

УДК 532.529

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ТЕОРИИ КОАГУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ СО СТОКАМИ

Лушников А. А., Пискунов В. Н.

Строятся аналитические решения задачи об эволюции спектра масс трех модельных коагулирующих систем с пространственно-однородными стоками. Рассматривается случай, когда скорость стока частиц с массами, большими некоторого критического значения  $G$ , велика по сравнению со скоростью единичного акта коалесценции, и задача сводится к рассмотрению коагуляционного процесса без стоков, но с запретом на коагуляцию частиц, масса которых превышает  $G$ . Исследуются случаи коагуляционных ядер: а) не зависящего от масс сталкивающихся частиц, б) пропорционального сумме и в) произведению масс сталкивающихся частиц. Получены точные выражения для зависимости от времени спектров масс коагулирующих частиц и осадка и проанализирована их асимптотика в пределе больших  $G$ .

1. Пространственно однородную коагулирующую дисперсную систему характеризуют спектром масс  $c_g(t)$  — концентрацией частиц дисперсной фазы с массой  $g$  в момент времени  $t$ . Часто удобно считать, что каждая частица составлена из мономеров единичной массы. В качестве последних можно выбрать отдельные молекулы, составляющие частицы. Тогда  $g$  — это число молекул в частице, а ее масса измерена в единицах молекулярной массы. Именно такое описание использовано ниже.

Причиной временной эволюции спектра масс в коагулирующих системах являются отдельные акты слияния частиц, скорость которых  $K(l_1, l_2)$  (коагуляционное ядро) считается известной функцией масс  $l_1$  и  $l_2$  сталкивающихся частиц, определяемой из независимо решаемой задачи об относительном движении двух частиц в среде-носителе.

Зная  $K(l_1, l_2)$ , можно составить уравнение (уравнение Смолуховского), управляющее временной эволюцией спектра масс. Подробности вывода можно найти в [1, 2], а суть его состоит в том, что скорость изменения спектра  $d_t c_g$  приравнивается разности: скорость всех процессов слияния, приводящих к появлению  $g$ -меров, минус скорость их потерь, вызванных налипанием  $g$ -меров на все другие частицы. Уравнение имеет вид

$$(1.1) \quad \frac{dc_g}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{g-1} K(g-l, l) c_{g-l} c_l - c_g \sum_{l=1}^{\infty} K(g, l) c_l$$

Известны аналитические решения для трех моделей с ядрами (см. [1—3] и ссылки там)

$$(1.2) \quad K_1(l_1, l_2) = 2, \quad K_2(l_1, l_2) = 2(l_1 + l_2 - 1), \quad K_3(l_1, l_2) = l_1 l_2$$

Ниже найдены точные решения еще для трех моделей с коагуляционными ядрами вида

$$(1.3) \quad K(l_1, l_2) = K_i(l_1, l_2) \Theta_G(l_1) \Theta_G(l_2)$$

Здесь  $K_i(l_1, l_2)$  — любое из ядер (1.2), а  $\Theta_G(l)$  — ступенчатая функция:  $\Theta_G(l) = 1$  при  $l \leq G$  и  $\Theta_G(l) = 0$  при  $l > G$ . Ядра (1.3) соответствуют тому, что частицы с массами, превышающими  $G$ , неспособны коагулировать. Физический смысл рассматриваемой модели очевиден — частицы

с массой большей  $G$  мгновенно выводятся из системы и выпадают в осадок, спектр которого  $c_g(t) \bar{\Theta}_G(g)$  ( $\bar{\Theta}_G(g) \equiv 1 - \Theta_G(g)$ ). Таким образом, обрезающий фактор моделирует сток частиц.

