

DESCRIPCION DE LA EVOLUCION DE FRENTE DE REACCION VIA UN ESQUEMA TIPO GALANIN

Federico J. Gonzales Nicolini* y Horacio S. Wio†
Centro Atómico de Bariloche e Instituto Balseiro
8400 S.C. de Bariloche, Río Negro.

Recientemente se ha incrementado el interés en el estudio de la evolución temporal de frentes de reacción en reacciones bimoleculares controladas por difusión, del tipo $A + B \rightarrow C$. En esta contribución analizamos un esquema basado en un modelo de Galanin que permite obtener resultados analíticos, aproximados o exactos para el caso de la reacción $A + B \rightarrow B$. Se discuten diversos límites, y el *scaling* temporal del ancho y posición del frente a tiempos largos.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de los sistemas reacción-difusión ha mostrado un creciente interés. En estos sistemas existen dos tiempos característicos, que son: el tiempo de reacción (tiempo que demora la reacción una vez que se alcanzó la proximidad de los reactivos) y el tiempo de difusión (tiempo que demoran los reactivos en alcanzar la proximidad necesaria para la reacción). Los sistemas limitados por el tiempo de reacción son estudiados por la cinética química, mientras que los sistemas limitados¹ por el tiempo de difusión, en los cuales estamos interesados, son más complicados de tratar debido a su no linealidad. Para ello utilizamos un modelo tipo Feinberg-Galanin^{2,3} similar al usado en problemas de difusión neutrónica con absorción.

El problema que estudiamos es el de la formación y evolución de un frente^[4] en un sistema en que los reactivos se encuentran inicialmente separados.

II. EL MODELO DE FEINBERG-GALANIN

Nos limitamos al caso en que el reactivo B no desaparece durante la reacción sino que la cataliza. Esto lo podemos representar como $A + B \rightarrow B$ o $A + B \rightarrow B + C$ si queremos darle una interpretación de producto (C) a la cantidad de A absorbida. En el modelo esta reacción se escribe

$$\partial_t n_A(x,t) = D_A \partial_x^2 n_A(x,t) - \gamma \delta(x - \epsilon(t)) n_A(x,t) \quad (1)$$

que podemos promediar sobre realizaciones del

proceso $\epsilon(t)$, obteniendo

$$\partial_t N_A(x,t) = D_A \partial_x^2 N_A(x,t) - \gamma A(x,t) \quad (2)$$

$A(x,t)$ es la absorción local instantánea y es posible obtener una expresión cerrada para ella², con una única hipótesis: que el proceso $\epsilon(t)$ sea de Markov⁵. En el caso en que se tienen inicialmente dos semiespacios, uno con reactivo A y el otro con B se obtiene

$$A(x,t) = \int_{-\infty}^0 dx' G_A^{(0)}(x,t|x',0) n_0 + \int_0^{\infty} dx'' G_B^{(0)}(x,t|x'',0) n_0 - \gamma \int_0^t dt' G_a^{(0)}(x,t|x',t') n_0 + G_B^{(0)}(x,t|x',t') A(x',t') \quad (3)$$

donde para un movimiento difusivo

$$G_\sigma^{(0)} = \frac{e^{-\frac{(x-x')^2}{4D_\sigma(t-t')}}}{\sqrt{4\pi D_\sigma(t-t')}} \quad (4)$$

II.a CASO $D_A = D_B = D$

Para el caso $D_A = D_B = D$ transformando Fourier y Laplace escribimos para $A(k,p)$

*Becario Instituto Balseiro, CNEA

† Miembro Carrera del Investigador, CONICET

$$A(k, p) = \frac{n_0^2}{4} L-F \left\{ \left[1 - \operatorname{Erf}^2 \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \left[1 - \frac{\frac{\gamma}{\sqrt{4D\pi}}}{\frac{\gamma}{\sqrt{4D\pi}} + \sqrt{p + \frac{k^2 D}{2}}} \right] \right\} \quad (5)$$

