

化学反应的统计理论

霍 裕 平 胡 希 伟

(中国科学院等离子体物理研究所)

1981年12月7日收到

提 要

本文试图建立化学反应体系涨落的统计理论。我们从刘维方程出发,利用含时间的投影算子技术,得到密度涨落的分布函数及特征函数所满足的方程。基本结果与我们唯象理论的广义 Master 方程^[1]一致。最后讨论了统计理论对唯象理论的修正项及其对涨落波谱的影响。

引 言

从统计物理的角度来看,化学反应体系还是一类比较新的研究对象。它和一般多体系统的基本差别在于微观元过程中粒子数是可变的。这样除了存在速度空间分布(或能量分布)的涨落外,还会引起粒子数的涨落。一般来说,涨落是与耗散直接相联系的(虽然不在平衡态附近时,不能直接得出涨落耗散定理),因此粒子密度的涨落也一定会和体系的某些耗散性质相关。对于这些耗散性质的研究将会促进我们对反应过程的了解。

以往都是通过反应扩散方程来分析化学反应过程,但这基本上只是一种唯象的描述,其中的反应系数只是唯象的参数(当然可以作一些微观讨论),要由实验确定;而且它只能讨论平均密度的空间分布和时间行为。在反应扩散方程中要分析密度的涨落,必须人为地引入粒子数涨落源^[1]。

利用生-灭方程(或称为 Master 方程)可以唯象地讨论粒子数涨落过程^[3],已经有许多作者对一些简单体系作了细致计算。但是,生-灭方程只能分析体系总粒子数的涨落,如果体系的尺度 l 大于化学反应的自由程 $l_{ch}(=v_T\tau_{ch}, v_T$ 为热速度, τ_{ch}^{-1} 为一个分子的反应速率),涨落就不能再看成是均匀的,必须考虑空间不同点涨落的相互影响。生-灭方程并不能讨论涨落的空间关联,而临界点附近的涨落空间关联如相变理论所表明的那样又是很重要的。

在我们前面的工作中^[4],曾取密度 N 为相空间的另一维,引入分布函数 $P(N, \mathbf{r}, t)$,然后,平行于反应扩散方程的推理过程,唯象地得到了包括扩散或压力效应等空间关联项在内的广义 Master 方程。方程的微扰解中,除了包括反应扩散方程中已有的(平均)密度波外,还有一系列描述涨落不均匀(但平均密度仍可能均匀)在空间传播的涨落波。这种新的模式显然会影响化学反应体系的临界行为以及定态上的耗散过程。虽然从物理图象来看,有理由认为这种讨论涨落的唯象理论在定性上是成立的,但对其可靠程度的判断,仍有赖于微观统计理论的建立。

本文试图从非平衡态统计的普遍原理出发导出密度涨落分布所满足的方程。基本作法类似于从刘维方程出发直接得到 Navier-Stokes 方程的推导,但由于情况更为复杂,我们尚未能彻底地进行所有的微观计算,只是在得到适当表达式后与已知的结果相比而得出所需的方程。结果表明,我们以前给出的广义 Master 方程基本上是正确的,但统计理论还给出了一些高阶修正项。下面就从量子理论出发来进行详细讨论。

—

从刘维方程直接得出流体方程的作法其基本精神和 Enskog-Chapmann 方法类似,即认为流体量是时空的慢变函数。所谓“慢变”是相对于平均自由程或碰撞时间而言:

$$l^{-1} \sim \frac{1}{N} |\nabla N| \ll l_c^{-1}$$

或

$$T \sim \left| \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial t} \right|^{-1} \gg \tau_c. \quad (1)$$

这样在长时间以后,可以认为体系的密度矩阵(或多体分布函数)近似于局部平衡的巨正则系综

$$\rho_{l,0} = e^{w_0} / \text{Tr } e^{w_0},$$

$$w_0 = - \int d\mathbf{r} \{ \beta(\mathbf{r}, t) [H(\mathbf{r}) + \mu(\mathbf{r}, t) N(\mathbf{r})] + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \}. \quad (2)$$

$\rho_{l,0}$ 只通过 β , $\mathbf{u}$, μ 而随时间变化,其中 $H(\mathbf{r})$, $N(\mathbf{r})$, $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 分别为能量密度、粒子密度及动量密度算子,并可以通过场算子 $\phi(\mathbf{r})$, $\phi^+(\mathbf{r})$ 写出,如 $N(\mathbf{r}) = \phi^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})$. 求出 $\rho_{l,0}$ 所满足的方程式,就可以直接得到 β , $\mathbf{u}$, μ (从而得到五个流体量)的方程。

反应扩散方程是最简单的一个流体方程

$$\frac{\partial}{\partial t} N_i(\mathbf{r}, t) = R_i(N) + D_i \nabla^2 N_i(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

