

化学反应体系中涨落的时间空间关联 (II)

非线性系统的临界行为

霍 裕 平 张 澄

(中国科学院等离子体物理研究所)

1981 年 6 月 4 日收到

提 要

根据文献[4]所发展的理论,讨论了涨落波对非线性化学反应体系临界行为的影响。本文进一步发展了一般的分支理论,使之能应用于涨落波,并能利用涨落波展开来消除临界点上某些系数发散的问题。作为具体对象,仔细讨论了三分子反应模型均匀定态的稳定性(包括考虑压力效应),并在一种简单情况下讨论了密度及其涨落出现空间结构的可能性。还指出,在考虑涨落波后,有可能出现这种情况,即虽然平均密度出现结构,但由于涨落太大,实际上观测不到,仍是无序的。

一

涨落在临界现象(包括非平衡临界现象)中起着决定性的作用。稳定的均匀定态,当参数变化逼近临界点,某些模式逐渐不稳定,相应的涨落越来越大(由于稳定性越来越差,恢复力越来越小)。越过临界点后,体系中出现的空间结构(或时空结构)就主要是由这些失稳的模式所决定。其振幅就是所谓的序参数。如果离临界点很近(但又不太近),这些序参数的变化满足广义 Landau-Ginzburg 方程^[1]。人们认为,非线性化学反应体系中的非平衡临界现象很可能与生命的起源(一种自发出现的高度有序结构)有密切关系,而多分支现象则对应于进化过程。

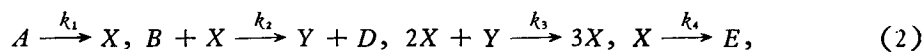
通常应用反应扩散方程^[2]

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

来描述化学反应过程,其中 R_i 是反应项, N_i 是 i 组分的密度, x 是空间坐标。但化学反应元过程中粒子数是可变的,密度应该是一个随机变量,(1)式中的 $N_i(x, t)$ 仅仅是它的平均值。由于完全没有考虑涨落,单纯用反应扩散方程来分析临界现象是不完全合适的。曾经试图用 Master 方程(Birth-Death 方程)来描述化学反应体系的涨落^[3],但却很难考虑空间不同点上密度涨落的关联,不能得到体系所有的波谱,因而也就不能确切地得到自发出现的空间结构。

在文献[4]中,对照有关反应扩散方程的讨论,我们在 Master 方程中引入了反映空间

关联的扩散项(或压力项),并从而解出了化学反应体系的波谱.其中除了有由通常反应扩散方程解出的平均密度起伏波外,还得到了一系列描述涨落分布起伏在空间传播的波,我们称之为涨落波.我们还证明,对于任何反应系统,这些涨落波都可以用其不等于零的最低阶矩来标志.该文只讨论了只有一种变化组元的体系,因而只能从 $k = 0$ 模开始失稳,在临界点附近不出现空间结构.本文将讨论多组分系统的临界行为,着重分析粒子数涨落的影响.为叙述具体,以三分子反应模型(或称 Brusselator)为例:



其中 A, B, D, E 的密度保持不变.

若令 $k_1 N_A = A, k_2 N_B = B$, 取时间尺度为 k_1^{-1} , 则反应扩散方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} X &= A - (B + 1)X + k_3 X^2 Y + D_1 \nabla^2 X, \\ \frac{\partial}{\partial t} Y &= BX - k_3 X^2 Y + D_2 \nabla^2 Y, \end{aligned} \quad (3)$$

D_1, D_2 是 X, Y 的自扩散系数. 为以后讨论方便,我们先简述方程(3)的主要结果.定态解为

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{k_3 A}. \quad (4)$$

在定态附近将(3)式线性化,小扰动取为

$$\delta X, \delta Y \sim e^{-\lambda t + i k x},$$

则得到色散关系

$$\begin{vmatrix} \lambda - s_1 & k_3 A^2 \\ -B & \lambda - s_2 \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

$$s_1 = 1 + D_1 k^2 - B, \quad s_2 = k_3 A^2 + D_2 k^2.$$

解得

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ (s_1 + s_2) \mp \sqrt{(s_1 + s_2)^2 - 4(s_1 s_2 + k_3 A^2 B)} \right\}.$$

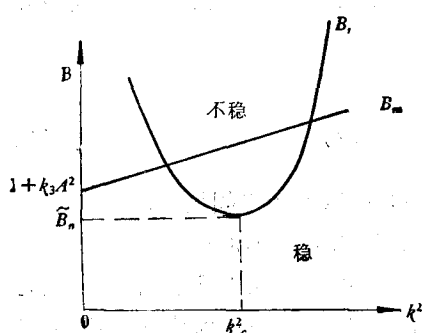


图 1

λ 取复值(振荡)条件为

$$(\sqrt{k_3 A} - \sqrt{B})^2 < \delta < (\sqrt{k_3 A} + \sqrt{B})^2,$$

其中 $\delta = 1 + k^2(D_1 - D_2)$.

对给定的 $k_3 A^2, D_1, D_2$, 在 $B-k^2$ 平面上的稳定边界是由两条曲线 B_m, B_n 所给出,如图 1 所示.

$$1) \lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

$$\Rightarrow B_m = 1 + k_3 A^2 + (D_1 + D_2)k^2;$$

$$2) \text{ 若 } \lambda_1, \lambda_2 \text{ 为实数, } \lambda_1 = 0$$

$$\Rightarrow B_n = (1 + D_1 k^2) \left(1 + \frac{k_3 A^2}{D_2 k^2} \right),$$

$$B_n \text{ 的极小值 } \tilde{B}_n = \left[1 + A \left(\frac{k_3 D_1}{D_2} \right)^{1/2} \right]^2,$$

$$k_c^2 = \left(\frac{k_3}{D_1 D_2} \right)^{1/2} A. \quad (6)$$

因此, 自发出现空间结构的条件是 $\tilde{B}_n < 1 + k_3 A^2$ 或

$$D_1/D_2 < 2k_3 A^2 + 1 - 2\sqrt{2k_3 A^2}. \quad (7)$$

二

先分析三分子反应系统的频谱及稳定性.

为考虑密度涨落, 引入密度几率分布函数 $P(x, y, r, t)$, r 是空间坐标. P 满足推广的 Master 方程^[4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, y, r, t) = & A[P(x-1, y) - P(x, y)] \\ & + [(x+1)P(x+1, y) - xP(x, y)] \\ & + B[(x+1)P(x+1, y-1) - xP(x, y) \\ & + k_3[(x-1)(x-2)P(x-1, y+1) - x(x-1)P(x, y)] \\ & - D_1 \nabla^2[(x+1)P(x+1, y) - xP(x, y)] \\ & - D_2 \nabla^2[(y+1)P(x, y+1) - yP(x, y)] \end{aligned} \quad (8)$$

引入生成函数

$$G(\eta_1, \eta_2, r, t) = \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} (\eta_1 + 1)^x (\eta_2 + 1)^y P(x, y, r, t),$$

有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(\eta_1, \eta_2, r, t) = & A\eta_1 G + B(\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial}{\partial \eta_1} G - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} G \\ & + k_3(\eta_1 + 1)^2 (\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial^3}{\partial \eta_1^2 \partial \eta_2} G + D_1 \nabla^2 \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} G + D_2 \nabla^2 \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} G. \end{aligned} \quad (9)$$

在文献[4]中我们指出, 广义 Master 方程(9)定态解只能是均匀的:

$$G_0 = \exp\{\phi_0(\eta_1, \eta_2)\}. \quad (10)$$

利用生成函数可以得到平均密度及各阶涨落:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle = A &= \left. \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right|_{\eta_1=\eta_2=0}, \\ \langle Y \rangle = \frac{B}{k_3 A} &= \left. \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right|_{\eta_1=\eta_2=0} \end{aligned} \quad (11)$$