2. В коагулирующих системах с ядрами вида (1.3) спектр масс эволюционирует довольно специфическим образом. В интервале масс  $1 \leq g \leq G$  коагуляция протекает обычно, т. е. концентрации  $g$ -меров убывают со временем до нуля. В интервале  $G < g \leq 2G$  собираются выпавшие в осадок частицы, неспособные к дальнейшей эволюции. Обозначим соответствующие спектры  $c_g^-(t)$  и  $c_g^+(t)$ . Тогда

$$(2.1) \quad c_g^-(t) \equiv c_g(t) \Theta_G(g), \quad c_g^+(t) \equiv c_g(t) \bar{\Theta}_G(g)$$

Умножая уравнение (1.1), соответственно на  $\Theta_G(g)$  и  $\bar{\Theta}_G(g)$ , получим уравнения, управляющие временной эволюцией активной части спектра  $c_g^-(t)$  и спектра осадка  $c_g^+(t)$

$$(2.2) \quad \frac{dc_g^-(t)}{dt} = \frac{1}{2} \Theta_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} K_i(g-l, l) c_{g-l}^- c_l^- - c_g^- \sum_{l=1}^G K_i(g, l) c_l^-$$

$$(2.3) \quad \frac{dc_g^+}{dt} = \frac{1}{2} \bar{\Theta}_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} K_i(g-l, l) c_{g-l}^- c_l^-$$

Таким образом, для нахождения спектра необходимо уметь решать систему (2.2), после чего спектр осадка определится из (2.3) интегрированием.

Ниже получено полное решение задачи о коагуляции в модельных системах первоначально монодисперсных частиц, т. е. начальные условия к уравнениям (2.2) и (2.3) выбраны в виде ( $\delta_{g,l}$  — символ Кронекера)

$$(2.4) \quad c_g(0) = \delta_{g,1}$$

3. Сначала рассматривается случай коагуляционного ядра  $K = 2\Theta_G(l_1) \Theta_G(l_2)$ . Для начального условия (2.4) удобно использовать переменные  $\nu, \tau$ , вводимые равенствами [2]

$$(3.1) \quad c_g^\pm(\tau) = \nu^\pm(\tau) c_1(\tau)$$

$$\tau = \int_0^t c_1(t') dt'$$

Подстановка (3.1) в (2.2) и (2.3) дает.

$$(3.2) \quad \frac{d\nu_g^-}{d\tau} = \Theta_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} \nu_{g-l}^- \nu_l^-$$

$$\frac{dc_g^+}{d\tau} = \bar{\Theta}_G(g) c_1 \sum_{l=1}^{g-1} \nu_{g-l}^- \nu_l^-$$

Решение первого уравнения (3.2) с начальным условием (2.4) имеет вид

$$(3.3) \quad \nu_g^-(\tau) = \tau^{g-1}$$

Подстановка (3.3) во второе уравнение (3.2) и интегрирование дает

$$(3.4) \quad c_g^+(\tau) = (2G - g + 1) \int_0^\tau \xi^{g-2} c_1(\xi) d\xi$$

При получении (3.4) использовано очевидное соотношение

$$l_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} \Theta_G(g-l) \Theta_G(l) = 2G - g + 1$$

Зависимость от  $\tau$  концентрации мономера  $c_1$  определяется уравнением, вытекающим из (2.2) после замены (3.1)

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -2c_1(\tau) \sum_{l=1}^G v_l^-$$

Интегрирование этого уравнения с учетом (3.3) дает

$$(3.5) \quad c_1(\tau) = \exp[-2I(\tau)], \quad I(\tau) \equiv \int_0^\tau \frac{1-\eta^G}{1-\eta} d\eta$$

Результат (3.5) вместе с (3.1), (3.3) и (3.4) позволяет окончательно найти  $c_g^-(\tau)$  и  $c_g^+(\tau)$ .

Переход от переменной  $\tau$  к реальному времени  $t$  совершается с помощью формулы, вытекающей непосредственно из (3.2)

$$(3.6) \quad t(\tau) = \int_0^\tau \frac{d\xi}{c_1(\xi)} = \int_0^\tau \exp 2I(\xi) d\xi$$

Обращаем внимание, что в отличие от случая  $G = \infty$  моменту  $t = \infty$  соответствует  $\tau = \infty$ , а не  $\tau = 1$ , что вытекает из того факта, что подынтегральное выражение в (3.6) не имеет особых точек при конечных  $\xi$ . Эта информация позволяет найти финальный спектр осадка

$$(3.7) \quad c_g^+(t = \infty) = c_g^+(\tau = \infty) = (2G - g + 1) \int_0^\infty \xi^{g-2} c_1(\xi) d\xi$$

