УДК 539.219.3 : 541.124

БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В КРИТИЧЕСКИХ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

И. М. Соколов

Исследовано влияние конечных кластеров на асимптотический ход реакций A+A → 0 и A+B → 0 в перколяционных системах на пороге протекания. Показано, что это влияние не описывается изменением эффективной спектральной размерности системы и различно для различных реакций и способов генерации частиц.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию диффузионно-контролируемых реакций во фрактальных системах. Фрактальная ситуация чаще всего реализуется в системах перколяционного типа — в пористых стеклах, смешанных молекулярных кристаллах и т. п. При этом возможны два случая [1]: а) реакция протекает только в бесконечном кластере; б) реакция протекает как в бесконечном, так и в конечных кластерах. Последнее имеет место, например, при возбуждении экситонов в смешанном кристалле, т. е. в типичной экспериментальной ситуации [2].

В работе [1] исследовалось влияние конечных кластеров на ход простейшей псевдоунимолекулярной реакции A+B → B (гибель возбуждений на ловушках). Результат [1] сводится к замене спектральной размерности D_S системы эффективным значением

$$D'_S = D_S(2 - d/D), \tag{1}$$

где d — размерность пространства, D — фрактальная размерность бесконечного кластера, D_S — его спектральная размерность. Выражение (1) основано на анализе поведения величины $\overline{S(t)}$ — числа различных узлов решетки, посещенных блуждающей частицей за время t, усредненного по реализациям блуждания и положению его начальной точки. Ниже будет показано, что выражение (1) неуниверсально: наличие конечных кластеров по-разному влияет на ход различных реакций. Мы рассмотрим стандартные модели бимолекулярных реакций A+A → 0 (аннигиляция триплетных экситонов) и A+B → 0 (аннигиляция различных частиц или химическая реакция) в перколяционной системе, находящейся на пороге протекания или вблизи него. В последнем случае полученные выражения верны при $Kt < \xi^{2+\theta}$, где $\xi \sim (p-p_c)^{-\nu}$ — длина корреляции, Θ — показатель аномальной диффузии. В качестве единиц длины и времени выберем постоянную решетки и среднее время перескока возбуждения на соседний узел. При этом фрактальный коэффициент диффузии $K \sim 1$ и в соответствующих оценках выписываться не будет. Отметим, что рассмотрение реакции A+B → B в допороговых системах дано в [3].

Рассмотрим реакцию A+A → 0. Рассмотрим кластер из M узлов. На малых временах $t \ll L^{2+\theta}$, где L — пространственный размер кластера, граничные эффекты несущественны и спадание концентрации попавших в кластер частиц происходит по закону $n(t) = (n(0)^{-1} + \mathrm{const}\cdot t^{D_S/2})^{-1}$ [1, 4, 5], а их полное число $N(t, M) = n(t) M$. При $t \gg L^{2+\theta}$ (или, что то же самое, при $S(t) = t^{D_S/2} \gg M$) число возбуждений спадает экспоненциально, так как экспоненциально с числом шагов спадает вероятность того, что две блуждающие в конечном объеме частицы не попадут одновременно в один узел решетки. При $t \to \infty$ $N=0$ или 1 в зависимости от того, четно или нечетно исходное число частиц на кластере. Поведение остаточной концентрации $n(\infty)$ мы рассмотрим отдельно, а пока рассмотрим релаксацию концентрации частиц к этому остаточному значению (в люминесцентных экспериментах наблюдаема не концентрация частиц, а число актов реакции в единицу времени). Для скейлинговых оценок можно положить, что

$$N(t, M) - N(\infty, M) = \begin{cases} M\left(n(0)^{-1} + \text{const}\cdot t^{D_s/2}\right)^{-1}, & t^{D_s/2} < M, \\ 0, & t^{D_s/2} > M. \end{cases} \tag{2}$$

На больших временах первым членом в скобках можно пренебречь. Для определения концентрации $n(t)$ необходимо произвести усреднение числа частиц на кластере по распределению кластеров по размерам

$$n(t) - n(\infty) = \sum_M (N(t, M) - N(\infty, M))\,\pi(M), \tag{3}$$

где $\pi(M)$ — среднее число кластеров из M узлов, приходящееся на узел решетки. При больших M $\pi(M) \sim M^{-(1+d/D)}$ [6]. Из (2) и (3) имеем

$$n(t) - n(\infty) \sim t^{D_s/2} \sum_{M=t^{D_s/2}}^{\infty} M\pi(M) \sim t^{\frac{D_s}{2}\frac{d}{D}} \equiv t^{\frac{d}{2+\Theta}}. \tag{4}$$

Мы видим, что изменение показателя не описывается выражением (1).

Число частиц, остающихся после реакции на кластере из M узлов в среднем равно $N(\infty, M) = [1 - \exp(-2n(0)M)]/2$. Величина $n(\infty) = \sum N(\infty, M)\,\pi(M)$ ведет себя неуниверсальным образом (доминируют вклады малых кластеров). При $n(0) \to 0$ $n(\infty) = n(0)\cdot p_c$, где p_c — критическая перколяционная концентрация. Таким образом, полный диапазон изменения концентрации невелик (при малых $n(0)$ в $1/p_c$ раз).

