

### 3.2.3 Применение метода моментов в обработке результатов диффузионных экспериментов

Поправки на инерционность аппаратуры Выше было показано, что форма экспериментальной кинетической кривой газовой диффузии может значительно отличаться от теоретической в связи с искажающим влиянием системы регистрации. Систематические ошибки вносит проточный детектор, регистрирующая аппаратура, подводные трубы и т.п. Учет этих погрешностей можно провести методом моментов. Как известно:

$$\mu_e = \mu_D + \sum_{i=1}^n \mu_i \quad (13)$$

где  $\mu_e$  - математическое ожидание (первый начальный момент) экспериментальной кривой,  $\mu_i$  - математическое ожидание каждого инерционного элемента системы,  $\mu_D$  - математическое ожидание истинной кривой. В первом приближении можно считать, что  $\mu_i = 1/\tau_i$ , где  $\tau_i$  - характерное время регистрации  $i$ -ым элементом. Тогда

$$\mu_D = \mu_e - \sum_{i=1}^n \mu_i$$

Поскольку, например, в методе проницаемости  $D = H^2/6\mu_D$ , то можно найти  $D$  с учетом инерционности аппаратуры

Замечание. Данный подход позволяет вычислить только математическое ожидание. Для восстановления всей формы кривой следует прибегать к решению интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода,

Сведение диффузионных уравнений к известным статистическим распределениям:

Выше мы упоминали, что, во многих сложных диффузионных моделях не удается получить аналитических выражений, описывающих временное развитие процесса. Однако определить основные моменты и нанести их на карту ПБ все же можно. Полученная точка (кривая или область) связана с одной стороны с конкретным диффузионным процессом, а с другой - с каким-то стандартным статистическим распределением (например, распределением из семейства Пирсона). В результате обратного перехода, появляется возможность аппроксимировать кинетику диффузии известным статистическим распределением. Например, кинетику сорбции сферой можно аппроксимировать  $V_1(p,q)$  - распределением с параметрами  $p = 0,80 \pm 0,02$  и  $q = 60 \pm 1$ . В этом случае, зная  $\beta_1$  и  $\beta_2$  можно найти  $p$  и  $q$ , и, следовательно, плотность распределения  $f(t)$ , т.е. форму соответствующей нормированной диффузионной кривой,

В этом случае при обработке результатов следует искать параметры диффузии, подгоняя с помощью МНК к экспериментальным данным не диффузионные кривые, которые обычно выражаются весьма сложными рядами, а к известному статистическому распределению. Тогда, определив величины  $p$  и  $q$  по экспериментальной кривой, можно пересчитать их на диффузионные параметры, затем найти все высшие моменты и нанести точку на карту ПБ. По тому, в какую именно область математических моделей диффузии попадет экспериментальная точка, можно судить о механизме процесса. Преимущество данного подхода заключается в том, что свойства стандартных статистических распределений хорошо известны. В частности, определены формы записи доверительных интервалов для определяемых параметров. Кроме того, распределения типа  $V(p,q)$  обладают большой гибкостью формы и позволяют естественным образом переходить от модели к модели, перемещаясь по карте ПБ. Так, например, переход от сорбции сферой к сорбции цилиндром (т.е. переход от сумм экспонент к сумме бесселевских функций, переход достаточно громоздкий, хотя формы соответствующих кинетических кривых различаются незначительно) в рамках математического аппарата, диффузии провести крайне сложно, тогда как в бета-распределении достаточно незначительно изменить параметры  $p$  и  $q$ . Некоторые примеры подгонки классических механизмов диффузии (проницаемость, сорбция пластиной и сферой) стандартными распределениями приведены на **рис.16**.

Определение параметров диффузии. Метод моментов позволяет достаточно просто рассчитывать из экспериментальных данных параметры многопараметрических моделей. В качестве примера остановимся на способах определения  $D_1$  и  $D_2$  в рамках модели сорбции дисперсионными средами.

Пусть измеряется кинетика сорбции зонда сферическим образцом, содержащим дисперсию включений сферической формы. Тогда, рассчитав 1-ый и 2-ой моменты от экспериментальной кривой, найдем времена релаксации:  $T_1 = (1 + K)R^2/D_1$  (и, следовательно,  $D_1$ ) и  $T_2 = r_0^2/T_2$  (т.е.  $D_2$ ). Например, для нахождения  $T_1$  достаточно вычислить положительный корень уравнения  $4T_1^2 - 60\mu_1^2 T_1 + 75(20\mu_1^2 - 7\mu_2) = 0$ . Чтобы избежать ошибки, связанной с нахождением 2-го момента,  $\mu_2$ , можно определить  $D_1$ , проводя эксперименты с двумя

образцами идентичного состава, но различных размеров. Зная из эксперимента величины  $\mu_1'$  и  $\mu_1''$  для образцов с радиусами  $R'$  и  $R''$  и учитывая, что для таких образцов величина  $T_2$  одинакова, имеем:

$$T_1' = 15 \frac{\mu_1' - \mu_1''}{R'^2 - R''^2} R'^2; \quad T_1'' = 15 \frac{\mu_1' - \mu_1''}{R'^2 - R''^2} R''^2;$$

$$D_1 = \frac{1 + K}{15} \frac{R_1'^2 - R_1''^2}{\mu_1' - \mu_1''}; \quad D_2 = 15\mu_1' - T_1' = 15\mu_1'' - T_1''.$$



**Рис.16.** Подгонка основных моментов от кинетической кривой сорбции к стандартному статистическому распределению  $V(p,q)$ . Линии  $p=C_0$ .

Тем самым, можно найти  $T_1$ ,  $T_2$  а также  $D_1$  и  $D_2$  (если известен радиус включения  $r_0$ ) из опытных данных, используя только выражения для 1-го момента.

В случае многопараметрических моделей такой подход, основанный на использовании нескольких образцов, проведения экспериментов при нескольких температурах, концентрациях зонда и т.п., позволяет избежать использования высших моментов, которые всегда отягощены серьезными погрешностями.

#### 4. Выбор адекватной феноменологической модели диффузии

Обработку результатов с применением ЭВМ обычно начинают с простейшей модели классического механизма диффузии. Расчет параметров диффузии и их ошибок проводится нелинейным вариантом метода наименьших квадратов (МНК). При этом проводят минимизацию функционала:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N P_i \frac{(y_{ie} - y_{iT})^2}{s_i^2} \quad (14)$$

где  $P_i$  - вес  $i$ -ой точки (обычно принимаемый обратно пропорциональным ее дисперсии),  $y_{ie}$  -

экспериментально измеренные значения функции;  $y_{iT}$  - теоретически рассчитанные значения функции,  $s_i$  - дисперсия в точке,  $\chi^2$  - критерий Пирсона, используемый для проверки гипотезы адекватности выбранной модели экспериментальным данным.

