

«ТРЕУГОЛЬНИК» МОДЕЛЕЙ КОАГУЛЯЦИИ И ГЕЛЬПЕРЕХОД В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

П.Б. Дубовский

Павел Борисович Дубовский, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института вычислительной математики РАН. Заместитель руководителя проекта 99-01-00336.

Отягощенные грузом всевозможных забот, захваченные все убыстряющимся темпом жизни, мы редко останавливаемся, чтобы спокойно взглянуть на небо, полюбоваться причудливыми формами облаков. А если и делаем это, то лишь скользнем взглядом и вздохнем. Однако о явлениях, протекающих в земной атмосфере, пока, увы, известно довольно мало. Важную роль в различных атмосферных процессах играют аэрозольные частицы — жидкие и твердые, мелкие и мельчайшие, как правило, по отдельности невидимые невооруженным глазом (за исключением, конечно, крупных дождевых капель, градин, снежинок или снежных хлопьев, которые также следует отнести к классу аэрозольных частиц).

Примерами дисперсных систем, т.е. двухфазных систем, являющихся механической смесью среды (газообразной или жидкой) с взвесью (жидкой или твердообразной), могут служить не только водно-капельные облака в атмосфере или аэрозольные загрязнения воздуха, но и клубы вулканической или метеоритной пыли, дым от лесных пожаров, топливные смеси в двигателях внутреннего сгорания, полимерные растворы в химических реакторах, коллоидные растворы и гелеобразные взвеси, космические пылевые облака и туманности, кровяные сгустки в кровеносной системе человека.

Подобно живым организмам, частицы дисперсной системы живут своей жизнью: зарождаются, чтобы участвовать в различных физико-химических процессах; сталкиваются, соединяясь, распадаясь и изменяя свойства дисперсной системы; гибнут, выпадая из системы либо в виде дождя, либо в виде желеобразного геля, либо в виде творога при кипячении скисшего молока, либо в виде планеты, выделившейся из космического облака... В отличие от популяции живых организмов, популяция частиц дисперсной системы обычно не размножается, а, наоборот, с той или иной скоростью уменьшается из-за укрупнения частиц. Этот процесс связан с коагуляцией, которая сильнейшим образом влияет на эволюцию таких систем и проявляется в тех случаях, когда в результате столкновений средняя масса частиц системы (т.е. отношение общей массы всех частиц к общему количеству частиц) возрастает. Подобное соединение кластеров в полимерных растворах иногда называют агрегацией.

Аналогичные явления характерны и для таких процессов, как рост кристаллов, образование дислокаций в твердом теле под действием ионизирующего излучения. Таким образом, детальное изучение процессов коагуляции особенно важно в метеорологии, астрофизике, экологии, химии полимеров, технике, радиационном материаловедении. (Подробнее о коагуляции в дисперсных системах можно прочитать в [1,2].)

«Бухгалтерия» частиц

Математическая теория коагуляции ставит целью описать распределение частиц взвеси по их размерам как функцию времени. Предположим, что массы всех частиц кратны какой-то величине m_0 . Частицы с массой im_0 по аналогии с полимерами будем называть i -мерами. Обозначим через $c_i(t)$ концентрацию i -меров (их число в единице объема) в момент времени t . Это и есть искомое распределение, или спектр частиц. Будем считать, что взвесь достаточно разрежена, т.е. взаимодействующие частицы не испытывают влияния других частиц в промежутках между столкновениями. Далее, примем, что среднее время столкновения существенно меньше времени изменения функции распределения, и, наконец, — что случайные силы пе-

ремешивают дисперсную систему, оставляя движения частиц между актами столкновений (включая процесс их сближения) статистически независимыми.

