

# 单一多体不可逆聚集方程的解

薛 郁 孔令江 陈光旨

广西师范大学物理系, 桂林, 541001

1990 年 9 月 6 日收到; 1990 年 10 月 23 日收到修改稿

本文研究的是单一多体不可逆聚集方程的解, 从广义 Smoluchovski 方程出发, 分别讨论凝结核为  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const}$  和凝结核为  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{i=1}^n i_i$  的精确解, 求出集团的体积分布  $C_n(t)$ , 并且还讨论它们的长时行为.

PACC: 0550

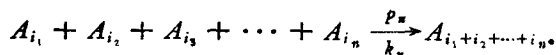
## 一、引 言

我们知道 Smoluchovski 方程<sup>[1]</sup>可以用来描述不可逆的聚集过程, 其方程为

$$\dot{C}_K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i+j=K} K(i, j) C_i C_j - C_K \sum_i K(k, i) C_i,$$

式中  $C_K(t)$  表示  $t$  时刻体积为  $K$  的集团体积分布 (size distribution);  $K(i, j)$  为凝结核 (coagulate kernel), 它表示大小为  $i$  和  $j$  的两个集团间的反应速率. Smoluchovski 方程广泛应用于物理学中的许多方面<sup>[2]</sup>. 例如: 胶体悬浮体的分布<sup>[3]</sup>, 大气的胶凝<sup>[4]</sup>等.

在许多聚集过程中, 不仅会发生两体反应, 在一定条件下会出现三体、四体等多体的反应. 这种多体的反应在不同的条件下对聚集过程有不同的影响, 有时甚至起主要作用. 最近, Yu Jiang 等人<sup>[5-7]</sup>对集团聚集生长过程, 引进一种新的生长机制——多体聚集生长模型, 并建立相应的动力学速率方程. 本文所研究的是下面的多体聚集过程:



式中  $p_n$  和  $k_n$  分别表示单一多体反应发生的概率和相应的反应速率.

这一聚集过程可以用广义的 Smoluchovski 方程来描述 (简称广义 S 方程)

$$\begin{aligned} \dot{C}_m(t) = & \frac{1}{n!} \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n=m} K(i_1, i_2, \dots, i_n) C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_n} \\ & - \frac{C_m}{(n-1)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}} K(i_1, i_2, \dots, i_{n-1}, m) C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_{n-1}}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $K(i_1, i_2, \dots, i_n)$  为多体的凝结核, 所有的物理内容都包含在核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n)$  中, 如果知道  $K(i_1, i_2, \dots, i_n)$  的确切形式, 那么就可以求解广义 S 方程来讨论具体的物理问题, 然而广义 S 方程的数学解常常是难以求得的. 因此有必要求解某些有意义的

特殊核的解。在文献[4—7]中, Yu Jiang 等人证明了广义 S 方程解的存在, 对体积型积核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_n} (S_k = AK + B)$  和  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = i_1 i_2 \dots i_n$ , 采用严格的数学解析方法给出它们的显解, 而且还讨论聚集过程中的液胶-凝胶相变。本文利用生成函数讨论单一多体常数核和多体体积型和核的显解。并分别讨论集团分布  $C_n(t)$  的长时行为。

## 二、多体常数核 $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const}$ 的显解

### 1. 核 $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const}$ 的显解

对于  $K(i, j) = \text{const}$  的两体常数核, 最先由 Smoluchovski<sup>[3]</sup> 讨论过, Lusherikov<sup>[8]</sup> 和 Leyvraz 等人<sup>[9]</sup> 利用生成函数求得在单色散初始条件下的精确解。下面我们同样利用生成函数求出多体常数核的精确解。

动力学速率方程为

$$\dot{C}_m(t) = \frac{1}{n!} \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n=m} C_{i_1} C_{i_2} \dots C_{i_n} - \frac{C_m}{(n-1)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}} C_{i_1} \dots C_{i_{n-1}} \quad (2)$$

初始条件为

$$C_m(0) = \delta_{m,1}$$

引进生成函数

$$g(z, t) = \sum_m z^m C_m(t),$$

可得

$$\dot{g}(z, t) = \frac{1}{n!} g^n(z, t) - \frac{1}{(n-1)!} g(z, t) g^{n-1}(1, t). \quad (3)$$

