



A+B → A REAKCIJAS KINĒTIKAS MODELĒŠANA DAĻIŅAS LIELA BRĪVĀ CEĻA GARUMA GADĪJUMĀ

MODELLING OF AN A+B → A REACTION KINETICS IN CASE OF PARTICLES BIG FREE MEAN PATH

Gatis Gaigals, Juris Roberts Kalniņš

Ventspils Augstskola

Inženieru 101, Ventspils, e-pasts: gatisg@dundaga.lv; simts@latnet.lv

Abstract. *The aim of the work is to develop model and program for particle simulations working on laws of particle diffusion in expansion mode and, using approach of MonteCarlo, allows analyzing regularity in two-dimensional A+B → A reactions in case of B particle large mean free path, providing visualization of results and handy further processing of results, using data export ability.*

In the work are examined regularities in A+B → A reactions, special issues of these reactions, found approximate formula to determine velocity of reaction on centre of absorption surface using simulated data, developed program and made a lot of simulations of different reaction environments. Examined specific features of processed data and ways to enhance credibility and precision of results, also performed filtration of processed data to decrease specific of MonteCarlo method. Found out, that in comparison with nowadays personal computers, there is need for higher performance computing power to process simulation of particle interaction in acceptable timing.

Keywords: *A+B → A reactions, absorption surface, MonteCarlo method, particle diffusion.*

Ievads

Brīvi klīstošu daļiņu B absorbēšanās uz stacionāriem absorbcijas centriem A raksturīga veselai virknei fizikālu procesu [1;2;3;4]. Šāda tipa reakcijas sauc par A+B → A reakcijām. No praktiskā viedokļa ir interesanti aplūkot reakcijas uz virsmas. Darbā [5] ir norādīts, ka iespējama šo reakciju analīze un modelēšana divu dimensiju gadījumā, pieņemot, ka A ir cilindriskas formas. Divdimensiju sistēmu īpatnības ir akcentētas darbā [6]. Lielu B daļiņu brīvā ceļa gadījumā daļiņu reakcijas ātruma noteikšanai ir iegūtas dažādas teorētiskās formulas, izmantojot dažādus tuvinājumus [7;8].

Darba mērķis ir izveidot datorprogrammu A+B → A reakciju simulēšanai divu dimensiju telpā, noteikt izveidotā modeļa atbilstību teorētiskajam uzvedības modelim daļiņu difūzās izplatīšanās gadījumā un noteikt reakcijas ātruma uz absorbcijas centra atkarību no daļiņu brīvā noskrējiena garuma un daļiņu ģenerēšanas ātruma kinētiskajā izplatīšanās režīmā.

Reakcijas ātrums uz absorbcijas centra

Apskatīsim reakcijas ātruma noteikšanai nepieciešamo formulu izvedumu. Daļiņu B koncentrācijas atkarību no attāluma no atsevišķa absorbcijas centra A ekvivalentās šūnas gadījumā plaknē apraksta difūzijas vienādojums:

$$D \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{dC}{dr} + \lambda = \frac{dC}{dt}, \quad (1)$$

kur

$C = C(r, t)$ - daļiņu koncentrācija laukuma vienībā;

r - attālums no absorbcijas centra;

t - laiks;

D - difūzijas koeficients;

λ - daļiņu ģenerēšanas ātrums.

Stacionārā gadījumā $\frac{dC}{dt} = 0$, un problēma reducējas uz vienādojuma

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} = -\frac{\lambda}{D} \quad (2)$$

atrisināšanu pie nosacījumiem:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_0} = \kappa_0 C(r_0), \quad (3)$$

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R} = 0, \quad (4)$$

kur κ_0 - reakcijas ātrums uz absorbcijas centra;

$C(r_0)$ - daļiņu koncentrācija uz absorbcijas centra;

R - ekvivalentās šūnas rādiuss.

Var pierādīt, ka (2)-(4) atrisinājums ir

$$C(r) = \frac{\lambda R^2}{2D} \left(\frac{1}{\kappa_0 r_0} + \frac{r_0^2}{2R^2} - \ln r_0 \right) + \frac{\lambda R^2}{2D} \ln r - \frac{\lambda r^2}{4D} = \frac{\lambda R^2}{2D} \left(\frac{1}{\kappa_0 r_0} + \frac{r_0^2}{2R^2} + \ln \frac{r}{r_0} \right) - \frac{\lambda r^2}{4D}. \quad (5)$$

Kinētikas vienādojums B daļiņu vidējai koncentrācijai $N(t)$:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \lambda - k_{ef} n_A N(t), \quad (6)$$

kur k_{ef} - efektīvais reakcijas ātrums;

n_A - absorbējošo centru koncentrācija pa visu paraugu.

