Краткие сообщения по физике № 8-1990 г.

УДК 539.219.3

РЕАКЦИЯ A + A ⇒ 0 В КРИТИЧЕСКОЙ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЕ

А.Г. Витухновский, Н.В. Кириакова, И.М. Соколов

Исследован процесс релаксации концентрации возбуждения n (t) посредством бимолекулярной реакции A + A ⇒ 0 в перколяционной системе с конечными кластерами. Установлены асимптотический закон спада концентрации и зависимость n (∞) от n (0).

В последнее время уделяется большое внимание исследованию реакций диффузии во фрактальных системах (/1–3/ и ссылки к ним) и, в частности, в перколяционных системах. Типичным примером является триплет-триплетная аннигиляция экситонов в примесных молекулярных кристаллах или в порах прозрачной матрицы с вкраплениями красителей. Наличие конечных кластеров или изолированных пор приводит к отклонению кинетики концентрации частиц от закона, полученного для реакции A + A ⇒ 0 в связанной фрактальной системе: $n(t) \sim t^{-D_s/2}$, где D_s – спектральная размерность системы. Закон спада концентрации частиц в перколяционной системе с конечными кластерами и является предметом исследования данной работы.

В связанной системе случайные блуждания частиц являются эргодическими. В этом случае n (t) подчиняется уравнению $dn(t)/dt = -c(t)\,n^2(t)$, где $c(t) = dS(t)/dt$ и S (t) – среднее число узлов, которое посетила случайно блуждающая частица за интервал времени t. На поздних стадиях реакции $n(t) \sim S(t)^{-1}$. Если в системе имеются конечные кластеры, вместо S (t) нужно подставить число посещенных узлов, усредненное по положению начальной точки блуждания. В итоге получим $n(t) \sim \overline{S(t)}^{-1} \sim t^{-D_s'/2}$, где $D_s' = D_s(2 - d/D)$ – перенормированная спектральная размерность, D – размерность зарождающегося бесконечного кластера; d – размерность внедренного пространства /4/.

Зависимость S (t) изучалась в многочисленных компьютерных экспериментах. Мы попытаемся показать, что соотношение $n(t) \sim \overline{S(t)}^{-1}$ верно только в случае малой глубины реакции, а на больших временах имеются отклонения в асимптотическом ходе процесса.

Асимптотическое поведение рассматривалось в /5/. Основные идеи такого подхода следующие. Реакция на каждом кластере должна рассматриваться отдельно. Ход реакции в конечной системе зависит от соотношения между двумя характерными длинами: диффузионной длиной $l(t) \sim a(t/\tau)^{1/(2+\theta)}$ и размером кластера $L \sim aM^{1/D}$. Здесь a – постоянная исходной решетки, τ – характерное время прыжка (в дальнейшем мы будем использовать безразмерные величины, полагая $a = \tau = 1$), θ – показатель аномальной диффузии, M – число узлов в кластере.

Если $n(0)^{-2/D_s} < t < L^{2+\theta}$ или $n(0)^{-1} < t^{D_s/2} < M$, спад концентрации частиц в каждом кластере данного размера описывается обычным законом: $n_c(t) \sim t^{-D_s/2}$. При $t > L^{2+\theta}$ ($t^{D_s/2} > M$) число частиц в кластере N приближается к нулю, если начальное число частиц было четным, или к единице в противоположном случае. Чтобы получить скейлинговую оценку числа частиц, достаточно воспользоваться приближением:

$$N(t, M) - N(\infty, M) = \begin{cases} Mt^{-D_s/2} & \text{для } t^{D_s/2} < M, \\ 0 & \text{для } t^{D_s/2} > M. \end{cases}$$

Усредняя это выражение по распределению размеров кластеров, определяем полную концентрацию частиц:

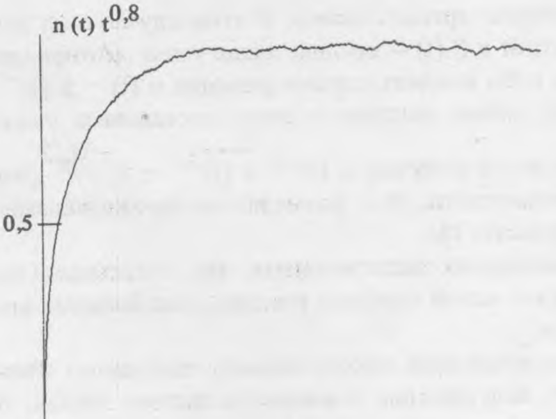
$$n\ (t) - n\ (\infty) = \sum_M\ (N\ (t, M) - N\ (\infty, M))\ F\ (M),$$

где $F\ (M) \sim M^{-1-d/D}$ – среднее число кластеров из M узлов в расчете на узел решетки (т.е. число таких кластеров, деленное на полное число узлов). Оценка этой суммы дает: $(n\ (t) - n\ (\infty)\ t^{-D_s D/2d} \equiv t^{-d/(2+\theta)}$. Показатель $\alpha = d/(2+\theta)$ для d = 3 существенно отличается от $D_s/2$ или $D_s'/2$: $\alpha \approx 0{,}80$, $D_s/2 \approx 67$, $D_s'/2 \approx 0{,}53$ (в трехмерном случае $D \approx 2{,}5$, $D_s \approx 1{,}33$). Характерное время выхода на асимптотику $t_0 \sim n\ (0)^{-2/D_s}$.