Обычно элементарный процесс коагуляции рассматривается как слияние двух сталкивающихся частиц. Основываясь на таком подходе, М. Смолуховский еще в 1916 г. получил следующее дифференциальное уравнение для процесса коагуляции:

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j,j} c_{i-j}(t) c_j(t) - c_i(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} c_j(t). \quad (1)$$

Неотрицательная функция $K_{i,j}$ называется ядром коагуляции, она описывает конкретное взаимодействие между частицами с массами (в единицах m_0) i и j и в уравнении (1) считается известной. Фактически $K_{i,j} c_i c_j \Delta t$ есть среднее в интервале Δt количество слияний частиц с массами i и j в единице объема дисперсной системы. Из этого определения ясно, что матрица $K_{i,j}$ симметрична ($K_{i,j} = K_{j,i}$). Первая сумма в уравнении (1) выражает тот факт, что частица с массой i может появиться, только если соединились две частицы с массами $(i-j)$ и j . Вторая сумма показывает, что каждая частица массой i исчезает в результате слияния с частицей массы j . Таким образом, уравнение Смолуховского — это, по сути, уравнение баланса. Если умножить уравнение (1) на i и просуммировать, то справа получим нуль. Поскольку по смыслу функции распределения $c_i(t)$ сумма $\sum_{j=1}^{\infty} i c_i(t)$ равна полной массе частиц дисперсной системы в единице объема (с точностью до множителя $1/m_0$), в результате получаем закон сохранения массы, выражающийся в том, что значение указанной бесконечной суммы остается постоянным в любой момент времени. Непрерывная версия дискретного уравнения (1) получается путем предельного перехода $m_0 \rightarrow 0$ — суммирование по массам переходит в интегрирование.

При этом функция распределения частиц $c(x,t)dx$ становится средним количеством частиц с массами из интервала $(x, x+dx)$ в единице объема системы в момент времени t . Ядро коагуляции $K(x,y)$ может быть ограниченной или неограниченной функцией. Например, если коагуляция вызывается броуновской диффузией, то $K(x,y) = C \cdot (x^{1/3} + y^{1/3})^{-1/3} (x^{1/3} - y^{1/3})^{1/3}$. Если рассматривается гравитационная коагуляция, когда столкновения частиц вызваны различием в скоростях их падения в поле сил тяжести (что происходит, например, в атмосферных облаках), ядро коагуляции представляется в виде $K(x,y) = C \cdot (x^{1/3} + y^{1/3})^2 |x^{2/3} - y^{2/3}|$. Для процессов поликонденсации, когда интенсивность коагуляции полимеров пропорциональна количеству мономеров в полимерной цепочке, имеем $K(x,y) = Cxy$.

Однако, помимо уравнения Смолуховского и его непрерывного аналога, существует еще одна коагуляционная модель, которая используется в астрономии для анализа космических объектов (объяснение возникновения звезд, планет, эволюции туманностей, галактик, облаков космической пыли и т.д.) и в технике — при моделировании возгорания горючей смеси в двигателях:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[c(x,t) \cdot \int_0^x K(x,y) c(y,t) dy \right] - \int_x^{\infty} K(x,y) c(x,t) c(y,t) dy. \quad (2)$$

Именно в такой, непрерывной форме эта модель была впервые предложена В.С. Сафоновым [3] в 1969 г. на основании идей Я. Оорта и Х.К. ван дер Хюлста.

Уравнение (2) можно трактовать так. Представим себе, что все частицы окрашены в разные цвета и при слиянии пары результирующая частица принимает цвет большей из двух сталкивающихся. Иными словами, будем считать, что рост всех частиц есть результат присоединения меньших партнеров: количество больших по массе частиц сохраняется, а меньших — сокращается за счет их прилипания к более массивным. Тогда первое интегральное слагаемое в уравнении (2) есть попросту увеличение $c(x,t)$ благодаря присоединению частиц с меньшими массами y ($y < x$). Вспомним классическое уравнение непрерывности, связывающее плотность вещества $u(x,t)$ и скорость его течения $v(x,t)$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial(vu)}{\partial x} = 0.$$

Если опустить в уравнении (2) последнее интегральное слагаемое, то не сложно усмотреть в нем уравнение непрерывности с «плотностью» $c(x,t)$ и «скоростью», равной первому интегралу в правой части уравнения (2).

