

化学反应体系中涨落的时间空间关联(I)

涨落、扩散和波

霍 裕 平

(中国科学院等离子体物理研究所)

1981年6月4日收到

提 要

本文着重分析了如何描述化学反应体系中密度涨落的空间关联。对照反应扩散方程,我们在密度涨落分布函数所满足的 Master 方程中引入了扩散项或压力项。对无限介质,解 Master 方程,得到了一系列波。第一支波是与反应扩散方程的解一致,描述了平均密度起伏在空间的传播,在气体中就是声波。其它各支波,则描述了局部密度涨落高阶矩的变化在空间的传播(平均密度不改变),其实就是局部机率分布函数畸变后的传播过程,我们称之为涨落波。文中还讨论了如何求解线性初值问题。

从统计物理的角度来看,化学反应还是一类比较新的研究对象。化学反应体系与一般多体系的根本差别在于,反应元过程中粒子数是可变的。类似(但比较简单)的另一类是裂变反应堆,即核化学反应体系。

在化学反应动力学中,主要用反应扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial t} N_i(x, t) = R_i(N) + D_i \nabla^2 N(x, t) \quad i = 1, 2, \dots \quad (1)$$

描述反应过程^[1],其中 $N_i(x, t)$ 为:组分的密度分布, x 为坐标矢量, D_i 为其扩散系数, R_i 为化学反应项。为了叙述方便,本文将主要以单分子反应为例:



A 和 B 的密度保持不变, k_{12} , k_{21} , k_{23} , k_{32} 分别为相应过程的反应系数。 X 的密度分布 $N(x, t)$ 满足如下方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x, t) = \bar{K}_1 - \bar{K}_2 N + D \nabla^2 N, \quad (3)$$

$$\bar{K}_1 = k_{12}A + k_{32}B, \quad \bar{K}_2 = k_{21} + k_{23}.$$

其定态解为

$$N_0 = \bar{K}_1 / \bar{K}_2.$$

反应扩散方程已被用以讨论当均匀定态失稳后空间与时间结构的出现。

然而(1)式只是刻划了化学反应的平均时空行为, N 只是平均密度。很多作者^[2]早就指出,在临界点(非线性系统,均匀定态失稳)附近,涨落很大,将严重影响体系的宏观行为,包括自发出现有序结构的过程。Prigogine等并提出了耗散结构,涨落导致有序等概念。非平衡突变现象在很多方面与平衡态相变很类似。

在离临界点很远处,虽然涨落本身很小(体系的很多性质基本上由平均行为决定),但却和耗散过程直接联系在一起。对于平衡态,这种联系由涨落耗散定理^[3]所刻划。要得到输运系数,就必须计算涨落关联函数(Kubo公式)。尽管在化学反应定态上,原来形式的涨落耗散定理并不成立,但要讨论输运过程则仍需对涨落的性质有充分的了解。通常的稀薄气体,耗散是由粒子间散射引起的,或者说是与速度空间粒子分布涨落相联系的。这种过程可以用玻耳兹曼方程描述。化学反应引起空间粒子密度分布的涨落,相应的耗散过程我们还了解很少。

不论是讨论临界行为或是分析耗散过程,主要是要给出涨落的时间和空间的关联。以往有的一些理论(将在本文第二节中对它们作一些简要的分析),虽然可以给出粒子数涨落时间关联的某些细节,但基本上都不能讨论空间关联效应。

本文将着重分析化学反应体系中密度涨落的空间关联。我们对照反应扩散方程,从Master方程(生-灭方程)出发,唯象地引入反映空间关联的扩散项或压力项。由之我们描述了密度涨落的传播,得到了化学反应体系的波谱。除了通常反应扩散方程给出的平均密度波(对应于声波)外,还有一系列密度涨落起伏(平均密度可以不变)在空间传播的波,我们称为涨落波。考虑压力效应后,这些波的相速度都超过声速。显然,在临界点附近,这些涨落波也将起重要作用。

本文仅将一般地讨论化学反应体系中的涨落和波。在下一篇文章中^[4],我们将用所发展的理论分析非线性系统及其在临界点附近的行为。

二

传统上讨论涨落的主要途径是Langévin方法^[4]。对于化学反应体系,若将 $N(x, t)$ 理解为瞬时密度分布,则反应扩散方程(1)的右方项仅仅相当于Langévin方程中的“漂移项”,还必须引入涨落力 f_i ,

$$\frac{\partial}{\partial t} N_i(x, t) = R_i(N) + D_i \nabla^2 N_i + f_i. \quad (4)$$

通常认为 f_i 是白噪声型,即其关联函数为

$$\langle f_i(x, t) f_j(x', t') \rangle = A_{ij} \delta_{ij} \delta(x - x') \delta(t - t').$$

基本问题在于如何给出 A_{ij} 。若在平衡态附近,则可利用涨落耗散定理将 A_{ij} 与 D_i 及 R_i 中的反应系数直接联系起来。在反应堆理论中,曾由此出发,作了不少很具体的计算。但对非线性化学反应体系,特别是在远离平衡态的临界点附近,涨落耗散定理不成立, A_{ij} 的具体形式很难得到。目前,用Langévin方法尚未能得到比较可靠的重要结果。

经常是用Master方程(生-灭方程)^[2]来讨论化学反应体系的涨落行为。对于单分子

反应过程 (2), 机率分布 $P(N, t)$ 满足

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = & K_1(P(N-1, t) - P(N, t)) \\ & + K_2((N+1)P(N+1, t) - NP(N, t)), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 N 是总粒子数. 引入生成函数

$$G(z, t) = \sum_N z^N P(N, t),$$

(5) 式改写成

$$\frac{\partial}{\partial t} G(z, t) = (1-z) \left(K_2 \frac{\partial}{\partial z} - K_1 \right) G. \quad (6)$$

(6) 式满足总机率守恒 ($G(1, t) = 1$) 的定态解为

$$G_0(z) = \exp\{(z-1)K_1/K_2\}, \quad (7)$$

对应 $P_0(N)$ 是泊松分布.

