

МОДЕЛЬ РАЗДУВАЮЩИХСЯ ШАРИКОВ И МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

И.М. Соколов, Б.Л. Питель

Рассмотрена простейшая модель, позволяющая исследовать влияние многочастичных эффектов на кинетику бимолекулярных реакций в системах со спектральной размерностью, меньшей 2. В рамках такой модели рассмотрены реакции $A + A \rightarrow 0$ и $A + B \rightarrow 0$ в одном измерении.

Интерес к диффузионно-контролируемым реакциям в низкоразмерных, в частности, фрактальных, системах заставляет рассмотреть влияние многочастичных эффектов на ход таких реакций.

В качестве меры многочастичного вклада можно использовать величину $x(r, t) = 1 - g(r, t)$, где $\langle r \rangle$ — среднее расстояние между реагирующими частицами, $g(r, t)$ — парная функция распределения частиц, вычисленная в двухчастичном приближении [1]. Величина $x(r, t)$ имеет смысл вероятности посещения за время t точки, находящейся на расстоянии r от исходной точки блуждания. Для реакции $A + A \rightarrow 0$ в системе со спектральной размерностью $D_s > 2$ $x \propto n^{1-2/D_s}$, и многочастичные эффекты при малых концентрациях n (больших временах) несущественны. При $D_s < 2$ $g(r, t) = P(1 - D_s/2, r^{2+\vartheta}/K(2+\vartheta)^2 t)$, $n \propto t^{-D_s/2}$ и $x(\langle r \rangle, t) = \text{const}$, т.е. влияние многочастичных эффектов в таких системах не ослабевает со временем. Здесь $P(x, y)$ — неполная Г-функция [2], ϑ — показатель аномальной диффузии, величина K связана с коэффициентом диффузии частиц. При $D_s < 2$ частица с подавляющей вероятностью реагирует с одной из частиц, составлявших ее ближайшее окружение в начальный момент времени, в то время как при $D_s > 2$ при реакции происходит эффективное перемешивание частиц.

Характер многочастичных эффектов при $D_s < 2$ можно проанализировать в рамках модели, в которой $g(r, t)$ заменяется ступенчатой функцией $g(r, t) = \Theta(r - \rho(t))$, а значение $\rho(t)$ определяется исходя из величины посещенного объема: $\rho(t) = [K(2+\vartheta)^2 t]^{1/(2+\vartheta)}$. В такой модели пренебрегается флуктуациями, величины посещенного объема и связанными с ней эффектами типа рассмотренного в [3].

Пусть первоначально частицы расположены в точках r_i (назовем их узлами), распределенных по Пуассону. В момент времени $t = 0$ частицы начинают двигаться, посещая все точки внутри сферического объема с центром в r_i . Пара частиц реагирует, если расстояние между r_i и r_j оказывается меньше текущего значения $\rho(t)$. Качественно можно представить себе, что в момент времени $t = 0$ из узлов r_i начинают раздуваться мыльные пузыри радиуса $\rho(t)/2$. Соприкасаясь, два пузыря лопаются, и соответствующие им узлы и частицы гибнут. Задача сводится к чисто геометрической, и в этом смысле рассматриваемая модель аналогична модели твердых сфер в теории газов [4].

В качестве примера рассмотрим одномерные задачи, для которых $D_s = 1$, $\vartheta = 0$, K равно удвоенному коэффициенту диффузии частиц, $\rho(t) = \sqrt{4Kt}$.

Рассмотрим модель реакции $A + A \rightarrow 0$. В отсутствие многочастичных эффектов $n(t) = 1/\rho(t)$, наличие их вызывает замедление реакции. Поскольку при $t \rightarrow \infty$ $\rho(t)$ остается единственным существенным пространственным масштабом задачи, $n(t) = A/\rho(t)$. Найдем коэффициент A . Задача допускает точное решение. Пусть $p(r, \rho)$ — вероятность найти правого соседа на расстоянии r от данного узла при условии, что $\rho(t) = \rho$. При увеличении величины ρ на $d\rho$ исчезают узлы, имевшие правого соседа на расстоянии $\rho < r < \rho + d\rho$, и их правые соседи, т.е. доля $dn = 2\rho(r, \rho)d\rho$ полного числа узлов. Изменение $p(r, \rho)$ при этом связано с исчезновением пар указанных узлов и с тем, что вместо исчезнувших пар и пар справа и слева от исчезнувших