Второе интегральное слагаемое в (2) ответственно за уход частиц массой x ($y \geq x$) в результате их осаждения (седиментации) на более крупные частицы. При таком рассмотрении каждая частица сохраняет свою «индивидуальность» при столкновениях с меньшими частицами, но теряет ее при столкновениях с более крупными. Другими словами, столкновения частиц массой x с меньшими партнерами приводят к изменению массы частиц x , а с более крупными — количества частиц $c(x,t)$. Эта процедура дает усредненную и сглаженную интенсивность роста всех частиц определенного радиуса, а уравнение Сафронова можно рассматривать как модель непрерывного роста частиц.

Теперь посчитаем по другому

Рассмотрим иной механизм роста тех же сталкивающихся частиц с массами im и jm (здесь и далее для определенности полагаем $i \geq j$).

Пусть столкновение i - и j -меров приводит к дроблению меньшего j -мера на $\alpha = \alpha(j)$ мономеров и один $(j-\alpha)$ -мер. Каждый из этих α мономеров мгновенно присоединяется к i -меру (своему для каждого мономера). Тогда в результате одного акта столкновений мы имеем α новых $(i+1)$ -меров и один $(j-\alpha)$ -мер (рис.1). Параметр $\alpha(j)$ предполагается неубывающим по j .

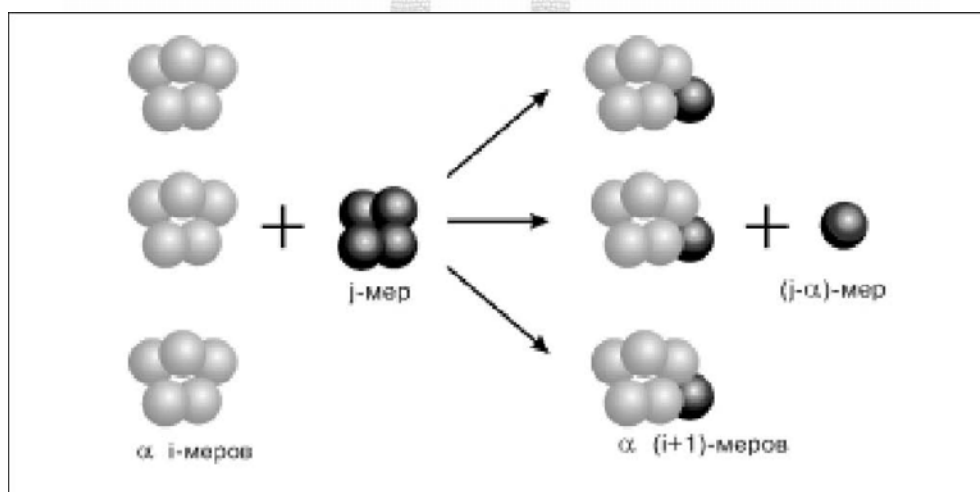


Рис.1. Столкновение i -мера и j -мера. От меньшей частицы откалываются α (здесь — 3) мономеры, которые сразу присоединяются к большим частицам.

Соображения баланса позволяют выделить четыре физически различных вклада в скорость изменения концентрации. Один обусловлен притоком i -меров в дисперсную систему благодаря столкновениям $(i-1)$ -меров и мономеров, появившихся в результате дробления j -мера; второй — уменьшением числа i -меров в результате слияния с ними мономеров. Оба слагаемых в правой части кинетического уравнения включают (под знаком суммы) множитель α , поскольку в одном акте столкновения участвуют именно α мономеров. Третий и четвертый вклады описывают уменьшение и увеличение концентрации i -меров соответственно в результате дробления самих i -меров (третье слагаемое) и дробления больших по размеру m -меров (четвертое слагаемое). В последнем слагаемом с двойной суммой более крупный j -мер «откусывает» у m -мера $\alpha(m)$ мономеров, а i -мерный остаток от m -мера появляется в системе. Понятно, что целые положительные значения m удовлетворяют соотношению $i + \alpha(m) = m$. Например, если $\alpha(j) = j - 1$, то при $i = 1$ последнее уравнение имеет бесконечно много решений $m \geq 2$. Не

