

三分子反应模型涨落的临界行为

张 澄 霍 裕 平

(中国科学院等离子体物理研究所)

1982年4月27日收到

提 要

本文讨论了三分子反应模型在 $1 + k_3 A^2 < \left[1 + A \left(\frac{k_3 D_1}{D_2} \right)^{1/2} \right]^2$ 情况下的临界行为. 由于在临界点附近不稳定模式是空间均匀的, 因此可由总粒子数满足的生-灭方程来讨论. 我们引入了涨落波的幅度作为描述涨落分布突变的参数. 在利用重整化方法回避了定态解在临界点上涨落发散所引起的困难后, 得到了描述平均密度及涨落分布临界行为的广义 Landau-Ginzburg 方程.

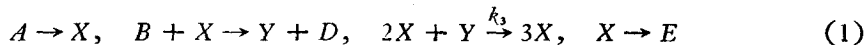
解析及数值分析表明, 当 B 增大越过临界点 B_m , 平均密度达到周期变化的稳态, 这和反应扩散方程结果是一致的, 涨落二阶矩一般也达到一周期稳态, 振幅很大而且主要由平均密度振动的幅度所决定. 因此从涨落分布的突变来看, B_m 并不与典型的二类相变类似.

人们已经知道, 非平衡体系在其临界点上下, 不仅某些宏观量产生突变, 而且这些宏观量的涨落行为(其涨落分布, 或各阶矩)也会有突变^[1,2]. 研究讨论得比较清楚的例子是激光^[3]. 当光泵强度由小增大超过阈值后, 不仅相干光的强度不再为零, 而且光子分布由高斯型转为泊松型. 在化学反应体系中, 密度涨落分布随不同的反应机构而不同^[4], 因而在临界点附近涨落分布突变的内容将更为丰富. 我们要强调指出的是, 这里所指的是离开临界点不特别近处涨落分布的变化(包括涨落幅度), 而不是“临界涨落”问题(距离临界点非常近处软化的模式引起的涨落), 因而基本上还是属于 Landau-Ginzburg 方程(以下简称 L-G 方程)所讨论的范围. 当然, 这种涨落分布的变化也会在“临界涨落”现象中有所反映.

应该说, 对临界点附近涨落分布变化还很少有比较系统的讨论. 在激光量子理论中, 也只是在忽略原子动力效应(绝热近似)后计算了空间均匀定态分布的变化. 空间不均匀效应以及非绝热近似的后果并不清楚. 很容易想到, 如果将涨落分布变化也看成临界行为的一部分, 则在分析临界行为时, 除了引入描述宏观量平均值的“序参数”以及讨论其变化外, 还应该引入描述涨落分布的“序参数”及得到相应的 L-G 方程. 典型分支理论的作法是分析体系的波谱及其在临界点附近的行为. 那些在临界点失稳模式的幅度即可取成为序参数.

在文献[1]中, 我们唯象地引入了带扩散项的广义 Master 方程, 从而解出了化学反应体系的波谱. 除了有通常反应扩散方程已经得到描述平均密度起伏的波外, 还有一系

列描述局部涨落分布畸变在空间传播的“涨落波”. 并由此, 将临界点附近涨落分布的突变看成是由失稳涨落波所形成的新的定态. 描述失稳涨落波振幅变化的 L-G 方程就给出了涨落分布的时空变化. 在文献 [2] 中我们分析了三分子反应模型(布鲁塞尔子)



各阶波的稳定性, 如图 1 所示. 其中 A, B 为 A, B 组元的密度(均匀的控制参数); k 为无穷介质中波的波矢, $B_n = \left[1 + A \left(\frac{k_3 D_1}{D_2}\right)^{1/2}\right]^2$, $B_m = 1 + k_3 A^2$, $k_c^2 = \left(\frac{k_3}{D_1 D_2}\right)^{1/2}$, D_1, D_2 为 X, Y 组分的扩散系数. 若 $B_n < B_m$, 则 B 由小增大首先是 k_c 一阶波(平均密度波)失稳, 此外还有一支二阶涨落波、一支三阶涨落波……同时也失稳. 由于这些都是纯耗散模, 因而是典型软模突变现象. 当 $B > B_n$ 后, 密度涨落的各阶矩都将出现空间结构. 一阶矩(平均密度)的结构仍完全由反应扩散方程决定, 而二阶、三阶矩的空间结构幅度则与一阶矩的幅度有关. 在文献 [2] 中我们对这种情况曾作了仔细的讨论.

当 $B_m < B_n$, 则 B 增大首先出现的是空间均匀各阶 $k = 0$ 模式都同时失稳. 由于这些模式在临界点 B_m 处频率都不为零, 因而是硬模突变, 即在临界点之上将出现周期振荡. 讨论如何处理硬模突变, 以及突变后涨落分布的性质是本文的主要内容. 分析 $B < B_m$ Master 方程定态解时可以看到, 涨落二阶矩将随 B 趋向 B_m 而发散, 本文将分析如何消除这种发散的类似于重整化的作法.

由于只涉及 $k = 0$ 的各阶模式, 我们将直接从没有扩散项的生-灭方程 (Master 方程) 出发. 因为一般说来高阶波并不影响低阶波的行为, 为了叙述简便, 只讨论一阶波及二阶波的临界行为.