$L-F\{\}$ indica la transformada de Laplace en el tiempo y la de Fourier en el espacio. Podemos, aproximar $\left[1 - \operatorname{Erf}^2 \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$ por $e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$; por aproximación que consiste en integrar sobre un círculo de radio $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$, en lugar de un cuadrado de ese valor de semilado, la gaussiana núcleo de la Erf. Anti-transformando y haciendo un cambio de escala llegamos a escribir $A(y, \tau)$ como

$$A(y, \tau) = \frac{n_0^2}{4} \left\{ e^{-\frac{y^2}{\tau}} - \int_0^\tau dt \left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - e^{-t} \operatorname{Erfc}(\sqrt{t}) \right] \frac{\sqrt{\tau-t}}{\sqrt{\tau-\frac{t}{2}}} e^{-\frac{y^2}{\tau-t}} \right\} \quad (6)$$

Como ya dijimos esta es la absorción local instantánea; que debe ser integrada en el tiempo para obtener la absorción acumulada o en la interpretación de producto, el total producido en cada posición hasta un cierto instante. En la Fig. 1 mostramos para distintos tiempos los valores de esta integración. En la Fig. 2 graficamos una medida del ancho (el ancho de una campana a una altura mitad de la máxima) vs. el tiempo en escala Log Log y un ajuste de los puntos correspondientes a tiempos largos, para el que se obtiene una pendiente de 0.43, esto es: $y_{med} \propto \tau^{0.43}$.

Caso $D_A = D_B = D$

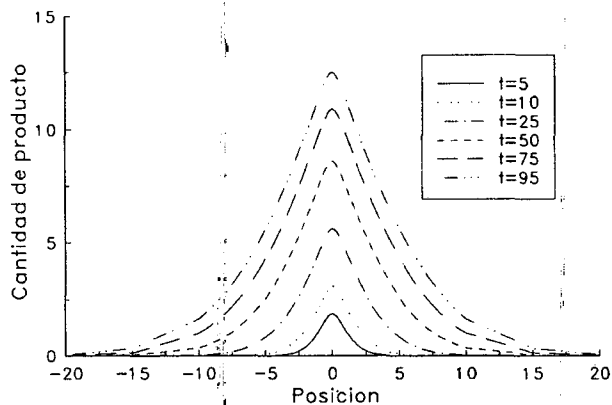


Fig. 1: Absorción acumulada de partículas A como función de la posición para distintos tiempos, cuando ambas partículas difunden.

Caso $D_A = D_B = D$

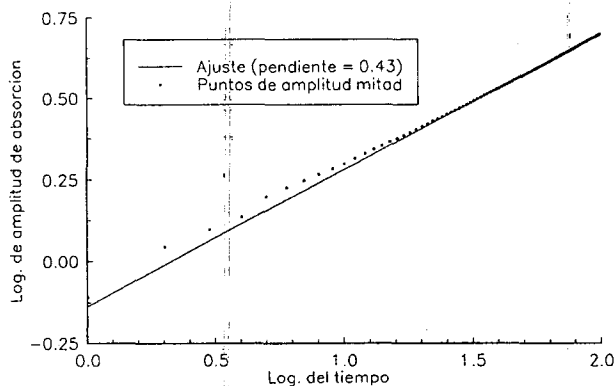


Fig. 2: Ancho de la distribución de absorción acumulada de partículas A como función del tiempo.

II.b CASO $D_B = 0$

Por ser este caso más sencillo, se puede resolver exactamente, sin necesidad de recurrir a aproximaciones, ya sea haciendo un tratamiento similar al del caso $D_A = D_B = D$ o resolviéndolo de manera más directa, aprovechando sus características propias. Se obtiene así:

$$A(x, t) = \frac{n_0^2}{2} \theta(x) e^{-\left(\frac{\gamma|x|}{2D_A} + \frac{\gamma^2 t}{4D_A} \right)} \operatorname{Erfc} \left(\frac{|x|}{\sqrt{4D_A t}} + \gamma \sqrt{\frac{t}{4D_A}} \right) \quad (7)$$

que en variables adimensionales ($x = \dots, \tau = \dots$)

$$\text{se escribe } \left(x = \frac{\gamma|x|}{2D_A}; \tau = \frac{\gamma^2 t}{4D_A} \right)$$

$$A(x, \tau) = \frac{n_0^2}{2} \theta(x) e^{-(x+\tau)} \operatorname{Erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4\tau}} + \gamma\sqrt{\tau} \right) \quad (8)$$

En la Fig.3 mostramos la cantidad de A absorbida en función de la posición para distintos tiempos; para valores negativos de la posición la absorción es nula, dado que al no difundir, el reactivo B no entra en la zona del A . De todas formas como el A sí difunde, su concentración disminuye en la zona en que se encontraba originalmente.

