

ВАЛЕРИЙ ПАДОХИН*

СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕХАНОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПОЛИМЕРАХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

STOCHASTIC MODELLING STRUCTURAL CHANGES
IN POLYMERS AND INORGANIC SUBSTANCES

А н н о т а ц и я

Разработанные стохастические модели чрезвычайно удобны для проведения вычислительных экспериментов, для решения оптимизационных и инженерных расчетных задач. Они являются основой для формирования компьютерного банка типовых моделей механохимических процессов в неорганических веществах и высокомолекулярных соединениях, необходимого для построения автоматизированного систем расчета и проектирования нового активационного оборудования, а также ресурсосберегающих технологий на их основе.

Ключевые слова: стохастические модели, механоструктурные превращения, активационное оборудование

A b s t r a c t

The developed stochastic models are extremely convenient for carrying out of computing experiments, for the decision optimization and engineering settlement tasks. They are a basis for formation of computer bank of typical models mechanical-chemical processes in inorganic substance and the high-molecular connections, the automated calculation necessary for construction systems and designing new активационного the equipment, and also ресурсосберегающих technologies on their basis.

Keywords: stochastic models, mechanicalstructure transformations, activations equipment

* Д.т.н. профессор Валерий Падохин, Институт Химии Растворов РАН, Иваново.

1. Введение

Механическая активация и механохимическая модификация полимеров и неорганических веществ находят все более широкое применение как в химии, так и в химической технологии. Методы механической активации веществ играют все большую роль в решении фундаментальных проблем физической химии, химии и физики твердого тела, биохимии и т.п. Они являются фундаментом для создания энергоресурсосберегающих механохимических технологий новых материалов с заданными свойствами. Примеры применения методов механической активации, механохимии при создании энергоресурсосберегающих технологий переработки полимеров и неорганических веществ чрезвычайно многообразны. Среди этих примеров можно выделить следующие уникальные механохимические технологии: синтеза водорастворимых форм лекарственных препаратов, получения гелеобразных композиционных материалов на основе полисахаридов, вскрытия минерального сырья и др. В настоящее время в области механохимии полимеров и неорганических веществ накоплен большой объем экспериментальной информации, нуждающейся в теоретическом анализе и обобщении. Главным инструментом теоретического анализа элементарных процессов, происходящих при механической активации и механохимической модификации разных по своей природе систем, может служить математическое моделирование и вычислительный эксперимент. При этом надо учитывать тот факт, что, по своей физической сущности, механохимические процессы имеют двоякую вероятностно-детерминированную природу.

Вероятностная составляющая сущности механохимических процессов обусловлена случайным характером механических воздействий на обрабатываемые вещества в оборудовании (мельницах, диспергаторах, генераторах кавитации и т.п.), флуктуационными явлениями в веществе и окружающей среде. Кроме того, следует обратить внимание и на то, что механохимические процессы протекают, как правило, в условиях далеких от равновесия.

Поэтому для теоретического анализа процессов, которые происходят и при механической активации и механохимической модификации полимеров, а также неорганических веществ, целесообразно использовать методы современной неравновесной статистической термодинамики и, в частности, методы теории стохастических марковских процессов [1-4].

2. Стохастические марковские модели механодеструкции полимеров

Механодеструкция полимеров протекает в самых различных технологических процессах их механической обработки. Она может быть также целенаправленно инициируема в механохимических технологиях синтеза новых композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Известно, что основным следствием механодеструкции полимеров является изменение молекулярно-массового распределения. При механической обработке полимерных дисперсных материалов в системах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, наряду с изменением молекулярно-массового распределения (ММР), как правило, изменяется и распределение частиц дисперсной фазы по размерам. Характер эволюции ММР и кинетика механодеструкции

струкции зависят от множества различных факторов: химической природы полимера, его фазового состояния, физико-химических свойств среды, способа подвода механической энергии к веществу извне и др. Многообразие и сложность элементарных процессов, протекающих при механодеструкции полимеров и отсутствие единого методологического базиса значительно затрудняют разработку корректных математических моделей механодеструкции полимеров. Фундаментом для конструирования математических моделей механодеструкции высокомолекулярных соединений может служить, как было указано выше, теория случайных марковских процессов. С помощью формального аппарата теории марковских процессов могут быть построены математические модели механодеструкции полимеров различной сложности: интегро-дифференциальные (скачкообразные), диффузионные, дискретные (разрывные) и комбинированные.

Из множества различных функций, применяемых в физико-химии полимеров для описания ММР, выберем в качестве базовой числовую плотность распределения макромолекул полимера по длинам $-P(r, t)$ [5, 6]. Будем полагать далее, что процесс изменения длин макромолекул полимера при механических воздействиях является случайным и марковским. Тогда для переходных вероятностей может быть записано нелинейное интегральное уравнение Чепмена-Колмогорова [3, 7-9]. Роль обобщенной переменной в этом уравнении играет длина макромолекулы. Так как это уравнение хорошо известно в специальной литературе, то мы его здесь приводить не будем. Из уравнения Чепмена-Колмогорова при определенных допущениях, которые оговорены в работах [2, 7, 9] может быть получено интегро-дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию числовой плотности распределения макромолекул по длинам в процессе механодеструкции

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = -a(r, t) \cdot P(r, t) + \int_r^{r_m} a(r', t) \cdot \varphi(r/r', t) \cdot P(r', t) dr' \quad (1)$$

В уравнении (1) функции $-a(r, t)$ и $\varphi(r/r', t)$ задают, соответственно, плотность вероятности скачкообразного акта разрыва макромолекулы длиной r и плотность вероятности образования макромолекулы (или же ее фрагмента) длиной r при разрушении макромолекулы длиной r' . Уравнение (1) следует интегрировать в пределах от r до r_m .

Для замыкания математического описания процесса механодеструкции с помощью уравнения (1) необходима дополнительная информация о виде функций $-a(r, t)$ и $\varphi(r/r', t)$. Ее можно получить аналитическим путем или же из специально поставленных экспериментальных исследований. Отметим, что вывод интегродифференциального уравнения кинетики механодеструкции макромолекул из уравнения Колмогорова-Чепмена позволяет дать ясную вероятностную трактовку функциям $-a(r, t)$ и $\varphi(r/r', t)$: функция $-a(r, t)$ задает плотность вероятности выхода частиц из класса размеров r функция $\varphi(r/r', t)$ определяет плотность вероятности того, что выйдя (при деструкции) из класса размеров r' макромолекула попадает в класс размеров r .

Проведем далее анализ эволюционного уравнения механодеструкции (1). Введем в рассмотрение функции распределения $F(r, t)$, $R(r, t)$ и кумулятивную функцию $\Phi(r/r', t)$, характеризующие интегральные параметры ММР

$$F(r, t) = \int_0^r P(\xi, t) d\xi; \quad R(r, t) = \int_r^{r_m} P(\xi, t) d\xi \quad (2)$$

$$F(r, t) + R(r, t) = 1; \quad F(0, t) = R(r'_m, t) = 0 \quad (3)$$

$$\Phi(r/r', t) = \int_0^r \varphi(\xi, r', t) d\xi \quad (4)$$

Очевидно, что $F(r, t)$ определяет здесь относительную долю частиц с размером, меньшим r ; $R(r, t)$ – относительную долю макромолекул с размерами большими r ; $\Phi(r/r', t)$ задает вероятность образования макромолекулы длиной меньшей r , при деструкции макромолекулы размером r' в момент времени t .

Учтем также соотношения

$$P(r, t) = \frac{\partial F(r, t)}{\partial r} = -\frac{\partial R(r, t)}{\partial r}; \quad \varphi(r/r', t) = \frac{\partial \Phi(r/r', t)}{\partial r} \quad (5)$$

Принимая во внимание (5), запишем уравнение (1) в виде

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = -a \cdot (r, t) \cdot P(r, t) + \int_r^{r_{\max}} P(r', t) \cdot a(r', t) \cdot \frac{\partial \Phi(r/r', t)}{\partial r} \quad (6)$$

Преобразуем интеграл в уравнении (6), опираясь на правила дифференцирования по параметру

$$\int_r^{r_{\max}} P(r', t) \cdot a(r', t) \cdot \frac{\partial \Phi(r/r', t)}{\partial r} dr' = \frac{\partial}{\partial r} \left[\int_r^{r_{\max}} P(r', t) \cdot a(r', t) \cdot \Phi(r/r', t) dr' \right] - \quad (7)$$

$$-P(r_{\max}, t) \cdot a(r_{\max}, t) \cdot \Phi(r/r_{\max}, t) + P(r, t) \cdot a(r, t) \cdot \Phi(r/r_{\max}, t)$$

После подстановки соотношения (7) в уравнение (6), с учетом того, что $P(r_{\max}, t) = 0$ и $\varphi(r/r, t) = 1$, получим

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\int_r^{r_{\max}} P(r', t) \cdot a(r', t) \cdot \Phi(r/r', t) dr' \right) \quad (8)$$

Проинтегрировав уравнение (8) по r от ξ до r_{\max} и принимая во внимание выражение (2), приходим к стохастическому интегродифференциальному уравнению

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = \int_{\xi}^{r_{\max}} P(r', t) \cdot a(r', t) \cdot \Phi(\xi/r', t) dr' \quad (9)$$

