DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.1999.01.007

具有迁移项的 n 体不可逆聚集过程的动力学行为

Kinetics of n-polymer Irreversible Aggrevation Processes with Removal Term

薛 郁　　陈光旨
Xue Yu　　Chen Guangzhi

(广西大学物理系　南宁市西乡塘路 10号　530004)
(Department of Physics, Guangxi Univ., 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要　利用 n 体不可逆聚集过程的动力学方程 (广义 Smoluchovski方程),讨论了系统存在迁移作用时 n 体不可逆聚集过程的动力学行为,给出迁移项为 $S(t) = -a(t)C_m(t) - b(t)mC_m(t)$ 的广义 Smoluchovski方程的解析解;而且得出了液胶 (Sol) – 凝胶 (Gel) 相变的条件. 同时,本文还讨论 n 体不可逆聚集过程中非凝胶系统所出现的定态;当 $b(t) = 0$ 时,凝胶系统发生液胶 – 凝胶相变的时间与非凝胶系统处于定态的时间相同.

关键词　不可逆聚集过程　液胶—凝胶相变　迁移项　定态
中图法分类号　O 414.13

Abstract　We discussed the kinetics of n-polymer irreversible aggrevation processes with removal term $S(t) = -a(t)C_m - b(t)mC_m$. The explicit expression of $C_m(t)$ will be obtained by the solution of Generalized Smoluchovski's equation, we discussed especially gelation transition for $b(t) = 0$ and $a(t) \sim (-1)^{U}t^{T}$ ($U = 2k+1$, $-\infty \leqslant T \leqslant 0$); if $b(t) \neq 0$, the gelation transition will never be happened. In this paper, we also study the steady state in aggrevation processes, we find the steady state time is the same as transition time as $b(t) = 0$.

Key words　n-polymer irreversible aggrevation processes, gelation transition, removal term, steady state

一般实际的不可逆聚集过程可以用下述动力方程来描述[1]:

$$\frac{dC_m}{dt} = \sum_{l=2}^{n} U_l \Big[\frac{1}{l!} \sum_{i_1+i_2+\cdots+i_l=m} K_l(i_1, i_2, \cdots, i_l) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_l} - \frac{C_m}{(l-1)!} \sum_{i_1, i_2, \cdots, i_{l-1}} K_l(i_1, i_2, \cdots, i_{l-1}, m) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_{l-1}} \Big], \quad (1)$$

式中 U_l 是 l 体碰撞聚集反应的概率, $K(i_1, i_2, \cdots, i_l)$ 是 l 体碰撞聚集反应的凝结核, $C_m(t)$ 是 t 时刻聚集体尺寸为 m 的分布. 上述方程已经考虑到实际聚集过程中存在二体,三体等多体的碰撞聚集反应. 对于 $l = n$ 的单一 n 体不可逆聚集过程,方程 (1) 变为

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{n!} \sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m} K(i_1, i_2, \cdots, i_n) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_n} - \frac{C_m}{(n-1)!} \sum_{i_1, i_2, \cdots, i_{n-1}} K(i_1, i_2, \cdots, i_{n-1}, m) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_{n-1}}, \quad (2)$$

这就是广义 Smoluchovski方程[2~4].

当 $n = 2$ 时,广义 Smoluchovski方程 (2) 就变为描述二体碰撞聚集反应的不可逆聚集过程的 Smoluchovski方程[5]:

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i,j) C_i C_j - C_k \sum_j K(j,k) C_j, \quad (3)$$

人们利用方程 (1), (2), (3) 对系统发生的液胶 – 凝胶相变进行了广泛、深入的研究,作者等人对 n 体不可逆聚集过程的动力方程也进行了一定的研究[6,7].