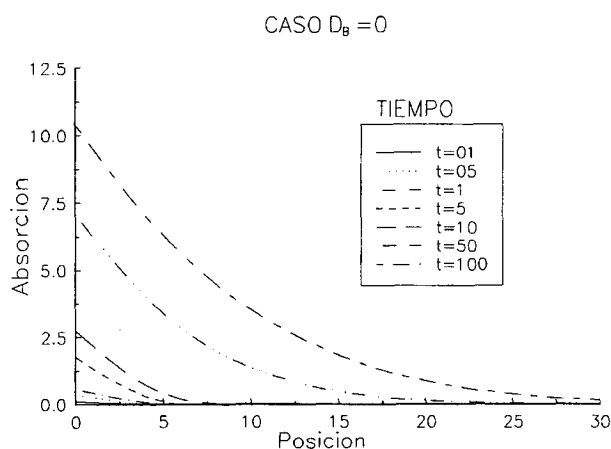


Fig.3: Idem Fig.1 cuando sólo las partículas A difunden.

III. DISCUSION

Como ya ha sido discutido³, el modelo el modelo aquí usado corresponde al caso de reacciones controladas por difusión. De los resultados que presentamos en este trabajo, se verifica que este modelo permite obtener resultados analíticos que se comparan satisfactoriamente con los de simulaciones y presenta como ventaja sobre otros métodos analíticos el tener en cuenta las fluctuaciones. Un aspecto a resaltar es que lo aquí expuesto representa una aproximación de medio diluido en cuanto a las partículas B . Esta aproximación puede ser mejorada según se discute en la Ref.6. Este aspecto, junto con una detallada comparación con simulaciones, como así mismo la consideración del

caso $A + B \rightarrow C$ (con C inerte), será discutido en un próximo trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen beneficiosas discusiones con M.A. Rodriguez, D.H. Zanette, G. Abramson, D. Ben-Avraham y H. Martin. Este trabajo se realizó con apoyo parcial del CONICET a través del subsidio PIA - 0523/91.

REFERENCIAS

- 1- Algunos ejemplos son: A. Blumen, J. Klafter and G. Zumofen, en *Optical Spectroscopy of Glasses*, editado por I. Zchokke (D. Reidel Pub. Co., 1986); V. Kusovkov and E. Kotomin, Rep. Prog. pHYS. **51**, 1479 (1988); A. S. Mikhailov, Phys. Rep. **184**, 307 (1989); D. Ben-Avraham, M.A. Burschka and Ch. R. Doering, J.Stat. Phys. **60**, 695 (1990); K. Lindenberg, B.J. West and R. Kopelman, en *Noise and Chaos in Nonlinear Dynamical Systems*, editado por F. Moss, L.A. Lugiato and W. Schleich, (Cambridge U.P., Cambridge, 1990).
- 2- I. Martinez and M.A. Rodriguez, Some Exact Results for the Mean Neutron Density Induced by an Absorber With Random Motion, Ann. Nucl. Energy, **12(3)**, 113-124, 1985.
- 3- H.S.Wio and F. Gonzalez Nicolini, Diffusion-Limited Reactions: A Path integral Approach For A Simple model Of Bimolecular Reactions, Proc. Adriatico Reserch Conf. on Path integrals, L.S. Schulman et al. Eds, World Scientific (en prensa).
- 4- L. Gálfi and Z. Ráez, Phys. Rev. A **38**, 3151 (1988); A. Jiang and C. Ebner. Phys. Rev. A **42**, 7483(1990); B. Chopard and M. Droz, Europhys. Lett. **15**, 459(1991); Y.-E.L. Koo and R. Kopelman, J. Stat. Phys. **65**, 893(1991).
- 5- N.G.van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, Amsterdam, 1981); C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- 6- M.A.Rodriguez, G. Abramsom, H.S. Wio and A. Bru; Diffusion-Comtroled Bimolecular Reactions: Long and Intermediate Times Regimes with Imperfect Trapping within a Galanin Approach, A ser enviado para su publicación.