Обратимся к реакции $A+B \to 0$ — аннигиляции подвижных частиц разных типов, первоначально имевшихся в системе в равных количествах. В этом случае при $t^{D_s/2} < M$ $n(t) \sim n(0)^{1/2} t^{-D_s/4}$ [7, 8], а при $t^{D_s/2} \gg M$ $N(t, M)$ экспоненциально стремится к величине $\Delta N = |N_A(0) - N_B(0)|$. Показатель экспоненты зависит от ΔN, но не обращается в 0 при $\Delta N = 0$. Таким образом,

$$N(t, M) - N(\infty, M) \sim \begin{cases} Mn(0)^{1/2} t^{-D_s/4}, & t^{D_s/2} < M \\ 0, & t^{D_s/2} > M \end{cases}$$

и, согласно (3),

$$n(t) - n(\infty) \sim t^{-\frac{D_s}{4}\left(2\frac{d}{D} - 1\right)}. \tag{5}$$

Результат влияния конечных кластеров и в этом случае не описывается выражением (1).

Важно отметить, что, в то время как рост $S(t)$ замедляется (эффективная спектральная размерность $D_S' < D_S$), рассматриваемые реакции в системах с конечными кластерами идут быстрее. Это связано, конечно, не с ростом размерности, а с тем, что в конечном кластере перемешивание наступает даже при затрудненной диффузии.

Определим $n(\infty)$. Первоначальное число частиц данного типа на кластере распределено по Пуассону: $p(N) = e^{-\lambda}\lambda^N/N!$, где $\lambda = Mn(0)$. Распределение разности $p(\Delta N) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} p(N)\,p(N+\Delta N) = e^{-2\lambda} I_{\Delta N}(2\lambda)$ (I_ν — модифицированная функция Бесселя), так что $\bar\nu(M) = \overline{|\Delta N|} = e^{-2\lambda}\lambda\,[I_0(2\lambda) + I_1(2\lambda)]$. При $\lambda \to 0$ $\bar\nu = \lambda$, при $\lambda \to \infty$ $\bar\nu = 2\sqrt{\lambda/\pi}$. Остаточная концентрация $n(\infty) =$

$=\Sigma\nu(M)\pi(M)$ при больших $n(0)$ неуниверсальна, при малых $n(0)$ $n(\infty)=n(0)p_c$.

Обратимся к задаче о возбуждении системы конечным импульсом. В случае независимого рождения частиц в кластере из M узлов за время облучения t_0 накапливается число частиц

$$N(t_0, M)\sim i^{1/2}\begin{cases} t_0^{(2-D_s)/4}M, & t_0^{D_s/2}<M \\ (t_0M)^{1/2}, & t_0^{D_s/2}>M \end{cases}$$

(i — среднее число частиц, рождающихся в единицу времени в расчете на узел системы). Верхнее выражение следует из результата [9]; нижнее показывает, что на больших временах среднее число частиц, накопившихся за время облучения, равно среднему избытку частиц какого-либо сорта, попавших в кластер. Поведение средней концентрации определяется более быстрым накоплением частиц на малых кластерах: $n(t)\sim i^{1/2}t_0^{1/2}\Sigma M^{1/2}\pi(M)$.

Процесс рекомбинации частиц после выключения возбуждения при $t\gg t_0$ описывается формулой (5), в выражении для остаточной концентрации следует положить $\lambda=Mit_0$.

В случае, если частицы рождаются парами, причем обе частицы принадлежат одному кластеру, накопления не происходит. Если возбуждение системы продолжалось длительное время $t_0>(a^2i)^{-2(2+\theta)/(D+\theta)}$ (a — размер рождающейся пары), то на временах $t<t_0$

$$\bar{N}(t, M)\sim\begin{cases} ai^{1/2}t^{-(D+\Theta)/2(2+\Theta)}M, & t^{D_s/2}<M, \\ 0, & t^{D_s/2}>M. \end{cases}$$

Верхнее выражение и условие на t_0 следуют из результатов [9]. Отметим, что показатель в выражении для $N(t, M)$ удобно переписать в виде $(-D_S/4)-(1-D_S/D)$. Усреднение этой величины по распределению кластеров дает

$$n(t)\sim i^{1/2}t^{-\frac{2d-D+\Theta}{2(2+\Theta)}}\equiv i^{1/2}t^{-\frac{dD_s}{2D}+\frac{D_s}{4}-\left(1-\frac{D_s}{D}\right)}.$$

Таким образом, нами получены выражения, описывающие асимптотическое поведение концентрации частиц в стандартных моделях бимолекулярных реакций в перколяционной системе на пороге протекания. Для различных реакций влияние конечных кластеров оказывается различным. Учитывая, что значение d/D равно 1.054 и ≈ 1.2 для двумерных и трехмерных систем соответственно, мы видим, что в трехмерном случае изменения показателей могут быть весьма значительными.

Список литературы

[1] Webman I. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 3. P. 220—223.
[2] Anacker L. W., Klymko P. W., Kopelman R. // J. Lumin. 1984. V. 31/32. P. 648—650.
[3] Бурлацкий С. Ф., Иванов О. Ф. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 8. С. 331—350.
[4] Vitukhnovsky A. G., Pyttel B. L., Sokolov I. M. // Phys. Lett. A. 1987. V. 126. N 2. P. 89—92.
[5] Blumen A., Klafter J., Zumofen G. // Optical Spectroscopy of Glasses / Ed. I. Zschokke. Reidel, Dordrecht, 1986. P. 199—265.
[6] Stauffer D. // Phys. Repts. 1979. V. 54. N 1. P. 1—74.
[7] Meakin P., Stanley H. E. // J. Phys. A. 1984. V. 17. N 4. P. L173—L177.
[8] Kang K., Redner S. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. N 1. P. 435—447.
[9] Соколов И. М. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 9. С. 199—206.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
6 декабря 1988 г.