Уравнение (9) иначе можно записать в виде

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = \int_{\xi}^{r_{\max}} \frac{\partial R(r', t)}{\partial r'} \cdot a(r', t) \cdot \int_0^{\xi} \Phi(\xi/r', t) d\xi dr' \quad (10)$$

Зададим функции $a(r', t)$ и $\varphi(\xi/r', t)$ в виде

$$a(r', t) = c \cdot r'; \quad \Phi(\xi, r', t) = \frac{(k+1) \cdot \xi^k}{r'^{(k+1)}} \quad (11)$$

и подставим (11) в (10). Тогда, после несложных преобразований, получим уравнение

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = c \cdot \xi^{k+1} \int_{\xi}^{r_{\max}} \frac{\partial R(r', t)}{\partial r'} \cdot \frac{dr'}{r'^k} \quad (12)$$

Здесь c и k – константы. Если же $a(r', t) = c \cdot r'^{(k+1)}$, то уравнение (10) приобретает более простой вид

$$\frac{\partial R(\xi, t)}{\partial t} = -c \cdot \xi^{k+1} \cdot R(\xi, t) \quad (13)$$

Решением уравнения (13) является известное распределение Танга

$$\begin{aligned} R(\xi, t) &= \exp(-b \cdot \xi^n) \\ b &= dt, \quad n = k + 1; \quad R(\xi, 0) = 1 \end{aligned} \quad (14)$$

Нетрудно заметить, что распределение Танга имеет такой же вид, как и распределение Розина-Рамблера, которое хорошо известно в теории диспергирования [2].

Рассмотрим далее процесс механодеструкции полимеров в растворах при их активации в аппаратах (например, генераторах кавитации) непрерывного действия. Будем описывать гидродинамическую структуру потоков дисперсной и дисперсионной фаз моделью идеального перемешивания. В этом случае макромолекулы полимера, поступающие на вход аппарата, мгновенно и равномерно распределяются по всему рабочему объему. Таким образом, средняя плотность дисперсной фазы и плотность распределения макромолекул по линейным размерам во всех точках рабочего объема активатора, а также на выходе из него оказываются равными.

Математическая модель процесса механодеструкции для аппарата идеального перемешивания непрерывного действия будет иметь следующий вид

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = -a(r, t) \cdot P(r, t) + \int_r^{r_{\max}} a(r', t) \cdot \varphi(r|r', t) \cdot P(r', t) dr' + \frac{Q}{V} [P_0(r) - P(r)] \quad (15)$$

где $P(r) = p(r) \cdot V$ – плотность распределения числа макромолекул по длинам в рабочем объеме аппарата (на выходе); $P_0(r)$ – плотность распределения числа макромолекул на входе в аппарат; Q – объемный расход дисперсной фазы через аппарат; V – рабочий объем аппарата.

При моделировании структуры потока измельчаемых частиц ячеечной моделью, поток разбивается на ряд, последовательно соединенных между собой ячеек идеального перемешивания. Математическая модель процесса эволюции ММР в данном случае будет представлять систему интегро-дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_i(r)}{\partial t} &= -a_i(r, t) \cdot P_i(r, t) + \int_r^{r_{\max}} a_i(r', t) \cdot P(r|r', t) \cdot P_i(r', t) dr' + \\ &+ \frac{Q_{i-1}}{V_{i-1}} \cdot P_{i-1}(r, t) - \frac{Q_i}{V_i} P_i(r, t) \\ & \quad i = 1 \dots m \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $P_i(r, t) = p(r, t) \cdot V_i$ – плотность распределения числа макромолекул по длинам в i -ой ячейке; m – число ячеек, на которое будет разбит рабочий объем аппарата; Q_i – объемный расход дисперсной фазы через i -ую ячейку.

Известно, что при $m \rightarrow \infty$ ячеечная модель структуры потоков трансформируется в модель идеального вытеснения. Нетрудно показать, что математическая модель процесса эволюции ММР в аппарате идеального вытеснения будет иметь следующий вид

$$\frac{\partial P'(r, t)}{\partial T} + v \cdot \frac{\partial P'(r, t)}{\partial x} = a(r, t) \cdot P'(r, t) + \int_r^{r_{\max}} a(r', t) \cdot \varphi(r|r', t) \cdot P'(r', t) dr' \quad (17)$$

Здесь $P(r, t) = p^*(r, t) \cdot S$ – числовая плотность распределения макромолекул по длинам в сечении аппарата; S – площадь сечения рабочего объема; v – линейная скорость потока.

3. Вероятностные диффузионные модели механодеструкции полимеров

Стохастические диффузионные модели кинетики механодеструкции полимеров могут быть строго выведены с помощью модифицированного уравнения Ланжевена.

Здесь, для того чтобы подчеркнуть существующую глубокую связь между различными классами стохастических моделей кинетики механодеструкции полимеров, избран другой, менее строгий, но более наглядный способ их построения: стохастические диффузионные модели выведены из интегродифференциального уравнения кинетики механодеструкции путем разложения интегродифференциального оператора в ряд по дифференциальным.

В некоторых случаях, используя это разложение, можно аппроксимировать интегродифференциальное уравнение механодеструкции диффузионной моделью. Для анализа интегродифференциального уравнения кинетики механодеструкции, в первом приближении, такое представление вполне приемлемо и, более того, целесообразно. Целесообразность этого представления связана с тем, что, как известно, „рецептурных” методов решения интегродифференциальных уравнений нет, в то время как для диффузионных уравнений, в теории марковских процессов, накоплен богатейший арсенал аналитических методов решения.

Стохастические дифференциальные уравнения кинетики механодеструкции, рассмотренные в настоящем разделе, возникают как вспомогательный „инструмент” для нахождения коэффициентов сноса и диффузии диффузионного уравнения. Возвращаясь к первым строкам этого раздела, хотелось бы еще раз подчеркнуть, что для строгого конструирования диффузионных уравнений кинетики механодеструкции необходимо использовать динамические уравнения Ланжевена и процедуры нахождения коэффициентов сноса и диффузии, известные в теории стохастических дифференциальных уравнений.

Для стохастических дифференциальных и диффузионных уравнений, наряду с классическими, традиционными методами, развиты специально разработанные методы их решения, в частности, интегрирование в функциональных пространствах. Представление решений стохастических дифференциальных и диффузионных уравнений кинетики механодеструкции в виде функциональных интегралов (интегралов

по траекториям) отличается наглядностью и информативностью, позволяя проследить, как из случайных траекторий процесса формируется детерминистическая траектория. Следует правда, отметить, что интегралы по траекториям поддаются прямому вычислению лишь в немногих частных случаях. Однако в настоящее время, хорошо развиты методы их приближенного вычисления.

По своей сущности, концепция интегрирования в функциональных пространствах перекликается с принципом максимума информационной энтропии, сформулированным Джейнсом и развитого в синергетике Хакеном [10].

Опираясь на принцип максимума информационной энтропии, можно также строить интегралы по траекториям для описания механодеструкции, а затем с их помощью выводить соответствующие дифференциальные и диффузионные уравнения.

Необходимо особо подчеркнуть, что стохастические диффузионные модели эволюции ММР адекватно описывают относительно медленные изменения наблюдаемой случайной величины на малых отрезках времени. Иначе говоря, «случайные воздействия» в динамических уравнениях Ланжевена должны изменяться во времени гораздо быстрее, чем сама наблюдаемая величина-длина макромолекулы.

Ограничившись этими замечаниями, перейдем к выводу и анализу диффузионных моделей кинетики механодеструкции.

Обратимся к уравнению (1). Введем в рассмотрение условную плотность вероятности перехода измельчаемых частиц из класса размеров r' в класс размеров r

$$U(r/r', t) = a(r', t) \cdot \varphi(r/r', t) \quad (18)$$

Учтем также, что

$$\int_r^{r_{\max}} U(r'/r, t) dr' = a(r, t) \quad (19)$$

Тогда, подставив (18) и (19) в уравнение (1), получим

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \int_r^{r_m} dr' [U(r/r', t) \cdot P(r', t) - U(r'/r, t) \cdot P(r, t)] \quad (20)$$

Разложим интегральный оператор уравнения (20) в ряд по дифференциальным операторам в точке r , тогда получим

$$\frac{\partial}{\partial r} P(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^n [\alpha_n(r, t) \cdot P(r, t)] \quad (21)$$

В уравнении (21) величины $\alpha_n(r, t)$ представляют собой моменты частоты переходов макромолекул $U(r'/r, t)$.

Предположим, что $\alpha_n(r, t) = 0$ для $n > 3$. В этом случае уравнение (21) упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r, t) = -\frac{\partial}{\partial r} [\alpha_1(r, t) \cdot P(r, t)] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} [\alpha_2(r, t) \cdot P(r, t)] \quad (22)$$

Таким образом, получим уравнение Эйнштейна-Фоккера-Планка (Э-Ф-П), описывающее в нашем случае процесс механодеструкции в диффузионном приближении.

В литературе по теории случайных процессов уравнение (22) называют иногда обобщенным уравнением Э-Ф-П.

Коэффициенты $\alpha_1(r, t)$ и $\alpha_2(r, t)$ – называют, соответственно, коэффициентами сноса и диффузии, причем в нашем случае $\alpha_1(r, t)$, отвечает за среднюю скорость механодеструкции, а $\alpha_2(r, t)$ характеризует влияние интенсивности случайных сил на скорость механодеструкции. Коэффициенты $\alpha_1(r, t)$ и $\alpha_2(r, t)$ могут быть вычислены на основании обобщения экспериментальных данных или найдены аналитически.

