Доклады Академии наук СССР
1973. Том 210, № 5

УДК 542.953+541.18.047 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

А. А. ЛУШНИКОВ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ВИДЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ В КОАГУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 18 XII 1972)

1. В этой работе мы рассмотрим коагулирующие системы, временная эволюция которых описывается кинетическим уравнением Смолуховского ([1])

$$\frac{dc_g}{dt} = \sum_{n=1}^{g-1} K(g-n, n)\, c_{g-n} c_n - 2c_g \sum_{n=1}^{\infty} K(g, n)\, c_n, \tag{1}$$

где c_g — концентрация частиц, состоящих из g молекул мономера, $K(g, n)$ — коэффициенты коагуляции, зависящие от объемов g и n сталкивающихся частиц. Система (1) должна быть дополнена начальными условиями:

$$c_g(t=0) = c_g^0. \tag{2}$$

Существует один простой интеграл системы (1), связанный с законом сохранения полной массы M

$$\sum_{g=1}^{\infty} g c_g(t) = M = \text{const}. \tag{3}$$

Наша цель — исследовать поведение функций $c_g(t)$ при $g, t \gg 1$. Ниже мы будем рассматривать только однородные зависимости $K(g, n)$ от аргументов g и n, т. е.

$$K(rg, rn) = r^\lambda K(g, n), \tag{4}$$

где $0 < \lambda < 1$.

2. Использование некоторых новых идей, заимствованных из теории фазовых переходов второго рода (имеются в виду гипотезы типа «скэйлинг» ([2, 3])), позволяет установить функциональную зависимость $c(g, t)$ $(c(g, t) \equiv c_g(t))$ при $g, t \gg 1$. Вот как это может быть сделано. Рассмотрим параллельно коагуляцию в двух системах, описываемых разными функциями распределения по размерам: $g_0^2 c(g, t)$ и $c(g/g_0, t)$. В первой системе все частицы составлены из мономера единичного размера, в то время как во второй системе мономер имеет размер g_0. Множитель g_0^2 в первом распределении введен для того, чтобы уравнять массу в обеих системах. Наша гипотеза подобия состоит в том, что на достаточно далекой стадии процесс коагуляции идет независимо от масштаба g_0. Это означает, что существует момент времени $t_1 = t_1(g_0, t)$, когда первая система достигнет той же стадии коагуляции (сравняются счетные концентрации), что и вторая в момент t

$$c(g/g_0, t) = g_0^2 c(g, t_1). \tag{5}$$

Зависимость t_1 от g_0 и t может быть установлена следующим образом. По мере роста частиц увеличивается частота их соударений (в g_0^λ раз при увеличении частицы в g_0 раз). Но для того чтобы частицы в первой системе выросли в g_0 раз, требуется g_0 соударений. Поэтому $t_1 = atg_0^{1-\lambda}$, где a — постоянная, не зависящая от g_0 и t. Таким образом, мы приходим к функциональному уравнению

$$c(g/g_0, t) = g_0^2 c(g, atg_0^{1-\lambda}). \tag{6}$$

Если теперь положить $g_0 = 1 + \delta$, где $\delta \to 0$, то уравнение (6) превратится в дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка

$$g\frac{\partial c}{\partial g} + (1-\lambda)t\frac{\partial c}{\partial t} + 2c = 0, \tag{7}$$

решение которого имеет вид

$$c(g, t) = t^{-2/(1-\lambda)}f(gt^{-1/(1-\lambda)}). \tag{8}$$

3. Формула (8) позволяет найти зависимость от t при $t \gg 1$ различных моментов распределения $\varphi_s = \sum\limits_{g=1}^{\infty} g^s c(g, t)$. Заменяя сумму на интеграл $\sum\limits_{g=1}^{\infty} \to \int\limits_0^{\infty} dg$ (интегралы предполагаются сходящимися), найдем

$$\varphi_s = \int\limits_0^{\infty} g^s t^{-2/(1-\lambda)} f(gt^{-1/(1-\lambda)})\,dg = B_s t^{(1-s)/(1-\lambda)}; \quad B_s = \int\limits_0^{\infty} x^s f(x)\,dx. \tag{9}$$

В частности, счетная концентрация следующим образом зависит от времени

$$N(t) = \varphi_0 \sim t^{-1/(1-\lambda)}. \tag{10}$$

Нетрудно видеть, что комбинация результатов (8) и (10) приводит к гипотезе самосохранения Фридландера ([4], [5]).