Stacionārā gadījumā iegūstam no (6)

$$k_{ef} = \frac{\lambda}{n_A N(\infty)}, \quad (7)$$

kur $N(\infty)$ ir [6]:

$$N(\infty) = n_A \int_{r_0}^R C(r) 2\pi r dr. \quad (8)$$

Pie $r_0 \ll R$ no (5),(6) un (7) iegūstam

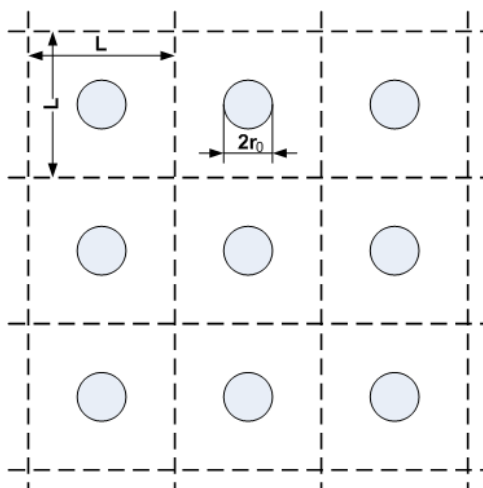
$$k_{ef} = \frac{2\pi D}{\ln \frac{R}{r_0} - \frac{3}{4} + \frac{1}{\kappa_0 r_0}} \quad (9)$$

un

$$k_0 = \frac{1}{r_0} \left(\frac{\pi l^2}{2k_{ef}} + \frac{3}{4} - \ln \frac{R}{r_0} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Modeļa izveide

Literatūrā [5;4;7;8] norādīts uz grūtībām, ar kādām jāsastopas, modelējot reakcijas brīvu dažādu izmēru vai formu ieslēgumu gadījumā. Divdimensiju gadījumā modelēšanu veic t.s. kvadrātiskajā režģī, kad katrs absorbcijas centrs tiek ievietots noteikta izmēra kvadrātā ar malas garumu L . Vienu šādu kvadrātu sauc par šūnu. Vairākas šūnas kopā veido regulāru šūnu režģi (skat. 1.attēlu). Visu absorbcijas centru izmēri ir vienādi - parasti tie ir riņķveida ar uzdotu rādiusu r_0 .



1.att. Kvadrātisku šūnu režģis

Tā kā visas šūnas ir identiskas, nav nepieciešams modelēt šūnu kompleksu, bet pietiek modelēt vienu šūnu, kuras absorbcijas centru novieto XOY koordinātu sistēmas sākumpunktā. Ja B daļiņas klejojošas kustības dēļ pamet modelējamo šūnu, tad vienlīdz iespējama ir varbūtība, ka kāda cita daļiņa šūnā ienāks, tātad uz šūnas malām tiek definēts robežnosacījums

$$\nabla C|_{(x,y) \in \Phi} = 0, \quad (11)$$

kur Φ - šūnas robežlīnija.

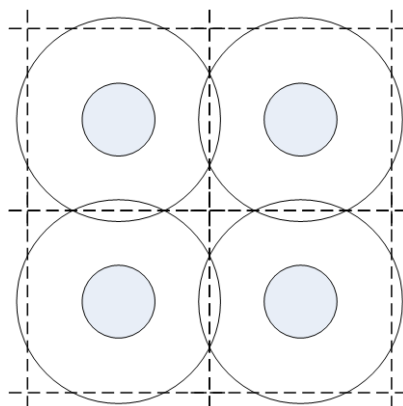
Šūnas laukums ir $S = L^2$, un absorbcijas centru koncentrācija $n_A = \frac{1}{L^2}$, t.i., katrā šūnā ir tikai viens absorbcijas centrs.

Ja vienā šūnā katrā iterācijā (nosacītais laiks $\tau = 1$) tiek ģenerētas Λ daļiņas B , tad daļiņu B ģenerācijas ātrums $\lambda = \frac{\Lambda}{L^2}$.

Ekvivalenta riņķa gadījumā (skat. 2.attēlu) $S = \pi R^2 = L^2$, no kurienes

$$R = \frac{L}{\sqrt{\pi}}. \quad (12)$$

Atzīmēsim, ka absorbcijas centru aptverošais riņķis iziet ārpus iepriekš apskatītā kvadrāta malām un „iespiežas” cita režģa vai ekvivalentā riņķa laukumā, veidojot pārklājumus.