当体系很小时, 上述 Master 方程很好地描述了总粒子数涨落的时间关联, 但此时 K_1, K_2 与体系大小有关. 若体系很大 (远大于化学反应自由程 l_{ch}), 涨落不能认为是空间均匀的, 我们必须考虑空间关联效应. 直接推广的试图是将空间分成充分多个宏观小的格子, 考虑每个格子中粒子数的涨落 ($\{N_i\}_{i=-\infty, -1, 0, +1, \dots}$). 引入机率分布 $P(\{N_i\}_t, t)$. 假定化学反应只限于每个格子内部, 并考虑相邻格子可以交换粒子 (表征扩散), 则可以直接写出 $P(\{N_i\}_t, t)$ 所满足的 Master 方程. 由于变量过多, 求解十分困难 (至目前为止, 尚未见到有较好的空间非均匀解). 但更为重要的是, 无法选择具有合适大小的格子. 通常认为, 反应扩散方程或 Master 方程 (都不考虑速度空间分布的变化) 成立的条件是 $l_{ch} \gg l_c$, l_c 是粒子弹性碰撞自由程. 如果格子大小远小于 l_{ch} , 则各反应系数应与格子大小有关, 使得结果强烈地依赖于格子的划分. 当然更不能取格子大小趋于零的极限. 如果取格子大小可与 l_{ch} 相比, 则格子之间粒子的交换并不反映实际的扩散过程. 因而即便我们能够解出多变量的 Master 方程 (包括用平均场近似), 结果是不确切的.

讨论粒子数可变体系涨落的另一途径是由 Pa'l 和 Bell 等提出的^[5-7], 主要用以讨论在临界点附近裂变堆中子的涨落. 引入 $P_N(R, t|x, t_0)$ 表示 t_0 时刻 x 处产生一个中子到 $t(>t_0)$ 时刻在相空间区域 R 中有 N 个粒子的机率. P_N 的生成函数 $g(z, x, t_0)$ 作为 (x, t_0) 的函数满足

$$B^+ g = \sum_i C_i g^i, \quad (8)$$

B^+ 是线性玻耳兹曼伴算子, C_i 表示中子被吸收后裂变产生 i 个中子的机率. 方程 (8) 的边条件是

$$g(z, x, t) = \begin{cases} z & x \in R, \\ 1 & x \notin R. \end{cases} \quad (9)$$

很容易看出, 由 (8) 式所得到的涨落起源于吸收一个中子后可以产生不同数目的中子 (C_i). 如果裂变只产生固定数目的中子, 则完全与玻耳兹曼方程等价, 不再能给出粒子数的涨落. 例如, 应用 (8) 式讨论单分子过程 (2) 式, K_1 看成空间连续分布的粒子源. 只有额外引入统计假设 (K_1 是泊松源), 我们才能得到泊松分布解 (7) 式. 在 Master 方程中,

涨落来源于每个反应元过程可以发生在不同时刻,因此从一个固定的时刻来看,粒子数有一机率分布. 我们主要对后一种涨落感兴趣.

因此,我们将试图由 Master 方程出发,分析如何引入密度涨落的空间关联.

三

若分子反应机率远小于弹性碰撞机率(亦即 $l_{ch} \gg l_c$), 化学反应体系平均密度的变化可以用反应扩散方程描述. 为了讨论涨落的空间关联, 相应地我们应该引入机率分布 $P(N, x, t)$, 即 t 时刻 x 点粒子密度是 N 的机率. 显然, P 应满足总机率归一条件:

$$\sum_N P(N, x, t) = 1. \quad \text{粒子平均密度 } N(x, t) = \sum_N NP(N, x, t).$$

类似于反应扩散方程, 我们很容易写出由于化学反应引起 $P(N, x, t)$ 的变化率:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_{ch}. \quad \text{以单分子为例}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_{ch} = & K_1[P(N-1, x, t) - P(N, x, t)] \\ & + K_2[(N+1)P(N+1, x, t) - NP(N, x, t)], \end{aligned} \quad (10)$$

其中 K_1, K_2 数值上应与反应扩散方程中相应的常数 $\bar{K}_1, \bar{K}_2$ 相等, 但在量纲上多出 L^3 (体积量纲). 简单论证如下. 若 $N \gg 1$, 可以认为 $P(N, x, t)$ 连续依赖于 N , 则近似有

$$P(N, x, t) - P(N-1, x, t) \simeq \frac{\partial}{\partial N} P(N, x, t) \cdot I,$$

其中 I 是 N 与 $(N-1)$ 之差, 表示单位体积中一个粒子(量纲为 L^{-3}). 因而 $K_1 \cdot I$ 应该就是反应扩散方程中的 $\bar{K}_1$. (10) 式成立的条件除 $l_{ch} \gg l_c$ 外, 长度单位不能选得太小, 至少要大于 l_{ch} . 而体系总的体积也至少要大于 l_{ch}^3 , 否则不能认为 K_1 与体系大小无关.

