

N 体随机凝聚过程中集团分布的长时渐近行为*

廖 波¹⁾ 薛 郁²⁾ 陈光旨²⁾

¹⁾ 桂林工学院南宁分院, 南宁 530001)

²⁾ 广西大学物理系, 南宁 530004)

(2001 年 5 月 14 日收到, 2001 年 8 月 8 日收到修改稿)

研究两种不同类型集团的 N 体不可逆的随机凝聚过程, 这两种不同类型的集团分别是活性团和非活性团. 用生成函数的方法直接求出凝聚速率为常数时, 活性团和非活性团的密度分布. 结果表明它们的长时渐近行为, 具有普适性, 同时给出它们的类标度形式及相应的标度指数.

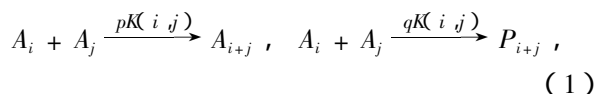
关键词: 随机凝聚过程, 凝聚速率, 密度分布, 生成函数

PACC: 0550, 0520, 6470

1 引 言

凝聚、凝结和聚集过程都是一个动力学过程, 在这个过程中集团之间相互作用形成质量更大的集团. 即 x 集团与 y 集团以凝聚速率 $K(x, y)$ 作用形成 $x + y$ 集团, 所有集团的凝聚演化过程可以通过 Smoluchowski 凝结方程来描述^[1]. 从 20 世纪 70 年代以来, 应用 Smoluchowski 方程对凝聚演化过程进行了广泛、深入的研究, 不断地提出新模型和新方法^[2]. 例如考虑单一-多体凝聚过程的广义 Smoluchowski 方程^[3, 5, 6, 8]和考虑联合多体的凝聚过程^[4, 7]的动力学方程以及考虑多组分的凝聚过程^[9]的动力学方程. 对这些凝聚过程的研究, 使我们对凝聚过程的动力学有更深一步的认识, 特别是对液胶-凝胶 (sol-gel) 相变的临界现象的研究, 得到了描述相变过程的临界指数^[5]. 最近, 人们在此基础上又提出新的模型, 即随机凝聚过程^[10]. 在实际凝聚过程中, 集团之间的凝聚作用是相当复杂的, 即使集团的尺寸大小、质量相同, 但是由于集团的物理性质不同导致其动力学行为不尽相同, 同时在进行凝聚时, 集团的特性每时刻都在改变, 直接影响集团的动力学行为. 例如线性聚合体的聚合过程中, 线性聚合体末端的单体可能是活性的, 随机是非活性的, 但产生新的聚合体就可能成为非活性的聚合体, 这样的凝聚过程

就具有随机性. 用活性团和非活性团来表示这样的聚合体, 考虑这些因素, 我们就可以用下面的反应过程来表示两体集团之间的随机凝聚过程: 初始时刻是所有集团都是活性的, 具有相同质量的单体, 随着时间的变化, 一些活性团的特性发生改变, 形成不与其他集团凝聚的非活性团, 整个随机凝聚过程可以表示为



其中 $K(i, j)$ 是集团 i 和集团 j 凝聚速率, A_k 是质量为 i 和 j 的集团凝聚成质量 $i + j = k$ 的活性团, P_k 是质量为 i 和 j 的集团凝聚成质量 $i + j = k$ 的非活性团, 其中 p 是活性团凝聚成新的活性团的概率, 而 $q = 1 - p$ 是活性团凝聚成非活性团的概率, 为了进一步研究凝聚过程, 假定形成非活性团的概率 q 与集团尺度、时间无关. 用 $A_k(t)$ 和 $P_k(t)$ 分别表示在 t 时刻活性团和非活性团的密度分布, 系统的时间演化过程由下面方程来描述^[10].

$$\begin{aligned} \frac{dA_k}{dt} &= \frac{1}{2} p \sum_{i+j=k} K(i, j) A_i A_j \\ &\quad - A_k \sum_{j \geq 1} K(k, j) A_j, \\ \frac{dP_k}{dt} &= \frac{1}{2} q \sum_{i+j=k} K(i, j) A_i A_j. \end{aligned} \quad (2)$$

初始分布是单色散分布

* 国家自然科学基金(批准号 59861001)资助的课题.