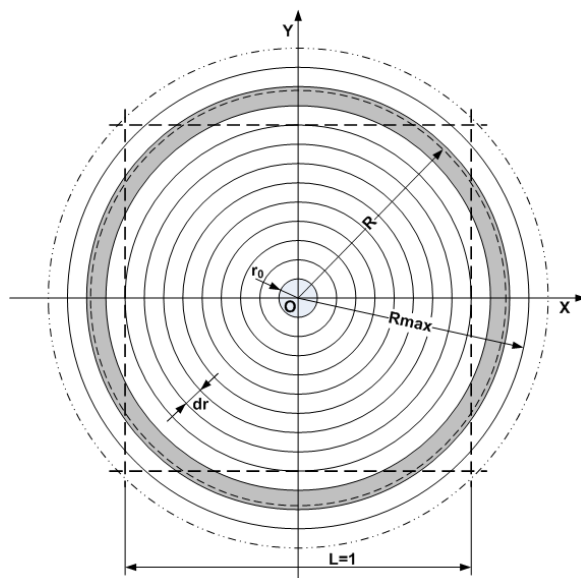


2.att. Riņķveida šūnu pārklāšanās un nenoklātie laukumi

Datorsimulācijas modelis realizēts, izmantojot 3.attēlā redzamo šūnas veidošanas variantu: modeļa kvadrātiskās šūnas izmēri ir 1×1 vienība ($L = 1$); ekvivalentā riņķa rādiuss (skat. (12))

$$R = \frac{1}{\sqrt{\pi}}; \quad (13)$$

Šūna novietota XOY koordinātu sistēmas tā, ka absorbcijas centrs ir koordinātu sākumpunktā O.



3.att. Vienības kvadrāts ar ekvivalento diskrēto riņķi (iekrāsots)

Lai aprēķinātu diskrēto $C(r)$ sadalījumu, kvadrātā velk aploces ik pa $dr = r_0$, kas kopumā veido n diskrētus riņķus $n = \text{int}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{L}{r_0}\right)$, kur $\text{int}(x)$ – veselā daļa no x . Katram diskrētajam riņķim tiek noteikts kārtas numurs $i = \text{int}\left(\frac{r}{r_0}\right) + 1$, kur r reprezentē attālumus no koordinātu sākumpunkta visām daļiņām, kas tiks pieskaitītas i -tajā diskrētajā riņķī. Tā kā $C\#$ masīvu numerācija sākas no 0, tad masīvā diskrētā riņķa datu indekss ir par vienu mazāks, bet izvadē tas attēlots pareizi.

Eksperimentu datus figurē lielums - ieslēguma diametrs $d_0 = 2r_0$.

Tā kā iepriekš pieņēmām, ka $\frac{r_0}{R} \ll 1$, tad r_0 nedrīkst izvēlēties pārāk lielus. Lai, izvēloties maksimālo r_0 , aptuveni stādītos priekšā, kāda būs attiecība $\frac{r_0}{R}$ un kā tā ietekmēs simulācijas rezultātu, var pieņemt, ka $\frac{R}{r_0} \approx \frac{L}{d_0}$.

Modeļa diskrētos riņķus raksturo to ārējais diametrs. Diskrēto riņķi, kura iekšpusē atrodas ekvivalentā riņķa līnija, saucim par ekvivalento diskrēto riņķi (izdrukās un rezultātos - vienkārši ekvivalentais riņķis) – skat. 3.attēlu. Modelis ļauj saskaitīt visas daļiņas līdz pat attālumam $R_{\max} = r_0 \text{int}\left(\frac{1}{r_0 \sqrt{2}}\right) = r_0 n$ (pie pieņēmuma modelī, ka $L = 1$). 1.tabulā apkopotas

dažas r_0 , $\frac{R}{r_0}$, n un R_{\max} vērtības atkarībā no d_0 .

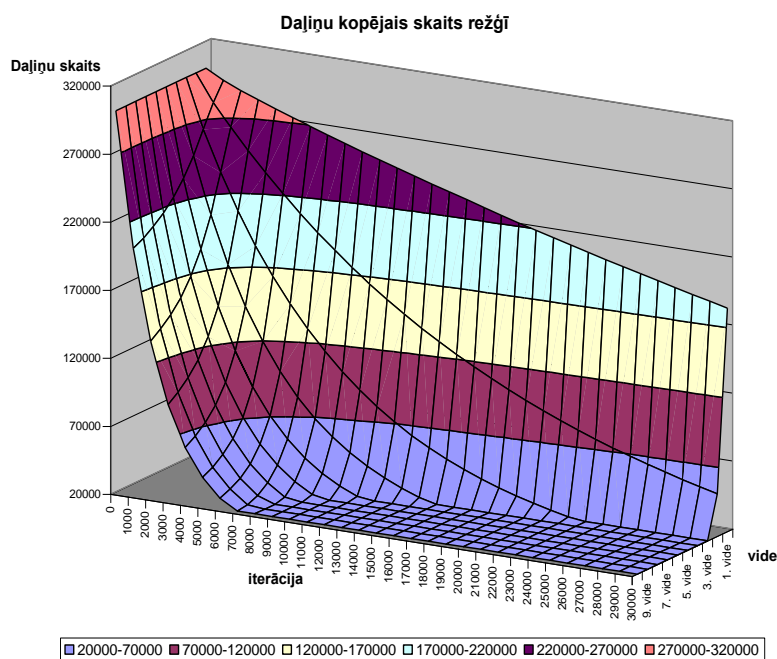
r_0 , $\frac{R}{r_0}$, n un R_{\max} vērtības pie dažām diskrētām d_0 vērtībām, pie $L = 1$

d_0	r_0	$\frac{L}{d_0}$	$\frac{R}{r_0}$	n	R_{\max}
0,01	0,005	100	112,8	141	0,705
0,02	0,01	50	56,4	70	0,7
0,025	0,0125	40	45,1	56	0,7
0,04	0,02	25	28,2	35	0,7
0,05	0,025	20	22,6	28	0,7