在方程(3)中令  $z = 1$  得

$$\dot{g}(1, t) = (1-n)g^n(1, t)/n!. \quad (4)$$

利用初始条件, 求解方程(4)得

$$g(1, t) = [1 + (n-1)t/n!]^{-1/(n-1)}. \quad (5)$$

将方程(5)代入方程(3)得

$$\dot{g}(1, t) = g^n(z, t)/n! - g(z, t)[1 + (n-1)t/n!]^{-1}/(n-1)!. \quad (6)$$

令  $N(z, t) = 1/g(z, t)$ , 则有

$$N^{n-2} dN/dt = -1/n! + [1 + (n-1)t/n!]^{-1} \cdot N^{n-1}/(n-1)!. \quad (7)$$

该方程解为

$$N(z, t) = [1 + (n-1)t/n!]^{n/(n-1)^2} \cdot \{1 - [1 - (1 + (n-1)t/n!)]^{-1/(n-1)}\} \cdot z^{n-1}\}^{1/(n-1)} \cdot 1/z.$$

生成函数为

$$g(z, t) = z[1 + (n-1)t/n!]^{-n/(n-1)^2} \cdot \{1 - [1 - (1 + (n-1)t/n!)]^{-1/(n-1)}\} z^{n-1}\}^{-1/(n-1)}.$$

因此,集团分布  $C_m(t)$  为

$$C_m(t) = C_{(n-1)q+1}^{(t)} = \prod_{k=0}^{q-1} (Kn - K + 1) [1 + (n-1)^2 t / n!]^{-n/(n-1)^2} \cdot [1 - (1 + (n-1)^2 t / n!)]^{-1/(n-1)^2} q, \quad (8)$$

式中  $m = (n-1)q + 1$ ;  $q = 1, 2, \dots$ ;  $n = 2, 3, \dots$ .

当  $m \neq (n-1)q + 1$  时,  $C_m(t) = 0$ .

## 2. 讨论

在  $n = 2$  时,由方程(8)可得

$$C_m(t) = (t/2)^{m-1} / (1 + t/2)^{m+1},$$

式中  $m$  取一切正整数. 该结果正好是两体常数核  $K(i, j) = \text{const}$  的精确解. 这里所得结果是对应文献[6]中的核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_n} (S_K = AK + B)$  的特例. 但我们利用生成函数直接求出明显的数学解. 对于这样不依赖集团大小的常数核,从物理上看是对应于一种高粘着系数的集团-集团聚集近似过程. 从集团分布  $C_m(t)$  可以发现: 对于  $m > 1$  所出现的团,它们的分布从零一直增大到

$$t = \frac{n!}{(n-1)^2} \{[m + n - 1/n]^{n-1} - 1\}$$

时刻,然后再下降. 另外,从前几阶矩来看

$$M_0(t) = \left[1 + \frac{(n-1)^2}{n!} t\right]^{-1/(n-1)}, \quad M_1(t) = 1, \quad M_2(t) = 1 + \frac{2}{n!} t,$$

一阶矩与时间无关说明在有限时间内没有无限大的集团——凝胶形成,即系统是非凝胶系统. 集团中的平均粒子数为

$$\langle N \rangle = \left[1 + \frac{(n-1)^2}{n!} t\right]^{1/(n-1)}.$$

在  $n = 2$  时,  $\langle N \rangle = 1 + t/2$ . 即集团的平均大小随时间线性增长. 而对于  $n > 2$  的系统,  $\langle N \rangle$  是随  $t$  非线性增长. 从[8]式可以发现集团分布的长时行为: 当  $t \rightarrow \infty$  时,  $C_m(t) \approx t^{-n/(n-1)^2}$ .

## 三、多体体积型和核的显解

两体和核  $K(i, j) = i + j$ , 已由 Scott<sup>[10]</sup> 进行过研究, Drake<sup>[2]</sup> 求出该核的解的一般形式. 下面讨论多体体积型和核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{l=1}^n i_l$  的显解.