$$A_k(0) = \delta_{k,1}, \quad P_k(0) = 0. \quad (3)$$

系统质量守恒,为

$$\sum_{k \geq 1} k [A_k(t) + P_k(t)] = 1. \quad (4)$$

文献 [10] 给出凝聚速率 $K(i, j) =$ 常数的动力学方程的精确解,其活性团的密度分布和非活性团的密度分布及长时渐近行为分别为

$$A_k(\tau) = (1 - \tau)^{2/p} \tau^{k-1}, \quad (5)$$

$$P_k = \frac{q}{p} (k-1) \int_0^\tau dx (1-x)^{2/p} x^{k-2}. \quad (6)$$

其中 $\tau = 1 - [1 + (1+q)t]^{-p(1+q)}$.

长时渐近行为分别为

$$A_k(\infty) \sim t^{-2(1+q)}, \quad (7)$$

$$P_k(\infty) = \frac{q}{p} \frac{\Gamma(1+2/p)\Gamma(k)}{\Gamma(k+2/p)}. \quad (8)$$

当 $k \rightarrow \infty$ 时,非活性团质量的密度分布为

$$P_k(\infty) \cong qp^{-1} \Gamma(1+2/p) k^{-2/p}. \quad (9)$$

本文利用生成函数直接求出三体集团的凝聚凝聚速率 $K(i, j, k) =$ 常数时,动力学方程的精确解,并对所得结果进行讨论,同时,讨论 N 体集团的凝聚情形,以探讨集团凝聚过程中,活性团的密度分布和非活性团的密度分布的长时渐近行为,是否存在普适性.

2 凝聚速率 $K(i, j, k) =$ 常数的动力学方程的精确解

凝聚速率 $K(i, j, k) =$ 常数的物理过程对应于高黏着系数集团与集团之间凝聚的近似过程,文献 [10] 对动力学方程 (2) 进行求解,给出精确解.对于单一多体的确定性凝聚过程,文献 [3] 提出了广义的 Smoluchowski 动力学方程,并证明动力学方程解的存在.同时研究液胶-凝胶相变的临界现象,得到了描述相变过程的临界指数,文献 [4, 6, 7] 对几种不同凝聚速率的密度分布长时渐近行为进行研究,发现集团密度分布的长时渐近行为具有普适性.本文将随机凝聚过程动力学方程 (2) 推广到单一多体的随机凝聚过程,提出随机的广义 Smoluchowski 动力学方程.首先我们对单一三体随机凝聚过程进行研究,所得结果可以推广到单一多体的情况.单一三体随机凝聚过程动力学方程为

$$\frac{dA_m}{dt} = \frac{1}{6} p \sum_{i+j+k=m} K(i, j, k) A_i A_j A_k$$

$$- \frac{A_m}{2} \sum_{i, j \geq 1} K(m, i, j) A_i A_j,$$

$$\frac{dP_m}{dt} = \frac{1}{6} q \sum_{i+j+k=m} K(i, j, k) A_i A_j A_k. \quad (10)$$

初始分布是单色散分布

$$A_m(0) = \delta_{m,1}, \quad P_m(0) = 0. \quad (11)$$

系统质量守恒,为

$$\sum_{m \geq 1} m [A_m(t) + P_m(t)] = 1. \quad (12)$$

考虑凝聚速率 $K(i, j, k) = 6$, 引进生成函数

$$g(z, t) = \sum_{m \geq 1} e^{mz} A_m(t), \quad (13)$$

可以得到生成函数满足的方程

$$\frac{\partial g(z, t)}{\partial t} = pg^3(z, t) - 3g(z, t)g^3(0, t). \quad (14)$$

求解方程 (14), 我们可求得

$$g(z, t) = [1 + 2(2+q)t]^{-3(2+q)} \{e^{-2z} - 1 + [1 + 2(2+q)t]^{-p(1+q)}\}^{1/2}, \quad (15)$$

令 $\tau = 1 - [1 + 2(2+q)t]^{-p(2+q)}$, 方程 (15) 得

$$g(z, \tau) = (1 - \tau)^{3(2p)} (1 - \tau e^{2z})^{-1/2} e^z, \quad (16)$$

则

$$g(z, \tau) = (1 - \tau)^{3(2p)} \cdot \sum_{m \geq 1} \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right) \frac{m-1}{2} \tau^{\frac{m-1}{2}} e^{mz} \quad (17)$$