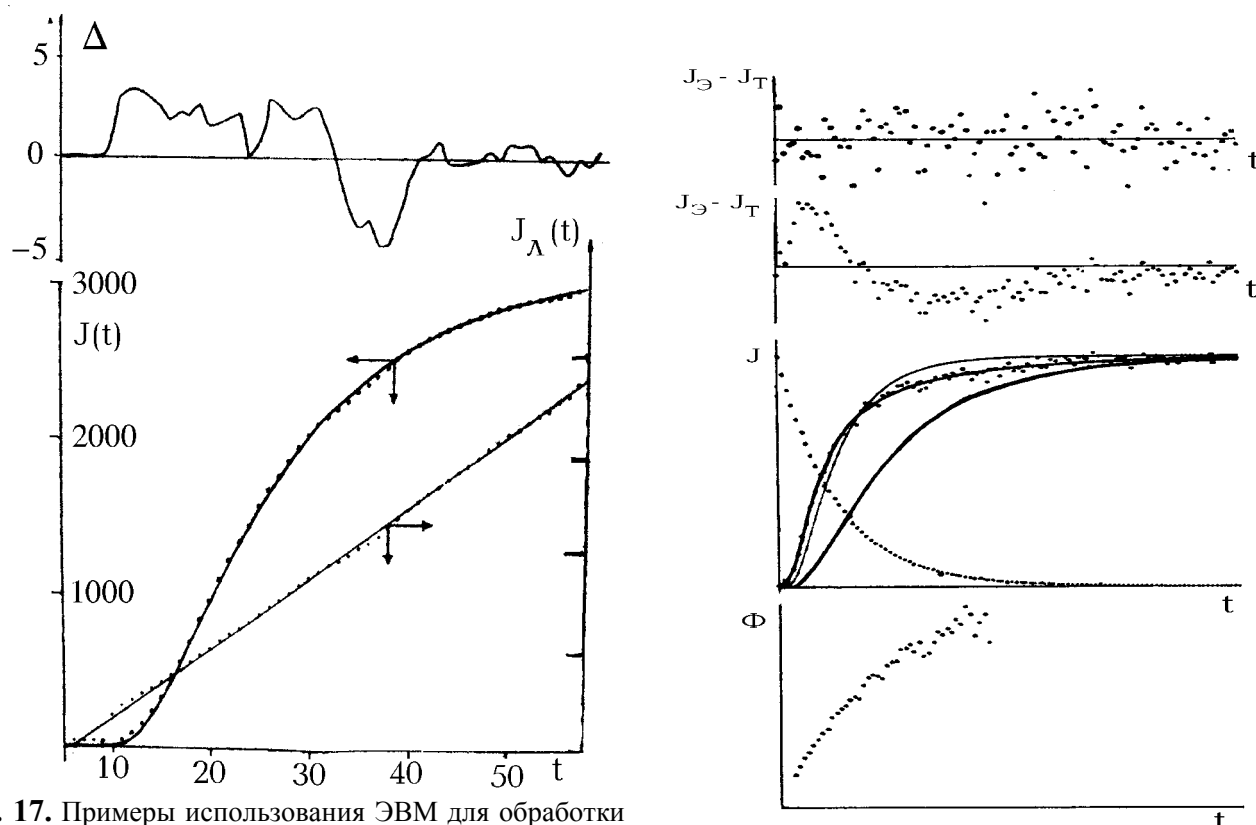
На **рис.17** приведены некоторые примеры обработки данных методом МНК.

Если гипотеза о классическом механизме диффузии не проходит, то начинается выбор другой, более адекватной модели. В системе основные выражения, используемые при обработке экспериментальных данных, хранятся в специальном банке феноменологических моделей диффузии. В основу классификации

положен математических принцип - последовательное усложнение исходных уравнений. В общем виде уравнение, генерирующее различные частные случаи, имеет вид:

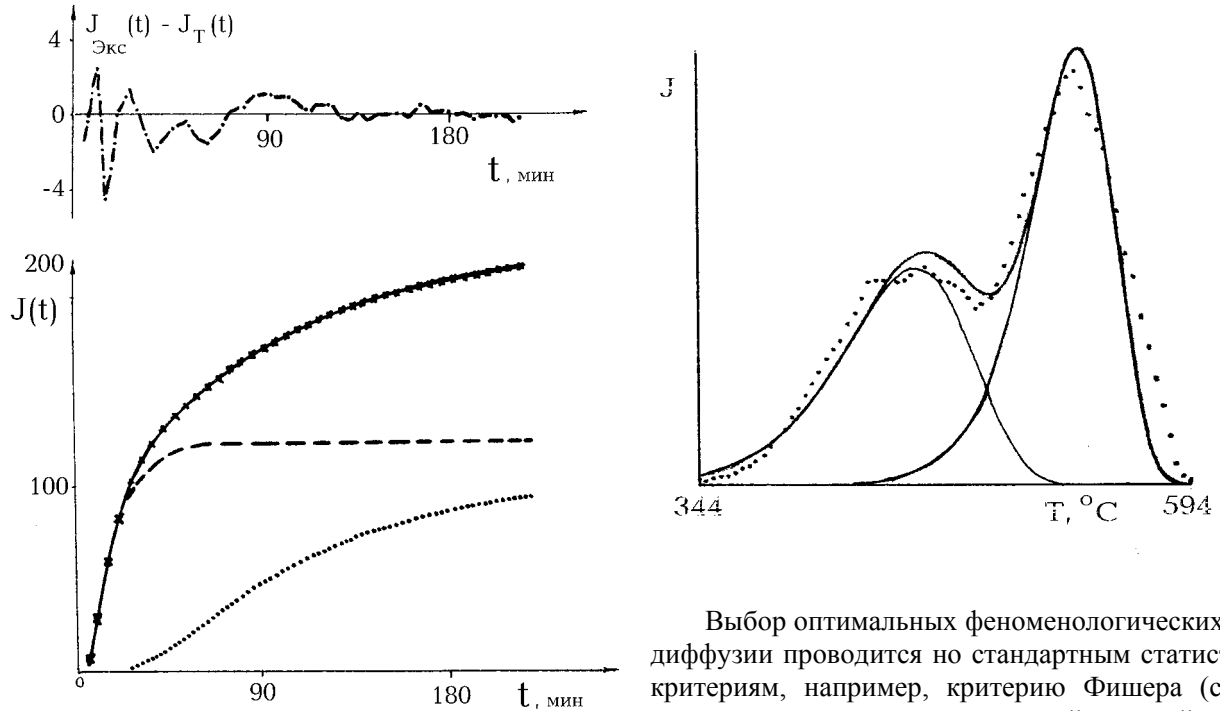
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [D(C, x, t)] + f(x, C, t) \quad (15)$$

Банк включает аналитические и численные решения: для диффузии при наличии необратимой или обратимой химической реакции 1-го или 2-го порядков, диффузии по нескольким каналам, между которыми существует (диссоциативная диффузия) или отсутствует обмен атомами диффузанта (параллельная диффузия), для диффузии в слоистых и дисперсионных средах с различной геометрией включений, для диффузии при концентрационной или временной зависимости параметров и ряд других.



