

REACCIONES BIMOLECULARES CONTROLADAS POR DIFUSION: REGÍMENES DE TIEMPOS LARGOS E INTERMEDIOS CON REACTIVIDAD IMPERFECTA

Miguel A. Rodriguez
*Departamento de Física Moderna
Universidad de Cantabria Santander, España.*

Guillermo Abramson ¹, Horacio S. Wio ²
*Centro Atómico Bariloche
8400 Bariloche, Argentina.*

Antonio Bru
CIEMAT, Madrid, España.

Estudiamos la reacción bimolecular imperfecta $A + B \rightarrow B$ en sistemas unidimensionales utilizando un modelo de Galanin. Obtenemos resultados analíticos en todos los rangos de tiempo para los siguientes casos: 1) La especie absorbida difunde en presencia de trampas fijas. 2) La especie absorbida está fija (blancos), en presencia de trampas que difunden. 3) Ambas especies difunden. Estos resultados muestran buen acuerdo tanto con simulaciones numéricas como con resultados asintóticos ya conocidos para tiempos largos.

I. INTRODUCCION

El estudio de sistemas en los cuales dos especies de partículas sufren una reacción irreversible en un régimen gobernado por difusión ha sido objeto de estudio intenso por más de una década. Uno de los motivos de tal interés ha sido el hecho de que la evolución de las densidades obedece a una cinética "anómala". Si bien se han obtenido pocos resultados exactos para tales sistemas, se han encontrado comportamientos asintóticos mediante métodos analíticos o numéricos que muestran el apartamiento del comportamiento exponencial del decaimiento de las densidades¹.

En el presente trabajo indicaremos los principales resultados de los estudios realizados sobre un sistema unidimensional de dos especies sometidas a la reacción⁴ $A + B \rightarrow B$. Nuestro propósito es utilizar este sencillo sistema para introducir un esquema analítico flexible (originado en el estudio de la difusión de neutrones en presencia de un absorbente móvil^{2,3} en el estudio de los sistemas de reacción limitados por difusión.

Las principales características del modelo son:

1. Incluye la posibilidad de reacciones imperfectas.

2. Es el límite continuo de la ecuación maestra utilizada en simulaciones.
3. Permite obtener resultados analíticos.
4. Permite analizar tanto el régimen asintótico como los regímenes de tiempos cortos e intermedios.

II. DIFUSION EN PRESENCIA DE UNA SOLA TRAMPA

II.a EL MODELO

La ecuación cinética de la densidad de partículas A puede escribirse como:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) - \gamma^\delta(x - \epsilon(t))n(x, t) \quad (1)$$

donde D_A es el coeficiente de difusión de las partículas A , γ es una constante que mide la probabilidad de la reacción, y $\epsilon(t)$ es un proceso estocástico que indica la posición de la partícula absorbente o catalizadora o, simplemente, la "trampa".

II.b CONEXION CON LA ECUACION MAESTRA

Consideremos un sistema compuesto por una partícula B fija al origen de una red de sitios n , y por partículas A indicadas por α caminando al azar

¹ Becario de CONICET, Argentina

² Miembro de CONICET, Argentina

y reaccionando con ritmo β al encontrarse con la partícula B . La ecuación maestra del proceso es:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{\alpha,n}(t) = \lambda P_{\alpha,n-1}(t) + \lambda P_{\alpha,n+1}(t) - (2\lambda + \beta \delta_{n,0}) P_{\alpha,n}(t) \quad (2)$$

donde $P_{\alpha,n}(t)$ es la densidad de probabilidad de la α -ésima partícula en el sitio n y a tiempo t , y λ es la probabilidad de salto. La probabilidad de absorción de una partícula A al llegar al origen al llegar al origen es $p = \beta(\lambda + \beta)^{-1}$. $\beta \rightarrow 0$ corresponde a una absorción nula y $\beta \rightarrow \infty$ a la absorción perfecta.

Se pasa al continuo haciendo $\Delta \rightarrow 0$ de modo que $x = n\Delta$, obteniendo

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{\alpha}(x,t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_{\alpha}(x,t) - \gamma \delta(x) P_{\alpha}(x,t) \quad (3)$$

donde

$$\begin{cases} D_A = \lim_{\Delta \rightarrow 0, \lambda \rightarrow \infty} \Delta^2 \lambda \\ \gamma = \lim_{\Delta \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty} \Delta \beta \\ \delta(x) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\delta_{i,0}}{\Delta} \end{cases}$$

La Ec.(1) se obtiene simplemente poniendo $\delta_{n,n(t)}$ en lugar de $\delta_{n,0}$ para el caso de una trampa móvil.