Наиболее последовательный и строгий путь нахождения коэффициентов $\alpha_1(r, t)$ и $\alpha_2(r, t)$ связан с привлечением стохастических дифференциальных уравнений кинетики механодеструкции.

Рассмотрим изменение во времени размера отдельной макромолекулы (или же среднего размера узкой фракции макромолекул) полимера. В общем случае уравнение кинетики механодеструкции можно представить в виде [8]

$$\frac{dr}{dt} = \chi(r, t) + g(r, t) \cdot n(t) \quad (23)$$

Здесь $r(t)$ – текущий линейный размер макромолекулы; χ и g – детерминированные функции, определяющие среднюю скорость деструкции; $n(t)$ – случайная составляющая скорости деструкции, аппроксимированная гауссовским белым шумом с известными статистическими характеристиками.

Используя процедуру нахождения коэффициентов сноса и диффузии, известную в теории стохастических дифференциальных уравнений, нетрудно записать выражения для коэффициентов сноса – $\alpha_1(r, t)$ и диффузии – $\alpha_2(r, t)$

$$\begin{aligned} \alpha_1(r, t) &= \chi(r, t) + \frac{N_0}{4} \cdot g(r, t) \cdot \frac{\partial g(r, t)}{\partial r} = \chi(r, t) + \frac{1}{4} \cdot \frac{\partial \alpha_2(r, t)}{\partial r} \\ \alpha_2(r, t) &= N_0 \cdot \frac{g^2(r, t)}{2} \end{aligned} \quad (24)$$

Подставив выражения (24) в уравнение (22) после простых преобразований получим диффузионное уравнение кинетики механодеструкции в виде

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial [\chi(r, t) \cdot P]}{\partial r} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{P}{2} \cdot \frac{\partial \alpha_2(r, t)}{\partial r} - \frac{\partial [\alpha_2(r, t) \cdot P]}{\partial r} \right] \quad (25)$$

Известно, что аналитическое решение нестационарного уравнения (25) удастся получить для небольшого числа частных случаев. Если же коэффициенты α_1 и α_2 не зависят от времени, а граничные условия являются условиями нулевого потока, то уравнение (25) переходит в линейное дифференциальное уравнение первого порядка, определяющее стационарную плотность распределения макромолекул по длинам $P_{st}(r)$.

$$\frac{dP_{st}(r)}{dr} = \left(\frac{2 \cdot \chi(r)}{\alpha_2(r)} - \frac{\alpha_2(r)}{2} \cdot \frac{d\alpha_2(r)}{dr} \right) P_{st}(r) \quad (26)$$

Решая уравнение (26), приходим к выражению для стационарного распределения макромолекул по линейным размерам, которое устанавливается при $t \rightarrow \infty$.

$$P_{s,t}(r) = \frac{C_1}{g(r)} \cdot \exp\left(\frac{4}{N_0} \cdot \int_{r_1}^{r_2} \frac{\chi(r)}{g^2(r)} dr\right) \quad (27)$$

здесь C_1 – постоянная, вычисляемая из условий нормировки.

Рассмотрим один из частных случаев уравнения (23), который иллюстрирует плодотворность развиваемого подхода.

Предположим, что $\chi(r,t) = -kr \ln\left(\frac{r}{r_n}\right)$; $g(r,t) = kr$, тогда уравнение (23) принимает вид

$$\frac{dr(t)}{dt} = -kr \ln\left(\frac{r}{r_m}\right) + kmr(t), \quad 0 < r < \infty \quad (28)$$

Воспользовавшись формулой (27), выпишем сразу уравнение для предельного распределения макромолекул полимера по длинам

$$P_{st}(r) = \frac{1}{\delta \cdot r \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{\ln r - \ln r_\infty}{2 \cdot \delta^2}\right], \quad \text{где } \delta^2 = \frac{k \cdot N_0}{4} \quad (29)$$

Это известно в литературе по физико-химии полимеров логарифмически-нормальное распределение макромолекул по длинам, именуемое законом Кремера-Лансинга.

В контексте развиваемого статистического подхода к описанию процессов механодеструкции существенный интерес представляет выявление связи системы распределений Пирсона со стохастическим дифференциальным уравнением их порождающих. Покажем, что таким уравнением является стохастическое дифференциальное уравнение кинетики механодеструкции вида, которое не трудно получить из уравнения (23) при условии выполнения допущений $\chi(r,t) = -(k' + z(t)) \cdot r(t)$, $g(r,t) = 1$

$$\frac{dr(t)}{dt} = -(k' + z(t)) \cdot r(t) + n(t) \quad (30)$$

здесь $r(t)$, так же, как и k' – константа, (параметр); соответственно $z(t)$ и $n(t)$ – параметрический и аддитивный случайные процессы, которые являются коррелированными между собой белыми шумами с математическими ожиданиями m_z и m_n ; интенсивностями G_Z и G_N (для удобства записи формул интенсивность белого шума $n(t) - N$ здесь переобозначена через G_N) и взаимной интенсивностью G_{ZN} .

Случайные функции $z(t)$ и $n(t)$ в уравнении (30) характеризуют стохастичность физико-механических свойств обрабатываемого полимера и воздействий на него рабочих органов активатора. Соответствующее (30) уравнение ЭФП, описывающее эволюцию плотности распределения макромолекул по длинам примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[\left(k' + m_z - \frac{1}{2} \cdot G_z \right) r + \frac{1}{2} \cdot G_{zN} - m_n \right] \right\} + \\ + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left\{ \left[G_z \cdot r^2 - 2 \cdot G_{zN} r + G_N \right] \cdot P \right\} \end{aligned} \quad (31)$$

Для стационарной плотности вероятности из уравнения (31), с учетом значений коэффициентов «сноса» и «диффузии», получим уравнение

$$\frac{dP(t)}{dr} = \frac{r - c'}{b_0 + b_1 r + b_2 r^2} \cdot P(t) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} c' = \frac{G_{zN} + 2 \cdot m_n}{2 \cdot (k' + m_z) + G_z}; \quad b_0 = -\frac{G_N}{2 \cdot (k' + m_z) + G_z} \\ b_1 = \frac{2 \cdot G_{zN}}{2 \cdot (k' + m_z) + G_z}; \quad b_2 = -\frac{G_z}{2 \cdot (k' + m_z) + G_z} \end{aligned} \quad (33)$$

Общее решение уравнения (32) можно записать, используя соотношение (27). Оно имеет вид

$$P_{st}(r) = C^* \cdot \exp\{f(r)\} \quad (34)$$

где

$$f(r) = \left\{ \begin{aligned} & \ln \left(2 \cdot B \cdot \left(\frac{-k' - m_z}{G_N} + 2 \cdot \left[m_z - \frac{(k' + m_z) \cdot G_{zN}}{G_{zN}} \right] \right) \times \right. \\ & \quad \left. \times \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \cdot \operatorname{arctg} \frac{G_z r - G_{zN}}{\Delta}, \Delta > 0; \right. \\ & \left. \ln \left(2 \cdot B \cdot \left(\frac{-k' + m_z}{G_N} - 2 \cdot \left[m_n - \frac{(k' + m_z) \cdot G_{zN}}{G_N} \right] \right) \times \frac{1}{G_z \cdot r - G_{zN}}, \Delta = 0 \right) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

а C^* – постоянная нормировки.

$$\Delta = G_N \cdot G_z - G_{zN}^2; \quad 2 \cdot B = G_z \cdot r^2 - 2 \cdot G_{zN} \cdot r + G_N \quad (36)$$

Для построения заданной плотности вероятности распределения частиц по размерам – $P(r)$ достаточно знания первых четырех моментов. Найдем взаимосвязь параметров модели с моментами распределения. Запишем уравнение (32) в виде

$$\left(b_0 + b_1 \cdot r + b_2 \cdot r^2 \right) \frac{dP(t)}{dr} = (r - c') \cdot P(t) \quad (37)$$

Умножая обе части уравнения (37) на r^ν , интегрируя по r и переходя к начальным моментам получим (при $P(\pm\infty) = 0$)

$$\nu \cdot b_0 \cdot \alpha_{\nu-1} - [(\nu+1) \cdot b_1 - c'] \cdot \alpha_\nu + [(\nu+2) \cdot b_2 + 1] \cdot \alpha_{\nu+1} = 0 \quad (38)$$

где α_ν – начальный момент ν -ого порядка.