**Рис. 17.** Примеры использования ЭВМ для обработки экспериментальных результатов

- а) Проницаемость радона сквозь пленку облученного полиэтилена
- б) Проницаемость криптона через композиционную мембрану (параллельная диффузия)
- в) Разложение сложной кривой проницаемости на элементарные составляющие (проницаемость водорода сквозь медную мембрану)
- г) Десорбция радона (внедренного ионной бомбардировкой в разряде) с поверхности железа в режиме линейного нагревания.



Выбор оптимальных феноменологических моделей диффузии проводится по стандартным статистическим критериям, например, критерию Фишера (сравнение дисперсии в точке с остаточной суммой квадратов

отклонений. К сожалению, этот критерий слишком мягок и некоторые неверные модели отвергнуть не удается. При выборе моделей обычно стремятся к минимальному значению квадратов

отклонений при минимальном числе параметров. Дополнительным критерием адекватности модели служит отсутствие дрейфа остатков, т.е. подчинение разности между экспериментальной и подгоночной кривой нормальному распределению.

Пример обработки кинетической кривой проницаемости приведен на **рис.176**. Экспериментальная кривая 2 сначала подгонялась в предположении о классическом механизме диффузии (кривая 3). По дрейфу остатков (кривая 5) хорошо заметен систематический сдвиг от нулевой линии, что свидетельствует о неадекватности модели. Подобный же вывод следует из экспериментальных данных, построенных в функциональном масштабе (кривая 7), где форма графика предсказывает модель параллельной диффузии. Кривая 4 и соответствующая ей кривая дрейфа остатков 6 подтверждает механизм диффузии зонда по двум независимым каналам.

Сложности, связанные с выбором оптимального механизма диффузии, необходимость работы с постоянно расширяющимся ансамблем кривых неизбежно приводят исследователя к созданию банка экспериментальных данных (БЭД). Построение БЭД базируется на унифицированном формате записи данных. Структурно запись разбивается на несколько полей! служебные поля, условия эксперимента и тип метода, экспериментальные параметры, сжатый образ кинетической кривой, примечания. Поскольку для анализа и сравнения данных необходимо выбрать единую систему математического описания данных в качестве реперной модели выбирают классическую диффузию. Сжатый образ кривой вычисляют по формуле:

$$F(u) = 1 - \frac{u_T}{\frac{D_{ef}}{u^2}(t - t_0)} \quad (16)$$

где значения  $u_T$  фиксированы. Этот способ основан на анализе дрейфа остатков и отражает относительное отклонение  $D$  в заданной точке от среднего коэффициента диффузии, рассчитанного до всей кривой. На основе перечисленных информационных полей на магнитный носитель осуществляется запись обрабатываемой экспериментальной информации. В дальнейшем происходит обработка ансамбля экспериментальных кривых сервисными программами, которые позволяют усреднять данные со статистическим анализом отклонений, составлять таблицы экспериментальных характеристик по перечню дескрипторов, выводить информацию в виде графиков, таблиц и т.п. Важнейшей частью комплекса является банк стандартных диффузионных ситуаций (содержащий, в частности, критериальные признаки моделей),

предназначенный для автоматизации принятия решений и выработки рекомендации по стратегии эксперимента. Кроме того, принимается во внимание возможность работы с внешней литературной информацией, поставляемой информационным центром.

Коротко остановимся на проблеме применения ЭВМ для обработки результатов диффузионно-структурного анализа. Как уже упоминалось, основной целью ДСА является определение пространственной организации и локальных диффузионных характеристик гетерогенного образца. Реконструкция диффузионной среды возможна по кинетическим кривым, по концентрационным профилям, по данным автордиографии и ядерной спектроскопии. Решение подобных задач осуществляют описанным выше методом расчета, исходя из конкретных моделей строения среды, теоретических кривых с последующей подгонкой их к экспериментальным данным с помощью  $\chi^2$ . Такой подход зависит от эрудиции экспериментатора и может привести к ошибочной интерпретации результатов. Он эффективен, когда заранее известна модель строения среды и проблема заключается только в выборе ее параметров. В ряде случаев построение достаточно определенной модели затруднительно: наоборот, она сама является предметом поиска. В связи с этим в последнее время существенное внимание уделяется разработке методов интерпретации, не требующих априорной информации о структуре изучаемого объекта. Известны три способа определения пространственного распределения диффузионного зонда: экстраполяцией в пространстве, экстраполяцией в плоскости комплексной частоты и использовании диффузионной карты (карты ПБ), построенной на основных моментах.

Согласно первому из них, преобразование концентрационного профиля, зарегистрированного на поверхности образца методом АРТ, осуществляется аналитическим продолжением картины аномалий, наблюдаемых на поверхности образца, в верхнее полупространство (при этом локальные возмущения убираются и получается картина существенных особенностей в распределении зонда региональные аномалии) или в нижнее полупространство (выделяются локальные аномалии). Стягивание аномалий к возмущающим источникам используется для нахождения глубин их залегания.

При работе на стабильных зондах необходима экстраполяция измеренных кинетических зависимостей на ранние времена. В общем виде эта задача неразрешима, но важную информацию о строении среды можно получить методом концентрационных волн при переходе от экстраполяции во времени к экстраполяции в пространстве, но в плоскости комплексной частоты. На этом пути нельзя полностью реконструировать среду, но удастся получить ее основные характеристики и выделить класс моделей.