II.c SOLUCION DEL MODELO

Tomando promedio sobre realizaciones de $\epsilon(t)$ podemos escribir:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x,t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x,t) - \gamma A(x,t) \quad (4)$$

donde $A(x,t) = \langle \delta(x - \epsilon(t)) n(x,t) \rangle$ especifica completamente el efecto de la reacción. Para obtener una ecuación que permita calcularla consideremos la forma integral de la Ec.(1):

$$n(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',0) n(x',0) - \gamma \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',t') \delta(x' - \epsilon(t')) n(x',t') \quad (5)$$

donde $G^{(0)}(x,t|x',t')$ es el propagador de la ecuación de difusión.

Iterando multiplicando por $\delta(x - \epsilon(t))$ y tomando promedios sobre realizaciones de $\epsilon(t)$ obtenemos un desarrollo en serie en que los promedios pueden desarrollarse con la sola hipótesis de que el proceso $\epsilon(t)$ sea markoviano. Siendo $W(x,t|x',t')$ la probabilidad de transición del proceso $\epsilon(t)$ y $P(x_0)$ su distribución inicial tenemos:

$$\begin{aligned} \bar{A}(x,t) &= \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',t') S(x',t') \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} W(x,t|x_0,0) P(x_0) dx_0 \\ &\quad - \gamma \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',t') W(x,t|x',t') \bar{A}(x',t') \end{aligned} \quad (6)$$

Esta es una ecuación cerrada para $\bar{A}(x,t)$ cuya solución permite calcular la solución del modelo como:

$$n(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',t') S(x',t') - \gamma \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' G^{(0)}(x,t|x',t') \bar{A}(x',t') \quad (7)$$

II.d UNA TRAMPA FIJA

Con la partícula B inmóvil en el origen tenemos $W(x,t|x',t') = \delta(x - x')$, y usando la forma (gaussiana) del propagador G^0 obtenemos la densidad:

$$n(x,t) = n_0 - \gamma \int_0^t dt' \frac{e^{-\frac{x^2}{4D_A(t-t')}}}{\sqrt{4\pi D_A(t-t')}} n(0,t') \quad (8)$$

que puede resolverse transformando Laplace, obteniéndose

$$n(x, p) = n_0 \left\{ p^{-1} - \frac{\gamma}{2\sqrt{D_A}} \frac{e^{-\frac{|x|}{\sqrt{D_A}} p^{1/2}}}{p(p^{1/2} + \frac{\gamma}{2\sqrt{D_A}})} \right\} \quad (9)$$

Al considerar el límite para $\gamma \rightarrow \infty$ se reobtiene la solución conocida para una trampa perfecta.

Un resultado que se obtiene fácilmente en el presente esquema es la dependencia temporal de la distancia entre primeros vecinos de la especie A (un indicador del grado de segregación espacial del sistema). Usualmente se la obtiene mediante la

relación: $\int_0^{x_1} n(x, t) dx = 1$ que resulta simple de calcular en el espacio de Laplace:

$\int_0^{x_1} n(x, p) dx = p^{-1}$, obteniéndose el comportamiento a todo tiempo e inmediatamente el resultado asintótico conocido

$$x_1(t \rightarrow \infty) \sim \left(\frac{2}{n_0}\right)^{1/2} (\pi D_A t)^{1/4} \quad (10)$$

II.e PROBLEMAS DE "BLANCOS"

Consideremos las partidas A fijas en el origen y las trampas B móviles (los "blancos"). Tenemos que $G^0(x, t | x', t') = \delta(x - x')$ y $n(x, 0) = n_0 \delta(x)$. Suponiendo que el movimiento de los blancos es difusivo y que están distribuidos inicialmente al azar obtenemos en este caso:

$$n(r) = n_0 e^{r^4/4} \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} r^{1/2}\right) \quad (11)$$

