



Volterra 型积分方程晶核成长模型及其数值算法

王 玮, 徐定华

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 在高性能催化剂颗粒的制备过程中, 介尺度晶核成核与生长可描述为一类非线性耦合的三维 Volterra 型积分方程模型。针对该模型, 首先根据均相成核理论, 进行先验信息假设, 获得了同时反演成核率和生长率的唯一性结论; 然后针对该反问题的不稳定性及数值格式的病态性, 提出了该反问题的正则化方法, 构造了数值算法, 数值算例结果验证了数值算法的有效性。理论结果及数值模拟结果显示了介尺度成核与生长规律, 可为催化剂制备提供一定的科学依据。

关键词: Volterra 型积分方程; 唯一性; 数值算法; 成核率; 生长率

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 05-0722-08

Crystal nucleus growth model of Volterra integral equation and its numerical algorithm

WANG Wei, XU Dinghua

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: During the preparation of high performance catalyst particles, mesoscale nucleation and crystal growth can be described as a nonlinear coupled 3-dimensional model of Volterra integral equation. For this model, an apriori information hypothesis was firstly proposed based on homogeneous nucleation theory and the uniqueness result was obtained by inverting nucleation rate and growth rate simultaneously. Then, due to the instability of the inverse problem and the ill-posedness of numerical format, a regularization method was put forward to solve it. A numerical algorithm was constructed and numerical results verified the effectiveness of the numerical algorithm. The theoretical results and numerical simulation results show the law of mesoscale nucleation and growth, which can provide a scientific basis for the preparation of catalysts.

Key words: Volterra integral equation; uniqueness; numerical algorithm; nucleation rate; growth rate

0 引 言

沉淀铁基催化剂制备过程是化工领域中的重要研究内容^[1]。沉淀铁基催化剂的制备由小尺度过程、介尺度过程及大尺度过程组成。其中介尺度过程就是纳米尺度的晶核或簇体, 经过结晶生长、粒子聚集, 演变为具有纳米或微米尺度的一次粒子和具有三维立体结构的二次团聚粒子的过程。但在化工中, 因为介尺度过程中的成核率及生长率未知, 无法获知人为操作对成核及生长的影响, 所以往往难以制备满足催化剂性能

收稿日期: 2019-10-25 网络出版日期: 2020-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(11871435, 91534113)

作者简介: 王 玮(1995-), 女, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要从事偏微分方程反问题方面的研究。

通信作者: 徐定华, E-mail: dhuxu6708@zstu.edu.cn

要求的一次粒子或二次团聚粒子。

为了理解介尺度晶核成核与生长的原理,相关学者进行了大量研究。Cui 等^[2]认为,在沉淀法制备铁基催化剂过程中,需进一步研究催化剂晶核形成与生长机理。刘光照等^[3]发现,稀溶液中晶核成核与生长过程可应用均相成核理论解释。Liu 等^[4]则对催化剂制备过程建立了时间锥上的双重双曲偏微分方程模型,但是并未进行数值求解。Xu 等^[5]对在稀溶液中长方体域内介尺度过程建立抛物型方程模型,并求解了该模型的逆反源问题。本文考虑在稀溶液中圆柱体域内铁基催化剂制备中的介尺度过程。介尺度过程可由第一类 Volterra 型积分方程来刻画。本文讨论了在已知积分方程右端 $g(x, \tau)$ 的条件下,重建被积函数(成核率 $\alpha(y, s)$ 和生长率 $\rho(\tau)$)的问题。

关于 Volterra 积分方程的理论与数值求解方法,有不少经典理论和算法。关于线性 Volterra 型积分方程,首先路可见等^[6]、Linz^[7]已经证明,在已知核和扰动数据的情形下,该方程解的存在唯一性,并构造了一维情形下该方程的正则化方法。Kaltenbacher^[8]证明,用中点求积公式求解该方程是一阶收敛的。而关于非线性第一类 Volterra 型积分方程的理论证明,Okrański^[9]首先证明,在已知单调绝对连续核和精确数据满足非递减且绝对连续的条件,该种方程非平凡解的存在性。Nedaiasl 等^[10]证明,在连续核和精确数据是勒贝格(Lebesgue)可测函数时,该种方程解存在且唯一。关于非线性第一类 Volterra 型积分方程的数值求解,Lamm 等^[11]证明,用序列 Tikhonov 正则化算法求解该种积分方程是一阶收敛的。Messina 等^[12]证明,运用 Legendre-Gauss 配置方法求解非线性第一类 Volterra 型积分方程是稳定的。