Третий способ реконструкции основан на методе моментов и использовании карты ПБ на которую нанесены все моменты от известных моделей диффузии. (В зависимости от числа параметров, модели представляются точками, кривыми или площадями), Основное преимущество карты - ее наглядность. Она позволяет легко предсказывать изменение формы экспериментальной кривой при различного рода воздействиях на диффузионный процесс, устанавливать взаимосвязь между различными механизмами диффузии. Определив основные моменты от экспериментальной кривой, и нанеся полученную точку на диффузионную карту, мы по ее местоположению найдем искомый класс моделей. Карта ПБ позволяет добиться значительной свертки информации, причем в случае необходимости, любую диффузионную ситуацию можно свести к какому-либо распределению из семейства Пирсона, статистические характеристики которого хорошо известны. Систематическое попадание в область "белых пятен" стимулирует поиск неизвестных механизмов диффузии,

## 5. Определение механизма диффузии

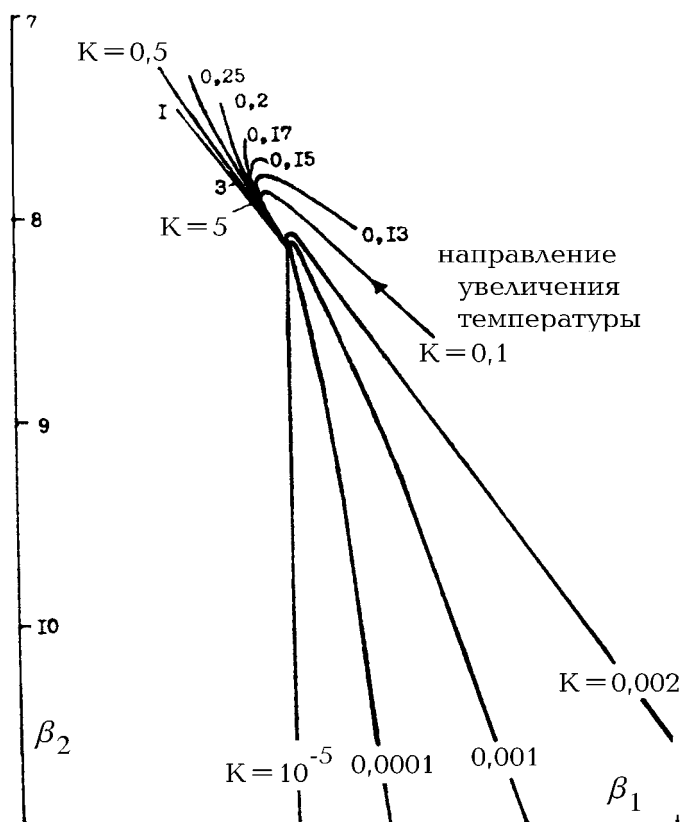
Как правило, анализ формы кинетической кривой или концентрационного профиля (и даже ансамбля параллельных кривых) оказывается не достаточно для однозначного выбора математической модели процесса. Для определения механизма диффузии проводятся дополнительные эксперименты по изучению зависимости эффективных параметров диффузии от входных параметров эксперимента; температуры, парциального давления зонда, степени дефектности материала и т.п. При обработке результатов используется математический аппарат, разработанный на основе соответствующих физических моделей, причем важнейшее значение имеет анализ критериальных признаков моделей.

В случае классического механизма диффузии, рассчитанная величина коэффициента диффузии не зависит от типа эксперимента. Однако при изучении реальных сред такая зависимость может появиться. Известно, что форма кривых "прорыва" и "откачки", сорбции и десорбции часто не совпадают друг с другом. Поэтому в последнее время для однозначной интерпретации механизма переноса все чаще одновременно используют различные диффузионные методики. Например, в методе проницаемости эксперименты на одном образце проводят адсорбционным и десорбционным вариантами, каждый раз снимая кривые

"прорыва" и "откачки", изменяют направление потока через мембрану, прибегают к линейному нагреванию и т.п. Развиваются и новые экспериментальные методы.

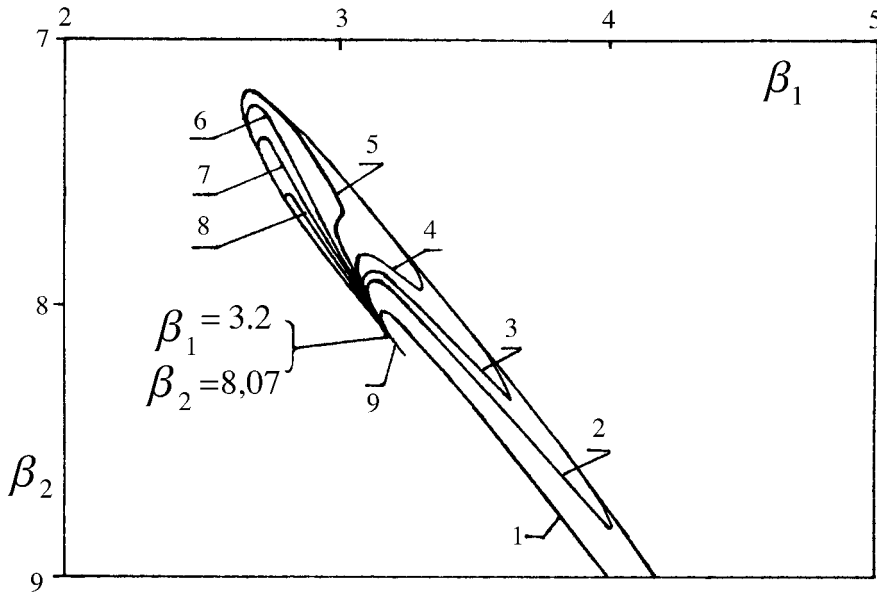
Трудности задачи интерпретации заставляют проводить диффузионные эксперименты в широком интервале температур, толщин мембраны, парциальных давлений диффузанта и т.п. Число опытов можно значительно сократить, если воспользоваться методами статистического планирования, которые позволяют избежать ошибок, связанных с неправильным выбором входных параметров эксперимента. Действительно, многие математические модели диффузии генетически связаны друг о другом. Например, проницаемость одной и той же дефектной мембраны будет при низких температурах описываться как диффузия с постоянным удержанием, при умеренных температурах - как диффузия с временным удержанием, а при высоких - как классическая диффузия. Поэтому при случайном выборе температуры диффузионного эксперимента возможно возникновение ситуации, не позволяющей оценить величину параметра захвата зонда в ловушках.

На первом этапе планирования эксперимент проводят в условиях, которые позволяют однозначно разделить модели, а на втором - условиях, приводящих к уменьшению объема и увеличению сферичности эллипсоида ошибок параметров (т.е. планирование проводится с целью повышения точности определения параметров эксперимента). Решение указанных задач существенно облегчается при использовании метода моментов совместно с картой ПБ.