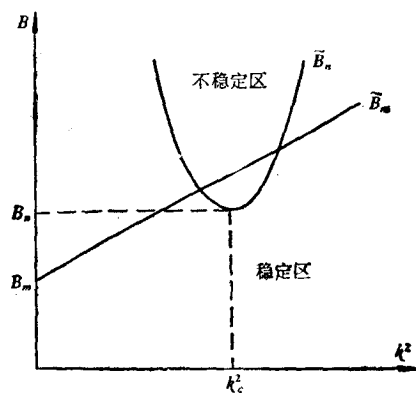


图 1

二

三分子反应模型 (1) 式的生-灭方程^[4]

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

其中 A, B, x, y 为 A, B, x, y 组分的总粒子数, $P(x, y, t)$ 为 x, y 的分布函数. 引入生成函数.

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

有

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

其定态解为

$$G_0 = \exp\{\phi_0(x, y)\},$$

$$\phi_0 = A\eta_1 + \frac{B}{k_3 A} \eta_2 + \frac{B}{k_3 A^2 + 1 - B} \left\{ A\eta_1^2 - 2A\eta_1\eta_2 + \frac{B}{k_3 A} \eta_2^2 \right\} + \dots \quad (4)$$

平均密度 $x_0 = A$, $y_0 = \frac{B}{k_3 A}$, 而二阶矩

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle - x_0 = \frac{AB}{k_3 A^2 + 1 - B},$$

$$\langle \Delta x \Delta y \rangle = -\frac{2AB}{k_3 A^2 + 1 - B},$$

$$\langle \Delta y^2 \rangle - y_0 = \frac{B^2}{k_3 A(k_3 A^2 + 1 - B)}.$$

当 $B \rightarrow B_m = k_3 A^2 + 1$, 定态解的所有二阶矩都发散.

取 G_0 附近的扰动为

$$\delta G = G_0 \phi(\eta_1, \eta_2) e^{-\lambda t}. \quad (5)$$

在小涨落近似(即 $\langle \Delta x^2 \rangle \ll x_0^2 \dots$) 下, 得到本征方程

$$\begin{aligned} -\lambda \phi = & B(\eta_2 - \eta_1) \frac{\partial}{\partial \eta_1} \phi - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \phi + k_3(\eta_1 + 1)^2(\eta_1 - \eta_2) \\ & \times \left\{ \left(\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \right)^2 \frac{\partial \phi}{\partial \eta_2} + 2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \frac{\partial \phi}{\partial \eta_1} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

在 $\eta_1 = \eta_2 = 0$ 附近展开

$$\phi_\rho(\eta_1, \eta_2) = h_\rho(\eta_1, \eta_2) \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} d_\rho(l_1, l_2) \eta_1^{l_1} \eta_2^{l_2},$$

h_ρ 为 η_1, η_2 的 ρ 阶齐次多项式, $\rho = 1, 2, 3, \dots$. $\rho = 1$ 为平均密度波, 有两支

$$\lambda_{1,2}^{(1)} = \frac{s_1 \pm \sqrt{s_1^2 - 4s_2}}{2},$$

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

在 $B_m = 1 + k_3 A^2$ 处都失稳, 此时 $\lambda_{1,2}^{(1)} = \pm i k_3^{1/2} A = \pm i \omega_0$, 这也就是反应扩散方程的结果. 二阶波有三支, 本征值分别为

$$\lambda_1^{(2)} = \lambda_1^{(1)} + \lambda_2^{(1)}, \lambda_2^{(2)} = 2\lambda_1^{(1)}, \lambda_3^{(2)} = 2\lambda_2^{(1)},$$

同样也都在 B_m 失稳, 频率分别为 $\pm 2\omega_0$.

0. 三阶以上波的讨论与此类似.

我们讨论 $B_m < B_n$ 的情况. 在临界点以上 ($B = B_m + r B_m, r \ll 1$) 体系粒子数涨落的各阶矩都在振荡. 由于 G_0 在临界点 B_m 发散, 我们无法如一般分支理论那样, 将分布函数对在临界点 B_m 上的各阶模式展开. 根据重整化的基本思想, 可以适当改变展

1) 以下左上角带括号的角标都表示涨落波的阶数.

开的模式来消除这种发散. 直接可以想到的是利用 B 点 (而不是 B_m) 的模式. 此时定态解 (当然不再稳定) 为

$$G_0 = \exp(\phi_0),$$

$$\phi_0 = A\eta_1 + \frac{B}{k_3 A} \eta_2 + b_1^0 \eta_1^2 + b_2^0 \eta_1 \eta_2 + b_3^0 \eta_2^2, \quad (7)$$

其中 $b_1^0 = -\frac{AB}{\gamma B_m}$, $b_2^0 = \frac{2AB}{\gamma B_m}$, $b_3^0 = \frac{B^2}{\gamma k_3 A B_m}$.

