



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 115 за 2017 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Аверина Т.А., [Змиевская Г.И.](#)

Неравновесная стадия
фазового перехода первого
рода: стохастические
модели и алгоритмы
решения

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Аверина Т.А., Змиевская Г.И. Неравновесная стадия фазового перехода первого рода: стохастические модели и алгоритмы решения // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2017. № 115. 32 с. doi:[10.20948/prepr-2017-115](https://doi.org/10.20948/prepr-2017-115)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2017-115>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

Т.А. Аверина, Г.И. Змиевская

**Неравновесная стадия
фазового перехода первого рода:
стохастические модели
и алгоритмы решения**

Москва — 2017

Аверина Т.А., Змиевская Г.И.

Неравновесная стадия фазового перехода первого рода: стохастические модели и алгоритмы решения

Начальная флуктуационная стадия фазового перехода первого рода представлена моделью процесса конденсации, описанной стохастическими дифференциальными уравнениями (СДУ) с винеровской и пуассоновской составляющими. Устойчивые алгоритмы решения СДУ для непрерывной компоненты процесса дополнены алгоритмами моделирования неоднородной пуассоновской меры. Кластеризация зародышей жидкой фазы в форме капель происходит с учетом релеевской неустойчивости заряженных капель. Расчеты зарядового диспергирования капель расплава карбида кремния иллюстрируют формирование их бимодального распределения по размерам в процессе получения порошка

Ключевые слова: стохастические уравнения, пуассоновская мера, фазовый переход, кинетические уравнения, релеевская неустойчивость

Tatyana Alexandrovna Averina, Galina Ivanovna Zmievskaya

The nonequilibrium stage Phase transition of the first kind: stochastic models and algorithms for solving

The initial fluctuation stage of the first-kind phase transition is represented by a condensation process model described by stochastic differential equations (SDE) with Wiener and Poisson components. Stable algorithms for solving the SDE for the continuous component of the process are supplemented by algorithms for modeling the inhomogeneous Poisson measure. Clustering of the nuclei of the liquid phase in the form of drops takes into account the Rayleigh instability of charged drops. Calculations of the charge dispersion of melt drops of silicon carbide illustrate the formation of their bimodal size distribution in the process of obtaining the powder.

Key words and phrases: stochastic equations, Poisson measure, phase transition, kinetic equations, Rayleigh instability

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 15-01-05052-а и 14-01-00787-а.

Введение

Получение металлических и полупроводниковых наноструктур, основанное на электродиспергировании расплавов материалов, протекает в сильно неравновесных условиях, когда наночастицы формируются в результате заряжения и последовательного (каскадного) деления капель расплава, а получаемые частицы находятся в аморфном состоянии. Нанопорошки — это частицы материала с характерными размерами, при которых скачкообразно меняются их свойства. Надо не только научиться получать нанопорошки, но и понимать, у какого нанопорошка при каких размерах частиц какое меняется свойство, и использовать это изменение свойств для получения новых уникальных материалов.

Поэтому разработка новых физических принципов получения аморфных наночастиц на основе широкого класса материалов является актуальной задачей, как и проведение численных экспериментов, направленных на изучение механизмов этих процессов. Например, представляет интерес создание композиционных материалов с радиационно- и термостойкими свойствами.

Карбид кремния (SiC) используется в новых композитных материалах: либо как каркас материала с включениями зерен алмаза (АКК «Скелетон»), либо как упрочняющие зерна в материале, содержащем, например, матрицу магния или алюминия и зерна SiC. Порошки нанодисперсного карбида кремния могут быть использованы для керамик с высокими эксплуатационными характеристиками, потому что физические и химические свойства материалов зависят от размеров кристаллитов и состояния зерен: аморфного или кристаллического (для «керамических» частиц). Имеется в виду то, что уменьшение размеров частиц служит приобретению свойств аморфного включения или кристаллического, когда возникновение дефектов решетки зерна при радиационных повреждениях может заметно ухудшить требуемые от композитов свойства. От размера зерен в композите зависит пластичность материала и другие свойства.

Модели кластеризации вещества часто привлекаются для объяснения закономерностей многих природных образований, таких как газо-пылевые межпланетные облака, хвосты комет, слои (страты) пылевой плазмы в лабораторных экспериментах и др., когда результаты ассоциации частиц в кластеры приводят к фазовым переходам. Численные модели кинетики важны при изучении конденсации паров металлов в высокоскоростных потоках газов, истекающих из сопла, при плазменном напылении тонких пленок, сопровождающихся химическими реакциями, полимеризацией и кристаллизацией веществ, изменяющих функциональные свойства поверхностей. Начальную стадию фазового перехода или образование зародышей (например, капель при конденсации паров) в кинетической теории рассматривают как процесс неупругих столкновений частиц пара, приводящих

к кластеризации зародышей новой фазы, размер кластера изменяется благодаря флуктуациям термодинамических характеристик среды фазового перехода [1]. Присоединение частиц пара к капле, как и их испарение с ее поверхности, создают диффузию в фазовом пространстве размеров G кластеров (температура, давление конденсирующегося пара (газа) и пересыщение влияют на скорость формирования среднего размера и дисперсию размеров зародышей, но вследствие быстрогодействия процессов полагаются неизменными в течение 10-100 мсек). Модель начальной стадии фазового перехода представлена случайным процессом $g(t)$ ($t > 0$), а плотность вероятности распределения этого процесса $f(g, t)$ описывается уравнением Фоккера–Планка–Колмогорова (ФПК).

Кинетическая теория фазовых переходов [1], развитие методов статистического моделирования [2] и численных методов решения систем стохастических дифференциальных уравнений (СДУ) [3, 4] стимулировали модификацию численного метода [5] для решения систем СДУ, эквивалентных квазилинейным уравнениям ФПК [5–7] с коэффициентами, зависящими от $f(g, t)$. Это позволило реализовать модель кластеризации: постановку и решение задачи Коши, описывающей начальную стадию фазового перехода 1-го рода, и ряда других задач, математические основы решения которых в случае СДУ Ито–Стратоновича были обобщены в обзоре [8]. На основе теории стохастических динамических переменных численно исследовались задачи образования зародышей островов тонких пленок [7], формирование пористости при имплантации ионов инертного газа [8], конденсация заряженной пыли вблизи диверторных пластин ТЯР [7], что расширило представление о флуктуационной неустойчивости фазового перехода 1-го рода. Численная модель кинетики начальной стадии фазового перехода продолжает традиции вычислительного эксперимента в физике плазмы и неравновесных процессов [9]. Модель кластеризации [10] согласуется с объектно-ориентированным кинетическим кодом пылевой плазмы [9] и опирается на устойчивость численных методов решения СДУ [11].

В данной работе рассмотрена связь уравнения ФПК [12] и диффузионного марковского процесса. Также обосновано решение СДУ Ито–Стратоновича с учетом скачкообразных процессов, когда диффузионное «расплывание» начального распределения кластеров по размерам при заданных температуре и давлении пара нарушает «скачок», изменения размера кластера g и происходит деление капель, характеризуемое $f(g, t)$, если выполнен критерий Релея для капель, происходит процесс типа «1 → 2», или столкновение. Ранее в работах [5–7] рассматривались стохастический аналог химических реакций и решение уравнений больцмановского типа.

О связи уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова и стохастических дифференциальных уравнений

Марковские процессы занимают особо важное положение среди других видов случайных процессов. Это объясняется тем, что, во-первых, для марковских процессов хорошо разработан математический аппарат, а во-вторых, при помощи марковских процессов можно описать поведение многих реальных физических систем.

Основы теории марковских процессов с непрерывным временем были заложены А.Н. Колмогоровым в 1931 году в работе [12]. Случайный процесс $y(t)$ (со значениями в G), $t \in [0, T]$, называется *марковским*, если для последовательных моментов времени $t_0 < t_1 < \dots < t_{n-1} < t_n$ условные плотности вероятностей

$$\pi(y(t_n), t_n | y(t_{n-1}), t_{n-1}; \dots; y(t_0), t_0) = \pi(y(t_n), t_n | y(t_{n-1}), t_{n-1}), \quad n > 1,$$

зависят только от последнего значения $y(t_{n-1})$ и не зависят от других более ранних значений [13]. Иначе говоря, будущее поведение марковского процесса не зависит от прошлого, если точно известно его состояние в настоящий момент времени. Именно поэтому марковские процессы называют *процессами без последствия*. Условную плотность вероятности $\pi(y(t), t | y(t'), t')$ принято называть *плотностью вероятности перехода* (из состояния $y(t)$ в состояние $y'(t)$). Так как многомерная плотность вероятности вычисляется по формуле

$$p_{n+1}(y(t_0), \dots, y(t_n), t_0; \dots, t_n) = \pi(y(t_n), t_n | y(t_{n-1}), t_{n-1}; \dots; y(t_0), t_0) \cdot p_n(y(t_0), \dots, y(t_{n-1}), t_0; \dots, t_{n-1}),$$

то нетрудно получить, что многомерные плотности вероятностей марковских процессов выражаются через плотность вероятности перехода $\pi(y(t), t | y(t'), t')$ и одномерную начальную плотность вероятности $p(y(t_0), t_0)$:

$$p_{n+1}(y(t_0), \dots, y(t_n), t_0; \dots, t_n) = \pi(y(t_n), t_n | y(t_{n-1}), t_{n-1}) \pi(y(t_{n-1}), t_{n-1} | y(t_{n-2}), t_{n-2}) \cdot \dots \cdot \pi(y(t_1), t_1 | y(t_0), t_0) p(y(t_0), t_0).$$

Следовательно, плотность вероятности перехода и одномерная начальная плотность вероятности полностью определяют марковский процесс.

Обозначим

$$K_n(y, t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int [y(t + \Delta) - y(t)]^n \pi(y(t + \Delta t), t + \Delta t | y, t) dy =$$

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} E([y(t + \Delta) - y(t)]^n | y(t))$$

Для плотности вероятности перехода случайных процессов, у которых существуют коэффициенты $K_n(y, t)$, справедливо уравнение [13]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \pi(y, t | y_0, t_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial y^n} [K_n(y, t) \pi(y, t | y_0, t_0)].$$

Марковские процессы, для которых

$$K_n(y, t) \neq 0, \quad n = 1, 2; \quad K_n(y, t) = 0, \quad n \geq 3,$$

называются *диффузионными*. Вероятность перехода диффузионного марковского процесса удовлетворяет следующим уравнениям в частных производных:

$$\frac{\partial \pi(y, t | y_0, t_0)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial y} [f(y, t) \pi(y, t | y_0, t_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y, t) \pi(y, t | y_0, t_0)], \quad (1)$$

$$- \frac{\partial \pi(y, t | y_0, t_0)}{\partial t_0} = f(y_0, t_0) \frac{\partial}{\partial y_0} \pi(y, t | y_0, t_0) + \frac{1}{2} B(y_0, t_0) \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} \pi(y, t | y_0, t_0), \quad (2)$$

где

$$f(y, t) = K_1(y, t), \quad B(y, t) = K_2(y, t).$$

Коэффициенты $f(y, t)$ и $B(y, t)$ называют соответственно *коэффициентами сноса и диффузии* или локальными характеристиками процесса $y(t)$. Коэффициент сноса $f(y, t)$ характеризует среднее значение локальной скорости, а коэффициент диффузии $B(y, t)$ – локальную скорость изменения дисперсии приращения марковского процесса. Коэффициент диффузии не может быть отрицательным: $B(y, t) \geq 0$.