4. Проанализируем асимптотику полученных результатов при  $G \gg 1$ . Начнем со случая  $\tau < 1$ ,  $1 - \tau \gg G^{-1}$ . Отбрасывая  $\tau^G$  в сравнении с 1, находим из (3.5), (3.6) и (3.7)

$$(4.1) \quad \tau = \frac{t}{t+1}, \quad c_1(t) = \frac{1}{(t+1)^2},$$

$$c_g^-(t) = \frac{t^{g-1}}{(t+1)^{g+1}}, \quad c_g^+(t) \approx \frac{2G-g}{g} \frac{t^{g-2}}{(t+1)^g}$$

Первые три результата (4.1) не отличаются от получающихся для случая  $G = \infty$ . Этот факт имеет простое объяснение: спектр не развился настолько, чтобы почувствовать ограничения на коэффициент коагуляции. Почти вся масса дисперсной фазы сосредоточена в активной части спектра. Масса осадка мала, как  $\tau^G$ . Основные события, связанные с переходом активной фракции в осадок, разворачиваются в окрестности точки  $\tau = 1$ . Это отчетливо проявляется при асимптотической оценке интеграла, определяющего финальный спектр осадка.

Для вычисления интеграла в правой части (3.7) разобьем область интегрирования на три отрезка;  $[0, 1 - \Delta]$ ,  $[1 - \Delta, 1 + \Delta]$ ,  $[1 + \Delta, \infty)$  и величину  $\Delta$  выберем так, чтобы  $G\Delta \rightarrow \infty$  при  $G \rightarrow \infty$ , но  $G\Delta^2 \rightarrow 0$ . Последнее условие позволяет пользоваться приближением  $(1 + \Delta)^G \approx e^{G\Delta}$ . Можно показать, что интегралы по первому и третьему отрезкам малы, как  $e^{-G\Delta}$ , так что остается только вычислить интеграл

$$(4.2) \quad \int_{1-\Delta}^{1+\Delta} \xi^{g-2} \exp[-2I(\xi)] d\xi =$$

$$= \exp[-2I(1)] \int_{1-\Delta}^{1+\Delta} \xi^{g-2} \exp[-2(I(\xi) - I(1))] d\xi$$

При больших  $G$  ( $C$  — постоянная Эйлера)

$$I(1) = \sum_{g=1}^G \frac{1}{g} \approx \ln G + C$$

Для вычисления разности  $I(\xi) - I(1)$  сделаем замену  $\xi = 1 + x\Delta$ . Тогда

$$(4.3) \quad I(\xi) - I(1) \approx \int_0^{Gx\Delta} \frac{e^{\xi} - 1}{\xi} d\xi \equiv Q(Gx\Delta)$$

После замены и подстановки (4.3) в (4.2) найдем

$$\begin{aligned} \int_{1-\Delta}^{1+\Delta} \xi^{g-2} \exp[-2I(\xi)] d\xi &\approx \Delta \int_{-1}^1 \exp[gx\Delta - 2Q(gx\Delta)] dx = \\ &= \frac{1}{G} \int_{-G\Delta}^{G\Delta} \exp[(1+\lambda)s - 2Q(s)] ds \approx \frac{1}{G} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[(1+\lambda)s - 2Q(s)] ds. \end{aligned}$$

Здесь для удобства введен параметр  $\lambda$ , определяемый из соотношения

$$(4.4) \quad g = G(1 + \lambda), \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

Окончательно асимптотика финального спектра осадка будет иметь вид

$$(4.5) \quad c_g^+(\infty) = \frac{1}{G^2} (1 - \lambda) e^{-2C} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ (1 + \lambda)s - 2 \int_0^s \frac{e^{\xi} - 1}{\xi} d\xi \right] ds$$

Счетная концентрация частиц в осадке получается в результате интегрирования спектра (4.5)

$$(4.6) \quad \begin{aligned} N^+(\infty) &= \int_G^{2G} c_g^+ dg = \\ &= \frac{e^{-2C}}{G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^s}{s^2} (e^s - 1 - s) e^{-2Q(s)} ds \approx \frac{0,7923}{G} \end{aligned}$$

Условие нормировки на единицу массы проверялось численно.