取 G_0 附近的扰动为 $\delta G = G_0 \tilde{\phi} e^{-\lambda t}$, 得到线性本征方程

$$-\lambda \tilde{\phi} = L_{B=B_m+\gamma B_m} \tilde{\phi}. \quad (8)$$

一阶波取为

$$\tilde{\phi} = d^{(1)}(1, 0)\eta_1 + d^{(1)}(0, 1)\eta_2 + d^{(1)}(2, 0)\eta_1^2 + d^{(1)}(1, 1)\eta_1\eta_2 + d^{(1)}(0, 2)\eta_2^2 + \dots$$

可以得到

$$\begin{pmatrix} \lambda^{(1)} + B - 1 & k_3 A^2 \\ -B & \lambda^{(1)} - k_3 A^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d^{(1)}(1, 0) \\ d^{(1)}(0, 1) \end{pmatrix} = 0.$$

于是有 $\lambda^{(1)} = \pm i\omega_0 + \Delta\lambda^{(1)}$, $\omega_0 = \sqrt{k_3 A^2}$,

$$\Delta\lambda^{(1)} = -\frac{\gamma B_m}{2} \mp \frac{\gamma^2 B_m^2}{8\omega_0} i + \dots. \quad (9)$$

本征矢量 (零阶) 可写成

$$d_{1,2}^{(1)} = \begin{pmatrix} d^{(1)}(1, 0) \\ d^{(1)}(0, 1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \mp \frac{i}{\omega_0} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

其共轭矢量为

$$\hat{d}_{1,2}^{(1)} = (\hat{d}^{(1)}(1, 0), \hat{d}^{(1)}(0, 1)) = \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\omega_0}{2} i, \pm \frac{\omega_0}{2} i \right).$$

为了讨论涨落二阶矩的行为, 我们还得计算一阶波的二阶系数

$$d_{1,2}^{(1)}(2) = \begin{pmatrix} d^{(1)}(2, 0) \\ d^{(1)}(1, 1) \\ d^{(1)}(0, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-B}{\pm 3i\omega_0} \left[\left(\frac{-4\omega_0^2}{\gamma B_m} + \frac{4\omega_0^4}{\gamma B_m} \right) \pm i \frac{8\omega_0^3}{\gamma B_m} \right] \\ \frac{-B}{\pm 3i\omega_0} \left[\left(\frac{4\omega_0^2}{\gamma B_m} - \frac{8\omega_0^4}{\gamma B_m} \right) \pm i \left(\frac{-8\omega_0}{\gamma B_m} - \frac{8\omega_0^3}{\gamma B_m} \right) \right] \\ \frac{-B}{\pm 3i\omega_0} \left[\left(-\frac{8}{\gamma B_m} + \frac{8\omega_0^2}{\gamma B_m} + \frac{4\omega_0^4}{\gamma B_m} \right) \pm i \frac{12\omega_0}{\gamma B_m} \right] \end{pmatrix}. \quad (11)$$

这两支波的本征值及一阶矩的值 ((10) 式) 都可以由反应扩散方程得到. 由于

$$\lambda_{(1)}^{(1)} = -\frac{\gamma_1 B_m}{2} < 0,$$

它们都是不稳定的.

二阶波取为

$$\phi^{(2)} = d^{(2)}(2, 0)\eta_1^2 + d^{(2)}(1, 1)\eta_1\eta_2 + d^{(2)}(0, 2)\eta_2^2 + \dots$$

得到

$$\begin{pmatrix} \lambda + 2B - 2 & k_3 A^2 & 0 \\ -2B & \lambda + \gamma B_m & 2k_3 A^2 \\ 0 & -B & \lambda - 2k_3 A^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d^{(2)}(2, 0) \\ d^{(2)}(1, 1) \\ d^{(2)}(0, 2) \end{pmatrix} = 0. \quad (12)$$

很容易解出本征值

$$\lambda_1^{(2)} = \lambda_1^{(1)} + \lambda_2^{(1)}, \quad \lambda_2^{(2)} = 2\lambda_1^{(1)}, \quad \lambda_3^{(2)} = 2\lambda_2^{(1)}.$$

分别求出二阶波的本征矢量为

$$1) \quad \lambda_{(0)1}^{(2)} = 0$$

$$d_1^{(2)} = \begin{pmatrix} d_1^{(2)}(2, 0) \\ d_1^{(2)}(1, 1) \\ d_1^{(2)}(0, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ B \\ k_3 A^2 \end{pmatrix},$$

$$\hat{d}_1^{(2)} = (\hat{d}_1^{(2)}(2, 0), \hat{d}_1^{(2)}(1, 1), \hat{d}_1^{(2)}(0, 2)) = \frac{k_3 A^2}{2} \left(\frac{B}{k_3 A^2}, 1, 1 \right);$$

$$2) \quad \lambda_{(0)2}^{(2)} = 2i\omega_0$$

$$d_2^{(2)} = \begin{pmatrix} d_2^{(2)}(2, 0) \\ d_2^{(2)}(1, 1) \\ d_2^{(2)}(0, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 - \frac{2i}{\omega_0} \\ \frac{B-2}{\omega_0^2} + \frac{2i}{\omega_0} \end{pmatrix},$$

$$\hat{d}_2^{(2)} = (\hat{d}_2^{(2)}(2, 0), \hat{d}_2^{(2)}(1, 1), \hat{d}_2^{(2)}(0, 2)) = -\frac{\omega_0^2}{4} \left(\frac{B-2}{\omega_0^2} - \frac{2i}{\omega_0}, 1 - \frac{i}{\omega_0}, 1 \right);$$

$$3) \quad \lambda_{(0)3}^{(2)} = -2i\omega_0$$

$$d_3^{(2)} = \begin{pmatrix} d_3^{(2)}(2, 0) \\ d_3^{(2)}(1, 1) \\ d_3^{(2)}(0, 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 + \frac{2i}{\omega_0} \\ \frac{B-2}{\omega_0^2} - \frac{2i}{\omega_0} \end{pmatrix},$$

$$\hat{d}_3^{(2)} = (\hat{d}_3^{(2)}(2, 0), \hat{d}_3^{(2)}(1, 1), \hat{d}_3^{(2)}(0, 2)) = -\frac{\omega_0^2}{4} \left(\frac{B-2}{\omega_0^2} + \frac{2i}{\omega_0}, 1 + \frac{i}{\omega_0}, 1 \right).$$

这些波也都是不稳定的, 下面将进一步考虑生-灭方程的非线性项, 讨论它如何使那些不稳定波停止增长达到饱和(出现时间结构). 由 $B = B_m + \gamma B_m$ 波出发作展开, 避免了涨落的发散, 但频谱的修正 ($\Delta\lambda^{(1)}$ 及 $\Delta\lambda^{(2)} \dots$) 将进入序参数方程中, 从而将影响波饱和的状态.