本文考虑的 Volterra 积分方程是时间锥上非经典、非线性情形,涉及的两个函数(成核率 $\alpha(y, s)$ 与晶核成长速率 $\rho(\tau)$)耦合在此方程中,须同时决定。本文根据均相成核理论,提出先验信息假设,进而获得其解的唯一性结果。这类不适定的积分方程,离散后转化为两个病态的线性方程组,本文采用正则化方法,构造其稳定化算法,由此获得满足精度要求的近似解,并通过数值算例验证算法的有效性。

1 预备知识

稀溶液条件下的介尺度晶核成长过程中,成核率 $\alpha(y, s)$ 与晶核径向生长率 $\rho(\tau)$ 满足第一类 Volterra 型积分方程:

$$\int_{\bar{\epsilon}(x,t)} \alpha(y,s) d(y,s) = f_1(x,t), (x,t) \in \bar{\Omega} \times [0, t_f] \quad (1)$$

右端项为

$$f_1(x,t) = -\ln(1 - \int_0^t g(x,\tau) d\tau) \quad (2)$$

其中: $0 \leq \int_0^t g(x,\tau) d\tau \leq 1$; $\epsilon(x,t) = \{(y,s) \mid |y-x| < \int_s^t \rho(\tau) d\tau\}$ 为时间锥; $\bar{\epsilon}(x,t)$ 为该锥的闭包; $y = (y_1, y_2, y_3)^T \in \Omega \subset \mathbf{R}^3$; t 是时间变量; $0 < t_f < \infty$ 为固定常数; $\bar{\Omega}$ 是底面半径为 R 且高为 H 的圆柱体域 $\Omega = \{x = (x_1, x_2, x_3)^T \mid x_1^2 + x_2^2 < R, 0 \leq x_3 \leq H\}$ 的闭包。固定 $\rho(\tau) \in L^2([0, t_f])$, 令积分算子 $K: L^2(\bar{\epsilon}(x,t)) \rightarrow L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])$, 那么:

$$\alpha(y,s) \mapsto K\alpha(y,s) = \int_{\bar{\epsilon}(x,t)} \alpha(y,s) d(y,s)。$$

定理 1 $L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])$ 是 Hilbert 空间; 对任意固定的 $(x,t) \in \bar{\Omega} \times [0, t_f]$, $L^2(\bar{\epsilon}(x,t))$ 是 Hilbert 空间。

定理显然成立。

定理 2 积分算子 $K: L^2(\bar{\epsilon}(x,t)) \rightarrow L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])$ 为紧算子。

证明 设 S 为 $L^2(\bar{\epsilon}(x,t))$ 的有界集, 则要证明 $K(S)$ 是一紧集。显然 $K(S)$ 是一致有界的, 因为存在常数 $M > 0$, 使得对一切 $\alpha(y,s) \in S$ 均有 $\|\alpha(y,s)\|_{L^2(\bar{\epsilon}(x,t))} \leq M$ 时,

$$\|K\alpha(y,s)\|_{L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])} \leq \left(\int_{\bar{\Omega} \times [0, t_f]} \left(\int_{\bar{\epsilon}(x,t)} |\alpha(y,s)|^2 d(y,s) \int_{\bar{\epsilon}(x,t)} d(y,s) \right) d(x,t) \right)^{\frac{1}{2}} \leq Mb,$$

其中: $b = \sqrt{V_{\bar{\varepsilon}(x,t)} V_{\bar{\Omega} \times [0, t_f]}}$; $V_{\bar{\varepsilon}(x,t)}$ 是 $\bar{\varepsilon}(x, t)$ 的体积; $V_{\bar{\Omega} \times [0, t_f]}$ 是 $\bar{\Omega} \times [0, t_f]$ 的体积。

再证 $K(S)$ 是等度连续的。 K 是连续映射, $\forall \varepsilon > 0$, 存在 $0 < \delta(\varepsilon) \leq \frac{\varepsilon}{b}$, 当 $\alpha_1(y, s), \alpha_2(y, s) \in S$, $\|\alpha_1(y, s) - \alpha_2(y, s)\|_{L^2(\bar{\varepsilon}(x,t))} < \delta(\varepsilon)$ 时, 有:

$$\|K\alpha_1(y, s) - K\alpha_2(y, s)\|_{L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])} \leq \left(\int_{\bar{\Omega} \times [0, t_f]} \left(\int_{\bar{\varepsilon}(x,t)} |\alpha_1(y, s) - \alpha_2(y, s)|^2 d(y, s) \int_{\bar{\varepsilon}(x,t)} d(y, s) \right) d(x, t) \right)^{\frac{1}{2}} \leq \varepsilon,$$

