第 55 卷 第 12 期 2006 年 12 月
1000-3290/2006/55(12)/6234-04

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.55,No.12,December,2006


# 非广延反应扩散系统的广义主方程

吴俊林[1)†]　黄新民[2)]

1)(陕西师范大学物理学与信息技术学院,西安　710062)

2)(陕西理工学院物理系,汉中　723000)

(2006 年 8 月 9 日收到;2006 年 9 月 3 日收到修改稿)

依据非平衡统计及密度算子方程,通过计算概率分布函数的时间变化,得到了非广延反应扩散系统在压力作用时其特征函数满足的广义主方程,其中非广延反应扩散系统的压力在 Tsallis 统计的框架下给出.与唯象理论中的主方程比较,新得到的方程不仅依赖于非广延参量 $q$ 而且有更多的非线性项,因此更具有普遍性.当新的方程应用到单分子反应模型时,非广延性对系统的稳定性将产生重要的作用,特别是当系统接近临界状态时.

关键词:主方程,非广延反应扩散系统,涨落

PACC:0520,0570C

## 1. 引　　言

近年来,非平衡统计理论已经获得了非常广泛的应用,例如在随机系统[1]、自由电子气[2]、信息论[3]以及等离子体[4]等领域.对于反应扩散系统,密度涨落空间关联的研究通常是根据平均场描述在主方程中引入扩散项[5].但是对于气体反应扩散系统,当非均匀的压力驱动粒子从高压区向低压区流动时,压力效应将和扩散一样引入密度涨落空间关联[6,7].特别是对于粒子间具有如牛顿引力和库仑力等长程相互作用的反应扩散系统,由于其行为是非广延的,因此压力的非均匀性在密度涨落空间关联中起更重要的作用.在这种情况下,应当在主方程中考虑非广延效应.

为了分析具有长程相互作用的反应扩散系统中的非广延性压力效应,我们需要知道该气体的状态方程.假定物质是在麦克斯韦意义下的理想气体,那么压力

$$P = Nk_{\mathrm{B}}T.$$

这里,$T$ 是温度,$N$ 是粒子密度,$k_{\mathrm{B}}$ 是玻尔兹曼常数.然而,服从理想气体状态方程的系统通常是广延的,该性质只适合短程相互作用系统,换言之,理想气体的状态方程不能正确地描述非广延系统.近年来,非广延系统的平衡分布可以在 Tsallis 统计的框架下通过推广的麦克斯韦-玻尔兹曼分布描述[8,9].如果速度平方的平均值依赖于所谓的 escort 平均[10],非广延气体的压力

$$P = \frac{2}{5-3q}Nk_{\mathrm{B}}T. \tag{1}$$

如果速度平方的平均值依赖于标准平均[11],非广延气体的压力也可以表示为

$$P = \frac{2}{7-5q}Nk_{\mathrm{B}}T. \tag{2}$$

这里的 $q$ 是非广延参数,它对于 1 的偏离用于衡量系统的非广延性程度.显然,当 $q=1$ 时,(1),(2)式正确地恢复到理想气体的状态方程.非广延性已经在许多重要的问题中被研究,这些系统由于存在长程相互作用、空间非均匀性或者非可加性等[12—16]需要非广延性统计来描述.

## 2. 广义主方程

在本文中,我们研究非广延反应扩散系统特征函数满足的主方程,由此作为分析该系统密度涨落空间关联的基础.将利用反应扩散方程中的密度算子方法把非广延性压力效应引入到主方程中.

反应扩散系统的反应扩散方程可以用密度算子 $\hat{N}(r,t)$[6,7] 表示为

† E-mail:junlinwu@snnu.edu.cn

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{N}(r,t) = R(\hat{N}) + D\nabla^2\hat{N}(r,t) + \hat{F}(r,t), \tag{3}$$

式中，$R$ 是反应项，$D$ 是扩散系数，$\hat{F}$ 是量子随机力，满足条件

$$\langle\hat{F}(r,t)\rangle = 0,\quad \langle\hat{F}(r,t)\hat{N}(r,t)\rangle = 0. \tag{4}$$

对于具有化学反应的气体系统，如果非均匀的压力导致流速为 $v(r,t)$，那么考虑压力效应后，方程(3)成为

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{N}(r,t) = -\nabla(v\hat{N}) + R(\hat{N}) + D\nabla^2\hat{N}(r,t) + \hat{F}(r,t), \tag{5}$$