三

我们从生-灭方程出发, 取

$$G(\eta_1, \eta_2, t) = G_0(\eta_1, \eta_2)(1 + \phi(\eta_1, \eta_2, t)),$$

则得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi = L_B \phi + N(\phi), \quad (13)$$

其中 L_B 为 (6) 式右方线性算子, ϕ_0 应由 (7) 式给出, N 为 (3) 式右方扣除 L_B 后对 ϕ 的非线性算子, 其中采用了“小涨落近似”^[1], 因而不存在对 ϕ_0 及 ϕ 的高阶微分项.

将 ϕ 的最高阶按 $\tilde{\phi}_i$ 展开

$$\delta_1 \phi = \sum_i A_i(\tau) \tilde{\phi}_i(\eta_1, \eta_2) e^{-i\omega_i t_0},$$

即有

$$\phi = \sum_i A_i(\tau) \tilde{\phi}_i(\eta_1, \eta_2) e^{-i\omega_i t_0} + \Delta\phi,$$

其中 i 标志在前面得到的一阶波及二阶波, 即 $\tilde{\phi}_i$ 满足 $L_B \tilde{\phi}_i = -(i\omega_i + \Delta\lambda_i) \tilde{\phi}_i$, A_i 为时间的慢变函数.

由 (13) 式得到

$$\left(L_B - \frac{\partial}{\partial t}\right) \Delta\phi = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \tau} A_i + \Delta\lambda_i A_i\right) \tilde{\phi}_i e^{-i\omega_i t_0} - N. \quad (14)$$

由于 $\Delta\phi$ 与 $\delta_1 \phi$ 相比是小量, 而 $\delta_1 \phi$ 是 $\sim 1/\gamma$ 的大量, 因而对于 N 应取 $N_2(\delta_1 \phi^2)$, $N_3(\delta_1 \phi^3)$, $N_4(\delta_1 \phi^4) \cdots$, 由 (3) 式得到 $N_4 \cdots$ 都为零, 即

$$N = N_2 + N_3. \quad (15)$$

方程 (14) 的可解条件即序参数 $\{A_i\}$ 所满足的 L-G 方程.

在文献 [2] 中曾指出, 要用各阶涨落波展开任一函数 $f(\eta_1, \eta_2)$, 我们不能如通常那样首先定义内积 (某种带权重的积分), 再计算 f 在各涨落波上的投影, 而只能直接应用比较系数法. 展开

$$\begin{aligned} f(\eta_1, \eta_2) &= \sum_{s, s'} f(s, s') \eta_1^s \eta_2^{s'} \\ &= \sum_{\rho=1}^{\rho+1} \sum_{j=1}^{\rho+1} f_{\rho, j} \phi_j^{(\rho)}, \end{aligned}$$

取

$$f^{(1)} = \begin{pmatrix} f(1, 0) \\ f(0, 1) \end{pmatrix}, \quad f^{(2)} = \begin{pmatrix} f(2, 0) \\ f(1, 1) \\ f(0, 2) \end{pmatrix} \cdots,$$

则

$$\begin{aligned} f_{1,1} &= d_1^{(1)} \cdot f^{(1)}, \quad f_{1,2} = d_2^{(1)} \cdot f^{(1)}, \\ f_{2,1} &= d_1^{(2)} \cdot (f^{(2)} - f_{1,1} \cdot d_1^{(1)}(2) - f_{1,2} \cdot d_2^{(1)}(2)), \\ &\cdots \end{aligned}$$

由此, 我们分析各非线性项 $N_2(\delta_1 \phi^2)$, $N_3(\delta_1 \phi^3)$ 对各阶波展开的情况.

$$N_2(\delta_1 \phi, \delta_1 \phi) = k_3 \left[\frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_2} \left(\frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial \phi_0}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_1} \frac{\partial \delta_1 \phi}{\partial \eta_2} \right] (\eta_1 + 1)^2 (\eta_1 - \eta_2) \quad (16)$$

的 η_1 或 η_2 一阶项来源于两个 $\delta_1 \phi$ 中的一阶波部分: $\delta_1^{(1)} \phi = A_1^{(1)} \tilde{\phi}_1^{(1)} + A_2^{(1)} \tilde{\phi}_2^{(1)}$ (因为 $\frac{\partial}{\partial \eta_{1,2}} \delta_1^{(1)} \phi$ 有常数项), 但两个一阶波 ($\sim e^{\pm i\omega_0 t}$) 合成的时间行为只能为 η 或 $\eta e^{\pm 2i\omega_0 t}$, 因

