . В исходных переменных (4.10) дает громоздкое (в случае  $\sigma \neq 0$ ) уравнение вида

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \tau} + \frac{\partial \Psi}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2 + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)^2 + \frac{\partial \Psi}{\partial n} \frac{\partial^2 n}{\partial z^2},$$

коэффициенты которого определяются, согласно замене (4.6). Оно дает уравнение (4.1), (4.2) существенно более простого вида, если пренебречь производными от  $h(n)$ . Важно отметить, что в случае, когда  $\sigma = 0$ , мы в точности решаем уравнение (4.1).

Пусть

$$b_1(t) = \int_{t_0}^t d(x) dx + a, \quad b_2(t) = \int_{t_0}^t g(x) dx - b. \quad (4.12)$$

Тогда

$$b_1(t_0) = a, \quad b_2(t_0) = -b. \quad (4.13)$$

В силу (4.11), (4.6) и (4.12) имеем, что

$$\theta = \frac{1}{N(t)} \int_{n_0}^n \Psi(n, t) dn = 1 - \exp\left(-\frac{(n_0 - h(n_0) b_2(t) + B)^2}{4(h(n_0) b_1(t) + A)}\right) \exp\left(-\frac{(n - h(n) b_2(t) + B)^2}{4(h(n) b_1(t) + A)}\right). \quad (4.14)$$

Учитывая (4.3), перейдем в (4.14) к следующему виду:

$$\theta = 1 - \exp\left(\frac{(1 - c_2(t) + C_2(t))^2}{4(c_1(t) + C_1(t))}\right) \exp\left(-\frac{\left(\frac{n}{n_0} - c_2(t) \left(\frac{n}{n_0(t)}\right)^\sigma + C_2(t)\right)^2}{4\left(c_1(t) \left(\frac{n}{n_0(t)}\right)^\sigma + C_1(t)\right)}\right), \quad (4.15)$$

где

$$c_1(t) \equiv b_1(t)/n_0^{2-\sigma}(t), \quad C_1(t) \equiv A/n_0^2(t), \quad c_2(t) \equiv b_2(t)/n_0^{1-\sigma}(t), \quad C_2(t) \equiv B/n_0(t). \quad (4.16)$$

Поскольку  $\tau > 0$ , то из (4.6) получаем  $h(n)a + A > 0$ . Следовательно,  $a > 0$  в силу (4.3) и поэтому  $A > -h(n)a$ . Откуда имеем, что

$$c_1(t) \geq c_1(t_0) = a/n_0^{2-\sigma} > 0, \quad C_1(t) > -c_1(t_0). \quad (4.17)$$

Так как  $z \geq 0$ , то, согласно (4.6) и (4.3), получаем, что

$$h(n) \left( n_0/h(n_0) - \int_{t_0}^t g(x) dx + b \right) + B \geq 0.$$

Следовательно, в силу (4.3)

$$b \geq \int_{t_0}^t g(x) dx - n_0/h(n_0), \quad B \geq h(n_0) \int_{t_0}^t g(x) dx - h(n_0)b - n_0.$$

Откуда имеем, что

$$c_2(t) \leq 1, \quad C_2(t) \geq c_2(t) - 1. \quad (4.18)$$

Если  $\sigma = 0$ , то, обозначая

$$d_1(t) \equiv c_1(t) + C_1(t), \quad d_2(t) \equiv c_2(t) - C_2(t) - 1, \quad (4.19)$$

из (4.15) получаем

$$\theta = 1 - \exp\left(\frac{d_2^2(t)}{4d_1(t)}\right) \exp\left(-\frac{(Z(n) - d_2(t))^2}{4d_1(t)}\right), \quad Z(n) = n/n_0. \quad (4.20)$$

Если возьмем  $a_1 \equiv -d_2/(2d_1)$ ,  $a_1 a_2 \equiv 1/(4d_1)$ , то получим функцию распределения (3.2) и

$$d_1 \equiv 1/(4a_1 a_2), \quad d_2 \equiv -1/(2a_2). \quad (4.21)$$

Причем, согласно (4.17)–(4.19), (4.21), имеем  $a_1(t) > 0$  и  $a_2(t) > 0$ .