Полагая последовательно в уравнении $v = 0, 1, 2$, с учетом того, что $\alpha_0 = 1$, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} 2 \cdot b_2 \cdot \alpha_1 + b_1 + 0 \cdot b_0 - c' &= -\alpha_1 \\ 2 \cdot b_2 \cdot \alpha_2 + 2 \cdot b_1 \cdot \alpha_1 + b_0 - \alpha_1 \cdot c' &= -\alpha_2 \\ 4 \cdot b_2 \cdot \alpha_3 + 3 \cdot b_1 \cdot \alpha_2 + 2 \cdot b_0 \cdot \alpha_1 - \alpha_2 \cdot c' &= -\alpha_3 \\ 5 \cdot b_2 \cdot \alpha_4 + 4 \cdot b_1 \cdot \alpha_3 + 3 \cdot b_0 \cdot \alpha_2 - \alpha_3 \cdot c' &= -\alpha_4 \end{aligned} \quad (39)$$

Уравнения (40) позволяют определить параметры c' , b_0 , b_1 , b_2 , если известны первые четыре момента $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ распределения $P_{st}(t)$. Величины G_N, G_Z, G_{ZN}, m_n можно вычислить с помощью соотношений

$$G_Z = -\frac{2 \cdot b_2 \cdot (k' + m_z)}{b_2 + 1}; \quad G_N = -\frac{2 \cdot b_0 \cdot (k' + m_z)}{b_2 + 1} \quad (40)$$

$$G_{ZN} = -\frac{b_1 \cdot (k' + m_z)}{b_2 + 1}; \quad m_n = \frac{(k' + m_z) \cdot (2 \cdot C^* - b_1)}{2 \cdot b_2 + 1} \quad (41)$$

Таким образом, зная первые четыре дифференциальные функции момента распределения, можно определить стационарную плотность распределения частиц по размерам и идентифицировать параметры модели описываемой уравнением (31). Необходимо отметить, что параметры G и m_z при этом, как правило, задают.

Рассмотрим далее в качестве примера один из простейших случаев.

Пусть $G_Z = G_{ZN} = 0, m_z = 0$; а $c' = m_n/k', b_0 = G_N/2k', b_1 = 0, b_2 = 0$. Тогда функция имеет вид

$$f(r) = -\frac{k'}{G_N} \cdot \left(r^2 - \frac{2 \cdot m_n}{k'} \cdot r \right) \quad (42)$$

Плотность вероятности распределения частиц по размерам принимает вид нормального закона

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot D}} \cdot \exp \left\{ -\frac{2 \cdot D}{(r - m)^2} \right\} \\ m &= \frac{m_n}{k'}; \quad D = \frac{G_N}{2 \cdot k'}. \end{aligned} \quad (43)$$

Рассмотрим далее случай, когда $f(r)$ – является усеченным нормальным распределением. Усеченный закон распределения порождается в следствие наложения ограничений на интервал возможных значений линейного размера макромолекул. Эта ситуация характерна для случая, если в одной технологической цепочке с активатором работает устройство для фракционирования макромолекул полимера (например ультрацентрифуга). Плотность усеченного распределения макромолекул по линейным размерам можно связать с плотностью нормального (полного) распределения следующим соотношением

$$f_y(r) = k_y \cdot f(r) \quad (44)$$

где k_y – нормирующий множитель, который определяется из условия

$$k_y = \int_{r_1}^{r_2} f(r) dr = 1 \quad (45)$$

или

$$k_y = \frac{1}{\int_{r_1}^{r_2} f(r) dr} \quad (46)$$

Подставим в соотношение (44) выражение для $f(r)$ и применим подстановку вида $u = r - m/\sqrt{D}$. Тогда после преобразования получим

$$k_y = \frac{1}{\Phi(U_2) - \Phi(U_1)} \quad (47)$$

где

$$U_1 = \frac{r_1 - m}{\sqrt{D}}; \quad U_2 = \frac{r_2 - m}{\sqrt{D}} \quad (48)$$

$$\Phi(U) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_0^U e^{-\frac{v^2}{2}} dv$$

Значения нормированной функции Лапласа табулированы, что позволяет использовать при расчетах на ПЭВМ стандартные программы.

Конкретная информация о взаимосвязи основных параметров модели с конструктивными и режимными параметрами активатора определенного типа может быть получена из лабораторным экспериментальных исследований. К достоинствам развиваемого подхода следует отнести возможность идентификации параметров модели с помощью аналоговой системы.

Проведем далее анализ стохастического дифференциального уравнения кинетики механодеструкции, используя метод интегрирования в функциональных пространствах [11, 12]. Заметим еще раз, что интегрирование в функциональных пространствах является общим, и, с физической точки зрения «прозрачным», методом решения стохастических дифференциальных уравнений.

Метод интегрирования в функциональных пространствах был впервые введен Смолуховским при исследовании броуновского движения, а затем развит и применен Винером (и, впоследствии, Фейнманом) для решения разнообразных задач теоретической физики. Мы обратимся к простой и наглядной версии теории интегрирования в функциональных пространствах, автором которой является Винер. Предварительно сделаем некоторые вводные замечания, которые позволят понять смысл последующих рассуждений. Запишем стохастическое дифференциальное уравнение кинетики механодеструкции в виде

$$\frac{dr}{dt} = F(r(t), n(t)) \quad (49)$$

Здесь $n(t)$ – заданный случайный процесс. Разобьем интервал времени $t - t_0$ на n интервалов длиной (эквидистантных шагов) длиной $\varepsilon = (t - t_0)$ и пусть плотности вероятностей $p(r_0, t_0; r_1, t_0 + \varepsilon; \dots; r_{n-1}, t - \varepsilon)$ известны. Тогда дифференциальное уравнение (49) можно представить в виде системы разностных уравнений

$$\begin{aligned} r_{\nu+1} - r_\nu &= \varepsilon \cdot F(r_\nu, n_\nu) \\ \nu &= 0, 1, \dots, k-1 \end{aligned} \quad (50)$$

Таким образом, реализации $(n_0, t_0, \dots, n_{k-1}, t_{k-1})$ ставится в соответствие реализация $(r_0, t_0, \dots, r_k, t_k)$. Вероятность перехода $\pi(r, t | r_0, t_0)$ получим, проведя интегрирование по всем возможным значениям r_0, \dots, r_{n-1} , соответствующим временным точкам из интервала t . С учетом (50) для функции $\pi(r, t | r_0, t_0)$ получим

$$\pi(r, t | r_0, t_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int dn_0 \dots dn_{k-1} \times p_k(r_0, t_0, \dots, r_{k-1}, t_{k-1}) \times \delta(r - r_k)(r_0, n_0, \dots, r_{k-1}) \quad (51)$$

Это выражение является интегралом Винера. Очевидно, что с помощью функции F реализации $(n_0, t_0, \dots, n_{k-1}, t_{k-1})$ ставится в соответствие значение r_k . При этом рассматривают реализации для которых $r_k = r$. Сопоставление различных значений p_k некоторой траектории можно осуществить с помощью термодинамического функционала действия. Данный функционал строится на базе функции Лагранжа $L(\dot{r}(t), r(t))$. Для вероятности перехода $(\pi(r, t | r_0, t_0))$ справедливо следующее выражение

$$\pi(r, t | r_0, t_0) = \int_{n_0}^n D \cdot \mu[r(t)] \cdot \exp \left[- \int_{t_0}^t dt' L(\dot{r}(t'), r(t')) \right] \quad (52)$$

Рассмотрим далее частный случай уравнения (23). Пусть $\chi(r, t) = -kr(t)$, $g(r, t) = 1$. Тогда уравнение кинетики механодеструкции (23) приобретет вид

$$\frac{dr(t)}{dt} = -kr(t) + n(t) \quad (53)$$

Разобьем ось времени на интервалы длиной ε и введем величины

$$n_i = (1/\varepsilon) \cdot \int_{t_i}^{t_{i+1}} n'(t') dt' \quad (54)$$

Гауссовский белый шум описывается с помощью совместного распределения вероятностей

$$p_k(n_0, t_0, \dots, n_k, t_k) = \prod_i (\varepsilon / 2\pi)^{1/2} \cdot \exp(-n_i^2 / 2) \quad (55)$$

$$p(n_0, t_0, \dots, n_k, t_k) = \prod \left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot \pi} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{n_i^2}{2} \right) \quad (56)$$

где $n_i = \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \int_{t_i}^{t_{i+1}} n(t') dt'$; ε – длина интервала разбиения временной оси.

Будем также, как и ранее считать случайный процесс гауссовским белым шумом, который описывается с помощью распределения вероятностей

$$p(n_0, t_0, \dots, n_n, t_n) = \prod_i \left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot \pi} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{n_i^2}{2} \right) \quad (57)$$

где $n_i = \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \cdot \int_{t_i}^{t_{i+1}} n(t) dt'$; ε – длина интервала разбиения временной оси.

