

非线性科学丛书

分形介质反应动力学

辛厚文 编著

上海科技教育出版社

Advanced Series in Nonlinear Science
Reaction Kinetics in Fractal Media

Xin Houwen

Department of Chemical Physics University of Science and
Technology of China Hefei Anhui 230026, China

Shanghai Scientific and Technological Education
Publishing House SHANGHAI 1997

内 容 提 要

本书是非线性科学丛书之一。本书系统地综述了近十年来,利用分形理论研究非均相反应体系中复杂几何结构及其反应动力学过程时,所形成的理论和方法,所得到的本质上不同于经典动力学理论的新结果。本书可供理工科大学教师、高年级学生、研究生阅读,也可供自然科学和工程技术领域中的研究人员参考。

非 线 性 科 学 丛 书

分形介质反应动力学

辛厚文 编著

上海科技教育出版社出版发行

(上海市延生园路 393 号 邮政编码 200233)

各地 新华书店经销

商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32

印张 5.5

字数 142 000

1997 年 12 月第 1 版

1997 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—3200 本

ISBN 7-5428-1638-1/O·162

定价: (精装本)12.60 元

非线性科学丛书编辑委员会

主 编：郝柏林

副主编：郑伟谋 吴智仁

编 委：(按姓氏笔画为序)

丁鄂江	文志英	朱照宣
刘式达	刘寄星	孙义燧
杨清建	李邦河	张洪钧
张景中	陈式刚	周作领
赵凯华	胡 岗	顾 雁
倪皖荪	徐京华	郭柏灵
陶瑞宝	谢惠民	蒲富恪
霍裕平	魏荣爵	

出版说明

现代自然科学和技术的发展,正在改变着传统的学科划分和科学研究的方法。“数、理、化、天、地、生”这些曾经以纵向发展为主的基础学科,与日新月异的高新技术相结合,使用数值、解析和图形并举的计算机方法,推出了横跨多种学科门类的新兴领域。这种发展的一个重要特征,可以概括为“非”字当头,即出现了以“非”字起首而命名的一系列新方向和新领域。其中,非线性科学占有极其重要的位置。这决非人们“想入非非”,而是反映了人类对自然界认识过程的螺旋式上升。

曾几何时,非线性还被人们当作个性极强,无从逾越的难题。每一个具体问题似乎都要求发明特殊的算法,运用新颖的技巧。诚然,力学和数学早就知道一批可以精确求解的非线性方程,物理学也曾经严格地解决过少数非平庸的模型。不过,这些都曾是稀如凤毛麟角的“手工艺”珍品,人们还没有悟出它们的普遍启示,也没有看到它们之间的内在联系。

20世纪60年代中期,事情从非线性现象的两个极端同时发生变化。一方面,描述浅水波运动的一个偏微分方程的数值计算,揭示了方程的解具有出奇的稳定和保守性质。这启发人们找到了求解一大类非线性偏微分方程的普遍途径,即所谓“反散射”方法。反散射方法大为扩展了哈密顿力学中原有的可积性概念,反映了这类方程内秉的对称和保守性质。到了80年代,反散射方法推广到量子问题,发现了可积问题与统计物理中严格可解模型的联系。

60年代初期还证明了关于弱不可积保守系统普遍性质的KAM定理。于是,非线性问题的可积的极端便清楚勾划出来,成为一个广泛的研究领域。虽然这里的大多数进展还只限于时空维数较低的系统,但它对非线性科学发展的促进作用是不可估量的。

另一方面,在“不可积”的极端,对KAM定理条件的“反面文章”,揭示了保守力学系统中随机性运动的普遍性,而在耗散系统中则发现了一批奇怪吸引子和混沌运动的实例。这些研究迅速地融成一片,一些早年被认为是病态的特例也在新的观点下重新认识。原来不含有任何外来随机因素的完全确定论的数学模型或物理系统,其长时间行为可能对初值的细微变化十分敏感,同投掷骰子一样地随机和不可预测。然而,混沌不是无序,它可能包含着丰富的内部结构。

同时,由于计算科学特别是图形技术的长足进步,人们得以理解和模拟出许多过去无从下手研究的复杂现象。从随机与结构共存的湍流图象,到自然界中各种图样花纹的选择与生长,以及生物形态的发生过程,都开始展现出其内在的规律。如果说,混沌现象主要是非线性系统的时间演化行为,则这些复杂系统要研究的是非线性地耦合到一起的大量单元或子系统的空间组织或时空过程。标度变换下的不变性、分形几何学和重正化群技术在这里起着重要作用。