Уравнение (1) называется *уравнением Фоккера–Планка–Колмогорова* или *прямым уравнением* (поскольку в нем фигурирует производная по конечному моменту времени $t > t_0$), а уравнение (2) называется *уравнением Колмогорова* или *обратным уравнением* (так как в него входит производная по начальному моменту времени $t_0 < t$). Такое название оправдано тем, что уравнение (1) для процесса броуновского движения встречалось в работах Фоккера [14] и Планка [15]. Строгое математическое обоснование (1) было дано А.Н. Колмогоровым;

им же впервые было получено уравнение (2) [12]. Для n_y -мерного диффузионного процесса $y = (y_1, \dots, y_{n_y})^T$ уравнения (1) и (2) имеют вид

$$\frac{\partial \pi(y, t | y_0, t_0)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{n_y} \frac{\partial}{\partial y_i} [f_i(y, t) \pi(y, t | y_0, t_0)] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_y} \sum_{j=1}^{n_y} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} [B_{ij}(y, t) \pi(y, t | y_0, t_0)],$$

$$- \frac{\partial \pi(y, t | x, t_0)}{\partial t_0} = \sum_{i=1}^{n_y} f_i(x, t_0) \frac{\partial \pi(y, t | x, t_0)}{\partial x_i} + \frac{1}{2} B_{ij}(x, t_0) \frac{\partial^2 \pi(y, t | x, t_0)}{\partial x_i \partial x_j},$$

$$f_i(y, t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} E(y_i(t + \Delta) - y_i(t) | y(t)),$$

$$B_{ij}(y, t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} E((y_i(t + \Delta) - y_i(t))(y_j(t + \Delta) - y_j(t)) | y(t)).$$

Для случая, когда коэффициенты сноса и диффузии зависят только от времени, эти уравнения были открыты и разрешены Башелье [16]. Для одномерной плотности вероятности марковского диффузионного процесса также справедливо уравнение Фоккера–Планка–Колмогорова

$$\frac{\partial p(y, t)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{n_y} \frac{\partial}{\partial y_i} [f_i(y, t) p(y, t)] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_y} \sum_{j=1}^{n_y} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} [B_{ij}(y, t) p(y, t)], \quad (3)$$

$$p(y, t_0) = p_0(y).$$

Для отыскания решения уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова (3) кроме начального условия нужно указать еще и граничные условия, которые определяются существом физической задачи [17–19]. Граница может быть 1) естественной, 2) притягивающей, 3) захватывающей, 4) регулярной [13]. Граничные условия нужно ставить лишь на захватывающей и регулярной границах, а естественные и притягивающие границы являются недостижимыми. При правильно сформулированной задаче начальные и граничные условия однозначно определяют плотность вероятности как решение уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова.

Диффузионный марковский процесс с локальными характеристиками сноса $f(y, t)$ и диффузии $B(y, t)$ может быть записан с помощью *стохастических дифференциальных уравнений* (СДУ). Введение термина "стохастические дифференциальные уравнения", а также первые работы по созданию их математической теории принадлежат советским математикам Бернштейну С.Н. [20, 21], Гихману И.И. [22–24] и японскому математику Ито К. [25–26]. К настоящему времени имеется огромный объем литературы, посвященной стохастическим дифференциальным уравнениям, теория которых

продолжает интенсивно развиваться и в настоящее время. Наиболее полными и оригинальными математическими руководствами по стохастическим дифференциальным уравнениям и по нынешний день являются отечественные монографии [27-28].

Траектории n_y -мерного диффузионного процесса с одномерной плотностью вероятности, удовлетворяющей уравнению Фоккера–Планка–Колмогорова (3), могут быть найдены как решение СДУ в смысле Ито

$$y(t) = y_0 + \int_0^t f(y(\tau), \tau) d\tau + \sum_{i=1}^{n_y} \int_0^t \sigma_{\bullet j} (y(\tau), \tau) dw_j(\tau), \quad y(0) = y_0, \quad t \in [0, T], \quad (4)$$

где $\sigma_{\bullet j}$ обозначает j -й столбец матрицы σ , которая определяется через коэффициент диффузии $B(y, t)$:

$$B(y, t) = \sigma(y, t)\sigma^T(y, t).$$

Так как матрица диффузии B является симметричной положительно определенной, то элементы матрицы σ можно найти, используя разложение Холесского. В этом случае получается нижняя треугольная матрица σ со строго положительными элементами на диагонали:

$$\sigma_{ii} = \sqrt{b_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} \sigma_{ik}^2}; \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{\sigma_{jj}} \left(b_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} \sigma_{ik} \sigma_{jk} \right), \quad j < i, \quad i = 1, \dots, n_y.$$

Случайный n_w -мерный винеровский процесс $w(t) = (w_1(t), \dots, w_{n_w}(t))^T$, $t > 0$, со значениями в R^{n_w} , входящий в (4), называется *стандартным винеровским процессом* и определяется следующим образом:

1) является процессом с независимыми приращениями, т.е. для любых n , $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n$ случайные векторы $w(t_1)$, $w(t_2) - w(t_1)$, \dots , $w(t_n) - w(t_{n-1})$ взаимно независимы, причем $w(0) = 0$;

2) является однородным процессом, т.е. распределения вектора $w(t+h) - w(t)$ не зависят от t ;

3) имеет гауссовское распределение с нулевым математическим ожиданием $Ew(t) = 0$ и корреляционной функцией $E(w(t)w^T(s)) = I \cdot \min(t, s)$, где I – единичная матрица размера $n_w \times n_w$.

Траектории винеровского процесса с вероятностью единица непрерывны, но не дифференцируемы. Поэтому последний интеграл в (4) невозможно трактовать ни как обычный интеграл Коши–Римана, ни как интеграл Лебега–Стилтьеса. Стохастический интеграл Ито, входящий в СДУ (4), определяется как среднеквадратический предел

$$\int_0^t \sigma_{\bullet j}(y(\tau), \tau) dw_j(\tau) = \lim_{K \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{K-1} \sigma_{\bullet j}(y(t_n), t_n) (w_j(t_{n+1}) - w_j(t_n)), \quad j = 1, \dots, n_w,$$

где $\{t_n\}$ – равномерная сетка на $[0, t]$ с шагом $h = t/K$, $t_0 = 0$.

В общем случае стохастический интеграл можно определить как θ -интеграл

$$\int_0^t \sigma_{\bullet j}(y(\tau), \tau) d_{\theta} w_j(\tau) = \lim_{K \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{K-1} \sigma_{\bullet j}((1-\theta)y(t_n) + \theta y(t_{n+1}), t_n) (w_j(t_{n+1}) - w_j(t_n))$$

Если $\theta = 1/2$, то стохастический интеграл называется *интегралом Стратоновича*, или *симметризованным* стохастическим интегралом [29]. Для интеграла Стратоновича приняты обозначения:

$$\int_0^t \sigma(y(\tau), \tau) d_{1/2} w(\tau) = \int_0^t \sigma(y(\tau), \tau) \circ dw(\tau).$$

Преимущество интеграла Стратоновича состоит в том, что с ним можно обращаться по обычным правилам (имеются в виду правила замены переменных, интегрирования по частям и т.п.). Этим и объясняется их важная роль. Математическое исследование и обоснование этих интегралов впервые было выполнено Стратоновичем Р.Л.

В зависимости от того, в каком смысле понимается интеграл по винеровскому процессу, в таком смысле и будут пониматься стохастические дифференциальные уравнения. Связь между интегралами Ито и Стратоновича выражается формулой

$$\int_0^t \sigma_{\bullet j}(y(\tau), \tau) dw_j(\tau) = \int_0^t \sigma_{\bullet j}(y(\tau), \tau) \circ dw_j(\tau) - \frac{1}{2} \int_0^t \sum_{i=1}^{n_y} \frac{\partial \sigma_{\bullet j}}{\partial y_i} \sigma_{ij}(y(\tau), \tau) d\tau. \quad (5)$$

Поэтому возможен переход от СДУ в смысле Ито к СДУ в смысле Стратоновича и наоборот. Отметим, что в случае постоянной матрицы СДУ в смысле Ито и соответствующее ему СДУ в смысле Стратоновича совпадают.

Стохастическое дифференциальное уравнение может быть записано как в интегральном, так и в дифференциальном виде. Запишем интегральное СДУ (4) в смысле Ито в дифференциальном виде:

$$dy(t) = f(y, t)dt + \sigma(y, t)dw(t), \quad y(0) = y_0, \quad t \in [0, T]. \quad (6)$$

Если матрица $\sigma(y, t)$ дифференцируема, то задаче Коши для СДУ (4), (6) в смысле Ито соответствует задача Коши для СДУ в смысле Стратоновича в интегральном

$$y(t) = y_0 + \int_0^t f_1(y(\tau), \tau) d\tau + \sum_{i=1}^{n_y} \int_0^t \sigma_{\bullet j}(y(\tau), \tau) \circ dw_j(\tau), \quad y(0) = y_0, \quad t \in [0, T],$$

или в дифференциальном виде

$$dy(t) = f_1(y, t) dt + \sigma(y, t) \circ dw(t), \quad y(0) = y_0, \quad t \in [0, T], \quad (7)$$

где

$$f_1(y, t) = f(y, t) - \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma(y, t)}{\partial y} \sigma(y, t),$$

$$\left(\frac{\partial \sigma(y, t)}{\partial y} \sigma(y, t) \right)_i = \sum_{k=1}^{n_y} \sum_{j=1}^{n_y} \frac{\partial \sigma_{ij}(y, t)}{\partial y_k} \sigma_{kj}(y, t), \quad i = 1, \dots, n_y.$$

Уравнения (6) и (7) эквивалентны. Одномерная функция плотности вероятности $p(y, t)$ решения этих СДУ удовлетворяет прямому уравнению Колмогорова (1).

Следующая теорема устанавливает условия существования и единственности задачи Коши (4) для СДУ в смысле Ито [27].