及

$$\begin{aligned} \langle \Delta X^2 \rangle = A &= \left. \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \eta_1^2} \right|_{\eta_1=\eta_2=0}, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

若体系不特别接近临界点, 而 $\langle X \rangle$ 及 $\langle Y \rangle$ 又充分大, 在零附近总有

$$\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \eta_1^2} \ll \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1}, \quad \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \ll \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2},$$

$$\dots \frac{\partial^3 \phi_0}{\partial \eta_1^2 \partial \eta_2} \ll \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \dots$$

将(10)式代入(9)式并忽略所有 ϕ_0 的高阶微商项(在以下这种近似将经常使用,称之为小涨落近似, $\langle \Delta N^2 \rangle \ll N_0^2$) 得

$$A\eta_1 + B(\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} - \eta_1 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} + k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} = 0. \quad (12)$$

令

$$\phi_0 = A\eta_1 + \frac{B}{k_3 A} \eta_2 + b_1^0 \eta_1^2 + b_2^0 \eta_1 \eta_2 + b_3^0 \eta_2^2 + \dots,$$

解得

$$b_1^0 = \frac{AB}{1-B+k_3 A^2} = -\frac{1}{2} b_2^0, \quad b_3^0 = \frac{B^2/k_3 A^2}{1-B+k_3 A^2}. \quad (13)$$

由于非线性反应,定态分布偏离了泊松型(虽然仍有 $\langle \Delta N^2 \rangle \sim A$, 但 $b \neq 0$).

考虑在定态附近小扰动: $\delta\phi = G_0 \tilde{\phi}(\eta_1, \eta_2) \exp(i k x - \lambda t)$, 线性化并应用小涨落近似 $\left(\frac{\partial}{\partial \eta_1^2} \tilde{\phi} \ll \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi}, \dots \right)$, 得到本征方程

$$\begin{aligned} -\lambda \tilde{\phi} = & B(\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi} + k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \\ & \times \left[\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \eta_2} + 2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \eta_1} \right] - D_1 k^2 \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi} - D_2 k^2 \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \tilde{\phi}. \end{aligned} \quad (14)$$

$\eta_1 = \eta_2 = 0$ 是方程(14)的奇点. 文献[4]已指出, 物理上允许的解 $\tilde{\phi}$ 应在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 无限可微(各阶微商都有限)及取零值(总几率守恒条件). 根据微分方程理论, $\tilde{\phi}$ 可在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 附近展开

$$\tilde{\phi}_\rho = h_\rho(\eta_1, \eta_2) \sum_{s_1, s_2=1} d'_\rho(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2}, \quad (15)$$

其中 h_ρ 是 η_1, η_2 的 $\rho-1$ 阶齐次多项式, $\rho = 1, 2, 3, \dots$. $\rho = 1$ 相当于平均密度起伏波, $d'_1(1, 0), d'_1(0, 1)$ 即为 X, Y 的平均密度起伏, 我们得到本征方程(5), 所以是与反应扩散方程结果一致的.

二阶波(h 是二阶齐次函数)可直接写成

$$\tilde{\phi}_2 = d_2(2, 0) \eta_1^2 + d_2(1, 1) \eta_1 \eta_2 + d_2(0, 2) \eta_2^2 + \dots. \quad (16)$$

代入(14)式, 比较 $\eta_1^2, \eta_1 \eta_2$ 及 η_2^2 的系数, 可以得到本征值方程

$$\begin{vmatrix} \lambda - 2s_1 & k_3 A^2 & 0 \\ -2B & \lambda - s_1 - s_2 & 2k_3 A^2 \\ 0 & -B & \lambda - 2s_2 \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

三个本征值分别为

$$\begin{aligned} \lambda_1^{(2)} &= 2\lambda_1; \quad \lambda_2^{(2)} = \lambda_1 + \lambda_2; \\ \lambda_3^{(2)} &= 2\lambda_2, \end{aligned}$$

λ_1, λ_2 即一阶波的本征值. 因此二阶波的稳定边界与一阶波是完全一样的(图1). 如果

$$D_1/D_2 < DR(k_3 A^2), \quad DR(y) = 2y + 1 - 2\sqrt{2y},$$

两个一阶波在临界点 $(\tilde{B}_*, k_*^2)$ 只有一个失稳 ($\lambda_1 = 0, \lambda_2 > 0$), 则三个二阶波中也只

有一个 ($\lambda_1^{(2)}$) 失稳. 如果 $D_1/D_2 > DR(k_3 A^2)$, 临界点 ($B = 1 + k_3 A^2$, $k_c^2 = 0$) 上两个一阶波同时失稳, 则三个二阶波也同时失稳. 二阶波的本征函数可取成

$$\begin{aligned} d^{(2)}(2, 0) &= \frac{-k_3 A^2}{\lambda - 2s_2}, \quad \dots d^{(2)}(0, 2) = \frac{B}{\lambda - 2s_1}, \\ d^{(2)}(1, 1) &= 1. \end{aligned} \quad (18)$$

同样可求出三阶, 四阶……涨落波, 也有类似的结果

$$\begin{aligned} \lambda_1^{(\rho)} &= \rho \lambda_1; \quad \lambda_2^{(\rho)} = (\rho - 1) \lambda_1 + \lambda_2; \\ \dots; \quad \lambda_{\rho+1}^{(\rho)} &= \rho \lambda_2. \end{aligned}$$

图 1 也是它们的稳定边界.

考虑压力效应 ($T \neq 0$) 后, 有可能根本改变频谱的性质. 仍取 $\delta G = G_0 \tilde{\phi} e^{ikr}$, 则

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\phi} &= R_l \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\phi} - D_1 k^2 \eta_1 \left[\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right) \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\phi} + \frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial \eta_1 \partial t} \right] \\ &\quad - D_2 k^2 \eta_2 \left[\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right) \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\phi} + \frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial \eta_2 \partial t} \right] - u_{0x}^2 k^2 \eta_1 \left[\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right) \tilde{\phi} + \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \eta_1} \right] \\ &\quad - u_{0y}^2 k^2 \eta_2 \left[\left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right) \tilde{\phi} + \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \eta_2} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

其中算子

$$\begin{aligned} R_l &= B(\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial}{\partial \eta_1} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} + k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \\ &\quad \times \left[2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \frac{\partial}{\partial \eta_1} + \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \right], \end{aligned}$$

$$u_{0x}^2 = \frac{T}{mX}, \quad u_{0y}^2 = \frac{T}{mY}. \quad \text{取}$$

$$\tilde{\phi}^{(1)} \sim e^{-\lambda t} (d^{(1)}(1, 0) \eta_1 + d^{(1)}(0, 1) \eta_2 + \dots),$$

可以得到本征值方程

$$\begin{vmatrix} (\lambda - s_1) + u_{0x}^2 k^2 / \lambda & k_3 A^2 \\ -B & (\lambda - s_2) + u_{0y}^2 k^2 / \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (20)$$

当 $u_{0x}^2 k^2, u_{0y}^2 k^2 \gg (1 + k_3 A^2)^2, B^2$, 可用微扰法解(20)式, 令 $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1$. 零阶即两种组分分别的声频为 $\lambda_0^{(1)} = \pm u_{0x} k i$ 或 $\lambda_0^{(2)} = \pm u_{0y} k i$. 先看 $\lambda_0^{(1)} = \pm u_{0x} k i$ 支. 若 $u_{0x} = u_{0y}$, λ_1 满足方程

$$(2\lambda_1^{(1)} - s_1)(2\lambda_1^{(1)} - s_2) + k_3 A^2 B = 0,$$

即 $2\lambda_1^{(1)}$ 应与前面无压力情况下的 λ_1 相等,

$$\lambda_1^{(1)} = \pm u_{0x} k i + \frac{\lambda_1}{2}. \quad (21)$$

压力除引入振荡因子外 ($e^{iu_{0x} k t}$), 还使波的衰减减小一半. $u_{0x} \neq u_{0y}$ 的情况就复杂多了. 令 $\alpha = u_{0y}^2 / u_{0x}^2$, 解得

$$\lambda_1^{(1)} = \frac{s_1}{2} + \frac{k_3 A^2 B}{2(1 - \alpha)u_{0x} k} i. \quad (22)$$