(donde $r = \gamma^2 t / D_B$, $\alpha = 2D_B n_0 / \gamma$) que tiene el comportamiento asintótico conocido:

$$n(r \gg 1) \sim 2 \frac{n_0}{\sqrt{\pi}} r^{-1/2} \quad (12)$$

II.f AMBAS PARTICULAS MOVILES

En el caso en que ambas especies difunden utilizamos la forma completa de las ecuaciones del sistema, (4) y (6). La función de absorción resulta ser:

$$\mathcal{A}(x, t) = n_0 \sqrt{\frac{\pi}{4(D_A + D_B)}} \frac{e^{-x^2/4\beta t}}{\sqrt{4\pi\beta t}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - \alpha e^{\alpha^2 t} \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{t}) \right\} \quad (13)$$

donde $\alpha = \frac{\gamma}{\sqrt{8(D_A + D_B)}}$, n_0 es la cantidad de partículas A y D_A, D_B son los coeficientes de difusión. La evolución de la densidad (global, integrada sobre x) de la especie A está dada por:

$$n(t) = n_0 e^{\alpha^2 t} \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{t}) \quad (14)$$

que tiene el comportamiento asintótico esperado:

$$n(t) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{n_0}{\alpha} t^{-1/2} \quad (15)$$

En la Fig. 1 se muestran resultados simulados numéricamente y las correspondientes curvas teóricas para sistemas con un solo atrapador fijo o móvil.

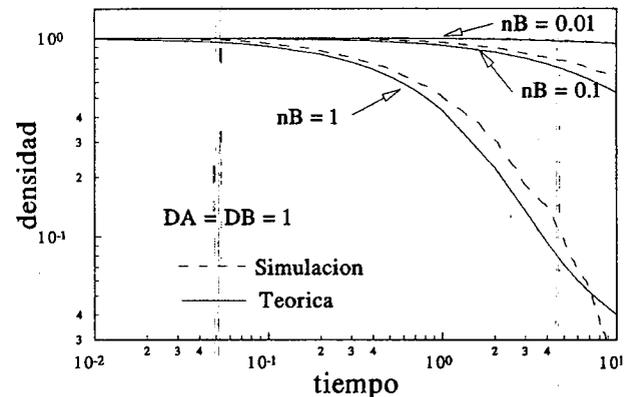


Fig. 1: Evolución de la densidad de la especie A en presencia de una sola partícula de la especie B .

III. SISTEMA CON MUCHAS TRAMPAS

La presencia de más de una partícula de la especie B produce un efecto de interferencia, desde el momento en que una de ellas *siente* la depresión en la densidad de A producida por otra. La acción conjunta requiere un esquema más elaborado, que puede plantearse extendiendo el sistema de la sección anterior de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x,t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x,t) - \gamma \sum_{j=1}^M \delta(x - \epsilon_j(t)) n(x,t) \quad (16)$$

donde M es el número de partículas B distribuidas uniformemente.

El procedimiento a seguir en adelante es el mismo que en el caso de una sola trampa: se escribe la forma integral de la ecuación (16), se

multiplica por $\sum_{j=1}^M \delta(x - \epsilon_j(t))$, se obtiene un desarrollo en serie mediante iteración, y se promedia sobre las trayectorias de todas las partículas B para obtener una función de absorción. El primer término del desarrollo:

$$T(k,p) = G^0(k,p) [1 + \gamma G(k,p) W(k,p)]^{-1} \quad (17)$$

coincide con la contribución individual de una sola partícula B . Para mejorar esta aproximación pueden sumarse términos de la forma

$\gamma^{s-1} (n_B T(k,p))^s$, obteniéndose

$$\mathcal{A}(k,p) = \frac{n_B T(k,p)}{1 + \gamma n_B T(k,p)} + \gamma^2 n_B^3 T_3(k,p) + \dots \quad (18)$$

donde el primer término proporciona una aproximación manejable para medios "densos", indicando además que la aproximación de "sistema diluido" es válida en el rango de tiempo en que se verifique $\gamma n_B T(0,p) \ll 1$.

La evolución global aproximada por el primer término de (18) de la densidad de A en el sistema resulta:

$$n_A(t) = -\frac{n_B}{\text{Im}(S)} \left[\text{Im} \left(\frac{e^{S^2 t}}{S} \text{erfc}(-S\sqrt{t}) \right) \right] \quad (19)$$

donde

$$S = -\frac{\gamma}{4\sqrt{\pi}(D_A + D_B)} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{16\pi(D_A + D_B)} - \gamma n_b} \quad (20)$$

En las figs. 2 y 3 puede verse la comparación de esta expresión con los resultados obtenidos mediante la simulación numérica del sistema.