Теорема. Пусть $f(y(t), t)$ и $\sigma(y(t), t)$ таковы, что для некоторой положительной постоянной C равномерно по t выполнены условия:

$$\|f(y_1, t) - f(y_2, t)\|^2 + \|\sigma(y_1, t) - \sigma(y_2, t)\|^2 \leq C \|y_1 - y_2\|^2,$$

$$\|f(y, t)\|^2 + \|\sigma(y, t)\|^2 \leq C(1 + \|y\|^2),$$

при $y, y_1, y_2 \in R^{n_y}$, где $\|\sigma\|^2 = \sum |\sigma_{ij}|^2$. Тогда для любого $y_0 \in R^{n_y}$, $E|y_0|^2 < \infty$ существует единственное решение $y(t)$ рассматриваемой задачи Коши для СДУ в смысле Ито (4), причем $y(t)$ – непрерывный марковский процесс и $\sup_{0 \leq t \leq T} E y^2(t) < \infty$.

Условия существования и единственности решения СДУ в смысле Стратоновича можно получить с учетом (5). В приведенной теореме речь идет о сильном решении, т.е. решение существует на любом вероятностном пространстве, на котором определен винеровский процесс. Но для приложений важно доказательство теорем существования и единственности при более слабых условиях на коэффициенты $f(y(t), t)$ и $\sigma(y(t), t)$.

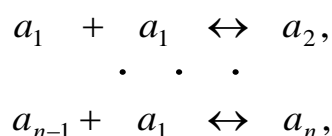
А.В. Скороход ввел новое понятие решения – слабое решение, допустив, что решение может быть определено на подходящем вероятностном пространстве с подходящим винеровским процессом. Это позволило доказать теорему существования решений при условиях ограниченности и

непрерывности коэффициентов $f(y(t),t)$ и $\sigma(y(t),t)$ [30]. В работах Н.В. Крылова [31–32] доказано существование слабых решений СДУ для измеримых по Борелю ограниченных функций и невырожденной матрицы. Эта теорема показывает существенное отличие стохастических дифференциальных уравнений от обыкновенных дифференциальных уравнений.

Модель кластеризации и используемые приближения

Моделирование флуктуационной стадии фазового перехода (ФП) первого рода для процесса формирования кластеров осуществляется в условиях «открытой» физической системы. Неравновесные процессы, формирующие кластеры, вызывают флуктуационную неустойчивость ФП.

Процесс формирования кластеров (агрегаций молекул, образующихся при объемной конденсации или на поверхности твердого тела) рассматривается как последовательные реакции



приводящие к диффузии в пространстве размеров кластеров.

Согласно идеям, рассмотренным в работе [33], кластеры образуются в результате того, что к зародышу новой фазы прилипает частиц больше, чем испаряется в единицу времени. Причиной кластеризации зародышей новой фазы являются флуктуации термодинамических параметров, таких как температура, пересыщение и давление паров в смеси жидких кластеров и частиц пара.

Результирующий рост кластера размера g описывается случайным диффузионным процессом в фазовом пространстве размеров кластеров G .

Кинетическое уравнение Колмогорова–Феллера (типа Фоккера–Планка) для плотности распределения зародышей по размерам $p(g,t)$ имеет вид

$$\frac{\partial p(g,t)}{\partial t} = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial g} \left[D(g,t) p(g,t) \frac{\partial \Delta \Phi(g,t)}{\partial g} \right] + \frac{\partial}{\partial g} \left[D(g,t) \frac{\partial p(g,t)}{\partial g} \right] + S - Q, \quad (8)$$

$$p(g,0) = p_0, \quad \frac{dp(g,t)}{dg} \Big|_{g=2} = 0, \quad p(g,t) \Big|_{g < 2} = 0.$$

Здесь g – число атомов в кластере, D – коэффициент диффузии; $\Delta \Phi(g,t)$ – свободная энергия формирования кластеров (или энергия Гиббса), S и Q – операторы источника и стока частиц.

Коэффициент диффузии определяется следующим образом:

$$D(g) = g^{2/3} \cdot n_1^2 \beta_k (4\pi)^{1/3} (3V_1)^{2/3} (kT)^{1/2} (2\pi m)^{-1/2},$$

где V_1 – объем, приходящийся на одну частицу жидкой фазы, $\beta_k = \beta_k(T)$ – коэффициент аккомодации частиц на поверхности кластера, n_1 – плотность газообразной фазы, m – масса молекул пара.

Полная энергия Гиббса в общем случае определяется как

$$\Delta\Phi(g, t) = \Phi_I + \Phi_K + \Phi_Z,$$

$$\Phi_I = -kT \log \frac{n_1}{n_\infty} \cdot g, \quad \Phi_K = \sigma_\infty \left(1 - \frac{g^{-1/3}}{3}\right) (4\pi)^{1/3} (3V_1)^{2/3} \cdot g^{2/3},$$

$$\Phi_Z = -\frac{kTr}{e} \log\left(1 + \frac{K_e}{K_i}\right) \cdot g^{-1/3},$$

где Φ_I – идеальная часть потенциала взаимодействия и $\log \frac{n_1}{n_\infty} = (\mu_G(\bar{n}, T) - \mu_G^0)$ – разность химических потенциалов двух фаз; Φ_K – энергия межфазного поверхностного взаимодействия; Φ_Z – часть свободной энергии, появляющаяся у заряженной капли, K_e, K_i – скорости процессов изменения заряда за счет присоединения или испускания электрона.

Величина $p(g, t)dg$ определяет число кластеров в интервале размеров $[g, g + \Delta g]$ (в единице объема среды). Область изменения переменных:

$$g \in [2, g_{\max}], \quad t \in [0, \infty].$$

Функция $p(g, t)$ нормирована так, чтобы в единице объема находился хотя бы один кластер, состоящий не менее чем из двух частиц. Макроскопические характеристики газопаровой смеси (такие как число кластеров в единице объема и др.) могут быть вычислены с учетом функции $p(g, t)$. Вычислительная реализация математической модели кластеризации (8) требует решения квазилинейного интегро-дифференциального уравнения в частных производных второго порядка.

Стохастическое дифференциальное уравнение для модели флуктуационной стадии конденсации

Запишем стохастическое дифференциальное уравнение для марковского случайного процесса $g(t)$, плотность распределения которого является решением соответствующего кинетического уравнения (8).

Рассмотрим случай $S = Q = 0$.

Если из физических соображений:

$$\frac{\partial}{\partial g} \left[\frac{\partial D(g,t)}{\partial g} p(g,t) \right] = 0, \quad (9)$$

то уравнению (8) соответствует СДУ в смысле Ито

$$dg(t) = f(g,t)dt + \sigma(g,t)dw(t), \quad g(t_0) = g_0 \quad (10)$$

или СДУ в смысле Стратоновича

$$dg(t) = f_1(g,t)dt + \sigma(g,t) \circ dw(t), \quad g(t_0) = g_0, \quad (11)$$

где

$$f(g,t) = \left(-\frac{D(g,t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g,t)}{\partial g} \right), \quad \sigma(g,t) = \sqrt{2D(g,t)},$$

$$f_1(g,t) = \left(-\frac{D(g,t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g,t)}{\partial g} - \frac{1}{2} \frac{\partial D(g,t)}{\partial g} \right).$$

Если условие (9) не выполнено, то уравнению (8) соответствует СДУ в смысле Ито

$$dg(t) = \left(-\frac{D(g,t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g,t)}{\partial g} + \frac{\partial D(g,t)}{\partial g} \right) dt + \sqrt{2D(g,t)} dw(t), \quad g(t_0) = g_0$$

или СДУ в смысле Стратоновича

$$dg(t) = \left(-\frac{D(g,t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g,t)}{\partial g} + \frac{1}{2} \frac{\partial D(g,t)}{\partial g} \right) dt + \sqrt{2D(g,t)} \circ dw(t), \quad g(t_0) = g_0.$$

Дополнительным фактором неравновесности процесса конденсации является неустойчивость крупных капель, которая связана либо с тем, что пар движется с некоторой скоростью, либо – что капли конденсата попадают в условия, когда появляется заряд на поверхности капли [34].

Если учитывать заряд капли, который согласно критерию Релея приводит к возникновению явления неустойчивости и к развалу капли, то в уравнении Колмогорова–Феллера (8) следует положить

$$S - Q = \int_G \int_{\Gamma} f(\xi, t) [\delta(g - \xi - c(\xi, t, \theta)) - \delta(g - \xi)] \pi(\theta, \xi, t) d\theta d\xi, \quad (12)$$

где δ – дельта-функция Дирака, а функции c , π и множество $\Gamma \in R$ определяются свойствами среды. Функция π – скалярная неотрицательная функция, которая задает вероятности дробления капель на две или на большее количество мелких частей, и также определяет интенсивность распада. Тогда уравнениям (8), (12), при условии (9), соответствует СДУ в смысле Стратоновича, объединяющее непрерывную и пуассоновскую составляющие:

$$dg(t) = f_1(g, t) dt + \sigma(g, t) \circ dw(t) + \int_{\Gamma} z(g(t^-), t^-, \theta) \nu(d\theta \times dt), \quad g(t_0) = g_0, \quad (13)$$

$$f_1(g, t) = -\frac{D(g, t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g, t)}{\partial g} - \frac{1}{2} \frac{\partial D(g, t)}{\partial g}, \quad \sigma(g, t) = \sqrt{2D(g, t)},$$

где функция z определяется типом распада капли, ν – пуассоновская случайная мера на $\Gamma \times [0, T_{finish}]$ с характеристической мерой

$$\Pi(A) = \int_A \pi(\theta) d\theta, \quad A \in \Gamma, \quad \Pi(\Gamma) < \infty, \quad (14)$$

$g(t^-)$ – значение функции в точке t слева. Как замечено в [35], введение зависимости функции $\pi(\theta, g, t)$ от g и t делает пуассоновскую меру неоднородной, но это позволяет формировать более широкий класс марковских процессов, чем в случае, если $\pi(\theta)$ не зависит от g и t .

Таким образом, в стохастическое уравнение (11) вводится пуассоновская составляющая, которая позволяет учесть распад капель, и получается СДУ (13).

В следующем разделе будут описаны численные методы решения стохастических дифференциальных уравнений, используемые в данной работе. Отметим, что при численном моделировании решения СДУ (13) требуется моделирование не только винеровской составляющей w , но и неоднородной пуассоновской меры ν , являющейся частным случаем пуассоновского ансамбля.