在由上述种种方面汇成的非线性科学洪流中,许多非线性数学中早已成熟的概念和方法开始向其他学科扩散,同时也提出了新的深刻的数学问题。物理学中关于对称和守恒,对称破缺,相变和重正化群的思想,也在日益增多的新领域中找到应用。“非线性”一词曾经是数学中用以区别于“线性”问题的术语,非线性科学正在成为跨学科的研究前沿。各门传统学科中都有自己的非线性篇章,非线性科学却不是这些篇章的总和。非线性科学揭示各种非线性现象的共性,发展处理它们的普适方法。

这样迅猛发展的跨学科领域,很难设想用少数专著加以概括,

何况学科发展的不少方面还未成熟到足以总结成书的地步。于是,有了动员在前沿工作的教学和研究人員,以集体力量撰写一套“非线性科学丛书”的想法。在上海科技教育出版社的大力支持下,这一计划得以付诸实现。

这套“非线性科学丛书”不是高级科普,也不是大块专著。它将致力于反映非线性科学各个方面的基本内容和最新进展,帮助大学高年级学生、研究生、博士后人員和青年教师迅速进入这一跨学科的新领域,同时为传统自然科学和工程技术领域中的研究和教学人員更新知识提供自学教材。非线性科学的全貌将由整套丛书刻划,每册努力讲清一个主题,一个侧面,而不求面面俱到,以免失之过泛。在写作风格上,作者們将努力深入浅出,图文并茂,文献丰富;力求有实质内容,无空洞议论,以真刀真枪脚踏实地武装读者。从读者方面,自然要求具备理工科大学本科的数学基础,和读书时自己主动思索与推导的习惯。

“非线性科学丛书”的成功,取决于读者和作者的支持。我们衷心欢迎批评和建议。

郝柏林

1992年4月30日于北京中关村

前 言

“分形” (fractal) 一词是 1973 年由曼德尔勃罗特 (B. B. Mandelbrot) 首先提出的. 他的专著《分形——形, 机遇和维数》于 1975 年出版^[1], 这标志着分形理论的正式诞生. 他对分形是这样定义的^[2]: 其组成部分与整体以某种方式相似的“形”叫做分形. 大量事实表明, 自然界广泛存在着分形. 目前, 分形理论已广泛应用于数学、物理、化学、材料科学、表面科学、生物与医学、地质和地理、地震和天文科学以及计算机科学等领域^[3]. 分形理论已成为非线性科学的重要组成部分之一.

在自然界和工程技术中, 绝大多数重要的反应都是非均相反应, 包括多相催化反应, 电极反应, 固态反应, 生物酶和膜反应等. 非均相反应是在不同相的界面上进行的, 比如气-固界面和液-固界面. 在通常的经典反应动力学理论中, 都把这些反应界面作为规则和光滑的表面来处理, 形成欧氏空间的几何模型. 近年来, 大量理论和实验研究表明, 这些反应界面的几何结构非常复杂, 具有分形结构的特征. 因此, 分形理论为定量地描述和表征非均相反应体系中反应界面的复杂几何结构提供了强有力的手段. 具有分形结构特征的介质, 可简称为分形介质. 在非均相反应体系中, 尤其是在固相多孔介质中, 分子的扩散过程对反应速率有着重要的作用. 当内禀反应速率比分子扩散速率大很多时, 后者就成为控制反应速率过程的主导因素. 斯莫洛可夫斯基 (M. von Smoluchowski) 最早研究扩散对反应速率的效应, 从而奠定了扩散控制反应动力学的经典理论基础. 但是, 在分形介质中, 分子扩散的动力学行为不再符合经典规律, 这就导致分形介质中扩散控制反应动力学呈现出一些新的规律. 分形介质反应动力学理论的建立, 加深了人们对物理、化学、生命科学、环境和地质等众多领域中非均相反应规律的认识, 它已成为反应动力学理论发展的一个新的生长点, 同时, 它也有着广阔的应用前景.

