

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ХОД РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ $A + B = O$

А.Г. Витухновский, Б.Л. Питель, И.М. Соколов

Численным моделированием методом Монте-Карло исследовано влияние начальных флуктуаций на ход реакции рекомбинации $A + B = O$ в трехмерном случае. Поведение числа частиц на больших временах описывается асимптотикой $t^{-3/4}$. Такое замедление реакции на дальних стадиях связано с возникновением доменов одноименных частиц.

В настоящей работе проведено моделирование реакции рекомбинации между диффундирующими в инертной среде частицами типа А и В. Характеристики частиц одинаковы, реакция, протекающая только между частицами разного типа, необратима, силовое взаимодействие между ними отсутствует. Первоначальное число частиц типа А и В одинаково. Ссылки на задачи, приводящие к такой модели, приведены в работах /1,2/.

Как показывает теоретическое рассмотрение /3/, на ранних стадиях реакция описывается законом:

$$n_a(t) = n_b(t) = (1/n_0 + Ct)^{-1}, \quad (1)$$

где n_a и n_b — средние концентрации частиц А и В; n_0 — начальная концентрация частиц каждого типа; C — константа скорости реакции. В трехмерном случае $C = 8\pi D r_0$, где D — коэффициент диффузии частиц, r_0 — эффективный радиус рекомбинации. На дальних стадиях поведение числа частиц в пространстве размерности $d \leq 3$ целиком определяется флуктуациями их начальной плотности. В момент времени t это число определяется спектральной плотностью флуктуаций с волновым вектором $K \sim (Dt)^{-1/2}$. Для случайного пуассоновского начального распределения

$$n(t) = A(d) n_0^{1/2} (Dt)^{-d/4}, \quad (2)$$

где $A(d)$ — численный коэффициент. В трехмерном случае $A(3) \approx (2\pi)^{-5/2} \approx 0,01$.

Впервые такое поведение реакции было предсказано в /4/. Замедление реакции по сравнению с законом (1) связано с возникновением пространственных структур — доменов, состоящих преимущественно из частиц одного типа. Свойства этих структур подробно исследованы в /3/. Переход с промежуточной асимптотики (1) на асимптотику (2) осуществляется на временах порядка t_c , при котором значения n , полученные по формулам (1) и (2), совпадают.

Если длинноволновые флуктуации сильно подавлены, структуры возникать не будут, и переход на замедленную асимптотику (2) не возникает.

В работах /1,2/ численным моделированием методом Монте-Карло было исследовано поведение такой реакции в одномерном и двумерном случаях. Трехмерный случай исследован не был. Он представляет наибольший интерес с точки зрения приложений (физика твердого тела, космология и т.д.), и в то же время наиболее труден для моделирования из-за потребности в больших вычислительных ресурсах и близости показателя $d/4 = 3/4$ к единице.

При моделировании методом Монте-Карло рассматривалась целочисленная решетка из 50^3 узлов (куб с ребром $L = 50$), на которой статистически случайно размещались $5 \cdot 10^3$ частиц типа А и $5 \cdot 10^3$ частиц типа В. Диффузия частиц моделировалась случайным блужданием по решетке, которое задавалось генератором случайных чисел. За единицу времени частица смещалась на постоянную решетки, которая принималась за единицу длины. При этом коэффициент диффузии D оказывался равным единице. Граничные условия принимались зеркальными. Акт рекомбинации происходит, если пара разноименных частиц оказывается на одном либо на ближайших узлах. При этом $r_0 \approx 1$.