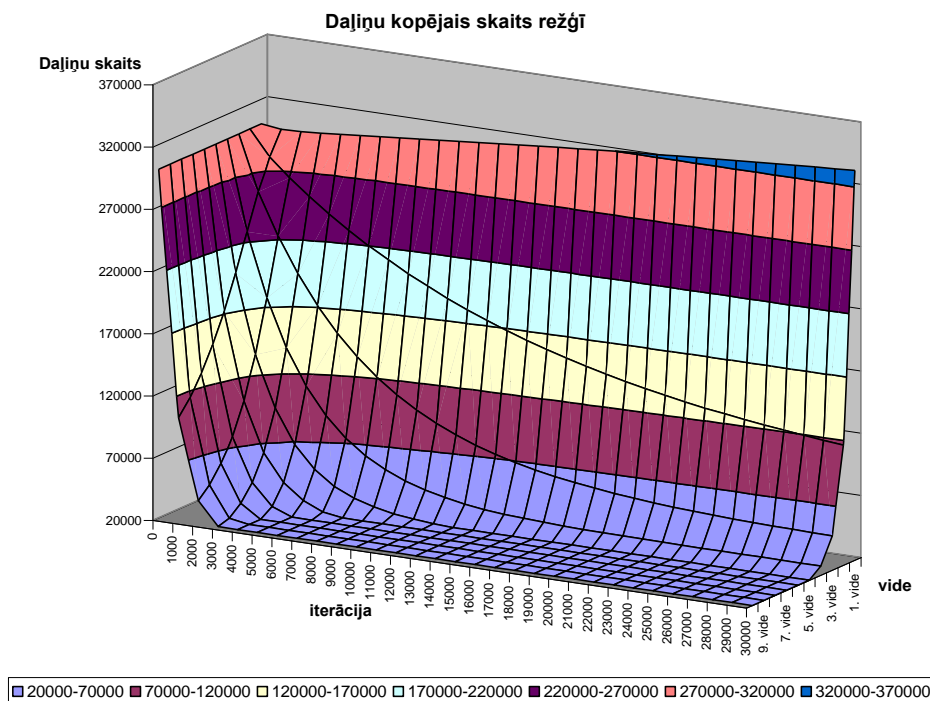
Realizētajā programmā, lai palielinātu vienā eksperimentā iegūto datu daudzumu un dotu iespēju eksperimentētājam jau eksperimenta veikšanas gaitā pieņemt lēmumu par risināmā eksperimenta lietderību (atkarībā no sākotnējiem datiem un jau daļēji gūto rezultātu), vienlaicīgi tiek veikti aprēķini vairākās atšķirīgās vai vienādās šūnās, kas nav saistītas viena ar otru, bet kurām visām ir vienādi vides un daļiņu raksturlielumi, izņemot daļiņas brīvā noskrējiena garumu, kas katrai videi var būt savs.

Rezultāti un to izvērtējums

Raksta ierobežotā apjoma dēļ modelēšanas tiks prezentēta tikai daļa rezultātu. Izveidotais modelis fizikālos procesus modelē kvalitatīvi pareizi: daļiņu absorbcijas ātruma atkarība no daļiņu brīvā ceļa garuma modelēta korekti (skat. 4. un 5.attēlu, 2.tabulu), absorbcijas ātruma atkarība no ieslēguma diametra modelēta korekti (lielāka absorbcijas cetra gadījumā daļiņas absorbējas ātrāk), daļiņu skaita izmaiņu atkarība no daļiņu ģenerēšanas ātruma modelēta korekti (ja $\lambda = 0$, daļiņu skaits laikā samazinās, kamēr tiek sasniegts stāvoklis, kad šūnā daļiņu vairs nav; ja $\lambda > 0$, daļiņu skaits laikā var gan samazināties, gan palielināties atkarībā no daļiņu brīvā ceļa garuma un absorbcijas centra diametra: jo lielāks λ , jo pie lielākiem l un d_0 tiks sasniegts stāvoklis, kad daļiņu skaits laikā samazinās).