此 N_2 对一阶波的展开系数为零: $(N_2)_1^{(1)} = (N_2)_2^{(1)} = 0$. $N_2(\delta_1^{(1)}\psi, \delta_1^{(1)}\psi)$ 也包含 $\eta^2 e^{\pm 2i\omega_0 t}$ 及 η^2 项, 因而对二阶波展开可以得到非零的展开系数

$$\begin{aligned}(N_2)_1^{(2)} &= g_1 A_1^{(1)} A_2^{(1)}, \\(N_2)_2^{(2)} &= (g_2 + iq_2) A_1^{(1)2}, \\(N_2)_3^{(2)} &= (g_2 - iq_2) A_2^{(1)2},\end{aligned}\quad (17)$$

其中

$$\begin{aligned}g_1 &= 6k_3 A(1 + k_3 A^2)/\gamma B_m, \\g_2 &= B\left(\frac{2}{A} - \frac{k_3 A}{2}\right)/\gamma B_m, \\q_2 &= \frac{B}{\gamma B_m} \frac{2\omega_0}{A}.\end{aligned}$$

若 N_2 中某一 $\delta_1\psi$ 取二阶波项 $\delta_1^{(2)}\psi$, $\left(\delta_1^{(2)}\psi = \sum_{i=1}^3 A_i^{(2)} \tilde{\varphi}_i^{(2)}\right)$, 则虽然有 η^2 项, 但 t_0 的行为是 $e^{\pm i\omega_0 t}$, $e^{\pm 3i\omega_0 t}$, 因此对二阶波展开系数为零.

同样讨论 $N_3(\delta_1\psi^3) = k_3(2\eta_1 + 1)(\eta_1 - \eta_2)\left(\frac{\partial \delta_1\psi}{\partial \eta_1}\right)^2 \frac{\partial \delta_1\psi}{\partial \eta_2}$. 很容易看到 $N_3(\delta_1^{(1)}\psi, \delta_1^{(1)}\psi, \delta_1^{(1)}\psi)$ 中可以展得一阶波项

$$\begin{aligned}(N_3)_1^{(1)} &= \frac{1}{2} k_3 A_1^{(1)2} A_2^{(1)} \left(-3 - \frac{i}{\omega_0}\right), \\(N_3)_2^{(1)} &= \frac{1}{2} k_3 A_1^{(1)} A_2^{(1)2} \left(-3 + \frac{i}{\omega_0}\right).\end{aligned}\quad (18)$$

而 $N_3(\delta_1^{(1)}\psi, \delta_1^{(1)}\psi, \delta_1^{(1)}\psi)$ 可展得二阶波项

$$\begin{aligned}(N_3)_1^{(2)} &= k_3 \left[-6 A_1^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)} + \left(-3 + \frac{i}{\omega_0}\right) A_2^{(2)} A_2^{(1)2} + \left(-3 - \frac{i}{\omega_0}\right) A_3^{(2)} A_1^{(1)2} \right], \\(N_3)_2^{(2)} &= -\frac{k_3}{2} \left(3 + \frac{i}{\omega_0}\right) A_1^{(2)} A_1^{(1)2} - k_3 \left(6 + \frac{2}{\omega_0} i\right) A_2^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)}, \\(N_3)_3^{(2)} &= -\frac{k_3}{2} \left(3 - \frac{i}{\omega_0}\right) A_1^{(2)} A_2^{(1)2} - k_3 \left(6 - \frac{2}{\omega_0} i\right) A_3^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)}.\end{aligned}\quad (19)$$

下面讨论一阶波的序参数方程, 由方程 (14) 出发, 利用 $(N_3)_i^{(1)}$ 的表达式 (19) 及 $\Delta\lambda_i^{(1)} = -\frac{1}{2}(B - B_m)$, 得到

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\tau} A_1^{(1)} - \frac{1}{2}(B - B_m) A_1^{(1)} + \frac{1}{2} k_3 A_1^{(1)2} A_2^{(1)} \left(3 + \frac{i}{\omega_0}\right) &= 0, \\ \frac{d}{d\tau} A_2^{(1)} - \frac{1}{2}(B - B_m) A_2^{(1)} + \frac{1}{2} k_3 A_1^{(1)} A_2^{(1)2} \left(3 - \frac{i}{\omega_0}\right) &= 0.\end{aligned}\quad (20)$$

取

$$A_1^{(1)} = A_1(\tau) e^{-iW_1(\tau)}, \quad A_2^{(1)} = A_1(\tau) e^{iW_1(\tau)},$$

则有

$$\frac{d}{d\tau} A_1 - \frac{1}{2}(B - B_m) A_1 + \frac{3}{2} k_3 A_1^3 = 0$$

及

$$\frac{d}{d\tau} W_1 = \frac{1}{2\omega_0} k_3 A_1^2, \quad (21)$$

所以

$$W_1 = \int \frac{k_3}{2\omega_0} A_1^2(\tau') d\tau'.$$

方程 (21) 相应的势函数为

$$V_1 = -\frac{1}{4} (B - B_m) A_1^2 + \frac{3}{8} k_3 A_1^4. \quad (22)$$

当 $B > B_m$, 一阶波的振幅 A_1 达到恒定值 (图 2)

$$\bar{A}_1 = \left(\frac{B - B_m}{3k_3} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

此时幅角 $W_1 = \frac{B - B_m}{6\omega_0} \tau$ 即引入频率修正 (相对于 ω_0) $\Omega = \frac{B - B_m}{6\omega_0}$. 一阶波的定态使体系平均粒子数出现周期变化, 这也可以由反应扩散方程直接得出.