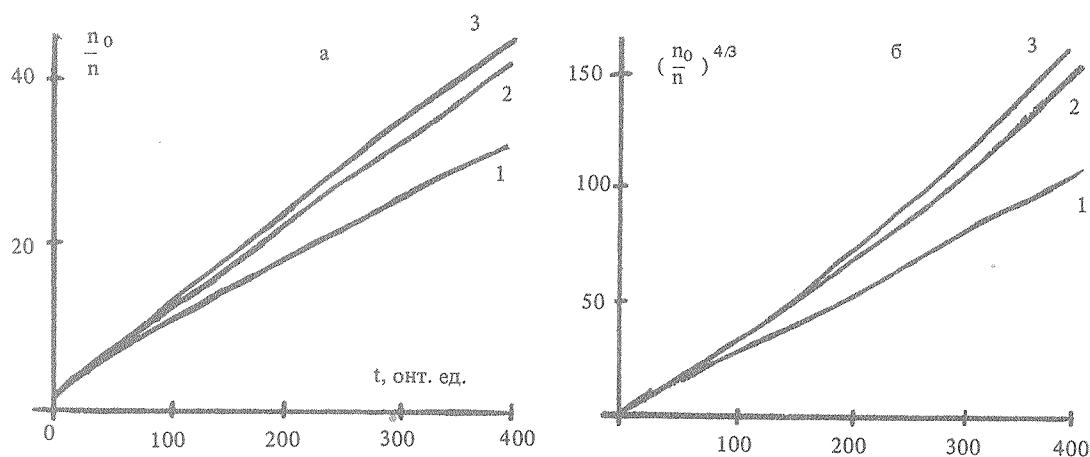


Рис. 1. Изменение концентрации частиц со временем в координатах $(1/n, t)$ (а) и в $(1/n^{4/3}, t)$ (б) для реакции $A + B = 0$ со случайным начальным распределением (1) и с подавленными флуктуациями (2), а также для реакции $A + A = 0$ со случайным начальным распределением (3).

Таблица 1
Значения показателя a в зависимости от типа реакции

Тип реакции	a показатель степени в асимптотике
$A + B = 0$ случайное начальное распределение	$0,79 \pm 0,09$
$A + B = 0$ распределение с подавленными флуктуациями	$0,92 \pm 0,10$
$A + A = 0$ случайное начальное распределение	$0,98 \pm 0,12$

Максимальное время эксперимента ограничено двумя факторами: конечностью размеров моделируемой системы L : $t_{\max} \ll L^2/D = 2,5 \cdot 10^3$; уменьшением спектральной плотности начального распределения частиц при малых волновых векторах, соответствующих $t \sim 6 \cdot 10^3$, из-за неидеальности используемого датчика случайных чисел. В наших экспериментах $t_{\max} = 400$.

Начальная концентрация n_0 выбиралась такой, чтобы удовлетворить следующим требованиям:

- при t_{\max} полное число частиц в системе должно быть много больше единицы (это необходимо для обеспечения статистической достоверности результата);
- n_0 должна быть много меньше единицы, чтобы исключить влияние решетки;
- $t_c < t_{\max}$.

Диапазон концентраций, удовлетворяющих этим условиям при заданном размере системы, весьма узок. В наших экспериментах использовались значения $n_0 = 0,016$ и $n_0 = 0,04$.

Ход реакции $A + B = 0$ сопоставлялся с ходом той же реакции, но с подавленными длинноволновыми флуктуациями, а также с ходом реакции $A + A = 0$, где начальные флуктуации концентрации не влияют на ход реакции в дальних стадиях.

Для получения начального распределения с подавленными длинноволновыми флуктуациями использовался следующий прием: весь объем системы разбивался на ячейки размером $5 \times 5 \times 5$; в каждую ячейку (при концентрации 0,04) помещались по две частицы каждого типа.

Результаты численного моделирования представлены на рис. 1 в координатах $(1/n, t)$ и $(1/n^{4/3}, t)$. Данные машинного эксперимента обрабатывались в предположении, что ход реакции подчиняется асимптотике $n_0/n \propto At^{-\alpha}$. Определялись допустимые (с 95-процентным уровнем достоверности по критерию χ^2) значения показателя α (табл. 1).

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что ход реакции $A + B = 0$ при случайном начальном распределении частиц с большой достоверностью на дальних стадиях (при $t \geq 200$) описывается асимптотикой $t^{-3/4}$, а ход реакций $A + A = 0$ при случайном начальном распределении и $A + B = 0$ с подавленными длинноволновыми флуктуациями следует асимптотике t^{-1} .

Таким образом, методом машинного моделирования показано замедление хода реакции $A + B = 0$ при случайном начальном распределении частиц и выход ее на асимптотику $t^{-3/4}$. Причиной такого поведения является образование в системе доменов одноименных частиц.

Авторы благодарны В.В. Антонову—Романовскому, М.В. Фоку и П.Б. Лернеру за плодотворные дискуссии и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toussaint D., Wilczek F. J. Chem. Phys., 78, 2642 (1983).
2. Kans K., Redner S. Phys. Rev. A, 32, 435 (1985).
3. Соколов И. М. Письма в ЖЭТФ, 44, 53 (1986).
4. Ovchinnikov A. A., Zeldovich Ya. B. Chem. Phys., 28, 215 (1978).

Поступила в редакцию 4 августа 1986 г.