Алгоритмы и методы решения стохастических дифференциальных уравнений

Для численного решения СДУ в смысле Ито (10) обобщенный метод Эйлера [36] имеет вид

$$g_{k+1} = g_k + f(g_k, t_k)h_k + \sigma(g_k, t_k)\sqrt{h_k}\xi_k, \quad (15)$$

а для численного решения СДУ в смысле Стратоновича (11) обобщенный метод типа Розенброка [11] имеет вид:

$$g_{k+1} = g_k + [I - \frac{h_k}{2} \frac{\partial f_1}{\partial g}(g_k, t_k)]^{-1} [h_k f_1(g_k, t_k) + h_k f_1(g_{k+1}^p, t_k)] + \sqrt{h_k} \sum_{j=1}^n (\sigma_{\cdot j_2}(g_k, t_k) + \sigma_{\cdot j_2}(g_{k+1}^p, t_k)) \xi_{jk}, \quad g_{k+1}^p = g_k + \sigma(g_k, t_k)\sqrt{h_k}\xi_k. \quad (16)$$

Здесь g_k – численное решение в узле сетки t_k , шаг интегрирования $h_k = t_{k+1} - t_k$, $\xi_k = (\xi_{1k}, \dots, \xi_{nk})^T$ – вектор независимых между собой нормальных случайных величин с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией; I – единичная матрица, $\frac{\partial f_1}{\partial y}$ – матрица Якоби.

Для моделирования решения СДУ с пуассоновской составляющей (13), когда пуассоновская мера ν является однородной, будет использован следующий алгоритм.

Алгоритм моделирования траекторий решения уравнения (13) (процесса $Y(t)$):

(предварительно для каждой траектории моделируем значения моментов разрыва траекторий (для модели (8) – это моменты распада) $\tau_1, \dots, \tau_l < T_{finish}$ по формуле $\tau_s = \tau_{s-1} + \zeta_s$, $\tau_0 = 0$ где ζ_s – независимые случайные величины с плотностью $p(x) = \Pi(\Gamma) \exp(-\Pi(\Gamma)x)$, (по формуле $\zeta_s = -\ln \alpha_s / \Pi(\Gamma)$, α_s – независимые равномерно распределенные на интервале $(0,1)$ случайные величины);

0) $k := 0$; моделируем Y_0 согласно заданным начальным значениям;

1) решаем уравнение (11) на интервале $[\tau_k, \tau_{k+1}]$ численным методом (16) с шагом h и находим g_{k+1} в момент τ_{k+1} , при этом шаг должен быть согласован с интенсивностью перехода, например, $h \leq 0.1 / \Pi(\Gamma)$;

2) $k := k + 1$;

3) моделируем случайную величину θ согласно плотности $p(x) = \pi(x) / \Pi(\Gamma)$, тогда $g_k := g_k + z(g_k, \tau_k, \theta)$;

4) если $\tau_k < T$, то переходим к п. 1, иначе процесс моделирования траектории завершается.

Рассмотрим случай неоднородной пуассоновской меры. В этом случае функции (14), характеризующие пуассоновскую случайную меру, зависят от времени:

$$\Pi(A, t) = \int_A \pi(\theta, t) d\theta, \quad E(v(B)) = \int_0^T \int_A \pi(\theta, t) d\theta dt, \quad B = A \times [0, T] \in \Gamma \times R_+, \quad \Pi(\Gamma, t) < \infty.$$

В данном случае пуассоновская мера является пуассоновским полем (или пуассоновским ансамблем) на пространстве $\Gamma \times R_+$, с интенсивностью

$$\lambda(\theta, t) = \pi(\theta, t) \text{ и мерой интенсивности } \Lambda(V) = \int_0^T \int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta dt \text{ и моделирование}$$

случайных величин ζ_s , используемых в алгоритме для вычисления моментов разрыва траекторий, должно проводиться по другим формулам. В работе [37] рассмотрены несколько способов моделирования пуассоновских ансамблей, которые можно применить в данном случае.

Метод 1 для моделирования неоднородной пуассоновской меры на $V = \Gamma \times [0, T]$ с мерой интенсивности $\Lambda(V) = \int_0^T \int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta dt$:

1. моделируем значение k случайной величины $\xi(V)$, распределенной по закону Пуассона $P(\xi(V) = k) = e^{-\Lambda(V)} \frac{(\Lambda(V))^k}{k!}$, $k = 0, 1, 2, \dots$ с

параметром $\Lambda(V) = \int_0^T \int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta dt$ (для однородной пуассоновской меры $\Lambda(V) = \Pi(\Gamma)T$);

2. моделируем k точек в области V независимо с плотностью $p(\theta, t) = \frac{\pi(\theta, t)}{\Lambda(V)}$ (для однородной пуассоновской меры $p(t) = \frac{1}{T}$, где

$$t \in [0, T]; \quad p(\theta) = \frac{\pi(\theta)}{\Lambda(V)}, \text{ где } \theta \in \Gamma.$$

Метод 2 (метод исключения) для моделирования неоднородной пуассоновской меры на $V = \Gamma \times R_+$ с мерой интенсивности $\Lambda(V) = \int_0^T \int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta dt$

в предположении $\int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta = \Pi(\Gamma, t) \leq \Pi_0(\Gamma)$, $t \in [0, T]$.

1. моделируем значение k случайной величины $\xi(V)$, распределенной с параметром $\Lambda_0 = \Pi_0(\Gamma)T$ по закону Пуассона

$$P(\xi(V) = k) = e^{-\Lambda_0} \frac{(\Lambda_0)^k}{k!}, \quad k = 0, 1, 2, \dots;$$

2. моделируем k точек $\tau_1^0, \dots, \tau_k^0$ в области $[0, T]$ независимо с плотностью $p(x) = \frac{1}{T}$;

3. точки τ_i^0 последовательно исключаются с вероятностями $p_i = 1 - \frac{\Pi(\Gamma, \tau_i^0)}{\Pi_0(\Gamma)}$, $i = 1, \dots, k$;

4. в оставшихся точках τ_1, \dots, τ_l , $l \leq k$, моделируем θ_i независимо с плотностью $p(\theta) = \frac{\pi(\theta, \tau_i)}{\Pi(\Gamma, \tau_i)}$, $i = 1, \dots, l$, где $\theta \in \Gamma$.

Для моделирования неоднородной пуассоновской меры можно использовать метод максимального сечения.

Метод 3 (метод максимального сечения для моделирования неоднородной пуассоновской меры $V = \Gamma \times R_+$ с мерой интенсивности $\Lambda(V) = \int_0^T \int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta dt$ в предположении $\int_{\Gamma} \pi(\theta, t) d\theta = \Pi(\Gamma, t) \leq \Pi_0(\Gamma)$, для всех $t \in [0, T]$).

Если смоделирована реализация пуассоновской меры $(\tau_1, \theta_1), \dots, (\tau_{k-1}, \theta_{k-1})$, где $\tau_1, \dots, \tau_{k-1}$ – упорядоченная последовательность моментов времени, то моделирование (τ_k, θ_k) осуществляется по следующему алгоритму. Конструируются две последовательности независимых выборочных значений: последовательность η_1, \dots, η_n с плотностью распределения $\Pi_0(\Gamma) \exp(\Pi_0(\Gamma)t)$ и последовательность $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ – для распределения, равномерного в $(0, 1)$, $\zeta_n = \sum_{i=1}^m \eta_i$. Пусть

$$N = \min\{n : \alpha_n \leq \frac{\Pi(\Gamma, \tau_{k-1} + \zeta_n)}{\Pi_0(\Gamma)}\}.$$

Тогда $\tau_k = \tau_{k-1} + \zeta_N$, а случайная величина θ_k моделируется независимо с плотностью $p(\theta) = \frac{\pi(\theta, \tau_k)}{\Pi(\Gamma, \tau_k)}$, где $\theta \in \Gamma$.

Численное исследование модели без учета заряда капель

Проведем численное исследование построенной стохастической модели флуктуационной стадии конденсации.

Сначала исследуем особенности изменения направления процесса кластеризации в зависимости от начальных значений при отсутствии распада капель. Моделирование было проведено с помощью численных методов решения СДУ (15), (16), рассмотренных в предыдущем разделе.

В качестве примера рассмотрим начальную стадию конденсации паров воды при температуре $T = 350^\circ K$, заданную СДУ (10) или (11). Коэффициент

диффузии $D(g,t)$ зависит от температуры T и давления газа p_v . Как функция от g коэффициент диффузии имеет вид

$$D = D_0 g^{2/3}. \quad (17)$$

Используя химические потенциалы жидкости и пара, а также условие равновесия между жидкостью и паром, в пренебрежении скачком давления на границе жидкость–пар, в работе [8] получено выражение для энергии Гиббса в виде функции

$$\Delta\Phi = -ag + bg^{2/3}, \quad (18)$$

где a , b не зависят от g и допускают дальнейшее развитие предложенной стохастической модели флуктуационной нуклеации.

С учетом вида коэффициентов (17)–(18), в уравнениях (10)–(11) функции имеют вид:

$$\sigma(g) = \sqrt{2D(g)}, \quad f = -\frac{D_0}{kT} \left(-ag^{2/3} + \frac{2}{3}bg^{1/3} \right), \quad f_1 = f - \frac{D_0}{3}g^{-1/3}. \quad (19)$$

При численном решении задавались следующие параметры модели:

$$a = 0.24318, \quad b = 2.36613, \quad D_0 = 0.25, \quad kT = 1. \quad (20)$$

На рис. 1 приведен вид функции $\Delta\Phi$ – свободной энергии Гиббса для этих параметров. Область неустойчивости образования кластеров находится около точки перегиба g^* . Из вида функции $\Delta\Phi$ следует, что $g^* = 274$.

Была исследована зависимость характера флуктуационного зародышеобразования от задания начальных условий относительно критической области значений.

В численных экспериментах на временном интервале $[0,10]$ моделировалось $N = 2 \cdot 10^5$ траекторий с шагом $h=0.01$. Численные результаты, полученные обоими методами (15) и (16), практически совпали. Оценивались математическое ожидание и дисперсия для трех начальных значений $g_0 = 100$, $g_0 = 300$, $g_0 = 500$. Были выявлены следующие закономерности:

- 1) для начального значения $g_0 = 100$, которое меньше критического значения, преобладают процессы испарения молекул и кластер уменьшается;
- 2) при попадании начальных значений в "критическую" область значений свободной энергии ($g_0 = 300$) возможен как рост, так и убывание;
- 3) для начального значения $g_0 = 500$ преобладает рост кластера.

Во всех случаях наблюдался рост дисперсии.

На рис. 2 – рис. 6 приводятся численные результаты, полученные методом (16). На рис. 2 показано изменение среднего размера кластера в зависимости от его начального значения.