узлов, возникает пара узлов, в которой правым соседом узла, предшествующего исчезнувшему, становится его бывший третий справа сосед. Таким образом,

$$\frac{\partial p(r, \rho)}{\partial \rho} = p(\rho, \rho) \left[\int_0^{\infty} p(x, \rho) p(r-x, \rho) dx - \delta(r-\rho) \right]. \quad (1)$$

Текущая концентрация узлов $n = \langle r \rangle^{-1}$, где $\langle r \rangle = \int p(r, \rho) r dr$. Если при $t \rightarrow \infty$ $\rho(t)$ является единственным пространственным масштабом, то $p(r, \rho)$ имеет автомодельную асимптотику $p(r, \rho) = (1/\rho) \tilde{p}(r/\rho)$, так что $\langle r \rangle = A\rho$ и $p(\rho, \rho) = \lambda/\rho$. Умножив обе части (1) на r и проинтегрировав по этой переменной, получим $d\langle r \rangle/d\rho = (2\lambda/\rho) \langle r \rangle$, откуда $\langle r \rangle = A\rho^{2\lambda}$ и, следовательно, $\lambda = 1/2$. Вводя переменную $\tilde{r} = r/\rho$ и переходя к фурье-представлению, для образа функции \tilde{p} имеем

$$\frac{d\psi(\xi)}{d\xi} = \frac{1}{2} \frac{e^{i\xi}}{\xi} (\psi^2(\xi) - 1). \quad (2)$$

Это уравнение имеет решение $\psi(\xi) = \text{th}(-\frac{1}{2} \text{Ei}(i\xi))$, удовлетворяющее условию $\psi(-\infty) = 0$. Поскольку характеристическая функция ψ является производящей функцией моментов распределения \tilde{p} , то $A^{-1} = \langle \tilde{r} \rangle = -i\psi'(0)$ (для вычисления производной следует воспользоваться асимптотическим разложением $\text{Ei}(i\xi)$ вблизи $\xi = 0$). Отсюда $A^{-1} = (1/2)e^{-\gamma} = 0,2807297\dots$ (γ — постоянная Эйлера), $n(\rho) = 3,562714/\rho$, и имеет место заметное замедление реакции. Поведение $\langle \tilde{r} \rangle$ подтверждается прямым численным моделированием (рис. 1). Отметим, что задача $A + A \rightarrow 0$ допускает в одномерной системе точное решение и в своей исходной формулировке [5], в случае же фрактальной системы безмодельный подход невозможен.

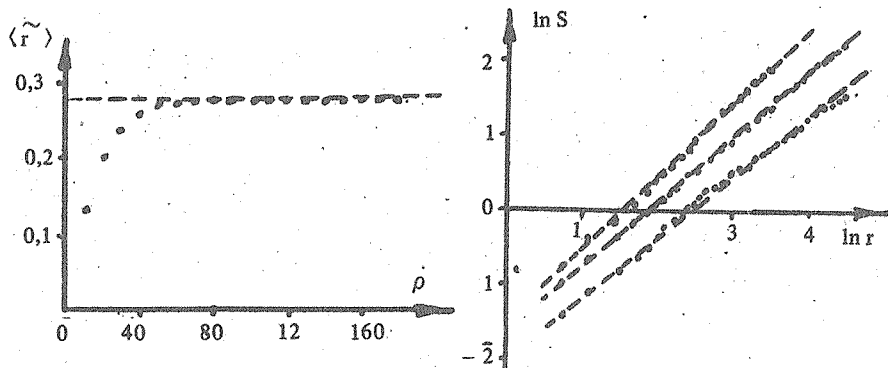


Рис. 1. Зависимость среднего расстояния между частицами $\langle \tilde{r} \rangle = \langle r \rangle / \rho$ от параметра ρ для реакции $A + A \rightarrow 0$. Точки — численный эксперимент, пунктирная линия — асимптотическое значение.