如前所述, 从微观角度来看, 扩散、热导等都是与速度空间分布的涨落相联系. Master 方程不考虑速度空间分布的变化, 因而只可能唯象或半唯象地引入扩散项. 作为对照, 我们先回顾一下由简单分子运动论出发如何在反应扩散方程中引入扩散项. 如图 1 所示, 设想在 x 处小体积 dv , 其中的粒子数是 $N(x)dv$. 粒子平均速度 v_0 , 平均有 $1/6$ 的粒子飞经 l_c 后, 在 $x + l_c$ 处 dv' 中碰撞. 同样计算由 dv' 飞向 dv 的过程, 得到净粒子流(由 $dv \rightarrow dv'$) 为

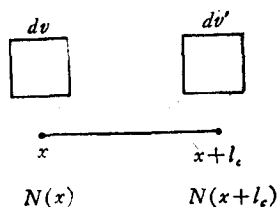


图 1

$$\frac{1}{6} [v_0 N(x) - v_0 N(x + l_c)] |dv| = -\frac{v_0 l_c}{6} \nabla N(x).$$

$$\frac{1}{6} v_0 l_c \text{ 即扩散系数 } D. \quad \text{考虑 } dv \text{ 各侧面的粒子流, 则粒子数}$$

变化率(由扩散引起)是 $D \nabla^2 N(x) |dv|$. 考虑密度涨落后, 在 $dv(x \text{ 附近})$ 中及 $dv'(x + l_c \text{ 附近})$ 中密度是 N 和 N' 的机率为

$$P(N, x, t)P(N', x + l_c, t).$$

粒子由 dv 向 dv' 流动对 $P(N, x, t)$ 变化率的贡献是由 $-\frac{1}{6} v_0 NP(N, x, t)P(N', x + l_c, t)$ 所决定. 逆过程是 $\frac{1}{6} v_0 NP(N', x, t)P(N, x + l_c, t)$. 总的贡献应该是对所有可能的 N' 求和, 再利用 $\sum_{N'} P(N', x, t) = 1$ 及 $\frac{1}{6} v_0 l_c = D$, 得到

$$\begin{aligned} & - \sum_{N'} \frac{1}{6} Nv [P(N, x, t)P(N', x + l_c, t) - P(N', x, t)P(N, x + l_c, t)] \\ & = ND \left[\sum_{N'} (P(N', x, t)\nabla P(N', x, t) - P(N, x, t)\nabla P(N', x, t)) \right] \\ & = DN\nabla P(N, x, t). \end{aligned}$$

扩散应该看成是粒子单个地离开 dv (负值表示进入 dv) 过程, 因而和单分子反应过程 ($\bar{K}_2$) 类似. 再考虑到 dv 的各个侧面, 则在 Master 方程中的扩散项应为

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} P \right)_d = D[(N+1)\nabla^2 P(N+1, x, t) - N\nabla^2 P(N, x, t)]. \quad (11)$$

如果忽略交叉扩散, 则密度机率分布函数 $P(N_1, \dots, N_s, x, t)$ 满足方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P = \mathcal{R}(N, P) - \sum_{j=1}^s D_j [(N_j + 1)\nabla^2 P(N_1, \dots, N_j + 1, \dots, N_s, x, t) \\ - N_j \nabla^2 P(N_1, \dots, N_s, x, t)] \end{aligned} \quad (12)$$

$\mathcal{R} = \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{\text{ch}}$ 是 P 的线性泛函. 在(12)式中, 空间不同点的密度涨落通过扩散项联系起来. 引入生成函数

$$G(z_1, \dots, z_s, x, t) = \sum_{N_1, \dots, N_s} z_1^{N_1} \cdots z_s^{N_s} P(N_1, \dots, N_s, x, t),$$

则(12)式改写为

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\{y_i\}, x, t) = g(y, G) + \sum_{i=1}^s D_i y_i \nabla^2 \frac{\partial}{\partial y_i} G, \quad (13)$$

其中 $y_i = z_i - 1$, 化学反应项应满足条件

$$g(\{y_i = 0\}, G) = 0.$$

对于单分子过程:

$$\frac{\partial}{\partial t} G(y, x, t) = y \left(K_2 \frac{\partial}{\partial y} - K_1 \right) G + D_y \nabla^2 \frac{\partial}{\partial y} G. \quad (14)$$

和 K_1, K_2 类似, 方程(13)或(14)中的 D_i 在数值上与组分 i 的扩散系数相等, 但量纲多 L^3 . 由于应用的是均匀情况的化学反应项, 方程(13)只限于讨论弱不均匀极限

$$|l_{\text{ch}} \cdot \nabla N(x, t)| \ll N(x, t).$$

我们引入的扩散项显然满足总机率守恒要求:

$$\sum_N \left(\frac{\partial}{\partial t} P \right)_d = 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} G \right)_d \Big|_{y=0} = 0$$

(因初始条件满足 $\sum_N P(N, x, 0) = 1$). 若将(13)式两侧分别对 y_i 求微商, 再令所有

$y_i = 0$, 由于 $N_i(x, t) = \frac{\partial}{\partial y_i} G \Big|_{(y_i=0)}$, 立刻得到反应扩散方程. 因而 (13) 式包含了反应扩散方程的结果.

要强调指出的是, 在这里我们只打算对化学反应中的涨落过程作宏观唯象的描述. (13) 式可以看成是反应扩散方程及生-灭方程的推广, 前面的讨论仅仅是说明它的合理性.