因此稳定边界由 $s_1 = 0$, 或 $B_K = 1 + D_1 k^2$ 决定 (见图 2). 然而当 k 充分小时 ($u_{0x}^2 k^2$ 已不再大于 $(1 + k_3 A^2)^2$ 或 B^2), 稳定边界应接近以前 $B_m = 1 + (D_1 + D_2)k^2 + k_3 A^2$, 随着

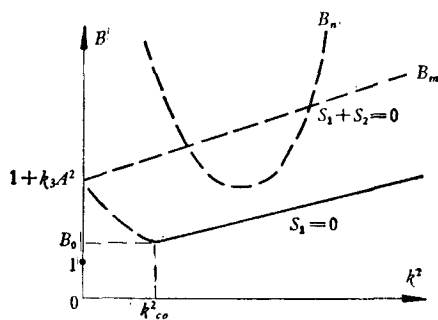


图 2

$k \rightarrow 0$ 逼近 $1 + k_3 A^2$. 则 B_K 曲线必然有一 $k^2 \approx 0$ (但很小) 的最低值 B_0 . B_0 很接近 1. 和图 1 比较, 若 $D_1/D_2 > DR(k_3 A^2)$ (即 $\tilde{B}_n$ 大于 $1 + k_3 A^2$), 由于压力效应, 临界点 ($\text{Re} \lambda^{(1)} = 0$) 由 ($B = 1 + k_3 A^2, k^2 = 0$) 外移到 ($B_0 \sim 1, k_c^2$), 使得仍有可能产生空间结构 (尽管结构的波长很长). 对于 $\lambda_0^{(1)} = \pm u_{0Y} k i$ 分支, 解出 ($u_{0X} \approx u_{0Y}$ 情况)

$$\lambda_1 = \frac{s_2}{2} + \frac{k_3 A^2 B}{2 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) u_{0Y} k} i. \quad (23)$$

由于 $s_2 = k_3 A^2 + D_2 k^2 > 0$, 这支波是不会失稳的.

进一步考虑二阶涨落波

$$\tilde{\phi} \sim e^{-\lambda t} (d^{(2)}(2, 0) \eta_1^2 + d^{(2)}(1, 1) \eta_1 \eta_2 + d^{(2)}(0, 2) \eta_2^2 + \dots).$$

本征值方程

$$\begin{vmatrix} \lambda - 2s_1 + 2u_{0X}^2 k^2 / \lambda & k_3 A^2 & 0 \\ -2B & \lambda - (s_1 + s_2) + (u_{0X}^2 + u_{0Y}^2) k^2 / \lambda & 2k_3 A^2 \\ 0 & -B & \lambda - 2s_2 + 2u_{0Y}^2 k^2 / \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (24)$$

若 $u_{0X} k, u_{0Y} k \gg s_1, s_2$, 作微扰展开 $\lambda^{(2)} = \lambda_0^{(2)} + \lambda_1^{(2)}$, 得到三支波. 当 $u_{0X}^2 \approx u_{0Y}^2$, 列表如下:

$\lambda_0^{(2)}$	$\pm \sqrt{2} u_{0X} k i$	$\pm \sqrt{u_{0X}^2 + u_{0Y}^2} k i$	$\pm \sqrt{2} u_{0Y} k i$
$\text{Re} \lambda_1^{(2)}$	s_1	$\frac{1}{2} (s_1 + s_2)$	s_2
本征函数 (零阶)	η_1^2	$\eta_1 \eta_2$	η_2^2

稳定边界仍与上面讨论的一阶波相同. 如果 $u_{0X} = u_{0Y}$, 则 $\text{Re} \lambda_1^{(2)}$ 与以前讨论无压力情况只差因子 2. 当然也可类似讨论三阶、四阶……涨落波.

现将三分子反应模型的稳定性概述如下 (参看图 2). 若无压力效应, $D_1/D_2 > DR(k_3 A^2)$ 随着 B 增大至 $1 + k_3 A^2$, $k = 0$ 所有的一阶波、二阶波……都同时不稳定, 当 $D_1/D_2 < DR(k_3 A^2)$, B 增大到 $\tilde{B}_n = \left[1 + A \left(\frac{k_3 D_1}{D_2}\right)^{1/2}\right]^2$, 有一支 $k_c^2 = \left(\frac{k_3}{D_1 D_2}\right)^{1/2} A$ 的一阶波不稳, 同时一支 (只有一支) 二阶涨落波, 一支三阶……也同时不稳定. 若压力不为零 (声速不为零), 但 X 及 Y 组分的声速相等, 则上述稳定性结果仍然不变. 但是若 $u_{0X} \approx u_{0Y}$,

当 B 增大略超过 1, 有一支一阶波 ($k = k_0$ 的长波) 不稳定, 同时二阶波、三阶波……中也各有一支不稳定. 所有这些情况, 稳定边界实际上都可以由反应扩散方程得到, 但失稳的行为则可能与 (1) 式所描述的有很大差别. 由于高阶涨落波表征了涨落几率分布扰动的传播, 一阶波与高阶波同时失稳表明不仅是密度平均值而且涨落的分布也产生突变, 也出现空间结构.

三

我们将讨论三分子反应模型的分支行为. 但在具体计算之前, 首先必须分析在引入了与密度涨落对应的变量后的本征展开问题以及如何在没有内积定义下修改一般的分支理论.

考虑两种化学组分的情况. 对任一 k 波 (e^{ikx}) 线性化并取小涨落近似后, $\tilde{\phi}(\eta_1, \eta_2)$ 的方程可一般写为

$$\left[F_1^k(\eta_1, \eta_2) \frac{\partial}{\partial \eta_1} + F_2^k(\eta_1, \eta_2) \frac{\partial}{\partial \eta_2} + g^k(\eta_1, \eta_2) \right] \tilde{\phi} = -\lambda \tilde{\phi}, \quad (25)$$

其中 F_1^k, F_2^k, g^k 都满足总几率守恒条件

$$F_1^k(0, 0) = 0, F_2^k(0, 0) = 0, g^k(0, 0) = 0.$$

展开

$$\begin{aligned} F_1^k(\eta_1, \eta_2) &= \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=s} f_1^k(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2}, \\ g^k(\eta_1, \eta_2) &= \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=s} g^k(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2}. \end{aligned} \quad (26)$$

均匀定态上的扰动都应在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 无限小微(涨落的各阶矩都存在), 并取零值. 所有可能的扰动构成代数 A_2 . $\tilde{\phi} \in A_2$ 可展成

$$\tilde{\phi}^{(\rho)} = \sum_{s=\rho}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=s} d^{(\rho)}(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2} \quad (27)$$

$$\rho = 1, 2, 3, \dots$$

将(26), (27)式代入(25)式, 比较最低阶系数, 得到本征方程组

$$L^{(\rho)} \Phi^{(\rho)} = -\lambda \Phi^{(\rho)}, \quad (28)$$

其中

$$L^{(\rho)} = \begin{pmatrix} \rho f_1(1, 0) & f_2(1, 0) & 0 & \vdots & \vdots \\ \rho f_1(0, 1) & f_1(1, 0)(\rho - 1) + f_2(0, 1) & 2f_2(1, 0) & \vdots & 0 \\ 0 & \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots & \rho f_2(1, 0) \\ \vdots & & & & \\ 0 & \dots\dots & \dots\dots & f_1(0, 1) & \rho f_2(0, 1) \end{pmatrix},$$

$$\Phi^{(\rho)} = \begin{pmatrix} d^{(\rho)}(\rho, 0) \\ d^{(\rho)}(\rho - 1, 1) \\ \vdots \\ d^{(\rho)}(0, \rho) \end{pmatrix}. \quad (29)$$