В силу (4.12), (4.13), (4.16), (4.19), (4.21) мы получаем связь между частотными функциями уравнения типа Фоккера–Планка и параметрами моделирующей функции распределения (3.2) в случае  $\sigma = 0$ :

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t d(x) dx &= n_0^2(t)/(4a_1(t)a_2(t)) - n_0^2(t_0)/(4a_1(t_0)a_2(t_0)), \\ \int_{t_0}^t g(x) dx &= n_0(t)(1 - 1/(2a_2(t))) - n_0(t_0)(1 - 1/(2a_2(t_0))). \end{aligned} \quad (4.22)$$

В общем случае, когда  $\sigma$  необязательно равно нулю, получается целесообразным использовать неупрощенную аппроксимирующую функцию распределения (4.15), для которой параметры связаны с частотными функциями уравнения типа Фоккера–Планка (4.1), (4.2) соотношениями

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t d(x) dx &= n_0^{2-\sigma}(t)c_1(t) - n_0^{2-\sigma}(t_0)c_1(t_0), \\ \int_{t_0}^t g(x) dx &= n_0^{1-\sigma}(t)c_2(t) - n_0^{1-\sigma}(t_0)c_2(t_0). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Полученные формулы (4.22), (4.23) связывают феноменологию разд. 5 с уравнением типа Фоккера–Планка разд. 2 настоящей работы.

Согласно определениям (2.5) и (2.6) функций  $G$  и  $D$ , они зависят от времени  $t$  только через температуру  $T(t)$  и числа частиц поколений  $l$ , меньших  $k$ :  $N_l(c, t)$ ,  $l < k$ . Если  $T(t)$  и  $N_l(c, t)$  постоянны или их изменениями в течение интервала времени  $[t, t + \Delta t]$  можно пренебречь, то, согласно (4.23) (или (4.22) в случае  $\sigma = 0$ ), по двум измерениям в моменты времени  $t$  и  $t + \Delta t$  мы можем найти значения функций  $g$  и  $d$  для заданной температуры  $T$  и для чисел частиц  $N_l(c, t)$ :  $g = n_0(c_2(t + \Delta t) - c_2(t))/\Delta t$ ,  $d = n_0^2(c_1(t + \Delta t) - c_1(t))/\Delta t$ .

Меняя условия системы: рассматривая различные значения  $T$  и  $N_l(c, t)$ , и вычисляя в каждом случае значения функций  $g$  и  $d$ , мы можем получить сами эти функции как зависимости от  $T$  и проверить линейность зависимости  $G$  и  $D$  от  $N_l(c, t)$  в (2.5) и (2.6).

### 5. ОЦЕНКИ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ АППРОКСИМИРУЮЩИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Для вычисления оптимальных значений параметров на компьютере нужно задать априорный диапазон изменения параметров.

В разд. 4 мы получили, что для функции (3.2) (или (3.1))

$$a_1(t) > 0, \quad a_2(t) > 0, \quad (5.1)$$

а для параметров функции (4.15) имеют место оценки (4.17), (4.18).

В настоящем разделе мы уточним (улучшим) оценки (5.1).

Итак, рассмотрим функцию (3.2) (или (3.1)):

$$\theta = 1 - \exp(-a_1 Z (1 + a_2 Z)), \quad Z \equiv s/s_0 - 1 = n/n_0 - 1, \quad (5.2)$$

и обозначим через  $Z_{1/2}$  медиану, т.е. точку, где она принимает значение  $1/2$ , т.е. половина всех частиц дает значение  $Z$  меньше, чем  $Z_{1/2}$ , а половина – больше:

$$1/2 = 1 - \exp(-a_1 Z_{1/2} (1 + a_2 Z_{1/2})). \quad (5.3)$$

Из (5.3) находим, что

$$a_1 a_2 Z_{1/2}^2 + a_1 Z_{1/2} - \ln 2 = 0. \quad (5.4)$$

Пусть мы имеем оценку для  $Z_{1/2}$ :

$$Z_{1/2}^{\min} \leq Z_{1/2} \leq Z_{1/2}^{\max}, \quad (5.5)$$

$Z_{1/2}^{\min}$  можно взять равным, например,  $s_m/(2s_0)$ , где  $s_m$  – площадь изображения одной молекулы, а  $Z_{1/2}^{\max}$  оценить, например, значением  $10^2$ : медианное значение площади частицы не превосходит минимальное значение больше, чем в сто раз. Более точные значения  $Z_{1/2}^{\min}$  и  $Z_{1/2}^{\max}$  можно получить из рассматриваемых экспериментальных данных.