выписывая кинетическое уравнение в общем виде, ограничимся участием одного мономера ($\alpha=1$):

$$\frac{dc_i}{dt} = c_{i-1} \sum_{j=1}^i K_{i-1,j} c_j - c_i \sum_{j=1}^i K_{i,j} c_j - \sum_{j=i}^{\infty} K_{i,j} c_i c_j + c_{i+1} \sum_{j=i+1}^{\infty} K_{i+1,j} c_j, \quad i \geq 1. \quad (3)$$

В обратном предельном случае полимерная цепочка полностью распадается на мономеры, которые мгновенно «приклеиваются» к большим частицам (что отвечает максимальному значению $\alpha(j)=j$). В этой ситуации под знаком суммы первого и второго вкладов появится множитель j , а четвертый вклад, свидетельствующий о возникновении осколков от столкновений, исчезнет, поскольку меньшие частицы разрушаются полностью и без остатка. (Выражаясь математически, вышеупомянутое уравнение $i+\alpha(m)=m$ не имеет корней m .) В результате приходим к уравнению

$$\frac{dc_i}{dt} = c_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-1,j} c_j - c_i \sum_{j=1}^i K_{i,j} j c_j - \sum_{j=i}^{\infty} K_{i,j} c_i c_j. \quad (4)$$

Как и следует ожидать, уравнения (3) и (4) подчиняются закону сохранения массы, что нетрудно проверить прямым подсчетом.

Но это еще не все. Во втором предельном случае ($\alpha(j) = j$) переход к пре делу $m_0 \rightarrow 0$ приводит к уравнению (2). Действительно, для получения непрерывной формы уравнения рассмотрим функцию распределения $c(x,t)$. Реальная масса i -мера равна im_0 , поэтому их плотность есть $c(im_0,t)m_0$, и подстановка этого выражения вместо $c_i(t)$ приводит к появлению в (4) известных из математического анализа сумм Дарбу, которые в пределе $m_0 \rightarrow 0$ дают, по определению, интегралы, стоящие в (2). Итак, оказывается, что уравнение Сафронова — непрерывная версия нового дискретного уравнения. Интересно отметить, что исторически как раз из дискретных уравнений получали обычно их непрерывные аналоги. В качестве примера можно указать на уравнение Смолуховского, которое было вначале получено в дискретном виде в 1916 г., и только в 1928 г. Г. Мюллер предложил его непрерывную версию. В данном же случае мы первые демонстрируем дискретный аналог полученного ранее непрерывного уравнения.

Связаны ли разные модели?

Рассмотрим еще один механизм элементарного акта столкновения между частицами i и j , $i \geq j$. А именно, пусть большая частица i «откусывает» от j -мера один β -мер ($\beta = \beta(j) \leq j$) и, таким образом, размер большей частицы становится равным $(i + \beta)$. Размер j -мера будет равен $(j - \beta)$ (рис.2). Естественно ожидать, что $\beta(j)$ не убывает с увеличением j .

Балансные соотношения дают кинетическое уравнение, в правой части которого одно слагаемое описывает приход в систему i -меров благодаря «слипанию» $(i-\beta)$ -меров и β -меров, которые были «откусаны» от j -меров ($\beta \leq j$), другой член, имеющий отрицательный знак, характеризует уход i -меров из-за их слияний с другими частицами. Есть и еще одно положительное слагаемое, которое учитывает появление i -мерных осколков в результате столкновений m -меров и j -меров, $j \geq m$. Положительные значения m определяются уравнением $i+\beta(m)=m$. В частности, при $\beta=1$ получаем $m = i + 1$, и подстановка $\beta=1$ снова дает кинетическое уравнение (3).

