Письма в ЖЭТФ, том 45, вып. 9, стр. 443 – 445 *10 мая 1987 г.*

АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ГИБЕЛИ НА ЛОВУШКАХ В ПЛОТНЫХ СИСТЕМАХ

С.Ф.Бурлацкий, А.А.Овчинников

Исследована кинетика гибели на ловушках частиц, блуждающих в допороговых перколяционных системах. Получены асимптотики для вероятности выживания, определяющие кинетику исчезновения значительной доли частиц. Исследовано влияние однородного внешнего поля.

В последнее время в физике неупорядоченных систем существенно возрос интерес к агрегации, образованию фрактальных систем и другим диффузионным процессам. Один из немногих точных результатов в этой области заключается в том, что для вероятности выживания $c(t)$ частицы A, диффундирующей в d-мерной среде с неподвижными ловушками B средне-полевая зависимость

$$c(t) = \exp(-knt), \tag{1}$$

где k – "наблюдаемая" константа скорости реакции $A + B \to B$, n – плотность ловушек, t – время, вследствие флуктуационных эффектов при $t \to \infty$ сменяется асимптотикой

$$\ln c(t) \approx -n^{1/(d+2)} t^{d/(d+2)} \quad [1,2] \tag{2}$$

определенным образом связанной с хвостом плотности состояний электрона в неупорядоченной системе [3].

В данной работе исследованы зависимости типа (2) для двух перколяционных систем, для которых в отсутствие реакции частицы A локализованы в конечных объемах. Существенно, что, в отличие от большинства флуктуационных эффектов, полученные закономерности при некотором соотношении параметров задачи описывают не только далекую асимптотику, но и кинетику превращения большей части частиц A, то есть легко могут наблюдаться экспериментально. Исследовано влияние внешнего поля E на кинетику реакции заряженных A с нейтральными B.

Рассмотрим частицы A с зарядом e каждая, диффундирующие в решетке, узлы которой независимо друг от друга с вероятностью p могут быть заняты непроницаемыми для A неподвижными нейтральными B. Если $1 - p$ меньше порога протекания, каждая A локализована в замкнутой односвязанной полости. При встрече A и B с малой вероятностью может произойти уничтожение A (медленная реакция аннигиляции). Внешнее поле E однородно и параллельно оси x. Для плотности A внутри полости Ω в континуальном пределе справедливо

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = D\Delta\rho(r,t) + \frac{D}{l}\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial x}, \tag{3}$$

где D – коэффициент диффузии, $l = k_Б T(Ee)^{-1}$, $k_Б$ – константа Больцмана, T – температура, Δ – d-мерный оператор Лапласа, с граничным условием

$$(\Phi = \mp h\rho)|_{r\in\Gamma} \quad , \tag{4}$$

где Φ – плотность потока ρ через границу Ω – Γ (не обязательно односвязанную), знак – (+) соответствует внешним (внутренним) участкам Γ, $h = k_p S_a^{-1}$, S_a – площадь поверхности d-мерной сферы с радиусом a, равным радиусу реакции, k_p – константа скорости реакции; и однородными начальными условиями $\rho(r, t)|_{t=0} = \rho_0$ внутри Ω. Если $E = 0$ и

$$k_p \ll S_a D R^{-1} \quad , \tag{5}$$

где R – максимальный диаметр Ω, вероятность выживания A внутри Ω

$$c_\Omega(t) = \exp(-\lambda t) \tag{6}$$

где $\lambda = k_p S_\Gamma (S_a V)^{-1}$, S_Γ – полная площадь Γ, V – объем Ω. Вероятность образования полости $\mathcal{P}(V) = \exp(-nV)$, [4], где $n = \eta\ln(1-p)$, η – плотность узлов решетки. При больших t основной вклад в вероятность выживания A в системе дают сферические полости с радиусом

$$R_t = [k_p t/(\omega_d^2 n)]^{1/(d+1)} \quad , \tag{7}$$

где ω_d – объем единичного d-мерного шара. При усреднении вероятности выживания по различным полостям метод оптимальной флуктуации [1-3], соответственно, дает

$$\ln c(t) \approx -\omega_d^{-(d-1)/(d+1)} n^{1/(d+1)} (k_p t)^{d/(d+1)}. \tag{8}$$

При $d = 1$ аналогичная зависимость получена в [5,6]. Промежуточная асимптотика (8) правильно описывает кинетику реакции, пока для R_t из (7) справедливо (5). Когда справедливо обращенное неравенство (при $t \to \infty$) наименьшее собственное значение диффузионного оператора. $\lambda = \pi^2 D R^{-2}$, что приводит к (2).