В силу (5.4) и (5.5) имеем

$$a_1 a_2 (Z_{1/2}^{\min})^2 + a_1 Z_{1/2}^{\min} - \ln 2 \leq 0, \quad (5.6)$$

$$a_1 a_2 (Z_{1/2}^{\max})^2 + a_1 Z_{1/2}^{\max} - \ln 2 \geq 0. \quad (5.7)$$

Из формул (5.6), (5.7) видно, что проще и лучше рассматривать получение оценок в переменных  $a_1, a_1 a_2$ : в этих переменных все неравенства задают полуплоскости.

Из неравенств (5.1), (5.6) получаются следующие оценки параметров:

$$0 \leq a_1 \leq \ln 2 / Z_{1/2}^{\min}, \quad 0 \leq a_1 a_2 \leq \ln 2 / (Z_{1/2}^{\min})^2.$$

Неравенство (5.7) не улучшает полученных оценок.

Обозначим через  $\tilde{Z}$  точку перегиба функции (5.2), ее значение определяется равенством  $\partial^2 \theta / \partial Z^2 = 0$ :

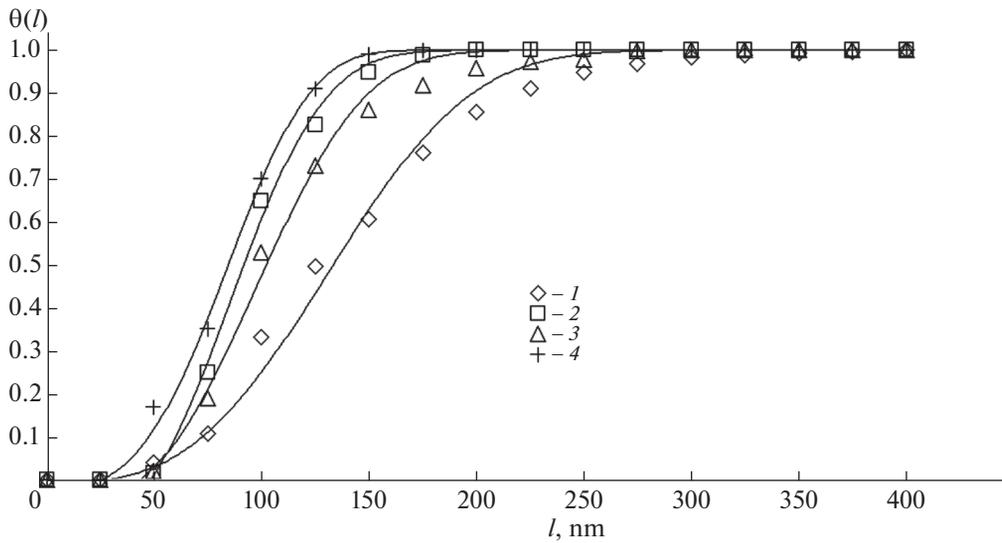
$$\tilde{Z} = \frac{(\sqrt{2a_1 a_2} - a_1)}{(2a_1 a_2)}. \quad (5.8)$$

