

ВРЕМЕННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ АСИМПТОТИКИ ПОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ АННИГИЛЯЦИИ

И.М.Соколов

Для реакции аннигиляции $A + B = 0$ исследованы характеристики поведения в пределе больших времен числа частиц в системе, размера доменов частиц одного сорта и распределения частиц в области реакции вблизи границ доменов.

Рассматривается задача о реакции аннигиляции между диффундирующими в инертной среде частицами типов A и B . Характеристики частиц A и B одинаковы, силовое взаимодействие отсутствует, реакция необратима. Первоначальное распределение частиц однородно и абсолютно случайно; полное число частиц обоих типов одинаково. Примеры систем, приводящих к такой задаче см. ^{1, 2}.

Впервые на необычную кинетику такой реакции внимание было обращено в ³. В ¹ задача тщательно исследовалась в численном эксперименте. Было обращено внимание на возникновение пространственных структур — доменов, занятых преимущественно частицами одного типа.

Поведение системы описывается уравнениями

$$\dot{n}_{1,2} = D\Delta n_{1,2} - cn_1n_2 \quad (1)$$

где $n_{1,2}$ — концентрации частиц типа A и B , D — коэффициент диффузии, $c = kDR_0^{d-2}$ — коэффициент, описывающий скорость реакции. Здесь R_0 — радиус аннигиляции d — размерность пространства, k — числовой коэффициент, зависящий от размерности пространства и вероятности реакции. Введя переменные $r = n_1 - n_2$ и $s = n_1 + n_2$, получим

$$\dot{r} = D\Delta r, \quad (2)$$

$$\dot{s} = D\Delta s - \frac{c}{2}(s^2 - r^2).$$

Существенно, что первое уравнение есть уравнение диффузии ³. Если первоначальное распределение частиц абсолютно случайно, парная корреляционная функция

$$G(x, t) = \langle r(0, t)r(x, t) \rangle = n_0 \frac{\Gamma(d/2)}{2^{3/2}\pi^d} (Dt)^{-d/2} \exp\left(-\frac{x^2}{8Dt}\right), \quad (3)$$

где $\Gamma(z)$ — гамма-функция, $n_0 = \langle n_1(x, 0) \rangle = \langle n_2(x, 0) \rangle$ — средняя начальная концентрация.

Обратимся ко второму уравнению. В начальный момент времени $s \gg r$, так что на малых временах $\dot{s} = -\frac{c}{2}s^2$ и $s = \left(\frac{1}{2n_0} + \frac{ct}{2}\right)^{-1}$. Поскольку $\langle r^2 \rangle = G(0, t) \sim t^{-d/2}$ убыва-

ет при $t \rightarrow \infty$ медленнее, чем t^{-2} , при $t > t_c \propto D^{d/(4-d)} c^{-4/(4-d)} n_0^{-2/(4-d)}$ величиной r^2 нельзя пренебречь в сравнении с s^2 . При $t > t_c$ имеет место переход к другому асимптотическому режиму. При $t \rightarrow \infty$ и $d < 4$ $\langle s^2 \rangle \sim \langle r^2 \rangle$ и $\dot{s} \ll cs^2$. Мы можем найти оценку снизу и сверху для $\langle s(t) \rangle$, полагая во втором уравнении (независимо от первого) $D = 0$ и $D = \infty$. В первом случае получаем $s = |r|$ и $\langle s \rangle = \langle |r| \rangle$, во втором $\langle s \rangle = \langle r^2 \rangle^{1/2}$. Таким образом,

$$\langle s(t) \rangle = \alpha \sqrt{G(0, t)} \sim t^{-d/4}; \quad \sqrt{2/\pi} \leq \alpha \leq 1. \quad (4)$$

Обратим внимание, что изменение коэффициента c в любых пределах меняет численный коэффициент α не более, чем на 20%.

Изменение кинетики реакции с t^{-1} на $t^{-d/4}$ связано с возникновением доменов и тем, что интенсивная реакция идет лишь вдоль их границ, т. е. линий (поверхностей) уровня $r = 0$. Крупномасштабная структура, возникающая в результате реакции определяется структурой этих линий уровня. Вычислим, например, средний размер домена, определив его как среднюю длину знакопостоянства $r(x, t)$ вдоль наудачу проведенной через систему прямой. Эта длина равна

$$L(t) = \pi \sqrt{-\frac{dG(0, t)}{\Delta G(0, t)}} \quad (5)$$

(5) является тривиальным обобщением соответствующей формулы для одномерного случая⁴. В нашей задаче $L = 2\pi\sqrt{Dt}$, что хорошо согласуется с величиной, которую можно оценить из рис. 5 работы¹.