这说明 $K(S)$ 为等度连续。由 Arzela-Ascoli 定理可知, $K(S) \subset L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])$ 是一紧集, K 为紧算子。

根据上述两个定理可知, K 为无限维 Hilbert 空间上的紧算子, 其逆算子无界, 故稀溶液下 Volterra 型积分方程是不稳定的。有关第一类 Volterra 型积分方程不稳定的内容可参见 Kress 等所著文献[13]。

2 积分方程的条件适定性

2.1 先验信息

Capasso 等^[14]发现, 均相成核可平均化的条件为:

- 成核率和成核数目都非常大;
- 生长率和晶核颗粒都是非常小;
- 典型的温度扩散尺度(宏观尺度)远大于典型的晶体尺度(微观尺度)。

Martinez 等^[15]依据条件 a) — c) 给出了一次成核过程中随时间和温度变化的成核率表达式, 它与空间变量 y 无关, 即

$$\alpha(s) = \eta(T) e^{-\tau_0/s},$$

其中: 诱导期的时长 τ_0 满足 $0 < \tau_0 < s \leq t_f$ 。由阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)可给出速率 η 的表达式:

$$\eta(T) = c e^{-Ea/(bT)}.$$

其中: b 为摩尔气体常量, $J/(\text{mol} \cdot K)$; T 为热力学温度, K ; Ea 为表观活化能, J/mol ; c 为指前因子(也称频率因子), 与速率 η 单位相同。结合 Xu 等^[5]对稀溶液中介尺度晶核成核与生长过程提出的假设, 可给出速率 η 的平均信息:

$$\gamma = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \eta(T) dT,$$

其中: γ 为待定正参数; $\eta(T)$ 表示温度 T 的函数。另外在化工中, $340.15 K \leq T_1 < T_2 \leq 364.15 K$ 。

由以上先验条件及假设, 现设 $\Phi_1 = \{\alpha \mid \alpha(s) = \gamma e^{-\tau_0/s} \geq 0, \forall s \in [0, t_f]\}$ 。将其作为先验信息 $\alpha(s) \in \Phi_1$ 代入式(1)有

$$\gamma \int_0^t e^{-\tau_0/s} ds \int_{|y-x| \leq \int_s^t \rho(\tau) d\tau} dy = f_1(x, t) \quad (4)$$

对式(4)采用球面坐标系 $\begin{cases} y_1 = r \sin\theta \cos\varphi + x_1 \\ y_2 = r \sin\theta \sin\varphi + x_2 \\ y_3 = r \cos\theta + x_3 \end{cases}$, 可将时间锥的闭包记为 $\bar{\varepsilon}(x, t) = (x, t) + \{(r, \theta, \varphi, t) \mid$

$0 \leq \varphi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq r \leq \int_s^t \rho(\tau) d\tau, 0 \leq t \leq t_f\}$ 。进一步地, 对式(4)两端先后关于 y 和 x 积分, 化为

$$a \int_0^t \gamma e^{-\tau_0/s} \left(\int_s^t \rho(\tau) d\tau \right)^3 ds = f(t) \quad (5)$$

其中: $f(t) = \int_{\bar{\Omega}} f_1(x, t) dx$; $a = (4\pi^2 R^2 H)/3$ 。式(5)等价于两个一维第一类 Volterra 型积分方程

$$a \int_0^t \gamma e^{-\tau_0/s} K(t, s) ds = f(t) \quad (6)$$

$$\int_s^t \rho(\tau) d\tau = K^{1/3}(t, s) \quad (7)$$

因此,求解式(5)中 $\alpha(s), \rho(\tau)$ 的反问题等价于求解式(5)或式(6)——(7)中的 $\gamma, \tau_0, \rho(\tau)$ 。

2.2 成核率与生长率的唯一性

引理1 如果固定 $\rho(\tau) \in C([0, t_f])$ 或者 $\rho(\tau) \in L^2([0, t_f])$, 那么由式(7)可唯一确定核 $K(t, s)$, 此时式(6)在 $C([0, t_f])$ 或者 $L^2([0, t_f])$ 中解 $\alpha(s)$ 存在且唯一。