活性团的密度分布为

$$A_m(t) = (1 - \tau)^{3(2p)} \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right) \frac{m-1}{2} \tau^{\frac{m-1}{2}}. \quad (18)$$

因为 $A_m(t) \geq 0$, 所以 $m = 2q' + 1, q' = 0, 1, 2, \dots, q'$ 为整数.

$$m \neq 2q' + 1, \quad A_m(t) = 0. \quad (19)$$

利用 $\tau = 1 - [1 + 2(2+q)t]^{-p(2+q)}$ 和 (10), (13) 式, 引进生成函数

$$\alpha(z, t) = \sum_{m \geq 1} e^{mz} P_m(t). \quad (20)$$

我们就可得到非活性团的密度分布所满足的方程

$$\frac{\partial \alpha(z, t)}{\partial t} = \frac{1}{2p} (1 - \tau)^{3(2p)} \cdot (1 - \tau e^{2z})^{-3/2} e^{3z}. \quad (21)$$

求解方程 (21), 可以得到

$$\alpha(z, \tau) = \frac{1}{2p} \sum_{m \geq 3} \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right) \frac{m-3}{2} \tau^{\frac{m-3}{2}}$$

$$\cdot e^{2m} \int_0^\tau (1-\tau)^{3/2p} \tau^{(m-3)/2} d\tau. \quad (22)$$

这样,我们就可得到非活性团的密度分布

$$P_m(\tau) = \frac{1}{2p} \frac{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right)}{\left(\frac{m-3}{2}\right)!} \cdot \int_0^\tau (1-\tau)^{3/2p} \tau^{(m-3)/2} d\tau. \quad (23)$$

令 $\tau = 1$ 时,最终的非活性团的密度分布为

$$P_m(\infty) = \frac{1}{2p} \frac{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right)}{\left(\frac{m-3}{2}\right)!} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{3+2p}{2p}\right) \Gamma\left(\frac{m-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+1}{2} + \frac{3}{2p}\right)}. \quad (24)$$

因为 $P_m(t) \geq 0$, 所以 $m = 2q' + 3$, $q' = 0, 1, 2, \dots, q$ 为整数.

$$m \neq 2q' + 3, \quad P_m(t) = 0. \quad (25)$$

$\Gamma(x)$ 是 Γ 函数. 因此, 当 $m \rightarrow \infty$ 时, 非活性团按质量的密度分布为

$$P_m(\infty) \cong \frac{1}{2p} \frac{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \left(\frac{m-2}{2}\right)}{\left(\frac{m-3}{2}\right)!} \cdot \Gamma\left(\frac{3+2p}{2p}\right) m^{-3(2p)}. \quad (26)$$

我们利用生成函数的方法直接求出单一多体随机凝聚过程的活性团的密度分布和非活性团的密度分布. 当 $t \rightarrow \infty$, $m \rightarrow \infty$ 时, $P_m \sim m^{-\gamma}$, $\gamma = \frac{3}{2p}$, 非活性团密度分布随集团的尺寸以幂律形式衰减, 而活性团的密度分布长时渐近行为 ($t \rightarrow \infty$) 以指数 $t^{-3(2+q)}$ 形式演化. 比较 (7) (8) (9) 式, 可见单一多体随机凝聚过程的活性团的密度分布和非活性团的密度分布及其长时渐进行为是各不相同的, 多体集团衰减较快, 但它们长时渐进行为形式相同.