(28)式解 $\lambda_1^{(\rho)}, \dots, \lambda_{\rho+1}^{(\rho)}$ 对应本征矢 $\Phi_1^{(\rho)}, \dots, \Phi_{\rho+1}^{(\rho)}$. 若 $\hat{L}^{(\rho)}$ 是 $L^{(\rho)}$ 的转秩, 对应于 $\lambda_1^{(\rho)}, \dots, \lambda_{\rho+1}^{(\rho)}$ 的本征矢为 $\{\hat{\Phi}^{(\rho)}(s)\}_{s=1, \dots, \rho+1}$ 并有正交归一条件

$$(\hat{\Phi}^{(\rho)}(s'), \hat{\Phi}^{(\rho)}(s)) = \delta_{ss'}.$$

内积定义与通常 $\rho+1$ 维矢量空间中定义一样. 如果 A_2 中的两个函数在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 点的各阶微商都相同, 我们认为二者相同, 则类似于文献[4]对单组元系统的讨论, 很易证明 $\{\tilde{\phi}_s^{(\rho)}\}_{s=1, 2, \dots, \rho+1}$ 在 A_2 中是完备的, 其中 $\tilde{\phi}_s^{(\rho)}$ 是与 $\Phi_s^{(\rho)}$ 对应的函数. 任何一个 A_2 中的函数

$$E(\eta_1, \eta_2) = \sum_{\rho=1}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=\rho} e_{\rho}(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2}$$

可以用 $\{\tilde{\phi}_s^{(\rho)}\}_{\rho, s}$ 展开. 对不同 ρ 可用递推方法 (类似于泰勒展开), 而同一 ρ 内的展开

(不同 s) 可用内积方法. 令 $E = \sum_{\rho=1}^{\infty} \sum_{s=1, \dots, \rho+1} \alpha_{\rho, s} \phi_s^{(\rho)}$

$$E_s = \begin{pmatrix} e_s(s, 0) \\ e_s(s-1, 1) \\ \vdots \\ e_s(0, s) \end{pmatrix} X_{s, s'}^{(\rho)} = \begin{pmatrix} d_{s, s'}^{(\rho)}(s', 0) \\ \vdots \\ d_{s, s'}^{(\rho)}(0, s') \end{pmatrix}$$

$$s' \geq \rho, s = 1, 2, \dots, \rho+1;$$

$$\tilde{\phi}_s^{(\rho)} = \sum_{s'=1}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=s'} d_{s, s'}^{(\rho)}(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2}.$$

对 $\rho=1$, 由 $E_1 = \alpha_{1,1} \Phi_1^{(1)} + \alpha_{1,2} \Phi_2^{(1)}$,

得到

$$\alpha_{1,1} = (\hat{\Phi}_1^{(1)}, E_1), \alpha_{1,2} = (\hat{\Phi}_2^{(1)}, E_1).$$

对 $\rho=2$

$$E_2 - \alpha_{1,1} X_{1,2}^{(1)} - \alpha_{1,2} X_{2,2}^{(1)} = \alpha_{2,1} \Phi_1^{(2)} + \alpha_{2,2} \Phi_2^{(2)} + \alpha_{2,3} \Phi_3^{(2)},$$

则有

$$\alpha_{2,i} = \left(\hat{\Phi}_i^{(2)}, E_2 - \sum_{j=1}^2 \alpha_{1,j} X_{j,2}^{(1)} \right)$$

$$i = 1, 2, 3; \quad \dots\dots\dots$$

一般有

$$\alpha_{\rho,i} = \left(\hat{\Phi}_i^{(\rho)}, E_{\rho} - \sum_{\rho'=1}^{\rho-1} \sum_{j=1}^{\rho'+1} \alpha_{\rho',j} X_{j,\rho}^{(\rho')} \right). \quad (30)$$

由于不能完全定义内积, 我们也得对通常的分支理论略加修改. 通常非线性方程是空间平移不变的, 对空间变量可作傅氏展开 ($e^{ikr}, \nabla \rightarrow ik$). 在临界点上, k_c 波 $\{\tilde{\phi}_s^{(\rho)}\}_{s \in \{1, 2, \dots, \rho+1\}}$ 不稳定, s_{ρ} 取 $1, 2, \dots, \rho+1$ 中某些值. 以下为书写方便, 也常简写为

$\tilde{\phi}_i, i = \binom{(\rho)}{s_{\rho}}$. 考虑非线性项后, 方程可改写成

$$L_c \tilde{\phi} = N(\tilde{\phi}) + r M \tilde{\phi} + \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\phi}, \quad (31)$$

其中 L_c 是临界线性算子: $L_c \tilde{\phi}_i = 0$; N 是作用到 $\tilde{\phi}$ 的非线性算子, M 是线性算子, γ 是临界参数 ($\gamma = 0$ 为临界点), $\gamma < 0$ 定态稳定. 我们讨论 $\gamma > 0$ 但很小的情况 (γ 不能太小, 否则小涨落近似不能使用), $\tilde{\phi}$ 主要由 $\{\tilde{\phi}_i\}_i$ 线性组合而成. 由于 $\lambda_i = 0$, 可以认为 $\frac{\partial}{\partial t}$ 与 γ 同阶: $\frac{\partial}{\partial t} \sim \gamma \frac{\partial}{\partial \tau}$.

引入小参数 ε : $\gamma = \varepsilon \gamma_1 + \varepsilon^2 \gamma_2 + \dots$,

$$\tilde{\phi} = \varepsilon \delta_1 \phi + \varepsilon^2 \delta_2 \phi + \dots,$$

代入方程(31)逐项展开. ε 一阶方程

$$L_c \delta_1 \phi = 0, \quad (32)$$

则

$$\delta_1 \phi = \sum_i \alpha_i \tilde{\phi}_i, \quad \alpha_i \text{ 即所谓序参数,}$$

可以认为它们随时间慢变:

$$\frac{\partial}{\partial t} \alpha_i \approx 0.$$

ε^2 阶方程

$$L_c \delta_2 \phi = N_2(\delta_1 \phi) + \gamma_1 M \delta_1 \phi + \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \tau} \delta_1 \phi. \quad (33)$$

N_2 是非线性项 N 展开的 ε^2 项, 通常只与 $\delta_1 \tilde{\phi}$ 有关. 同样 ε^3 阶方程

$$\begin{aligned} L_c \delta_3 \phi = & N_3(\delta_1 \phi, \delta_2 \phi) + \gamma_2 M \delta_1 \phi + \gamma_1 M \delta_2 \phi \\ & + \gamma_2 \frac{\partial}{\partial \tau} \delta_1 \phi + \gamma_1 \frac{\partial}{\partial \tau} \delta_2 \phi. \end{aligned} \quad (34)$$

.....