证明 见路可见等所著文献[6]。

引理2 若固定 $\alpha(s) = \gamma e^{-\tau_0/s} \in \Phi_1$, 方程(6)亦为第一类 Volterra 型方程, 它在 $C([0, t_f] \times [0, t_f])$ 中存在唯一解 $K(t, s)$, 从而 $\rho(\tau)$ 被唯一决定。

证明 存在性的证明见 Okrański 所著文献[9]。现给出唯一性证明, 即证明: 式(6)对固定的 $\alpha(s)$ 有唯一解 $K(t, s)$ 等价于方程(8)有且仅有零解, 即

$$a \int_0^t \alpha(s) K(t, s) ds = 0 \quad (8)$$

仅有零解 $K_1(t, s) = 0$ 。用反证法, 若不然, 存在 $K_1(t, s) \neq 0$ 是方程(8)的解。因为 $\alpha(s) \in \Phi_1$ 即 $\alpha(s) \geq 0, \forall s \in [0, t_f]$, 而当 $s < t$ 时, $K_1(t, s) = (\int_s^t \rho(\tau) d\tau)^3 > 0$, 又 $\alpha(s), K_1(t, s)$ 为连续函数, 故

$$a \int_0^t \alpha(s) K(t, s) ds > 0,$$

与假设矛盾。证毕。

为了方便, 以下简记 $\rho(\tau)$ 为 $\rho, \alpha(s)$ 为 α 。令

$$\Phi_2 = \{\rho \in C([0, t_f]) \mid \rho \geq 0, \forall \tau \in [0, t_f]\},$$

则有定理3。

定理3 如果 $(\alpha, \rho) \in \Phi_1 \times \Phi_2$, 那么方程(5)的解 γ, τ_0, ρ 唯一。

证明 首先, 证明若 τ_0, ρ 已知, 则 γ 可由 τ_0, ρ 唯一决定。事实上, 方程(6)两端关于 t 在 $[0, t_f]$ 上积分并移项, 即得 γ 的表达式, 其表达式为

$$\gamma = \int_0^{t_f} \frac{f(t)}{a} dt / \int_0^{t_f} \int_0^t e^{-\tau_0/s} (\int_s^t \rho d\tau)^3 ds dt.$$

所以当 τ_0, ρ 已知时, 上式可以得到唯一的 γ 。

其次, 证明 τ_0, ρ 的唯一性。证明方程(6)的解 α, ρ 唯一等价于证明方程(9)有且仅有零解, 即

$$\int_0^t e^{-\tau_0/s} (\int_s^t \rho d\tau)^3 ds = 0 \quad (9)$$

仅有零解 $\tau_0 = 0, \rho = 0$ 。用反证法, 若不然, 即存在 $\tau_0 \neq 0$ 或者 $\rho \neq 0$ 是方程(9)的解。若 $\tau_0 \neq 0$ 则有 $e^{-\tau_0/s} > 0$, 而当 $s < t$ 时, 即 $\rho \in \Phi_2$, 因此 $(\int_s^t \rho d\tau)^3 > 0$, 则有 $\int_0^t e^{-\tau_0/s} (\int_s^t \rho d\tau)^3 ds > 0$ 与假设矛盾。若 $\rho \neq 0$, 同理也可推出矛盾。

综上所述, 唯一性得证。

2.3 离散格式及不稳定性

现给出式(6)——(7)的离散格式, 具体操作如下。

将区间 $[0, t_f]$ 划分为 N 等份, 分点为 $t_n = nh, h = \frac{t_f}{N}, n = 1, 2, \dots, N$ 。先在区间 $[t_1, t_n] (n = 1, 2, \dots, N)$ 求和, 并对 t 离散得:

$$a \sum_{i=1}^n \int_{t_{i-1}}^{t_i} K(t_n, s) \gamma e^{-\tau_0/s} ds = f(t_n), \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

再在每个子区间 $[t_{i-1}, t_i], i = 1, 2, \dots, n$ 上采取右矩形公式, 式(6)离散化为:

$$a \sum_{i=1}^n h K(t_n, t_i) \gamma e^{-\tau_0/t_i} = f(t_n), \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

同理, 采用右矩形公式对式(7)进行离散化, 可得:

$$\sum_{j=i}^n h\rho(t_j) = K^{1/3}(t_n, t_i), \quad n=1, 2, \dots, N \quad (11)$$

