

不可逆化学反应扩散方程

陈良恒

(吉林大学物理系)

1980年3月24日收到

提 要

把由刘维方程推得的 BBGKY 方程用于多元系,可导出不可逆化学反应扩散方程。

Prigogine^[1,2] 提出在远离平衡态存在着有序结构——耗散结构。他们从不可逆化学反应扩散方程入手,由微分方程解的稳定性来判定耗散结构存在的可能性。以反应物为二组元的不可逆合成反应为例:



在系统温度均匀条件下,不可逆反应扩散方程采取以下形式:

$$\partial_t n_i(\mathbf{x}, t) = D \nabla^2 n_i(\mathbf{x}, t) + k n_G(\mathbf{x}, t) n_I(\mathbf{x}, t), \quad (2)$$

$n(\mathbf{x}, t)$ 是浓度, D 是扩散系数, k 是反应速度常数。虽然(2)式能得出与实验很一致的结果,解释 Belousov 实验的俄勒冈机^[3]就是一例。但是,(2)式并没有给予微观说明。

对于非平衡态,人们期望在微观上能找到相应的几率分布函数。由于非平衡态的复杂性,找到几率分布函数确非易事,只能从几率分布函数所遵从的刘维方程得到 BBGKY 方程。但是 BBGKY 方程常用于不包含化学反应的单元系。在这里,将 BBGKY 方程用于包含化学反应的多元系,得到不可逆化学反应扩散方程。一般说来,其结果可用于稠密物质。在只考虑两体碰撞近似下可得(2)式。

多元系的 BBGKY 方程

由各 N 个粒子的组元 G 与 I 构成的二元系在空间 \mathbf{x} 点的二粒子局域微观量为

$$b_{GI}(x_1^G \cdots x_N^G; x_1^I \cdots x_N^I; \mathbf{x}) = \sum_{i,i'}^N \delta(\mathbf{q}_i^G - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{q}_{i'}^I - \mathbf{x}) b(x_i^G, x_{i'}^I), \quad (3)$$

其中 $x_j = (\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_j)$ 是微粒子的广义坐标与相应的广义动量。相应宏观局域量为(3)式的统计平均值:

$$B_{GI}(\mathbf{x}, t) = \int dx_1^G \cdots dx_N^G dx_1^I \cdots dx_N^I b_{GI} \cdot (x_1^G \cdots x_N^G, x_1^I \cdots x_N^I) F(x_1^G \cdots x_N^G; x_1^I \cdots x_N^I; t). \quad (4)$$

若(3)式中 $b(x_i^G, x_{i'}^I) = 1$, 则上式就是局域粒子数密度 n_{GI} 。(4)式中几率分布函数服从刘维方程:

$$\partial_t F(x_1^G \cdots x_N^I; t) = L F(x_1^G \cdots x_N^I; t), \quad (5)$$

其中

$$LF = \sum_{m=G,I} \sum_{j=1}^N [(\nabla_j^m H) \cdot \partial_j^m F - (\partial_j^m H) \cdot \nabla_j^m F]. \quad (6)$$

这里 L, H 分别为系统刘维与哈密顿量. 式中

$$\nabla_j^m \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_j^m}, \quad \partial_j^m \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j^m}.$$

分布函数满足同类粒子间交换对称关系:

$$\begin{aligned} & F(x_1^G \cdots x_j^G \cdots x_i^G \cdots x_N^G; x_1^I \cdots x_k^I \cdots x_l^I \cdots x_N^I; t) \\ & = F(x_1^G \cdots x_i^G \cdots x_j^G \cdots x_N^G; x_1^I \cdots x_l^I \cdots x_k^I \cdots x_N^I; t). \end{aligned} \quad (7)$$

考虑到交换对称关系后, (4) 式变成

$$B_{GI}(\mathbf{x}, t) = \int dx_1^G dx_1^I b(x_1^G, x_1^I) \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{q}_1^I - \mathbf{x}) f_{II}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t). \quad (8)$$

这里引入两组元 G, I 的二粒子分布函数

$$f_{II}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) = N^2 \int dx_2^G \cdots dx_N^G dx_2^I \cdots dx_N^I F(x_1^G \cdots x_N^I; t). \quad (9)$$