Важно подчеркнуть, что при использовании карты ВБ, основное значение имеет не попадание экспериментальной точки в некоторую область карты, а траектория перемещения облака рассеяния результатов параллельных экспериментов, как целого (рис.18) в зависимости от изменяющихся условий опыта. Такой подход позволяет намного надежнее выбирать конкретную модель диффузии. В качестве примера можно рассмотреть случай проницаемости дефектных сред. Если захватом можно пренебречь, то результаты параллельных экспериментов, проводимых при различных температурах, будут концентрироваться вокруг точки  $\beta_{1, \text{класс}}$  и  $\beta_{2, \text{класс}}$ . Если имеет место захват зонда в ловушках, то при уменьшении температуры облако рассеяния результатов будет перемещаться на северо-запад по траектории механизма: диффузии + необратимая химическая реакция 1-го порядка. При наличии обратимой химической реакции 1-го порядка изменение температуры приведет к появлению на карте ПБ характерных эллипсов, вытянутых по направлению юг -юго-запад. Форма этих эллипсов существенно зависит от того остается

ли число дефектов при нагреве постоянным (рис.18a) или увеличивается по ходу нагревания (рис.18б). Если в случае обратимого захвата при неограниченном количестве ловушек форма эллипса не зависит от парциального давления зонда, то при ограниченной емкости ловушек (диффузия + обратимая химическая реакция 2-го порядка), увеличение парциального давления зонда будет срывать экспериментальную точку с траектории температурной зависимости на карте ПБ и переводить ее в местоположение классической диффузии.

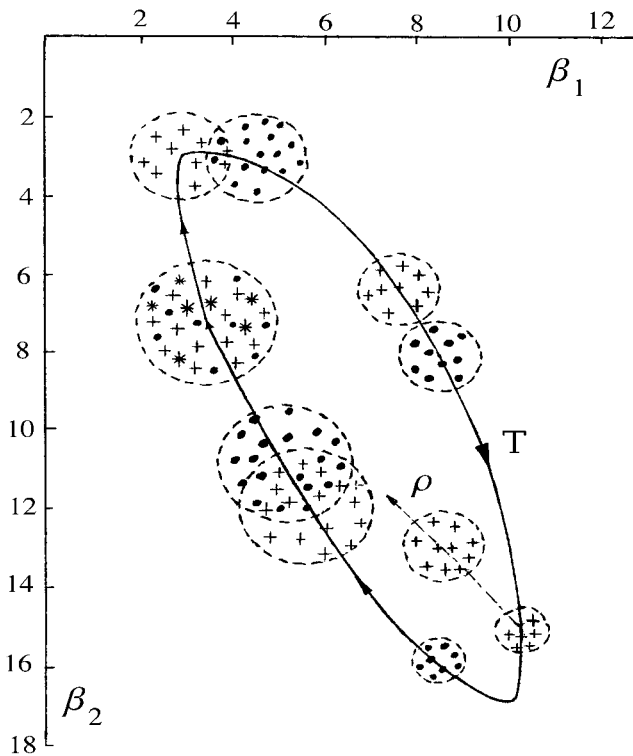


**Рис.18.** Температурная зависимость диффузии в дефектных средах (обратимый захват) на карте Пирсона-Бекмана.

- а) Постоянное число дефектов
- б) Увеличение числа дефектов в ходе нагревания

Карта ПБ позволяет оперативно контролировать эффективность планирования эксперимента. Действительно, целью планирования для

разрешения моделей должно быть достижение максимального расстояния на „ карте ПБ между конкурирующими моделями. Например, при разрешении модели диффузия + обратимый захват от модели классической диффузии, эксперимент следует проводить при таких значениях температуры, толщины образца и т.п., чтобы на карте ПБ центр облака рассеяния результатов параллельных экспериментов оказался на максимальном удалении от точки классической диффузии (т.е. на юго-восточном участке эллипса, **рис.19**). При планировании с целью уменьшения ошибки параметров, следует выбирать входные параметры эксперимента таким образом, чтобы обеспечить достижение максимальной величины радиуса облака рассеяния результатов параллельных экспериментов.



**Рис.19.** Схема использования карты Пирсона-Бекмана для планирования эксперимента (Модель обратимого захвата)

Обобщением предложенного подхода является метод распознавания образов (МРО). В этом методе дескрипторами являются не только четыре момента, но и квантили, особые точки на кривой (кинетическом или концентрационной) и т.п. Естественно, что в этом случае вместо двумерной карты ПБ возникают многомерные пространства. Однако основные особенности интерпретации и планирования эксперимента остаются теми же. Главным преимуществом МРО является возможность обобщения в рамках единого образа кинетических кривых диффузии, концентрационных профилей, кривых зависимости диффузионных параметров от температуры, концентрации зондов, толщины образца и т.п., а также данных других методов физико-химического анализа.

Таким образом, метод распознавания образов позволяет проводить выбор механизма диффузии с учетом всей имеющейся информации (как диффузионной, так и полученной другими экспериментальными методами). Проводя предварительное «обучение» ЭВМ на модельных примерах или диффузионных ситуациях (т.е. построив гиперплоскости, разделяющие области "да" (гипотеза справедлива), "нет" (гипотеза о предполагаемом механизме диффузии не проходит) или "может быть" (выбор гипотезы невозможен и требуются дополнительные эксперименты)) можно осуществить автоматизацию выбора механизма диффузионного процесса и реконструкции изучаемой среды.

После завершения серии экспериментов и интерпретации результатов, экспериментальные данные, рассчитанные параметры диффузии и их ошибки записываются в банк. Одновременно проверяется соответствие новой информации имеющимся в банке собственным и литературным данным. В дальнейшем эти данные используются для построения корреляционных зависимостей от размеров и несферичности молекул зонда, потенциалов Леннарда-Джонса, параметров взаимодействия Флори-Хаггинса и т.п.