本书系统地综述了近年来在这个新的研究领域中所建立起来的研究方法和所得到的主要研究结果。全书共分九章。第1章,结合本书的需要,概述了分形理论中的基本概念和方法。第2章阐述了非均相反应体系所具有的分形结构和多重分形性质。在第3章中,把分形理论与渗流理论相结合,以分形渗流结构作为分形介质的具体对象,系统地总结了分形介质中扩散过程所具有的新的规律。为了定量地描述分形介质中动力学规律,除了分形维数 d_f 以外,又引入了分形子谱维数 d_s ,它是描述分形介质的动态参量。在第4章,在 d 维欧氏空间扩散方程的基础上,利用在第3章中所得到的反常扩散性质,以 d_f 和 d_s 为分形介质的两个基本参量,导出了分形介质中扩散方程的主要表达形式,特别是分数微分方程的表达形式。在第5章中,利用随机行走理论、计算机模拟和实验方法,研究了分形介质中扩散控制反应速率过程的规律,得到了与斯莫洛可夫斯基经典理论不同的新结果,即是具有反常的反应速率系数、记忆效应和分数反应级数。第6章进一步研究了分形介质中反应扩散方程的形式及其稳态解的特性,着重介绍了一级反应扩散方程的稳态解和分形孔通道和孔网络反应扩散方程的形式。第7章系统地阐述了分形介质中自凝聚和自有序效应的理论分析方法,给出了产生自凝聚和自有序效应的临界维数,自凝聚和自有序效应与反应速率的关系。第8章全面总结了分形表面反应中动力学相变的理论模型、研究方法、动力学相变的规律以及动力学相变的微观机理。在第9章中,以三分子自催化的非线性反应为具体对象,研究了分形介质中非线性反应的动力学行为。

尽管近10年来对分形介质反应动力学规律的研究已取得了显著的进展,但是,由目前所取得的主要成果所编写成的这本书,还只能描绘出分形介质反应动力学的大致轮廓。显然,作为一门新的反应动力学理论,还有待于进一步发展和完善。

作者在从事非线性化学研究工作中,得到了国家自然科学基金和国家教委博士点专项基金的资助。在本书的写作过程中,中国科学技术大学非线性科学中心和化学物理系非线性化学实验室的

同仁们都给予不少帮助，在此一并表示谢意。

限于作者水平，书中定有许多不当之处，望读者批评指正。

辛 厚 文

1997 年 5 月于中国科学技术大学

Abstract

This book systematically present the Theory, Method and New Results that is recently obtained in study of complex geometrical structure and reaction Kinetical process of heterogeneous reaction system by Fractal Theory. The Results are essentially different from classical reaction Kinetics. Readership includes graduate, postdoctoral fellows, teacher and researcher in Natural Sciences and Technologies.

目 录

非线性科学丛书出版说明

前 言

第 1 章	分形	1
§1	分形的基本特征	1
§2	分形维数	4
§3	多重分形	11
第 2 章	非均相反应体系中的分形	17
§4	反应介质的分形结构	17
§5	分形表面上反应概率分布的多重分形	21
§6	分形表面上反应选择性分布的多重分形	28
第 3 章	分形介质的反常扩散性质	32
§7	分形渗流结构	32
§8	分形介质的反常扩散系数	36
§9	分分子谱维数	41
§10	分形介质扩散概率密度的标度性质	44
第 4 章	分形介质的扩散方程	50
§11	分形介质扩散方程的标度理论	50
§12	分形介质扩散方程的分数微分方程形式 ($d_f = 1$)	52
§13	分形介质扩散方程的分数微分方程形式 ($d_f \neq 1$)	58
§14	分形介质非线性扩散方程	61
第 5 章	分形介质扩散控制反应速率的特性	68
§15	扩散控制反应速率经典理论概述	68
§16	分形介质反常的反应速率系数	72
§17	记忆效应和分数反应级数	74
§18	计算机模拟和实验研究	77
第 6 章	分形介质的反应扩散方程	82
§19	分形介质一级反应扩散方程	82

§20	分形介质一级反应扩散方程稳定态解的特性	87
§21	分形孔通道的反应扩散方程	92
§22	分形孔网络的反应扩散方程	97
第 7 章	分形反应的自凝聚和自有序效应	102
§23	自凝聚和自有序效应	102
§24	暂态反应中自凝聚效应的临界维数	104
§25	稳定态反应中自凝聚效应的临界维数	110
§26	自凝聚效应与反应速率	116
§27	自有序效应的临界维数, 有序尺度与反应速率	124
第 8 章	分形表面反应中的动力学相变	131
§28	动力学相变的 ZGB 模型	131
§29	动力学相变的平均场理论	133
§30	分形表面动力学相变的基本特性	138
§31	分形表面动力学相变的尺寸效应	142
§32	分形表面上扩散过程与动力学相变	145
§33	动力学相变的微观机理	147
第 9 章	分形介质中非线性反应动力学	151
§34	反应规则与转变矩阵	151
§35	计算参量 r 的方法	154
§36	分形介质中反常动力学行为	158
参考文献		163