对三粒子局域微观量

$$b_{GGI}(x_1^G \cdots x_N^G; x_1^I \cdots x_N^I; \mathbf{x}) = \sum_{j \neq k}^N \sum_I^N \delta(\mathbf{q}_j^G - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{q}_k^G - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{q}_I^I - \mathbf{x}) b(x_j^G, x_k^G, x_I^I). \quad (10)$$

可引入两组元 G, I 的三粒子分布函数

$$f_{III}^{GGI}(x_1^G, x_2^G, x_1^I; t) = N^2(N-1) \int dx_3^G \cdots dx_N^G dx_2^I \cdots dx_N^I F(x_1^G \cdots x_N^I; t). \quad (11)$$

由于 $N \gg 1$, $(N-1)$ 可近似地改为 N . 类似地有

$$f_{III}^{GII}(x_1^G, x_1^I, x_2^I; t) = N^3 \int dx_2^G \cdots dx_N^G dx_3^I \cdots dx_N^I F(x_1^G \cdots x_N^I; t). \quad (12)$$

若系统哈密顿量为

$$H = H^0 + H'. \quad (13)$$

包括动能及外场势能的 H_0 为

$$H^0 = \sum_j^N (H_j^{0G} + H_j^{0I}), \quad (14)$$

其中 H_j^{0m} 为 m 组元的单粒子哈密顿量. 而

$$H' = \sum_{i < j}^N (V_{ij}^{GG} + V_{ij}^{II}) + \sum_{i, j}^N V_{ij}^{GI}, \quad (15)$$

其中 $V_{ij}^{mn} = V(|\mathbf{q}_i^m - \mathbf{q}_j^n|)$. 那么系统的刘维可表示为

$$L = L^0 + L',$$

其中无相互作用刘维为

$$L^0 = \sum_i^N (L_i^{0G} + L_i^{0I}). \quad (17)$$

若

$$H_j^{0m} = \frac{(\mathbf{p}_j^m)^2}{2M_m} + V_j^{0m}$$

中外场势能仅是坐标函数, 则

$$L_j^{0m} = (\nabla_j^m V_j^{*m}) \cdot \partial_j^m - \mathbf{v}_j^m \cdot \nabla_j^m. \quad (18)$$

而相互作用刘维为

$$L' = \sum_{j < i}^N (L_{ji}^{GG} + L_{ji}^{II}) + \sum_{i,i}^N L_{ii}^{GI}. \quad (19)$$

由于相互作用哈密顿量与动量无关, 且 $\nabla_j^m V_{ii}^{mn} = -\nabla_i^m V_{ii}^{mn}$, 上式中

$$L_{ii}^{mn} = (\nabla_j^m V_{ii}^{mn}) \cdot \partial_{ii}^{mn}, \quad (20)$$

其中

$$\partial_{ii}^{mn} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j^m} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i^m}.$$

将几率密度函数归一化条件

$$\int dx_1^G \cdots dx_N^I F = 1$$

两边对 t 求导后用刘维方程得

$$\begin{aligned} & \int dx_1^G \cdots dx_N^G dx_1^I \cdots dx_N^I \left[\sum_j (L_j^{0G} + L_j^{0I}) + \sum_{j < i}^N (L_{ji}^{GG} + L_{ji}^{II}) \right. \\ & \left. + \sum_{i,i}^N L_{ii}^{GI} \right] F(x_1^G \cdots x_N^I; t) = 0. \end{aligned}$$

由于上式对无论系统内粒子间有无相互作用、对任意粒子数 N 及任意组元个数均成立, 故有

$$\int dx_j^m L_j^{0m} F = 0, \quad \int dx_j^m dx_i^n L_{ii}^{mn} F = 0. \quad (21)$$

对于二粒子分布函数 (9) 式对 t 求导后用到刘维方程及 (21) 式, 则只有包含 L_1^{0G} , L_1^{0I} , L_{11}^{GG} , L_{11}^{II} , L_{11}^{GI} , L_{11}^{GI} 及 L_{11}^{GI} 各项不为零. 其中 $j, i > 1$ 是求和角标, 于是

$$\begin{aligned} \partial_t f_{11}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) &= (L_1^{0G} + L_1^{0I}) N^2 \int dx_2^G \cdots dx_N^G dx_2^I \cdots dx_N^I \\ & \cdot F(x_1^G \cdots x_N^I; t) + L_{11}^{GI} N^2 \int dx_2^G \cdots dx_N^G dx_2^I \cdots dx_N^I \\ & \cdot F(x_1^G \cdots x_N^I; t) + N^2 \int dx_2^G \cdots dx_N^G dx_2^I \cdots dx_N^I \\ & \cdot \left[\sum_{i=2}^N (L_{1i}^{GG} + L_{1i}^{GI}) + \sum_{i=2}^N (L_{1i}^{II} + L_{1i}^{GI}) \right] F(x_1^G \cdots x_N^I; t). \quad (22) \end{aligned}$$