一般(33)或(34)式的可解条件是方程右方表达式与所有 L_c 零本征矢 $\{\tilde{\phi}_i\}_i$ 正交, 从而得到描述序参数 $\{\alpha_i\}_i$ 变化的广义 Landau-Ginzburg 方程. 对于无穷体系, 由动量守恒, N_2 与 ϕ_i 的内积都为零, 因而 $\gamma_1 = 0$, 我们必须由(34)式得到 L-G 方程, 非线性项是 α_i 的三次齐次多项式. 对于有限体系, 有可能从(33)式得到 L-G 方程, 则非线性项是 α_i 的二次齐次项. 在我们的问题中, 虽然没有定义内积, 但还是可以用 $\{\tilde{\phi}_i^{(\rho)}\}_{i=1,2,\dots,\rho+1}^{\rho=1,2,\dots}$ 展开 A_2 中的函数. N_2, N_3 及 $M \delta_1 \tilde{\phi}$ 都属于 A_2 , 用 $\{\tilde{\phi}_i^{(\rho)}\}$ 展开后,

$$R = \sum_{\rho=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\rho+1} R_{\rho,i} \tilde{\phi}_i^{(\rho)}. \quad (35)$$

R 即(33)或(34)式等号右方表达式. 由于对任意 $\tilde{\phi} \in A_2$, $L_c \tilde{\phi}$ 属于 $\{\tilde{\phi}_i\}_i$ 在 A_2 中的补空间, 可解条件应该为

$$R_i = 0. \quad (36)$$

$\{\tilde{\phi}_i\}_i$ 是 L_c 的零本征矢. 对无穷介质, (36)式可写成

$$\frac{d}{dt} \alpha_i + \gamma \sum_{i'} (M \tilde{\phi}_{i'})_i d_{i'} + (N_3(\delta_1 \phi, \delta_2 \phi))_i = 0, \quad (37)$$

其中 $(A)_i$ 是 A 对 $\tilde{\phi}_i$ 的展开系数. 将 N_3 中的 $\delta_2 \phi$ 及 $\delta_1 \phi$ 对 $\{\tilde{\phi}_i\}_i$ 展开,

$$N_3 = \sum_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3}^{i_1, i_2, i_3} (\eta_1, \eta_2) \alpha_{i_1} \alpha_{i_2} \alpha_{i_3}. \quad (38)$$

进一步将 n_3 展开

$$n_3^{i_1 i_2 i_3}(\eta_1, \eta_2) = \sum_{\rho=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\rho+1} h_3^{i_1 i_2 i_3}(\rho, s) \tilde{\phi}_s^{(\rho)}, \quad (39)$$

则有

$$(N_3)_i = \sum_{i_1 i_2 i_3} h_3^{i_1 i_2 i_3}(i) \alpha_{i_1} \alpha_{i_2} \alpha_{i_3}. \quad (40)$$

上述分支讨论还会遇到的一个问题是, 由于对应的一阶波, 二阶波, 三阶波……同时失稳, 低阶波的高阶展开系数在临界点可能是发散的. 如一阶波(指在临界点发散的那一支)

$$\tilde{\phi}_1^{(1)} = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{s_1+s_2=s} d_{1,s}^{(1)}(s_1, s_2) \eta_1^{s_1} \eta_2^{s_2},$$

其中 $d_{1,1}^{(1)}(1, 0)$ 及 $d_{1,1}^{(1)}(0, 1)$ 由本征方程(28)解出. 二阶系数

$$D_{1,2}^{(1)} = \begin{pmatrix} d_{1,2}^{(1)}(2, 0) \\ d_{1,2}^{(1)}(1, 1) \\ d_{1,2}^{(1)}(0, 2) \end{pmatrix} \quad \text{满足如下方程:}$$

$$L^{(2)} D_{1,2}^{(1)} = A_{1,2}^{(1)},$$

其中 $A_{1,2}^{(1)}$ 与 $d_{1,1}^{(1)}(1, 0)$ 及 $d_{1,1}^{(1)}(0, 1)$ 有关. $L^{(2)}$ 即决定二阶波的本征矩阵, 所以有

$$L^{(2)} \Phi^{(2)}(1) = 0.$$

一般说来, $(\Phi^{(2)}(1), A_{1,2}^{(1)}) \approx 0$, 因而方程无解, 或者说 $D_{1,2}^{(1)}$ 发散. 消除类似于这部分的发散是我们能用涨落波展开方法讨论化学反应体系分支现象的关键. 在非线性振动理论中, 奇异微扰项也引起类似的发散, 在那里是通过重正化慢变参数(和我们的序参数对应)来消除的. 我们也可以将 $A_{1,2}^{(1)}$ 在 $\Phi^{(2)}(1)$ 上的投影部分: $(\Phi^{(2)}(1), A_{1,2}^{(1)}) \Phi^{(2)}(1)$ 从 $L_c \tilde{\phi}_1^{(1)}$ 中抽出来, 并入序参数方程中去. 初看起来, 这样做破坏了原分支理论中逐级展开的顺序(序参数方程看成是 ε 的二阶或三阶方程的可解条件). 其实我们也可以将序参数方程看成是 ε 一阶方程的一个补充. 若将(31)式写成

$$\begin{aligned} L_c \tilde{\phi} &= R, \\ \tilde{\phi} &= \varepsilon \delta_1 \tilde{\phi} + \varepsilon^2 \delta_2 \tilde{\phi} + \dots, \\ \delta_1 \tilde{\phi} &= \sum_i \alpha_i \tilde{\phi}_i \quad i = \begin{pmatrix} \rho \\ s \rho \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

则其等价于方程组

$$\begin{aligned} L_c \delta_1 \tilde{\phi} &= 0, \\ (R_2(\delta_1 \tilde{\phi}))_i &= 0; \\ L_c \delta_2 \tilde{\phi} &= R_2(\delta_1 \tilde{\phi}), \\ (R_3(\delta_1 \tilde{\phi}, \delta_2 \tilde{\phi}))_i &= 0; \\ &\dots \end{aligned}$$

因此对序参数方程并不严格要求它们低一阶. 我们将看到, 这部分只是修正了波的饱和水平.

回到讨论三分子反应模型, 我们不考虑压力效应, 并有 $D_1/D_2 < DR(k_3 A^2)$. 因而临

界点是 $k_c^2 = \left(\frac{k_3}{D_1 D_2}\right)^{1/2} A$;

$$B_c = \tilde{B}_n = \left(1 + A \left(\frac{D_1 k_3}{D_2}\right)^{1/2}\right)^2.$$

在临界点上, 各阶波都有一支失稳: $\{\tilde{\phi}^{(\rho)}\}_{\rho=1,2,\dots}$. 在计算中我们将忽略高阶涨落波, 只讨论 $\rho=2$ 的涨落波与 $\rho=1$ 波的耦合(从最后结果却很容易预计高阶涨落波的作用). 所有对 η_1, η_2 的展开只要取到二次.

$$\begin{aligned} \text{由 } L_c = & \left[B_c(\eta_2 - \eta_1) - \eta_1 + 2k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right. \\ & - D_1 k_c^2 \eta_1 \left. \right] \frac{\partial}{\partial \eta_1} + \left[k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 - D_2 k_c^2 \eta_2 \right] \frac{\partial}{\partial \eta_2} \\ & - \left(D_1 k_c^2 \eta_1 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} + D_2 k_c^2 \eta_2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right), \end{aligned}$$

可以得到

$$\begin{aligned} f_1(1, 0) &= -s_1; \quad f_1(0, 1) = -B_c; \\ f_1(2, 0) &= 4B_c + \frac{4B_c}{A} b_1^0 + 2k_3 A b_2^0; \\ f_1(1, 1) &= -4B_c + 2 \left(\frac{B}{A} - A k_3 \right) b_2^0; \\ f_1(0, 2) &= 0; \\ f_2(1, 0) &= k_3 A^2; \quad f_2(0, 1) = -s_2; \\ f_2(2, 0) &= 2k_3 A^2 + 4k_3 A b_1^0; \\ f_2(1, 1) &= 2k_3 A (b_2^0 - 2b_1^0) - 2k_3 A^2; \\ f_2(0, 2) &= -2k_3 A b_2^0. \end{aligned} \quad (41)$$