本文将讨论系统存在迁移作用时 n 体不可逆聚集过程的动力学行为,迁移作用对系统的性质有什么影响. 例如凝胶相变是否发生,临界指数怎样改变等,这都是应当考虑的问题. 对于实际的迁移过程,聚集过程中集团的沉淀,免疫学中抗原 – 抗体的反应,血库中血液的凝结反应等,这些都和迁移作用有关,因此讨论这样的聚集过程是有实际意义的. Crump和 Seintied给出与实际聚集过程有关的迁移项为:

$$S(t) = -a(t)C_m(t) - b(t)mC_m(t), \quad (4)$$

其中 $-a(t)C_m$ 表示物质以一定的速率流出, $-b(t)mC_m$ 表示对较大集团的沉积. Crump和 Seintied[8]

1998-04-24收稿.

及 White[9]讨论了当 $-a(t)>0$时,有物质以不变速率流入,聚集过程可能出现定态,并得出可能出现定态的条件; Crump等人考虑的是两体的聚集过程.我们将讨论单一多体的聚集过程,所考虑的迁移项中 $a(t)\sim(-1)^{UT}t$, T, U均为指数.当 $U=2k+1$(k整数)时,$a(t)<0$表示系统有物质流入,当 $U=2k$时,$a(t)>0$表示系统有物质流出.不可逆聚集过程的动力学方程(广义 Smoluchovski方程)为:

$$\frac{dC_m}{dt}=\frac{1}{n!}\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m} i_1,i_2,\cdots,i_n C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_n}-\frac{mC_m}{(n-1)!}\sum_{i_1,i_2,\cdots,i_{n-1}} i_1,i_2,\cdots,i_{n-1}C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_{n-1}}+S(t), \quad (5)$$

初始条件为: $C_m(0)=e_{m,1}$.

1 具有迁移项的广义 Smoluchovski方程的解析解

利用生成函数可求具有迁移项的广义 Smoluchovski方程 (5) 的解析解, 引进生成函数:

$$f(x,t)=\sum_m mC_m e^{mx},$$

$$M(t)=f(0,t)=\sum_m mC_m.$$

$M(t)$是聚集过程中系统的质量.

将(5)式两边乘以 me^{mx} 求和,得:

$$f_t=\frac{1}{(n-1)!}[f^{n-1}-M^{n-1}]f_x-af-bf_x,$$

其中: $f_t=\frac{\partial f}{\partial t}$, $f_x=\frac{\partial f}{\partial x}$. (6)

而 $f(x,t)$的反函数 $x=X(f(x,t),t)=X(f,t)$,则有:

$$\frac{\partial X}{\partial t}-af\frac{\partial X}{\partial f}=\frac{1}{(n-1)!}[M^{n-1}-f^{n-1}]+b. \quad (7)$$

利用初始条件求解方程(7),解得:

$$e^x=f\exp\left(\int_0^t dt(a+b)\right)\exp\left\{\int_0^t dt\left[\frac{1}{(n-1)!}(M^{n-1}-f^{n-1})\right]\right\}. \quad (8)$$

令 $A(t)=\int_0^t dt'a(t')$, $\Delta=A(t)-A(t')=\int_0^t dt'a(t')-\int_0^{t'}dt'a(t')$,上式变为:

$$e^x=f\exp\left\{A(t)+\int_0^t dt'\left[b+\frac{1}{(n-1)!}(M^{n-1}-f^{n-1}e^{(n-1)\Delta})\right]\right\}. \quad (9)$$

令 $Z=e^x$,

$$F_1(t)=\exp\left\{A(t)+\int_0^t dt'\left[b+\frac{1}{(n-1)!}M^{n-1}\right]\right\}, \quad (10)$$

$$F_2(t)=\int_0^t dt'\frac{1}{(n-1)!}e^{(n-1)\Delta}.$$

将方程(9)进行变换得:

$$Z=fF_1\exp(-f^{n-1}F^2). \quad (11)$$

在 $Z=0$附近利用 Langrage展开式展开 f,得:

$$f(x,t)=\sum_{m=1}\frac{Z^m}{m!}\left\{\left[\left(\frac{d}{df}\right)^{m-1}F_1\exp(-f^{n-1}F_2)\right]^m\right\}_{f=0}. \quad (12)$$

因此可求得聚集体尺寸为 m的分布 $C_m(t)$:

$$C_m(t)=\frac{1}{q!}F_2^q[(n-1)q+1]^{q-2}/F_1^{(n-1)q+1}, \quad (13)$$

其中

$m=(n-1)q+1$, $n=2,3,4\cdots$, $q=1,2,\cdots$.