由 (7) 式及定义 (9), (11), (12) 各式得

$$\begin{aligned} \partial_t f_{11}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) &= (L_1^{0G} + L_1^{0I}) f_{11}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) + L_{11}^{GI} f_{11}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) \\ & + \int dx_2^G (L_{12}^{GG} + L_{21}^{GI}) f_{12}^{GI}(x_1^G, x_2^G, x_1^I; t) \\ & + \int dx_2^I (L_{12}^{II} + L_{21}^{GI}) f_{12}^{II}(x_1^G, x_1^I, x_2^I; t). \quad (23) \end{aligned}$$

这就是二粒子分布函数所遵从的 BBGKY 方程. 与单组元的情况一样, 二粒子分布函数随时间变化率依赖三粒子分布函数. 一般可证 m 粒子分布函数随时间变化率依赖于 $m + 1$

个粒子的分布函数,它们是一组无穷的链方程.

不可逆化学反应扩散方程

(1) 式是 G, I 与 S 构成的三元系. 为了保证不可逆化学反应能顺利进行,像布鲁塞尔机^[1]那样,假定将生成物不断移去,因此组元 S 的浓度远比 G, I 的浓度低. 若将(2)式中的 $n_s(\mathbf{x}, t)$ 了解为 S 分子的粒子数密度,则 $\partial_t n_s(\mathbf{x}, t)$ 可分成两部分: 由化学反应引起的 $\partial_t n_s$ 和非反应引起的 $\partial_t n_s$. 总的 $\partial_t n_s$ 为二者之和. 三元系的刘维为

$$L = \sum_j (L_j^{Gj} + L_j^{Ij} + L_j^{Sj}) + \sum_{i < j} (L_{ij}^{Gj} + L_{ij}^{Ij} + L_{ij}^{Sj}) + \sum_{i, i'} (L_{ii'}^{Gj} + L_{ii'}^{Sj} + L_{ii'}^{Ij}). \quad (24)$$

S 的单粒子分布函数为

$$f_1(x_1^S; t) = M \int dx_1^G \cdots dx_N^G dx_1^I \cdots dx_N^I dx_2^S \cdots dx_M^S F(x_1^G \cdots x_M^S; t). \quad (25)$$

两端对 t 求导后将刘维方程代入,用到粒子交换对称关系及(21)式(对三元系也成立)后可以看到,只有 $L_i^{Sj}, L_i^{Sj}, L_i^{Sj}$ 及 L_i^{Ij} 各项不为零. 由于 L_{ii}^{Gj} 的项为零,因而只能讨论由于扩散及其它粒子与 S 分子相互作用引起的非反应的 $\partial_t f_1(x_1^S, t)$, 作用以

$$\int dx_1^S \delta(q_1^S - \mathbf{x})$$

后可得非反应引起的 $\partial_t n_s(\mathbf{x}, t)$. 它不可能讨论由 G, I 粒子相互作用对 $\partial_t f_1(x_1^S, t)$ 的影响. 因而在这种情况下 S 的单粒子分布函数不能用来讨论由化学反应引起的 $\partial_t n_s(\mathbf{x}, t)$. 但是,由于化学反应仅在 G, I 粒子之间进行. 我们可以从 $G-I$ 两元系的二粒子分布函数 f_2^{GI} 入手,讨论按(1)式进行的化学反应.