Рис. 2. Зависимость $\ln S(\rho)$ от $\ln \rho$, полученная в численном эксперименте при $\nu = 0,05, 0,20$ и $0,33$ (сверху вниз). Наклон соответствующих прямых равен $1 - a(\nu)$.

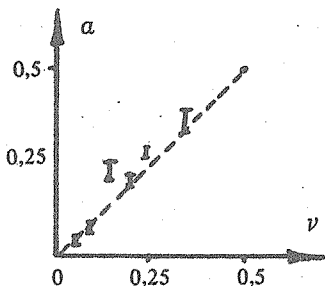


Рис. 3. Зависимость $a(\nu)$; $a(0) = 0$ и $a(1/2) = 1/2$ — точные значения.

Модель шариков для реакции типа $A + B \rightarrow 0$ не допускает получения замкнутого уравнения типа (1). Рассматривая эту модель, убедимся в наличии качественного отличия от поведения систем высокой размерности. Пусть концентрации частиц удовлетворяют условию $n_A \ll n_B$. Частицы А расположены среди частиц В в основном поодиночке. Вероятность выживания частицы А равна вероятности того, что на расстоянии ρ от нее отсутствуют частицы В, $p(\rho) = 2n_B \exp(-2n_B \rho)$, а концентрация таких частиц $n_A(\rho) = n_A(0)p(\rho)$. Если две частицы А имеют одного ближайшего соседа В (вероятность чего порядка $[n_A(0)/n_B(0)]^2$), вероятность выжить равна $p_1 = 2n_B e^{-2n_B \rho}$ для той частицы, что расположена ближе к В и $p_2 = 4n_B^2 \rho e^{-2n_B \rho}$ для второй частицы, которая вынуждена реагировать со вторым ближайшим соседом. Рассмотрение все больших кластеров приводит к разложению

$$n_A(\rho) = 2n_B e^{-2n_B \rho} \sum_k a_k n_A^k(0) \rho^k \quad (3)$$

по степеням начальной концентрации, где a_k — числовые коэффициенты, определяемые долей соответствующих кластеров. При $\rho \rightarrow \infty$ в (3) становятся существенными члены со все большими k , т.е. многочастичные эффекты проявляются со временем.

Введем коэффициент скорости реакции $C(r) : dn/d\rho = -C(r)n_A n_B$. При этом $n_A = \delta / [\exp(\int_0^\rho C(r) dr) - 1]$,

где $\delta = n_B(0) - n_A(0)$. Для $C(r)$ можно получить кластерное разложение, аналогичное (3). При $n_A \rightarrow 0$ $C(r) \rightarrow 1$. При $n_A = n_B$ в силу эффекта Овчинникова — Зельдовича [6, 7] $C(r) \propto r^{-1/2}$ и выживают флуктуационные избытки частиц одного сорта. Это наблюдение подсказывает возможность интерполяции $C(r) \propto r^{-a(\nu)}$, где $\nu = n_A(0)/(n_A(0) + n_B(0))$. Графики зависимости $\ln S$ ($S(r) = \int_0^r C(r) dr$) от $\ln r$ при разных ν , полученные в численном эксперименте, даны на рис. 2. Зависимость $a(\nu)$, полученная из наклона соответствующих прямых, показана на рис. 3. Видно, что поведение $C(r)$ определяется соотношением начальных концентраций. Переход между типами поведения, соответствующими $n_A(0) = 0$ и $n_A = n_B$, может происходить через плавное изменение асимптотики, а не через кроссовер, как в системах с $D_S > 2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vitukhnovsky A. G., Pyttel V. L., Sokolov I. M. Phys. Lett. A, 126, 89 (1987).
2. Справочник по специальным функциям, под ред. М. Абрамовиц, И. Стиган. М., Наука, 1979, с. 86.
3. Балагуров Б.Я., Вакс В. Г. ЖЭТФ, 65, 1939 (1973).
4. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М., Мир, т. I, 1978.
5. Лушников А. А. ЖЭТФ, 91, 1376 (1986).
6. Ovchinnikov A. A., Zeldovich Ya. V. Chem. Phys., 28, 215 (1978).
7. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С. УФН, 153, 469 (1987).

Поступила в редакцию 19 апреля 1988 г.