式中流项满足 Euler 方程(假定 $v$ 很小)，即

$$\frac{\partial}{\partial t}(v\hat{N}) = -\frac{1}{m}\nabla\hat{P}. \tag{6}$$

我们把方程(6)中的压力用非广延性压力方程(1)或(2)表示，然后结合方程(5)，(6)得到

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\hat{N}(r,t) = \frac{\partial R(\hat{N})}{\partial t} + D\nabla^2\frac{\partial\hat{N}}{\partial t} + \frac{2k_B T}{C(q)}\frac{1}{m}\nabla^2\hat{N} + \hat{F}'(r,t). \tag{7}$$

对于方程(1)，$C(q) = (5-3q)$；对于方程(2)，$C(q) = (7-5q)$．根据因果律，在方程(7)中我们仍然假定随机项 $\hat{F}'$ 满足方程(4)．

现在考虑一个量子系统，粒子的场算子是 $\psi^+(r)$，$\psi(r)$，密度算子是

$$\hat{N}(r,t) = \psi^+(r,t)\psi(r,t).$$

如果系统的密度矩阵是 $\rho(t)$，那么概率分布函数为

$$\begin{aligned} p(N,r,t) &= \mathrm{Tr}\rho(t)\delta(N-\psi^+(r)\psi(r)) \\ &= \langle\delta(N-\psi^+(r)\psi(r))\rangle_t \\ &= \langle\delta(N-\hat{N})\rangle_t, \end{aligned} \tag{8}$$

式中 $p$ 是 $N$ 的连续函数．为了讨论密度涨落空间关联，引入密度特征函数

$$\begin{aligned} G(y,r,t) &= \int \mathrm{d}N\exp(yN)p(N,r,t) \\ &= \langle\exp(y\hat{N})\rangle_t, \end{aligned} \tag{9}$$

式中 $y$ 是一个参数，$-1\leqslant y\leqslant 0$．该特征函数与通常的生成函数

$$G(y,r,t) = \sum_N (y+1)^N p(N,r,t)$$

是等价的[6,7]．由方程(8)得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}p(N,r,t) &= \left\langle\frac{\partial}{\partial t}\delta(N-\hat{N}(r,t))\right\rangle \\ &= -\left\langle\frac{\partial}{\partial t}\hat{N}(r,t)\frac{\partial}{\partial N}\delta(N-\hat{N}(r,t))\right\rangle \end{aligned} \tag{10}$$

及

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2}p(N,r,t) &= -\left\langle\frac{\partial^2}{\partial t^2}\hat{N}(r,t)\frac{\partial}{\partial N}\delta(N-\hat{N}(r,t))\right\rangle \\ &\quad + \left\langle\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial N^2}\delta(N-\hat{N})\right\rangle. \end{aligned} \tag{11}$$

在方程(11)两边乘以 $\exp(y\hat{N})$ 并对 $N$ 积分，我们可以得到特征函数满足的广义主方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2}G(y,r,t) &= -\left\langle\frac{\partial^2\hat{N}}{\partial t^2}\int\frac{\partial}{\partial N}\delta(N-\hat{N})\exp(yN)\,\mathrm{d}N\right\rangle \\ &\quad + \left\langle\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)^2\int\frac{\partial^2}{\partial N^2}\delta(N-\hat{N})\exp(yN)\,\mathrm{d}N\right\rangle \\ &= y\left\langle\frac{\partial^2\hat{N}}{\partial t^2}\exp(y\hat{N})\right\rangle + y^2\left\langle\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)^2\exp(y\hat{N})\right\rangle. \end{aligned} \tag{12}$$

方程(12)是一个一般形式，当把它应用于非广延反应扩散系统时(密度算子方程由方程(7)定义)，我们得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial t^2} &= y\left\langle\frac{\partial R}{\partial t}\exp(y\hat{N})\right\rangle + yD\frac{\partial}{\partial t}\langle(\nabla^2\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle \\ &\quad + y\frac{2k_B T}{C(q)}\frac{1}{m}\langle(\nabla^2\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle \\ &\quad + y^2\left\langle\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)^2\exp(y\hat{N})\right\rangle \\ &\quad - y^2 D\left\langle(\nabla^2\hat{N})\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)\exp(y\hat{N})\right\rangle. \end{aligned} \tag{13}$$

现在引入一个类似于 Green 函数中的截断近似，例如对于函数 $U(\hat{N})$ 和 $V(\hat{N})$，就有

$$\begin{aligned} &\langle U(\hat{N})V(\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle \\ &\approx\langle U(\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle\langle V(\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle/\langle\exp(y\hat{N})\rangle. \end{aligned}$$