其中 R_i 为第 i 组分的反应产生率。这个方程成立的条件可归结为

1. 只考虑密度的变化,而不去管速度分布,即要求

$$\tau_c \ll \tau_{ch} \quad \text{或} \quad l_{ch} \gg l_c.$$

这就意味着在反应的每一瞬间及任一小体积内体系都处于麦克斯韦分布中。

2. 化学反应率只涉及局部量,因而要求在反应自由程内各量的变化都很小,不均匀性很弱

$$l \gg l_{ch}.$$

3. 粒子数涨落很小,可以只讨论平均密度的变化。

对我们将要讨论的涨落有可能较大的体系,巨正则系综和方程(3)不再适用,我们将去掉最后一个条件而保持前两个要求

$$l \gg l_{ch} \gg l_c, \quad (4)$$

即涨落的变化相对于 τ_c (体系趋于局部平衡所需时间)是很慢的,因此可以用一个推广了

的局部平衡巨正则系综 ρ_l 来描述这种体系¹⁾,

$$\rho_l = e^w / \text{Tr } e^w, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} w &= -\beta H - \sum_n \int d\mathbf{r} \mu_n(\mathbf{r}, t) N^n(\mathbf{r}, t) \\ &= -\beta H - \int d\mathbf{r} \left\{ dz \lambda(z, \mathbf{r}, t) \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中

$$\lambda(z, \mathbf{r}, t) = \sum_n \mu_n(\mathbf{r}, t) z^n.$$

这里没有考虑宏观流动, 函数序列 $\{\mu_n\}$ 起着普通化学势的作用, 也是 $\mathbf{r}$ 和 t 的慢变函数. 从动力学的角度来看, 由于化学反应很弱, 粒子数变化得慢, 所以体系将首先从初始状态较快地(在 τ_c 时间内)趋于广义局部平衡巨正则系综 ρ_l , 然后再缓慢地趋近均匀静止的定态. 因此, ρ_l 可以被看成总密度矩阵 ρ 中描述慢变流体力学量的子矩阵, 它要满足如下要求:

$$\overline{N^s(\mathbf{r}, t)} = \text{Tr } N^s(\mathbf{r}) \rho(t) = \text{Tr } N^s(\mathbf{r}) \rho_l(t)$$

$$\text{或} \quad f_l(z, \mathbf{r}, t) = \text{Tr } \delta(z - N(\mathbf{r})) \rho(t) = \text{Tr } \delta(z - N(\mathbf{r})) \rho_l(t). \quad (7)$$

为此我们可以运用投影算子技术: 取 $P_l(t)$ 为把一个力学量(包括密度矩阵)投影成其慢变(流体运动)部分的算子^[6]

$$\begin{aligned} P_l(t)X &= \rho_l \text{Tr } X + \int d\mathbf{r} \int dz \frac{\delta \rho_l}{\delta f_l(z, \mathbf{r}, t)} [-f_l(z, \mathbf{r}, t) \text{Tr } X \\ &\quad + \text{Tr } \delta(z - N(\mathbf{r})) X]. \end{aligned} \quad (8)$$

它具有如下性质:

$$P_l(t)P_l(t) = P_l(t)$$

及

$$P_l(t)P_l(t') = P_l(t),$$

$$P_l(t)\rho(t) = \rho_l(t),$$

$$P_l(t) \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_l(t). \quad (9)$$

$\rho_l(t)$ 所满足的慢变运动方程可以通过对 $\rho(t)$ 满足的刘维方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -iL\rho(t) \quad (10)$$

作投影而得到, 这里 L 是刘维算子(由弹性散射和化学反应相互作用组成). 分别用 $P_l(t)$ 及 $Q_l(t) = 1 - P_l(t)$ 作用于 (10) 式后得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_l(t) &= -iP_l(t)L\rho_l(t) - iP_l(t)LQ_l(t)\rho(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} Q_l(t)\rho(t) &= -iQ_l(t)L\rho_l(t) - iQ_l(t)LQ_l(t)\rho(t), \end{aligned} \quad (11)$$

1) 为了便于讨论, 这里只写出了一种组分的情况. 对多组分体系, 可以推广成

$$\begin{aligned} w &= -\beta H - \sum_i \sum_n \int d\mathbf{r} \mu_n^{(i)}(\mathbf{r}, t) N_i^n(\mathbf{r}), \\ N_i(\mathbf{r}) &= \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

其中第二个方程有形式解

$$Q_l(t)\rho(t) = -i \int_0^t U_l(t, t_1) Q_l(t_1) L \rho_l(t_1) dt_1 + U_l(t, 0) Q_l(0) \rho(0),$$