Для функции распределения, описывающей вероятность реализации $r(t)$, будем иметь

$$p[r(t)] D\mu[r(t)] = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \int dt [r(t) + kr(t)]^2 \times JD\mu[n(t)] \right\} \quad (58)$$

здесь J – преобразования от $W(t)$ к $kr(t)$, $D\mu$ – мера в функциональном пространстве, определяемая как

$$D\mu(n) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\prod \left(\frac{\varepsilon}{2 \cdot \pi} \right)^{1/2} dn \right] \quad (59)$$

$$D\mu(r(t)) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\prod (2 \cdot \pi \cdot \varepsilon)^{-1/2} dr(t) \right]$$

Функция Лагранжа или Онзагера-Махлупа для процесса механодеструкции, описываемого уравнением (53) будет иметь вид

$$L[\dot{r}(t), r(t)] = \frac{1}{2} \cdot [\dot{r}(t) + kr(t)]^2 \quad (60)$$

Интеграл Винера для вероятности перехода с данной функцией Лагранжа вычисляется достаточно просто. После соответствующих подстановок и преобразований получим

$$p(r_0, t_0 / r, t) = \int_{r_0}^r D\mu[r(t')] \exp \left[-\int_{t_0}^t dt' L(\dot{r}(t'), r(t')) \right] = \\ (2\pi)^{-1/2} \sigma(t)^{-1} \exp \left[\frac{1}{2} \frac{\left(r - e^{-k(t-t_0)} r_0 \right)^2}{\sigma^2(t)} \right] \quad (61)$$

$$\text{где } \sigma^2(t) = D \left[1 - \exp(-2k(t-t_0)) \right] / k$$

Представление решения стохастического дифференциального уравнения кинетики механодеструкции в виде интеграла Винера позволяет продемонстрировать, что наиболее вероятной траекторией в одномерном пространстве состояний $(r(t), t)$ является „классическая” траектория. Для детерминистической „классической” траектории реализуется минимум от термодинамического функционала действия, построенного на основе функции Лагранжа, т.е. выполняется условие

$$\delta \int_{t_0}^t L(\dot{r}(t'), r(t')) dt' = 0 \quad (62)$$

Заметим, что существует еще один подход к построению и анализу стохастических дифференциальных уравнений кинетики механодеструкции, аналогичный, в определенном смысле, рассмотренному выше. Он основан на использовании

принципа максимума информационной энтропии, сформулированного Джейнсом и развитого затем Г. Хакеном в теории самоорганизующихся систем.

С помощью теории марковских процессов можно строить смешанные модели кинетики механодеструкции высокомолекулярных соединений. Эти модели способны адекватно отражать сложный характер нагружения и изменения состояния полимеров при механической обработке в устройствах комбинированного принципа действия.

Приведем один из вариантов комбинированной модели кинетики механодеструкции полимеров, описывающей эволюцию функции распределения макромолекул по длинам, при одновременном «скачкообразном» и «диффузионном» изменениях линейного размера макромолекул [8, 9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = & -a(r,t) \cdot P(r,t) + \int_r^{r_m} a(r',t) \cdot \varphi(r/r',t) \cdot P(r',t) dr' - \\ & - \frac{\partial}{\partial r} [\alpha_1(r,t) \cdot P(r,t)] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} [\alpha_2(r,t) \cdot P(r,t)] \end{aligned} \quad (63)$$

Анализ обобщенного уравнения Колмогорова-Чепмена выходит за рамки настоящего исследования.

В общем виде, полученные выше модели можно описать одним операторным уравнением.

$$\frac{d}{dt} P = \hat{A} P \quad (64)$$

где \hat{A} – интегро-дифференциальный или диффузионный операторы.

4. Марковские модели механоструктурных превращений в неорганических веществах

Сегодня можно выделить два основных направления исследований в области механохимии неорганических веществ. Первое из них связано с изучением химических превращений при механической активации; второе – с исследованием эволюции физико-химических свойств веществ (не сопряжённой с изменением их химического состава). Одним из наиболее интересных классов объектов, исследуемых в рамках второго направления, являются некоторые ферриты-шпинели (ферриты никеля, цинка и др.). Для этих ферритов-шпинелей характерно наличие плотно-упакованной анионной подрешётки.

В. В. Болдыревым с сотрудниками [13-18] экспериментально установлено, что механическая активация ферритов-шпинелей, осуществляемая, в высокоэнергонапряженных планетарных мельницах – активаторах, вызывает разупорядочение их структуры. При этом она приводит сначала, к нарушению порядка плотноупакованных анионных плоскостей (типа III) в исходной кубической структуре и вытеснению тетракаатионов в октаположения, а затем – к исчезновению дальнего порядка и в катионной подрешетке.

Активированные ферриты-шпинели являются, как правило, рентгеноаморфными. В результате структурных превращений значительно изменяются их магнитные

свойства. И, прежде всего, температура магнитного перехода. Так, например, у активированного феррита-никеля она падает с 858 К до 260 К.

Для описания кинетики структурных превращений в ферритах – шпинелях, инициируемых механоактивацией, в работах [17, 18] предложены простейшие одношаговые детерминистическая и стохастическая модели. При их построении авторы исходили из аналогии в схемах протекания топохимических реакций в гетерогенных системах и структурных превращений в ферритах-шпинелях.

Анализ представлений о закономерностях разупорядочения структуры ферритов-шпинелей при их механической активации показал, что, опираясь на теорию случайных марковских процессов, можно получать различные, по сложности, обобщённые стохастические модели механоструктурных превращений. Многообразие стохастических моделей механоструктурных превращений позволяет учесть специфику активации веществ в мельницах-активаторах разной конструкции.

Будем далее предполагать, что процесс структурных превращений в активируемой дисперсной системе является случайным и, в тоже время, марковским. Для вывода стохастических марковских моделей кинетики механоструктурных превращений воспользуемся фундаментальным уравнением Колмогорова-Чепмена-Смолуховского в виде

$$p_m(\tau, t) = \sum_v p_{iv}(\tau, s) p_m(s, t) \quad (65)$$

Здесь $p_m(\tau, t)$ – условная вероятность того, что активируемое вещество в момент времени t находится в состоянии разупорядочения структуры E_m , при условии, что в предшествующий момент времени τ оно находилось в состоянии разупорядочения структуры E_i . В уравнении (65) заключена информация о том, что переход из более упорядоченного состояния структуры E_i в момент времени τ в менее упорядоченное состояние структуры E_n в момент времени t происходит через промежуточное состояние структуры E_v в момент времени s .

Из стохастического уравнения (65) с помощью несложных математических преобразований можно получить дифференциальные уравнения, описывающие эволюцию распределения вероятностей по состояниям разупорядочения структуры ферритов – шпинелей в процессе их механоактивации

$$\frac{dP_{ik}(\tau, t)}{dt} = -C_k(t) \cdot P_{ik}(t) + \sum_j C_j(t) \cdot \varphi_{jk}(t) \cdot P_{ij}(\tau, t) \quad (66)$$

Здесь P_{ik} – абсолютные плотности вероятностей реализации состояний разупорядочения структуры E_R . Нетрудно заметить, что модель (66) описывает процесс механоструктурных превращений в аппарате идеального перемешивания периодического действия.

В частном случае, для простой одношаговой модели механоструктурных превращений в ферритах – шпинелях, система уравнений (66) может быть записана в виде удобного, в практике инженерных расчетов, матричного уравнения

$$\frac{dP}{dt} = AP, \quad P(0) = P_0 \quad (67)$$

Его решение имеет вид

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_0 \cdot e^{At} \quad (68)$$

Здесь $\mathbf{P}(t)$ – матрица-строка распределения вероятностей по состояниям разупорядочения структуры ферритов – шпинелей в текущий момент времени t ; \mathbf{P}_0 – матрица распределения вероятностей по состояниям разупорядочения структуры ферритов – шпинелей в начальный момент времени; \mathbf{A} – матрица переходных вероятностей.

Проведем анализ решения (68). Представим его в виде

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{H}(t). \quad (69)$$

Здесь $\mathbf{H}(t) = e^{At}$.

Стохастическую матрицу $\mathbf{H}(t)$ можно представить в виде суммы стационарной и переходной $\mathbf{T}(t)$ составляющих, т.е.

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{S} + \mathbf{T}(t) \quad (70)$$

Матрица \mathbf{S} также является стохастической. Её строки равны между собой, причем каждая из них представляет собой вектор предельных вероятностей процесса механоструктурных превращений в ферритах – шпинелях при $t \rightarrow \infty$. Предельные вероятности в данном случае имеют вид $(0 \ 0 \ 0 \dots 1)$, т.е. в асимптотическом пределе всё вещество переходит в разупорядоченное состояние. Таким образом, процесс разупорядочения структуры является эргодическим. Матрица $\mathbf{T}(t)$ является суммой определенного числа дифференциальных матриц, коэффициенты при которых убывают экспоненциально.

Интересно, что соотношение (68) можно применить как в случае непрерывного, так и в случае дискретного времени. Наиболее простые стохастические модели кинетики механоструктурных превращений могут быть построены на базе теории марковских цепей. Заменяя в уравнении (65) аргумент t на «номер» акта нагружения, можно перейти к функциональному уравнению Маркова. Из него нетрудно получить простую модель механоструктурных превращений, описывающую процесс в терминах однородных марковских процессов. Она имеет вид

$$\mathbf{p}(q) = \mathbf{p}(0)P^q \quad (71)$$

Здесь $\mathbf{p}(0)$ – матрица строка распределения вероятностей активируемого вещества по состояниям в начальный «марковский» момент времени; $\mathbf{p}(q)$ – матрица строка распределения вероятностей вещества по состояниям на q -ом шаге нагружения.

Покажем, что для процесса механоструктурных превращений, описываемых моделью (71), при $q \rightarrow \infty$ также существуют финальные вероятности, образующие стационарное распределение вероятностей по состояниям разупорядочения. Иначе говоря, процесс разупорядочения структуры, описываемый моделью (71), также является эргодическим.