Зависимость  $R_G(\lambda) \equiv G^2 c_g^+(\infty)$  представлена ниже вместе с результатами численного расчета  $R_G(\lambda)$  по точной формуле (3.7) для  $G = 50$  и  $G = 100$ , позволяющими проследить сходимость спектра к асимптотическому пределу (4.5):

$\lambda$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$R_{\infty}(\lambda)$	2,64	1,91	1,04	0,574	0,287	0,0847	0
$R_{100}(\lambda)$	—	1,92	1,05	0,582	0,294	0,0921	0,008
$R_{50}(\lambda)$	—	1,93	1,06	0,588	0,300	0,0989	0,016

5. Перейдем к рассмотрению модели  $K = 2(l_1 + l_2 - 1) \Theta_G(l_1) \Theta_G(l_2)$ . В переменных  $v, \tau$  уравнение для активной части спектра имеет вид

$$(5.1) \quad \frac{dc_1}{d\tau} = -2c_1 \sum_{l=1}^G l v_l^-$$

$$(5.2) \quad \frac{dv_g^-}{d\tau} = (g-1) \Theta_G(g) \left[ \sum_{l=1}^{g-1} v_{g-l}^- v_l^- - 2v_g^- \sum_{l=1}^G v_l^- \right]$$

Уравнение для спектра осадка следует из (2.3)

$$(5.3) \quad \frac{dc_g^+}{d\tau} = (g-1) \bar{\Theta}_G(g) c_1 \sum_{l=1}^{g-1} v_{g-1}^- v_l^-$$

Решение уравнения (5.2) ищем в виде [2]

$$(5.4) \quad v_g^- = r_g h^{g-1}(\tau)$$

Подставив (5.4) в (5.2) и разделив переменные, найдем

$$(5.5) \quad \frac{dh}{d\tau} + 2 \sum_{l=1}^G r_l h^l = 1, \quad h(0) = 0$$

$$(5.6) \quad r_g = \sum_{l=1}^{g-1} r_{g-l} r_l$$

Для решения уравнения (5.6) введем производящую функцию

$$F(z) = \sum_{g=1}^{\infty} r_g z^g$$

Учитывая, что  $r_1 = 1$  (следствие начального условия (2.4)), получим из (5.6)

$$F^2 - F + z = 0$$

Решив это уравнение, найдем

$$(5.7) \quad r_g = 2 \frac{(2g-3)!}{(g-2)! g!}$$

Установим теперь связь  $h(\tau)$  с  $c_1(\tau)$ . Продифференцировав по  $\tau$  уравнение (5.5) и используя (5.1), имеем  $c_1' = c_1 h''/h'$ . Проинтегрировав это равенство, получим

$$(5.8) \quad c_1 = h'(\tau)$$

Результат (5.8) позволяет проинтегрировать уравнение (5.3)

$$(5.9) \quad c_g^+(\tau) = \bar{\Theta}_G(g) h^{g-1}(\tau) \sum_{l=1}^{g-1} r_{g-l} r_l$$

Спектр активной части

$$(5.10) \quad c_g^-(\tau) = r_g h'(\tau) h^{g-1}$$

Равенства (5.5), (5.7) — (5.10) дают полное решение задачи.

6. Проанализируем получившиеся результаты в пределе больших  $G$ . Для этой цели понадобится асимптотика

$$r_g \text{ и } \bar{\Theta}_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} r_{g-l} r_l$$

Используя формулу Стирлинга, получим

$$(6.1) \quad r_g \approx 4^{g-1} (\pi g^3)^{-1/2}$$

Далее, по определению (4.4) имеем

$$(6.2) \quad \bar{\Theta}_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} r_{g-l} r_l \approx \int_{g-G}^G r_{g-l} r_l dl = \frac{4^{g-1} (1-\lambda)}{\pi G^2 (1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}}$$

Следующий шаг — решение уравнения (5.5) для функции  $h(\tau)$ . Результат для  $G = \infty$  известен [2]

$$(6.3) \quad h(\tau) = \begin{cases} \tau - \tau^2, & \tau \leq 1/2 \\ 1/4, & \tau > 1/2, (\tau = 1/2(1 - e^{-2t})) \end{cases}$$

Этот результат можно использовать при  $1/2 - \tau \lesssim G^{-1}$ . Значение  $\tau = 1/2$  соответствует окончанию коагуляции при  $G = \infty$ . Все это означает, что спектр активной части при  $g \sim G$  экспоненциально мал и ограничение по  $g$  не играет роли. При этом в осадке также экспоненциально мало частиц. Его спектр можно получить комбинируя (6.2),