4.att. Daļiņu skaita režģī atkarība no iterācijas un daļiņu brīvā ceļa garuma vidē ($\Lambda = 0$, $L/d_0 = 40$, $l_1 = 0,005$, $l_0 = 0,05$)



5.att. Daļiņu skaita režģī atkarība no iterācijas un daļiņu brīvā ceļa garuma vidē
 ($\Lambda = 8, L/d_0 = 20, l_1 = 0,005, l_{10} = 0,05$)

2.tabula

Daļiņu skaita režģī atkarība no iterācijas
 ($\Lambda = 8, L/d_0 = 20, l = 0,005$)

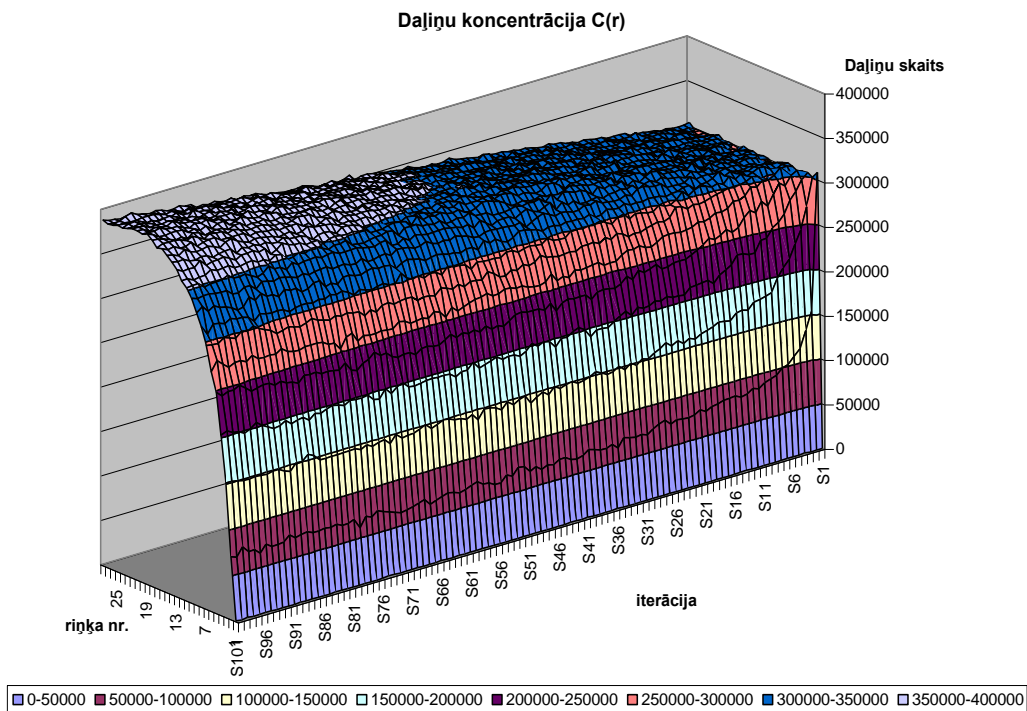
Iterācija	0	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
1. vide	300000	297834	298463	299604	300830	302184	303609	305141

5.attēlā un 2.tabulā redzams (videi „1” ar $l = 0,005$) efekts, kad sākotnēji daļiņu skaits samazinās, bet vēlāk pieaug – pārejas procesa dinamikas modelēšana netika izvirzīta kā pašmērķis, bet, kā redzams, konkrētā modeļa realizācija ietver arī to, tātad var secināt, ka modelis pēc kvantitatīvas pārbaudes nestacionārajā režīmā būtu izmantojams arī $A+B \rightarrow A$ reakciju pārejas procesu modelēšanai.