其中传播算子 $U_l(t, t_1) = U_l(t - t_1)$ 满足方程

$$\frac{\partial}{\partial t} U_l(t, t_1) + i Q_l(t) L Q_l(t) U_l(t, t_1) = \delta(t - t_1) \quad (12)$$

或者写成编时乘积形式

$$U(t - t_1) = T \exp \left(-i \int_{t_1}^t Q_l(s) L ds \right). \quad (12)'$$

故最后可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_l = & -i P_l(t) L \rho_l - P_l(t) L \int_0^t dt_1 U_l(t, t_1) Q_l(t_1) L \rho_l(t_1) \\ & - i P_l(t) L U(t, 0) Q_l(0) \rho(0). \end{aligned} \quad (13)$$

考虑到 $\rho(t)$ 以 τ_c 为时间尺度趋近于 $\rho_l(t)$, 而 $U(t, t_1)$ 描写的只是总密度矩阵中非 ρ_l 部分的运动(仅和 $Q_l L Q_l$ 有关), 故在 $t \gg \tau_c$ 时, 最后一项 $U_l(t, 0) Q_l(0) \rho(0)$ 已经衰减得接近于零; 而且积分项中的 $\rho_l(t_1)$ 可以近似地取成 $\rho_l(t)$, 再取 $t \rightarrow \infty$, 得

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_l(t) = -i P_l(t) L \rho_l(t) - \theta(t) \rho_l(t), \quad (14)$$

$\theta(t)$ 为含时间的弛豫算子

$$\begin{aligned} \theta(t) = & P_l(t) L \left(\int_0^\infty dt_1 U_l(t, t_1) Q_l(t_1) \right) L P_l(t) \\ = & P_l(t) L R L P_l(t). \end{aligned} \quad (15)$$

从(13)式得到(14)式时作的考虑就是通常说的马尔科夫近似, 这是取 $P_l(t)$ 为慢变投影算子的结果. R 的实部破坏了时间反演不变性, 描述了弛豫过程. R 对相互作用展开的最低阶是能量守恒因子 $\pi \delta(L_0)$, L_0 是体系自由运动刘维算子.

二

为了讨论密度涨落的运动方程, 引入密度特征函数¹⁾

$$G(y, \mathbf{r}, t) = \langle e^{yN(\mathbf{r})} \rangle_t,$$

定义

$$\langle X \rangle_t = \text{Tr } \rho_l X.$$

而密度涨落的各次矩为

$$\begin{aligned} \overline{N(\mathbf{r}, t)} &= \left. \frac{\partial}{\partial y} G \right|_{y=0}, \\ \overline{N^2(\mathbf{r}, t)} &= \left. \frac{\partial^2}{\partial y^2} G \right|_{y=0}, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (16)$$

1) 对多组分情况有 $G(y_1, y_2, \dots, t)$, 并有

$$\overline{N_i^j N_k^l(\mathbf{r}, t)} = \frac{\partial^j}{\partial y_i^j} \frac{\partial^k}{\partial y_k^k} G \Big|_{y=0}.$$

不难看出, 这里的 G 就是文献 [4] 中定义的广义 Master 方程生成函数 $G(y, \mathbf{r}, t) \sim \sum_N (y+1)^N P(N, \mathbf{r}, t)$. 特征函数 G 也可以写成

$$G(y, \mathbf{r}, t) = \int dz e^{yz} f_t(z, \mathbf{r}, t). \quad (17)$$

因此为了求出 G 所满足的方程, 只需先求出 f_t 满足的方程.

由于只考虑体系的时空慢变行为 (μ_n 都是时空的慢变函数), 故可以把 (14) 式中的密度算子 $N(\mathbf{r})$ 看成是 $\phi^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})$ 在 $\mathbf{r}$ 附近一个宏观小而微观大体积 $\Delta(\mathbf{r})$ 中的平均值,

$$N(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta(\mathbf{r})} \int_{\Delta(\mathbf{r})} \phi^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

有

$$\Delta(\mathbf{r})\bar{N} \gg 1,$$

N 为总粒子数 $N = \int N(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. 利用 $L = \int d\mathbf{r} L(\mathbf{r})$, 有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) &= i \int_{\Delta(\mathbf{r})} \frac{d\mathbf{r}_1}{\Delta(\mathbf{r})} L \phi^+(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_1) \\ &= i \int d\mathbf{r}_2 \int_{\Delta(\mathbf{r})} \frac{d\mathbf{r}_1}{\Delta(\mathbf{r})} L(\mathbf{r}_2) \phi^+(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_1) \\ &= i \int d\mathbf{r}_2 \int_{\Delta(\mathbf{r})} \frac{d\mathbf{r}_1}{\Delta(\mathbf{r})} K_1(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ &= i \frac{1}{\Delta(\mathbf{r})} \int_{\Delta(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_1 K_1(\mathbf{r}_1), \end{aligned}$$