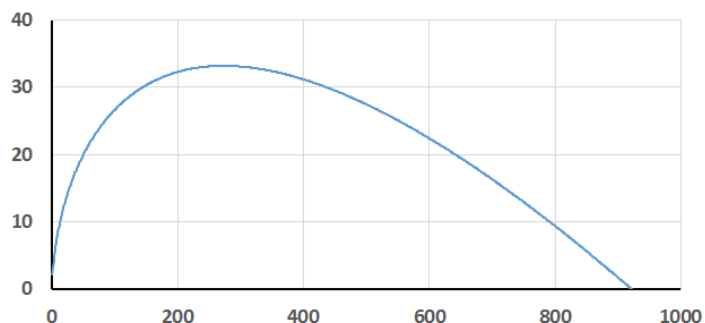


Рис. 1. Свободная энергия Гиббса $\Delta\Phi$ (в кДж/ моль) образования кластеров в парах воды с параметрами (17)–(20)

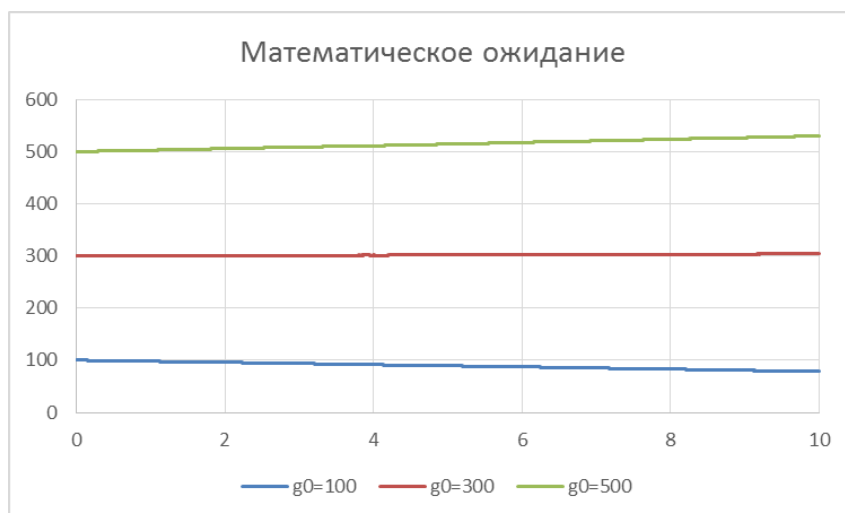


Рис. 2. Математическое ожидание, характеризующее среднее число молекул в кластере (для трех начальных значений размера g_0) в зависимости от времени

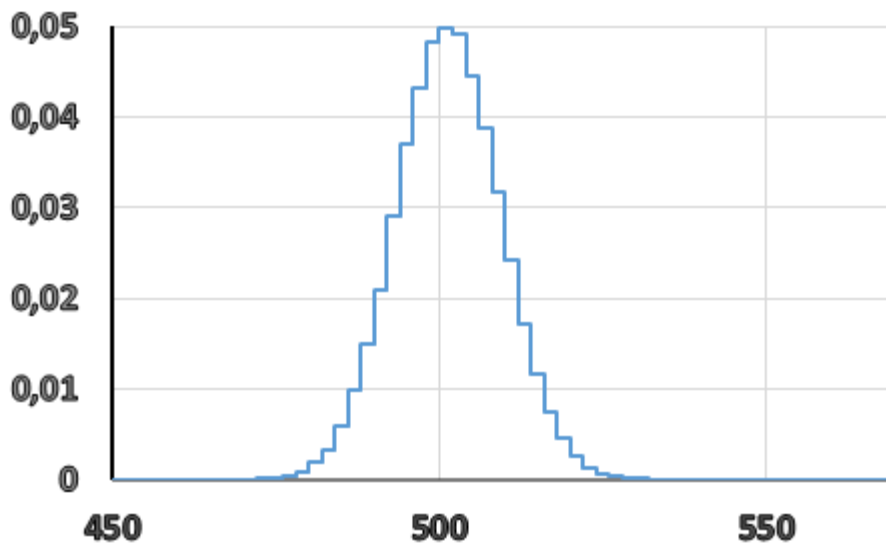


Рис. 3. Гистограмма плотности вероятности распределения размера кластера в момент времени $t=2$ при $g_0 = 500$

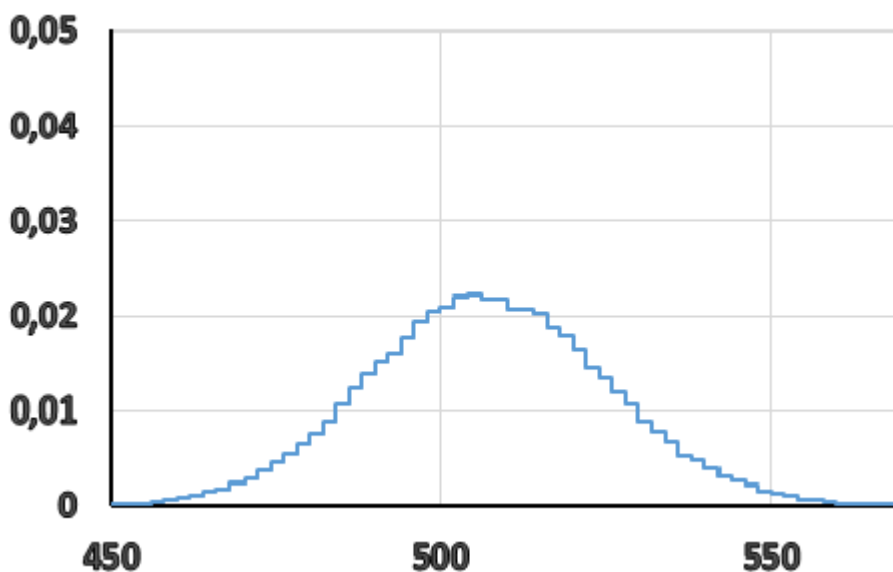


Рис. 4. Гистограмма плотности вероятности распределения размера кластера в последний момент времени $T=10$ при $g_0 = 500$

Также оценивалось распределение кластеров по размерам. Для начального значения $g_0 = 500$ на рис. 3 приведено распределение кластера по размерам в момент времени $t=2$, на рис. 4 – в последний момент времени $T=10$, а рис. 5 показывает эволюцию распределения кластеров по размерам. Эти рисунки демонстрируют преобладание роста кластера. На рис. 6 изображена эволюция размера кластера при случайных равномерно распределенных начальных значениях $g_0 \in [250, 350]$.

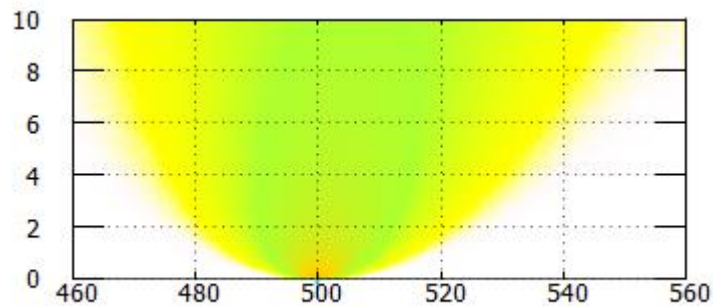


Рис. 5. Эволюция плотности при $g_0 = 500$

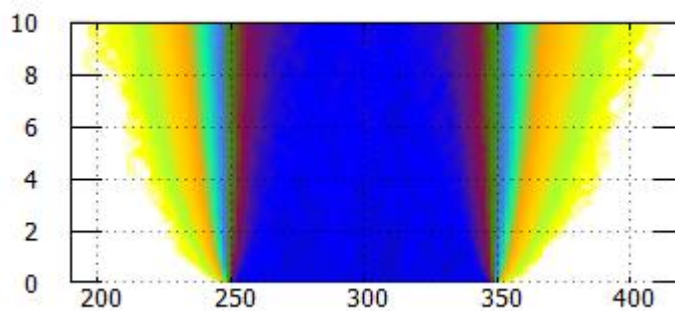


Рис. 6. Эволюция плотности для равномерно распределенных начальных данных $g_0 \in [250, 350]$

Эти результаты хорошо согласуются с теоретическими и численными результатами, полученными в работе [10], и демонстрируют изменение направления процесса кластеризации в зависимости от начальных значений.

Численное исследование модели с учетом заряда капель

Пример 1

С помощью предложенного алгоритма проведем численное моделирование модели (13), иллюстрирующей формирование распределения расплавленных заряженных капель в зависимости от размеров. Рассмотрим процесс кластеризации при $T = 350\text{K}$, $p_v = 0.5\text{МПа}$, $S = 2.0$, с коэффициентом диффузии и энергией Гиббса вида

$$D = D_0 g^{2/3} \tag{21}$$

$$\Delta\Phi = -ag + bg^{2/3} \left(1 - (1/3)g^{-1/3} \right) + cg^{-1/3} \tag{22}$$

Свободная энергии Гиббса в виде функции (22) без учета заряда (т.е. при $c = 0$) получена в работе [9]. Введение дополнительного слагаемого (при $c \neq 0$) позволяет учитывать заряд капель.

Для функций вида (21)–(22) коэффициенты в уравнении модели (13) принимают вид

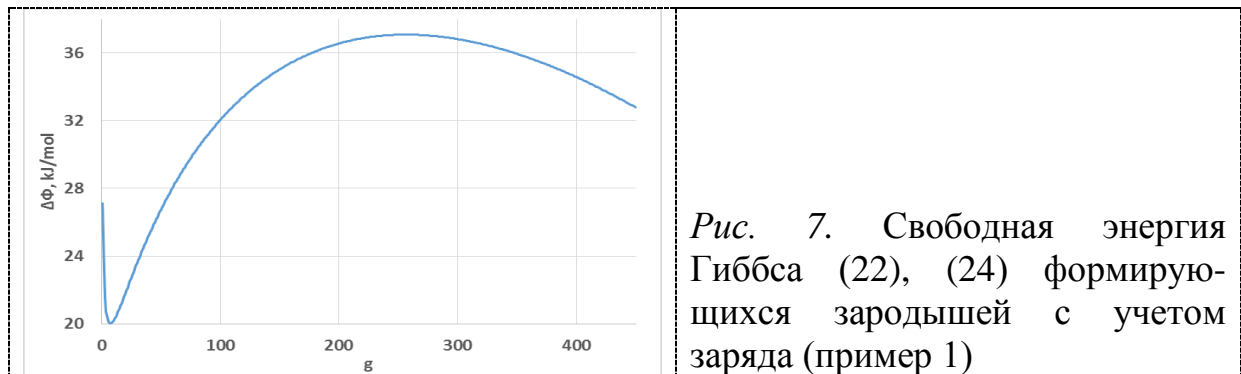
$$f_1 = -\frac{D_0}{kT} \left(-ag^{2/3} + \frac{2}{3}bg^{1/3} - \frac{c}{3}g^{-2/3} \right) - \frac{D_0}{3}g^{-1/3}, \quad \sigma = \sqrt{2D(g,t)}, \quad z = -z_0 \theta g. \quad (23)$$

Рассматривались следующие безразмерные параметры модели:

$$a = 0.24318, \quad b = 2.366613, \quad c = 25, \quad D_0 = 0.25, \quad z_0 = 0.5. \quad (24)$$

Критическое значение g_{crit} находится из условия $\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial g} = 0$. Вид функции

Гиббса – энергии образования кластеров для заряженной капли – представлен на рис. 7. Из сравнения графиков на рис. 1 и рис. 7 видно, что учет заряда капель привел к появлению ямы для малых размеров кластера.