四

从理论上讨论一个体系的动力行为(也包括输运过程和临界行为)首先是分析它的波谱. 为了叙述方便, 先讨论单分子过程.

方程(14)的均匀定态解是泊松分布(7)式. 当然(14)式也还可以有非均匀定态解, 对无限介质,

$$G(y, x) = G_k(y) e^{ikx},$$

$$G_k(y) = c \exp \left\{ \frac{K_1}{K_2 + Dk^2} y \right\},$$

c 为常数. 由于空间因子 e^{ikx} , 无论 G_k 中的 c 取何值, 都不能满足总机率守恒条件

$$G(y=0, x, t) = 1.$$

只有均匀定态解才是物理上所许可的. 考虑叠加在定态解(7)式上的小扰动

$$G = G_0 + \delta G,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta G = y \left(K_2 \frac{\partial}{\partial y} - K_1 \right) \delta G + Dy \nabla^2 \frac{\partial}{\partial y} \delta G.$$

由于时间及空间平移不变性

$$\delta G(y, x, t) = \delta G_{k,\lambda}(y) e^{-\lambda t + ikx},$$

得

$$(K_2 + Dk^2)y \frac{\partial}{\partial y} \delta G_{k,\lambda} - (\lambda + K_1y) \delta G_{k,\lambda} = 0. \quad (15)$$

其解为

$$\delta G_{k,\lambda} = \text{const} \cdot y^{\frac{\lambda}{K_2 + Dk^2}} \exp \left\{ \frac{K_1}{K_2 + Dk^2} y \right\}. \quad (16)$$

并不是对任意 λ , $\delta G_{k,\lambda}$ 都是物理上许可的解. 首先, 由总机率守恒条件, $k \neq 0$, 则要求 $\delta G_{k,\lambda}(y=0) = 0$, 即 $\frac{\lambda}{K_2 + Dk^2} > 0$ 或 $\lambda > 0$ (只能是衰减波). 再则, 体系涨落的各阶矩都应该是有限的. 由

$$\langle \Delta N^s \rangle = \langle (N - N(x, t))^s \rangle \sim \frac{\partial^s}{\partial y^s} \delta G \Big|_{y=0},$$

即要求 δG 在 $y=0$ 的各阶导数都有限:

$$\frac{\lambda}{K_2 + Dk^2} = \rho \quad \rho = 1, 2, 3, \dots$$

得到色散关系

$$\lambda = \rho(K_2 + Dk^2). \quad (17)$$

$c = 1$ 的解对应 $\delta N = \langle N - N_0 \rangle \approx 0$, 描述了密度平均值变化的传播, 这也就是通常反应扩散方程线性化后的解.

但是我们比反应扩散方程还多出一系列 $\rho \geq 2$ 的波. $\rho = 2$, 对应的生成函数

$$\delta G_{k,2} \sim y^2 \exp \left\{ \frac{K_1}{Dk^2 + K_2} y \right\}. \quad (18)$$

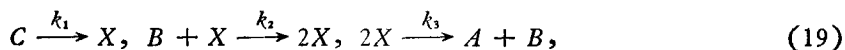
平均密度起伏 $\delta N(x, t) \sim \frac{\partial}{\partial y} \delta G \Big|_{y=0} = 0$, 但密度涨落的二次矩

$$\delta \langle \Delta N^2 \rangle \sim \frac{\partial^2}{\partial y^2} \delta G \Big|_{y=0} \approx 0.$$

这种波的存在表明, 虽然平均密度没有变化 (仍然是 $N_0 \sim \frac{\partial}{\partial y} G_0 \Big|_{y=0}$), 但局部粒子数的涨落变化 (分布偏离泊松分布) 却也可以在空间传播. 因此, 我们称之为涨落波. 通常测量的是密度关联函数的谱, 显然是没包括这种波. 同样 $\rho = 3$ 的解对应 $\delta N(x, t) = 0$, $\delta \langle \Delta N^2 \rangle = 0$, 但 $\delta \langle \Delta N^3 \rangle \approx 0$, 因而是涨落不对称部分的传播. …… 所有 $\rho > 2$ 的波, 我们通称为高阶涨落波.

在稀薄气体或等离子体中, 考虑粒子在速度空间的分布, 除了得到一般的“流体波”外, 还有一系列高频波 (所谓的“微观波”), 表征了当局部分布偏离麦克斯韦分布后, 在空间的传播过程. 同样, 我们考虑密度涨落的机率分布, 由于扩散或压力等空间关联效应, 局部机率分布偏离泊松分布也将在空间传播. 这里, 比等离子体情况简单. 我们的计算表明, 所有这些波都可以用其不等于零的最低阶矩来标志 (对分布的偏离在 $y = 0$ 作泰勒展开). 由于是密度涨落分布畸变的传播, 称之为涨落波是合适的.