Запишем уравнение (71) в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(q+1) &= \mathbf{p}(q) \mathbf{P}, \quad q = 0, 1, 2, \dots \\ \mathbf{p}(q)_{/q=0} &= \mathbf{p}(0) \end{aligned} \quad (72)$$

Проанализируем модель механоструктурных превращений (72), используя z -преобразование. Применим z -преобразование к уравнению (72). Обозначив z -преобразование вектора $\mathbf{p}(q)$ символом $\mathbf{\Pi}(z)$, получим

$$z^{-1}[\mathbf{\Pi}(z) - \mathbf{p}(0)] = \mathbf{\Pi}(z) \pi \quad (73)$$

Отсюда

$$\mathbf{P}(z) = \mathbf{p}(0)(I - z\pi)^{-1} \quad (74)$$

Таким образом, чтобы получить искомое решение задачи, нужно просуммировать строки матрицы $(I - zp)^{-1}$ с весами, равными начальному распределению вероятностей, и взять затем обратное преобразование от каждой компоненты получившегося вектора. В итоге, искомый вектор вероятностей „состояний”, характеризующий распределение дисперсного материала по состояниям в любой марковский момент времени, будет иметь вид

$$p(q) = p(0) \cdot \mathbf{H}(q) \quad (75)$$

Очевидно, что в (10) $\mathbf{H}(q) = \pi^q$. Из теории марковских цепей известно, что матрицу $\mathbf{H}(q)$, так же как и матрицу $\mathbf{H}(t)$, можно представить в виде

$$\mathbf{H}(q) = \mathbf{S} + \mathbf{T}(q) \quad (76)$$

где \mathbf{S} – стохастическая матрица строки, которой равны между собой, и при этом, каждая из них будет вектором предельных вероятностей состояний процесса механоструктурных превращений. Эти предельные вероятности, называемые иногда финальными, не зависят от начального распределения вероятностей. Вектор предельных вероятностей в данном случае имеет вид $(0 \ 0 \ 0 \ \dots \ 1)$, т.е. при $q \rightarrow \infty$ все частицы активируемого материала переходят в класс, соответствующий максимальной разупорядоченности вещества.

Таким образом, процесс механоструктурных превращений в активаторе идеального смещения, периодического действия, описываемый с помощью однородной марковской цепи, также является эргодическим. Матрица $\mathbf{T}(q)$, очевидно, является переходной составляющей матрицы $\mathbf{H}(q)$. Она также представляет собой сумму некоторого числа дифференциальных матриц с коэффициентами, убывающими, в этом случае, со скоростью геометрической прогрессии при неограниченном возрастании q . Очевидно, что с помощью уравнения (53) можно определить долю материала, находящегося в конкретном состоянии, в любой „марковский” момент времени q .

С помощью теории марковских процессов можно построить также интегро-дифференциальные, диффузионные и комбинированные модели механоструктурных превращений в твердых телах, аналогичные моделям кинетики механодеструкции полимеров, которые рассмотрены выше.

Необходимо ещё раз отметить, что модели механоструктурных превращений, построенные с помощью теории марковских процессов, адекватно отражают специфику нагружения и механоструктурных превращений в веществах, обрабатываемых в мельницах разного конструктивного оформления. Между выделенными классами марковских моделей механоструктурных превращений и классами измельчителей-активаторов можно установить вполне определенное соответствие. Подобное соответствие было нами проиллюстрировано ранее на примере процессов диспергирования.

Разработанные модели чрезвычайно удобны для проведения вычислительных экспериментов и для решения оптимизационных задач. Они являются основой для формирования компьютерного банка типовых моделей механоструктурных превра-

щений в неорганических веществах, необходимого для построения автоматизированных систем расчета и проектирования мельниц – активаторов.

Главным достоинством марковских дискретных моделей кинетики механодеструкции является возможность строгого построения с их помощью матрицы переходных вероятностей – \mathbf{P} . Зная матрицу переходных вероятностей можно перейти к конструированию моделей процесса механодеструкции на базе формального аппарата марковских цепей. Вернемся к анализу уравнения (67). Рассмотрим частный случай, когда активируемое вещество (например, ферриты-шпинели) с течением времени переходит в состояние, соответствующее максимально возможному разупорядочению. Будем полагать далее, что матрица \mathbf{A} верхнетреугольная.

Тогда

$$\mathbf{P} = e^{\mathbf{A}} = \mathbf{I} + \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2!} + \dots \quad (77)$$

Таким образом переходная матрица \mathbf{P} является функцией матрицы \mathbf{A} , и если \mathbf{A} имеет вид верхнетреугольной матрицы, то матрица \mathbf{P} будет иметь вид (78). Оказывается, что в случае, нежели матрица \mathbf{A} истинная, то матрица \mathbf{P} определяется единственным образом.

В случае наличия поглощающего состояния n (n – состояние максимальной разупорядоченности) матрица \mathbf{P} является верхнетреугольной матрицей.

Примем для упрощения последующих рассуждений $p_{n,n} = 1$. Равенство $p_{n,n} = 1$ означает, что $n = N$ – поглощающее состояние. Матрицу \mathbf{P} можно представить в виде [19, 20].

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1,n-1} & p_{1n} \\ 0 & p_{22} & \dots & p_{2,n-1} & p_{2,n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & p_{n-1,n-1} & p_{n-1,n} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (78)$$

Решением матричного уравнения (67) при $P_0 = 1$ в изображениях по Лапласу является матрица

$$\mathbf{\Pi}(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} \quad (79)$$

Из определения обратной матрицы

$$\mathbf{\Pi}(s) = [\mathbf{cof}(s\mathbf{I} - \mathbf{A})]^T |s\mathbf{I} - \mathbf{A}|^{-1} \quad (80)$$

Здесь \mathbf{cof} – обозначает матрицу алгебраических дополнений.

Из (79) следует, что

$$|s\mathbf{I} - \mathbf{A}| = s'(s' + \lambda_1) \dots (s + \lambda_{n-1}). \quad (81)$$

При переходе к оригиналам матрице $\mathbf{\Pi}(s)$ будет соответствовать матрица $\mathbf{P}(t)$.

Рассмотрим далее процесс диспергирования с единичными скачками в непрерывном времени. Ему соответствует матрица \mathbf{A} вида

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} -a_1 & a_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -a_2 & a_2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -a_{n-1} & a_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (82)$$

Подстановка (82) в выражение (80) дает

$$\mathbf{\Pi}(s) = \frac{1}{s \prod_{j=1}^{n-1} (s+a_j)} \mathbf{cof} \begin{vmatrix} (s+a_1) & -a_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & (s+a_2) & -a_2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & s+a_{n-1} & -a_{n-1} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & s \end{vmatrix} \quad (83)$$

Рассмотрим 2 частных случая.

СЛУЧАЙ 1

$$a_1 = a_2 = \dots = a_{n-1} = 0.$$

Из выражения (83) получим

$$\mathbf{\Pi}(s) = \frac{1}{s(s+a)^{n-1}} \times \begin{vmatrix} s(s+a)^{n-2} & as(s+a)^{n-3} & a^2s(s+a)^{n-4} & \dots & a^{n-2}s(s+a) & a^{n-1} \\ 0 & s(s+a)^{n-2} & as(s+a)^{n-3} & \dots & a^{n-3}s(s+a)^2 & a^{n-2}(s+a) \\ 0 & 0 & s(s+a)^{n-2} & \dots & a^{n-4}s(s+a)^3 & a^{n-3}(s+a)^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s(s+a)^{n-2} & a(s+a)^{n-2} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & (s+a)^{n-1} \end{vmatrix} \quad (84)$$

Применим обратное преобразование Лапласа. Тогда приходим к матрице

$$\mathbf{P}(t) = \begin{vmatrix} e^{-at} & at e^{-at} & \frac{a^2 t^2}{2!} e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-2}}{(n-2)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-2} \frac{(at)^k}{k!} \\ 0 & e^{-at} & at e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-3}}{(n-3)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-3} \frac{(at)^k}{k!} \\ 0 & 0 & e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-4}}{(n-4)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-4} \frac{(at)^k}{k!} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{-at} & 1 - e^{-at} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (85)$$

При $t = 1$ матрица \mathbf{P} принимает вид

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(1) = \begin{pmatrix} e^{-at} & at e^{-at} & \frac{a^2 t^2}{2!} e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-2}}{(n-2)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-2} \frac{(at)^k}{k!} \\ 0 & e^{-at} & at e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-3}}{(n-3)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-3} \frac{(at)^k}{k!} \\ 0 & 0 & e^{-at} & \dots & \frac{(at)^{n-4}}{(n-4)!} e^{-at} & 1 - e^{-at} \sum_{k=0}^{n-4} \frac{(at)^k}{k!} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{-at} & 1 - e^{-at} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (86)$$

Таким образом, не смотря на то, что матрица \mathbf{A} описывает процесс с единичными скачками т.е. за промежуток времени первого порядка малости возможен только переход в соседнее состояние разупорядочения, расположенное справа. Порождаемая ею матрица \mathbf{P} является верхнетреугольной, т.е. существует вероятность (малая, но не нулевая) прямого перехода из начального состояния разупорядочения вещества в состояние максимального разупорядочения.