## Литература

1. Швыряев А.А., Бекман И.Н. В кн.: Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка, 1985, с.44
2. Beckman I.N., Shviryaev A.A., Balek V. In.: Synthetic Polymeric membranes (Eds. V.Sedlazeck, J.Kohovec), 1987, Walter de Gueyter, Berlin-N.Y., p.363
3. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач//М.: Наука, гл.ред. физ-мат.лит., 1986, 288 с.
4. Бекман И.Н., Швыряев А.А. Вестник МГУ, серия 2:Химия, т.22,с.467
5. Beckman I.N., Shviryaev A.A., Balek V.//Thermochim Acta, 1988, v.104, p. 255.
6. Панков А.И., Рубан В.А. Радиохимия, т.8 (1966) с.232
7. Швыряев А.А., Бекман И.Н. Вестник МГУ, серия 2: Химия, т.22 №5, с.517
8. Shviryaev A.A., Beckman I.N., Balek V.//Thermochim Acta, 1987, v.111, p.215.
9. Бостанжян В.А. Определение плотности вероятности. Необходимый объем выборки, М. Из-во АН СССР, 1971 г.
10. Хан Г. Шапиро С. Статистические методы в инженерных расчетах, М.: Мир, 1969 г.
11. Золотарев П.П., Дубинин М.М. Известия АН СССР, серия химическая, т.19?3< с.136
12. Золотарев П.П., Улин В.И. Там же, т.1975. с.2367

Табл.1 Моменты от стандартных статистических распределений

Распределение	Плотность распределения вероятности, f(x)	Начальные моменты				Основные моменты	
		$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\beta_1$	$\beta_2$
1	2	3	4	5	6	7	8
Биноминальное распределение (Бернулли)	$\frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}$ , где q=1-p n – число испытаний m – число появления события E	np	npq+n <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	npq(q-p)+ +3n <sup>2</sup> p <sup>2</sup> q+n <sup>3</sup> p <sup>3</sup>	npq(1-6pq)+ +n <sup>2</sup> p <sup>2</sup> q(7p- 4q)+ +6n <sup>3</sup> p <sup>3</sup> q+n <sup>4</sup> p <sup>4</sup>	$\frac{q-p}{npq}$	$3 - \frac{1-pq}{npq}$
Распределение Пуассона	$\frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda}$ , где $\lambda > 0$ ; $\lambda = 1, 2, \dots$	$\lambda$	$\lambda + \lambda^2$	$\lambda + 3\lambda^2 + \lambda^3$	$\lambda + 7\lambda^2 + 6\lambda^3 + \lambda^4$	$\frac{1}{\lambda}$	$3 + \frac{1}{\lambda}$
Равномерное распределение	$\frac{1}{b-a}$ , где $a \leq x \leq b$	$\frac{a+b}{2}$	$\frac{a^2 + ab + b^2}{3}$	0		0	1,8
Экспоненциальное распределение	$\lambda e^{-\lambda x}$ ; $x \geq 0, \lambda > 0$	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{2}{\lambda^2}$	$\frac{6}{\lambda^3}$	$\frac{24}{\lambda^4}$	4	9
Показательное распределение	$\frac{1}{\beta} e^{-\lambda x}$ , $\alpha \leq x \leq \infty, -\infty < \alpha < \infty, 0 < \beta < \infty$					4	9
Распределение Лапласа (двойное показательное)	$\frac{1}{2\beta} e^{-\lambda x}$ , $-\infty < \alpha < \infty, 0 < \beta < \infty$	$\alpha$				0	6



Нормальное распределение (Гаусс)	$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\delta^2}}; -\infty < \mu < \infty; \delta > 0$	$\mu$					0	3
Полунормальное распределение	$\left(\frac{2}{\pi\delta^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{2\delta^2}}; \alpha > 0; \delta > 0$	$0.798\sigma$					0.99	3.869
Логарифмическое и нормальное распределение	$\frac{1}{\delta x\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\delta^2}(\ln x - \mu + \frac{\delta^2}{x})^2\right\}; -\infty < \mu < \infty; \delta > 0$	$\mu + \frac{\delta^2}{x}$					$(\omega-1)$ $(\omega-1)^2$ где $\omega = e^{\delta}$	$3+(\omega-1) \cdot (\omega^3 + \omega^2 + 6\omega + 6)$

1	2	3	4	5	6	7	8
Гамма-распределение	$\frac{\lambda^\eta}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} e^{-\lambda x}; \lambda > 0; \eta > 0$ Г(η)- гамма-функция Эйлера $\Gamma(\eta) = \int_0^\infty x^{\eta-1} e^{-\lambda x} dx;$ $\lambda > 0; \eta > 0$ Моменты даны для $\lambda=1$	$\eta$	$\eta(\eta+1)$	$\eta(\eta+1)(\eta+2)$	$\eta(\eta+1)(\eta+2)(\eta+3)$	$4/\eta$	$3+6/\eta$
Бета-распределение Тип 1	$B_1(p, q) = \frac{1}{B(p, q)} x^{p-1} (1-x)^{q-1}$ $p>0; q>0; 0 \leq x \leq 1$ где $B(p, q) = \int_0^1 x^{p-1} (1-x)^{q-1} dx = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$	$\frac{p}{q+1}$	$\frac{p(p+1)}{(p+q)(p+q+1)}$	$\frac{p(p+1)(p+2)}{(p+q)(p+q+1)(p+q+2)}$	$\frac{p(p+1)(p+2)}{(p+q)(p+q+1)(p+q+2)(p+q+3)}$	$\frac{4(q-p)^2(p+q+1)}{pq(p+q+2)^2}$	$\frac{3(p+q+1)}{pq(p+q+2)} \cdot \frac{[2(p+q)^2 + pq(p+q-6)]}{(p+q+3)}$
Тип 2	$B_2(p, q) = \frac{t^{p-1}}{B(p, q)(1-t)^{p+q-2}}$	$\frac{p}{q-1}$	$\frac{p(p+1)}{(q-1)(q-2)}$	$\frac{p(p+1)(p+2)}{(p-1)(q-2)(q-3)}$	$\frac{p(p+1)(p+2)}{(p-1)(q-2)(p+3)(q-3)(q-4)}$	$\frac{4(q+2p-1)^2(q-2)}{p(q-3)(p+q-1)}$	$\frac{3(p-1)(q-1)(2q+3p-2)}{p(q-3)(q-4)(p+q-1)} - \frac{3p(q-4)(q+p-1)(q-2)}{p(q-3)(q-4)(p+q-1)}$
t-распределение (Стьюдента)	$\frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)\left(1+\frac{t^2}{\nu}\right)^{-\frac{\nu+1}{2}}}{\sqrt{\nu\pi}\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)}$ $t = \frac{\bar{x} - x_0}{s\sqrt{n}}$	0	$\frac{3\nu^2}{(\nu-2)(\nu-4)}$	0	$\frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \nu^4}{(\nu-2)(\nu-4)(\nu-6)(\nu-8)}$	0	$3 + \frac{6}{\nu-4}; \nu > 4$

