

Schlögl 一级相变模型的核化问题

漆 安 慎

(北京师范大学物理系)

1984年8月14日收到

提 要

本文在提供 Schlögl 一级相变化学反应模型中^[1]在反映非平衡相变过程的波前 (wave front) 波形和波速的基础上, 提出用扰动匹配方法研究与该相变相联系的核化过程的临界核与临界泡内组分浓度分布和临界半径。

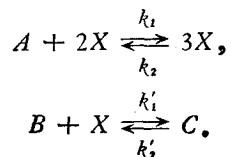
一、引 言

在一级相变问题中, 核化过程是令人感兴趣的一个方面, 而其中临界核或临界泡的大小涉及各相的稳定程度, 从而占有重要地位。在过冷气体中因涨落而出现临界核与在过热液体中出现临界泡是核化现象的典型例子。对于单变量的反应扩散系统, 若中间产物的均匀定态呈现满足 Maxwell 法则的双稳结构, 则该产物的“浓缩相”与“稀薄相”间的相互转变可与非平衡的一级相变相比拟并存在核化问题。这一领域中的典型事例可举出 Schlögl^[1] 提出的涉及尖点突变的化学反应模型。

我们把“稀薄相”背景中因涨落出现的“浓缩相”微团称作“核”, 并将“浓缩相”背景中因同样原因形成的“稀薄相”微团称为“泡”。Schlögl 本人曾在两相接触边界层厚度远小于临界核或泡半径的近似假设下, 运用势函数概念, 研究了临界核或泡的半径与势函数和组分浓度的关系。文献 [3] 研究了同样涉及尖点突变的抗肿瘤免疫监视模型的波前解^[3,7], 在未涉及临界核或泡的波形的条件下, 估算了该模型中临界核与泡的半径。本文借鉴文献 [3] 的思想, 进一步提出用扰动匹配近似方法讨论 Schlögl 模型反映多维媒质内临界核与泡内浓度分布的波形, 并在此基础上给出核与泡临界半径的近似表示式。这使我们对临界核和泡内浓度分布有比较具体的了解, 并改进文献 [3] 对核泡半径的估算方法。

二、Schlögl 一级相变模型及波前解

Schlögl 具有尖点突变型的化学反应模型如下所示:



X 为中间产物, 经由外界控制令组分 A, B 和 C 的浓度保持不变. 分别用 μ, a, b 和 c 表示组分 X, A, B 和 C 的浓度, 取 $k_2 = 1, k_1 a = 3, k_1' b = \beta$, 且 $k_2' c = \gamma$. 设系统足够稀薄, 适用质量作用定律, 进一步假设对组分 X 存在扩散效应并满足 Fick 定律, 不失一般性, 令扩散系数等于 1, 得反应扩散方程

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -\mu^3 + 3\mu^2 - \beta\mu + \gamma + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}. \quad (1)$$

令容器足够大, 方程定义于 $-\infty < x < +\infty, 0 < t < +\infty$. 系统非平衡均匀定态满足

$$\gamma = \mu^3 - 3\mu^2 + \beta\mu.$$

存在临界值 $\beta_c = 3$, $\beta < \beta_c$ 时, 均匀定态呈现满足 Maxwell 法则的双稳结构, 如图 1 所示. 令 μ, γ 和 β 顺次对应于 Van der Waals 气体的比容 v 、压强 p 和绝对温度 T , 则系统在上、下定态间的相互转变可与气液一级相变相比拟. 在双稳范围内, 有临界值 $\gamma_c = \beta - 2$, $\gamma > \gamma_c$ 时, 有限大小的扰动能使系统自下面亚稳态过渡到上稳定态; $\gamma < \gamma_c$ 时, 与上述相反; 若 $\gamma = \gamma_c$, 两相维持共存. 以上相变过程可用下述波前描述.