对于二阶波, 由方程 (14) 的定解条件

$$\left[\left(\sum_{j=1}^3 \Delta \lambda_j^{(2)} A_j^{(2)} + \frac{\partial}{\partial \tau} A_j^{(2)} \right) \phi_j^{(2)} e^{-i\omega_j \tau_0} - N \right]_i^{(2)} = 0$$

及 $\Delta \lambda_j^{(2)} = -(B - B_m)$, 利用 $(N_2)_j^{(2)}$ 及 $(N_3)_j^{(2)}$ 的表达式 (17), (18), 得到

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\tau} A_1^{(2)} - (B - B_m) A_1^{(2)} - g_1 A_1^{(1)} A_2^{(1)} + 6k_3 A_1^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)} \\ & + k_3 \left(3 - \frac{i}{\omega_0} \right) A_2^{(2)} A_2^{(1)2} + k_3 \left(3 + \frac{i}{\omega_0} \right) A_3^{(2)} A_1^{(1)2} = 0, \\ & \frac{d}{d\tau} A_2^{(2)} - (B - B_m) A_2^{(2)} + \frac{k_3}{2} \left(3 + \frac{i}{\omega_0} \right) A_1^{(2)} A_1^{(1)2} \\ & + k_3 \left(6 + \frac{2i}{\omega_0} \right) A_2^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)} - (g_2 + iq_2) A_1^{(1)2} = 0, \\ & \frac{d}{d\tau} A_3^{(2)} - (B - B_m) A_3^{(2)} + \frac{k_3}{2} \left(3 - \frac{i}{\omega_0} \right) A_1^{(2)} A_2^{(1)2} \\ & + k_3 \left(6 - \frac{2i}{\omega_0} \right) A_3^{(2)} A_1^{(1)} A_2^{(1)} - (g_2 - iq_2) A_2^{(1)2} = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

如果 $A^{(1)}$ 已达到定态 $A_{1,2}^{(1)} = \bar{A}_1 e^{\mp i\Omega \tau}$,

并令 $A_2^{(2)} = A_2^{(2)'} e^{-2i\Omega \tau}$, $A_3^{(2)} = A_3^{(2)'} e^{2i\Omega \tau}$,

(24) 式写成

$$\frac{d}{d\tau} A_1^{(2)} + (B - B_m) A_1^{(2)} + \frac{(B - B_m)}{3} \left(3 - \frac{i}{\omega_0} \right) A_2^{(2)'}$$

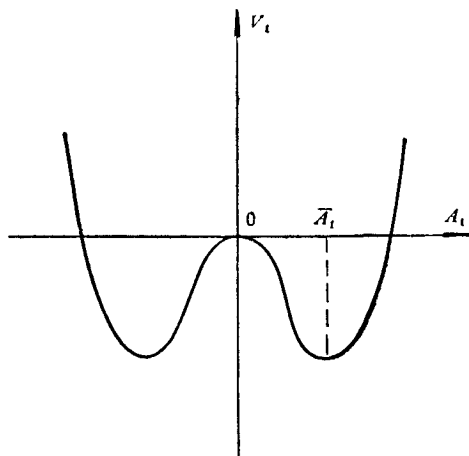


图 2

$$\begin{aligned}
& + \frac{B - B_m}{3} \left(3 + \frac{i}{\omega_0} \right) A_3^{(2)'} - g_1 \frac{B - B_m}{3k_3} = 0, \\
& \frac{d}{d\tau} A_2^{(2)'} + \left[(B - B_m) + \frac{B - B_m}{3\omega_0} i \right] A_2^{(2)'} + \frac{B - B_m}{6} \left(3 + \frac{i}{\omega_0} \right) A_1^{(2)} \\
& - (g_2 + iq_2) \frac{B - B_m}{3k_3} = 0, \\
& \frac{d}{d\tau} A_3^{(2)'} + \left[(B - B_m) - \frac{B - B_m}{3\omega_0} i \right] A_3^{(2)'} + \frac{B - B_m}{6} \left(3 - \frac{i}{\omega_0} \right) A_1^{(2)} \\
& - (g_2 - iq_2) \frac{B - B_m}{3k_3} = 0. \tag{25}
\end{aligned}$$

(25) 式 $A^{(2)}$ 有定态解 $\bar{A}^{(2)}$, 完全由一阶波耦合所决定, 在此定态附近的稳定性讨论如下:

取 $\Delta A^{(2)} = A^{(2)} - \bar{A}^{(2)}$ 及 $\Delta A_2^{(2)'} = x + iy$, $\Delta A_3^{(2)'} = x - iy$, 则可以得到在定态解附近小扰动的本征方程

$$\begin{vmatrix}
\lambda + B - B_m & 2(B - B_m) & (B - B_m)/3\omega_0 \\
\frac{1}{2}(B - B_m) & \lambda + (B - B_m) & -(B - B_m)/3\omega_0 \\
(B - B_m)/6\omega_0 & (B - B_m)/3\omega_0 & \lambda + B - B_m
\end{vmatrix} = 0. \tag{26}$$

本征值 $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -(B - B_m)$, $\lambda_3 = -2(B - B_m)$ 其中两个模式是稳定的, 一个是临界稳定的. 这结论与文献[2]中讨论软模突变的结果有点类似.

