Письма в ЖЭТФ, том 43, вып. 10, стр. 494 – 496 *25 мая 1986 г.*

СТОХАСТИЧЕСКАЯ АГРЕГАЦИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ И КИНЕТИКА ИХ ГИБЕЛИ

А.А.Овчинников, С.Ф.Бурлацкий

Исследован спектр флуктуаций в системе реагирующих друг с другом частиц, которые генерируются внешним источником с пуассоновским распределением. Получены асимптотические закономерности убывания плотности реагента после выключения источника в случае нейтральных и заряженных частиц.

Известно, что флуктуации в распределении реагирующих частиц в пространстве и, в частности, термодинамические флуктуации, приводят к особенностям в долговременной кинетике приближения их средних концентраций к равновесным значениям. Так, в случае необратимой реакции $A + B \to C$, $c_A \sim t^{-3/4}$ [1], где концентрации частиц A и B – c_A и c_B равны. Эта асимптотика определяется первоначальными флуктуациями случайного (пуассоновского) распределения частиц. Если реакция обратима, то приближение к равновесным значениям происходит по степенной асимптотике $t^{-3/2}$ [2], что резко отличается от экспоненциального по времени закона, предсказываемого формальной кинетикой. Общим результатом работ [1,2] было утверждение о том, что долговременные зависимости определяются процессом диффузионного выравнивания флуктуаций первоначального распределения реагирующих частиц.

В настоящей работе показано, что если система реагирующих частиц A и B (в равной концентрации) приготовлена стационарным потоком этих частиц, например, в результате рождения в поле радиации или спонтанного радиоактивного распада с нормальным пуассоновским распределением в пространстве, то установившееся стационарное распределение частиц A и B уже не обладает пуассоновскими свойствами. Происходит как бы агрегация одноименных частиц в пространстве, и, при выключении источника частиц, концентрации стремятся к нулю по закону $t^{-1/4}$ для незаряженных и по некоторым другим законам для заряженных частиц.

Утверждение об агрегации одноименных частиц в стационарном потоке было высказано в ряде работ [3–6], однако, спектр флуктуаций получен не был.

Система уравнений, управляющих рождением и гибелью нейтральных частиц A и B с равными коэффициентами диффузии $D_A = D_B = D$, имеет вид

$$\begin{cases} \partial c_A(r,t)/\partial t = D\Delta c_A(r,t) - \kappa c_A(r,t)c_B(r,t) + i_A(r,t) \\ \partial c_B(r,t)/\partial t = D\Delta c_B(r,t) - \kappa c_A(r,t)c_B + i_B(r,t) \end{cases} \quad (1)$$

Поток частиц $i_A(r, t)$ и $i_B(r, t)$ обладает пуассоновскими статистическими свойствами

$$\begin{cases} \langle i_A(r, t)\rangle = \langle i_B(r, t)\rangle = i_0 ; \qquad \langle i_a i_b\rangle = 0 \\ \langle i_A(r, t) i_A(r', t')\rangle = \langle i_B(r, t) i_B(r', t')\rangle = i_0 \delta(r-r')\delta(t-t') \end{cases} \tag{2}$$

κ – константа скорости бимолекулярной гибели.

Для разности $c_A(r, t) - c_B(r, t) = z(r, t)$ справедливо уравнение:

$$\partial z/\partial t = D\Delta z(r, t) + \delta i(r, t), \tag{3}$$

фурье-компоненты решения которого имеют корреляторы:

$$g = \langle z_k(t) z_{k'}(t)\rangle = \frac{2 i_0 \delta_{k+k'}}{Dk^2} \, e^{-Dk^2|t-t'|} \tag{4}$$

При малых k g становится большим, что и означает разделение частиц A и B на больших масштабах. Формула (4) справедлива для любой размерности. Полный спектр флуктуаций $z_k(t)$ в двумерии и одномерии расходится, что означает, что области протяженности фазы однотипных частиц в этих случаях сравнимы с полными размерами системы.

При выключении источника частиц их гибель происходит сначала в соответствии с бимолекулярным законом $c_A \sim (\kappa t)^{-1}$, а долговременная кинетика определяется диффузионным выравниванием разности z числа частиц A и B в больших объемах. Фактически концентрация на поздней стадии равна среднему значению модуля $z(r, t)$

$$c_A = c_B = \frac{1}{2} \langle |z(r, t)|\rangle. \tag{5}$$

Вычисление $\langle |z(r, t)|\rangle$ со спектром начальных флуктуаций (4) (при $t = t' = 0$) проводится аналогично [1] и дает результат

$$c_A = \frac{1}{2} \langle |z(r, t)|\rangle = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{i_0}{(2\pi)^3 D} \int \frac{d^3k}{k^2} \, e^{-2Dk^2 t}\right)^{1/2}. \tag{6}$$