### 1. 核 $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{l=1}^n i_l$ 的矩方程

动力学速率方程为

$$\begin{aligned}\dot{C}_m(t) = & \frac{1}{n!} \sum_{i_1+i_2+\dots+i_n=m} \left( \sum_{l=1}^n i_l \right) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_n} \\ & - \frac{C_m}{(n-1)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1}} \left( \sum_{l=1}^{n-1} i_l + m \right) C_{i_1} C_{i_2} \cdots C_{i_{n-1}}, \\ C_m(0) = & \delta_{m,1}.\end{aligned}\quad (9)$$

由方程(9)得

$$\begin{aligned}\dot{M}_\rho(t) = & \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} \left[ \left( \sum_{l=1}^n i_l \right)^\rho - \sum_{l=1}^n i_l^\rho \right] \left( \sum_{l=1}^n i_l \right) \\ & \cdot C_{i_1} \cdot C_{i_2} \cdots C_{i_n},\end{aligned}\quad (10)$$

式中  $M_\rho(t) = \sum_{m=1}^{\infty} m^\rho C_m(t)$ .

由方程(10)可得第零阶矩方程为

$$\dot{M}_0(t) = -\frac{1}{(n-2)!} M_0^{n-1}. \quad (11)$$

当  $n=2$  时, 方程(11)的解为

$$M_0(t) = M_0(0)e^{-t} = e^{-t}. \quad (12)$$

当  $n>2$  时, 方程(11)的解为

$$M_0(t) = \left[ 1 + \frac{t}{(n-3)!} \right]^{-1/(n-2)}. \quad (13)$$

同样可以得到二阶矩方程为

$$\dot{M}_2(t) = \frac{2}{(n-1)!} M_2(t). \quad (14)$$

其解为

$$M_2(t) = e^{\frac{2t}{(n-1)!}}. \quad (15)$$

可以知道  $M_1(t)$  从初时 ( $t=0$ ) 起在有限时间内总是有限, 表明形成大的集团一直在进行. 而整个过程中始终有  $M_1(t)=1$ , 因此在有限时间内是不会发生液胶(sol)-凝胶(gel)相变的, 系统属非胶凝系统.

## 2. 核 $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{l=1}^n i_l$ 的显解

对动力学方程(9), 进行下述变换:

$$C_m(t) = x_m(\tau) \exp \left[ - \int_0^t \beta_m d\tau / (n-1)! \right], \quad (16)$$

式中  $\beta_m(t) = (n-1)M_0^{n-2} + mM_0^{n-1}$ ,

$$\tau = \int_0^t \exp \left[ - \int_0^t (n-1)M_0^{n-2} d\tau / (n-2)! \right] dt.$$

将方程(16)代入方程(9)可以得到

$$dx_m(\tau)/d\tau = \frac{1}{n!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} K(i_1, i_2, \dots, i_n) x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_n}. \quad (17)$$

引进生成函数

$$g(z, \tau) = \sum_m x_m(\tau) e^{mz},$$

可得到微分方程

$$\partial g(z, \tau) / \partial \tau = \frac{1}{(n-1)!} g^{n-1} (\partial g / \partial z), \quad (18)$$

其解为

$$g(z, \tau) = u \left[ z + \frac{1}{(n-1)!} g^{n-1} \tau \right], \quad (19)$$

$u$  为一任意函数, 由初始条件确定.

$$g(z, 0) = u(z) = e^z,$$

令

$$z = s - \frac{1}{(n-1)!} u^{n-1} \tau, \quad g(z, \tau) = u(s), \quad (20)$$

引入新变量  $\zeta = e^s$ , 有

$$\bar{g}(\zeta, \tau) = g(z, \tau) = \sum_{m=1}^{\infty} x_m(\tau) \zeta^m, \quad (21)$$

$$\zeta(z) = \sum_{m=1}^{\infty} C_m(0) \zeta^m.$$

因此有

$$\zeta = y \exp \left[ -\frac{\tau}{(n-1)!} \bar{u}^{n-1}(y) \right], \quad \bar{g}(\zeta, \tau) = \bar{u}(y), \quad (22)$$

式中新变量  $y = e^s$ .

在  $\zeta = 0$  和  $y = 0$  点附近, 利用 Lagrange 展开得

$$\bar{g}(\zeta, \tau) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\zeta^m}{m!} \left[ \left( \frac{d}{dy} \right)^{m-1} \bar{u}'(y) \exp \left[ \frac{m\tau}{(n-1)!} \bar{u}^{n-1}(y) \right] \right]_{y=0}.$$

由方程 (21) 有

$$x_m(\tau) = x_{(n-1)q+1}^{(n)} = [[(n-1)q+1]\tau]^q / [(n-1)!]^q \cdot [(n-1)q+1] \cdot q!,$$

