DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.1997.01.002
广西科学 Guangxi Sciences 1997, 4 (1): 10~12

联合不可逆聚集过程的渐近行为

Asymptotic Behavior in the Joint Coagulation Kinetic Process

薛 郁 陈光旨
Xue Yu Chen Guangzhi

(广西教育学院物理系 南宁市建政路 530023) (广西大学物理系 南宁市西乡塘路 10号 530004)
(Dept. of Phys., Guangxi Edu. col., Janzhen Road, Nanning, Guangxi, 530023) (Dept. of Phys., Guangxi Univ., 10 Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 用联合聚集过程的动力学方程,讨论了当核为 $K_l(i_1,i_2,\cdots,i_l)=(i_1 i_2,\cdots,i_l)^k$,其中 K_l 为第 l 体的凝结核时,联合聚集过程的胶凝相变的判定和长胶凝点集团尺寸分布的渐近行为。

关键词 联合聚集过程 胶凝相变 胶凝点集团

Abstract We discussed the asymptotic behavior in the joint coagulation process and obtained the distribution of cluster size $c_m(t)\simeq(-1)\frac{[\dot{M}k!/U_k]^{1/k}}{r(-1/k)}\cdot m^{-\frac{k+1}{k}-k}$ for kecnal $K_l(i_1,i_2,\cdots,i_l)=(i_1 i_2,\cdots,i_l)^k$, where $U_k=\max\{U_2,U_3,\cdots,U_l\}$, where U_k is a maximized possibility.

Key words joint coagulation process, gelation phase change, gelation cluster
中图法分类号 O414.13

自从 80年代以来,人们利用 Smoluchovski方程[1]对不可逆聚集过程进行了相当广泛的研究[2~4]。Smoluchovski方程所描述的是如下两个聚集体的时间反应过程:

$$A_i+A_j\xrightarrow{K(i,j)}A_{i+j}\quad(i+j=k)\tag{1}$$

其中 $K(i,j)$ 是两个聚集体反应的速率或凝结核。为了描述反应过程中不同尺寸聚集体的分布,人们引入了一个物理量,即集团尺寸分布函数 $c_k(t)$,它满足 Smoluchovski动力学方程:

$$\frac{\mathrm{d}c_k}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{i+j=k}K(i,j)c_i c_j-c_k\sum_{j=1}K(k,j)c_j\tag{2}$$

Smoluchovski方程所描述的是两个集团碰撞聚集的演化过程,然而在许多实际的聚集生长过程中,不仅有两体的集团聚集反应,而且会出现三、四体的多体集团的聚集反应,在一定条件下,这种多体碰撞对聚集反应有不同程度的影响,80年代末以来,YuSiang等人[8]以这种多体的聚集反应过程进行了深入研究,提出了描述这种混合多体聚集反应的动力学方程,即联合广义 Smoluchovski方程,这个动力学方程更能一般地描述上述几种多体的聚集过程,方程如下:

$$\dot{c}_m(t)=\sum_{l=2}^{n}U_l\left[\frac{1}{l!}\right]\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_l=m}K_l(i_1,i_2,\cdots,i_l)\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_l}-\frac{c_m}{(l-1)!}\sum_{i_1,i_2,\cdots i_{l-1}}K_l(i_1,i_2,\cdots,i_{l-1},m)\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_{l-1}}\tag{3}$$

式中 U_l 是 l 体碰撞聚集反应的概率;$K_l(i_1,i_2,\cdots,i_l)$ 是 l 体聚集反应的凝结核,当体系只有一种多体碰撞反应时,联合广义 Smoluchovski方程就转换为单一的多体广义 Smoluchorski方程。方程为:

$$\dot{c}_n=\frac{1}{n!}\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m}K(i_1,i_2,\cdots,i_n)\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_n}-\frac{c_n}{(n-1)!}\sum_{i_1,i_2,\cdots i_{n-1}}K(i_1,i_2,\cdots,i_{n-1},m)\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_{n-1}}\tag{4}$$

其中 $K(i_1,i_2,\cdots,i_n)$ 是单一多体聚集反应的凝结核,对于上述动力学方程,凝结核的性质对方程的解有很大的影响,某些凝结核的性质对集团尺寸分布将产生一种临界现象—— 胶凝相变,而不同的核其胶凝点各