Существенно, что при малых k_p основная часть реагента гибнет в соответствии с (8). Данная зависимость справедлива на некотором временном интервале $t_1 \ll t \ll t_2$, причем для соответствующих глубин превращения при $d = 3$ справедливо $\ln c(t_1) = -(na^3)^{-2}$ и $\ln c(t_2) = -na^3(Da/k_p)^3$. Время реального эксперимента $\tau \approx (k_p n)^{-1} = (a^2/D)(Da/k_p)(1/na^3)$ в плотных ($na^3 \approx 1$) системах превышает 10^{-5} с, если $Da/k_p > 10^6$ в жидкостях ($D \approx \approx 10^{-5}$ см^2/с) и $Da/k_p > 10$ в твердых телах ($D \approx 10^{-10}$ см^2/с). Следовательно, если в рассматриваемых системах характерное время реакции превышает 10^{-5} с, наблюдаемой будет только закономерность (8).

В присутствие электрического поля $E \neq 0$ при больших t, когда $R_t > l$, оптимальная полость становится вытянутой вдоль x, а λ перестает зависеть от ее размеров, что приводит к изменению долговременной асимптотики. Для сильных полей (малых k_p), если $k_p \ll \ll S_a DEe(k_Б T)^{-1}$ при $t \to \infty$ справедливо

$$\ln c(t) \approx -k_p Ee(S_a k_Б T)^{-1} t.$$

В противоположном пределе $k_p \gg S_a DEe(k_Б T)^{-1}$ при $t \to \infty$

$$\ln c(t) \approx -D(Ee)^2 (k_Б T)^{-2} t.$$

Рассмотрим второй случай, когда блокирующие диффузию A частицы B нейтральны по отношению к реакции, а исчезновение реагента A происходит при встрече с третьим сортом частиц – ловушками C, которые случайным образом распределены по свободным от B узлам. При $t \to \infty$ $c(t)$ стремится к конечному пределу c_∞, равному доле полостей локализации, которые не содержат внутри себя ни одной ловушки C. Релаксация $c(t)$ к c_∞ определяется кинетикой гибели A, диффундирующих в замкнутых полостях со случайным числом ловушек N. Плотность A в каждой из полостей подчиняется (3) с граничным условием типа (4), в котором $h = 0$ на границе полости и $h = k_p S_a$ на реакционной поверхности ловушек. При $R \gg a$, $Dt \gg R^2$, $N \ll R^3\eta$, $E = 0$ и $d = 3$ справедливо (6), в котором $\lambda = kN(\omega_d R^d)^{-1}$, $k = 4\pi Dak_p(4\pi Da + k_p)^{-1}$. Средняя вероятность выживания в системе равна

$$c(t) = \int_0^\infty \sum_{N=0}^{\infty} \mathscr{P}_V(N)\, e^{-kNt/V} \mathscr{P}(V)\, dV,$$

где $\mathscr{P}_V(N)$ – распределение Пуассона со средним, равным $n_c V$, n_c – плотность ловушек C. Суммируя по N и вычитая c_∞, получим

$$c(t) - c_\infty = \int dV \left[\exp\left(nV\exp\left(-\frac{kt}{V}\right)\right) - 1\right] \mathscr{P}(V). \qquad (9)$$

При малых t выражение (9) при любом нормированном на единицу $\mathscr{P}(V)$ приводит к (1). При $t \to \infty$ метод перевала дает

$$\ln[c(t) - c_\infty] \approx -2\sqrt{k(n + n_c)t}.$$

При $E \neq 0$ долговременную релаксацию $c(t)$ определяют цилиндрические вытянутые вдоль x полости с единственной ловушкой на одном из оснований цилиндра. Метод перевала дает в данном случае степенную зависимость

$$\ln[c(t) - c_\infty] \approx -\frac{na^2 k_Б T}{Ee} \ln\left[\frac{k(Ee)^2 t}{na^4 (kT)^2}\right].$$

Авторы благодарны А.И.Онипко за указание на существование промежуточной асимптотики типа (8) в одномерных системах и О.Ф.Иванову за плодотворное обсуждение.

Литература

1. *Балагуров В.Я., Вакс В.Т.* ЖЭТФ, 1973, **65**, 1939.
2. *Zeldovich Ya.B., Ovchinnikov A.A.* Chem. Phys., 1978, **28**, 215.
3. *Лифшиц И.М., Градескул С.А., Пастур А.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1979.
4. *Essam F.W.* Rept. Prog. Phys., 1980, **43**, 833.
5. *Простнев А.С., Кожушнер М.А., Шуб Б.Р.* Хим. физика, 1986, **5**, 85.
6. *Онипко А.И.* Хим. физика, 1987, в печати.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 марта 1987 г.