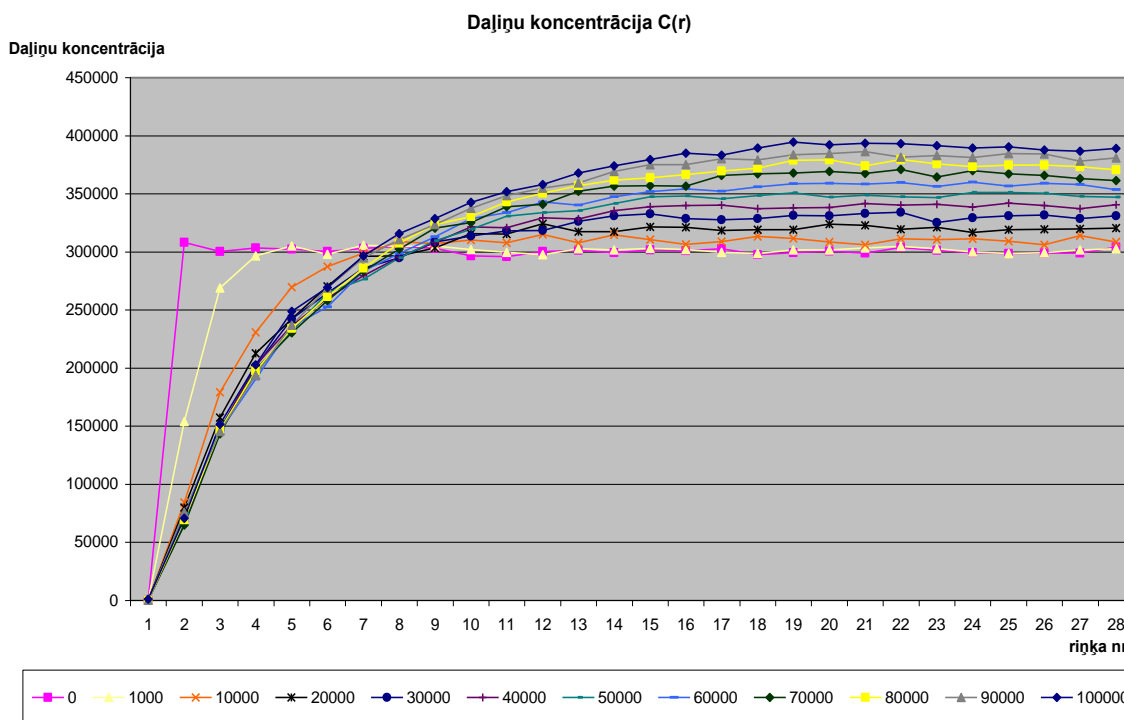
Difūzijas režīma pārbaude līdz galam netika veikta datorthenikas problēmu dēļ (ierobežota ātrdarbība, atmiņa, datortehnikas pārkaršana utt.), jo Montekarlo metodes dēļ netika iegūti pietiekami daudz datu, lai pārliecinātos par difūzā režīma korektu realizāciju, jo metodes „trokšņainība” mazam (10-25) apskatīto gadījumu skaitam nedod gludu virsmu, pēc kuras pārliecināties par difūzā gadījuma vienādojuma izpildi (skat. 6.-8.attēlu). Tika veikti mēģinājumi datus filtrēt ar dažādiem filtriem, piemēram, ar šādu filtru (5x5 elements):

$$F(s,t) = \frac{1}{10,47} \sum_{m=-2}^2 \sum_{n=-2}^2 \cos \frac{\pi m}{5} \cos \frac{\pi n}{5} f(s+m, t+n), \quad (14)$$

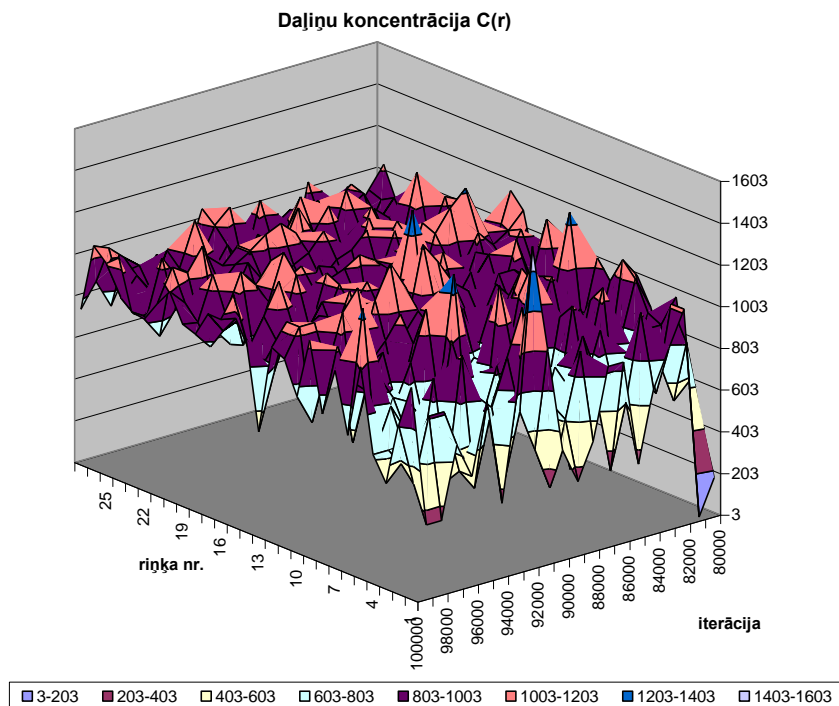
(64) matricas trīsdimensiju attēls dots 9.attēlā. Kā redzams, attēlā joprojām novērojama trokšņu komponente, tikai zemo frekvenču apgabalā, bet arī tas neļauj pārliecināties par difūzā režīma realizācijas pareizību.