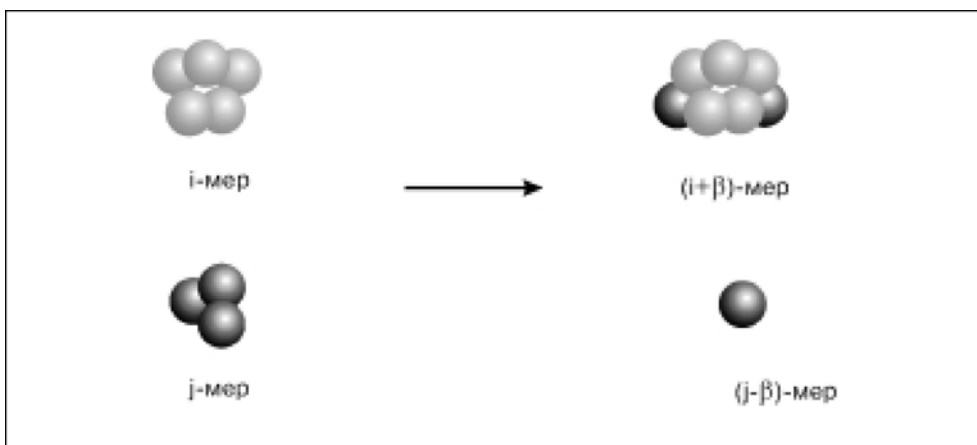


Рис.2. Другой вариант столкновения. Большой i -мер «откусывает» часть меньшей частицы и присоединяет эту часть к себе.

Если же $\beta(j)=j$ (т.е. i -мер и j -мер просто соединяются в $(i+j)$ -мер), то в силу симметрии ядра коагуляции $K_{i,j}=K_{j,i}$, мы, оказывается, приходим к уравнению Смолуховского (1)!

Итак, можно сказать, что существует «коагуляционный треугольник», вершины которого изображают предельные случаи $\alpha=\beta=1$, $\alpha=j$ и $\beta=j$ отвечающие коагуляционным моделям (3), (4) и (1) соответственно. Две его «стороны» сформированы промежуточными моделями при $1 \leq \alpha(j) \leq j$ и $1 \leq \beta(j) \leq j$ (рис.3). Следовательно, изменения параметров α и β от 1 до j связывают приведенные коагуляционные модели — три вершины «треугольника».

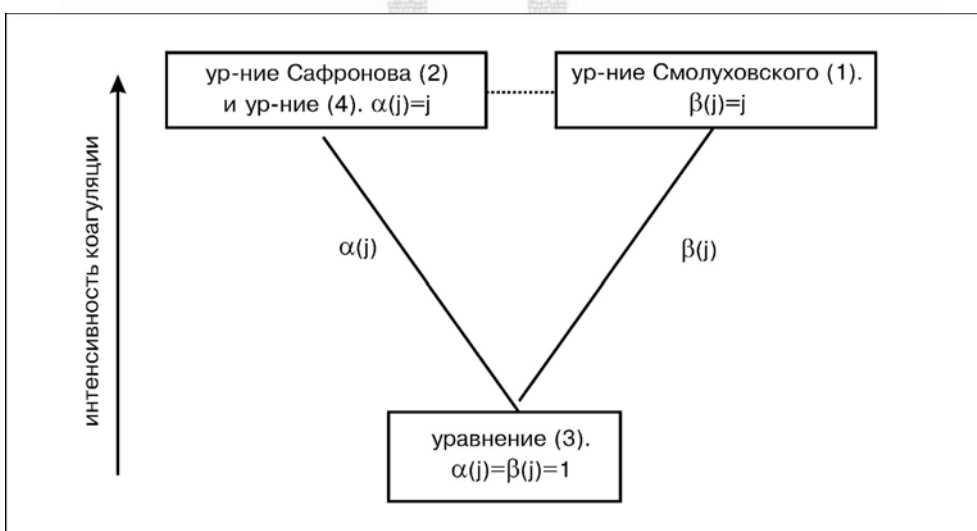


Рис.3. «Треугольник» моделей коагуляции.

