

О РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ С НЕПОДВИЖНЫМИ ЦЕНТРАМИ

А.Г. Витухновский, Н.В. Кириакова, Б.П. Питель, И.М. Соколов

С помощью компьютерного эксперимента исследована реакция рекомбинации $A + B \rightarrow 0$ для случая, когда частицы B неподвижны. Выявлено отличие асимптотического поведения реакции от случая, когда подвижны частицы обоих типов. Качественно объяснена причина этого отличия.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию флуктуационных эффектов в кинетике химических реакций. Одной из наиболее исследованных является необратимая реакция рекомбинации $A + B \rightarrow 0$ [1-6]. В случае, когда коэффициенты диффузии обоих типов частиц отличны от нуля, при равной начальной концентрации частиц A и B закон спада концентрации частиц при больших временах отличается от даваемого формальной кинетикой закона $n(t) \sim t^{-1}$ и в трехмерном пространстве дается соотношением $n(t) \sim t^{-3/4}$. Последний закон выводится, в частности, из простейших скейлинговых закономерностей [5].

Для случая, когда частицы одного из типов (например, B) неподвижны, в работе [7] сделан вывод, что закон спадания становится еще более медленным, а именно $n(t) \sim t^{-1/2}$ в трехмерном случае. Наличие такого дополнительного замедления исследовалось в численном эксперименте. Его постановка и способ обработки данных аналогичны использованным ранее для случая, когда оба типа частиц подвижны [6]. На интервале времен $100 < t < 400$ зависимость $n(t)$ при случайном начальном распределении частиц дается соотношением $n(t) \sim t^{-a}$ с $a = 0,69 \pm 0,03$. На рис. 1 представлена полученная в численном эксперименте кривая спада концентрации частиц $n(t)$. На рис. 2 показана функция $y(t) = n(t)t^{0,69}$. Как видно, при $t > 100$ $y(t) \sim 1$, что говорит о правильности выбора a . Этот показатель заметно меньше, чем полученный на тех же временах для реакции, в которой подвижны частицы обоих типов ($a = 0,78 \pm 0,08$). Таким образом, в реакции рекомбинации частиц с неподвижными центрами действительно имеет место некоторое дополнительное замедление. Соответствующий эффект не предсказывается в рамках скейлингового подхода [5] и имеет несколько иную природу, чем обычное флуктуационное замедление.

На рис. 3 показан вид функций распределения для пар частиц AA , BB и AB для $t = 400$. Эти зависимости заметно отличаются от наблюдаемых в случае равенства коэффициентов диффузии. Основное отличие состоит в том, что неподвижные частицы образуют компактные и плотные скопления на фоне почти однородного распределения подвижных частиц. Такое поведение парных функций распределения предсказывалось в [8] в рамках развития подхода [7]. Отличие случая $D_B = 0$ от $D_B > 0$ можно качественно объяснить следующим образом. Рассмотрим плотное сферическое скопление частиц B , помещенное в среду, в которой однородно, с концентрацией n_A , распределены частицы A . Пусть радиус скопления равен R , средняя концентрация частиц в нем — n_B ($n_B^{-1/3} \ll R$). Такое скопление ведет себя как непроницаемая поглощающая сфера. Поток частиц A на нее равен $j = 4\pi DRn_A$, радиус скопления со временем изменяется по закону

$$R^2(t) - R^2(0) = (D/n_B) \int_0^t n_A(t) dt.$$

Таким образом, радиус скопления с течением времени убывает, что и дает дополнительный (по отношению к обеспечивающему $t^{-3/4}$) механизм замедления реакции. Вклад этого механизма зависит от создавшегося на ранних стадиях реакции распределения скоплений по размерам, которое может быть получено лишь при достаточно точном описании этих начальных стадий (см., напр., [7, 8]).

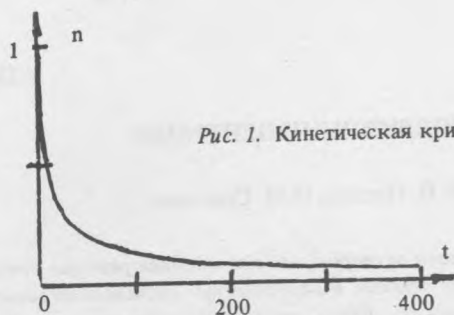


Рис. 1. Кинетическая кривая рекомбинации $n(t)$.

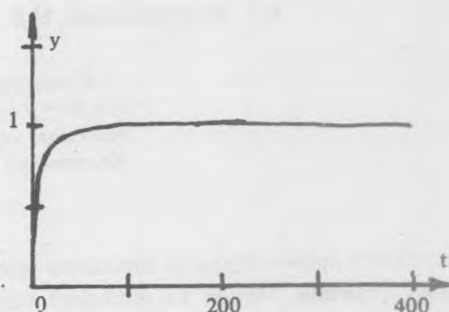


Рис. 2. Модифицированная кинетическая кривая $y(t) = n(t)t^{0,69}$.

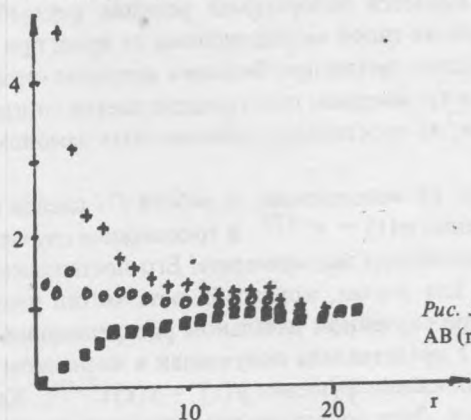


Рис. 3. Функции распределения для пар частиц $AA(r) - \circ$, $BB(r) - +$ и $AB(r) - \blacksquare$ для $t = 400$.

В случае $D_B > 0$ диффузионное расплывание скопления приводит за время t к увеличению его характерного размера по закону $R^2(t) - R^2(0) \sim D_B t$, причем поскольку при $t \rightarrow \infty$ $n_A \rightarrow 0$, этот эффект при любом $D_B \neq 0$ превалирует над рассмотренными выше. В этом случае имеет место рост кластеров обоих типов с образованием развитой фрактальной границы между ними, т.е. то самое поведение, которое требуется для установления закона $t^{-3/4}$.

Таким образом, в настоящей работе подтверждено наличие предсказанного в [8] дополнительного замедления реакции $A + B \rightarrow 0$ при неподвижности частиц одного из типов и дано качественное объяснение причин отличия этого случая от случая, когда неподвижны частицы обоих типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С. УФН, 153, 469 (1987).
2. Ovchinnikov A. A., Zeldovich Ya. B. Chem. Phys., 28, 215 (1978).
3. Toussaint D., Wilczek F. J. Chem. Phys., 78, 2642 (1983).
4. Meakin P., Stanley H. J. Phys. A, 17, L173 (1984).
5. Kang K., Redner S. Phys. Rev. A, 32, 435 (1985).
6. Vitukhnovsky A. G., Pyttel B. L., Sokolov I. M. Phys. Lett. A, 128, 161 (1988).
7. Kuzovkov V., Kotomin E. Chem. Phys., 76, 479 (1983).
8. Kuzovkov V., Kotomin E. Czech. J. Phys. B, 35, 541 (1985).

Поступила в редакцию 27 февраля 1989 г.