假设(1)式中 S 分子生成的条件是在 \mathbf{x} 点具有大于活化能的 G, I 粒子构成. 在 \mathbf{x} 处 S 分子数密度的微观量可表示为

$$n_s(x_1^G, x_2^G \cdots; x_1^I, x_2^I \cdots; \mathbf{x}) = \sum_{i, i'}' \delta(q_j^G - \mathbf{x}) \delta(q_i^I - \mathbf{x}) v_{ji}. \quad (26)$$

上式求和号上方打一撇表示求和仅对能量大于活化能的 $G-I$ 粒子对进行. 构成 S 分子时只能由二组元中确定的各一粒子构成,要求

$$v_{ji} = \begin{cases} 0 & \text{若角标中的任一个在其他项中已出现过;} \\ 1 & \text{若角标中的任一个在其它项中都没有出现过.} \end{cases} \quad (27)$$

更一般的局域微观量为

$$b_s(x_1^G, x_2^G \cdots; x_1^I, x_2^I \cdots; \mathbf{x}) = \sum_{i, i'}' \delta(q_j^G - \mathbf{x}) \delta(q_i^I - \mathbf{x}) b(x_j^G, x_i^I) v_{ji}. \quad (28)$$

为便于计算,上式中 $\sum_{i, i'}'$ 可理解为对能量大于活化能的第 i 个 G 粒子与在作用球范围内能量大于活化能的第 i 个 I 粒子进行的,式中 δ 函数保留一个就行了. 因此(28)式相应的统计平均值可表示为

$$B_s(\mathbf{x}, t) = A \int_{*|\mathbf{q}| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) b(x_1^G, x_1^I) f_{II}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t), \quad (29)$$

其中 $\int_{*} dx_1^G dx_1^I$ 表示对大于活化能的粒子对进行积分. σ 是作用球半径.

$$|\mathbf{q}| \equiv |\mathbf{q}_1^I - \mathbf{q}_1^G|.$$

而

$$A = \frac{N_s}{\int_{*|\mathbf{q}| < \sigma} dx_1^G dx_1^I f_{II}^{GI}}, \quad (30)$$

其中 N_s 是大于活化能的 G-I 粒子对数, 即 S 分子总数.

以 $A \int_{*|\mathbf{q}| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x})$ 作用于 (23) 式, 则左端为

$$\partial_t \left[A \int_{*|\mathbf{q}| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) f_{II}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) \right] = \partial_t n_s(\mathbf{x}, t).$$

而右端第一项为

$$J = A \int_{*|\mathbf{q}| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) (L_1^{0G} + L_1^{0I}) f_{II}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t). \quad (31)$$

由 (29) 式知 (31) 式是微观量

$$\sum_{i,i'} v_{ii'} (L_j^{0G} + L_j^{0I}) \delta(\mathbf{q}_j^G - \mathbf{x}) \delta(\mathbf{q}_i^I - \mathbf{x})$$

的统计平均值. 但是 S 分子单粒子刘维为 $L^{0S} = (L_j^{0G} + L_j^{0I}) v_{ji}$, 因而它也可以通过 S 分子的变量 x^S 来表达:

$$b_s(x_1^S, x_2^S, \dots; \mathbf{x}) = \sum_i \delta(\mathbf{q}_i^S - \mathbf{x}) L_i^{0S},$$

其统计平均值为

$$B_s(\mathbf{x}, t) = \int dx_1^S \delta(\mathbf{q}_1^S - \mathbf{x}) L_1^{0S} f_1^S(x_1^S; t).$$

由于我们的讨论始终在二元系中进行, 上式中出现的单粒子分布函数可由下式定义:

$$f_1^S(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \int dx_1^G dx_2^G \dots dx_1^I dx_2^I \dots \sum_{j,i'} \delta(\mathbf{q}_j^G - \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}_i^I - \mathbf{q}) \cdot \delta(\mathbf{p}_j^G - \mathbf{p}) \delta(\mathbf{p}_i^I - \mathbf{p}) v_{ii'} F(x_1^G, \dots, x_1^I, \dots; t),$$

它满足

$$\int f_1^S d\mathbf{q}^S d\mathbf{p}^S = N_s. \quad (32)$$

于是 (31) 式变成

$$J = \int dx_1^S \delta(\mathbf{q}_1^S - \mathbf{x}) L_1^{0S} f_1^S(x_1^S; t).$$