1	2	3	4	5	6	7	8
$\chi^2$ - распределение Пирсона	$\frac{(\chi^2)^{\frac{\nu}{2}-1}}{2^{\frac{\nu}{2}} \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} e^{-\frac{1}{2}\chi^2},$ <p>где <math>\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2},</math></p> <p><math>\nu=n-m, n</math> – число эксперимент. точек, <math>m</math> – число независим. лин. связей</p>	$\nu$	$\nu(\nu+2)$	$\nu(\nu+z)(\nu+4)$	$\nu(\nu+z)(\nu+4)(\nu+6)$	$8/\nu$	$3+12/\nu$
F-распределение Фишера	$\frac{1}{B\left(\frac{\nu_1}{2}; \frac{\nu_2}{2}\right)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{\frac{\nu_1}{2}} x^{\frac{\nu_1}{2}-1} \cdot \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2} x\right)^{-\frac{\nu_1+\nu_2}{2}}$ <p><math>\nu_1&gt;0; \nu_2&gt;0.</math> Сводится к <math>B_2(p_1, q)</math></p>	$\nu>2$	$\mu_k = \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^k \frac{\Gamma\left(\frac{\nu_1+2k}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu_2+2k}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)}$			$\nu_2>2k$	

Табл.2 Параметрические моменты в диффузии

№№	Диффузионная ситуация	Начальные моменты	Основные моменты
1.1	Проницаемость Классическая диффузия (граничные условия 1-1) $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2};$ $C(0,t)=C_0, C(H,t)=0;$ $C(x,0)=0$	$f = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2\right\}$ $\mu_1 = \frac{H^2}{6D}, \mu_2 = \frac{7\mu_1^2}{5}, \mu_3 = \frac{93\mu_1^3}{35}, \mu_4 = \frac{1143\mu_1^4}{175}$	$\beta_1 = \frac{160}{49} = 3,27$ $\beta_2 = \frac{57}{7} = 8,14$
1.2	Классическая диффузия (граничные условия 2-1) $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ $J(0,t)=J_0; C(H,t)=0;$ $C(x,0)=0$	$f = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} (n-0,5) \pi^2 B \exp\left\{-(n-0,5)^2 \pi^2 B t\right\};$ $B=D/H^2;$ $\mu_1 = \frac{1}{2B}; \mu_2 = \frac{5\mu_1^2}{3}; \mu_3 = \frac{61\mu_1^3}{15}; \mu_4 = \frac{277\mu_1^4}{21}$	$\beta_1 = \frac{96}{25} = 3,84;$ $\beta_2 = \frac{309}{35} = 8,83$
1.3	Дисперсия включений сферической формы ( $D_1 \gg D_2$ ) $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \delta D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r}\right)_{r=r_0}$ $\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{D_2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_2}{\partial r}\right)$ $\delta = 4\pi r_0^2 N = \frac{3\phi_2}{r_0}$	$\mu_1 = \frac{T_1 \Omega}{6}; \mu_2 = \frac{7}{180} T^2 + \frac{1}{45} T T_2 \eta;$ $\mu_3 = \frac{31}{2520} T^3 + \frac{7}{450} T^2 T_2 \eta + \frac{2}{315} T T_2^2 \eta;$ $\mu_4 = \frac{127 T^4}{25200} + \frac{7 T^2 T_2^2 \eta^2}{3375 K} + \frac{4 T_2^2 T^2 \eta}{675} + \frac{31 T T_2 \Omega K}{3150} + \frac{4 T T_2^3 \eta}{1575};$ $\eta = \frac{K}{1+K}; T=T_1(1+K); K = \frac{k_1 \phi_2}{k_2}; \Omega=1+K; T_2=r_0^2/D_2;$ $T_1=H_2/D_1.$	
1.4	Дисперсия включений	$\mu_1=g_{v1} T_1 \Omega; \mu_2=g_{v2} T_1^2 \Omega^2 + 2g_{v1} g_{u1} T_1 T_2 K;$	