为了进一步了解临界稳定模式的行为, 需要考虑二阶波的非线性项, 而这只有在放弃小涨落近似(即引入 $\delta\phi$ 的高阶微商项)才能得到. 在二阶非线性项中引入

$$\bar{N}_2 = \left(\frac{\partial^2 \delta\phi^{(2)}}{\partial \eta_1^2} \frac{\partial \delta\phi^{(2)}}{\partial \eta_2} + 2 \frac{\partial \delta\phi^{(2)}}{\partial \eta_1} \frac{\partial^2 \delta\phi^{(2)}}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right) k_3 (\eta_1 + 1)^2 (\eta_1 - \eta_2),$$

其中 $\delta\phi^{(2)}$ 是 $\delta\phi$ 中二阶波部分, 并计算出其对涨落波的展开系数.

$$\begin{aligned}
(\bar{N}_2)_1^{(2)} &= 6k_3(-A_1^{(2)2} - 2A_2^{(2)}A_3^{(2)}), \\
(\bar{N}_2)_2^{(2)} &= -k_3A_1^{(2)}A_2^{(2)} \left(9 + \frac{3}{\omega_0} i \right), \\
(\bar{N}_2)_3^{(2)} &= -k_3A_1^{(2)}A_3^{(2)} \left(9 - \frac{3}{\omega_0} i \right). \tag{27}
\end{aligned}$$

从而在二阶涨落波序参数方程(25)中引入非线性修正项. 若取 $A_2^{(2)} = A_2(\tau)e^{-iW_2(\tau)}$, $A_3^{(2)} = A_2(\tau)e^{iW_2(\tau)}$, 则(24)式修正后写成

$$\begin{aligned}
& \frac{dA_1^{(2)}}{d\tau} + (B - B_m)A_1^{(2)} + \frac{2}{3}(B - B_m)(3\cos(W_2 - 2Q\tau) \\
& - \frac{1}{\omega_0}\sin(W_2 - 2Q\tau))A_2 + 6k_3(A_1^{(2)2} + 2A_2^2) - 2A(1 + k_3A^2) = 0, \\
& \frac{dA_2}{d\tau} + (B - B_m)A_2 + \frac{1}{6}(B - B_m)(3\cos(W_2 - 2Q\tau) - \frac{1}{\omega_0}\sin(W_2 - 2Q\tau))A_1^{(2)} \\
& + 9k_3A_1^{(2)}A_2 + \frac{1 + k_3A^2}{3k_3} \left(-\frac{2}{A} + \frac{k_3A}{2} \right) \cos(W_2 - 2Q\tau) \\
& + \frac{2(1 + k_3A^2)}{3k_3A} \omega_0 \sin(W_2 - 2Q\tau) = 0,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_2 \frac{dW_2}{d\tau} + \frac{1}{6} (B - B_m) A_1^{(2)2} (3 \sin(W_2 - 2Q\tau) + \frac{1}{\omega_0} \cos(W_2 - 2Q\tau)) \\
 + \frac{1}{3\omega_0} (B - B_m) A_2 + \frac{3k_3}{\omega_0} A_1^{(2)} A_2 \\
 + \frac{1 + k_3 A^2}{3k_3} \left(-\frac{2}{A} + \frac{k_3 A}{2} \right) \sin(W_2 - 2Q\tau) \\
 - \frac{2(1 + k_3 A^2)\omega_0}{3k_3 A} \cos(W_2 - 2Q\tau) = 0.
 \end{aligned} \quad (28)$$

若 $|A_1^{(2)}|, |A_2|$ 足够大, 则

$$\frac{d}{d\tau} A_1^{(2)} \sim -6k_3(A_1^{(2)2} + 2A_2^2) < 0,$$

$$\frac{d}{d\tau} A_2 \sim -9k_3 A_1^{(2)} A_2.$$

当 $A_2 > 0$, A_2 及 $|A_1^{(2)}|$ 都单调减小, 在 $(A_1^{(2)}, A_2)$ 平面上, 体系向中心区逼近. 实际上, 在第一象限 ($A_2 > 0$, $A_1^{(2)} > 0$) 及第四象限 ($A_2 < 0$, $A_1^{(2)} > 0$) 各存在一稳定的 $(A_1^{(2)}, A_2, \frac{W_2}{\tau})$ 的定态解(图 3).

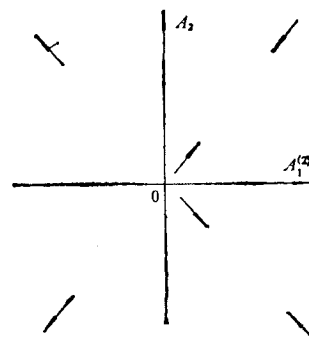


图 3

为了了解 $|A_1^{(2)}|$ 及 $|A_2|$ 很小时体系的行为 (B 越过临界点 B_m 后的发展), 我们在给定参数 (k_3, A 及 τ) 下, 对不同初值数值解 (28) 式. 图 4 和图 5 是两组典型参数的结果. (图 4、图 5 是轨迹在 $A_1^{(2)}-A_2$ 平面上的投影, 因此有的相互交叉.)