无外场时由 (18) 式知 $L_1^{0S} = -\mathbf{v}_1^S \cdot \nabla_1^S$, 于是

$$\begin{aligned} J &= - \int dx_1^S \delta(\mathbf{q}_1^S - \mathbf{x}) \mathbf{v}_1^S \cdot \nabla_1^S f_1^S(x_1^S; t) \\ &= - \int dx_1^S \mathbf{v}_1^S \cdot \nabla_1^S \delta(\mathbf{q}_1^S - \mathbf{x}) f_1^S(x_1^S; t) \end{aligned}$$

$$+ \int dx_1^s f_1^s(x_1^s; t) v_1^s \cdot \nabla_1^s \delta(q_1^s - \mathbf{x}).$$

上式右端第一项为零,第二项中

$$\nabla_1^s \delta(q_1^s - \mathbf{x}) = -\nabla \delta(q_1^s - \mathbf{x}).$$

其中

$$\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}.$$

若线性的非克定律成立有

$$J = -\nabla \cdot \int dx_1^s v_1^s \delta(q_1^s - \mathbf{x}) f_1^s(x_1^s; t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s(\mathbf{x}, t) = D \nabla^2 n_s(\mathbf{x}, t).$$

\mathbf{J}_s 为 \mathbf{x} 处 S 分子的粒子流密度, D 是扩散系数.

若(30)式分母积分中二粒子分布函数近似地用两个单粒子分布函数的乘积表示,对大于活化能的 $G-I$ 粒子对的积分用对分子坐标与动量的积分来代替. 由(32)式得 $A = 1/N_s$. 于是以

$$\frac{1}{N_s} \int_{*|q| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(q_1^G - \mathbf{x})$$

作用于(23)式两端后得

$$\begin{aligned} \partial_t n_s(\mathbf{x}, t) = & D \nabla^2 n_s(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{N_s} \int_{*|q| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \\ & \cdot \delta(q_1^G - \mathbf{x}) L_{11}^{GI} f_{11}^{GI}(x_1^G, x_1^I; t) + \frac{1}{N_s} \int_{*|q| < \sigma} dx_1^G dx_1^I \delta(q_1^G - \mathbf{x}) \\ & \cdot \left[\int dx_2^G (L_{12}^{GG} + L_{21}^{GI}) f_{12}^{GG}(x_1^G, x_2^G, x_1^I; t) \right. \\ & \left. + \int dx_2^I (L_{12}^{II} + L_{21}^{GI}) f_{12}^{II}(x_1^G, x_1^I, x_2^I; t) \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

这就是反应扩散方程. 由于分布函数遵从低阶依赖于高阶的无穷递推方程, 因而上式计算是十分困难的.

对几率分布函数可做类似于平衡态那样的集团展开. 若只考虑两体碰撞, 单元系二粒子分布函数可表为^[4]

$$f_2(x_1, x_2, t) = P_t(x_1, x_2) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t),$$

式中

$$P_t(x_1, x_2) = \bar{S}_{-t}(x_1, x_2) A_2(x_1, x_2; 0) \bar{S}_t(x_1) \bar{S}_t(x_2),$$

其中位移算符

$$\bar{S}_{-t}(x_1, \dots, x_n) = \exp(-tL_n),$$

而 A_n 是初态为短程关联时 $F_n(0)$ 展开式

$$F_n(x_1, \dots, x_n; 0) = A_n(x_1, \dots, x_n; 0) \prod_{i=1}^n F_1(x_i, 0)$$

的系数. Bogoliubov^[4] 证明积分

$$\int L_{12} dx_2 f_2(x_1, x_2; t) = \int_{|q_{12}| < \sigma} dx_2 L_{12} P_t(x_1, x_2) f_1(x_1, t) f_1(x_2, t). \quad (34)$$

在 $t \gg t_d$, t_d 为碰撞平均持续时间, 和忽略掉在粒子大小数量级范围内粒子位置的差异条件下, 等于玻耳兹曼积分微分方程中的碰撞积分

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{p}_2 \int bdb \int d\omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f_1[\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1(-t), t] f_1[\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2(-t), t] \Big|_{z=-(\sigma^2-b^2)^{1/2}}^{z=(\sigma^2-b^2)^{1/2}} \\ &= \int d\mathbf{p}_2 \int bdb \int d\omega |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_2, t) - f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, t)] \end{aligned} \quad (35)$$