当 $m\neq(n-1)q+1$时,$C_m(t)=0$.

2 聚集过程中液胶 - 凝胶相变的讨论

在方程(9)中,令 $x=0$得:

$$1=M\exp\left\{A(t)+\int_0^t dt'\left[b+\frac{1}{(n-1)!}(M^{n-1}-M^{n-1}e^{(n-1)\Delta})\right]\right\}. \quad (14)$$

上式两边对 t求导,并令 $\_=Me^A$, $f=\int_0^t e^{-A(t'')}dt'$,得:

$$\dot{\_}=\_\left[\frac{\_^{n-2}\dot{f}}{(n-2)!}-b\right]. \quad (15)$$

对方程(9)两边对 x求导,令 $x=0$得:

$$M_2=(n-2)!\,M[(n-2)!-\_^{n-1}f]^{-1}, \quad (16)$$

其中: $M_2=f_x(0,t)=\sum_{m=1}m^2$, $C_m(t)$为二阶矩.

由方程(16)可知,只有当 $_^{n-1}f=(n-2)!$时,$M_2(t)$发散,系统将发生液胶 - 凝胶相变.

由方程(15),得:

$$\_b=0. \quad (17)$$

而 $\_=M(t)e^{A(t)}>0$,因此只有 $b(t)=0$,系统才发生临界相变.如果 $\_^{n-1}f\neq(n-2)!$,方程(17)不成立,系统就不会发生临界相变.

3 相变时间和集团尺寸分布的讨论

3.1 相变时间

当 $b(t)=0$时,系统有临界相变,相变时间由 $_^{n-1}f=(n-2)!$方程决定,系统的质量 M可以由方程(6)决定,令 $x=0$,有:

$$\frac{dM}{dt}=-TM, \quad (18)$$

解得:

$$M=e^{-A(t)}. \quad (19)$$

因此可求得相变时间:

$$f_c=(n-2)!, \quad (20)$$

即

$$\int_0^{t_c} e^{-A(t)}\,dt = (n-2)!\ , \qquad (21)$$

式中 t_c 是相变时间.我们以下将讨论几种简单的相变时间.

考虑 $a(t)\sim(-1)^{U}t^{T}$,

(a) 当 $U=2k+1$ (k 整数), $T=0$ 时,可求得:

$$t_c=\ln(1+(n-2)!\ ), \qquad (22)$$

即外界物质以不变速率流入,系统在 $t_c=\ln(1+(n-2)!\ )$ 时刻将发生液胶 - 凝胶相变.

(b) 当 $T\to-\infty$ 时, $a(t)=0$, 可求得:

$$t_c=(n-2)!\ . \qquad (23)$$

该结果恰好为 Yu Jiang等人的结果[3].比较(22)式和(23)式可以知道 (a) 情形的相变较早出现.

3.2 聚集过程的集团尺寸分布

(a) 当 $a(t)=0, b(t)=0$ 时,从方程(13)我们可求得与文献[3]和文献[10]一致的结果,为:

$$C_{(n-1)q+1}(t)=\frac{1}{q!}\left[\frac{t}{(n-2)!}\right]^q\left[(n-1)q+1\right]^{q-2}e^{-[(n-1)q+1]t/(n-1)!}, \qquad (24)$$

当 $n=2$ 时, 集团尺寸分布 $C_m(t)$ 为:

$$C_k(t)=(kt)^{k-1}e^{-kt}/kk!\ (t). \qquad (25)$$

(b) 在方程(13)中,令 $\Gamma(t)=F_2^q$, $a(t)=\frac{1}{F_1}$,得:

$$C_m(t)=\Gamma(t)a^m\frac{m^{q-2}}{q!}, \qquad (26)$$

其中: $m=(n-1)q+1$.