	различной формы (пластина, сфера, цилиндр)	$\mu_3 = g_{v3} T_1^3 \Omega^3 + 6g_{v2} g_{\mu 1} T_1^2 T_2 K \Omega + 3g_{v1} g_{\mu 2} K T_1 T_2^2;$ $\mu_4 = g_{v1} T_1^4 \Omega^4 + 12g_{v1} g_{\mu 1}^2 T_1^2 T_2^2 K^2 + 12g_{v3} g_{\mu 1} T_1^2 T_2^2 K \Omega + 4g_{v1} g_{\mu 3} T_1 T_2^2 K$ <p>где <math>g_{v1} = \frac{1}{6}</math>, <math>g_{v2} = \frac{7}{180}</math>, <math>g_{v3} = \frac{31}{2520}</math>, <math>g_{v4} = \frac{127}{25200}</math></p> <p><math>g_{\mu i}</math> – из табл.:</p> <table border="1" data-bbox="534 427 1252 548"> <thead> <tr> <th>Форма включения</th> <th><math>g_{\mu 1}</math></th> <th><math>g_{\mu 2}</math></th> <th><math>g_{\mu 3}</math></th> <th><math>g_{\mu 4}</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Пластина</td> <td>1/3</td> <td>4/15</td> <td>34/105</td> <td>496/945</td> </tr> <tr> <td>Цилиндр</td> <td>1/8</td> <td>1/24</td> <td>11/512</td> <td>19/1280</td> </tr> <tr> <td>Сфера</td> <td>1/15</td> <td>4/315</td> <td>2/525</td> <td>16/10395</td> </tr> </tbody> </table>	Форма включения	$g_{\mu 1}$	$g_{\mu 2}$	$g_{\mu 3}$	$g_{\mu 4}$	Пластина	1/3	4/15	34/105	496/945	Цилиндр	1/8	1/24	11/512	19/1280	Сфера	1/15	4/315	2/525	16/10395	
Форма включения	$g_{\mu 1}$	$g_{\mu 2}$	$g_{\mu 3}$	$g_{\mu 4}$																			
Пластина	1/3	4/15	34/105	496/945																			
Цилиндр	1/8	1/24	11/512	19/1280																			
Сфера	1/15	4/315	2/525	16/10395																			
1.5	Диффузия при наличии необратимой химической реакции $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - kC$	$f = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 D}{1 + 2k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{k + \left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 D}} \exp\left\{-\left[\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 D + k\right]t\right\}$ $\mu_1 = \frac{\pi}{2\alpha B} \left(\text{cth}\alpha\pi - \frac{1}{\alpha\pi}\right); \mu_2 = \frac{4}{B^2} \frac{sh\alpha\pi}{\alpha\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} n^2}{(n^2 + \alpha^2)^3};$ $\mu_3 = \frac{12}{B^3} \frac{sh\alpha\pi}{\alpha\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} n^2}{(n^2 + \alpha^2)^4}; \mu_4 = \frac{48}{B^4} \frac{sh\alpha\pi}{\alpha\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} n^2}{(n^2 + \alpha^2)^5}$ <p><math>k</math> - константа скорости реакции; <math>\alpha = \sqrt{\frac{k}{B}}</math>; <math>B = \frac{\pi^2 D}{H^2}</math></p>																					
1.6	Диффузия при наличии обратимой химической реакции 1-го порядка $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1 C_1 + k_2 C_2;$ $\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1 C_1 - k_2 C_2;$	$f = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} [\alpha_1 (\alpha_1 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_1 t} - \alpha_2 (\alpha_2 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_2 t}]$ $\mu_1 = \frac{\Omega}{6B}; \mu_2 = \frac{7}{3} \mu_1^2 \Omega^2 + \frac{2K\mu_1}{k_2};$ $\mu_3 = \frac{93}{35} \mu_1^3 \Omega^3 + \frac{42}{5} \mu_1^2 \frac{K\Omega}{k_2} + \frac{6\mu_1 K}{k_2^2};$ $\mu_4 = \frac{1143}{175} \mu_1^4 \Omega^4 + \frac{1116}{35} \frac{K\mu_1^3}{k_2} + \frac{168}{5} \mu_1^2 \frac{K\Omega}{k_2^2} + \frac{84\mu_1^2 K^2}{5k_2^2} + \frac{24\mu_1 K}{k_2^3}$ $\alpha_1 = \frac{1}{2}(k_1 + k_2 + D\omega_n^2) - A; \alpha_2 = \frac{1}{2}(k_1 + k_2 + D\omega_n^2) + A;$ $A = \sqrt{k_1 k_2 + \frac{1}{4}(k_1 - k_2 + D\omega^2)}; B = \frac{D}{H^2}; \Omega = 1 + K; K = \frac{k_1}{k_2}$																					
1.7	Диссоциативная диффузия $\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1 C_1 + k_2 C_2;$ $\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + k_1 C_1 - k_2 C_2;$	$f = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \{ \alpha_1 [D_1 (\alpha_1 - D_2 \omega_n^2 - k_1 - k_2) + D_2 K (\alpha_2 - D_1 \omega_n^2 - k_1 - k_2)] e^{-\alpha_1 t} + \alpha_2 [D_1 (\alpha_2 - D_2 \omega_n^2 - k_1 - k_2) + D_2 K (\alpha_2 - D_1 \omega_n^2 - k_1 - k_2)] e^{-\alpha_2 t} \}$ $\mu_1 = \frac{H^2(1+K)}{6(D_1 - D_2 K)}; K = \frac{k_1}{k_2}; \omega_n = \frac{n\pi}{H};$ $A = \frac{1}{2} \sqrt{(D_1 - D_2)^2 \omega_n^4 + 2(D_1 - D_2)(k_1 - k_2)\omega_n^2 + (k_1 + k_2)^2}$ $\alpha_1 = \frac{1}{2} [(D_1 + D_2)\omega_n^2 + k_1 + k_2] - A; \alpha_2 = \frac{1}{2} [(D_1 + D_2)\omega_n^2 + k_1 + k_2] + A$																					

		Локальное равновесие: $k_1C_1=k_2C_2$	
2. 2.1	Сорбция-десорбция Пластина (Классическая диффузия) $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2};$ $C(0,t)=C_0, C(H,t)=C_0;$ $C(x,0)=0$	$f = 8B \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left\{- (2m+1)^2 \pi^2 Bt\right\}; \quad B = \frac{D}{H^2}$ $\mu_1 = \frac{1}{12B}; \quad \mu_2 = \frac{12\mu_1^2}{5}; \quad \mu_3 = \frac{306\mu_1^3}{35}; \quad \mu_4 = \frac{1488\mu_1^4}{35}$	$\beta_1 = \frac{76880}{16807} = 4,57;$ $\beta_2 = \frac{3315}{343} = 9,67$
2,2	Сфера (Классическая диффузия) $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$ $C(R,t)=C_0;$ $\frac{\partial C(0,t)}{\partial r} = 0;$ $C(r,0)=0$	$f = 6B \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 Bt)$ $\mu_1 = \frac{1}{15B}; \quad \mu_2 = \frac{20\mu_1^2}{7};$ $\mu_3 = \frac{90\mu_1^3}{7}; \quad \mu_4 = \frac{6000\mu_1^4}{7}$	$\beta_1 = \frac{13552}{2197} = 6,17$ $\beta_2 = \frac{21903}{1859} = 11,78$
2.3	Цилиндр (L=R) (Классическая диффузия)	$\mu_1 = \frac{1}{8B}; \quad \mu_2 = \frac{8\mu_1^2}{3}; \quad \mu_3 = 11\mu_1^3; \quad \mu_4 = \frac{304\mu_1^4}{B}; \quad B = \frac{D}{R^2}$	$\beta_1 = \frac{27}{5} = 5,40;$ $\beta_2 = \frac{1341}{125} = 10,79$
2.4	Сорбция образцом в виде пластины, цилиндра, сферы, содержащем дисперсию включений в виде пластин, цилиндров, сфер $\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} =$ $= \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$ $a = k_1C +$ $+ \frac{Ak_2}{T_2} \int_0^t C(r,\tau) \Psi \left( \frac{t-\tau}{\tau} \right)$	$\mu_1 = g_{v1}T + g_{\mu1}\eta T_2;$ $\mu_2 = g_{v2}T^2 + 4g_{v1}g_{\mu1}\eta T_1T_2 + g_{\mu2}\eta T_2^2;$ $\mu_3 = g_{v3}T^3 + 9g_{v2}g_{\mu1}\eta T_2T^2 + 6g_{v1}(g_{\mu1}^2\eta + g_{\mu2})TT_2^2\eta + g_{\mu3}\eta T_2^3;$ $\mu_4 = g_{v4}T^4 + 16g_{v3}g_{\mu1}\eta T^3T_2 + 18g_{v2}\eta(2\eta g_{\mu1}^2 + g_{\mu2})T^2T_2^2 +$ $+ 8v_4\eta(3\eta g_{\mu2}g_{\mu1} + g_{\mu3})TT_2^3 + \eta g_{\mu4}T_2^4;$ $T = \frac{(1+K)L_v^2}{D_1}; \quad T_2 = \frac{L_\mu^2}{D_2}; \quad \eta = \frac{K}{1+K}; \quad K = \frac{k_1\phi_2}{k_2};$ $g_v$ - описывает форму образца $g_\mu$ - форму включений (см.п. 1.4)	