其中 $K_1 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 是 $H(\mathbf{r}_2)$ 和 $\phi^+(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1)$ 作交换关系时得到的结果. 考虑到

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dt} N(\mathbf{r}), N(\mathbf{r}) \right] &= i \frac{1}{\Delta^2(\mathbf{r})} \int_{\Delta(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_1 \int_{\Delta(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_2 [K_1(\mathbf{r}_1), \phi^+(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)] \\ &= \frac{i}{\Delta^2(\mathbf{r})} \int_{\Delta(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_1 K_2(\mathbf{r}_1). \end{aligned}$$

因而有

$$\begin{aligned} \left\| \left[\frac{d}{dt} N(\mathbf{r}), N(\mathbf{r}) \right] \right\| &\sim |\Delta\bar{N}|^{-1} \left\| N(\mathbf{r}) \frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) \right\| \\ &\ll \left\| N(\mathbf{r}) \frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) \right\|. \end{aligned}$$

这样任何 $N(\mathbf{r})$ 的函数 $f(N) = \sum_n a_n N^n(\mathbf{r})$ 在 L 作用下都可以近似取成

$$\begin{aligned} Lf(N) &= \sum_n a_n \{ (LN)N^{n-1} + N(LN)N^{n-2} + \dots \} \\ &\simeq f'(N)LN(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18)$$

这是我们以后计算中经常用到的, 称为准经典近似, 即基本上可以把 $N(\mathbf{r})$ 看成经典场算子.

为了进一步计算, 引入海森堡绘景中的投影算子

$$P(t) = \rho_i^{-1}(t) P_i(t) \rho_i(t),$$

有
及

$$P^2(t) = P(t)$$

$$P(t)A = \langle A \rangle_l + \int d\mathbf{r} \int dz \frac{\delta W(t)}{\delta f_l(z, \mathbf{r}, t)} \langle \Delta_l \delta(z - N(\mathbf{r})), \Delta_l A \rangle_l, \quad (19)$$

其中 $\Delta_l A = A - \langle A \rangle_l$. 很容易证明有

$$\langle AP(t)B \rangle_l = \langle BP(t)A \rangle_l, \quad (20)$$

$$\langle ALB \rangle_l = -\langle (\hat{L}A)B \rangle_l, \quad (21)$$

其中 $\hat{L} = \rho_l^{-1} L \rho_l$. 在准经典近似下, 可以把 (15) 式写成

$$\frac{d}{dt} \rho_l \simeq \left(\frac{d}{dt} W \right) \rho_l,$$

而

$$\frac{d}{dt} W = -iP(t)LW - P(t)\hat{L}\hat{R}Q(t)LW, \quad (22)$$

其中 $\hat{R} = \rho_l^{-1} R \rho_l$. 所以分布函数的变化率为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_l(z, \mathbf{r}, t) &= \text{Tr} \delta(z - N(\mathbf{r})) \frac{d}{dt} \rho_l = \left\langle \delta(z - N(\mathbf{r})) \frac{d}{dt} W \right\rangle_l \\ &= i \langle \delta(z - N) PLW \rangle_l - \langle \delta(z - N) P \hat{L} \hat{R} Q LW \rangle_l. \end{aligned} \quad (23)$$

(23) 式右边第一项可进一步变成

$$\begin{aligned} \langle \delta(z - N(\mathbf{r})) P(t) LW \rangle_l &= \langle LW, P(t) \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_l \\ &= \text{Tr} P(t) \delta(z - N(\mathbf{r})) L \rho_l \\ &= -\langle LP(t) \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_l; \end{aligned} \quad (24)$$

而第二项可变成

$$\begin{aligned} &\langle \delta(z - N(\mathbf{r})) P(t) \hat{L} \hat{R} Q(t) LW \rangle_l \\ &= -\langle LP(t) \delta(z - N(\mathbf{r})), \hat{R} Q(t) LW \rangle_l \\ &= -\langle LW, QRLP \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_l \\ &= \langle LQRLP \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_l, \end{aligned}$$

其中

$$R = \int_0^\infty \exp \left(-i \int_0^t L Q_l(t_1) dt_1 \right) dt.$$

最后可以证明(见附录一)

$$P(t) \delta(z - N(\mathbf{r})) = \delta(z - N(\mathbf{r})). \quad (\text{A.1})$$

进一步的计算需要考虑体系哈密顿量的具体形式, 一般它由三部份组成

$$H = H_0 + H_c + H_{ch}.$$

H_0 是自由运动哈密顿量, 通常可写成

$$-\int \phi^+(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2m} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2m} \int (\nabla \phi^+(\mathbf{r})) \nabla \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