Далее необходимо отметить следующее. В полученных матрицах все вероятности перехода вещества из одного состояния разупорядочения в другое даны в явном виде. При этом вероятность перехода из класса i в класс j за один шаг, определяемая матрицей (86) имеет следующий вид

$$p_{ij} = e^{-a} \cdot \frac{a^{j-1}}{(j-1)!} \quad (n > j \geq i) \quad (87)$$

Вероятность перехода за один шаг из состояния i в состояние n равна

$$P_{in} = 1 - e^{-a} \cdot \sum_{k=0}^{n-(j+1)} \frac{a^k}{k!} \quad (88)$$

Соответствующие переходные вероятности за q шагов равны соответственно

$$p_{qj} = e^{-aq} \cdot \frac{(aq)^{j-1}}{(j-1)!}; \quad p_{q1} = 1 - e^{-aq} \cdot \sum_{k=0}^{n-(i-1)} \frac{(aq)^k}{k!} \quad (89)$$

Пусть известен вектор $\mathbf{p}(0) = (\pi_1, \pi_2, \pi_3, \dots, \pi_n)$ вероятностей, определяющих начальное состояние разупорядочения. Из условия $\mathbf{P}^t = \mathbf{P}(t)$ будем иметь $\mathbf{p}(q) = \mathbf{p}(0)\mathbf{P}^q = \mathbf{p}(0)\mathbf{P}(q)$, $q = 0, 1, 2, \dots$

Тогда доля частиц перешедших за q циклов нагружения в состояние разупорядочения n будет равна

$$F(q, n) = \sum_{j=1}^{n-1} \pi_j \cdot p_{jn}(q) = 1 - e^{-aq} \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=0}^{n-1-j} \pi_j \cdot \frac{(aq)^k}{k!} \quad (90)$$

Если в начальный момент времени имеем вещество, находящееся в одном упорядоченном состоянии т.е. $(\pi_1 = 1; \pi_2 = \pi_3 = \dots = \pi_n = 0)$, то доля частиц перешедших из самой крупной моно фракции в класс самых малых частиц за x нагружений будет равна

$$F(q; 1; n) = 1 - e^{-aq} \sum_{k=0}^{n-2} \frac{(aq)^k}{k!} \quad (91)$$

Очевидно, что в асимптотическом пределе при $q \rightarrow \infty$ $F(q; 1; n) \rightarrow 1$.

СЛУЧАЙ 2

Пусть элементы матрицы $\{a_i\}$ различные. В этом случае выражение для $\Pi(s)$ также задает соотношение (80).

Тогда будем иметь

$$[\mathbf{cof}(sI - A)]^T = \begin{vmatrix} s \prod_{k=2}^{n-1} (s+a_k) & a_1 s \prod_{k=3}^{n-1} (s+a_k) & a_1 a_2 s \prod_{k=4}^{n-1} (s+a_k) & \dots & s \prod_{k=1}^{n-2} a_k & \prod_{k=1}^{n-1} a_k \\ 0 & s(s+a_1) \prod_{k=3}^{n-1} (s+a_k) & a_2 s(s+a_1) \prod_{k=4}^{n-1} (s+a_k) & \dots & s(s+a_1) \prod_{k=2}^{n-2} a_k & (s+a_1) \prod_{k=2}^{n-1} a_k \\ 0 & 0 & s(s+a_1)(s+a_2) \prod_{k=4}^{n-1} (s+a_k) & \dots & s(s+a_1)(s+a_2) \prod_{k=3}^{n-2} a_k & (s+a_1)(s+a_2) \prod_{k=3}^{n-1} a_k \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s \prod_{k=1}^{n-2} (s+a_k) & a_{k-1} \prod_{k=1}^{n-2} (s+a_k) \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \prod_{k=1}^{n-1} (s+a_k) \end{vmatrix} \quad (92)$$

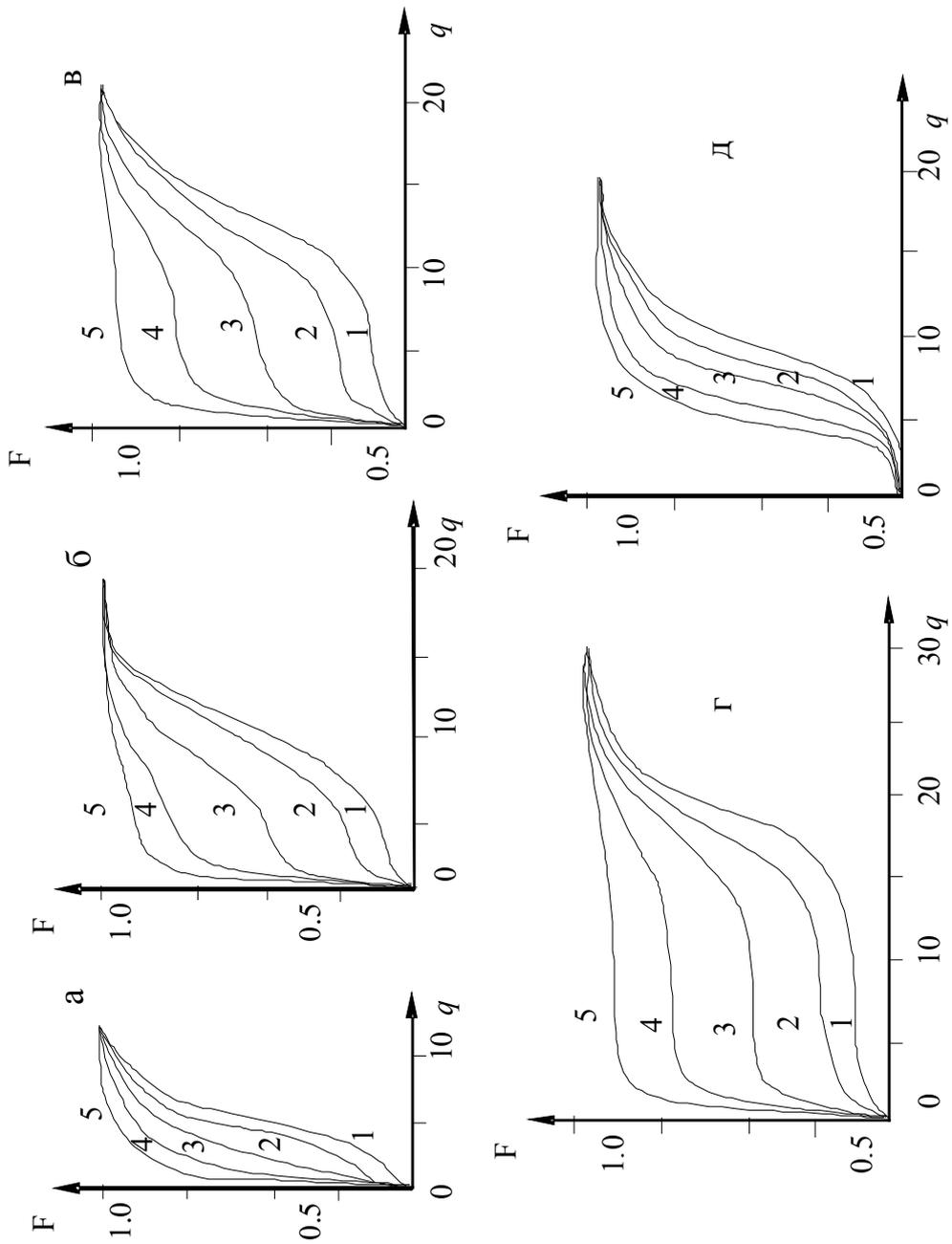
$$\Pi(s) = \begin{vmatrix} \frac{1}{s+a_1} & \frac{a_1}{(s+a_1)(s+a_2)} & \frac{a_1 a_2}{(s+a_1)(s+a_2)(s+a_3)} & \dots & \frac{a_1 a_2 \dots a_{n-2}}{(s+a_1)(s+a_2) \dots (s+a_{n-1})} & \frac{a_1 a_2 \dots a_{n-1}}{s \prod_{k=1}^{n-1} (s+a_k)} \\ 0 & \frac{1}{(s+a_2)} & \frac{a_2}{(s+a_2)(s+a_3)} & \dots & \frac{a_2 \dots a_{n-2}}{(s+a_2) \dots (s+a_{n-2})} & \frac{a_2 \dots a_{n-1}}{s \prod_{k=2}^{n-1} (s+a_k)} \\ 0 & 0 & \frac{1}{(s+a_3)} & \dots & \frac{a_3 \dots a_{n-2}}{(s+a_3) \dots (s+a_{n-2})} & \frac{a_3 \dots a_{n-1}}{s \prod_{k=3}^{n-1} (s+a_k)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{s+a_{n-1}} & \frac{a_{n-1}}{s(s+a_{n-1})} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{1}{s} \end{vmatrix} \quad (93)$$

Элементы матрицы \mathbf{P} можно получить обратным преобразованием Лапласа. Доля вещества, перешедшего за q циклов нагружения из состояния разупорядочения j в состояние n , определим по формуле

$$F(q, j, n) = p_{jn}(q) = 1 - \sum_{k=j}^{n-1} \frac{a_j \dots a_{k-1} a_{k+1} \dots a_{n-1} e^{-a_k q}}{(a_k - a_j) \dots (a_k - a_{k-1})(a_k - a_{k+1}) \dots (a_k - a_{n-1})} \quad (94)$$

В частном случае, когда имеем на входе в активатор вещество, находящееся в одном состоянии разупорядочения, доля вещества перешедшего в состояние максимально возможного разупорядочения, задается выражением

$$F(q, 1, n) = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a_1 \dots a_{k-1} a_{k+1} \dots a_{n-1} e^{-a_k q}}{(a_k - a_1) \dots (a_k - a_{k-1})(a_k - a_{k+1}) \dots (a_k - a_{n-1})} \quad (95)$$