4. Более детальная информация о распределении по размерам может быть получена в пределе $g \ll t^{1/(1-\lambda)}$. В этом случае члены с $n \gg g$ дают главный вклад в $\sum\limits_n K(g, n)c_n$, поэтому, предположив, что при $n \gg g$

$$K(g, n) = Rn^\alpha g^{-\beta}, \tag{11}$$

где $\beta = \alpha - \lambda$ и R — постоянная, можно преобразовать систему (1) следующим образом:

$$\frac{dc_g}{dt} = \sum_{n=1}^{g-1} K(g-n, n)c_{g-n}c_n - 2U_\alpha c_g g^{-\beta} t^{-(1-\alpha)/(1-\lambda)},$$

где $U_\alpha = RB_\alpha$. Производя замену неизвестных функций

$$c_g = b_g \exp[-2U_\alpha^{(1-\lambda)/\beta} g^{-\beta} t^{\beta/(1-\lambda)}] = b_g c_1^{g^{-\beta}}, \tag{12}$$

придем к системе рекуррентных соотношений для определения

$$\frac{db_g}{dt} = \sum_{n=1}^{g-1} K(g-n, n)b_{g-n}b_n c_1^{(g-n)^{-\beta}+n^{-\beta}-g^{-\beta}}. \tag{13}$$

Видно, что при $t \to \infty$ все b_g стремятся к постоянным величинам b_g^0, так как c_1 содержит затухающую экспоненциальную зависимость от t (см. формулу (12)). Единственно возможной зависимостью b_g^0 от g, совместимой с требованием подобия (8), является зависимость вида g^{-2}. Поэтому

$$c_g \sim g^{-2} c_1^{g^{-\beta}}. \tag{14}$$

В заключение этого раздела приведем интегродифференциальное уравнение, определяющее f в (8). Оно получается из системы (1) после подстановки туда формулы (8) и замены сумм интегралами

$$-\frac{2}{1-\lambda}f-\frac{1}{1-\lambda}xf'=\int\limits_0^x K(x-s,s)f(x-s)f(s)\,ds-2f(x)\int\limits_0^\infty K(x,s)f(s)\,ds. \tag{15}$$

5. Переход к асимптотическим закономерностям идет через стадию, когда сильно сказывается зависимость от начальных условий. Ниже мы укажем один простой способ преобразования системы уравнений (1), позволяющий эффективно изучать начальную стадию процесса коагуляции. Введем новую переменную

$$\tau=\int\limits_0^t c_1(t')\,dt';\quad \tau_0=\int\limits_0^\infty c_1(t')\,dt' \tag{16}$$

и новые неизвестные функции

$$\nu_g=c_g(\tau)\,/\,c_1(\tau). \tag{17}$$

В переменных ν_g, τ система (1) принимает вид:

$$\frac{d\nu_g}{d\tau}=\sum_{n=1}^{g-1}K(g-n,n)\,\nu_{g-n}\nu_n-2\nu_g\sum_{n=1}^{\infty}\tilde K(g,n)\,\nu_n, \tag{18}$$

где $\tilde K(g,n)=K(g,n)-K(1,n)$. Так как в систему (18) нигде не входит в явном виде τ, то можно принять $\tau_0=1$, что соответствует замене $\tau\to\tau/$ $/\tau_0$ и $K\to\tau_0K$. Если известны $\nu_g(\tau)$, то концентрация c_1 восстанавливается с помощью интеграла (3)

$$c_1(\tau)=M\left[\sum_{n=1}^{\infty}n\nu_n(\tau)\right]^{-1}. \tag{19}$$

Зависимость τ от t найдется из формулы (16):

$$t=\int\limits_0^\tau\frac{d\tau'}{c_1(\tau')}. \tag{20}$$

Таким образом, наша задача состоит в определении $\nu_g(\tau)$. Попытаемся найти решение в виде степенного ряда по τ. Для простоты мы проделаем все для начальных условий вида $c_g^0=\delta_{g1}$ (δ_{ik} — символ Кронекера). Ищем ν_g в виде

$$\nu_g=\tau^{g-1}\sum_{k=0}^{\infty}a_g^k\tau^k. \tag{21}$$

Подстановка (21) в (18) приводит к системе рекуррентных соотношений для определения коэффициентов a_g^k.

$$(g-1)\,a_g^0=\sum_{n=1}^{g-1}K(g-n,n)\,a_{g-n}^0a_n^0; \tag{22а}$$

$$(k+g-1)\,a_g^k=\sum_{n=1}^{g-1}\sum_{l=0}^{k}K(g-n,n)\,a_{g-n}^l a_n^{k-l}-2\sum_{p=1}^{k}\sum_{n=1}^{p}\tilde K(g,n)\,a_g^{p-n}a_n^{k-p}. \tag{22б}$$