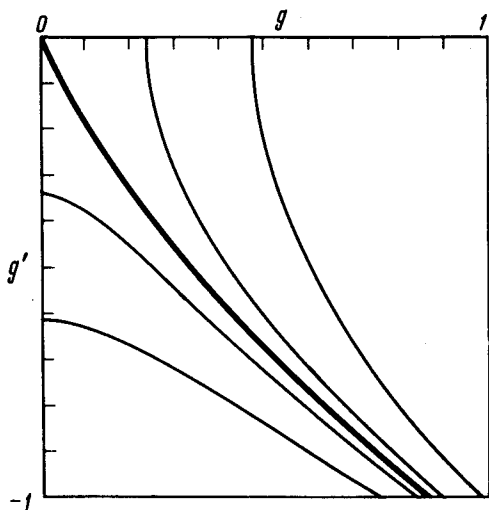


Рис. 1

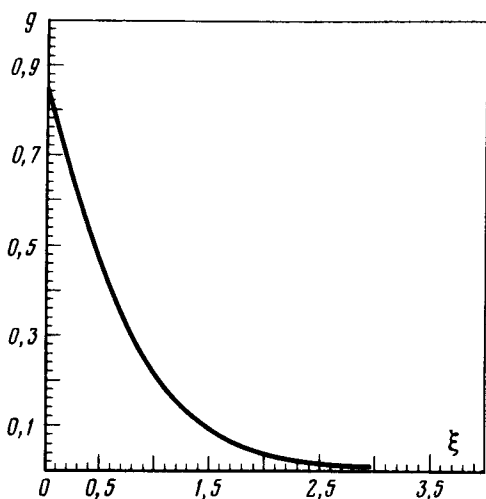


Рис. 2

Рассмотрим теперь распределение концентраций частиц в области реакции вблизи границы доменов. Ширина этой области $l \ll L$, и в ней успевает установиться динамическое равновесие между диффузионным притоком частиц и их убылью в результате реакции. В направлении, нормальном к границе имеем

$$\frac{d^2}{dz^2} s = \frac{c}{D} (s^2 - r^2), \quad (6)$$

где вблизи линии уровня $r = 0$ можно ограничиться первым членом разложения $r(z) = z\sqrt{r}$. Решение (6) запишем в виде

$$s(z) = a^{2/3} \left(\frac{c}{D}\right)^{-1/3} f \left[\left(\frac{ac}{D}\right)^{1/3} z \right], \quad (7)$$

где $f(\xi)$ – решение уравнения $f''(\xi) = f^2(\xi) - \xi^2$, а $a(x, t)$ – значение ∇r на границе. Распределение величины a гауссово с дисперсией $\sigma_a = \sqrt{-\Delta G(0, t)} = \sqrt{dG(0, t)/4Dt} \sim t^{-(d+2)/4}$. Характерная ширина границы $l = (ac/D)^{-1/3}$ ведет себя как $l \sim t^{(2+d)/12}$ и действительно при $d < 4$ растет медленнее, чем размер домена.

Безразмерное (измеренное в единицах $a^{2/3}(c/D)^{-1/3} \sim t^{-(d+2)/6}$) отклонение $s(z)$ от $r(z)$ вблизи линии уровня $r = 0$ описывается уравнением

$$g''(\xi) = g^2(\xi) + 2|\xi|g(\xi), \quad (8)$$

где на функцию $g(\xi)$ наложены дополнительные условия $g(\infty) = 0$ и $g'(\pm 0) = \mp 1$, следующее из требования гладкости $s(z)$ на границе. Исследование фазового портрета уравнения (8) показывает, что точка $(0, 0)$ является особой (седловой) точкой (см., например, ⁵). Траектория, удовлетворяющая дополнительным условиям – сепаратрисса – единственна. Часть фазового портрета с интересующей нас траекторией (жирная линия), полученная в результате численного интегрирования (8), показана на рис. 1. Решение (8) соответствующее сепаратриссе, показано при $\xi > 0$ на рис. 2. Функция $g(\xi)$ четна.

Поскольку при $d < 4$ ширина границы $l \sim t^{(2+d)/12}$ растет медленнее, чем размер домена $L \sim t^{1/2}$, а концентрация реагирующих частиц на границе $n_b \sim t^{-(d+2)/6}$ убывает быстрее, чем средняя их концентрация в системе $n \propto t^{-d/4}$, доменная структура с течением времени становится все более ярко выраженной. При $d \geq 4$ эти соотношения не имеют места, и с течением времени наступает полное перемешивание.

Автор благодарен В.В.Антонову-Романовскому, А.Г.Витухновскому, Л.В.Келдышу, П.Б.Лернеру за полезные обсуждения и Б. Л.Пителю за помощь в расчетах на ЭВМ.

Литература

1. Toussaint D., Wilczek F. J. Chem. Phys., 1983, 78, 2642.
2. Kang K., Redner S. Phys. Rev. B., 1985, 32, 435.
3. Ovchinnikov A.A., Zeldovich Ya.B. Chem. Phys., 1978, 28, 215.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
5. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1975.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 апреля 1986 г.