Согласно критерию Релея для заряженной капли радиуса r_d с постоянным зарядом Z условие неустойчивости в безразмерной форме имеет вид [38]:

$$W = \frac{Z^2}{16\pi\sigma r_d^3} \geq 1.$$

При достаточно больших размерах капля будет дробиться и при достижении определенного радиуса либо разорвется на две сравнимых по размеру и по величине заряда частицы, либо сбросит избыточный заряд путем эмиссии высокодисперсных сильно заряженных мелких дочерних капель [34], что и используется для получения дисперсных порошков малых размеров. Характер дробления зависит от ее свойств – вязкости и электропроводности.

Дополнительное слагаемое в модельном СДУ (13) позволяет учесть распад заряженной капли. При выполнении условия неустойчивости Релея

происходит распад капли и дополнительные безразмерные параметры модели, задающие пуассоновскую меру в (13), равны

$$\Gamma = (0,1), \quad \pi(\theta) \equiv 0.1, \quad \Pi(\Gamma) = \int_{\Gamma} \pi(\theta) d\theta = 0.1. \quad (25)$$

Исследовалась флуктуационная стадия фазового перехода процесса конденсации пара с учетом релейевской неустойчивости. Для численного моделирования применялся описанный алгоритм моделирования СДУ с пуассоновской составляющей (13) с параметрами (23)–(25), использующий метод (16). Моделировалось 10^6 траекторий с шагом $h=0.05$ на интервале $[0,30]$. Отметим, что характерное время образования кластеров – $10^{-6} - 10^{-5}$ сек, а шаг по времени $h=0.01$ является величиной порядка 10^{-9} .

Сравнительные рисунки эволюции кинетической функции распределения кластеров зародышей жидкости без учета и с учетом распада приведены на рис. 8-11. Начальный размер кластера задавался больше критического размера ($g_0 = 400$, $g_{\max} = 420$, $g_{\text{crit}} = 274$). Так как начальное значение было неслучайным, одинаковым для всех моделируемых траекторий, то кинетическая функция распределения кластеров зародышей в начальный момент является дельта-функцией.

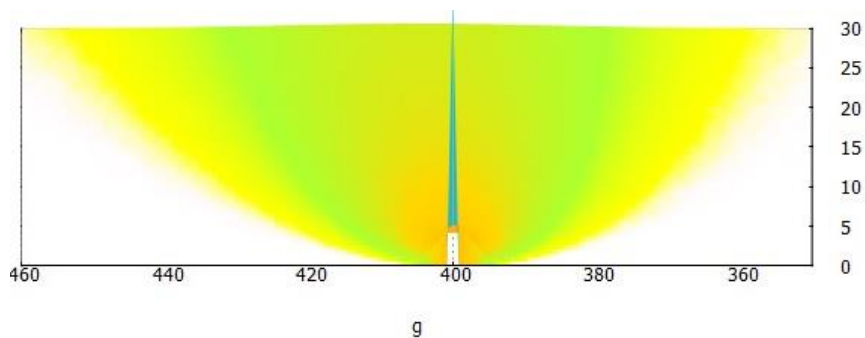


Рис. 8. Эволюция распределения кластеров зародышей по размерам (пример 1, $z = 0$)

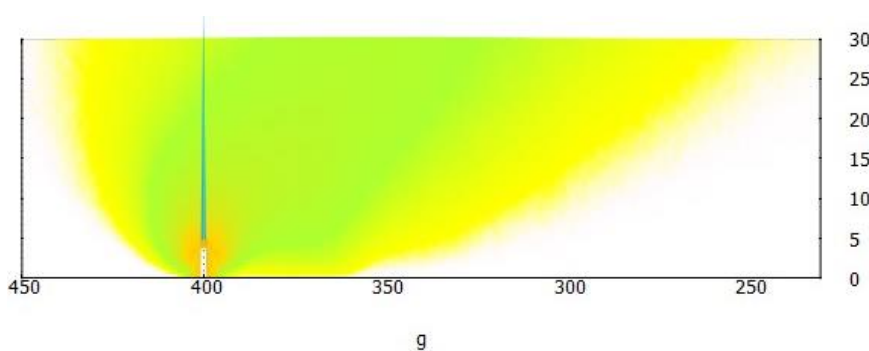


Рис. 9. Эволюция распределения кластеров зародышей по размерам с учетом распада (пример1, $z = -\theta/2$, $\pi = 0.1$)

На рис. 8 приведена эволюция плотности распределения кластеров по размерам без учета распада капель. На рис. 9 приведена эволюция плотности распределения кластеров, характеризующихся неравновесным распределением по размерам, вклад в формирование которого вносит распад капель, размер которых неустойчив согласно капиллярной неустойчивости Релея. Гистограммы плотности распределения кластеров по размерам в разные моменты времени приведены на рис. 10–11. Гистограммы, соответствующие рис. 8, приведены на рис. 10, а соответствующие рис. 9 – на рис. 11.

Графики демонстрируют, что учет релеевской неустойчивости привел к бимодальному распределению капель конденсата по размерам, что важно знать при зарядовом диспергировании в процессе получения порошков.

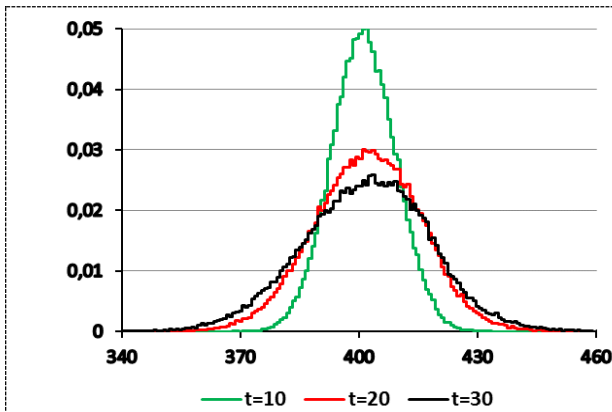


Рис. 10. Гистограммы распределения кластеров по размерам (без учета распада) для трех моментов времени

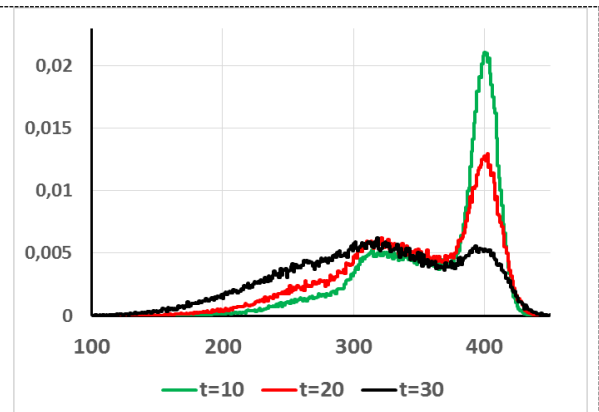


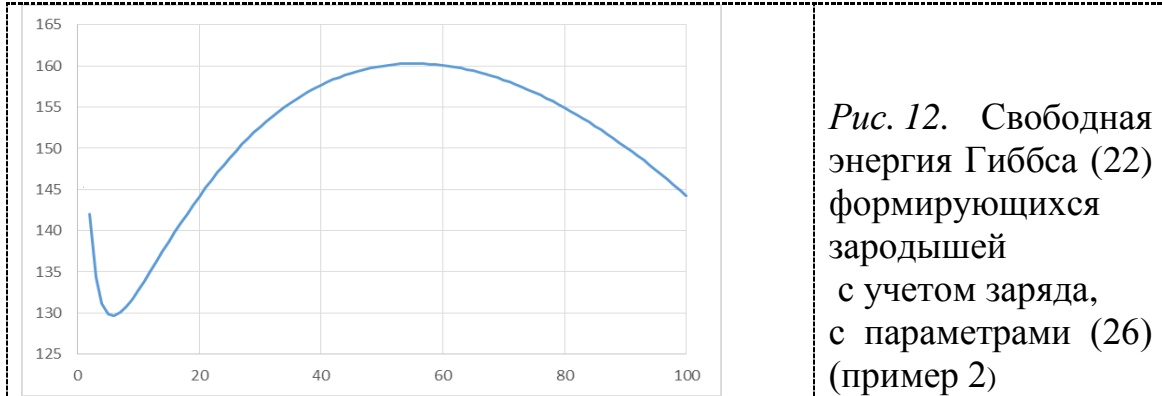
Рис. 11. Гистограммы распределения кластеров по размерам (с учетом распада)

Пример 2

С помощью предложенного алгоритма проведем исследование флуктуационной стадии фазового перехода процесса конденсации пара с учетом релеевской неустойчивости в плазме разряда, обеспечивающего температуру жидких капель в модельной плазме $T=1700\text{K}$, при давлении паров $p_v=444\text{Па}$, насыщении $S=2.0$, с зарядом 150 (в тысячах единиц заряда). В этом случае для модели (13), коэффициента диффузии и энергии Гиббса безразмерные параметры модели имеют вид:

$$a = 4.28, \quad b = 27, \quad c = 150. \quad (26)$$

Вид свободной энергии Гиббса с учетом заряда приведен на рис. 12. Функция себя ведет аналогично рис. 7, но сильно изменились границы размеров кластера.



Для рассматриваемой задачи область неустойчивости образования кластеров находится около точки перегиба $g^* = 55$. Для начального значения больше критического преобладает рост кластера.

Рассматривались два варианта задания параметров пуассоновской меры:

1 **вариант** – пуассоновская мера в (13) полагалась однородной
 $\Gamma = (0,1), \quad \pi(\theta) \equiv const \quad \Pi(\Gamma) = \int_{\Gamma} \pi(\theta) d\theta;$

2 **вариант** – пуассоновская мера в (13) полагалась неоднородной:

$$\Gamma = (0,1), \quad \pi(\theta, g) = c_1, \text{ если } g < g^* \quad \text{и} \quad \pi(\theta, g) = c_2, \text{ если } g \geq g^*. \quad (27)$$

Сначала рассмотрим вариант 1. Интенсивность пуассоновской меры принимала значения а) $\Pi(\Gamma) = 0.1$. б) $\Pi(\Gamma) = 0.15$. в) $\Pi(\Gamma) = 0.2$.

Гистограммы плотности распределения кластеров по размерам в разные моменты времени для начального значения $g_0 = 70$ при $D_0 = 0.1$ приведены на рис. 13 (без учета развала капли) и на рис. 14 (с учетом развала капли), когда параметры пуассоновской меры заданы (25), т.е. интенсивность распада $\Pi(\Gamma) = 0.1$.