上述各阶涨落波在非线性的反应系统中也存在. 以简单的自催化反应为例



A, B, C 的密度是常数. 反应扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x, t) = k_1 + k_2 B N - 2k_3 N^2 + D \nabla^2 N.$$

均匀定态解

$$N_0 = (k_2 B + \sqrt{k_2^2 B^2 - 4k_1 k_3}) / 2k_3.$$

定态解附近小振动 $\delta N(x, t) \sim e^{-\lambda t + i k x}$ 的色散关系 $\lambda_k^{(1)} = 2N_0 k_3 + Dk^2 - k_2 B > 0$. 考虑涨落的空间分布, 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(y, x, t) &= k_1 y G + k_2 B y (y + 1) \frac{\partial}{\partial y} G \\ &\quad - k_3 y (y + 2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} G + D y \nabla^2 \frac{\partial}{\partial y} G. \end{aligned} \quad (20)$$

均匀定态解 $G_0(y) = \exp[\phi_0(y)]$ 满足

$$k_1 + k_2 B (y + 1) \frac{d}{dy} \phi_0 - k_3 (y + 2) \left[\left(\frac{d\phi_0}{dy} \right)^2 + \frac{d^2}{dy^2} \phi_0 \right] = 0. \quad (21)$$

在 $y = 0$ 附近, $\frac{d}{dy} \phi_0 \sim N_0$

$$\frac{d^2}{dy^2} \phi_0 \sim \langle \Delta N^2 \rangle - N_0.$$

$N_0 \gg 1$, 因为没有临界点, 我们总有 $\langle \Delta N^2 \rangle \ll N_0^2$ (通常 $\langle \Delta N^2 \rangle \sim N_0$), 则 (21) 式中

$\frac{d^2}{dy^2} \phi_0$ 项相对于 $\left(\frac{d\phi_0}{dy}\right)^2$ 项可以忽略. 取

$$\phi_0 = N_0 y + a_2 y^2 + \dots,$$

得到

$$a_2 = \frac{k_2 B - k_3 N_0}{4k_3 N_0 - 2k_2 B} N_0.$$

由于非线性反应, G_0 不再是泊松分布.

在定态解上的小扰动 $\delta G = G_0 \phi_1$,

$$\phi_1 \sim \tilde{\phi}_1 e^{ikx - \lambda t}.$$

方程(20)线性化后,

$$\begin{aligned} -\lambda \tilde{\phi}_1 = & k_2 B(y+1)y \frac{d}{dy} \tilde{\phi}_1 - \frac{k_3}{2} y(y+2) \left(\frac{d^2}{dy^2} \tilde{\phi}_1 + 2 \frac{d}{dy} \phi_0 \frac{d}{dy} \tilde{\phi}_1 \right) \\ & - D k^2 y \frac{d}{dy} \tilde{\phi}_1 - D k^2 y \tilde{\phi}_1 \frac{d}{dy} \phi_0. \end{aligned} \quad (22)$$

虽然类似于单分子过程那样严格求解(22)式是困难的, 但波谱主要由(22)式在 $y=0$ 附近的行为决定, 因而仍可求出. $y=0$ 是(22)式的奇点. 根据常微分方程理论, 解可以在奇点附近展开

$$\tilde{\phi}_1 \sim y^\rho \sum_{r=0}^{\infty} b_r y^r. \quad (23)$$

对于 $k \neq 0$, 物理上允许的解只能是 $\rho = 1, 2, 3, \dots$. 由于 $a_2 \ll N_0^2$, $b_1 \ll N_0^2$, $\frac{d^2}{dy^2} \tilde{\phi}_1$ 项可以忽略. 将(23)式及 ϕ_0 代入(22)式后逐项比较系数, 最低次幂的系数方程就给出了色散率

$$\lambda_k^{(\rho)} = -k_2 B \rho + 2N_0 k_3 \rho + \rho D k^2 = \rho \lambda_k^{(1)}. \quad (24)$$

可以看到, 不同化学反应体系虽然定态分布不同, 反应扩散方程解($\lambda_k^{(1)}$)也不同, 但各阶涨落波的存在, 它们谱的性质($\lambda_k^{(\rho)} = \rho \lambda_k^{(1)}$)却与线性过程是一样的.

人们通常只测量密度涨落关联函数

$c_2 = \langle \Delta N(x, t), \Delta N(x', t') \rangle$, 作傅氏分析后所能得到的只是 $\rho = 1$ 的谱. 要得到涨落波, 必须测量密度起伏的四次关联

$$c_4 \sim \langle \Delta N(x, t)^2, \Delta N(x', t') \rangle.$$

以往, 除了在讨论裂变堆中子过程曾提到 c_4 外, 几乎未见过讨论 c_4 , 更不用说实验测量了. 涨落波只是表征机率分布畸变的传播, 它的存在其实已为生-灭方程所暗示. 我们可以讨论在定态解(G_0)上的小振动(δG). 将 δG 对 y 展开, $\delta G = \sum_{r=1}^{\infty} b_r y^r$, $b_1 \neq 0$ 的解对应于平均密度波的长波极限. 但也有 $b_1 = 0, \dots, b_{\rho-1} = 0$. 但 $b_\rho \neq 0$ 的解这就是我们涨落波的长波极限.

五

如果讨论气体化学反应, 压力将驱动粒子由高密度区向低密度区流动, 这也引入了密度涨落的空间关联. 因此必须在 Master 方程中引入压力效应项. 同样, 我们先回顾如何在反应扩散方程中引入压力效应. 压力的不均匀使得气体有流动速度 $v(x, t)$, 反应扩散方程应改为

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x, t) = R(N) + D\nabla^2 N - \nabla(vN). \quad (25)$$

再应用欧勒方程,

$$\frac{\partial}{\partial t} (Nv) = -\frac{1}{m} \nabla \hat{P}$$

及理想气体方程 $\hat{P} = NT$, 若温度 T 为常数, 则得到包括化学反应的声波方程

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} N = \frac{\partial}{\partial t} R(N) + D\nabla^2 \frac{\partial}{\partial t} N + \frac{T}{m} \nabla^2 N. \quad (26)$$