一阶临界波取为

$$\begin{aligned} \lambda_1^{(1)} &= 0, \quad \Phi^{(1)}(1) = \begin{pmatrix} 1 \\ a_2^{(1)} \end{pmatrix}, \\ \hat{\Phi}^{(1)}(1) &= N_1(1, \hat{a}_2^{(1)}), \end{aligned} \quad (42)$$

$$\text{其中 } a_2^{(1)} = \frac{s_1}{k_3 A^2}, \quad \hat{a}_2^{(1)} = -\frac{s_1}{B_c}, \quad N_1^{-1} = 1 - \frac{s_1^2}{k_3 A^2 B}.$$

二阶临界波 ($\lambda_1^{(2)} = 2\lambda_1^{(1)} = 0$)

$$\Phi^{(2)}(1) = \begin{pmatrix} b_1 \\ 1 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}^{(2)}(1) = N_2(\hat{b}_1, 1, \hat{b}_3), \quad (43)$$

$$\text{其中 } b_1 = \frac{k_3 A^2}{2s_1}; \quad b_3 = -\frac{B_c}{2s_2}; \quad \hat{b}_1 = -\frac{B_c}{s_1};$$

$$\hat{b}_3 = \frac{k_3 A^2}{s_2}; \quad N_2^{-1} = 1 - \left(\frac{1}{2s_1^2} + \frac{1}{2s_2^2} \right) k_3 A^2 B.$$

由 L_c 出发求一阶波的二阶系数

$$D_{1,2}^{(1)} = \begin{pmatrix} d_{1,2}^{(1)} & (2, 0) \\ d_{1,2}^{(1)} & (1, 1) \\ d_{1,2}^{(1)} & (0, 2) \end{pmatrix},$$

$$L_c^{(2)} D_{1,2}^{(1)} = A_{1,2}^{(1)}, \quad (44)$$

其中

$$L_c^{(2)} = \begin{pmatrix} 2f_1(1, 0) & f_2(1, 0) & 0 \\ f_1(0, 1) & f_1(1, 0) + f_2(0, 1) & f_2(1, 0) \\ 0 & f_1(0, 1) & 2f_2(0, 1) \end{pmatrix},$$

$$A_{1,2}^{(1)} = \begin{pmatrix} f_1(2, 0) + a_2^{(1)} f_2(2, 0) - D_1 k_c^2 A \\ f_1(1, 1) + a_2^{(1)} f_2(1, 1) - D_1 k_c^2 A a_2^{(1)} - D_2 k_c^2 \frac{B}{k_3 A} \\ f_1(0, 2) + a_2^{(1)} f_2(0, 2) - D_2 k_c^2 \frac{B}{k_3 A} a_2^{(1)} \end{pmatrix}.$$

取 $L_c^{(2)}$ 的其它两个本征矢为 $\Phi^{(2)}(2)$, $\hat{\Phi}^{(2)}(2)$ (对应于 $\lambda_2^{(2)} = s_1 + s_2$) 及 $\Phi^{(2)}(3)$, $\hat{\Phi}^{(2)}(3)$ (对应于 $\lambda_3^{(2)} = 2(s_1 + s_2)$), 有

$$A_{1,2}^{(1)} = \sum_{j=1}^3 (\hat{\Phi}^{(2)}(j), A_{1,2}^{(1)} \Phi^{(2)}(j))$$

以及 $(\hat{\Phi}^{(2)}(1), A_{1,2}^{(1)}) \neq 0$. 将 $A_{1,2}^{(1)}$ 中的 $(\hat{\Phi}^{(2)}(1), A_{1,2}^{(1)}) \Phi^{(2)}(1)$ 移并到 rM 中为 M' , L_c 改为 L'_c , 则 $D_{1,2}^{(1)}$ 可解出.

$$D_{1,2}^{(1)} = - \frac{1}{s_1 + s_2} (\hat{\Phi}^{(2)}(2), A_{1,2}^{(1)} \Phi^{(2)}(2)) + \frac{-1}{2(s_1 + s_2)} (\hat{\Phi}^{(2)}(3), A_{1,2}^{(1)} \Phi^{(2)}(3)).$$

取 $\tilde{\phi}$ 满足

$$L'_c \tilde{\phi} = N(\tilde{\phi}) + M' \tilde{\phi} + \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\phi},$$

$$M' = rM - (L_c - L'_c),$$

$$\delta_1 \tilde{\phi} = \alpha_1 \tilde{\phi}_1^{(1)} + \alpha_2 \tilde{\phi}_1^{(2)}. \quad (45)$$

则序参数方程可写为

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m'_{11} & m'_{21} \\ m'_{12} & m'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} N_1(\alpha_1, \alpha_2) \\ N_2(\alpha_1, \alpha_2) \end{pmatrix} = 0, \quad (46)$$

其中 (m'_{ij}) 是 M' 在 $(\tilde{\phi}_1^{(1)}, \tilde{\phi}_1^{(2)})$ 所张子空间上的投影.

考虑非线性项时, 我们注意到 G 所满足的是线性方程 (9), 但实际上有物理意义的量都是由 $\ln G$ 在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 附近的行为所决定. 因此取

$$G = \exp\{\phi_0 + \delta\phi\}. \quad (47)$$

如果只取到 $\delta\phi$ 的一次, 就得到以前线性化后的解. 将 (47) 式代入方程 (9) 中, 非线性项来自 G 的高阶微商项:

$$N = N^c + N^D \quad (48)$$

分别由 k_3 项和扩散项引出.

$$N^c = k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left\{ 2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \left(\frac{\partial}{\partial \eta_1} \delta\phi \right) \frac{\partial \delta\phi}{\partial \eta_2} + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \left(\frac{\partial \delta\phi}{\partial \eta_1} \right)^2 \right\}$$

$$+ \left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \delta \phi}{\partial \eta_2} \Big\} = N_2^c + N_3^c, \quad (49)$$

$$N_2^c = k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left[2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_2} + \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \right) \left(\frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \right)^2 \right],$$

$$N_3^c = k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left[2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \left(\frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_2 \phi}{\partial \eta_2} + \frac{\partial \delta_2 \phi}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_2} \right) \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_2 \phi}{\partial \eta_1} + \left(\frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_2} \right].$$

来自扩散项的部分则为

$$N^D = -D_1 k^2 \eta_1 \left(\delta \phi \frac{\partial}{\partial \eta_1} \delta \phi + \delta \phi^2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \phi_0 + \delta \phi^2 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \delta \phi \right) \\ - D_2 k^2 \eta_2 \left(\delta \phi \frac{\partial}{\partial \eta_2} \delta \phi + \delta \phi^2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \phi_0 + \delta \phi^2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \delta \phi \right) \\ = N_2^D + N_3^D, \\ N_2^D = -D_1 k^2 \eta_1 \left(\delta_1 \phi \frac{\partial}{\partial \eta_1} \delta_1 \phi + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \delta_1 \phi^2 \right) \\ - D_2 k^2 \eta_2 \left(\delta_1 \phi \frac{\partial}{\partial \eta_2} \delta_1 \phi + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \delta_1 \phi^2 \right). \quad (50)$$

同样可得 N_3^D .