将初始时刻 t_0 单独计算后,再记 $f_n = (f(t_1), f(t_2), \dots, f(t_n))^T$, $\rho_n = (\rho(t_1), \rho(t_2), \dots, \rho(t_n))^T$,

$$\alpha_n = \begin{bmatrix} \gamma e^{-\tau_0/t_1} & 0 & \cdots & 0 \\ \gamma e^{-\tau_0/t_1} & \gamma e^{-\tau_0/t_2} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma e^{-\tau_0/t_1} & \gamma e^{-\tau_0/t_2} & \cdots & \gamma e^{-\tau_0/t_n} \end{bmatrix}, \quad D_n = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix}, \quad K_n = \begin{bmatrix} K(t_n, t_1) \\ K(t_n, t_2) \\ \vdots \\ K(t_n, t_n) \end{bmatrix},$$

所以式(10)—(11)写成矩阵形式为:

$$ah\alpha_n K_n = f_n, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (12)$$

$$hD_n \rho_n = K_n^{1/3}, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (13)$$

其中: $K_n^{1/3}$ 指对 K_n 中每个元素开三次方。

下面,证明对式(12)—(13)求解 γ, τ_0, ρ 的不稳定性。

先证明已知 ρ 即矩阵 ρ_n 时,对式(12)—(13)求解 γ, τ_0 的不稳定性。由方程(13)可知, ρ_n 已知即 K_n 已知,故只需证关于式(12)在已知 K_n 时,不能稳定求解 γ, τ_0 。当 $n=N$ 时,方程(12)可改写为:

$$ah \prod_{i=1}^N \gamma e^{-\tau_0/t_i} D_N K_N = ah (\gamma^N e^{-\tau_0 \sum_{i=1}^N 1/t_i}) D_N K_N = f_N \quad (14)$$

由方程(14)可知,当 $N \rightarrow \infty$ 即 $h \rightarrow 0$ 时,右端的微小误差可引起解的巨大误差,不能直接离散求近似解,所以需用正则化方法求解方程(6)的解 γ, τ_0 。

再证明已知 γ, τ_0 时,对式(12)—(13)求解 ρ 即矩阵 ρ_n 的不稳定性。根据式(12)可知,当已知 γ, τ_0 时, K_n 可被唯一确定,故只需证在式(13)中不能由 K_n 稳定求解矩阵 ρ_n 。进一步分析可知,式(13)是经过式(7)和式(11)得到,所以该证明等价于证明式(11)中不能由 K_n 稳定求解 ρ 。令式(7)中 $s=0$, 再对式(11)采用右矩形公式进行离散化。然后,令式(11)中 $n=N$, 并记 $K_0 = (K(t_1, 0), K(t_2, 0), \dots, K(t_N, 0))^T$ 可得:

$$hD_N \rho_N = K_0^{1/3} \quad (15)$$

当 $h \rightarrow 0$ 时,直接数值求导会导致不稳定,故需采用正则化稳定化算法求解方程(6)。

综上所述,求解式(12)—(13)必须使用正则化方法,所以本文将在第三节给出正则化方法和一个稳定化的数值算法。

3 正则化方法及数值算法

3.1 正则化方法

此处介绍在式(12)—(13)中,已知 γ, τ_0 即矩阵 α_n 时,求解 ρ 即矩阵 ρ_n 的 Tikhonov 正则化方法。而在式(12)—(13)中,已知 ρ 即矩阵 ρ_n 时,求解 γ, τ_0 的 Tikhonov 正则化方法可类似建立,此处省略。

关于方程(12),当确定矩阵 α_n 时,利用 Tikhonov 正则化方法得到 K_n , 即求泛函

$$J_\lambda(K_n) = 1/2 \|ah\alpha_n K_n - f_n^\delta\|_2^2 + \lambda/2 \|K_n\|_2^2, \quad n=1, 2, \dots, N$$

的极小元,其中: $\lambda > 0$ 为正则化参数。该极小化问题等价于下述 Euler 方程:

$$\nabla J_\lambda(K_n) = ((ah)^2 \alpha_n^T \alpha_n + \lambda I) K_n - ah \alpha_n^T f_n^\delta = 0 \quad (16)$$

进而对式(16)关于 λ 求导得:

$$((ah)^2 \alpha_n^T \alpha_n + \lambda I) \frac{dK_n}{d\lambda} = -K_n \quad (17)$$

其中: I 为 $n \times n$ 维单位阵。再由 Morozov 偏差原理确定正则化参数:

$$F(\lambda) = \|ah\alpha_n K_n - f_n^\delta\|_2^2 - \delta^2 = 0, \quad n=1, 2, \dots, N \quad (18)$$