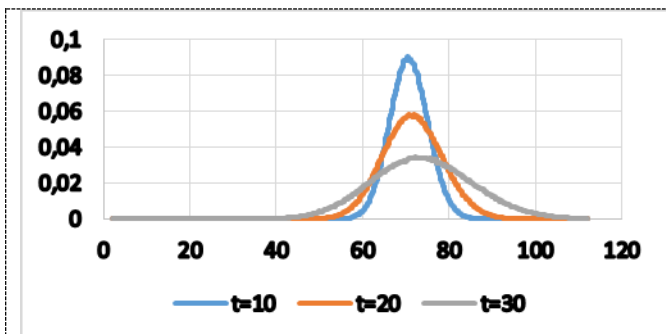


Рис. 13. Гистограммы распределения кластеров по размерам (без учета распада) для трех моментов времени ($g_0 = 70, D_0 = 0.1$)

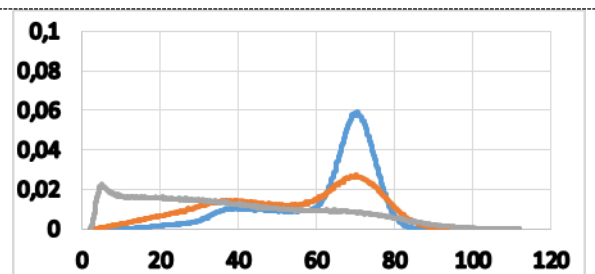


Рис. 14. Гистограммы распределения кластеров по размерам (с учетом распада) ($g_0 = 70, D_0 = 0.1, \pi = 0.1$)

Увеличение интенсивности распада приводит к уменьшению размеров кластера. Размеры кластера принимают значения, близкие к наименьшей точке перегиба, $g^* = 5$. Сравнительные рисунки эволюции кинетической функции распределения кластеров зародышей жидкости для разных интенсивностей распада приведены на рис. 15-16. Гистограммы, соответствующие рис. 15, приведены на рис. 17 (для интенсивности распада $\Pi(\Gamma) = 0.15$), а соответствующие рис. 16 – на рис. 18 (для интенсивности распада $\Pi(\Gamma) = 0.2$) в разные моменты времени для начального значения $g_0 = 70$ при $D_0 = 0.1$.

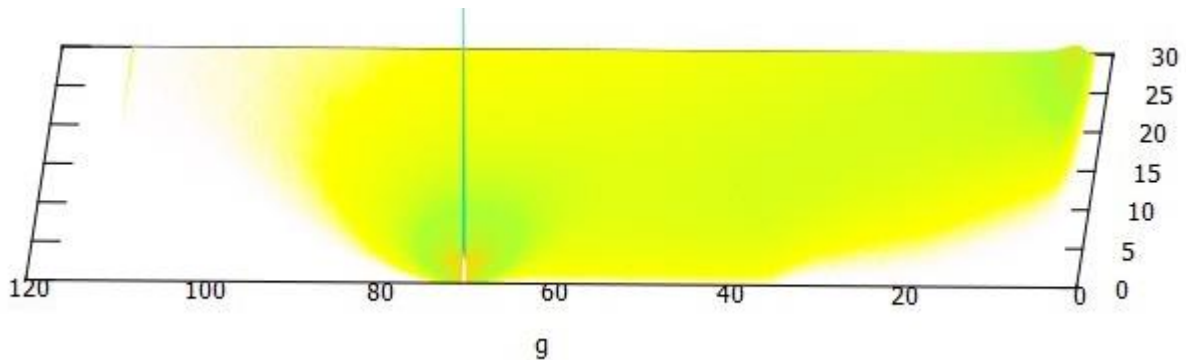


Рис. 15. Эволюция распределения кластеров зародышей по размерам с учетом распада (пример 2, $z = -\theta/2$, $\pi = 0.15$)

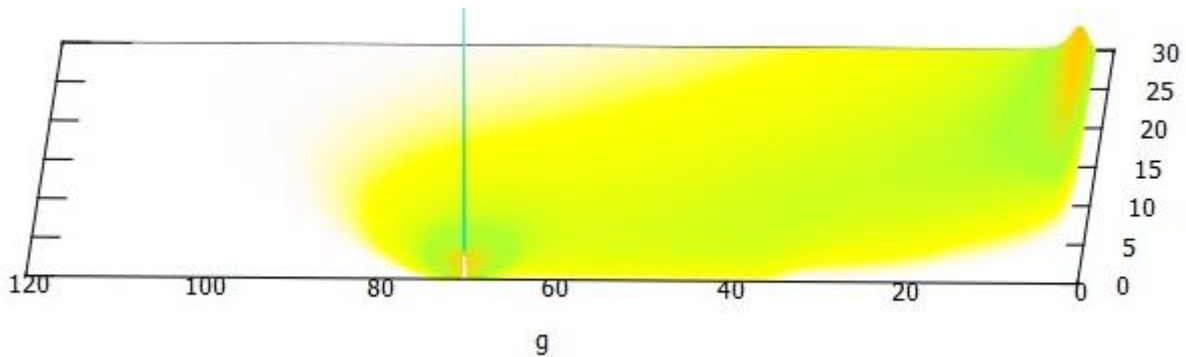


Рис. 16. Эволюция распределения кластеров зародышей по размерам с учетом распада (пример 2, $z = -\theta/2$, $\pi = 0.2$)

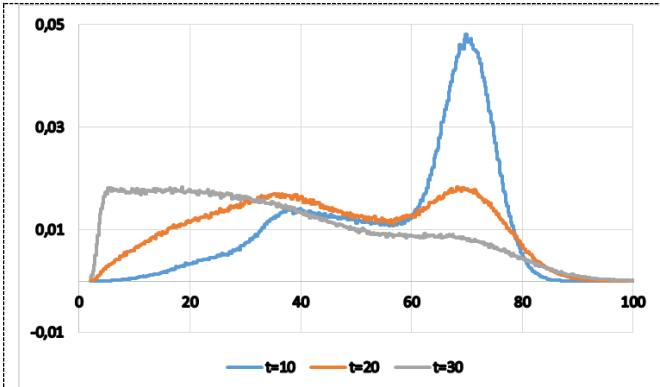


Рис. 17. Гистограммы распределения кластеров по размерам (с учетом распада) для трех моментов времени (при $g_0 = 70$, $D_0 = 0.1$, $\pi = 0.15$)

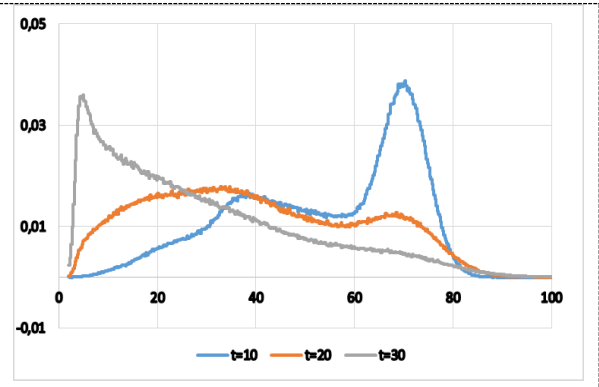


Рис 18. Гистограммы распределения кластеров по размерам (с учетом распада) ($g_0 = 70$, $D_0 = 0.1$, $\pi = 0.2$)

Теперь рассмотрим неоднородную пуассоновскую меру (вариант 2). Моделирование пуассоновской меры (27) проводилось с использованием метода максимального сечения (метод 3). На рис. 19–20 приведены полученные гистограммы.

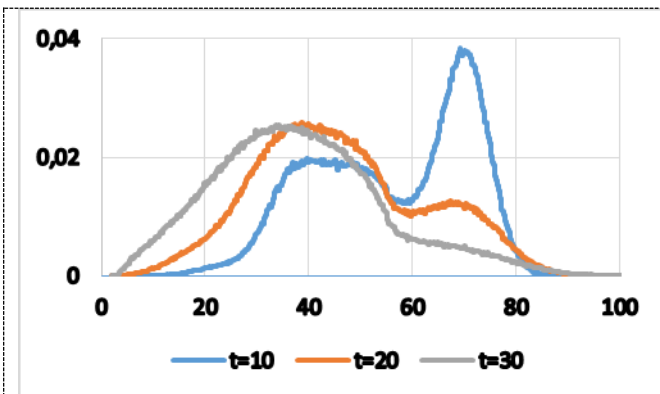


Рис. 19. Гистограммы распределения кластеров по размерам для неоднородной пуассоновской меры (27) ($g_0 = 70$, $D_0 = 0.1$, $c_1 = 0.04$, $c_2 = 0.2$)

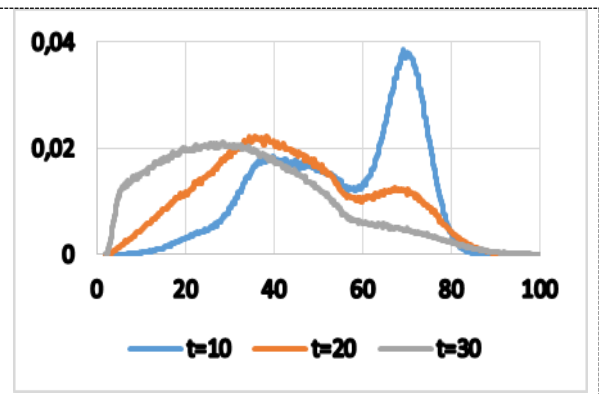


Рис. 20. Гистограммы распределения кластеров по размерам для неоднородной пуассоновской меры ($g_0 = 70$, $D_0 = 0.1$, $c_1 = 0.1$, $c_2 = 0.2$)

Как влияет коэффициент диффузии, видно на рис. 21–22, на которых изображены гистограммы плотности распределения кластеров по размерам для начального значения $g_0 = 15$ и для разных коэффициентов диффузии: $D_0 = 0.1$ (рис. 21) и $D_0 = 0.05$ (рис. 22). Из рисунков видно, что уменьшение диффузионного множителя привело к уменьшению границ размеров кластера. Так как начальное значение было меньше критического, то преобладает уменьшение размера кластера.