Для трехмерного случая имеем

$$c_A \sim i_0^{1/2} D^{-3/4} t^{-1/4}. \tag{7}$$

Доля частиц, погибающих в соответствии с (7), равна $\delta c_0/c_0 \approx r_0 c^{1/3}$, где r_0 – реакционный радиус частиц. Она легко может наблюдаться экспериментально. Для двумерного случая интеграл (6) обрезается на $k \sim S^{-1/2}$, где S – площадь всей поверхности, и полное исчезновение частиц фактически происходит за времена $\sim S/D$. Следует отметить, что в случае мгновенной генерации частиц справедливы более быстрые асимптотические зависимости [1,2].

Более интересен случай разноименно заряженных частиц. Длинноволновые флуктуации $z(r, t)$ подавляются кулоновским полем частиц. В исходной системе (1) появляется при этом силовой член с потенциалом φ, удовлетворяющим уравнению Пуассона [7]

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi e}{\epsilon} (c_A(r) - c_B(r)). \tag{8}$$

Поведение заряженных частиц существенно меняется при переходе от трехмерной к двумерной задаче. Приведем результаты в пространстве трех измерений. Спектр стационарных флуктуаций имеет вид

$$\langle z_k(t) z_{k'}(t')\rangle = \frac{2 i_0 \delta_{k+k'}}{D(k^2 + a_d^{-2})} \, e^{-D(k^2 + a_d^{-2})|t-t'|}, \tag{9}$$

где $a_d = (8\pi c_A e^2/T)^{-1/2}$ – дебаевский радиус системы в стационарном режиме. Легко получить спектр флуктуаций потенциалов и полей. Так, среднее по модулю поле в образце равно:

$$|\widetilde{E}| \approx e(T/e^2)^{1/8}\,(i/D)^{3/8} \qquad (10)$$

и при больших потоках или малых коэффициентах диффузии может достигать значительной величины. Это явление экспериментально наблюдалось в работах [8].

Так как флуктуации $z(r, t)$ при малых k не обладают особенностью, долговременная асимптотика гибели частиц при выключении источника не имеет существенных отличий от законов формальной кинетики.

Интересны особенности в двумерном случае, который возникает, например, при налетании потока частиц на плоскость. При этом электрические поля не являются слишком дальнодействующими и длинноволновые флуктуации экранируются лишь частично.

Спектр флуктуаций z имеет вид

$$\langle z_k(t)\, z_{k'}(0)\rangle = \frac{2 i_0\, \delta_{k+k'}}{D(k^2 + |k|q)}\, \mathrm{e}^{-D(k^2 + |k|q)t}, \qquad (11)$$

где $q = 2\pi\sigma_0 e^2/T$ (аналог обратного радиуса Дебая в двумерии), σ_0 – двумерная плотность частиц. В связи с (11) отметим интересное свойство временно́го спектра флуктуаций заряда $Q(t)$ в точке на плоскости

$$\eta_\omega = \int \langle Q(t) Q(0)\rangle \mathrm{e}^{i\omega t} dt = 2 i_0 \int \frac{d^2 k}{D^2 (k^2 + q\,|k|)^2 + \omega^2} .$$

При малых ω и $q = 0$, $\eta_\omega \sim 1/\omega$, т.е. имеется особенность типа фликкершума.

Наконец, приведем без доказательства закон убывания плотности частиц при выключении источника: $c_A \sim t^{-1/3}$.

В заключение выражаем благодарность Ю.Х.Калниню, В.А.Винецкому за указание на явление агрегации одноименных частиц и Я.Б.Зельдовичу за интересное обсуждение работы.

Литература

1. *Zeldovich Ya.B., Ovchinnikov A.A.* Chem. Phys., 1978, **28**, 215; *Зельдович Я.Б.* Электрохимия, 1977, **13**, 677.
2. *Зельдович Я.Б., Овчинников А.А.* Письма в ЖЭТФ, 1977, **26**, 588; ЖЭТФ, 1978, **74**, 1588.
3. *Котомин Е.А., Кузовков В.Н., Тале И.А.* Изв АН Латв.ССР. Сер. физ. тв. тела, 1984, **4**, 114.
4. *Калнинь Ю.Х.* Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. тв. тела, 1982, **5**, 3.
5. *Винецкий В.Л.* ФТТ, 1983, **25**, 1159.
6. *Антонов-Романовский В.В.* ФТТ, 1983, **25**, 599.
7. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, с. 135.
8. *Громов В.В.* ЖФХ, 1981, **55**, 1377.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 января 1986 г.