因而可以有 $L_0 N(\mathbf{r}) = -\mathbf{V} \cdot \nabla N(\mathbf{r})$, 在经典理论中 $\mathbf{V}$ 为粒子无规的热运动速度, 在量子理论中可以写成 $\mathbf{V} = \frac{1}{m} [\nabla(\phi^+(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}))](\phi^+(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}))^{-1}$. H_c 为粒子间的弹性

相互作用, 如果力程很短, $\Delta^{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \gg l_c$, 则近似地有 $L_c N(\mathbf{r}) = 0$. H_{ch} 是引起化学反应的哈密顿量, $L_{ch} N(\mathbf{r}) \approx 0$, 但不再仅仅是粒子数的函数 (一般是场算子 $\phi(\mathbf{r})$ 及 $\phi^+(\mathbf{r})$ 的函数). 在 (24) 式中取准经典近似

$$L\delta(z - N) \simeq -(LN) \frac{d}{dz} \delta(z - N),$$

考虑到

$$\langle (L_0 + L_{ch})N(\mathbf{r})f(N) \rangle_l = 0,$$

则可以得到

$$\frac{\partial}{\partial t} f_l(z, \mathbf{r}, t) = \left\langle LQR(LN) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l. \quad (25)$$

下面只讨论散射和化学反应都很弱的情况, 这时 (25) 式中的 LN 可以近似取成

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f_l(z, \mathbf{r}, t) &= \left\langle L_0QR(L_0N) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l \\ &\quad + \left\langle L_{ch}QR(L_{ch}N) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l. \end{aligned}$$

这两项分别对应于扩散项及化学反应项, 下面分别讨论. 先看扩散部分

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} f_l \right)_d &= \left\langle L_0QR(L_0N) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l \\ &= \nabla \cdot \left\langle \mathbf{VRV} \cdot (\nabla N(\mathbf{r})) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l. \end{aligned}$$

在 R 式的被积函数指数上的 $Q_l L Q_l$ 中除 L_0 外还必须计入 L_c , 而且在对 L_c 作展开时要取无穷多项求和 (与一般多体理论中用微扰展开求扩散系数相类似). 由于 $l_c \ll \Delta^{\frac{1}{2}}$, 在每个 $\mathbf{r}$ 附近的小体积中, $\mathbf{VRV}$ 可以取对麦氏分布 $\rho_0 = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H}$ 求平均后的值 $\langle \mathbf{VRV} \rangle_0 = D_s \mathbf{I}$, D_s 即是自扩散系数, 而 $\mathbf{I}$ 为单位矩阵. 这样

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} f_l \right)_d &= \left\langle L_0QR(L_0N) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l \\ &= \nabla D_s \nabla \cdot \left\langle N(\mathbf{r}) \frac{d}{dz} \delta(z - N) \right\rangle_l \\ &\quad + \nabla D_s \cdot \left\langle N(\nabla N) \frac{d^2}{dz^2} \delta(z - N) \right\rangle_l \\ &\simeq D_s \nabla^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\langle N^n(\mathbf{r}) \frac{d^n}{dz^n} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_l, \end{aligned} \quad (26)$$

其中已经近似取 D_s 为常数. 把 (26) 式乘上 e^{yz} 对 z 积分后可得特征函数 G 的扩散方程

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} G(y, \mathbf{r}, t) \right)_d = D_s \nabla^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} y^n \frac{d^n}{dy^n} G(y, \mathbf{r}, t), \quad (26)'$$

其中第一项正是文献[4]中广义 Master 方程的扩散项.

再看化学反应部分

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f_l \right)_{ch} = -\langle L_{ch} R L_{ch} \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_l. \quad (27)$$

这一项比较复杂,在坐标空间很难通过场算子给出准确的化学反应哈密顿量(特别是对于自催化等复杂的化学反应体系),同时 R 的处理也不很直观. 本文只打算给出一个半唯象的量子理论,由此可以给出 R 的物理含义并能更清楚地理解前面取过的一些近似过程的意义,同时它还能得到对唯象反应项的修正项.