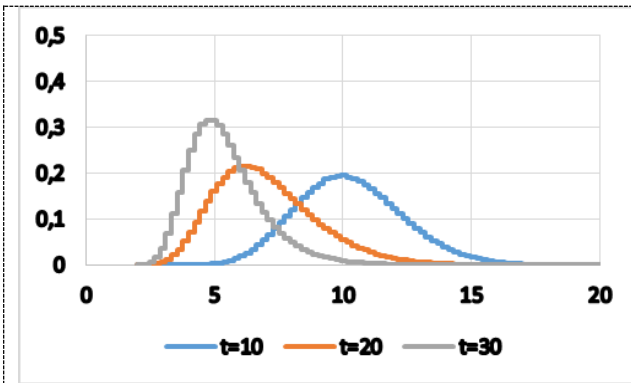


Рис. 21. Гистограммы распределения кластеров по размерам (без учета распада) для трех моментов времени ($g_0 = 15$, $D_0 = 0.1$)

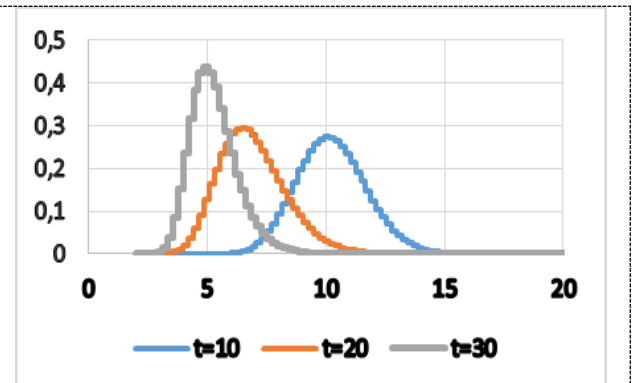


Рис. 22. Гистограммы распределения кластеров по размерам (без учета распада) для трех моментов времени ($g_0 = 15$, $D_0 = 0.05$)

Заключение

В работе рассмотрены математические модели начальной стадии фазового перехода, описывающие диффузию в фазовом пространстве размеров кластеров, которые дополнены моделью химической реакции деления капель расплава, которую можно реализовать в разряде плазмы. Исследовано СДУ с пуассоновской составляющей, соответствующее уравнению Колмогорова–Феллера, в которое для учета заряда капли в стохастическое дифференциальное уравнение добавлен интегральный член.

Проведенные расчеты показали, что стадию диффузионного расплывания начального распределения кластеров (например, одного размера, вводимых в пары при заданных температуре и давлении пара) наличие заряда на кластерах зародышей приводит к возникновению капиллярной неустойчивости и к развалу капли по критерию Релея, создавая при этом бимодальный вид неравновесной функции распределения зародышей по размерам. Варьируя условия зарядки капель расплава, можно получать наноразмерные порошки. Ранее обнаруженная в исследованиях флуктуационная неустойчивость начальной стадии фазового перехода 1-го рода дополнена возможностью численного анализа другого типа неустойчивости, а флуктуации заряда на частицах пылевой плазмы могут быть положены в обоснование механизма ускорения пылевых частиц в космосе. Процесс конденсации аналогичен образованию зародышей пористости в поверхности, наблюдаемых при имплантации ионов инертного газа, и вакансий в решетке твердого тела [39–45].

Для решения полученного СДУ применен алгоритм моделирования, использующий устойчивый обобщенный метод типа Розенброка и методы моделирования однородных и неоднородных пуассоновских потоков.

Получены оценки плотности распределения кластеров по размерам, исследованы зависимости математического ожидания и дисперсии размеров кластеров от начальных значений и от заряда капель.

Проведенные исследования демонстрируют возможности приложения СДУ к задачам газовой динамики. Построенная модель может быть использована для моделирования технологических процессов диспергирования материала (использование которого возможно для производства зерен защитного покрытия, порошков заданного размера и различных наноразмерных материалов).

Список литературы

1. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука. 1983 (416).
2. Михайлов Г.А., Войтишек А.В. Численное статистическое моделирование. Методы Монте-Карло. М.: Изд. центр "Академия", 2006.
3. Artemiev S.S., Averina T.A. Numerical solution of SDE // Soviet J. Numer. Anal. Math. Modelling. 1988. V. 3. № 4. P. 267 - 285.
4. Аверина Т.А., Артемьев С.С. Новое семейство численных методов решения стохастических дифференциальных уравнений // ДАН СССР. 1986. Т. 288. № 4. С. 777-780.
5. Змиевская Г.И. Численные стохастические модели неравновесных процессов // Матем. моделирование. 1996. Т. 8. № 11. С. 3-40.
6. Змиевская Г.И. Стохастические аналоги неравновесных столкновительных процессов // Физика плазмы. 1997. Т. 23. № 4. С. 368-383.
7. Змиевская Г.И. Флуктуационная стадия фазового перехода // «Энциклопедия низкотемпературной плазмы» (Сер. Б). Ред. Фортов В.Е.: Т. VII. Матем. моделирование в низкотемпературной плазме. Кн. 3. Ред. Попов Ю.П. — М.: ЯНУС К, 2009.
8. Zmievskaia G.I., Averina T.A., Bondareva A.L. Numerical solution of stochastic differential equations in the sense of Stratonovich in an amorphization crystal lattice mode 1 // Applied Numerical Mathematics. International Conference «Difference Schemes and Applications» in Honor of the 90-th Birthday of Professor V.S. Ryaben'kii. 2015. V. 93. July 2015. P. 15–29 <https://doi.org/10.1016/j.apnum.2014.05.006>
9. Сигов Ю.С. Вычислительный эксперимент: мост между прошлым и будущим физики плазмы. Избр. тр. // Сост. Змиевская Г.И., Левченко В.Д. М.: Физматлит, НАУКА, 2001. 288 с.
10. Averina T.A., Zmievskaia G.I. Numerical modeling of the initial fluctuation condensation stage with charge drops // IOP Conf..Series: Mater. Science and

Eng. 2016. V. 158. № 1 <http://iopscience.iop.org/1757-899X/158/1/012010A>.

11. Аверина Т.А. Устойчивые численные методы решения стохастических дифференциальных уравнений в смысле Стратоновича // Вестник Бурятского Гос. Унив. 2012. № 9. С. 91-94.
12. Колмогоров А.Н. Об аналитических методах в теории вероятностей - УМН, 1938, вып. 5. (Впервые на немецком языке: Kolmogoroff A.N. Ueber die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung. - Math. Ann., 1931, v. 104, p. 415- 458.)
13. Тихонов В.И., Миронов М.А. Марковские процессы. - М.: Советское радио, 1977. (488 с.)
14. Fokker. Ann. D. Phys., t. 43, cnh. 812, 1914.
15. Plank. Sitzungsber. D. Preuss. Akad. 10 Mai 1917.
16. Bashelie. Les probabilities a plusieurs variables, Ann. de l'Ecole norm., vol. 27, p. 339, 1910.
17. Стратонович Р.Л. Избранные вопросы теории флуктуаций в радиотехнике. М.: Советское радио. 1961.
18. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М. Мир, 1964.
19. Баруча-Рид А.Т. Элементы теории марковских процессов и их приложения. М.: Наука. 1969.
20. Бернштейн С.Н. Принципы теории стохастических дифференциальных уравнений// Тр. Физ.-мат. ин-та им. Стеклова. 1934, т. 5. С. 95-124.
21. Bernstein S. Equations differentielles stochastiques. - Act. Sci. et Ind., 738, Conf. intern. Sci. Math. Univ. Cneve. - Paris: Herman. 1938, p. 5-31.
22. Гихман И.И. Об одной схеме образования случайных процессов. - Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 6, с. 961-964.
23. Гихман И.И. О некоторых дифференциальных уравнениях со случайными функциями. - Укр. мат. Журн., 1950, т. 2, № 4, с. 45-69.
24. Гихман И.И. К теории дифференциальных уравнений случайных процессов. Укр. мат. Журн., 1950, т. 2, № 4, с. 37-63.
25. Ito K. Differential equations determining Markov processes. - Zenkoku Shijo Sugaka Danwakai, 1942, v. 244, № 1077, p. 1352-1400.
26. Ito K. Stochastic integral// Proc. Imperial Acad., Tokyo. 1944. Vol.20. P.519-524.
27. Гихман И.И., Скороход А.В. Стохастические дифференциальные уравнения. - Киев: Наук. Думка, 1968. – 356 с.
28. Гихман И.И., Скороход А.В. Стохастические дифференциальные уравнения и их приложения. - Киев: Наук. Думка, 1982. – 611 с.
29. Стратонович Р.Л. Условные марковские процессы и их применение к теории оптимального управления. М.: МГУ, 1966. - 319 с.
30. Скороход А.В. Исследования по теории случайных процессов. Киев. Изд-во КГУ, 1961.

31. Крылов Н.В. Об одной оценке из теории стохастических интегралов. Теор. вер. и ее прим., 1971, т. 16, № 3, с. 446-457.
32. Крылов Н.В. Управляемые процессы диффузионного типа. М.: Наука, 1977, 398 с.
33. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525.
34. Григорьев А.И. Капиллярные электростатические неустойчивости. – Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова. 2000.
35. Параев Ю.И. Введение в статистическую динамику процессов управления и фильтрации. - М.: Сов. радио. 1976.
36. Marujama G. Continuous Markov process and stochastic equations // Rend. Circ. Math. Palermo. 1955. Ser. 2. № 4. P. 48.
37. Аверина Т.А. Методы статистического моделирования неоднородного пуассоновского ансамбля // СибЖВМ. 2009. Т. 12, № 4. С. 361-374.
38. Taylor G.I. 1964 Disintegration of water drops in an electric field Proc. R. Soc. London A280 pp. 383–397.
39. Zmievskaya G.I., Bondareva A.L., Levchenko V.D., Levchenko T.V. A kinetic stochastic model of blistering and nanofilm islands deposition: self-organization problem // Journal of Physics D: Appl.Phys. 2007. Vol. 40. P. 4842–4849.
40. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л. Кинетика возникновения пористости и изменение свойств материалов в численных моделях // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 8. С. 33-40.
41. Аверина Т.А., Змиевская Г.И., Бондарева А.Л., Хилков С.А. Решение уравнений стохастического аналога неравновесной стадии фазового перехода и пористость карбида кремния. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2016. № 21. doi:10.20948/prepr-2016-21 http://keldysh.ru/papers/2016/prep2016_21.pdf
42. Zmievskaya G.I., Averina T.A., Bondareva A.L. Numerical solution of stochastic differential equations in the sense of Stratonovich in an amorphization crystal lattice model // Applied Numerical Mathematics. V. 93. July 2015. P. 15-29.
43. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л. Кристаллические островки тонких пленок полупроводника // Физика плазмы. 2011. Т. 37. № 1. С. 93-102.
44. Востриков А.А., Дубов Д.Ю. Реальные свойства кластеров и модель конденсации. Новосибирск. Институт теплофизики СО АН СССР. Препринт № 112. 1984.
45. Bondareva A., Zmievskaya G., Levchenko T. Radiation damage thin coating of silicon carbide // Journal of Physics: Conf. Series 510 (25th IUPAP Conf. on Computational Physics (CCP2013)), 012010 doi:10.1088/1742-6596/510/1/012010 (2014)

Оглавление

Введение	3
О связи уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова и стохастических дифференциальных уравнений	5
Модель кластеризации и используемые приближения	11
Стохастическое дифференциальное уравнение для модели флуктуационной стадии конденсации	13
Алгоритмы и методы решения стохастических дифференциальных уравнений	14
Численное исследование модели без учета заряда капель	17
Численное исследование модели с учетом заряда капель	21
Заключение.....	28
Список литературы.....	29