由文献[6,7]可得

$$\langle(\nabla^2\hat{N})\exp(y\hat{N})\rangle = G\nabla^2\frac{\partial}{\partial y}\ln G, \tag{14}$$

$$\left\langle(\nabla^2\hat{N})\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)\exp(y\hat{N})\right\rangle = \frac{1}{y}G\left(\frac{\partial}{\partial y}\nabla^2\ln G\right)\frac{\partial}{\partial t}\ln G, \tag{15}$$

$$\left\langle\left(\frac{\partial\hat{N}}{\partial t}\right)^2\exp(y\hat{N})\right\rangle = \frac{1}{y^2}\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)\frac{\partial}{\partial t}\ln G. \tag{16}$$

将方程(14)—(16)代入方程(13)，得到

$$\frac{\partial^2 G}{\partial t^2} = y\left\langle\frac{\partial R}{\partial t}\exp(y\hat{N})\right\rangle + y\left(D\frac{\partial}{\partial t} + \frac{2k_B T}{C(q)}\frac{1}{m}\right)\left(G\nabla^2\frac{\partial}{\partial y}\ln G\right) + \left[\frac{\partial G}{\partial t} - yDG\left(\frac{\partial}{\partial y}\nabla^2\ln G\right)\right]\frac{\partial}{\partial t}\ln G. \quad (17)$$

这就是非广延反应扩散系统中的特征函数满足的广义主方程，根据这一方程我们可以分析密度涨落空间关联.方程(17) 中的第一项是反应项，通常可以用生-灭形式表示.

类似于扩散项，人们利用唯象方法可以将压力项引入主方程，从而得到特征函数满足的广义主方程[6,7]，

$$\frac{\partial^2 G}{\partial t^2} = R\left(y,\frac{\partial G}{\partial t}\right) + y^2 D\nabla^2\frac{\partial^2 G}{\partial y\partial t} + y^2\frac{k_B T}{m}\nabla^2\frac{\partial G}{\partial y}, \quad (18)$$

式中的压力是由理想气体的状态方程给出. 因此，方程(18)只适合于分析广延反应扩散系统的密度涨落. 另一方面，唯象理论只是定性成立，其可靠性仍然依赖于严格的统计理论的计算.

## 3. 应用事例及讨论

下面考虑方程(17)的一个简单应用. 例如，考虑一个单分子反应模型：$A \xrightarrow{k_1} X \xrightarrow{k_2} A$，方程(17)的反应项可以写为

$$y\left\langle\frac{\partial R}{\partial t}\exp(y\hat{N})\right\rangle = y\left(k_1 - k_2\frac{\partial}{\partial y}\right)\frac{\partial G}{\partial t}. \quad (19)$$

这里 $k_1$，$k_2$ 是反应速率. 按照标准的分析方法，方程(17)中的第一项由方程(19)代替，令 $G = G_0 + \delta G$，均匀定态 $G_0$ 附近的小扰动取为 $\delta G = G_0\phi_1\exp(-\lambda t + \mathrm{i}kr)$，然后将方程(17)线性化，可以得到它的解

$$\phi_1 \approx y^{\frac{\lambda}{k_2 + Dk^2 - [2k_B T/(m\lambda C(q))]k^2}} \times \exp\left(\frac{k_1 y}{k_2 + Dk^2 - [2k_B T/(m\lambda C(q))]k^2}\right) \quad (20)$$

以及色散关系

$$\lambda_\pm = \frac{1}{2}\rho\left((k_2 + Dk^2) \pm [4k_B Tk^2/(mC(q))]^{1/2}\right) \quad (\rho = 1,2,\cdots). \quad (21)$$

如果

$$k_2 + Dk^2 < [4k_B T/(mC(q))]^{1/2}k,$$

涨落是增长的（不稳定情况）；如果

$$k_2 + Dk^2 > [4k_B T/(mC(q))]^{1/2}k,$$

涨落是衰减的（稳定情况）如果

$$k_2 + Dk^2 = [4k_B T/(mC(q))]^{1/2}k,$$

系统处于临界状态.显然,非广延性 $C(q)\neq 1$ 对系统的稳定性起着重要的作用，特别是当系统接近于临界状态时. 如果取 $q = 1$，有 $C(q) = 1$，方程(20),(21)正好恢复到唯象理论中的结果. 我们看到，方程(17)包括了唯象方程(18)的所有信息，当分析一个广延系统在均匀定态附近的涨落时，这两个方程的结果是等价的. 然而，关于非广延系统的新方程(17)不仅依赖于非广延参量 $q$ 而且具有更多的非线性项，因此更具有普遍性. 这样，只有当系统被看作广延的并且可以允许线性近似时唯象方程(18)才可以使用，当研究具有长程相互作用的非广延反应扩散系统的临界行为时，必须从新的主方程出发，因为非广延性和非线性效应是不可忽视的.