以单分子反应为例,



其中涉及的场算子有 $\phi_A^+(\mathbf{r})$, $\phi_A(\mathbf{r})$ 及 $\phi^+(\mathbf{r})$, $\phi(\mathbf{r})$. 由于不考虑速度分布及同种粒子的相互作用,可以取模型哈密顿量

$$H_{\text{ch}} = g \int d\mathbf{r} (\phi_A^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + \phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}))$$

及相应的模型场算子运动方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi^+(\mathbf{r}) = ig\phi_A^+(\mathbf{r}), \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_A^+(\mathbf{r}) = ig\phi^+(\mathbf{r}) - \nu\phi_A^+(\mathbf{r}), \quad (28)'$$

其中 ν 是唯象引入的弛豫系数,表示 A 种粒子有一个粒子数很大的比较稳定的源. 由此可得

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\mathbf{r}) = -ig(\phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_A^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})) \quad (29)$$

及

$$\frac{\partial}{\partial t} N_A(\mathbf{r}) = -ig(\phi_A^+(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) - \phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r})) - 2\nu(N_A(\mathbf{r}) - N_A). \quad (29)'$$

(29)' 式中已假定 $N_A(\mathbf{r})$ 在时间尺度 $(2\nu)^{-1} (\ll \tau_{\text{ch}} \sim g^2)$ 内很快弛豫到常数值 N_A . 由 (28) 及 (28)' 式还可以得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}) = -ig(N_A(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r})) - \nu\phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}).$$

利用 $|\nu| \gg |g|$, 可以通过“绝热近似”得到

$$\phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}) = -i \frac{g}{\nu} (N_A(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r})).$$

从而有

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\mathbf{r}) = -\frac{2g^2}{\nu} (N_A(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r})), \quad (30)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_A(\mathbf{r}) = -\frac{2g^2}{\nu} (N_A(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r})) - 2\nu(N_A(\mathbf{r}) - N_A). \quad (30)'$$

再一次对 (30)' 式取绝热近似, 可得

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\mathbf{r}) = \frac{2\nu g^2}{\nu^2 + g^2} (N_A - N(\mathbf{r})) \simeq \frac{2g^2}{\nu} (N_A - N(\mathbf{r})), \quad (30)''$$

其中 $N(\mathbf{r})$ 仍为场算子, 而 N_A 为常数. 从算子运动方程的推导过程可以看出, 第一次取绝热近似相当于前面求 ρ_i 运动方程中的马尔科夫近似, 因为 $\phi^+(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r})$ 属于 Q_i 空间, 是快变的. 第二次取绝热近似则相当于把 A 类分子的密度取为常数. 如果在 (27) 式中

代入模型的哈密顿量, 作对易关系后, 可以发现我们从模型运动方程得出的 (30)'' 式实际上相当于 (27) 式的一部分:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f_l\right)_{\text{ch1}} = \left\langle (L_{\text{ch}} R L_{\text{ch}} N(\mathbf{r})) \frac{d}{dz} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_l, \quad (31)$$

而且 (31) 式中的 R 相当于 ν^{-1} , 这在物理上可解释成对 R 取弛豫时间近似. 同样, 可以得到 (27) 式中的另一项

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} f_l\right)_{\text{ch2}} &= -\frac{g^2}{\nu} \left\langle (\phi_A^+ \phi - \phi^+ \phi_A)^2 \frac{d^2}{dz^2} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_l \\ &\simeq \frac{2g^2}{\nu} N_A \left\langle N(\mathbf{r}) \frac{d^2}{dz^2} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_l. \end{aligned} \quad (31)'$$

最后可以得到半唯象的特征函数方程

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} G(y, z, t)\right)_{\text{ch}} = \left(\frac{2g^2}{\nu} N_A y - \frac{2g^2}{\nu} y \frac{\partial}{\partial y}\right) G + \frac{2g^2}{\nu} N_A y^2 \frac{\partial}{\partial y} G, \quad (32)$$

其中第一项就是广义 Master 方程中的化学反应部分; 第二项表示本理论对唯象理论的修正, 它对涨落的分布函数有贡献, 但并不改变涨落波的波谱.

在附录二中, 我们用模型哈密顿量类似地讨论了自催化过程的情况, 也得出相似结论.

三

这样, 从微观运动出发, 我们得到了描述化学反应体系的 Master 方程. 以单分子过程为例,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(y, \mathbf{r}, t) &= \left\{ \left(k_1 y - k_2 y \frac{\partial}{\partial y} \right) G + D \nabla^2 y \frac{\partial}{\partial y} G \right\} \\ &+ \left\{ D \nabla^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} y^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} G + k_1 y^2 \frac{\partial}{\partial y} G \right\}, \end{aligned} \quad (33)$$

其中第一部分相当于文献[4]的生成函数方程, 第二部分是统计理论得到的修正项. (33) 式的均匀定态解为

$$G_0 = \left(1 - \frac{k_1}{k_2} y \right)^{-1}, \quad (34)$$

其中

$$k_1 = \frac{2g^2 N_A}{\nu}, \quad k_2 = \frac{2g^2}{\nu}.$$

由于定态涨落显然偏离泊松分布, 我们在 G_0 附近线性化 (33) 式, 令 $G = G_0(1 + \delta G)$, 结果有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta G &= \left(k_1 y - k_2 y \frac{\partial}{\partial y} + k_2 y^2 \frac{\partial}{\partial y} \right) \delta G + D \nabla^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} y^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} \delta G \\ &+ D (\nabla^2 \delta G) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} y^n \frac{\partial^n}{\partial y^n} \ln G_0. \end{aligned} \quad (35)$$