Точка перегиба может быть у функции (5.2), когда  $\tilde{Z} > 0$  или

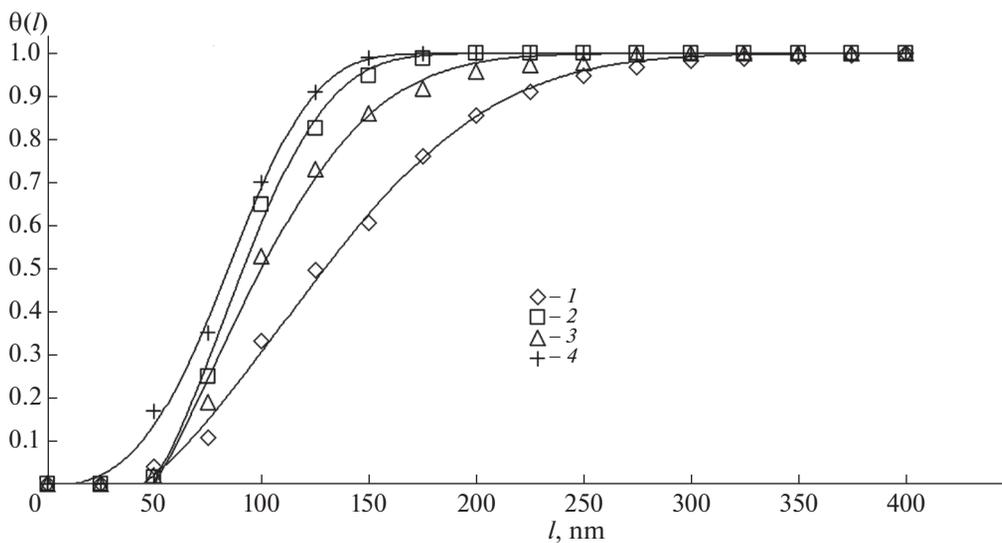
$$a_1 a_2 > a_1^2 / 2, \quad (5.9)$$

или отсутствовать при  $\tilde{Z} \leq 0$  или

$$a_1 a_2 \leq a_1^2 / 2. \quad (5.10)$$



**Фиг. 1.** Аппроксимация с помощью (3.3) (или (4.15) с  $\sigma = 0$ ) при  $\delta = 3$  интегральной функции распределения носом по размерам  $\theta(l)$  ( $l$  измеряется в нанометрах) при нагревании до температуры 303 (1), 313 (2), 323 (3) и 333 (4) К.



**Фиг. 2.** Аппроксимация с помощью (4.15) при  $\delta = 3$  и  $\sigma = 2/3$  интегральной функции распределения носом по размерам  $\theta(l)$  ( $l$  измеряется в нанометрах) при нагревании до температуры 303 (1), 313 (2), 323 (3) и 333 (4) К.

В случае (5.9) имеем следующие улучшенные оценки:

$$0 \leq a_1 < (-1 + \sqrt{1 + 2 \ln 2}) / Z_{1/2}^{\min}, \quad (1 + \ln 2 - \sqrt{1 + 2 \ln 2}) / (Z_{1/2}^{\max})^2 < a_1 a_2 \leq \ln 2 / (Z_{1/2}^{\min})^2.$$

А в случае (5.10) имеем

$$(\sqrt{1 + 2 \ln 2} - 1) / Z_{1/2}^{\max} \leq a_1 \leq \ln 2 / Z_{1/2}^{\min}, \quad 0 \leq a_1 a_2 \leq (1 + \ln 2 - \sqrt{1 + 2 \ln 2}) / (Z_{1/2}^{\min})^2.$$

Аналогично, можно получить оценки параметров и для функции (4.15).

### 6. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В [32] анализ эффекта теплового разброса средних размеров наночастиц носом (представляющих собой поверхностно-активные вещества) обнаружил тенденцию к уменьшению их диа-

**Таблица 1.** Параметры функций (4.15) при  $\delta = 3$  и  $\sigma = 2/3$ , аппроксимирующих интегральные функции распределения ниосом по размерам

Температура, К	303 (1)	313 (2)	323 (3)	333 (4)
$l_0, \pm 0.1$ нм	46.2	49.5	50.3	7.5
$1/(4c_1)$	$5 \times 10^{-6} \pm 10^{-6}$	$8.1 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5} \pm 10^{-6}$
$c_2, \pm 0.1$	-140.6	-3.8	-37.2	-10.1

метра при увеличении температуры. Ниосомы (поверхностно активные частицы, нерастворимые в воде), которые подвергли тепловой обработке, становились более устойчивыми и сохраняли средний размер частиц около 100 нм (фиг. 1 и 2). Этот подход может быть рекомендован для дальнейшего улучшения методов приготовления и хранения лекарственных форм.