1996-09-02收稿。

不相同。对于积型核，Yu Jiang等人[9-12]讨论了核 $K(i_1,i_2,\cdots,i_n)=(i_1i_2,\cdots,i_n)^k(0<k<1)$集团尺寸分布的临界行为和长时渐近行为，他们证明了当 $k\geqslant(n-1)/n$时，系统会出现胶凝相变，在相变点附近有如下的标度性质：

$$c_n(t)=m^{-f_n}H(m|t-t_c|^{1/e_n})(t<t_c) \tag{5}$$

标度指数 $f_n=k+(n+1)/n$, $e_n=k-1+1/n$. 当 $n=2$时, $f_2=k+3/2$, $e_2=k-1/2$,恰好是 Ziff等人[5-7]所求得的结果。对于和型核 $K(i_1,i_2,\cdots,i_n)=\sum_{L=1}^{N}i_l$及常数核,作者等人[13,14]求出了严格的解析解,而且证明了这样的系统是不会出现胶凝相变的。而对于一般的几种多体联合聚集生长过程, Yu Jiang等人[9]求出系统中有两体和三体聚集反应的集团尺寸分布 $C_m(t)$,并且证明当核取 $K_2(i,j)=ij$, $K_3(i,j,k)=ijk$时,系统将出现临界现象,即胶凝相变,他们将此结论推广到有多种多体聚集反应的情形,而且他们发现这种联合的聚集反应的集团分布函数形式与碰撞反应的概率有关。本文在此基础上将讨论核取 $K_l(i_1,i_2,\cdots,i_l)=(i_1i_2,\cdots,i_l)^k(0<k<1)$,在相变点附近集团尺寸分布函数的渐近行为和胶凝相变的判定。

1 胶凝相变的判定

首先讨论胶凝相变的判定，由联合广义 Smoluchovski方程(3)得:

$$\dot{c}_m=\sum_{l=2}^{n}U_l\left[\frac{1}{l!}\right]\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_l=m}(i_1,i_2,\cdots,i_l)^k\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_l}-\frac{m^k}{(l-1)!}\sum_{i_1,i_2,\cdots i_{l-1}}(i_1,i_2,\cdots,i_{l-1})^k\cdot c_{i_1}c_{i_2}\cdots c_{i_{l-1}} \tag{6}$$

其中 U_l是 l体聚集反应的概率。

初始条件是 $C_m(0)=W_{m,1}$

引进生成函数: $f_U(x,t)=\sum_{m=1}m^U c_m(t)e^{mx}$ (7)

$$g(x,t)=\sum_{m=1}c_m(t)e^{mx} \tag{8}$$

$$M_U(t)=\sum_{m=1}m^U c_m(t) \tag{9}$$

M_U为集团尺寸分布函数 $C_m(t)$的 U次矩。

由方程(6)可求得: 当 $t<t_C$时,

$$\frac{dM_2}{dt}=\sum_{l=2}U_l\frac{M_{1+k}M_k^{l-2}}{(l-2)!} \tag{10}$$

当 $t<t_c$时,可有[11]:

$$M_1=1,M_2>M_{1+k},M_{1+k}>M_k^{\frac{k}{1-k}} \tag{11}$$

因此可求得:

$$\frac{dM_2}{dt}\leqslant\sum_{l=2}^{n}U_l\frac{M_2^{lk-(l-2)}}{(l-2)!} \tag{12}$$

这样体系的二次矩与聚集反应的概率有关,

(1)当 $U_i\sim U_j$时,即体系中所有聚集反应的概率相同,因此可有: $(U_i\sim U_j=U_k)$

$$\frac{dM_2}{dt}\leqslant U_k\sum_{l=2}^{n}\frac{M_2^{lk-(l-2)}}{(l-2)!} \tag{13}$$

当 $k>1$时, $\frac{dM_2}{dt}\leqslant U_k n\frac{M_2^{nk-(n-2)}}{(l-2)!}$ (14)

而 $k>1$时,这样的核是没有物理意义的。

当 $k<1$时, $\frac{dM_2}{dt}\leqslant U_k\cdot n M_2^{2k}$ (15)

求解(15)得: $M_2\leqslant[1+(1-2k)U_k nt]^{\frac{1}{1-2k}}$ (16)

由(16)可以知道, M_2发散不收敛,只有当 $k\geqslant 1/2$时,此时系统将出现胶凝相变,即当聚集反应概率相等时,只要 $k\geqslant 1/2$,系统会发生相变,集团的尺寸分布将由两体碰撞反应所决定,第三部分将说明该结论并给出具体的 $C_m(t)$的函数形式。

(2)当 $U_q=\max\{U_2,U_3,\cdots,U_l\}$时,即在几种多体碰撞反应中,其中第 q体的碰撞反应概率最大,因此由(12)得:

$$\frac{dM_2}{dt}\leqslant\frac{nU_qM_2^{qw-(q-2)}}{(q-2)!} \tag{16}$$

该表示式与 Yu Jiang等人在讨论单一多体的形式一样[11],当 $k\geqslant(q-1)/q$时,系统会发生临界相变,此时 $q=2,3,\cdots,n$(n为正整数).由(1),(2)讨论可以得到在反应过程中,如果碰撞概率相等,当 $k\geqslant 1/2$时,系统将出现胶凝相变,如果碰撞概率不等,系统的临界行为将由碰撞概率最大的核的指数 k决定,当 $k\geqslant(q-1)/q$时,系统将发生相变。

2 集团尺寸分布的渐近行为

对方程(b)两边乘以 e^{mx},可得:

$$\frac{dg}{dt}=\sum_{l=2}U_l\left[\frac{f_k^l}{l!}-\frac{M_k^{l-1}}{(l-1)!}f_k\right] \tag{17}$$