我们讨论一种最简单的非线性情况. 一维体系, 长度为 L . 边界上保持粒子数涨落不变,

$$G|_{r=0,L} = G_0, \quad \delta G|_{r=0,L} = 0,$$

则线性问题本征函数的空间部分为

$$\left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \frac{m\pi}{L} r \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots.$$

若临界模对应 m_c 为奇数:

$$k_c = \frac{m_c}{L} \pi,$$

则 $N_2(\delta_1 \phi)$ 对 $\{\tilde{\phi}_1^{(\rho)}\}$ 展开中 $\tilde{\phi}_1^{(1)} \sin \frac{m_c}{L} \pi r$, $\tilde{\phi}_1^{(2)} \sin \frac{m_c}{L} \pi r$ 项的系数不为零 (因为 $\left(\frac{2}{L} \right)^{3/2}$

$\int_0^L \sin^3 \frac{m_c \pi}{L} r dr = \frac{8}{3k_c L}$). 由 $\delta_1 \phi = \alpha_1 \tilde{\phi}_1^{(1)} + \alpha_2 \tilde{\phi}_1^{(2)}$, 则

$$N_2(\delta_1 \phi) = \sum_{l,l'=1}^{\infty} n_2^{l,l'}(\eta_1, \eta_2) \alpha_l \alpha_{l'}, \\ n_2^{l,l'}(\eta_1, \eta_2) = k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \left[2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \tilde{\phi}_1^{(l)}}{\partial \eta_1} \frac{\partial \tilde{\phi}_1^{(l')}}{\partial \eta_2} \right. \\ \left. + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \frac{\partial \tilde{\phi}_1^{(l)}}{\partial \eta_1} \frac{\partial \tilde{\phi}_1^{(l')}}{\partial \eta_1} \right] - D_1 k^2 \eta_1 \left[\tilde{\phi}_1^{(l)} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi}_1^{(l')} \right. \\ \left. + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \tilde{\phi}_1^{(l)} \tilde{\phi}_1^{(l')} \right] - D_2 k^2 \eta_2 \left[\tilde{\phi}_1^{(l)} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \tilde{\phi}_1^{(l')} + \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \tilde{\phi}_1^{(l)} \tilde{\phi}_1^{(l')} \right]. \quad (51)$$

很容易看出, $n_2^{l,l'}$ 展开后, 由 k_3 项给出的

$$-\beta_1 = h_2^{1,1}(1) \approx 0; \beta_2 = h_2^{1,2}(2) + h_2^{2,1}(2) \approx 0,$$

以及由 k_3 项及扩散项给出的 $\beta_3 = h_2^{1,1}(2) \approx 0$. 因此 α_1, α_2 满足 L-G 方程的形式为

$$\frac{d}{dt}\alpha_1 - m'_{11}\alpha_1 + \frac{8}{3k_c L}\beta_1\alpha_1^2 = 0, \quad (52)$$

$$\frac{d}{dt}\alpha_2 - \left(m'_{22} + \frac{8}{3k_c L}\beta_2\alpha_1\right)\alpha_2 = m'_{12}\alpha_1 + \beta_3\alpha_1^2 \cdot \frac{8}{3k_c L}. \quad (53)$$

这里 $m'_{11}, \beta_1, m'_{22}, \beta_2, m'_{12}, \beta_3$ 的具体形式在附录中给出.

(52)式单独决定了 α_1 的行为. 取 $\bar{\alpha}_1 = \frac{m'_{11} 3k_c L}{\beta_1 8}$, 解得

$$\alpha_1(t) = \alpha_1(0) \frac{\frac{\bar{\alpha}_1}{\bar{\alpha}_1 - \alpha_1(0)} e^{m'_{11}t}}{1 + \frac{\alpha_1(0)}{\bar{\alpha}_1 - \alpha_1(0)} e^{m'_{11}t}}. \quad (54)$$

这也就是反应扩散方程所给的临界行为. α_2 的变化受 α_1 的影响. 如果 α_1 达到饱和值 ($\alpha_1 = \bar{\alpha}_1$), 则(53)式改写成

$$\frac{d}{dt}\alpha_2 - \gamma_2\alpha_2 = c_2, \quad (55)$$

其中

$$\gamma_2 = m'_{22} + \beta_2\bar{\alpha}_1 \cdot \frac{3k_c L}{8},$$

$$c_2 = m'_{12}\bar{\alpha}_1 + \beta_3\bar{\alpha}_1^2 \cdot \frac{3k_c L}{8}.$$

(55) 式表明, γ_2 的符号不同, 整个过程的性质根本不同. 如果 $\gamma_2 > 0$, $d_2 \sim e^{\gamma_2 t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \infty$, 即尽管平均密度起伏可以达到饱和, 但涨落却有可能单调增大, 直至 $\langle \Delta N^2 \rangle \sim N_0^2$ (这时小涨落近似不能使用, 必须考虑高阶微商项), 因而空间结构已不再有意义. 具体计算 γ_2 中两项 m'_{22} 及 $\frac{3k_c L}{8}\beta_2\bar{\alpha}_1$, 得到

$$\frac{-m'_{22}}{\frac{8}{3k_c L}\beta_2\bar{\alpha}_1} = \frac{2B_c \left(1 - \frac{k_3 A^2}{s_2}\right)}{B_c + s_1} = \frac{1}{2}. \quad (56)$$

即在 Brussalator 模型中 $\alpha_2(t)$ 是不发散的, 二阶波的幅度最后稳定在

$$\bar{\alpha}_2 = -\frac{c_2}{\gamma_2}. \quad (57)$$

如果还考虑更高阶波, 例如将 $\rho = 3, 4 \cdots$ 波计入, 由展开过程中可以看出, 序参数 $\alpha_3, \alpha_4, \cdots$ 都满足线性方程, 非齐次项及衰减率(增长率)与 α_1, α_2 或 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 有关(一般说来 α_ρ 的方程系数与 $\alpha_1, \cdots, \alpha_{\rho-1}$ 有关). 因而可以用低阶 α 的饱和值来讨论 α_ρ 是否发散.

上述结果与激光量子理论的结论相似, 即在临界点不仅平均值出现时空结构, 而且涨落的分布形式也会变化.

四

1. 我们在计算中多次应用了小涨落近似. 在极靠近临界点的小区域内, 这显然就不对了. 而通常在讨论二类相变时也看到在靠近临界点的小区域中, 平均场近似不再成立, 目前只能应用重整化群方法处理. 这两个区域是不一样的, 后者比前者要大很多. 平均场近似完全没考虑涨落, 因此只要总的涨落稍大(每个自由度的涨落可以较小, 但自由度很多), 平均行为就受其影响. 而小涨落近似只要求每个自由度上涨落小于平均值 ($\langle \Delta N^2 \rangle$ 可以不再正比于 N_0 , 而是 $N_0^\alpha, \alpha < 2$) 即可. 因此, 除了某些特殊情况(例如 $\langle \Delta N^2 \rangle$ 发散), 可以认为小涨落近似能够一直用到临界点.

2. 平均值有限但涨落非常大, 这种非线性现象首先是在讨论 Lotka-Volterra 模型时发现的, 但由于 Master 方程的二阶矩始终发散, 人们通常认为这是 L-V 模型所特有的问题. 我们的分析表明, 对一般非线性系统, 这种状态的出现也是一种可能的临界行为 ((55)式中 $r_2 > 0$).

3. 讨论涨落波对临界行为的影响实际上是考虑密度是一随机量的临界行为. 但是对于任一阶涨落波, 我们的作法也还是相当于平均场近似, 即没有考虑涨落波无规激发的影响, 因此单从平均密度来看, 我们得到的方程与从反应扩散方程出发作平均场近似的结果是一样的, 完全没有涉及在临界点附近很大的平均密度涨落. 因此我们这里所讨论的涨落效应和重整化群方法分析的涨落从物理本质上说是完全不同的. 如何应用重整化群方法分析各阶涨落波的临界行为应该是很有趣的.

4. 通常在临界现象(不论是平衡还是非平衡突变现象)的分析中, 序参数方程总可以成是由一个等效位势而得到. 例如仅从反应扩散方程出发, 即便有几个波同时失稳(因而就有几个序参数), 也总可以找到 $V_{\text{eff}}(\alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_i^{(j)})$ 使 $\frac{d}{dt} \alpha_i^{(j)} = -\frac{\partial}{\partial \alpha_i^{(j)}} V$. 但是当我们考虑涨落波后, 引入这种位势就不可能了. 方程 (50), (51) 即为一例. 因而, 突变理论^[5]是不能直接应用过来的. 所以产生这种情况的原因在于, 通常都是通过积分定义内积, 因而往往有 $(\phi_1, \phi_1 \phi_2) = (\phi_2, \phi_1^2)$; 但对我们所用的本征展开方法, 如果仍将 f 对 g 的展开系数写成 (g, f) , 则 $(\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_2) \neq (\tilde{\phi}_2, \tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_1)$, 其中 $\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2$ 是一阶和二阶涨落波矢. 序参数方程的这种非保守性会有什么后果当然是很有意思的问题.