我们看到, 在 $A_2 \sim 0, A_1^{(2)} \sim 0$ 的小扰动最终都逼近一稳定定态解, 只有当初始 $|A_2| \gg 1$ 及 $A_1^{(2)} < 0, |A_1^{(2)}| \gg 1$, 体系涨落才发散. 因而在实际情况下, 在越过临界点后, 涨落二次

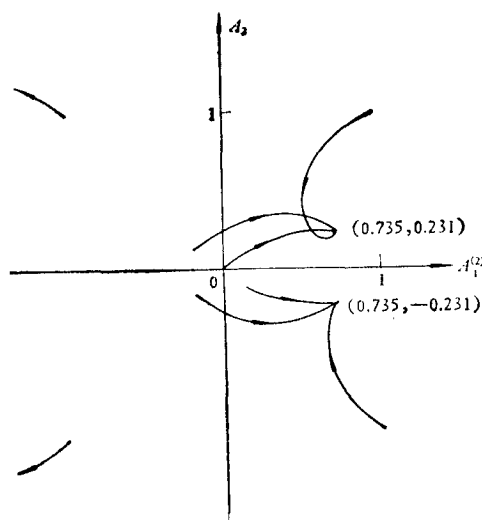


图 4

$k_3 = 1, A = 1, \tau = 0.1$

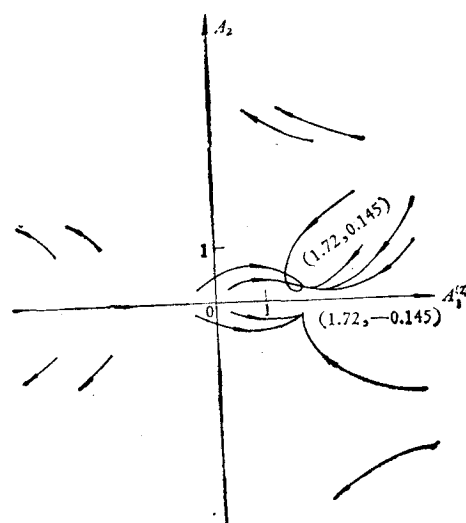


图 5

$k_3 = 2, A = 2, \tau = 0.1$

矩的振幅总是达到有限值。

我们也简单考虑了一阶波达到其定态过程对二阶波振幅饱和过程的影响,亦即联合解 $A^{(1)}$ 及 $A^{(2)}$ 方程的初值问题。结果表明,初始值接近 0 点情况, $A_1^{(2)}$ 及 A_2 随时间变化与图 4、图 5 所示相近,即逼近图中所示的稳定定态解(当然, $A^{(1)}$ 也逼近其定态解)。

四

1. 在临界点以上,不仅平均粒子数出现周期性振动,而且粒子数涨落的二次矩也有周期性变化,其振幅可由失稳的涨落波饱和幅度给出。这里特殊之处在于,二阶波的饱和不是如一阶波那样由二阶波自身的非线性作用引起,而是一阶波的非线性作用的结果。不仅定态值由一阶波饱和幅度决定,而且其稳定性也是由一阶波与二阶波耦合的结果((25)式)。这是标志涨落的序参数与一般序参数行为不同的基本点。我们注意到,在文献[2]中也得到了类似的结论。同样,三阶波(非对称涨落)失稳后的饱和幅度完全由二阶波、一阶波(因而归根到底是由一阶波)所决定。……。

2. 由于三分子反应模型生-灭方程定态解在临界点是发散的(涨落二次矩发散),我们在应用分支理论时将展开的出发点由 B_m 移至 $B = B_m + \gamma B_m$, 并得到了有限的结果。但是二阶矩的饱和值是很大的,从 B_m 以上向 B_m 逼近,二阶矩发散。因此,三分子反应模型在临界点以下涨落是比较小的,在临界点以上涨落很大而且作周期变化。从一阶矩变化来看,参数 B 增大通过 B_m 是类似于二类相变过程;但从二阶矩来看,则又与二类相变不同。三分子反应模型在临界点上下涨落性质及大小发生根本变化这一结果是值得特别注意的。

3. 在图 3 中,当初始 $|A_2|$, $|A_1^{(2)}|$ 都很大而 $A_1^{(2)} < 0$ 时,二阶波幅度发散。出现这种情况是因为存在的另一个稳定周期解与定态解差别很大(差别不随 γ 趋于零)。从定态解出发,必须经过一段不稳定解(这正是我们所求得的)才能达到,或者如一类相变那样直接跳过去。这是我们所用的分枝理论方法所无法讨论的。

4. 文献[2]及本文所发展的涨落波方法对讨论其它体系临界点附近涨落分布的变化也是适用的。

在工作过程中与胡希伟、陈正雄同志进行过多次有益的讨论,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 霍裕平, 物理学报, **31**(1982), 355.
- [2] 霍裕平、张澄, 物理学报, **31**(1982), 369.
- [3] H. Haken, *Rev. Mod. Phys.*, **47**(1975), 1.
- [4] G. Nicolis & I. Prigogine, *Self-organization in Non-Equilibrium Systems*, John Wiley & Sons Inc., (1977).

THE CRITICAL BEHAVIOR OF THE FLUCTUATION IN TRIMOLECULAR REACTION MODEL

Zhang Cheng Ho Yu-ping

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this article, the critical behavior of birth-death equation for trimolecular reaction model has been discussed. If $1 + k_3 A^2 < \left[1 + A \left(\frac{k_3 D_1}{D_2} \right)^{1/2} \right]^2$, it is just the critical behavior of the trimolecular model itself. The amplitudes of the unstable fluctuation waves have been taken as order parameters describing the change of fluctuation distribution near the critical point ($B=B_m$). By using the renormalization method to evade the difficulty due to the divergence of the fluctuation of steady solution at B_m , we obtain the generalized Landau-Ginzburg equations for the amplitudes of average values and fluctuation of partial numbers.

The analytical and numerical analysis show that, as B increases beyond B_m , the variance also has a periodical stable part, the amplitude of which is very large and determined mainly by the saturated amplitudes of average particle numbers.