考虑密度涨落, $P(N, x, t)$ 是密度为 N 的机率, 局部压力 $\hat{P}$ 由 N 及 T 决定. 对应于欧勒方程有

$$m \frac{\partial}{\partial t} [NvP(N, x, t)] = -\nabla[\hat{P}P(N, x, t)]. \quad (27)$$

考虑到粒子流动(由压力引起)对 $P(N, x, t)$ 变化率的贡献应该和扩散流的贡献类似, 即单粒子过程(每个粒子独立地“离开”小体积), 则应该引入因子 $(e^{\hat{a}} - 1)(NP(N, x, t))$, 其中 $\hat{a} = \frac{\partial}{\partial N}$, $e^{\hat{a}}$ 是粒子密度增加算子,

$$e^{\hat{a}} K(N) = K(N + 1)$$

得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(N, x, t) &= \mathcal{R}(N, P) - D\nabla^2(e^{\hat{a}} - 1)(NP) \\ &\quad + \nabla(e^{\hat{a}} - 1)(vNP). \end{aligned} \quad (28)$$

将(28)式对 t 再微商一次, 并将(27)式代入得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(N, x, t) &= \mathcal{R}\left(N, \frac{\partial P}{\partial t}\right) + D\nabla^2(e^{\hat{a}} - 1)\left(N \frac{\partial}{\partial t} P\right) \\ &\quad - \frac{T}{m}(e^{\hat{a}} - 1)\nabla^2(NP(N, x, t)). \end{aligned} \quad (29)$$

引入生成函数后, (29)式改写为

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} G(y, x, t) &= g\left(y, \frac{\partial}{\partial t} G\right) + D\nabla^2 y \frac{\partial^2}{\partial y \partial t} G \\ &\quad - \frac{T}{m} \nabla^2 y \frac{\partial}{\partial y} G. \end{aligned} \quad (30)$$

压力项也包含因子 y , 因而(30)式仍能保证总机率守恒条件. 将(30)式对 y 微商并取 $y = 0$, 就得到了波动方程(26)式.

仍以单分子反应为例,讨论(30)式所给出的波谱. 均匀定态附近小振动, $G = G_0 + \delta G$,

$$\delta G = \tilde{\phi}_1 e^{-\lambda t + i k x} G_0$$

满足方程

$$\lambda^2 \tilde{\phi}_1 - \left(\lambda D k^2 - \frac{T}{m} k^2 \right) y \frac{d}{dy} \tilde{\phi}_1 + \lambda y \left(K_2 \frac{d}{dy} - K_1 \right) \tilde{\phi}_1 = 0. \quad (31)$$

解为

$$\tilde{\phi}_1 = \text{const} \cdot y^{\frac{\lambda}{K_2 + Dk^2 - u_0^2 k^2 / \lambda}} \exp \left\{ \frac{K_1 y}{K_2 + Dk^2 - u_0^2 k^2 / \lambda} \right\}, \quad (32)$$

其中 $u_0 = \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2}$ 是声速. 物理上要求解的各阶矩都存在, 以及 $\tilde{\phi}_1(0) = 0$, 得到色散率为

$$\frac{\lambda}{K_2 + Dk^2 - u_0^2 k^2 / \lambda} = \rho \quad \rho = 1, 2, \dots. \quad (33)$$

解得

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \{ \rho(K_2 + Dk^2) \pm [\rho^2(K_2 + Dk^2)^2 - 4\rho u_0^2 k^2]^{1/2} \}. \quad (34)$$

当 k 很小, $K_2 + Dk^2 > \frac{2}{\rho} u_0 k$, $\lambda_{\pm}$ 都是正实数, 两支波都是纯衰减波. 若 $K_2 + Dk^2 < \frac{2}{\rho} u_0 k$, $\lambda_{\pm}$ 是复数, 但实部为正.

$\rho = 1$ 就是通常的声波. 令

$$k_{\pm} = \frac{1}{D} (u_0 \pm \sqrt{u_0^2 - DK_2})^{u_0^2 \gg DK_2} \sim \frac{1}{D} \left(u_0 \pm \left(u_0 - \frac{DK_2}{4u_0} \right) \right),$$

则当 $k_- < k < k_+$, $\lambda_{\pm}$ 是复数,

$$\omega_{\pm} = -i\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{u_0^2 k^2 - \left(\frac{K_2 + Dk^2}{2} \right)^2} - i \frac{K_2 + Dk^2}{2}. \quad (35)$$

ω 的实部基本上就是一般的声频 $\left(u_0 k \gg \frac{K_2 + Dk^2}{2} \right)$, 而其虚部除包含一般气体的声波衰减 $\frac{DK_2}{2}$ 外, 还有由化学反应引起的声波附加衰减 $\frac{K_2}{2}$.

(32)式表明, $\rho > 1$ 的解仍然是涨落波(平均密度没有起伏, 涨落的高次矩在空间传播). 在色散关系中若令 $u'_0 = u_0 / \sqrt{\rho}$, $\lambda' = \lambda / \rho$, 则结果与 $\rho = 1$ 的色散关系完全相同. 当 $u_0 k \gg \frac{K_2 + Dk^2}{2}$, 涨落波谱

$$\omega \simeq \sqrt{\rho} u_0 k - i \rho \frac{K_2 + Dk^2}{2}. \quad (36)$$

涨落波的相速度 ($\sqrt{\rho} u_0$) 大于声速, 这是很特殊的. 从(36)式来看, 即便没有化学反应, 这种涨落波仍然存在, 这似乎和以往所有的经验相矛盾, 也很难理解. 实际上, 一种波能否被观测到还取决于是否能被激发起来. 若无化学反应, 普通的热扰动(只引起粒子能量分布变化)或粒子碰撞(粒子数不变)都不能引起粒子数的涨落, 我们当然观测不到涨落波.