附 录

我们给出序参数 α_1, α_2 所满足方程的具体形式.

$$\frac{d}{dt} \alpha_1 - m'_{11} \alpha_1 + \frac{8}{3k_c L} \beta_1 \alpha_1^2 = 0, \quad (52)$$

其中

$$m'_{11} = \frac{B - B_c}{B_c} \cdot s_2 \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2}, \quad (\text{A.1})$$

$$\beta_1 = -\frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} \left(\frac{2k_c A s_2}{B_c} - \frac{s_2^2}{AB_c} \right), \quad (\text{A.2})$$

$$k_c = \frac{m}{L} \pi.$$

$$\frac{d}{dt} \alpha_2 - \left(m'_{22} + \frac{8}{3k_c L} \beta_2 \alpha_1 \right) \alpha_2 = m'_{12} \dot{\alpha}_1 + \frac{8}{3k_c L} \beta_3 \alpha_1^2 \quad (53)$$

这里

$$m'_{22} = \frac{2(B - B_c)s_2}{(s_1 + s_2)B_c} (B_c + s_1), \quad (A.3)$$

$$\beta_2 = -\frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \left(\frac{2s_2}{A} - 4k_3A \right) \left(1 - \frac{k_3A^2}{s_2} \right) \left(1 - \frac{s_2^2}{k_3A^2B} \right), \quad (A.4)$$

$$m'_{12} = -\frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \left(-\frac{B_cC_1}{s_1} + c_2 + \frac{k_3A^2C_3}{s_2} \right) + \frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} (s_2F_1 - F_2 - s_1F_3), \quad (A.5)$$

$$\begin{aligned} \beta_3 = & \frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \left\{ \frac{s_2}{k_3A^2} \left[\frac{2s_2^2}{AB_c} + \frac{2k_3s_2^2A}{B_c(B_c - 1 - k_3A^2)} - \frac{4k_3As_2}{B_c} + \frac{4k_3As_2}{B_c - 1 - k_3A^2} - 3D_1k_c^2 \frac{s_2^2}{B_c^2} \right. \right. \\ & + \frac{E_1}{s_1A} - \frac{2k_3AE_1}{s_1} + \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} \left(\frac{2k_3As_2}{B_c} - \frac{s_2^2}{AB_c} \right) \frac{E_1}{2s_1} \left. \right] - \left(\frac{2s_2^2}{AB_c} + \frac{2k_3s_2^2A}{B_c(B_c - 1 - k_3A^2)} \right. \\ & + \frac{2s_2^2B_c}{A(B_c - 1 - k_3A^2)} - \frac{4k_3As_2}{B_c} + \frac{4k_3As_2}{B_c - 1 - k_3A^2} - 3D_1k_c^2 \frac{s_2}{B_c} - 3D_2k_c^2 \frac{s_2}{B_c} \\ & + \frac{E_1}{As_1} - \frac{2k_3AE_1}{B_c} - \frac{2k_3AE_1}{s_1} \left. \right) - \frac{s_1}{B_c} \left[\frac{-2s_2^2B_c}{A(B_c - 1 - k_3A^2)} + \frac{4k_3As_2}{B_c - 1 - k_3A^2} - 3D_2k_c^2 \right. \\ & \left. \left. - \frac{2k_3AE_1}{B_c} + \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} \left(\frac{2k_3As_2}{B_c} - \frac{s_2^2}{AB_c} \right) \frac{E_1}{2s_2} \right] \right\}, \end{aligned}$$

其中

$$C_1 = \left(-4B_c - \frac{4B_c^2}{1 + k_3A^2 - B_c} + \frac{4k_3A^2B_c}{1 + k_3A^2 - B_c} + D_1k_c^2A \right) \cdot \left(-\frac{s_2}{B_c} \right) + \left(-2k_3A^2 - \frac{4k_3A^2B_c}{k_3A^2 + 1 - B_c} \right),$$

$$C_2 = \left(4B_c - \frac{4B_c^2}{B_c - 1 - k_3A^2} + \frac{4k_3A^2B_c}{B_c - 1 - k_3A^2} + D_2k_c^2 \frac{B_c}{k_3A} \right) \cdot \left(-\frac{s_2}{B_c} \right) + \left(2k_3A^2 - \frac{8k_3A^2B}{B_c - 1 - k_3A^2} + D_1k_c^2A \right),$$

$$C_3 = \frac{4k_3A^2B_c}{B_c - 1 - k_3A^2} + D_2k_c^2 \frac{B_c}{k_3A},$$

$$E_1 = C_1 - \frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \frac{k_3A^2}{2s_1} \left(-\frac{B_cC_1}{s_1} + C_2 + \frac{k_3A^2C_3}{s_2} \right),$$

$$E_2 = C_2 - \frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \left(-\frac{B_cC_1}{s_1} + C_2 + \frac{k_3A^2C_3}{s_2} \right),$$

$$E_3 = C_3 + \frac{2s_1s_2}{(s_1 + s_2)^2} \frac{B_c}{2s_2} \left(-\frac{B_cC_1}{s_1} + C_2 + \frac{k_3A^2C_3}{s_2} \right),$$

$$F_1 = \frac{1}{k_3A^2} \left[\Delta f_1(2, 0) \left(-\frac{s_2}{B_c} \right) + \Delta f_2(2, 0) + 2\gamma B_c d^{(1)}(2, 0) - \gamma s_2 \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} d^{(1)}(2, 0) \right],$$

$$F_2 = \left[\Delta f_1(1, 1) \cdot \left(-\frac{s_2}{B_c} \right) - \gamma B_c \frac{D_2k_c^2}{k_3A} \left(-\frac{s_2}{B_c} \right) + \Delta f_2(1, 1) - 2\gamma B_c d^{(1)}(2, 0) + \gamma B_c d^{(1)}(1, 1) - \gamma s_2 \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} d^{(1)}(1, 1) \right],$$

$$F_3 = \frac{1}{B_c} \left[\Delta f_2(0, 2) - \gamma B_c \frac{D_2k_c^2}{k_3A} - \gamma B_c d^{(1)}(1, 1) - \gamma s_2 \frac{s_1 + B_c}{s_1 + s_2} d^{(1)}(0, 2) \right]$$

$$\left(\gamma = \frac{B - B_c}{B_c} \right).$$

参 考 文 献

- [1] P. Glansdorff and I. Prigogine, Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley-Interscience, New York, (1971).
- [2] S. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organization in Non-Equilibrium Systems, Wiley-Interscience, New York, (1977).

- [3] H. Haken, Synergetics,
[4] 霍裕平, 本刊本期.
[5] T. Poston, I. Stewart, Catastrophe Theory and its Applications, Pitman, (1978).

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

THE CRITICAL BEHAVIOR OF NON-LINEAR SYSTEMS

HO YU-PING CHANG CHENG

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Based on the theory developed in the first paper of this series, we have discussed the influences of the fluctuation waves on the critical behavior of a non-linear chemical reaction system. For this purpose, the usual bifurcation theory has been further developed and some divergence problems has been eliminated by renormalization.

Taking the trimolecular model as the concrete object, the stability of the homogeneous steady state has been analysed in detail, and, in addition, we also discussed the possibility that the space structure of the density and fluctuation for a simpler case could appear.