3 凝聚速率 $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{常数}$ 的单一 N 体的随机凝聚过程

我们将研究单一多体的随机凝聚过程, 将凝聚过程动力学方程 (2) 进行推广, 得到随机广义 Smoluchowski 动力学方程为

$$\frac{dA_m}{dt} = \frac{1}{n!} p \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n=m} K(i_1, i_2, \dots, i_n) \cdot A_{i_1} A_{i_2} \cdots A_{i_n} - \frac{A_m}{(n-1)!} \cdot \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n \geq 1} K(m, i_1, i_2, \dots, i_{n-1}) \cdot A_{i_1} A_{i_2} \cdots A_{i_{n-1}},$$

$$\frac{dP_m}{dt} = \frac{1}{n!} q \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n=m} K(i_1, i_2, \dots, i_n) \cdot A_{i_1} A_{i_2} \cdots A_{i_n}. \quad (27)$$

初始分布是单色散分布

$$A_m(0) = \delta_{m,1}, \quad P_m(0) = 0. \quad (28)$$

系统质量守恒, 为

$$\sum_{m \geq 1} m [A_m(t) + P_m(t)] = 1. \quad (29)$$

类似求解三体随机凝聚动力学方程的方法, 求得生成函数为

$$g(z, t) = [1 - \tau]^{n(n-1)p} \{1 - e^{-(n-1)z\tau}\}^{-1(n-1)} e^z, \quad (30)$$

其中

$$\tau = 1 - [1 + (n-1)(n-1+q)t]^{-p(n-1+q)}, \quad (31)$$

因此, 可求活性团的密度分布为

$$A_m(\tau) = (1-\tau)^{n(n-1)p} \cdot \frac{1}{n-1} \frac{n}{n-1} \cdots \left[\frac{(q' - 1)(n-1) + 1}{n-1} \right] \frac{1}{q'^!} \tau^{q'}. \quad (32)$$

其中

$$m = (n-1)q' + 1,$$

$$q' = 0, 1, 2, \dots, n = 2, 3, \dots, q',$$

n 为整数.

$$m \neq (n-1)q' + 1, \quad A_m(\tau) = 0.$$

非活性团的生成函数所满足的方程

$$\alpha(z, \tau) = \frac{q}{(n-1)p} e^{nz} \int_0^\tau d\tau (1-\tau)^{n(n-1)p} \cdot [1 - e^{-(n-1)z\tau}]^{-n(n-1)}, \quad (33)$$

因此, 可求非活性团的密度分布为

$$P_m(\tau) = \frac{q}{(n-1)p} \cdot \frac{n}{n-1} \frac{2n-1}{n-1} \cdots \left[\frac{(q' - 1)(n-1) + n}{n-1} \right] \frac{1}{q'^!} \cdot \int_0^\tau d\tau (1-\tau)^{n(n-1)p} \tau^{q'}, \quad (34)$$

其中

$$\begin{aligned} m &= (n-1)q' + n, \\ q' &= 1\ 2\ r \dots, \\ n &= 2\ 3\ \dots\ q', \end{aligned}$$

n 为整数.

$$m \neq (n-1)q' + n, P_m(\tau) = 0.$$

令 $\tau = 1$, 当 $m \rightarrow \infty$ 时, 非活性团按质量的密度分布为

$$\begin{aligned} P_m(\infty) &\cong \frac{q}{(n-1)^p} \\ &\cdot \frac{n}{n-1} \frac{2n-1}{n-1} \dots \left[\frac{(q'-1)(n-1)+n}{n-1} \right] \\ &\cdot \frac{1}{q'!} \\ &\cdot \Gamma\left[\frac{n}{(n-1)^p} + 1\right] m^{-\frac{n}{(n-1)^p}}. \end{aligned} \quad (35)$$

当 $n=2$ 时, 此时的随机凝聚过程是两体的凝聚过程, 活性团的密度分布和非活性团的密度分布, 由方程(32)(34)得

$$A_m(\tau) = (1-\tau)^{2/p} \tau^{q'} = (1-\tau)^{2/p} \tau^{m-1},$$

$$P_m(\tau) = \frac{q}{p} (m-1) \int_0^\tau d\tau (1-\tau)^{2/p} \tau^{m-2}. \quad (36)$$

比较(7)(8)(9)式, 可以知道, N 体的活性团的密度分布和非活性团的密度分布包含两体的情形, 同样可以验证 $n=3$ 时, 三体的凝聚过程也包含在方程(32)(34)中, 这表明它们的长时渐近行为, 都具有普适性, 其类标度形式为

$$\begin{aligned} A_m(t) &\sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} F(\xi), \\ P_m(t) &\sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} G(\xi), \end{aligned} \quad (37)$$

其中标度函数

$$F(\xi) = \exp(-\xi),$$

$$G(\xi) = \xi^{-\frac{n}{(n-1)p}} \Gamma\left(1 + \frac{n}{(n-1)p}, \xi\right), \quad (38)$$

$\Gamma\left(1 + \frac{n}{(n-1)p}, \xi\right)$ 是不完全的 Γ 函数.