其中 $bdbd\omega dz$ 是柱坐标系的体积元, \mathbf{p}_{12} 的方向选为 z 向且已对 z 积分. $\mathbf{p}_i(-t)$ 是在时间 t 以前的粒子动量 $\mathbf{p}_i (i = 1, 2)$. 由文献 [4] 第 73, 148 页图可见, (35) 式中

$$z = -(\sigma^2 - b^2)^{1/2}$$

相应于 $\mathbf{p}_i(-t) = \mathbf{p}_i$ 得到的右端第二项, 表示动量为 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ 的粒子碰撞(正碰撞)后离开动量间隔 $d\mathbf{p}_1, d\mathbf{p}_2$, 使粒子数减少. 而由 $z = (\sigma^2 - b^2)^{1/2}$ 相应于 $\mathbf{p}_i(-t) = \mathbf{p}'_i$ 得到的第一项, 表示原来动量为 $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ 的粒子碰撞(反碰撞)后进入动量间隔 $d\mathbf{p}_1, d\mathbf{p}_2$, 使粒子数增加. 但是, (33) 式的化学反应只能是 $\mathbf{p}_i^G, \mathbf{p}_i^I$ 粒子碰撞(正碰撞)后生成 S 分子, 使 S 分子数增加, 这相当于 (35) 式的第二项, 但取正号. 这就是说, 化学反应与弹性碰撞的相互作用刘维是不同的, 它只考虑正碰撞. 因而 (33) 式右端第二项相互作用刘维可表示为

$$(L_{11}^{GI})_{\text{反应}} = (L_{11}^{GI})_{\text{弹性}} \theta(-\mathbf{p}_{11}^{IG} \cdot \mathbf{n}), \quad (36)$$

其中 $\mathbf{p}_{11}^{IG} = \mathbf{p}_1^I - \mathbf{p}_1^G$, \mathbf{n} 是 $\mathbf{q}_{11}^{IG} = \mathbf{q}_1^I - \mathbf{q}_1^G$ 上的单位矢. $\theta(x) = 1$, 当 $x \geq 0$; $\theta(x) = 0$, 当 $x < 0$.

将 (34), (35) 式用之于 (33) 式右端第二项中的对 x_1^I 的积分, 但相互作用刘维用 (36) 式得

$$\int_* d\mathbf{p}_1^I \int bdbd\omega |\mathbf{v}_1^I - \mathbf{v}_1^G| f_1(\mathbf{q}_1^G, \mathbf{p}_1^G, t) f_1(\mathbf{q}_1^G, \mathbf{p}_1^I, t). \quad (37)$$

若采用刚球碰撞模型, G, I 球直径分别为 σ^G 与 σ^I ,

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma^G + \sigma^I)$$

为常数. 设二球中心联线与 $\mathbf{v}_1^I - \mathbf{v}_1^G$ 的夹角为 θ , 则 $b = \sigma \sin \theta$. 于是将上式代入 (33) 式右端第二项后得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N_S} \int_* d\mathbf{p}_1^I d\mathbf{p}_1^G d\mathbf{q}_1^G \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) \int \sigma^2 \cos \theta \sin \theta d\theta d\omega \\ & \cdot |\mathbf{v}_1^I - \mathbf{v}_1^G| f_1(\mathbf{q}_1^G, \mathbf{p}_1^G, t) f_1(\mathbf{q}_1^G, \mathbf{p}_1^I, t). \end{aligned} \quad (38)$$

进一步计算依赖于单粒子分布函数的具体形式. 单粒子分布函数一级近似可表示为

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = f_{cl}\{1 + \phi[n(\mathbf{q}, t), \mathbf{v}_0(\mathbf{q}, t), T(\mathbf{q}, t)]\}, \quad (39)$$

其中局域平衡分布函数为

$$f_{cl} = n(\mathbf{q}, t) \left[\frac{m}{2\pi k_B T(\mathbf{q}, t)} \right]^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T(\mathbf{q}, t)} [\mathbf{v} - \mathbf{v}_0(\mathbf{q}, t)]^2 \right\}. \quad (40)$$

$n(\mathbf{q}, t), \mathbf{v}_0(\mathbf{q}, t), T(\mathbf{q}, t)$ 是 \mathbf{q}, t 的缓变函数. 为了能解释在 $T = \text{常数}$ 时 (2) 式与实验很好相符的事实, 我们注意到 (38) 式积分仅对那些大于活化能的粒子进行. 因此在