现在讨论非广延性的起源问题，即非广延参量 $q\neq 1$ 的物理意义. 按照目前的理解，这一问题仍然没有完全解决. 对于处于非平衡态的等离子体系统[12]，已经证明 $q\neq 1$ 与温度梯度和电场势 $\varphi_E$ 有下列关系：

$$k_B\nabla T = (1-q)e\nabla\varphi_E,$$

其中 $e$ 是电子电荷. 对处于非平衡态的自引力系统[12]，$q\neq 1$ 与温度梯度和引力势 $\varphi_g$ 有下列关系：

$$k_B\nabla T = -(1-q)m\nabla\varphi_g.$$

因此，目前认为非广延参量 $q\neq 1$ 描述了长程相互作用系统处于非平衡定态时的非局域性质.

## 4. 结 论

本文根据非平衡统计理论和密度算子方程，通过计算概率分布函数的变分得到了非广延反应扩散系统特征函数满足的广义主方程，其中非广延系统的压力在 Tsallis 统计框架下给出. 作为例子，将新的方程应用于单分子反应模型中. 研究表明，非广延性对系统的稳定性起着重要的作用，特别是当系统接近于临界状态时. 作为初步的研究，本文仅考虑了由理想气体状态方程引入的非广延效应，关于非广延性对反应过程和扩散过程影响的研究将另文讨论.

[1] Xie W X, Xu W, Cai L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1639 (in Chinese) [谢文贤、徐 伟、蔡 力 2006 物理学报 **55** 1639]
[2] Wang C J, Wang X F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2138 (in Chinese) [王参军、王晓峰 2006 物理学报 **55** 2138]
[3] Xing X S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2852 (in Chinese) [邢修三 2004 物理学报 **53** 2852]
[4] Meng X J, Sun Y S, Long Y Q 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 625 (in Chinese) [孟续军、孙永盛、龙燕秋 1998 物理学报 **47** 625]
[5] Nicolis G, Prigoging I 1977 *Self-organization in Nonequilibrium Systems* (New York: Wiley)
[6] Huo Y P, Zheng J R 1987 *Theory of Nonequilibrium Statistics* (Beijing: Science Press) [霍裕平、郑久仁 1987 非平衡态统计理论(北京 科学出版社)]
[7] Du J L, Chen F S 1994 *Physica* A **208** 205
[8] Lima J A S, Silva R, Plastino A R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2938
[9] Silva R, Plastino A R, Lima J A S 1998 *Phys. Lett.* A **249** 401
[10] Du J L 2004 *Phys. Lett.* A **320** 347
[11] Du J L 2005 *Centr. Euro. J. Phys.* **3** 376
[12] Du J L 2004 *Phys. Lett.* A **329** 262
[13] Du J L 2004 *Europhys. Lett.* **67** 893
[14] Lima J A S, Silva R, Santos J 2000 *Phys. Rev.* E **61** 3260
[15] Silva R, Alcaniz J S 2003 *Phys. Lett.* A **313** 393
[16] Gell-Mann M, Tsallis C 2004 *Nonextensive Entropy —— Interdisciplinary Applications* (New York: Oxford University Press)

# Generalized master equation for the nonextensive reaction-diffusion systems

Wu Jun-Lin[1)†] Huang Xin-Min[2)]

1) (*School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China*)

2) (*Department of Physics, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China*)

(Received 9 August 2006; revised manuscript received 3 September 2006)

Abstract

Based on the theory of nonequilibrium statistics and density operator equation, the generalized master equation satisfied by characteristic function for the nonextensive reaction-diffusion systems affected by pressure is derived by calculating the time variation of probability distribution function, where the pressure of the nonextensive systems is given in the framework of Tsallis statistics. This new equation not only depends on the nonextensive parameter but also has more nonlinear terms as compared with the master equation in the phenomenological theory, and is thus more general.

**Keywords**: master equation, nonextensive reaction-diffusion system, fluctuation

**PACC**: 0520, 0570C

† E-mail: junlinwu@snnu.edu.cn