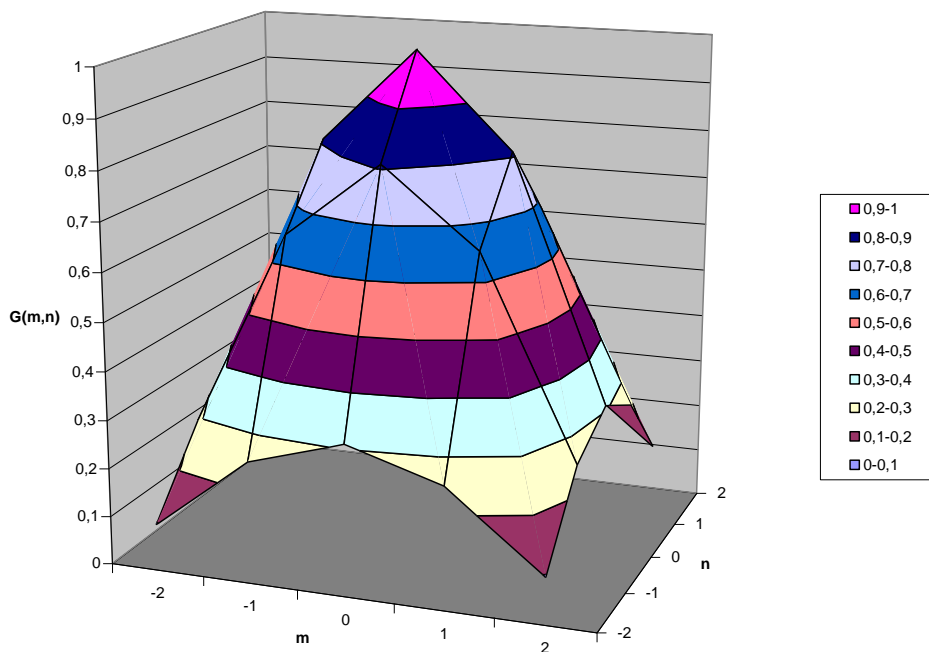
6.att. Daļiņu koncentrācijas atkarība no iterācijas un diskrētā riņķa numura ($\Lambda = 1, L/d_0 = 20, l = 0,001$)



7.att. Daļiņu koncentrācijas atkarība no iterācijas un diskrētā riņķa numura (daļēji dati) ($\Lambda = 1, L/d_0 = 20, l = 0,001$)



8.att. Daļiņu koncentrācijas atkarība no iterācijas un diskretā riņķa numura ($\Lambda = 1, L/d_0 = 20, l = 0,05, \text{iterācijas } 80\ 000-100\ 000$)



9.att. Filtrēšanas matricas trīsdimensiju attēls

Lai iegūtu reakcijas ātruma uz absorbcijas centra virsmas k_0 atkarību no daļiņu brīvā noskrējiena garuma, jāizmanto tāda simulācija, kurā pēc iespējas vairāk vidēs iestāties stacionārais režīms un kurā vienlaicīgi ir visaugstākais daļiņu kopskaits. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.tabulā. $K(r \leq R)$ aprēķināts kā vidējais aritmētiskais pēdējām 11 iterācijām, lai novērstu eksperimenta datu dispersijas ietekmi.

3.tabula

Reakcijas ātrums uz absorbcijas centra virsmas atkarībā no brīvā noskrējiena garuma
($\Lambda = 4$, $L/d_0 = 20$)

l	$K(r \leq R)$	k_0
0,01	46629	32,58
0,02	12829	28,33
0,04	4351	18,78

Tātad, palielinoties daļiņas brīvā noskrējiena garumam, reakcijas ātrums uz absorbcijas centra virsmas samazinās.

Lai iegūtu reakcijas ātruma uz absorbcijas centra virsmas k_0 atkarību no daļiņu ģenerēšanas ātruma, jāveic vairākas simulācijas un jāizvēlas vides tā, lai $l = \text{const}$ un lai visās datnēs būtu iestājies stacionārais režīms pie pēc iespējas lielāka daļiņu skaita, ko panāk, izmantojot pēc iespējas mazāku l . Aprēķinātās $K(r \leq R)$ un k_0 dažādiem Λ uzdotas 4.tabulā. $K(r \leq R)$ aprēķināts kā vidējais aritmētiskais pēdējām 11 iterācijām, lai novērstu eksperimenta datu dispersijas ietekmi.

4.tabula

Reakcijas ātrums uz absorbcijas centra virsmas atkarībā no daļiņu ģenerēšanas ātruma
($l = 0,01$, $L/d_0 = 20$)

Λ	$K(r \leq R)$	k_0
1	11762	32,15
2	23303	32,61
4	46629	32,58
8	92886	32,79

Tā kā reakcijas ātrums uz absorbcijas centra virsmas mainās maz un nesinhroni ar daļiņu ģenerēšanas ātrumu, var secināt, ka abas vērtības savā starpā nav korelētas vai korelētas tā, ka korelāciju pārspēj eksperimenta vides radītie trokšņi, tātad eksperimenti būtu jāturpina.