(6.3) и (5.9)

$$(6.4) \quad c_g^+(\tau) = (\tau - \tau^2)^{g-1} \frac{4^{g-1}}{\pi G^2} \frac{(1-\lambda)}{(1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}}$$

В момент  $\tau = \tau_0$ , когда начинается активный переход частиц в осадок (при этом становится существенной конечность  $G$ ), величина  $h(\tau_0)$  становится равной  $1/4$  и далее начинает, как будет показано ниже, несколько превосходить указанное значение (на величину порядка  $G^{-1}$ ). При  $h(\tau_0) = 1/4$  из (5.5) найдем  $h'(\tau_0)$  и тем самым  $c_1$ . Для этого заметим, что при  $\tau = \tau_0$

$$(6.5) \quad \sum_{l=1}^G 4^{-l} r_l = \sum_{l=1}^{\infty} 4^{-l} r_l - \sum_{l=G+1}^{\infty} 4^{-l} r_l \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_G^{\infty} g^{-3/2} dg = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{\pi G}}$$

Таким образом,  $h' = c_1 = (\pi G)^{-1/2}$ . Итак, в этот момент спектры принимают вид

$$(6.6) \quad c_g^-(\tau_0) = \frac{1}{\pi \sqrt{G}} g^{-3/2}, \quad c_g^+(\tau_0) = \frac{1-\lambda}{\pi G^2 (1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}}$$

При этом масса  $M^-$  активной части спектра и масса осадка  $M^+$  таковы:

$$(6.7) \quad M^-(\tau_0) = \int_0^G g c_g^-(\tau_0) dg = \frac{2}{\pi}$$

$$M^+(\tau_0) = \int_G^{2G} g c_g^+(\tau_0) dg = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{(1-\lambda) d\lambda}{(1+\lambda) \sqrt{\lambda}} = 1 - \frac{2}{\pi}$$

Условие сохранения массы  $M^+ + M^- = 1$  выполнено.

Найдем теперь финальный спектр осадка. Для этого понадобится решение уравнения (5.5) при  $\tau > 1/2$ . Оно не зависит от  $\tau$ . Будем искать его в виде

$$(6.8) \quad h(\tau) = \frac{1}{4} \exp \frac{\xi_0}{G}$$

Уравнение для  $\xi_0$  получается после подстановки (6.8) в (5.5), преобразований

$$\sum_{l=1}^G r_l h^l = \sum_{l=1}^G 4^{-l} r_l + \sum_{l=1}^G 4^{-l} r_l [\exp(\xi_0 l/G) - 1]$$

и замены сумм интегралами (см. (6.5))

$$(6.9) \quad \sqrt{\xi_0} \int_0^{\xi_0} \frac{dx}{x^{3/2}} (e^x - 1) = 2$$

Численный расчет дает  $\xi_0 \approx 0,8540$ . Теперь, комбинируя (5.9), вторую формулу (6.6) и (6.8), найдем

$$(6.10) \quad c_g^+(\infty) = \frac{1}{\pi G^2} \exp[\xi_0(1+\lambda)] \frac{1-\lambda}{(1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}}$$

Нормировка полной массы на единицу проверялась численно. Счетная концентрация осадка равна

$$N^+(\infty) = \int_G^{2G} c_g^+(\infty) dg = \frac{\xi_0}{G}$$

Этим завершается анализ второй модели.

7. Решение для модели  $[K = l_1 l_2 \Theta_G(l_1) \Theta_G(l_2)]$  оказывается во многом похожим на предыдущее. В переменных  $\nu, \tau$  для активной части спектра получаем

$$(7.1) \quad \frac{dc_1}{d\tau} = -c_1 \sum_{l=1}^G l \nu_l^-(\tau)$$

$$(7.2) \quad \frac{d\nu_g^-}{d\tau} = \frac{1}{2} \Theta_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} (g-l) l \nu_{g-l}^- \nu_l^- - (g-1) \nu_g^- \sum_{l=1}^G l \nu_l^-$$

Для спектра осадка имеем

$$(7.3) \quad \frac{dc_g^+}{d\tau} = \frac{1}{2} \Theta_G(g) c_1(\tau) \sum_{l=1}^{g-1} (g-l) l v_{g-l}^- v_l^-$$