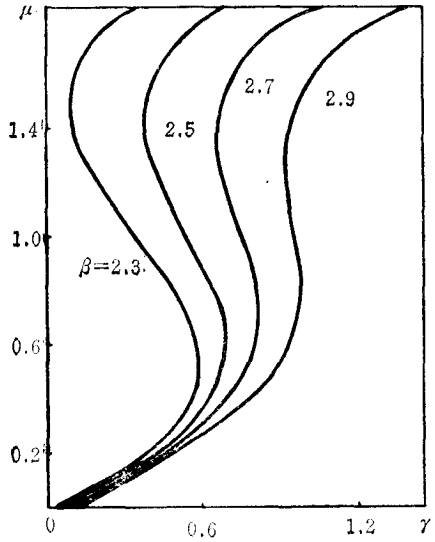


图 1

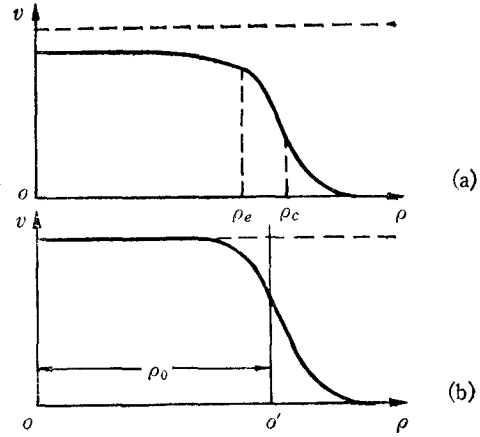


图 2

用 μ_1, μ_2 和 μ_3 表示下、中和上均匀定态, 定义 v

$$v = (\mu - \mu_1) / (\mu_3 - \mu_1). \quad (2)$$

方程变为

$$\frac{\partial v}{\partial t} = f(v) + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad (3)$$

$$f(v) = -\mu_3'^2 v \left(v - \frac{\mu_2'}{\mu_3'} \right) (v - 1),$$

$$\mu_2' = \mu_2 - \mu_1, \quad \mu_3' = \mu_3 - \mu_1.$$

$f(v)$ 满足

$$f(0) = f(1) = 0,$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu'_2}{\mu'_3} \in (0, 1), f(v) < 0, \forall v \in (0, \mu'_2/\mu'_3), \\ > 0, \forall v \in (\mu'_2/\mu'_3, 1). \end{aligned} \quad (4)$$

故存在波前解^[4-6]. 取 $\tau = x - ct$, c 代表波速, (3) 式变为

$$\frac{d^2 v}{d\tau^2} + c \frac{dv}{d\tau} - \mu_3^2 v \left(v - \frac{\mu'_2}{\mu'_3} \right) (v - 1) = 0. \quad (5)$$

波前边界条件是

$$v(+\infty) = 0, v(-\infty) = 1.$$

满足条件(4)式的波具有 $v = \{1 + e^{\xi_2 \tau}\}^{-1}$ 的形式^[2], ξ_2 为待定常数, 代入(5)式得波前波形和波速

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 + (\mu_3 - \mu_1) \{1 + e^{\xi_2(x-ct)}\}^{-1}, \\ c &= \sqrt{2}(\mu'_3 - 2\mu'_2), \quad \xi_2 = \sqrt{2}(\mu_3 - \mu_1)/2. \end{aligned}$$

波形于 $x \rightarrow +\infty$ 或 $-\infty$ 时, μ 趋于 μ_1 或 μ_3 , 中间过渡段即两相边界层. 波的传播即边界层的移动, 反映相变过程. c 的正负分别表示自下至上定态或自上至下定态的转变. $c = 0$ 意味两相维持共存.

三、“浓缩相”临界核半径

从上述可见, 若将一维媒质扩展为二维或三维媒质, 会出现核化现象. 在双稳范围内, $r > r_c$ 时, 将在处于亚稳态的“稀薄相”中出现“浓缩相”的核; 反之, 若 $r < r_c$, 会出现“稀薄相”的泡. 设想媒质各向同性, 三维空间内的核或泡呈球形, 在理想化的二维媒质中成“圆盘形”. 这时, 拉普拉斯算子与角变量无关, 用 ρ 表示矢径, 有

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{d-1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho},$$

其中 d 表示媒质维数, 初始核大于临界核将膨胀, 小于临界核会缩小, 而临界核内浓度分布应与时间 t 无关, 反映该浓度的波形是驻定的, 于是得临界核临界泡的波形方程

$$\frac{d^2 \mu}{d\rho^2} + \frac{d-1}{\rho} \frac{d\mu}{d\rho} - \mu^3 + 3\mu^2 - \beta\mu + r = 0. \quad (6)$$

采用变量 v , 则

$$\frac{d^2 v}{d\rho^2} + \frac{d-1}{\rho} \frac{dv}{d\rho} - \mu_3^2 v \left(v - \frac{\mu'_2}{\mu'_3} \right) (v - 1) = 0. \quad (7)$$

考虑到对称性, 仅需讨论自核中心到边界的波形, 边界条件可写作

$$\left. \frac{d\mu}{d\rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \mu(\infty) = \mu_1,$$

或

$$\left. \frac{dv}{d\rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad v(\infty) = 0.$$

它与 Schlögl 所提边界条件不同处在于不强求核内浓度必定达到上定态^[1,3].