Secinājumi

Darba rezultātā izveidota programma, kur katra daļiņa definēta kā objekts, kas ļauj elastīgi definēt mijiedarbības likumus, daļiņu un vides parametrus, taču stipri samazina programmas veiktspēju. Veikta virkne simulāciju, kā rezultātā iegūta, analizēta un apgūta informācija par procesiem $A+B \rightarrow A$ reakcijās. Programma stacionāro režīmu modelē kvalitatīvi pareizi. Programmu iespējams izmantot arī pārejas procesu modelēšanai. Programma var tikt izmantota gan difūzā, gan kinētiskā daļiņu izplatīšanās režīma modelēšanai. Kinētiskajā režīmā būtiskas kļūdas varētu rasties no ļoti lieliem daļiņu brīvā ceļa garumiem, ja tie pārsniegtu modelējamās šūnas izmērus un vienas pārvietošanās laikā daļiņa spētu pārvarēt attālumu, kas vairākkārt lielāks par modelējamo šūnu. Kvantitatīvai difūzā režīma modelēšanas pareizības noteikšanai atbilstoši telpiskās statistikas pieņēmumiem (ap simts viena tipa eksperimenti sērijā) būtu nepieciešams tīrais mašīnlaiks, sākot no gada līdz aptuveni trim, datora operatīvās atmiņas apjoms būtu jāpalielina līdz dažiem desmitiem Gb, lai esošajā modelī nodrošinātu visu difūzajā izplatīšanās režīmā iesaistīto daļiņu apstrādi. Izstrādāto modeli iespējams ērti papildināt daļiņu mijiedarbību pētīšanai. Iespējama algoritma modifikācija, kad modelis daļiņas neglabā, kas paātrina ātrdarbību, bet zūd iespēja modelēt pašu daļiņu mijiedarbību.

Atrasts, ka reakcijas ātrums uz absorbcijas centra virsmas lielu brīvā ceļa garuma gadījumā varētu būt apgriezti proporcionāls daļiņu brīvā ceļa garumam. Hipotēzes apstiprināšanai būtu nepieciešams atsevišķs statistiska rakstura pētījums. Atrasts, ka reakcijas ātrums uz

absorbcijas centra virsmas lielu brīvā ceļa garuma gadījumā varētu nebūt atkarīgs no daļiņu ģenerēšanas ātruma. Hipotēzes apstiprināšanai nepieciešami turpmāki pētījumi.

Būtu nepieciešams papildināt programmu ar daļiņu sākotnējā sadalījuma vienmērīguma kvalitātes analīzi, lai slikta gadījumu skaitļa ģeneratora gadījumā netiktu rēķināti vieni un tie paši uzdevumi, kas Montekarlo metodes gadījumā dotu nekorektus (nobīdītus) rezultātus. Uz programmas bāzes varētu izveidot universālu gāzu un šķidrums plūsmu mijiedarbību aprēķinu programmatūru, ja būtu iespējams definēt to kustību nosakošos likumus daļiņu līmenī.

Nepieciešams papildināt programmu ar automatizējamu eksperimentu sēriju datu saglabāšanu, apstrādi un filtrāciju, kas automatizētu un paātrinātu rezultātu apstrādi. Nepieciešams papildināt programmu ar trīsdimensiju un viendimensijas telpu procesu modelēšanu.

Ir iespēja izveidoto modeli izmantot turpmākajos pētījumos, kā arī veidot specializētus modeļus citu daļiņu mijiedarbības problēmu risināšanai ($A+B=0$ problēmas, atomāro un lielmolekulāro savienojumu sintēzes problēmu risināšana u.tml.).

Izmantotā literatūra

1. Агранович В.М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва, 1978. с 383.
2. Антонов-Романовский В.В. Введение в кинетику фотолуминесценции кристаллофосфоров. Москва, 1966. с 324.
3. Овчинников А.А., Тимешев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. Москва, 1986. с 320.
4. Waite T.R. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. Phys. rev., 1957. Vol. 107, N 5, p. 463-470.
5. Ham F.S. Theory of diffusion-limited precipitation. J. Phys. Chem. Solids, 1958. Vol. 6., pp. 335-351.
6. Калнинь Ю.Х., Хилькевич С.С. Эффективный коэффициент диффузии и скорости реакции в двумерной задаче. Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis, 1986. Nr.6. 13-20 lpp.
7. Калнинь Ю.Х. Кинетика процессов рекомбинации в твердых телах (учет пространственной корреляции). Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра физ.-мат. наук, Саласпилс, 1983. 38 с.
8. Калнинь Ю.Х., Маклецов А.А. Поглощение частиц стационарными стоками при произвольных длинах свободного пробега. Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis, 1988. Nr.4. 6.-18.lpp.