Уравнение (7.2) решается разделением переменных, т. е. решение ищется в виде (5.4). Для  $h$  и  $r_g$  получаются другие уравнения:

$$(7.4) \quad h' + \sum_{l=1}^G l r_l h^l = 1, \quad (g-1) r_g = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{g-1} (g-l) l r_{g-l} r_l$$

Умножив первое из них на  $z^g$  и суммируя по  $g$ , найдем

$$zF' - F = zFF', \quad \text{или} \quad Fe^{-F} = z \left( F(z) \equiv \sum_{g=1}^{\infty} g r_g z^g \right)$$

Отсюда контурным интегрированием, заменой переменной  $z \rightarrow F$  с учетом только что полученных уравнений для  $F$  и  $F'$  получим

$$(7.5) \quad r_g = \frac{1}{2\pi i g} \oint \frac{F}{z^{g+1}} dz = \frac{1}{2\pi i g} \oint \frac{F dF}{z^{g+1} F'} = \\ = \frac{1}{2\pi i g} \oint \frac{(1-F) e^{gF} dF}{F^g} = \frac{g^{g-2}}{g!}$$

Связь  $c_1(\tau)$  и  $h(\tau)$  выглядит несколько сложнее, чем в предыдущем случае. Именно, из (7.1) и первого уравнения (7.4) найдем  $d_\tau \ln(c_1/h) = -1/h$ . Переходя от  $\tau$  к  $t$  по второй формуле (3.1), получим

$$d_t(c_1/h) = -(c_1/h)^2$$

Отсюда

$$(7.6) \quad c_1 = \frac{h}{t}$$

Итак, снова спектр выражается через одну функцию  $h$

$$(7.7) \quad c_g^- = \frac{g^{g-2}}{g!} \frac{h^g}{t}$$

$$(7.8) \quad c_g^+(t) = \frac{1}{2} \Theta_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} (g-l) l r_{g-l} r_l \int_0^t \frac{h^g(t') dt'}{(t')^2}$$

На этом завершается точный анализ.

8. Для исследования поведения решения при больших  $G$  опять потребуется асимптотика коэффициентов в (7.7) и суммы в (7.8)

$$(8.1) \quad r_g \approx \frac{e^g}{\sqrt{2\pi g^5}}$$

$$(8.2) \quad \bar{\Theta}_G(g) \sum_{l=1}^{g-1} (g-l) l r_{g-l} r_l \approx \frac{e^g}{\pi G^2} \frac{(1-\lambda)}{(1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}}$$

До момента, пока обрезаящий фактор  $G$  не сказывается на виде коагуляционного спектра, зависимость  $h(\tau)$  легко найти. При  $G \rightarrow \infty$  из (7.4) получаем  $h_\tau' + F(h) = 1$ . Продифференцировав по  $h$  равенство  $Fe^{-F} = h$ , найдем  $(1-F) = e^F F h'$  и, подставляя в первое уравнение, получим  $F_\tau' = e^F$ . Далее имеем

$$(8.3) \quad h(\tau) = \begin{cases} (1-\tau) \ln \frac{1}{1-\tau}, & \tau \leq 1 - e^{-1} \\ e^{-1}, & \tau > 1 - e^{-1} \end{cases}$$

Переход от  $\tau$  к  $t$  при помощи формулы (7.6) и второй формулы (3.1) дает

$$(8.4) \quad \tau = 1 - e^{-t}$$

Эта связь справедлива до момента  $t = 1$ . При  $t = 1$  имеем  $h(1) = e^{-1}$ , спектр активной фракции становится степенным и начинает существенно сказываться влияние обрезающего фактора  $G$ . В бесквечной системе, как известно, в этот момент образуется суперчастица и уравнение Смолуховского перестает быть применимым [4]. Конечность  $G$  радикально меняет ситуацию. При  $t > 1$  частицы начинают интенсивно выпадать в осадок. До  $t = 1$ , как видно из (7.7) и (8.1), почти вся масса сосредоточена в активной части спектра. Даже в критический момент  $t = 1$  отличие от единицы массы  $M^-$  имеет порядок  $G^{-1/2}$ . Затем сразу образуется заметный осадок.