令

$$\delta G \alpha e^{-\lambda t + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_y} P(1 + a_1 y + \cdots),$$

可以得到 P 阶涨落波的色散关系

$$\begin{aligned} \lambda_k^{(1)} &= k_2 + Dk^2 \\ \lambda_k^{(2)} &= 2k_2 + 3Dk^2 \\ &\vdots \\ \lambda_k^{(P)} &= Pk_2 + (2^P - 1)Dk^2 \\ &= P(k_2 + Dk^2) + Dk^2 \sum_{n=2}^P \frac{P!}{n!(P-n)!}. \end{aligned} \quad (36)$$

由此可见扩散修正项对涨落波谱有相当的影响,如果在临界点失稳的是 $k=0$ 的模式,则正如唯象理论中讨论的那样,在这点各阶涨落波都失稳. 若在临界点上失稳的平均密度波 $k \neq 0$, 则不一定会导致各阶涨落波都同时失稳. 这时,对临界行为作进一步讨论是很有意义的.

最后,把我们的讨论概述如下: 我们整个讨论所要求的条件是 $l \gg l_{ch} \gg l_c$, 这实际上和反应扩散方程的要求一致. 在分析了体系趋向平衡的性质后,引入了推广的局部平衡巨正则系综,并对其满足的慢变运动方程取了马尔科夫近似. 这两点在我们取的条件,从物理上来看是合理的,也符合一般非平衡态理论的基本作法. 但本工作对扩散及化学反应过程的讨论基本上是半唯象的(特别是化学反应部分),这实质上是对 R 取了弛豫时间近似. 进一步细致的讨论必然要涉及粒子在速度空间的分布以及化学反应的微观过程. 因此本工作仅仅是从微观角度出发讨论化学反应过程(特别是涨落行为)的一个初步尝试.

本文的结果表明,唯象的广义 Master 方程及其主要结论基本上是正确的,但涨落波谱可能会有修正,以使临界点上各阶涨落波不全失稳. 作者们曾经从空间分格的“多变量 Master 方程”出发,解出单分子反应各阶涨落波谱^[7],那里也得到了和本文类似的结果. 考虑到微观理论对涨落波谱的修正来自扩散项,因此有必要进一步分析扩散过程.

附 录 一

根据投影算子 $P(t)$ 的定义,有

$$\begin{aligned} P(t)\delta(z - N(\mathbf{r})) &= \langle \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_t + \int d\mathbf{r}_1 \int dz_1 \frac{\delta W_1}{\delta f_t(z_1, \mathbf{r}_1, t)} \\ &\quad \times \langle \Delta_1 \delta(z_1 - N(\mathbf{r}_1)) \rangle, \Delta_1 \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_t, \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int d\mathbf{r} \int dz \delta(z - N(\mathbf{r})) \lambda(z, \mathbf{r}, t) \\ &\quad + \ln \text{Tr} \exp \left\{ - \int d\mathbf{r} \int dz \delta(z - N(\mathbf{r})) \lambda(z, \mathbf{r}, t) \right\}. \end{aligned}$$

由于

$$\frac{\delta W_1}{\delta \lambda(z, \mathbf{r}, t)} = - \Delta_1 \delta(z - N(\mathbf{r}))$$

及

$$\begin{aligned}\frac{\delta f_i(z, \mathbf{r}, t)}{\delta \lambda(z_i, \mathbf{r}_i, t)} &= \text{Tr} \delta(z - N(\mathbf{r})) \frac{\delta \rho_i}{\delta \lambda(z_i, \mathbf{r}_i, t)} \\ &= -\langle \Delta_i \delta(z - N(\mathbf{r})) \Delta_i \delta(z_i - N(\mathbf{r}_i)) \rangle_i,\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}P(z) \delta(z - N(\mathbf{r})) &= \langle \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_i - \int d\mathbf{r}_i \int dz_i \frac{\delta W_1}{\delta f_i(z_i, \mathbf{r}_i, t)} \\ &\quad \times \frac{\delta f_i(z_i, \mathbf{r}_i, t)}{\delta \lambda(z, \mathbf{r}, t)} \\ &= \langle \delta(z - N(\mathbf{r})) \rangle_i + \Delta_i \delta(z - N(\mathbf{r})) \\ &= \delta(z - N(\mathbf{r})).\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