Мы аппроксимировали экспериментальные данные из [32] (точки на фиг. 1 и 2) интегральными функциями распределения (3.3) или (4.15) с  $\sigma = 0$  при  $\delta = 3$  (фиг. 1) и (4.15) с  $\sigma = 2/3$  при  $\delta = 3$  (фиг. 2). Во втором случае мы пренебрегли отличием  $C_1(t)$  и  $C_2(t)$  от нуля, чтобы не увеличивать число параметров в (4.15) по сравнению с (3.3). Значения остальных параметров представлены в табл. 1. В первом случае мы получили плохую аппроксимацию, а во втором — хорошую. Это соответствует тому, что ниосомы представляют собой поверхностно-активные вещества. Итак, мы получили для этих экспериментальных данных, что коэффициенты уравнения типа Фоккера—Планка зависят не только от времени, но и от числа молекул  $n$ , составляющих частицы.

Оказалось, что доступными для определения стали трехпараметрические функции типа (4.15), (4.20), которые более информативны, чем обычно используемые нормальное и логнормальное распределения, а также распределения Розана—Рамлера—Беннета и Гордена—Андрева. На доступность трехпараметрических функций распределения указывают, в частности, опубликованные в [32] данные об изменении свойств нановезикул—ниосом при их нагревании до разных температур. Обработка этих данных показала, что изученные ниосомы были распределены по размеру (фиг. 2) в соответствии с функцией распределения (4.15) с  $\delta = 3$  и  $\sigma = 2/3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

В разд. 2 мы осуществили переход от дискретных уравнений к континуальному уравнению баланса числа частиц, учитывающему возможность их укрупнения и распада.

В разд. 3 мы рассмотрели основные известные и новые моделирующие (аппроксимирующие) функции распределения и их параметры. Такие функции, получаемые в экспериментах, не являются стационарными решениями рассматриваемой системы уравнений. Поэтому в разд. 4 мы нашли точные решения уравнения типа Фоккера—Планка, которые в каждый момент времени дают функции распределения частиц дисперсного вещества из разд. 3, и научились находить частотные функции по параметрам моделирующих функций распределения.

В разд. 5 получены оценки для параметров аппроксимирующих функций распределения. Они нужны для того, чтобы вычислить оптимальные значения параметров на компьютере, поскольку для этого требуется задать априорный диапазон изменения параметров.

Отметим, что рассмотрение  $H$ -теоремы для нелинейных систем с дискретным временем, в частности, даже для дискретных моделей уравнения Больцмана (см. [33], [34]) и для системы уравнений Беккера—Дёринга, является крайне важной задачей, поскольку компьютерное моделирование играет принципиальную роль при решении проблемы создания новых материалов. В линейном случае переход от непрерывного времени к дискретному дает переход от марковского процесса к марковской цепи, и  $H$ -теорема выполняется и изучена в этом случае (см. [35] и ссылки в ней, [37]). В нелинейном случае для явной дискретизации по времени она выполняется в редких случаях (см. [17], [18]), а для неявной она исследована в [17], [19], [37]. Диффузное приближение широко используется для моделирования процессов кристаллизации (см. [3], [4]). Однако мы доказали, что для рассматриваемого нелинейного уравнения типа Фоккера—Планка (2.4)—(2.6)  $H$ -теорема, вообще говоря, неверна (см. [37]). Но уравнения типа Фоккера—Планка (2.4)—(2.6), тем не менее, хорошо описывают эксперименты, поскольку в них функция распределения сдвигается и расплывается в пространстве свойств. Для расчетов на компьютере лучше использовать их дискретные аналоги, о которых мы говорили и для которых  $H$ -теорема исследована, как обсуждалось в настоящей работе (см. [18]—[20], [37]). Однако в эксперименте не удастся

измерить дискретную функцию распределения. Именно поэтому уравнения типа Фоккера–Планка так любят использовать химики. А надо использовать уравнения на гистограммные дискретные функции распределения, аналогичные с точностью до коэффициентов, рассмотренным дискретным аналогам, но это, возможно, тема для отдельной небольшой статьи.

Характерные особенности, которые возникли при решении задачи, обсуждаемой в настоящей работе, – это (1) существование минимального размера и (2) самоподобие функций распределения дисперсного вещества независимо от того, эволюция какого типа агрегатов рассматривается. Первый пункт мы учли, когда предлагали новые моделирующие функции распределения. Оба этих пункта нуждаются в обосновании.