式中

$$m = (n-1)q+1; \quad q = 1, 2, \dots; \quad n = 2, 3, \dots. \quad (23)$$

当  $n > 2$  时,

$$\tau = (n-1)! \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{\tau}{(n-3)!} \right]^{-1/(n-2)} \right\}. \quad (24)$$

当  $n = 2$  时,

$$\tau = 1 - e^{-\tau}. \quad (25)$$

因此, 集团分布  $C_m(t) (n > 2)$  为

$$C_{(n-1)q+1}^{(q)} = [(n-1)q+1]^{q-1} \left\{ (n-2)! \left[ 1 - \left( 1 + \frac{t}{(n-3)!} \right)^{-1/(n-2)} \right] \right\}^q \\ \cdot \left[ 1 + \frac{t}{(n-3)!} \right]^{-1/(n-2)} \exp \left[ \frac{(n-1)q+1}{n-1} \left[ 1 + \frac{t}{(n-3)!} \right]^{-1/(n-2)} \right], \quad (26)$$

式中  $m = (n-1)q+1$ ;  $q = 1, 2, \dots$ ;  $n = 2, 3, \dots$ .

$$C_m(t) = 0, \quad m \neq (n-1)q+1. \quad (27)$$

### 3. 讨论

当  $n = 2$  时, 由方程 (16), (24) 和 (25) 得

$$C_m(t) = [e^{-t} m^{m-1} / m!](1 - e^{-t})^{m-1} \exp[m(e^{-t} - 1)]. \quad (28)$$

方程 (26) 是一个新的结果, 方程 (28) 是 Ziff 等人<sup>[11]</sup>所得到的结果。从方程 (26) 可以发现: 当  $m$  一定,  $t \rightarrow \infty$  时,  $C_m(t)$  的长时行为为

$$C_m(t) \approx t^{-\frac{1}{(n-2)}} \quad (n > 2).$$

该长时行为与两体核  $K(i, j) = i + j$  的长时行为  $C_m(t) \approx e^{-t}$  不同。

## 四、小 结

核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{l=1}^n i_l$  是一个重要的核, 我们通过求广义 S 方程得到该核的显

解. 还讨论核  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const}$ , 初始条件  $C_m(0) = \delta_{m,1}$  的广义 S 方程的显解, 并且分别讨论它们集团分布  $C_m(t)$  的长时行为, 发现在  $n > 2$  时, 它们的长时行为形式是相同的。

- [1] M. V. Smoluchovski, *Z. Phys.*, 17(1916), 557.
- [2] R. L. Drake, 1972 Topics in Current Aerosol Research Vol. 3ed. G. M. Hidy and J. R. Brock, Oxford: Pergamon, Part 2.
- [3] F. F. Abraham, Homogeneous Nucleation Theory Academic. New York, (1974).
- [4] Yujiang and HuGang, *Phys. Rev.*, B33(1989), 4659.
- [5] Yujiang and HuGang, *Commun. Theor. Phys.*, 11(1989), 255.
- [6] Yujiang, HuGang and Ma Benkun, *Commun. Theor. Phys.*, 12(1989), 395.
- [7] 胡岗, 余江, 北京师范大学学报(自然科学版)(1)(1989), 51.
- [8] A. A. Lusherikov, *J. Colloid Interface Sci.*, 45(1973), 553.
- [9] F. Leyvraz and H. R. Tschudi, *J. Phys.*, A, 14(1981), 3389.
- [10] W. T. Scott, *J. Atmos. Sci.*, 25(1968), 54.
- [11] R. M. Ziff, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 100(1984), 220.

## EXACT SOLUTION OF IRREVERSIBLE AGGREGATION EQUATION RELATED TO $n$ -POLYMER

XUE YU    KONG LING-JIANG    CHEN GUANG-ZHI

*Department of Physics, Guangxi Normal University, Guilin, 541001*

(Received 6 September 1990; revised manuscript received 23 October 1990)

### ABSTRACT

In this paper, we investigate the solution of the generalized Smoluchowski equation related to  $n$ -polymer. The exact solution of this equation with kernel  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \text{const.}$  and  $K(i_1, i_2, \dots, i_n) = \sum_{l=1}^n i_l$  are discussed for monodisperse condition. we obtain their explicit expressions of the size distribution  $C(t)$ , respectively. In addition, we discuss their long term behaviors.

**PACC:** 0550