对于很小的 $x<<1$,我们将 $f_k(x,t)$在相变点附近展开得:

$$f_k(x,t)\simeq M_k(t)+U x^{T} \tag{18}$$

$$g(x,t) \simeq M_0(t) + M_1 x \tag{19}$$

方程(17)可变为: $M = M_1$(一次矩即为体系的质量)

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}x = \sum_{l=2} U_l \left[\frac{1}{l!}(f^l_k - M^l_k) - \frac{M_k^{l-1}}{(l-1)!}(f_k - M_k)\right] \tag{20}$$

将(18)式代入上式得:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}x = \sum_{l=2}^{n} U_l [U_x^{\mathrm{T}} M_k + \cdots + U_l^t x^{l\mathrm{T}}]/l! \tag{21}$$

(1)当 $U_i >> U_j$ 时,即第 i 体的碰撞概率远大于第 j 体的碰撞概率,同时远大于其他多体碰撞概率时,方程(21)有:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}x \simeq U_i [U_x^{\mathrm{T}} M_k + \cdots + U_i x^{i\mathrm{T}}]/i! \tag{22}$$

当取 $i\mathrm{T} = 1$ 时,$U = [\frac{\dot{M}i!}{U_i}]^{1/i}$ (23)

因此在相变点附近当 $m \to \infty$ 时,$C_m(t)$ 的渐近行为为[5,6]:

$$c_m(t) \simeq (-1)\frac{[\dot{M}i!/U_i]^{1/i}}{r(-1/i)} m^{-\frac{i+1}{i}-k} \tag{24}$$

由(24)可以发现,集团尺寸分布在相变点附近主要是由碰撞概率最大点来决定。

(2)当 $U_i \sim U_j (i \neq j)$,即 $U_i \simeq U_j$,此时(21)中,由于 $x << 1$,则两体碰撞概率 U_2 起主要作用,因此集团尺寸分布函数主要由两体聚集来决定,当 $m \to \infty$ 时,有:

$$c_m(t) \simeq [\frac{\dot{M}}{2cU_2}]^{1/2} \cdot m^{-\frac{3}{2}-k} \tag{25}$$

比较(24)和(25),可以发现如果 $i \neq 2$,那么系统的集团尺寸分布的衰减比两体碰撞时较慢,即两体的集团尺寸分布比较快的速率发生相变。

3 小结

本文讨论了核 $K_l(i_1, i_2, \cdots, i_l) = (i_1 i_2, \cdots, i_l)^k$ 的几种多体联合聚集的不可逆过程的临界行为和在临界点集团尺寸分布的渐近方式。联合聚集的临界行为与其中八种多体的碰撞概率有关,在概率相等时,主要由两体碰撞所决定,当核指数 $k \geqslant 1/2$ 时,将发生胶凝相变,相变点附近集团的尺寸分布函数为: $c_m(t) \simeq [\frac{\dot{M}}{2cU_2}]^{1/2}, m^{-\frac{3}{2}-k}$,以较快的方式趋近相变点;在概率不相等时,聚集过程的临界行为主要由碰撞概率最大的决定,当核指数 $k \geqslant (q-1)/q$,q 是 $U_q = \max\{U_2, U_3, \cdots, U_n\}$ 概率最大的 q 体,此时,将发生胶凝相变,集团的尺寸分布为:

$$c_m(t) \simeq (-1)\frac{[\dot{M}q!/U_q]^{1/q}}{r(-1/q)} m^{-\frac{q+1}{q}-k} \tag{24}$$

$q \neq 2$ 时,以较慢的方式趋近相变点。

参考文献

1 M V Smoluchovski. phys. Z, 1916, 17: 585.
2 R Botet. J phys. A, 1983, 16: 2517.
3 J Spouge, J Phys. A, 1983, 16: 767.
4 P Van Dongen, M Ernst, Phys. Rev. A, 1985, 32: 670.
5 E M Herdriks, M Ernst, R M Ziff, J stat. phys. 1983, 31: 519.
6 M H Ernst EM Herdriks, F Leyvraz J Phys, A, 1984, 17: 2137.
7 R M Ziff E M Herdriks, M H Ernst Phys, Rev. lett, 1982, 49: 593.
8 Yu Jiang, Hu Gong. Phys, Rev. B, 1989, 39: 4659.
9 Yu Jiang HuGong, Ma Benkun, Phys, Rev. B, 1989, 40: 661.
10 Yu Jiang Hu Gong, Ma Benkun commun, Theor, phys, 1989, 12: 395.
11 Yu Jiang Hu Gong. Ma Benkun phys, Rev, B, 1989.
12 Yu Jiang Hu Gong J. Phys, A, 1988, 21: 2717.
13 薛 郁, 孔令江, 陈光旨. 物理学报, 1991, 40: 1222.
14 薛 郁, 孔令江, 翁甲强. 物理学报, 1992, 9: 1416.

(责任编辑: 莫鼎新 唐铃弟)