用牛顿迭代法来数值求解式(18)的根,其中:

$$\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} = 2ah\alpha_n^T (ah\alpha_n K_n - f_n^\delta) \frac{dK_n}{d\lambda} = 2\lambda \|ah\alpha_n \frac{dK_n}{d\lambda}\|_2^2 + 2\lambda^2 \left\| \frac{dK_n}{d\lambda} \right\|_2^2 \quad (19)$$

接着,利用求解得到的 K_n , 对式(13)利用 Tikhonov 正则化方法求解 ρ_n , 过程仿照式(16)–(19)。

3.2 数值算法及步长选择

首先,该数值算法的步骤分为以下四步。

第一步,初始化。输入初始迭代次数 $l=1$, 数 $a, \lambda, \gamma^{(1)}, \tau^{(1)}$ 和随机误差 δ 。给定扰动数据 f^δ 以及数值精度 ω 。按照 $\alpha_j^{(l)} = \gamma_{(l)} e^{-\tau \delta^{(l)} / t_j}$, ($j=1, 2, \dots, n$) 给定初始矩阵 $\alpha_n^{(l)}$ 。其中: $\alpha_n^{(l)}$, ($j=1, 2, \dots, n$) 代表初始矩阵 $\alpha_n^{(l)}$ 中第 j 列的元素;上标 (l) 表示迭代次数。

第二步,关于式(12)–(13)做交叉迭代。

a) 给定初始 $\alpha_n^{(l)}$ 按式(12)重构,采用 3.1 节的正则化格式求得 $K_n^{(l)}$, ($n=1, 2, \dots, N$), 过程为式(16)–(19)。再由 $K_n^{(l)}$ 按式(13)重构 $\rho_n^{(l)}$ 过程仿照式(16)–(19)。

b) 采用最速下降法求解迭代矩阵 $\alpha_n^{(l+1)}$ 。

c) 由迭代矩阵 $\alpha_n^{(l+1)}$ 按式(12)采用 Tikhonov 正则化方法求解 $K_n^{(l+1)}$, 过程为式(16)–(19)。再由 $K_n^{(l+1)}$ 按式(13)重构 $\rho_n^{(l+1)}$ 过程仿照式(16)–(19)。

第三步,判断是否满足终止条件即式(20)。若满足式(20)则进入第四步。若不满足终止条件,则将 $\rho_n^{(l+1)}$ 的值赋给 $\rho_n^{(l)}$, $l+1$ 的值赋给 l , 进入第二步直到满足终止条件进入第四步。

$$\|\rho_n^{(l+1)} - \rho_n^{(l)}\|_2 \leq \omega \text{ 且 } \|\alpha_n^{(l)} - \alpha_n^{(l+1)}\|_2 \leq \omega \quad (20)$$

第四步,由最终满足精度 ω 的迭代次数 M , 确定 $\alpha_n^{(M+1)}, \rho_n^{(M+1)}$ 并输出 $\alpha_n^{(M+1)}, \rho_n^{(M+1)}$ 的图像以及最终误差。

由上述步骤可知,必须确定最优步长 h , 使算法导致的误差最小,从而保证算法有效运行。该数值算法中步长 h 的选择规则可经如下过程确定:

首先,分析扰动数据带来的误差何时最小,故如果方程(1)的右端为扰动数据 f_1^δ 且满足 $\|f_1^\delta - f_1\|_{L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])} \leq \delta$, 那么关于式(5)有

$$\begin{aligned} \|f^\delta - f\|_{L^2([0, t_f])} &= \left\| \int_{\bar{\Omega}} (f_1^\delta - f_1) dx \right\|_{L^2([0, t_f])} = \left[\int_0^{t_f} \left(\int_{\bar{\Omega}} (f_1^\delta - f_1) dx \right)^2 dt \right]^{1/2} \leq \\ &\left[\int_0^{t_f} (V_{\bar{\Omega}} \int_{\bar{\Omega}} (f_1^\delta - f_1)^2 dx) dt \right]^{1/2} = \sqrt{V_{\bar{\Omega}}} \|f_1^\delta - f_1\|_{L^2(\bar{\Omega} \times [0, t_f])} \leq \sqrt{V_{\bar{\Omega}}} \delta. \end{aligned}$$