Чтобы проследить, как это происходит, необходимо решить первое уравнение (7.4) при  $\tau > 1 - e^{-1}$ , что уже было сделано выше. Это уравнение с точностью до коэффициентов совпадает с уравнением (5.5), и структура его решения та же

$$(8.5) \quad h(\tau) = e^{-1} \exp[\xi_0 g/G]$$

Постоянная  $\xi_0$  по-прежнему определяется формулой (6.9). Спектр активной части при  $t > 1$

$$(8.6) \quad c_g^- = \frac{1}{t \sqrt{2\pi g^5}} \exp(\xi_0 g/G)$$

Для вычисления спектра осадка необходимо сплестить интеграл в правой части (7.8). Разобьем его на сумму интегралов по отрезкам  $[0, 1]$  и  $[1, t]$ . Получим для первого из них

$$\int_0^1 h^g(t) t^{-2} dt = \int_0^1 t^{g-2} e^{-gt} dt \approx \frac{e^{-g}}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{g}} \sim e^{-g} g^{-1/2}$$

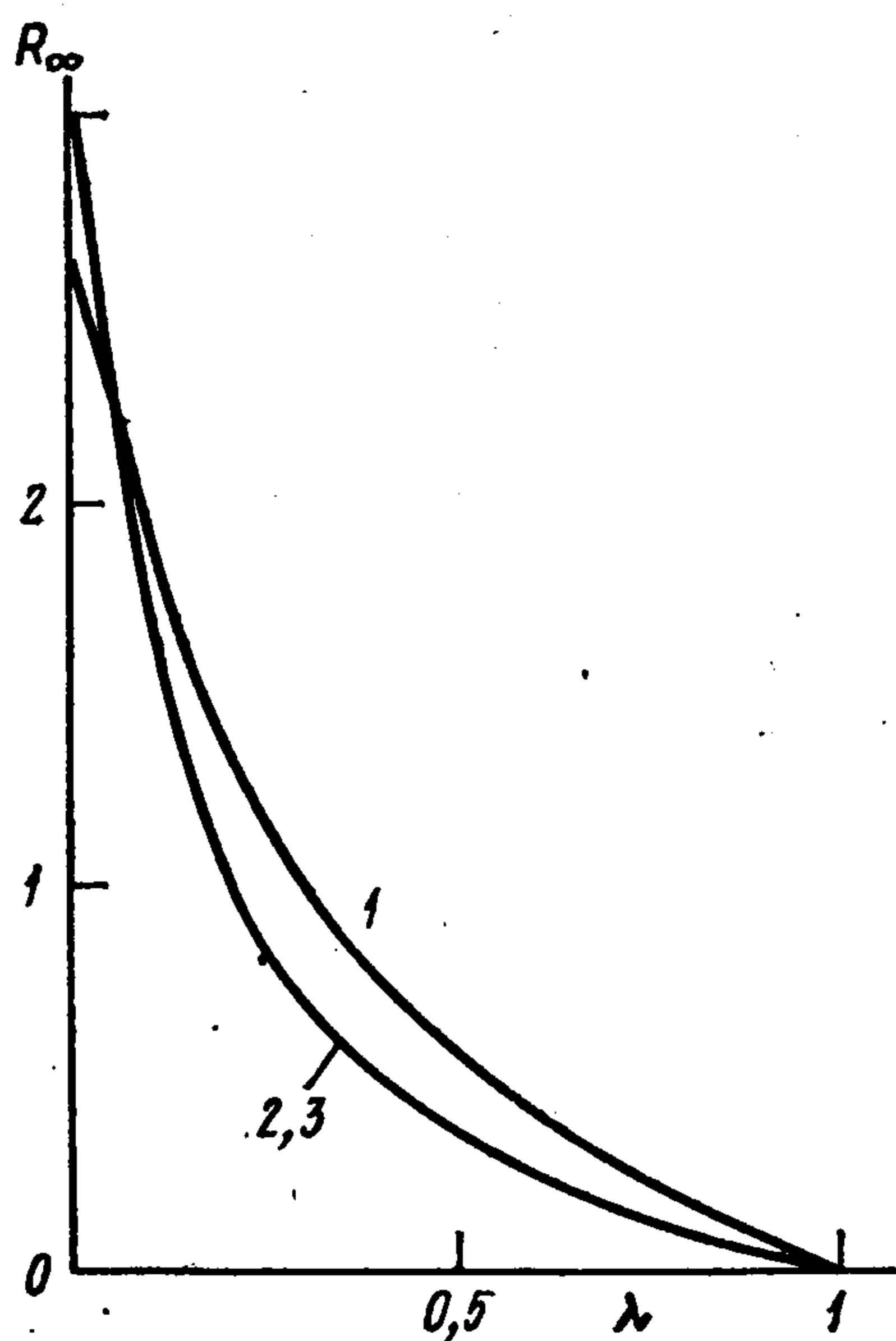
Это результат оценки методом перевала при больших  $g \sim G$ .