当 $n=2$ 时, 集团尺寸分布 $C_m(t)$ 为:

$$C_m(t)=\Gamma(t)a^m\frac{m^{m-2}}{m!}. \qquad (27)$$

该结果与 P. Meakin等人的结果一致.

4 聚集过程的定态

聚集过程某一时刻,集团尺寸分布不随时间改变而改变,此时聚集过程中出现了定态,由方程(6)得:

$$-aM-bM_2=0. \qquad (28)$$

而由方程(16)可以得到:

$$\_^{n-1}t_g=(n-2)!\ (1+\frac{b}{a}), \qquad (29)$$

其中 t_g 是定态出现的时刻.

因此,定态出现的时刻由下述方程决定,

$$\int_0^{t_g} e^{-A}\,dt=(n-2)!\ (1+\frac{b}{a}). \qquad (30)$$

比较方程 $\_^{n-1}t=(n-2)!$ 和方程(29),可以发现当 $b(t)=0$ 时,相变时间和定态出现的时间相同.

从上述讨论中可以知道 $b(t)=0$ 时,系统将有相变,对于 $U=2k+1$ (k 整数), $T=0, a(t)=-1$ 的情形,相变时间 $t_c=\ln(1+(n-2)!\ )$,而定态出现的时间 t_g 可以由方程(30)确定,均为 $t_g=\ln(1+(n-2)!\ )$,因此,可以这样认为,凝胶系统发生液胶 - 凝胶相变的时间与非凝胶系统处于定态的时间相同;当 $b(t)\neq0$ 时, 不可逆聚集过程中非凝胶系统处于定态.

5 结论

本文利用 n 体不可逆聚集过程的动力学方程(广义 Smoluchovski方程), 讨论了系统存在迁移作用时 n 体不可逆聚集过程的动力学行为,给出迁移项为 $S(t)=-a(t)C_m-b(t)mC_m$ 的广义 Smoluchovski方程的解析解; 而且讨论了液胶 - 凝胶相变, 得出这样的结论: 当 $b(t)=0, a(t)\sim(-1)^{U}t^{T}$ ($U=2k+1$, $-\infty\leqslant T\leqslant0$) 时,系统将发生液胶 - 凝胶相变,考虑几个特例得出具体的相变时间,当 $b(t)\neq0$ 时,系统不发生液胶 - 凝胶相变.同时,本文还讨论 n 体不可逆聚集过程中非凝胶系统所出现的定态;而且我们发现当 $b(t)=0$ 时,凝胶系统发生液胶 - 凝胶相变的时间与非凝胶系统处于定态的时间相同.

参考文献

1 Yu Jiang, Hu Gang, Ma Benkun. Long time behavior of the cluster size distribution in joint coagulation processes. Phys Rev, 1989, B40, 661.

2 Yu Jiang, Hu Gang. Generalized smoluchovski equation with gelation. Phys Rev, 1989, B39, 4659.

3 Yu Jiang, Hu Gang, Ma Benkun. Exact solution of the generalized smoluchovski equation. Commun Theor Phys, 1989, 12 395.

4 Yu Jiang, Hu Gang. Scaling behavior of the generalized smoluchovski equation. Commun Theor Phys, 1989, 11: 255.

5 Smoluchovski M V Z. Phys, 1916, 17: 577.

6 薛 郁,孔令江,陈光旨.单一多体不可逆聚集方程的解.物理学报, 1991, 40 1222.

7 薛 郁,孔令江,翁家强. n 体聚集过程和联合聚集过程的集团尺寸分布. 物理学报, 1992, 9: 1416.

8 Crump J G, Seinfield J H. On existence of steady-state solution to the coagulation equation. J Coll Inter Sci, 1980, 2 90.

9 WhiteW H. On the form of steady-state solution to the coagulation equation. J Coll Inter Sci, 1980, 2 90.

10 Meakin P, Visck T, Family F. Phys Rev, 1985, B31, 564.

11 Ziff R M, Ernst M H, Hendriks E M. Kineticcs of geltion and universality. J Phys A: Math Gen, 1983, 16 2293 ~ 2320.

(责任编辑: 黎贞崇)