其中: $V_{\bar{\Omega}}$ 表示圆柱体域的闭包 $\bar{\Omega}$ 的体积;第一个 \leq 是基于 Hölder 不等式。

接着,分析由数值格式带来的误差何时最小,即由于数值离散,式(12)右端往往有误差,可视为由 $f_n^\delta = (f^\delta(t_1), f^\delta(t_2), \dots, f^\delta(t_n))^T$ 给出,则:

$$\begin{aligned} \|f_n^\delta - f_n\|_2^2 &= \sum_{i=1}^n (f^\delta(t_i) - f(t_i))^2 \leq \frac{1}{h} \left[\int_0^{t_f} |f^\delta(t_i) - f(t_i)|^2 dt + O(h^2) \right] \leq \\ &\frac{1}{h} (V_{\bar{\Omega}} \delta^2 + O(h^2)) = O\left(\frac{\delta^2}{h} + h\right), \quad n=1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (21)$$

综合式(21)和基本不等式可知,当步长 h 等于误差 δ 时,方程(12)右端扰动数据离散所得矩阵 f_n 误差最小。

4 数值实验

在 2000 mL 的烧杯(高为 0.195 m, 底面直径为 0.138 m)中,采用表 1 中四组初始参数,利用本文所构造的数值算法,用 Matlab 进行数值模拟使用沉淀法制备铁基催化剂的过程。表 1—表 2 中数据均取两位有效数字。

在第 1 组参数下,根据 L 曲线方法选择的初始正则化参数结果如图 1 所示,这里的拐点在 3.6×10^{-8} 处取得,即 3.6×10^{-8} 为第一组数据的最佳正则化参数,图 1 中的范数均取二范数。

在第一组参数下的数值结果及误差结果如图 2—图 3 所示。 α^*, ρ^* 分别为成核率和生长率的真实函数,而 α 和 ρ 均为由数值算法得到的数值解。

表1 四组实验的初始参数选择

组号	t_f	α^*	ρ^*	δ	w	$\alpha_j^{(1)}$	λ
1	20	$4e^{-\frac{4}{s}}$	$\frac{1}{1+t}$	0.10	1.0×10^{-3}	$e^{-\frac{1}{sj}}$	3.6×10^{-8}
2	20	$2e^{-\frac{2}{s}}$	$2t$	0.10	1.0×10^{-3}	$e^{-\frac{1}{sj}}$	2.2×10^{-7}
3	40	$2e^{-\frac{2}{s}}$	$\frac{1}{1+t}$	0.10	1.0×10^{-3}	$e^{-\frac{1}{sj}}$	1.1×10^{-8}
4	40	$4e^{-\frac{4}{s}}$	$\frac{1}{1+t}$	0.10	1.0×10^{-3}	$e^{-\frac{1}{sj}}$	4.5×10^{-8}