以下用扰动-匹配方法研究方程(7)的近似解. 从物理意义考虑, 波形应如图 2(a) 所示. 可视作由 $0 \leq \rho_l$ 区间上的平坦段和 ρ_l 右侧的弯曲段组成, 后者对应于边界层. 以下分

别求出这两段,然后在 ρ_l 点匹配. 先计算平坦段. 定义小参数

$$\varepsilon^2 = 3 - \beta,$$

这要求 β 充分接近 β_c . 利用 ε 标度空间变量

$$\bar{\rho} = \rho \varepsilon.$$

将 v 按小参数展开

$$v = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} v_i \varepsilon^i.$$

进一步分析均匀定态可知

$$\mu'_2 = \mu_{21} \varepsilon, \quad \mu'_3 = \mu_{31} \varepsilon, \quad (8)$$

其中

$$\mu_{21} = 2 \sin \frac{\phi}{3}, \quad \mu_{31} = \sqrt{3} \cos \frac{\phi}{3} + \sin \frac{\phi}{3},$$

$$\phi = \cos^{-1} \left(\frac{3}{2} \sqrt{3} \omega_0 \right),$$

$$\omega_0 \in \left(0, \frac{2}{9} \sqrt{3} \right).$$

ω_0 的变化范围相当于 $\phi \in \left(\frac{\pi}{2}, 0 \right)$, 覆盖了 r_c 右侧存在双稳的区间

$$(r_c, r_c + \omega_0 \varepsilon^3), \quad r_c = 1 - \varepsilon^2.$$

在此范围内 ω_0 取值不同, 得不同的核波形.

将以上有关表示式代入 (7) 式, 令 ε 同次幂系数和为零, 对 ε^3 , 有

$$\frac{d^2 v_1}{d \bar{\rho}^2} + \frac{d-1}{\bar{\rho}} \frac{d v_1}{d \bar{\rho}} = \mu_{31} (\mu_{31} - \mu_{21}) v_1, \quad (9)$$

它具备 Bessel 方程的形式, 能够用 Frobenius 方法求解. 用 $d-1$ 除上式, 将

$$v_1 / (d-1) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \bar{\rho}^{\mu+m}$$

代入, 得系数迭代格式

$$a_{m+2} = \mu_{31} (\mu_{31} - \mu_{21}) \frac{a_m}{(m+2)^2}, \quad m = 0, 1, 2, \dots,$$

$$a_{2m+1} = 0.$$

取前两项并回到原来变量 $\mu(\rho)$, 得平坦段波形近似解

$$\mu = \mu_1 + (\mu_3 - \mu_1) [1 - a_0 (d-1) (1 + \xi_1 \rho^2) \sqrt{3 - \beta}], \quad (10)$$

$$\xi_1 = \frac{1}{4} \mu_{31} (\mu_{31} - \mu_{21}) (3 - \beta).$$

再讨论边界层. Schlögl 认为可假设边界层厚度比核半径小很多. 文献[3]按 Schlögl 的思想将肿瘤免疫监视模型类似于方程 (6) 或 (7) 内因子 $1/\rho$ 中的 ρ 视为常量 ρ_0 并用作临界核半径的近似值. 本文借助于这一方法研究临界核边界层波形. 于是得描述边界层

的近似方程

$$\frac{d^2 v}{d\rho^2} + \frac{d-1}{\rho_0} \frac{dv}{d\rho} - \mu_3'^2 v \left(v - \frac{\mu_2'}{\mu_3'} \right) (v-1) = 0. \quad (11)$$

方程形式与(5)式相似,可用同样方法求解.设解具有 $v = \{1 + e^{\delta\rho}\}^{-1}$ 的形式,方程(11)的坐标原点需移至 ρ_0 ,在此处 $v = 1/2$,如图2(b)所示.引入 $\rho = \rho_0 + \rho'$,代入方程(11),再按解(5)的方法便得到弯曲段或边界层波形的近似表示式,

$$\mu \doteq \mu_1 + (\mu_3 - \mu_1) \{1 + e^{\xi_2(\rho - \rho_0)}\}^{-1}, \quad (12)$$

$$\xi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \mu_{31} \sqrt{3 - \beta},$$

$$\rho_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} (d-1) / (\mu_3' - 2\mu_2').$$