Contents

Preface

Chapter 1	Fractal	1
§ 1	Fundamental property of Fractal	1
§ 2	Fractal Dimension	4
§ 3	Multifractal	12
Chapter 2	Fractal of Heterogeneous Reaction Systems	17
§ 4	Fractal structure of Reaction Media	17
§ 5	Multifractal of Distribution of Reaction probabilities on Fractal surface	21
§ 6	Multifractal of Distribution of Reaction selectivity on Fractal surface	28
Chapter 3	Anomalous Diffusion on Fractal Media	32
§ 7	Fractal percolation structure	32
§ 8	Anomalous Diffusion coefficient on Fractal Media	36
§ 9	Fractal spectral Dimensionality	41
§ 10	Scaling property of Diffusion probability Densities on Fractal Media	44
Chapter 4	Diffusion Equation on Fractal Media	50
§ 11	Scaling Theory of Diffusion Equation on Fractal Media	50
§ 12	Fractional Differential Equation form of Diffusion Equation on Fractal Media ($d_f = 1$)	52
§ 13	Fractional Differential Equation form of	

	Diffusion Equation on Fractal Media ($d_f \neq 1$)	58
§ 14	Nonlinear Diffusion Equation on Fractal Media ...	61
Chapter 5	Property of Diffusion Controlled	
	Reaction Rate on Fractal Media	68
§ 15	Summaries of Classical Theory of Diffusion Controlled Reaction Rate	68
§ 16	Anomalous Reaction Rate coefficient on Fractal Media	72
§ 17	Memory Effect and Fractional Reaction orders ...	74
§ 18	Computer simulations and experimental study	77
Chapter 6	Reaction Diffusion Equation on Fractal Media	82
§ 19	First order Reaction Diffusion Equation on Fractal Media	82
§ 20	Property of Steady State Solution of First order Reaction Diffusion Equation on Fractal Media	87
§ 21	Reaction Diffusion Equation on Fractal pore channel	92
§ 22	Reaction Diffusion Equation on Fractal pore network	97
Chapter 7	Self-aggregating and Self-ordering Effect of Fractal Reaction	102
§ 23	Self-aggregating and Self-ordering Effect	102
§ 24	Critical Dimension of Self-aggregating Effect in Transient Reaction	104
§ 25	Critical Dimension of Self-aggregating Effect in Steady State Reaction	110
§ 26	Self-aggregating and Reaction Rate	116
§ 27	Critical Dimension of Self-ordering,	

	<i>Self-ordering and Reaction Rate</i>	124
Chapter 8	Kinetic phase Transitions in Fractal Surface	
	Reaction	131
§ 28	ZGB Model of Kinetic phase Transitions	131
§ 29	Mean Field Theory of Kinetic phase Transitions	133
§ 30	Fundamental property of Kinetic phase Transitions in Fractal Surface Reaction	138
§ 31	Size Effects of Kinetic phase Transitions in Fractal Surface Reaction	142
§ 32	Kinetic phase Transitions and Diffusion process on Fractal Surface	145
§ 33	Microscopic Mechanism of Kinetic phase Transitions	147
Chapter 9	Nonlinear Reaction Kinetic in Fractal Media ...	151
§ 34	Reaction Rules and Transition Matrix	151
§ 35	Compute Method of parameter r	154
§ 36	Anomalous Kinetic Behaviour in Fractal Media	158
References		163

第 1 章

分 形

§1 分形的基本特征

分形的基本特征是具有标度不变性. 几何学是研究图形在其变换群作用下不变性和不变量的学科. 欧氏几何学研究的图形都是规则而光滑的, 具有几何对称性. 分形几何学研究的图形是非常不规则和不光滑的, 已失去了通常的几何对称性; 但是, 在不同的尺度下进行观测时, 分形却具有尺度上的对称性, 或称标度不变性. 因此, 分形几何学是研究图形在标度变换群作用下不变性质和不变量的学科.

康托 (G. Cantor) 集是最简单的分形. 它的构造方法如下: 从单位区间 $[0, 1]$ 出发, 去掉中间的 $1/3$, 得到 E_1 集, 它包含两个子区间 $[0, 1/3]$ 和 $[2/3, 1]$; 再去掉 E_1 中两个子区间各自中间的 $1/3$, 得到 E_2 集, 它包含四个子区间 $[0, 1/9]$, $[2/9, 1/3]$, $[2/3, 7/9]$ 和 $[8/9, 1]$; 按此方法继续进行下去, 所得到的 E_n 集是由 2^n 个长度各为 3^{-n} 的子区间组成, 当 n 趋于无穷时所得到的极限集即为康托集, 可表为

$$F = \bigcup_{n=0}^{\infty} E_n. \quad (1.1)$$

对于康托集, 可引入如下两个标度变换:

$$S_1 = \left\{ \frac{x}{3} : x \in E_0 \right\}, \quad (1.2)$$

$$S_2 = \left\{ \frac{x}{3} + \frac{2}{3} : x \in E_0 \right\}. \quad (1.3)$$