4 结 论

本文对三体的随机聚集过程和多凝聚体 N 体的随机聚集过程进行了研究, 求出了在单色散初始条件下, 凝结核是常数的活性团的密度分布和非活性团的密度分布的解析表达式, 并讨论了它们的长时渐近行为. 结果表明, 两体的随机聚集过程中非活性团的密度分布衰减指数为 $\gamma = 2/p$, 不同于多体的随机聚集过程中非活性团的密度分布衰减指数 $\gamma = n/(n-1)p$, 同时, 两体和多体的随机聚集过程中活性团的密度分布分别以指数 $t^{-\frac{2}{1+q}}$ 和 $t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}}$ 形式演化, 这表明它们的长时渐近行为, 都具有普适性, 其类标度形式为 $A_m(t) \sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} F(\xi)$, $P_m(t) \sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} G(\xi)$; 当 $q=0$ 时, 单一 n 体的随机聚集过程变为确定的聚集过程, 其活性团的密度分布以指数 $t^{-\frac{n}{(n-1)^2}}$ 形式演化, 与文献[6]的结果一致. 而非活性团的密度分布以幂指数 $m^{-\gamma}$, $\gamma = \frac{n}{(n-1)p}$ 形式演化, 与确定单一 n 体的聚集过程的结果文献[8]相似. 对其他的凝聚速率其具体的普适形式及指数形式有待今后进一步的研究.

- [1] Smoluchowski M V 1916 *Z. Phys.* **17** 557
 [2] Drake R L 1972 *Topics of Current Aerosol Research* ed Hidy G M and Brock J R (New York: Pergamon)
 [3] Yu J, Hu G 1989 *Phys. Rev.* **B39** 4659
 [4] Yu J, Hu G 1989 *Phys. Rev.* **B40** 661
 [5] Yu J, Hu G 1989 *Commun. Theor. Phys.* **11** 255
 [6] Xue Y, Kong L J and Chen G Z 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1222 (in Chinese)

- [7] Xue Y, Kong L J and Weng J Q 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1416 (in Chinese) [薛郁, 孔令江, 翁家强 1992 物理学报 **41** 1416]
 [8] Xue Y and Chen G Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1003 (in Chinese) [薛郁, 陈光旨 1999 物理学报 **48** 1003]
 [9] Lushnikov A A 1976 *J. Colloid Interface Sci.* **63** 472
 [10] Krapivsky P L Ben-Naim E 2000 *J. Phys. A: Math. Gen.* **33** 5465

Long-time behaviour of the mass distribution in N-polymer stochastic aggregation *

Liao Bo¹⁾ Xue Yu²⁾ Chen Guang-Zhi²⁾

¹⁾(Nanning Subdivision of Guilin Engineering Institute , Nanning 530001 , China)

²⁾(College of Science , Guangxi University , Nanning 530004 , China)

(Received 14 May 2001 ; revised manuscript received 8 August 2001)

Abstract

Exact solutions of the rate equations of the stochastic aggregation are obtained , which involve two types of clusters : active and passive for the kernel $K(i, j, k) = 6$ & $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const}$. The long-time behaviour of the mass distribution of the active and passive clusters have universal properties. For N-polymer stochastic aggregation , the long-time behaviour of the mass distribution of the active and passive clusters have been derived. The active is $t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}}$ and the passive is $m^{-\gamma}$, $\gamma = \frac{n}{(n-1)p}$. Furthermore , the following scaling-like forms are derived $A_m(t) \sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} F(\xi)$, $P_m(t) \sim t^{-\frac{n}{(n-1)(n-1+q)}} G(\xi)$, the scaling functions are $F(\xi) = \exp(-\xi)$, $G(\xi) = \xi^{-\frac{n}{(n-1)p}} \Gamma\left(1 + \frac{n}{(n-1)p}, \xi\right)$.

Keywords : stochastic aggregation , rate kernel , gelation , mass distribution

PACC : 0550 , 0520 , 6470

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 59861001).