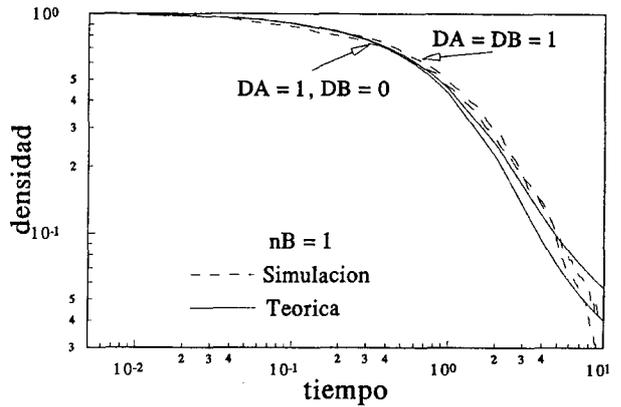


Fig. 2: Evolución de la densidad de la especie A en presencia de una sola partícula de la especie B .

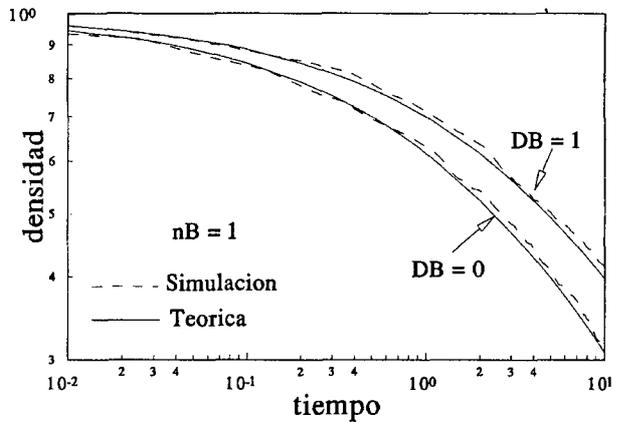


Fig. 3: Evolución de la densidad de la especie A en presencia de muchas partículas de la especie B , para distintos valores de la densidad de la especie B .

IV. CONCLUSIONES

Hemos presentado un esquema alternativo para estudiar la dinámica de reacciones controladas por difusión. El modelo, aplicado al sistema $A+B \rightarrow B$ en una dimensión, ha presentado varios aspectos interesantes: es el límite continuo de la ecuación maestra correspondiente utilizada en simulaciones numéricas; incluye la posibilidad de reacciones imperfectas; ofrece la posibilidad de obtener resultados analíticos (exactos o aproximados) en todos los rangos de tiempo. Hemos mostrado sistemas en los cuales una sola de las especies es móvil (problemas de "trampas" y de "blancos"), y sistemas con ambas especies móviles. La comparación con la simulación numérica es satisfactoria. Hemos encontrado la evolución de la distancia de los primeros vecinos, ya conocida para el caso de reacciones perfectas, pero incluyendo la posibilidad de reactividad imperfecta. Hemos obtenido resultados aproximados para sistemas "densos" en

atrapadores, que exhiben buen acuerdo con las simulaciones.

Entre las posibles extensiones del presente modelo, en las cuales continuaremos trabajando, se encuentran:

- Incluir términos de fuentes.
- Considerar sistemas de dimensión más alta, teniendo en cuenta el tamaño finito de las partículas para evitar divergencias.
- Estudiar otros esquemas de reacción, en particular los casos $A+B \rightarrow 0$ y $A+A \rightarrow 0$.

REFERENCIAS

1. K. Lindenberg, B.J. West and R. Kopelman, en *Noise and Chaos in Nonlinear Dynamical Systems*, edited by F. Moss, L. Lugiato and W. Schleich (Cambridge U.P., Cambridge, England, 1990), p. 142.
2. A.D.Galanin, *Thermal Reactor Theory*, (Pergamon, N.Y., 1960, 2nd. Ed.); M.M.R. Williams, *Random Processes in Nuclear Reactors*, (Pergamon, Oxford, 1974).
3. I.Martinez and M.A. Rodriguez; *Ann. Nuel. Energy* **12**, 113 (1985).
4. G. Abramson, M.A.Rodriguez, H.S Wio and A.Bru, en preparación.