Гельпереход и фронт коагуляции

Как мы убедились, элементарные процессы взаимодействия частиц нагляднее моделировать дискретно. Однако некоторые физические аспекты поведения дисперсных систем удобнее рассматривать в рамках моделей непрерывных. В качестве примера приведем одну из таких проблем — установление экстремальных для процесса коагуляции моментов времени. Как мы уже отмечали, закон сохранения массы математически получается умножением правых частей кинетического уравнения на i и последующим суммированием (для непрерывных уравнений — интегрированием), что приводит к взаимному уничтожению всех слагаемых. Однако нулевой баланс необязательно будет достигнут, если двойные суммы станут расходящимися. Действительно, образуется неопределенность вида $\infty - \infty$, и нет оснований ожидать, что в результате получится ноль. Например, для систем, описываемых ядром $K_{i,j}=i \cdot j$, этот эффект проявляется начиная с некоторого момента времени, после которого плотность коагули-

рующей фазы начинает уменьшаться. Такой критический момент времени носит название гелюточки, или гелеперехода, поскольку как раз в этот момент в коллоидных и полимерных растворах возникает гель (желе) из исходного золя. Подобным образом происходит выпадение творога при кипячении прокисшего молока, в результате чего масса дисперсной системы уменьшается за счет ухода из нее образовавшегося геля (желе, творога...). Для некоторых ядер коагуляции на основании уравнения Смолуховского ранее делались оценки критического времени, однако было неясно, существует ли гелепереход для других важных физико-химических процессов, а если существует, то как оценить момент этого перехода. Нам удалось проследить критическое поведение на модели с упрощенным начальным распределением и связать возникновение гелеперехода с моментом ухода на бесконечность так называемого фронта коагуляции [4,5].

Пусть начальное распределение частиц имеет прямоугольную форму: $c(x,0) > 0$ при $0 \leq x \leq x_0$ и $c(x,0) = 0$ при $x > x_0$. Если рассматривать уравнение Смолуховского, то оказывается, что за любое сколь угодно малое время $t > 0$ концентрация частиц $c(x,t)$ со сколь угодно большими массами (сколь угодно большими $x > x_0$) становится отличной от нуля. Таким образом, имеет место эффект мгновенного «размывания» начального распределения, что, разумеется, не соответствует физической сущности процесса, поскольку на самом деле в системе частицы с все большей массой возникают лишь посте пенно. Подобным же недостатком, как известно, обладает и классическое уравнение теплопроводности $u_t = u_{xx}$. Однако уравнение Сафронова уже позволяет определить коагуляционный фронт, т.е. границу x , разделяющую в момент времени t области ненулевых и нулевых значений концентрации. Оказывается, задает эту границу характеристическое уравнение (для уравнения Сафронова), и его решение (характеристическая кривая) с началом в точке x_0 разделяет плоскость (t,x) на две части так, что $c(x,t) \equiv 0$, если точка (x,t) находится справа от характеристики (рис.4). Это обстоятельство позволяет рассчитать процесс распространения фронта коагуляции для многих ядер. Как мы уже говорили, уход фронта коагуляции на бесконечность за ограниченное время (т.е. вероятное появление в системе, начиная с некоторого момента времени, частиц со сколь угодно большой массой) следует интерпретировать как гелепереход. С помощью такого подхода удалось, в частности, установить, что среди ядер коагуляции, допускающих возникновение геля перехода, могут быть и ядра, отвечающие низкой интенсивности коагуляции частиц с примерно равными массами. Все ранее известные ядра, для которых было доказано нарушение закона сохранения массы, соответствовали наиболее интенсивному слианию почти одинаковых частиц. (Близкие вопросы рассматривались также в [6].)