Реакция моделировалась на перколяционной системе, представляющей собой кубическую решетку, содержащую 40 x 40 x 40 узлов. Концентрация доступных узлов составляла 0,31. Доступные узлы заселялись частицами случайным образом (повторное заселение одного узла не допускалось). После случайного размещения частиц по узлам вычислялась величина

$$n\ (\infty) = [\ \sum_{i=1}^{N_c}\ P_i\ ]\ /\ N_p,$$

где N_p – полное число частиц, N_c – число кластеров, P = 0 или 1 в зависимости от четности частиц в кластере.



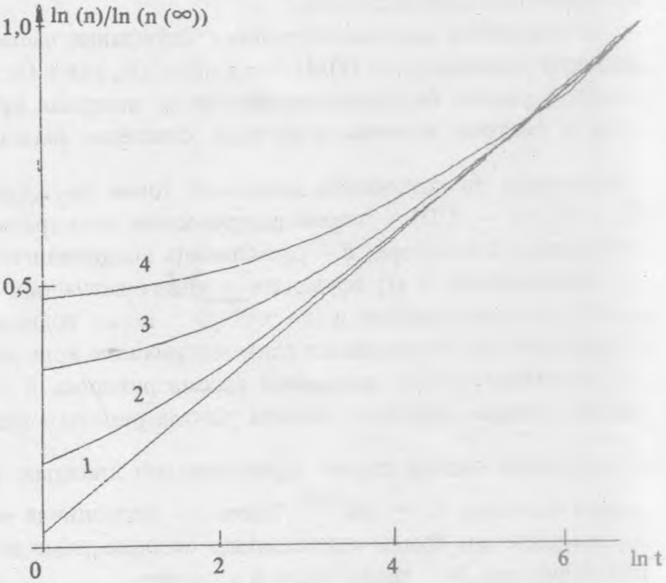


Рис. 1. Установление зависимости $n\ (t) \propto t^{-0,8}$ при начальной концентрации n (0) = 0,1.

Рис. 2. Зависимость ln n от ln t при начальных значениях концентрации 1 – n (0) = 1,0 (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,1 (4).

За один шаг частица делает один прыжок на соседний узел того же кластера. Направление прыжка выбирается с помощью генератора случайных чисел. Если на один узел попадают две частицы, происходит их аннигиляция (в случае многочастичного столкновения аннигилируют только две частицы).

Было обнаружено, что кинетика концентрации частиц на больших временах подчиняется закону: $n\ (t) - n\ (\infty) \sim t^{-\alpha}$, значение α составляет 0,8 ± 0,04. При n (0) = 1 эта зависимость устанавливается с момента начала реакции, при n (0) ≈ 0,1 – после 100 временных шагов. Представленное значение α было

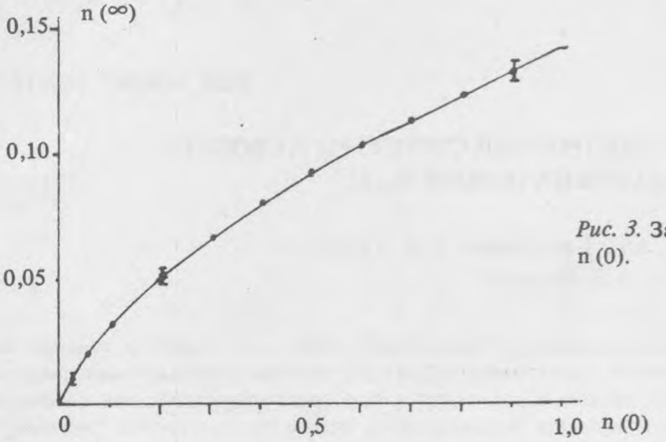


Рис. 3. Зависимость конечной концентрации n (∞) от начальной n (0).

получено при $100 < t < 1000$, n (0) = 0,1; 0,2; ... , 1,0. Для каждого значения n (0) определялась зависимость n (t) – n (∞), усредненная по десяти реализациям реакции. В расчетах использовались три реализации перколяционной системы. Временная зависимость n (t) при n (0) = 0,1 приведена на рис. 1. На рис. 2 представлена временная зависимость n (t) в двойном логарифмическом масштабе для разных значений начальной концентрации. Из рис. 2 видно, что все кривые характеризуются одной и той же асимптотической огибающей, а асимптотическое поведение устанавливается более медленно в случае меньшей начальной концентрации.

Зависимость n (∞) от n (0) показана на рис. 3. Отношение начального и конечного значений концентрации изменяется от 2 до 6. Эта зависимость может быть различной для различных решеток и различных условий на начальное положение частиц (например, возможность повторного заселения узлов).

Таким образом, показано, что процесс релаксации концентрации возбуждения посредством бимолекулярной реакции $A + A \Rightarrow 0$ в перколяционной системе с конечными кластерами подчиняется асимптотическому закону $n(t) - n(\infty) \sim t^{-d/(2+\theta)}$, предложенному в /5/. Исследована также зависимость n (∞) от n (0).

ЛИТЕРАТУРА

1. Klafter J., Blumen A., Zumofen G. J. Lumin., **31/32**, 627 (1984).
2. Kong K., Render S. Phys. Rev., **A32**, 435 (1985).
3. Calef D.F., Deutch J.M. Ann. Rev. Phys. Chem., **34**, 493 (1983).
4. Webman I. Phys. Rev. Lett., **52**, 220 (1984).
5. Соколов И.М. ФТТ, **31**, 57 (1989).

Поступила в редакцию 12 марта 1990 г.