В настоящей работе во всех разделах мы обобщаем результаты обзорной статьи [38].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максвелл Дж.К.* О динамической теории газов // Труды по кинетической теории. Пер. с англ. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2011. С. 173–230; пер. с англ.: *Maxwell J.C.* On the Dynamical Theory of Gases // *Philosophical Magazine*. 1868. V. 35. № 235. P. 141–144.
2. *Больцман Л.* Дальнейшие исследования теплового равновесия между молекулами газа // Избранные труды. М.: Наука, 1984. С. 125–189, пер. с нем.: *Boltzmann L.* Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen // *Wien. Ber.* 1872. 66. P. 275–370; *Wissenschaftliche Abhandlungen*, v. 1, Barth, Leipzig. 1909. P. 316–402.
3. *Мелихов И.В.* Эволюционный подход к созданию наноструктур // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010. Т. 1. № 1. С. 148–155.
4. *Мелихов И.В., Рудин В.Н., Козловская Э.Д., Аджиев С.З., Алексеева О.В.* Морфологическая память полимеров и возможности ее использования при разработке технологий новых материалов // *Теор. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 3. С. 268–268.
5. *Bayes Th., Price Th.* An Essay towards solving a Problem in the Doctrine of Chance // By the late Rev. Mr. Bayes communicated by Mr. Price, in a letter to John Canton, M.A. and F.R.S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1963. V. 53. P. 370–418.
6. *Аджиев С.З., Веденяпин В.В., Волков Ю.А., Мелихов И.В.* Обобщенные уравнения типа Больцмана для агрегации в газе // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2017. Т. 57. № 12. С. 2065–2078.
7. *Arrhenius S.* Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // *Z. Physik. Chemie (Leipzig)*. 1889. 4. P. 226–248.
8. *Штиллер В.* Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир, 2000.
9. *Adzhiev S.Z., Melikhov I.V., Vedenyapin V.V.* The derivation of integration–fragmentation equations in the Becker–Döring case // *J. of Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1205. № 012001. P. 1–6.
10. *Колмогоров А.Н.* Об аналитических методах в теории вероятностей // *Успехи матем. наук*. 1938. Вып. 5. С. 5–41.
11. *Smoluchowski M.* Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen // *Z. Phys. Chem.* 1917. 92. P. 129–168; пер. с англ.: *Смолуховский М.* Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов // *Коагуляция коллоидов*. Ред. А.И. Рабинович, П.С. Васильев. ОНТИ, 1936. С. 7–39.
12. *Becker R., Döring W.* Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dampfer // *Ann. Phys.* 1935. V. 24. P. 719–752.
13. *Веденяпин В.В.* Кинетические уравнения Больцмана и Власова. М.: Физматлит, 2001.
14. *Вольперт А.И., Худяев С.И.* Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975, 394 с.; англ. пер.: *Vol’pert A.I., Hudjaev S.I.* Analysis in classes of discontinuous functions and equations of mathematical physics, *Mech. Anal.*, 8. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1985, xviii+678 pp.
15. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics // *Arch. Ration. Mech. Anal.* 1972. V. 47. P. 87–116.
16. *Батищева Я.Г., Веденяпин В.В.* II-й закон термодинамики для химической кинетики // *Матем. моделирование*. 2005. Т. 17. № 8. С. 106–110.
17. *Мальшиев В.А., Пирогов С.А.* Обратимость и необратимость в стохастической химической кинетике // *Успехи матем. наук*. 2008. Т. 63. № 1. С. 3–36; англ. пер.: *Malyshev V.A., Pirogov S.A.* Reversibility and irreversibility in stochastic chemical kinetics // *Russ. Math. Surveys*. 2008. V. 63. № 1. P. 1–34.
18. *Adzhiev S., Melikhov I., Vedenyapin V.* The H-theorem for the chemical kinetic equations with discrete time and for their generalizations // *J. of Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 788. № 012001.
19. *Adzhiev S.Z., Melikhov I.V., Vedenyapin V.V.* The H-theorem for the physico-chemical kinetic equations with explicit time discretization // *Physica A: Statistic. Mech. and Appl.* 2017. V. 481. P. 60–69.
20. *Adzhiev S.Z., Melikhov I.V., Vedenyapin V.V.* The H-theorem for the physico-chemical kinetic equations with discrete time and for their generalizations // *Physica A: Statistic. Mech. and Appl.* 2017. V. 480. P. 39–50.

21. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
22. Андреев С.Е. О формулах среднего диаметра // Горн. журн. 1951. № 11. С. 32–36.
23. Rozin P., Rammlar E. Die Kornzusammensetzung des Mahlgutes im Lichte der Wahrscheinlichkeitslehre // Kolloid Zeitschrift. 1934. Bd. 67. H. I. S. 16–26.
24. Buchan G.D., Grewal K.S., Robson A.B. Improved models of particle-size distribution: an illustration of model comparison techniques // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993. V. 57. P. 901–908.
25. Vargas-Ubera J., Aguilar J.F., Gale D.M. Reconstruction of particle-size distributions from light-scattering patterns using three inversion methods // Appl. Optics. 2007. V. 46. № 1. P. 124–132.
26. Dahi S.R., Clelland R., Hrenya C.M. The effects of continuous size distributions on the rapid flow of inelastic particles // Phys. of Fluids. 2002. V. 14. № 6. P. 1972.
27. Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Коровин М.С., Фоменко А.Н., Лернер М.И., Августинович А.В. Магнитные наночастицы Cu/Fe с противоопухолевой активностью // Сиб. онкологич. ж. 2018. Т. 17. № 1. С. 19–25.  
<https://doi.org/10.21294/1814-4861-2018-17-1-19-25>
28. Чен Б.Б., Попель С.И., Филиппе Г., Адушкин В.В., Когай Г.А., Вайдлер П.Г., Фридрих Ф. Основные оптические и микрофизические свойства нано- и микромасштабного аэрозоля в атмосфере центрально-азиатского региона // Вестн. КРСУ. 2017. Т. 17. № 8. С. 28–35.
29. Wagner L.E., Ding D. Representing aggregate size distributions as modified lognormal distributions // Transact. of the ASAE. 1994. V. 37. № 3. P. 815–821.
30. Buchan G.D., Grewal K.S., Robson A.B. Improved models of particle-size distribution: an illustration of model comparison techniques // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993. V. 57. P. 901–908.
31. Полянин А.Д., Зайцев В.Ф. Справочник по дифференциальным уравнениям с частными производными. Точные решения. Изд-во: Междунар. программа образования, 1996.
32. Diskaeva E.I., Vecher O.V., Bazikov I.A., Vakalov D.S. Particle size analysis of niosomes as a function of temperature // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 2. P. 290–294.
33. Аджиев С.З., Амосов С.А., Веденяпин В.В. Одномерные дискретные модели кинетических уравнений для смесей // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2004. Т. 44. № 3. С. 553–558.
34. Аджиев С.З., Веденяпин В.В. О размерах дискретных моделей уравнения Больцмана для смесей // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2007. Т. 47. № 6. С. 1045–1054.
35. Аджиев С.З., Веденяпин В.В. Временные средние и экстремали Больцмана для марковских цепей, дискретного уравнения Лиувилля и круговой модели Марка Каца // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2011. Т. 51. № 11. С. 2063–2074.
36. Веденяпин В.В., Аджиев С.З. Энтропия по Больцману и Пуанкаре // Успехи матем. наук. 2014. Т. 69. № 6. С. 45–80; англ. пер.: Vedenyapin V.V., Adzhiev S.Z. Entropy in the sense of Boltzmann and Poincaré // Russ. Math. Surveys. 2014. V. 69. № 6. P. 995–1029.
37. Adzhiev S.Z., Melikhov I.V., Vedenyapin V.V. On the H-theorem for the Becker–Döring system of equations for the cases of continuum approximation and discrete time // Physica A: Statistic. Mech. and Appl. 2020. V. 553. № 124608. P. 1–13.
38. Adzhiev S.Z., Melikhov I.V., Vedenyapin V.V. Approaches to determining the kinetics for the formation of a nano-dispersed substance from the experimental distribution functions of its nanoparticle properties // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. V. 10. № 5. P. 549–563.