平坦段与边界层匹配形成完整波形.这要求(10)与(12)式在 ρ_l 点的函数值和一级微商分别相等,于是得待定常数 a_0 和连接点 ρ_l 满足的条件

$$\begin{aligned} a_0 &= e^{\xi_2(\rho_l - \rho_0)} [(d-1)(1 + \xi_1 \rho_l^2) \{1 + e^{\xi_2(\rho_l - \rho_0)}\} \sqrt{3 - \beta}]^{-1}, \\ \xi_1 \rho_l^2 - 2\xi_1 \xi_2^{-1} [1 + e^{\xi_2(\rho_l - \rho_0)}] \rho_l + 1 &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

(10), (12) 和 (13) 式给出了完整的临界核波形.

令 $\rho = 0$, (10) 式给出核内最高浓度

$$\mu_0 \doteq \mu_1 + (\mu_3 - \mu_1) \{1 - a_0(d-1)\sqrt{3 - \beta}\}. \quad (14)$$

参考图2(a),定义 $\mu = (\mu_1 + \mu_0)/2$ 的 ρ 值为临界核半径,并记作 ρ_c ,有

$$\rho_c \doteq \rho_0 + \xi_2^{-1} \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (15)$$

$$\eta = a_0(d-1)\sqrt{3 - \beta}.$$

四、“稀薄相”临界泡半径

关于 r_c 左侧双稳范围内“浓缩相”背景上“稀薄相”临界泡波形和半径的计算方法与上节相似.因泡内浓度接近零,平坦段内 v 展开为

$$v = \sum_{i=1}^{\infty} v_i' \varepsilon^i. \quad (16)$$

r_c 左侧的双稳区间为

$$(r_c - \omega_0 \varepsilon^3, r_c), \quad r_c = 1 - \varepsilon^2, \quad \omega_0 \in \left(-\frac{2}{9} \sqrt{3}, 0 \right).$$

与之相对应的 ϕ 值: $\phi \in \left(\pi, \frac{\pi}{2} \right)$.

描述平坦段的微分方程是

$$\frac{d^2 v_1'}{d\rho^2} + \frac{d-1}{\bar{\rho}} \frac{dv_1'}{d\rho} = \mu_{21} \mu_{31} v_1'.$$

利用展开式 (16) 求得平坦段波形

$$\begin{aligned}\mu &\doteq \mu_1 a'_0 (d-1) (\mu_3 - \mu_1) (1 + \xi_3 \rho^2) \sqrt{3 - \beta}, \\ \xi_3 &= \frac{1}{4} \mu_{21} \mu_{31} (3 - \beta).\end{aligned}\quad (17)$$

临界泡波形的边界层部分近似表示作

$$\begin{aligned}\mu &\doteq \mu_1 + (\mu_3 - \mu_1) \{1 + e^{-\xi_2(\rho - \rho'_0)}\}^{-1}, \\ \rho'_0 &= \frac{\sqrt{2}}{2} (d-1) / (2\mu'_2 - \mu'_3).\end{aligned}\quad (18)$$

ρ'_0 的意义与 ρ_0 相似, 为弯曲段上 $v = 1/2$ 时的 ρ 坐标.

(17) 与 (18) 式的连结点 ρ'_l 及常数 a'_0 满足以下条件:

$$\begin{aligned}a'_0 &= [(d-1)(1 + \xi_3 \rho'^2_l) \{1 + e^{-\xi_2(\rho'_l - \rho'_0)}\} \sqrt{3 - \beta}]^{-1}, \\ \xi_3 \rho'^2_l - 2\xi_3 \xi_2^{-1} e^{\xi_2(\rho'_l - \rho'_0)} \rho'_l + 1 &= 0.\end{aligned}\quad (19)$$

(17), (18) 和 (19) 式给出了完整的临界泡波形.