(38) 式积分号下可以认为 $(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 \approx \mathbf{v}^2$, 即

$$f_{ci} \approx n(\mathbf{q}, t) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right). \quad (41)$$

作变换

$$\mathbf{v}_c = \frac{m_G \mathbf{v}_1^G + m_1 \mathbf{v}_1^I}{m_G + m_1} \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}_1^I - \mathbf{v}_1^G. \quad (42)$$

若(39)式只取第一项则(38)式变成

$$\frac{8\pi^2 \sigma^2}{N_S} \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int d\mathbf{q}_1^G \delta(\mathbf{q}_1^G - \mathbf{x}) n_G(\mathbf{q}_1^G, t) n_1(\mathbf{q}_1^G, t) \cdot \int_* v^3 e^{-\mu v^2 / 2k_B T} dv \int \cos\theta \sin\theta d\theta, \quad (43)$$

其中 $\mu = m_G m_1 / (m_G + m_1)$. 只有 \mathbf{v} 在联心线上投影部分的相对运动动能大于某一个值 ε , 即

$$\frac{1}{2} \mu (v \cos\theta)^2 \geq \varepsilon$$

才能构成分子. ε 就是活化能. 积分限为

$$\theta = 0 \rightarrow \cos^{-1} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu v^2}}; \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \rightarrow \infty.$$

于是(43)式变为

$$k n_G(\mathbf{x}, t) n_1(\mathbf{x}, t), \quad (44)$$

其中速度常数

$$k = \frac{\sigma^2}{N_S} \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} e^{-\varepsilon/k_B T}. \quad (45)$$

因此, 只考虑两体碰撞后不可逆化学反应扩散方程变为

$$\partial_t n_s(\mathbf{x}, t) = D \nabla^2 n_s(\mathbf{x}, t) + k n_G(\mathbf{x}, t) n_1(\mathbf{x}, t). \quad (46)$$

与(2)式一致.

讨 论

对 $\partial_t f_1(\mathbf{x}_1^s, t)$ 的非反应部分, 由(25)式对 t 求导后用到粒子交换对称性、(21)式及(35)式近似得到多元系的玻耳兹曼方程

$$\begin{aligned} \partial_t f_1(\mathbf{x}_1^s, t) = & -\mathbf{v}_1^s \cdot \nabla_1^s f_1(\mathbf{x}_1^s, t) \\ & + \sum_{\substack{j=2 \\ \{j, 1, 1\}}}^{i=1} \int d\mathbf{p}_j^s \sigma_{js}^2 \cos\theta d\Omega |\mathbf{v}_j^s - \mathbf{v}_1^s| [f_1(\mathbf{q}_1^s, \mathbf{p}_1^{s'}, t) f_1(\mathbf{q}_1^s, \mathbf{p}_j^{s'}, t) \\ & - f_1(\mathbf{q}_1^s, \mathbf{p}_1^s, t) f_1(\mathbf{q}_1^s, \mathbf{p}_j^s, t)], \end{aligned} \quad (47)$$

其中 $d\Omega$ 为立体角元. 以

$$\int d\mathbf{q}_1^s d\mathbf{p}_1^s \delta(\mathbf{q}_1^s - \mathbf{x})$$

作用于上式两端后,由于粒子数守恒,碰撞积分为零得

$$[\partial_t n_s(\mathbf{x}, t)]_{\text{非反应}} = D' \nabla^2 n_s(\mathbf{x}, t), \quad (48)$$

可见考虑到非反应碰撞的影响,总的 $\partial_t n_s(\mathbf{x}, t)$ 仍是(46)式,只是右端扩散系数应理解为包括 D' 在内.

参 考 文 献

- [1] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, (1977), 339, 93.
- [2] G. Nicolis, *Rep. Prog. Phys.* **42**(1979), 225.
- [3] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **60**(1974), 1877.
- [4] B. J. Berne, *Statistical Mechanics Part B*, (1977), 73, 142, 147.

IRREVERSIBLE CHEMICAL REACTION-DIFFUSION EQUATION

CHEN LIANG-HENG

(*Department of Physics, Jilin University*)

ABSTRACT

Applying BBGKY equation obtained from Liouville's equation to a system with many components, the irreversible chemical reaction-diffusion equation can be deduced.