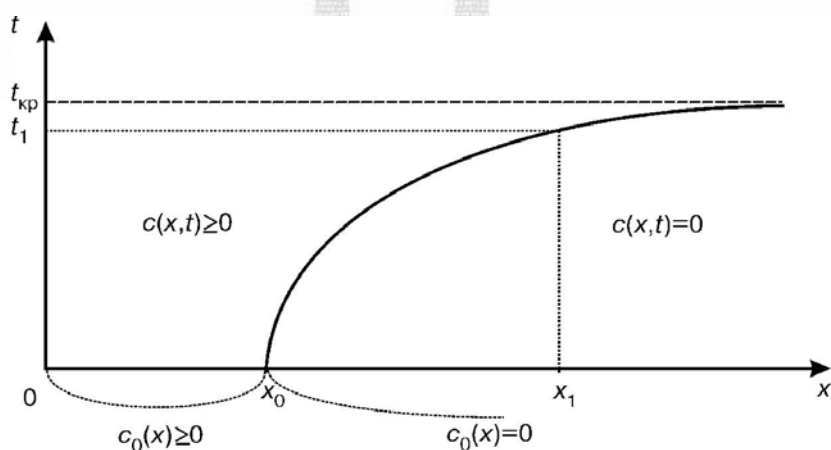


Рис.4. Распространение фронта коагуляции в дисперсной системе. В момент времени t_1 в системе можно обнаружить частицы с массами вплоть до x_1 . Если при некотором значении $t_{кр}$ к кривой можно провести горизонтальную асимптоту (показана штрихом) — значит, в этот момент времени происходит гелепереход.

* * *

Итак, мы получили два однопараметрических семейства новых коагуляционных моделей. Если в одном из них параметр (α) примет свое максимальное значение ($\alpha=j$), мы придем к новому дискретному уравнению коагуляции (4). Но оказывается, что его непрерывная версия является ранее известной коагуляционной моделью Сафронова (2). В другом семействе ($\beta=j$) максимальное значение соответствующего параметра приводит нас к классическому уравнению Смолуховского (1). При минимальных значениях обоих параметров ($\alpha=\beta=j$) мы получаем новое дискретное кинетическое уравнение (3). Можно сказать, что эти три модели формируют «треугольник», который связывает две ранее известные коагуляционные модели (Смолуховского и Сафронова), отвечающие его вершинам путем изменения параметров.

Дискретные модели хороши своей простотой, облегчающей и теоретический анализ, и численную обработку. Но непрерывные модели, более уместные в ряде физически важных случаев, позволяют не только извлечь много полезной информации, но и аналитически изучить критическое поведение, например — оценить момент возникновения структурной неустойчивости дисперсной системы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Волощук В.М. *Кинетическая теория коагуляции*. Л.: Гидрометеиздат, 1984.
- 2 Стернин Л.Е., Шрайбер А.А. *Многофазные течения газа с частицами*. М.: Машиностроение, 1994.
- 3 Сафронов В.С. *Эволюция допланетарного облака и образование Земли и планет*. М.: Наука, 1969.
- 4 4. Dubovski P.V. A «triangle» of interconnected coagulation models // *J. Phys. A: Math.* 1999. Gen. 32. №5. P.781—793.
- 5 Дубовский П.Б. Структурная устойчивость дисперсных систем и конечность фронта коагуляции // *ЖЭТФ*. 1999. Т.116. №2(8). С.717—730.
- 6 Галкин В.А. Об одном свойстве процесса коагуляции атмосферного аэрозоля // *Метеорология и гидрология*. 1983. №12. С.11—19.