泡内 μ 的极小值等于

$$\mu'_0 = \mu_1 + a'_0 (d-1) (\mu_3 - \mu_1) \sqrt{3 - \beta}.\quad (20)$$

定义 $\mu = (\mu'_0 + \mu_3)/2$ 时的 ρ 值为临界泡半径, 记作 ρ_c , 不难得到

$$\rho'_c = \rho'_0 + \xi_2^{-1} \ln \frac{1 + \eta'}{1 - \eta'},\quad (21)$$

$$\eta' = a'_0 (d-1) \sqrt{3 - \beta}.$$

有趣的是, 临界核和临界泡半径近似表示式在形式上相同.

五、结 论

由 (14) 和 (20) 式看到, 关于核与泡波形的研究表明, 对有限大小的临界核或泡, 其内部浓度并未达到上定态或下定态. 从方程 (11) 也不难看到这一点. 以核为例, 设想在图 2(a) 左方补充与右方对称的曲线, 形成完整的核波形. 从物理意义上考虑, 波形 $v(\rho)$, $\frac{d^2 v}{d\rho^2}$, $\frac{d-1}{\rho} \frac{dv}{d\rho}$ 以及 $f(v)$ 均应在 $\rho = 0$ 点连续. 核波形在 $\rho = 0$ 两侧呈凸形. 在 $\rho = 0$ 附近, $\frac{d^2 v}{d\rho^2} < 0$, $\frac{d-1}{\rho} \frac{dv}{d\rho} < 0$, 故 $f(v) > 0$. 至于 $\rho = 0$ 处, 仍有 $\frac{d^2 v}{d\rho^2} < 0$, 考虑到连续性, $\frac{d-1}{\rho} \frac{dv}{d\rho}$ 将小于零或至多等于零, 仍有

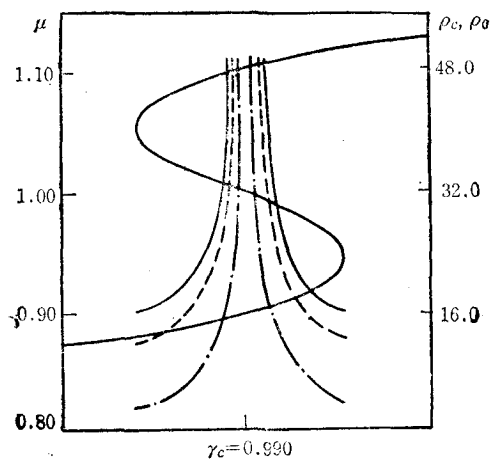


图 3

$f(v) > 0$, 这就要求在核内 μ 取值于 μ_2, μ_3 之间, 而不能达到定态 μ_3 . 对泡也可作类似分析.

临界核与泡半径表示式 (15), (21) 与文献 [3] 的结果比较, 区别在于含对数的附加项. 该项的出现与核或泡内浓度分布特点有关. $r \rightarrow r_c$ 时, 附加项 $\rightarrow 0$. 图 3 中 S 形实线表示均匀定态. 其余曲线表示临界核与泡半径. 点线表示 ρ_0 和 ρ'_0 , 虚线系按 (15) 和 (21) 式画出, 实线为计算机计算结果. 显然本文的结果与实际符合较好. 误差显然来自于计算中的近似考虑.

感谢 R. Lefever 教授在核化方面有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] F. Schlögl, *Z. Physik*, **253**(1972), 147.
- [2] A. Nitzan, P. Ortoleva and J. Ross, *Symposia of the Faraday Society*, (9) (1974), 241.
- [3] I. Prigogine, R. Lefever, *Comp. Biochem. Physiol.*, **67B**(1980), 389.
- [4] P. C. Fife, *Mathematical Aspects of Reacting and Diffusing Systems*, Lect. Notes in Biomath., 28(1979).
- [5] D. G. Aronson, H. F. Weinberger, *Nonlinear Diffusion in Population Genetics, Combustion and Nerve Propagation*, *Lecture Notes in Math.*, **446**(1975), Springer.
- [6] 漆安慎、王心宜, 反应扩散系统的波现象, 待发表.
- [7] Chi An-shen, Dissertation of ph. D., Brussels Liberty University, (1981).

THE NUCLEATION PROBLEM IN SCHLÖGL MODEL OF FIRST ORDER PHASE TRANSITION

QI AN-SHEN

(Department of Physics, Beijing Normal University)

ABSTRACT

In this paper, on the basis of providing wave front solutions to Schlögl model of chemical reaction concerning first order phase transition, the wave profiles describing the concentration distributions in critical nuclei and bubbles are studied by means of a perturbation-matching method and the approximate values of the radii of nuclei and bubbles are found.