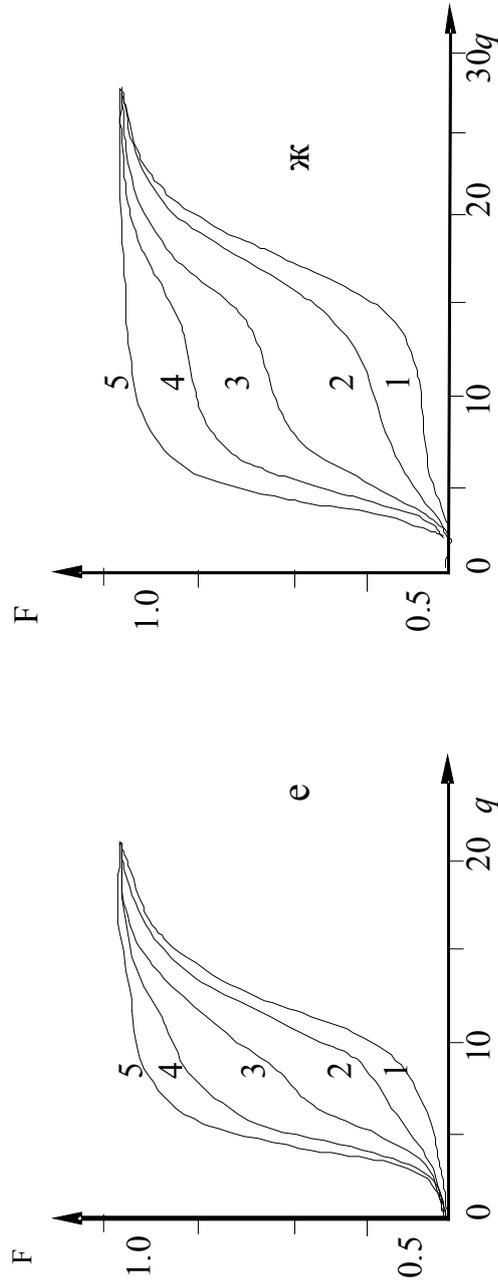


Рис.1. Зависимость F от марковского времени для случая, когда все $\beta_j = 0$, кроме:

Fig. 1. Comparison of F versus Markov-time for $\beta_j = 0$, without:

- а) $1-\beta'_1=0,1, \beta'_5=0,9; 2-\beta'_1=0,25, \beta'_5=0,75; 3-\beta'_1=0,5, \beta'_5=0,5; 4-\beta'_1=0,75, \beta'_5=0,25; 5-\beta'_1=0,9, \beta'_5=0,1;$
- б) $1-\beta'_1=0,1, \beta'_{10}=0,9; 2-\beta'_1=0,25, \beta'_{10}=0,75; 3-\beta'_1=0,5, \beta'_{10}=0,5; 4-\beta'_1=0,75, \beta'_{10}=0,25; 5-\beta'_1=0,9, \beta'_{10}=0,1;$
- в) $1-\beta'_1=0,1, \beta'_{15}=0,9; 2-\beta'_1=0,25, \beta'_{15}=0,75; 3-\beta'_1=0,5, \beta'_{15}=0,5; 4-\beta'_1=0,75, \beta'_{15}=0,25; 5-\beta'_1=0,9, \beta'_{15}=0,1;$
- г) $1-\beta'_1=0,1, \beta'_{20}=0,9; 2-\beta'_1=0,25, \beta'_{20}=0,75; 3-\beta'_1=0,5, \beta'_{20}=0,5; 4-\beta'_1=0,75, \beta'_{20}=0,25; 5-\beta'_1=0,9, \beta'_{20}=0,1;$
- д) $1-\beta'_5=0,1, \beta'_{10}=0,9; 2-\beta'_5=0,25, \beta'_{10}=0,75; 3-\beta'_5=0,5, \beta'_{10}=0,5; 4-\beta'_5=0,75, \beta'_{10}=0,25; 5-\beta'_5=0,9, \beta'_{10}=0,1;$
- е) $1-\beta'_5=0,1, \beta'_{15}=0,9; 2-\beta'_5=0,25, \beta'_{15}=0,75; 3-\beta'_5=0,5, \beta'_{15}=0,5; 4-\beta'_5=0,75, \beta'_{15}=0,25; 5-\beta'_5=0,9, \beta'_{15}=0,1;$
- ж) $1-\beta'_5=0,1, \beta'_{20}=0,9; 2-\beta'_5=0,25, \beta'_{20}=0,75; 3-\beta'_5=0,5, \beta'_{20}=0,5; 4-\beta'_5=0,75, \beta'_{20}=0,25; 5-\beta'_5=0,9, \beta'_{20}=0,1$

Рассмотрим случай весьма интересный для практических приложений. Представим функцию $F(q,n)$ в виде $F(q,n) = \sum \beta_j F(q_j,n)$, и положим $\sum \beta_j = 1$. Эта функция является композицией, по крайней мере, двух различных функций. Данное обстоятельство означает, что распределение $F(q,n)$ является, в общем случае, мультимодальным. В частных случаях кривые распределения будут иметь одноступенчатый характер (см. Рис. 1). В литературе описаны экспериментальные результаты, в которых кинетическая зависимость степени механоструктурного превращения имеет четко выраженный двухступенчатый характер [21]. Это является подтверждением того, что простая схема механоструктурных превращений в неорганических веществах может реализовываться на практике.

5. Заключение

Разработанные стохастические модели чрезвычайно удобны для проведения вычислительных экспериментов, для решения оптимизационных и инженерных расчетных задач. Они являются основой для формирования компьютерного банка типовых моделей механохимических процессов в неорганических веществах и высокомолекулярных соединениях, необходимого для построения автоматизированного систем расчета и проектирования нового активационного оборудования, а также ресурсосберегающих технологий на их основе. Следует отметить, что «конструирование» стохастических моделей процессов механоструктурных превращений осуществлялось в рамках обширной программы исследований, предложенной академиком Кутеповым А.М., и направленной на создание статистической теории основных процессов химической технологии.

Литература

- [1] Кутепов А. М.: Сб. докл. III Междун. конф. „Теоретич. и exper. основы создания нового оборудования”, Иваново 1997.
- [2] Падохин В. А.: *Стохастическое моделирование диспергирования и механоактивации гетерогенных систем. Описание и расчет совместных процессов*, Дисс. докт. техн. наук, Иваново 2000.
- [3] Кайзер Дж.: *Статистическая термодинамика неравновесных процессов*, Пер. с англ., М.: Мир 1990.
- [4] Барамбойм Н. К.: *Механохимия высокомолекулярных соединений*, Химия 1978.
- [5] *Энциклопедия полимеров*, Т.2. М.: Советская энциклопедия.
- [6] Рафиков С. Р., Павлова С. А. Твердохлебова И. И.: *Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений*, Наука 1962.
- [7] Феллер В.: *Введение в теорию вероятностей и её приложения*, В 2-х томах. Т. 1: Пер с англ., Мир, 1984, Т. 2 М.; Мир 1984.
- [8] Тихонов В. И., Миронов М. А.: *Марковские процессы*, Советское радио 1977.

- [9] Рыков С. М.: *Введение в статистическую радиофизику*, Ч. 1. *Случайные процессы*, Наука 1976.
- [10] Хакен Г.: *Синергетика*, Мир 1980.
- [11] Фейнман Р.: *Статистическая механика*, Мир 1975.
- [12] Фейнман Р., Хиббс А.: *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир 1968.
- [13] Гусев А. А., Авакумов Е. Г., Винокурова О. Б.: Сб. тез. докл. межд. науч. конф. „Кристаллизация в наносистемах”, Иваново 2002.
- [14] Григорьева Т. ф., Барина А. П., Болдыре В. В.: Сб. тез. докл. межд. науч. конф. „Кристаллизация в наносистемах”, Иваново 2002.
- [15] Григорьева Т. ф., Иванов Е. Ю., Барина А. П., Болдыре В. В.: Сб. тез. докл. межд. науч. конф. „Кристаллизация в наносистемах”, Иваново 2002.
- [16] Павлюхин Ю. Т., Медиков Я. Я., Аввакумов Е. Г. и др.: *Исследование методом ЛПР ферритов никеля, цинка и окиси железа после механической активации*, Изв. СО АН СССР. – Серия хим. наук, 1979, Вып.9, 14-20.
- [17] Павлюхин Ю. Т., Медиков Я. Я., Болдырев В. В.: *Исследование магнитных свойств аморфных магнетиков ферритов состава с помощью эффекта Мессбауэра*, Физика твердого тела, 1983, Вып. 5, 630-638.
- [18] Павлюхин Ю. Т., Медиков Я. Я., Болдырев В. В.: *Механизм и многостадийность механической активации некоторых ферритов – шпинелей*, Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1983, Вып.12, 46-53.
- [19] Кемени Д. Д., Снелл Д. Л.: *Конечные цепи Маркова*, Наука 1970.
- [20] Марков А.А.: *Избранные труды. Теория чисел. Теория вероятности*, Наука 1951.
- [21] Аввакумов Е. Г., Уракаев Ф. Х., Татаринцева М. И.: *Кинетика и катализ*, 1982, Т.23. Вып.5, 1123-1130.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 06-08-01436-а) и Госконтракта № 02.513.11.3229.