Разложение (21) особенно полезно для исследования начальной стадии коагуляции. При $\tau\ll1$ имеем:

$$\nu_g\approx a_g^0\tau^{g-1}. \tag{23}$$

Для однородных $K(g,n)$ легко установить асимптотическую зависимость коэффициентов a_g^0 от g в пределе больших g. Заменяя в (22а) сумму интегралом и пренебрегая в левой части 1 по сравнению с g, получим:

$$ga_g^0 = \int\limits_0^g K(g-n, n)\, a_{g-n}^0 a_n^0 dn.$$

Подстановкой нетрудно убедиться, что решение этого уравнения имеет форму $a_g^0 \sim \xi^g g^{-\lambda}$. Таким образом,

$$\nu_g = Qg^{-\lambda}\xi^g\tau^{g-1},$$

где $Q = \int\limits_0^1 K(1-x, x)\,(1-x)^{-\lambda}x^{-\lambda}dx$. Параметр ξ находится прямым вычислением нескольких первых коэффициентов a_g^0 по формуле (22а).

	λ	α	β	$N(t),\ t \gg 1$	$\nu_g(\tau),\ \tau \ll 1$	$C_g(t),\ t \gg g^{1-\lambda}$
а)	0	$^1/_3$	$^1/_3$	t^{-1}	$\xi^g\tau^{g-1}$	$g^{-2}\exp[-\gamma t^{1/3}g^{-1/3}]$
б)	$^1/_6$	$^2/_3$	$^1/_2$	$t^{-6/5}$	$g^{-1/6}\xi^g\tau^{g-1}$	$g^{-2}\exp[-\gamma t^{3/5}g^{-1/2}]$
в)	1	1	0	e^{-2t}	$g^{-3/2}\xi^g\tau^{g-1}$	$g^{-3/2}e^{-2t}$

6. В заключение мы рассмотрим некоторые следствия предложенной теории для трех реалистических зависимостей коэффициентов коагуляции от g и n ([6]): а) $K(g, n) = (g^{1/3} + n^{1/3})(g^{-1/3} + n^{-1/3})$ броуновская коагуляция в непрерывном режиме; б) $K(g, n) = (g^{1/3} + n^{1/3})^2(g^{-1} + n^{-1})^{1/2}$ — броуновская коагуляция в свободномолекулярном режиме; в) $K(g, n) = (g^{1/3} + n^{1/3})^3$ — градиентная коагуляция. Результаты представлены в табл. 1. Обратим внимание, что в случае градиентной коагуляции мы встречаемся с ситуацией, когда показатель однородности $\lambda = 1$, а следовательно, рассмотрение раздела 2 теряет силу. Однако в этом случае существуют упрощающие обстоятельства, связанные с конкретным видом $K(g, n)$, позволяющие получить асимптотические закономерности, представленные в таблице, непосредственно из уравнения (1). Соответствующие выкладки громоздки, и мы их здесь не воспроизводим. Интересно отметить, что в случае в) все c_g одинаково зависят от времени при $t \to \infty$. Это общее явление, если $\tilde{K}(g, n) > 0$; так как тогда $\nu_g(\tau = 1)$ конечны, и, следовательно, концентрации c_g имеют универсальную временную асимптотику вида $c_g \sim \nu_g(1)c_1(t)$. При этом $\nu_g(1)$ всегда зависят от g_∞ более слабо, чем g^{-2}, что следует из расходимости ряда $\sum\limits_{g=1}^{\infty} g\nu_g(1)$. Если же $\tilde{K}(g, n) < 0$, то при $\tau = 1$ все ν_g обращаются в ∞, и тогда временные асимптотики c_g зависят от g, что хорошо иллюстрируется результатами, приведенными в таблице для первых двух случаев.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
10 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Smoluchowski, Zs. Phys., 17, 557 (1916). [2] L. Kadanoff, Rev. Mod. Phys., 39, 395 (1967). [3] K. G. Wilson, Phys. Rev., 4B, 3174 (1971). [4] S. K. Friedlander, J. Meteor., 18, 753 (1961). [5] D. Swift, S. K. Friedlander, J. Coll. Sci., 19, 621 (1964). [6] G. M. Hidy, J. R. Brock, The Dynamics of Aerocolloidal Systems, 1970.