附 录 二

对具有自催化的反应体系,取下列模型哈密顿量:

$$\begin{aligned}H &= g_1 \int d\mathbf{r} (\psi^+(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_A^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})) \\ &\quad + g_2 \int d\mathbf{r} (\phi_A^*(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r})).\end{aligned}$$

在海森堡绘景中取场算子的模型运动方程为

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \psi^+ &= ig_1 \phi_A^* + i2g_2 \phi_A^* \psi^+ \psi + ig_2 \psi^+ \psi^+ \phi_A, \\ \frac{d}{dt} \phi_A^* &= ig_1 \psi^+ + ig_2 \psi^+ \psi^+ \psi - \nu \phi_A^*.\end{aligned}$$

由此可得密度算子的运动方程

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) &= -ig_1(\psi^+ \phi_A - \phi_A^* \psi) - i2g_2(\psi^+ \psi^+ \phi_A - \phi_A^* \psi^+ \psi) \\ &\quad - ig_2(\psi^+ \phi_A^* \psi - \psi^+ \psi^+ \phi_A \psi).\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

同时也可以计算 $\psi^+ \phi_A$, $\psi^+ \psi^+ \phi_A$ 及 $\psi^+ \phi_A^* \psi$ 的运动方程。由于它们都只含有 ϕ_A^* 的一次项,故都含有衰减项 ν 。取绝热近似后代入 (A.2) 式,再假定 $g_2 N_A \ll g_1$, 则在 (A.2) 式中只需要取 g_1^2 及 $g_1 g_2$ 项,最后取准经典近似可得

$$\frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) = \frac{g_1^2}{\nu} (N_A(\mathbf{r}) - N(\mathbf{r})) + \frac{8g_1 g_2}{\nu} N_A(\mathbf{r}) N(\mathbf{r}) - \frac{4g_1 g_2}{\nu} N^2(\mathbf{r}).$$

取 $N_A(\mathbf{r}) \sim N_A$, 则有

$$\frac{d}{dt} N(\mathbf{r}) = k_1 - k_2 N(\mathbf{r}) - k_3 N^2(\mathbf{r}),$$

其中

$$k_1 = \frac{2g_1^2}{\nu} N_A, \quad k_2 = \frac{2g_1^2}{\nu} - \frac{8g_1 g_2}{\nu} N_A, \quad k_3 = \frac{4g_1 g_2}{\nu}.$$

而和 (31)' 式相应的微观理论给出的修正项为

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial t} f_i\right)_{\text{ch}_2} &= -\frac{1}{\nu} \left\langle \left\{ g_1(\phi_A^* \psi - \psi^+ \phi_A) + 2g_2(\phi_A^* \psi^+ \psi \phi - \psi^+ \psi^+ \phi_A \psi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + g_2(\psi^+ \psi^+ \phi_A \psi - \psi^+ \phi_A^* \psi \phi) \right\}^2 \frac{d^2}{dz^2} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{\nu} \left\langle (2g_1^2 N_A N(\mathbf{r}) + 12g_1 g_2 N_A N^2(\mathbf{r})) \right. \\ &\quad \left. \times \frac{d^2}{dz^2} \delta(z - N(\mathbf{r})) \right\rangle_i.\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

相应的特征函数方程为

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} G\right)_{\text{ch}_2} = k_1 y^2 \frac{\partial}{\partial y} G + 3k_3 N_A y^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} G, \quad (\text{A.4})$$

其中最后一项是自催化过程特有的贡献。

参 考 文 献

- [1] MMR. Willians, Random Processes in Nuclear Reactors, Pergamen Press, (1974).
- [2] L. Pa'l, *II Nuovo Cimento, Supp.* VII, (1958). 25.
- [3] S. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organization in Non-Equilibrium System, Wiley-Interscience, New-York, (1977).
- [4] 霍裕平, 物理学报, **31** (1982), 516.
- [5] C. I. Ivanov, *Physica A*, **101**(1980), 289.
- [6] Kyozi Kawasaki, J. D. Gunton, *Phys. Rev. A*. **8**(1973), 2048; B. Robertson, *Phys. Rev.*, **144** (1966), 151.
- [7] 陈正雄、霍裕平, 物理学报, **32** (1983), 285.

THE STATISTICAL THEORY OF CHEMICAL REACTIONS

HUO YU-PING HU XI-WEI

(Institute of Plasma Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this article, a quantum statistical theory of fluctuation in chemical reaction systems has been developed. Starting from the Liouville equation, the equation for characteristic function and distribution function of density fluctuation has been obtained by projection operator method. The results confirm our previous phenomenological theory. Finally, the correction terms of statistical theory and its influences on spectrum of fluctuation waves has been discussed.