Второй интеграл дает вклад в  $\sqrt{g}$  раз больший. Поэтому в пределе больших  $G$  имеем, учитывая также (8.2)

$$(8.7) \quad c_g^+ = \frac{\exp[\xi_0(1+\lambda)]}{\pi G^2} \frac{1-\lambda}{(1+\lambda)^2 \sqrt{\lambda}} \left(1 - \frac{1}{t}\right)$$

Финальный спектр осадка ( $t \rightarrow \infty$ ) совпадает с найденным для предыдущей модели (см. (6.10)).

9. Качественная картина коагуляционного процесса в рассмотренных моделях выглядит следующим образом. На начальном этапе пока еще не



сказывается влияние стока, асимптотический вид спектров активной фракции при больших  $g$  описывается гамма-распределениями [1, 2]

$$(9.1) \quad c_g^- \sim g^{-\nu} \exp[-\alpha(t)g]$$

Для моделей в том порядке, как они были рассмотрены,  $\nu = 0, 3/2, 5/2$  и  $\alpha(t) = t^{-1}, e^{-4t}, \ln t^{-1} - t$  ( $t \leq 1$  для последней модели).

Для начального этапа характерно  $\alpha(t)G \ll 1$  — условие малости концентрации частиц с массами  $g \sim G$ . Отсюда вытекает оценка времени начального периода:  $t_1 \sim G, \ln G, 1$  соответственно.

В переходный период спектр активной фракции становится степенным:  $c_g^- \sim g^{-\nu}$ .

При этом  $\alpha(t)G \sim 1$ , откуда длительность переходного периода имеет оценку  $t_2 \sim G, \ln G, G^{-1/2}$  (для получения последнего результата необходимо разложить в ряд  $\alpha(t)$  вблизи  $t = 1$ ). В этот период начинается интенсивное образование осадка!

Наконец, заключительный этап — формирование финального спектра осадка. На этом этапе довольно любопытным образом проявляется влияние стока. Именно, степенной спектр масс активной фракции модифицируется экспоненциально растущим фактором  $\exp(\xi_0 g/G)$  в случае двух последних моделей. В модели с постоянным ядром спектр активной фракции становится экспоненциально растущим и постепенно концентрируется вблизи  $g \sim G$ .

Финальные спектры осадка для трех моделей изображены на фигуре. Для двух последних моделей они совпадают.

Отдельного замечания заслуживает третья модель. Как уже упоминалось, при  $G = \infty$  и  $t > 1$  в этой модели образуется суперчастица [4]. Однако формальный переход к  $G \rightarrow \infty$  в результатах п. 8 не дает ничего подобного. Это не удивительно, так как сразу рассматривался термодинамический предел (концентрации частиц конечны, а полное число частиц и объем системы бесконечны). Между тем, для того, чтобы установить факт появления суперчастицы, необходимо рассматривать конечные системы (см. [4]), и возникновение суперчастицы можно проследить лишь при переходе к пределу  $G \rightarrow \infty$ , но  $0 < G/N < \infty$ . Здесь  $N$  — полное число частиц в коагулирующей системе. В проведенном выше рассмотрении отношение  $G/N = 0$ , и естественно, нужный для обнаружения суперчастицы предельный переход неосуществим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волощук В. М., Седунов Ю. С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеониздат, 1975. 320 с.
2. Lushnikov A. A. Evolution of coagulating systems.— J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 45, No. 3, p. 549—556.
3. Drake R. L. A general mathematical survey of the coagulation equation.— In: Topics in current aerosol research. V. 3. Pt. 2. N. Y.: Pergamon Press, 1972, p. 201—384.
4. Лушников А. А. Некоторые новые аспекты теории коагуляции.— Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т. 14, № 10, с. 1046—1055.

Москва

Поступила в редакцию  
18.VI.1982