化学反应引起粒子数的涨落, 这种波才能被激发, 也才可能被观测到. 如前所述, 通常测量 $c_2 = \langle \Delta N(x, t) \Delta N(x', t') \rangle$ 只能给出 $\rho = 1$ 波的谱. 因此在化学反应体系中测量

$$c_4 = \langle \Delta N(x, t)^2 \Delta N(x', t')^2 \rangle$$

将是很有意义的.

六

最后, 讨论如何解线性初值问题. 限于一种组分情况.

若方程(13)的均匀定态解为 $G_0(y)$, 只要离开临界点不太近, 总有 $\langle \Delta N^2 \rangle \ll N_0^2$. 则(13)式线性化(小扰动 $\delta G = \tilde{\phi}_k e^{-\lambda t + i k x} G_0$) 后所有对 $\tilde{\phi}_k$ 的高阶微商项都可忽略

$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} \tilde{\phi}_k \ll \frac{\partial \psi_0}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} \tilde{\phi}_k \right)$, 方程可写成

$$f_k(y) y \frac{d}{dy} \tilde{\phi}_k = \lambda \tilde{\phi}_k. \quad (37)$$

将 f_k 展开

$$f_k(y) = \sum_{s=0}^{\infty} b_s(k) y^s.$$

再利用

$$\frac{1}{y f_k(y)} = \frac{1/b_0}{y} - \frac{\sum_{s=0}^{\infty} \frac{b_{s+1}}{b_0} y^s}{f_k(y)},$$

可将(37)式的解写成

$$\tilde{\phi}_k = y^{\frac{\lambda}{b_0}} \phi(y).$$

$\phi(0) = 1$. 与以前讨论类似, 根据对 δG 的物理要求, 得到色散率为

$$\lambda_k^{(\rho)} = \rho b_0(k) = \rho f_k(0) \quad \rho = 1, 2, \dots \quad (38)$$

及

$$\phi_k^{(\rho)} = y^{\rho} \phi^{(\rho)}(y). \quad (39)$$

求解线性初值问题归结为如何将初始机率分布扰动 $\delta G(y, x, 0) = G(y, x, 0) - G_0$,

对本征函数组 $\{G_0 \tilde{\phi}_k^{(\rho)}(y) e^{i k x}\}_{k, \rho}$ 展开. 空间变化即傅氏展开:

$$\delta G(y, x, 0) = \sum_k \delta G_k(y) e^{i k x}.$$

变量 y 是考虑密度涨落后所引入的, 我们只对生成函数在 $y = 0$ 附近的行为感兴趣. 任何两个 y 的函数, 只要在 $y = 0$ 的各阶微商都相等, 则认为是一样的. 定义所有在 $y = 0$ 点取零值并无限次可微的函数集合为 F , 所有 $\delta G_k(y) \in F$. 一般作本征展开是由方程(37)出发, 在一定的 y 的区域内引入带权重的积分作为内积定义, 使不同 ρ 的 $\tilde{\phi}_k^{(\rho)}$ 彼此正交. 但是在 F 内很难做到这点, 因为我们的本征值是由 $y = 0$ 附近的行为所决定的. 由(39)式看出, $\tilde{\phi}_k^{(\rho)}$ 与 y^{ρ} 差不多 (只是还有更高阶项), 因而很容易联想到泰勒展开. 马上可以得出结论: $\{\tilde{\phi}_k^{(\rho)}\}_{\rho}$ 在 F 中完备. 将 δG_k 作泰勒展开

$$\delta G_k(y) = \sum_{\rho} \alpha_{\rho} \tilde{\phi}_k^{(\rho)} = \sum_{s=1}^{\infty} d_s(k) y^s,$$

由于 $\phi_k^{(\rho)}(y) = \sum_{s=\rho}^{\infty} c_s^{(\rho)} y^s$ ($c_s^{(\rho)}$ 由解(37)式得到), 逐项比较系数, 我们就得到 α_ρ 的递推关系为

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= d_1(k), \\ \alpha_2 &= d_2(k) - \alpha_1 c_2^{(1)}(k), \\ &\dots\dots\dots \\ \alpha_s &= d_s(k) - \sum_{s'=1}^{s-1} \alpha_{s'} c_s^{(s')}(k) \dots \end{aligned} \quad (40)$$

最后得到解

$$\delta G(y, x, t) = \sum_k \sum_{\rho=1}^{\infty} e^{ikx} \alpha_\rho(k) \tilde{\phi}_k^{(\rho)}(y) e^{-\lambda_k^{(\rho)} t}.$$

以后还会看到, 即便没有内积的概念, 采用这种泰勒式的本征展开, 很多以往应用 Hilbert 空间泛函分析得到的理论结果也还是成立的.

(39)式表明, 非线性化学反应系统在临界点附近的行为远比原来设想的要复杂. 由反应扩散方程所决定的临界点(有一个模式失稳)上, 实际上是有无穷多个波不稳定(同一个 k_c , 不同的 ρ), 它们将相互耦合. 从物理上看, 体系经过临界点后, 不仅平均密度分布有可能自发出现空间结构, 而且涨落分布函数(各阶矩)也会变化, 出现结构. 在激光理论中早已指出, 在阈值上下, 光子分布函数有突变(由高斯分布变为泊松分布). 以下将针对三分子反应模型 (brusselator), 仔细分析这一问题.