注: α^* 和 ρ^* 分别为成核率 α 和生长率 ρ 的真实函数。

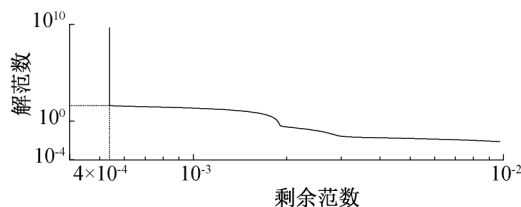


图1 解范数与剩余范数的关系曲线

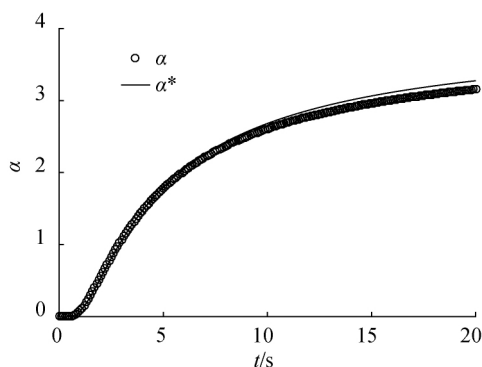


图2 成核率与时间的关系图

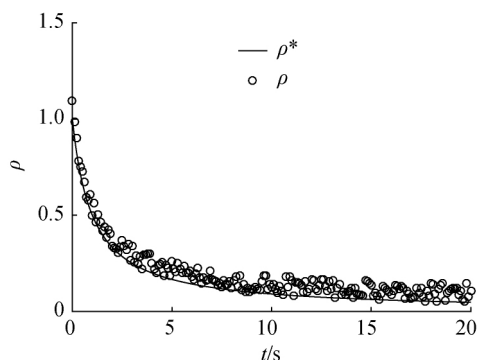


图3 生长率与时间的关系图

该数值算法在表1的四组参数下,反演出的成核率和生长率以及真实的成核率与生长率在无穷范数下的相对误差结果见表2。

由表2中数据,比较1、2组和3、4组会发现,对于不同的生长率,该算法求解第一类Volterra型积分方程(5),不论选择初始 $\alpha_j^{(1)}$ 距离真解 α^* 的远近,数值反演出的生长率和成核率与真实的成核率和生长率的相对误差均在10%上下。比较1、3和2、4组可知,区间 $[0, t_f]$ 长度对数值反演出的生长率和成核率与真实的成核率和生长率的相对误差影响小,说明该数值算法计算较大区间问题仍然适用。

表2 四组数据在无穷范数下的相对误差结果

组号	$\frac{\ \alpha - \alpha^*\ _\infty}{\ \alpha^*\ _\infty}$	$\frac{\ \rho - \rho^*\ _\infty}{\ \rho^*\ _\infty}$
1	0.04	0.09
2	0.02	0.11
3	0.02	0.08
4	0.05	0.07

注: α^* 和 ρ^* 分别为成核率 α^* 和生长率 ρ^* 的在节点上形成的向量。

5 结 语

本文引入均相成核理论,将其转化为积分方程解的先验信息,据此解决了稀溶液情形下成核率与生长率同时唯一决定的问题。另外,本文为不稳定的高维非线性Volterra型积分方程提供了稳定化的数值算法,解决了成核率与生长率同时决定问题。同时,运用上述数值算法进行了成核率与生长率反演的数值模拟,数值实验表明相对误差在10%左右。

本文对介尺度成核规律进行了探索,但本文得出的结论仅适用于稀溶液下的介尺度成核与生长过程,在以后的研究中需进一步探索正常浓度下介尺度成核的模型及数值求解算法。

参考文献:

- [1] 张继光. 催化剂制备过程技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [2] Cui X J, Xu J, Zhang C H, et al. Effect of pretreatment on precipitated Fe-Mo Fischer-Tropsch catalysts: Morphology, carburization, and catalytic performance[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 282(1): 35-46.
- [3] 刘光照, 朱亚男. 晶体成核理论[J]. *人工晶体*, 1981, 10(2): 1-33.
- [4] Liu Y K, Jiang D J, Yamamoto M. Inverse source problem for a double hyperbolic equation describing the three-dimensional time cone model[J]. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 2015, 75(6): 2610-2635.
- [5] Xu D H, Li F X, Li X N, et al. Mesoscale modeling of the crystallization parameters identification during the iron-based catalyst preparation process: the dilute concentration case[J]. *Applicable Analysis*, 2018: 1-19.
- [6] 路见可, 钟寿国. 积分方程论[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2008: 16-23.
- [7] Linz P. Analytical and Numerical Methods for Volterra Equations[M]. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 1985: 29-76.
- [8] Kaltenbacher B. A convergence analysis of the midpoint rule for first kind Volterra integral equations with noisy data[J]. *Journal of Integral Equations and Applications*, 2010, 22(2): 313-339.
- [9] Okrasinski W. Nontrivial solutions to nonlinear Volterra integral equations[J]. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 1991, 22(4): 1007-1015.
- [10] Nedaiasl K, Dehbozorgi R, Maleknejad K. Hp-version collocation method for a class of nonlinear Volterra integral equations of the first kind[J]. *Applied Numerical Mathematics*, 2020, 150: 452-477.
- [11] Lamm P K, Eldén L. Numerical solution of first-kind Volterra equations by sequential Tikhonov regularization[J]. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 1997, 34(4): 1432-1450.
- [12] Messina E, Vecchio A. Stability and boundedness of numerical approximations to Volterra integral equations[J]. *Applied Numerical Mathematics*, 2017, 116: 230-237.
- [13] Kress R, Maz'ya V, Kozlov V. Linear Integral Equations[M]. Berlin: Springer, 1989: 297-322.
- [14] Capasso V, Engl H W, Kindermann S. Parameter identification in a random environment exemplified by a multiscale model for crystal growth[J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2008, 7(2): 814-841.
- [15] Martinez R, Larouche D, Cailletaud G, et al. Simulation of the concomitant process of nucleation-growth-coarsening of Al_2Cu particles in a 319 foundry aluminum alloy[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2015, 23(4): 045012.

(责任编辑:康 锋)