七

几点简单的讨论:

1. 我们讨论密度涨落空间关联很重要的出发点是引入机率分布函数 $P(N, x, t)$, 因而实际上是作了空间不同点上涨落是独立的假设:

$$P(N_1, x_1, t_1, N_2, x_2, t_2) = P(N_1, x_1, t_1) P(N_2, x_2, t_2). \quad (41)$$

这和近代分子运动论的基本作法是类似的, 相应于引入独立变量 v , 我们在分布函数中引入了独立变量 N . 而(41)式则与玻耳兹曼统计假设(二体分布函数 $f_2(v_1, x_1, t_1, v_2, x_2, t_2) = f(v_1, x_1, t_1) f(v_2, x_2, t_2)$ 相当. $P(N, x, t)$ 所满足的方程(12)是我们对照反应扩散方程唯象地导出的, 它与一些基本物理要求是相容的.

2. 在解非线性反应 Master 方程时, 我们忽略了对扰动的高阶微商项 (只保留 $\frac{d}{dy} \tilde{\phi}$ 项), 从而也解出各阶涨落波. 由于高阶微商对应于涨落的高阶矩, 我们称这种作法为小涨落近似. 对于一阶波过程(平均密度起伏), 只要不离开临界点特别近, 以及除个别模型(如 Lotka-Volterra 模型)外, 这样作是没有多大问题的(即要求 $\langle \Delta N^2 \rangle \ll \bar{N}^2$). 但对于高阶波, 例如二阶波 $\frac{d^2}{dy^2} \tilde{\phi}$ 在 $y=0$ 不为零, 而 $\left. \frac{d}{dy} \tilde{\phi} \right|_{y=0} = 0$, 小涨落近似的合法性似乎至少值得更认真地分析. 简单地由

$$f_2(y)y \frac{d^2}{dy^2} \tilde{\phi} + f_1(y)y \frac{d}{dy} \tilde{\phi} + \lambda \tilde{\phi} = 0 \quad (42)$$

所描述的过程, $f_1(0)/f_2(0) \sim N_0 \gg 1$. $y=0$ 是方程(42)的正则奇点, 将 $\tilde{\phi}$ 对 y 展开, 则只能是: $\tilde{\phi} = a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots$, $a_1 \neq 0$. 求解

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{f_1(0) + \lambda}{2f_2(0)} a_1, \\ a_3 &= \frac{2f_1(0) + \lambda}{3f_2(0)} a_2 + \frac{f_1'(0)}{3f_2(0)} a_1, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

如果 a_1 有限, 要求 $a_2 \sim \langle \Delta N^2 \rangle \ll N_0 a_1$, 就有一阶波的色散率 $\lambda + f_1(0) = 0$. 如果 $a_1 \sim N_0^{-1}$ 很小, a_2 有限 ($f_1(0) + \lambda \sim N_0$), 但要求 $a_3 \sim \langle \Delta N^3 \rangle \ll N_0 a_2$, 就得到二阶波的色散关系 $2f_1(0) + \lambda = 0$. $\dots$ 因而, 只要要求 $a_{s+1} \ll N_0 a_s$ (正常状态, 涨落远小于平均密度), 小涨落近似即可应用. 我们暂时不准分析反常状态 ($a_{s+1} \sim N_0 a_s$, 涨落幅度与平均值相近) 的性质, 虽然这是一个很有趣的问题.

3. 直接验证各阶涨落波的存在将是很有趣的问题. 从理论上, 涨落波是我们的 Master 方程的直接结果, 它对于讨论在临界点附近涨落分布函数的改变是必要的. 早已知道, 有些体系在临界点上定态分布的高阶矩发散, 要讨论这些体系的临界行为, 必须引入涨落波后将这种发散消除. 有关的理论分析我们将在以后报道.

作者感谢与黄祖洽、陈式刚、吴杭生、郝柏林、胡希伟、张澄、陈正雄等同志所作有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience, New York, (1971).
- [2] S. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in Non-equilibrium System*, Wiley-Interscience, New York (1977).
- [3] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**(1957), 1570.
- [4] MMR. Williams, *Random Processes in Nuclear Reactors*, Pergamen Press, (1974).
- [5] J. R. Sheff et al., *Nucl. Sci. and Engng.*, **24**(1966), 246.
- [6] G. Bell, *Nucl. Sci. and Engng.*, **21**(1965), 390; L. Pál, *II Nuovo Cimento, Supplemento VII*, 25, (1958).
- [7] R. E. Uhrig, *Neutron Noise, Waves and Pulse Propagation*, USAEC, AEC Symposium Series, No. 9.
- [8] 霍裕平、张澄, *物理学报*, **31**(1982), 本期.

THE SPACE-TIME CORRELATION OF THE FLUCTUATION IN A CHEMICAL REACTION SYSTEM (I)

FLUCTUATION, DIFFUSION AND WAVES

HO YU-PING

(Institute of Plasma Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this article, the question about how to describe the space correlation of the fluctuation in a chemical reaction system has been analysed. Referring to the reaction-diffusion equation, we have successfully introduced the diffusion or pressure terms into master equation of the probability distribution function of density. Solving this master equation for infinite medium, a series of waves have been obtained. The first branch is the average density wave which has already been obtained from the reaction-diffusion equation. It is just the acoustic wave in gases. Other branches describe the propagation of the fluctuation moments of the local density. They present the propagation processes of the local distortion of the probability distribution function. The method to solve the initial problem of the master equation have also been discussed.