

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ,
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.127:54-145

**КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТОЧНО РЕШАЕМЫХ МОДЕЛЕЙ
ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АКЦЕПТОРОВ**

© 2007 г. А. А. Киприянов, А. Б. Докторов

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
Новосибирский государственный университет*

E-mail: kipriyan@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2005

Кинетические уравнения для точно решаемой многочастичной проблемы “захватчиков” представлены в виде уравнения общей кинетической теории. На основе представления функции памяти в виде суммы марковской и немарковской частей для нее получено бинарное приближение, отвечающее малым концентрациям акцепторов. Показано, что канал объемной реакции образования продукта D разбивается на два подканала: объемный, соответствующий реакции акцепторов с реагентом В, вышедшим из геминальной пары в объем, и геминальный, соответствующий реакции этих акцепторов с реагентом В, сохраняющим пространственную корреляцию с реагентом А. При малых концентрациях акцепторов объемный подканал D-канала учитывает только парные встречи. Однако геминальный подканал D-канала и геминальный Р-канал продукта имеют трехчастичную природу и не выражаются через относительные подвижности реагентов в парах ВС и АВ. Полученные уравнения общей кинетической теории трансформированы в регулярную форму общепринятых в химии скоростных уравнений с константой скорости объемной реакции и неоднородными членами (источниками), обусловленными начальными пространственными корреляциями реагентов. Тем не менее эти уравнения существенно отличаются от полученных ранее в литературе.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фотоиндуцированные из “материнской” молекулы радикалы А и В после термализации в инертном в химическом отношении растворителе образуют геминальные (пространственно коррелированные) пары [1–6]. Протекающая затем между этими радикалами реакция



разделяется на две стадии: геминальную и объемную рекомбинации. Геминальная реакция протекает между пространственно коррелированными радикалами, образуящимися из одной и той же материнской молекулы. Это обычно происходит в течение нескольких наносекунд [7, 8]. Объемная реакция относится к рекомбинации радикалов, которые диффундировали из исходных геминальных пар в объем. При малой концентрации таких пар эта стадия значительно отличается по временному масштабу от геминальной и обычно осуществляется на временах от микро- до миллисекунд. Если ею пренебречь, то реакцию (1) можно рассматривать как рекомбинацию изолированных геминальных пар [9, 10].

Простейшая объемная реакция, конкурирующая с геминальной в этих условиях, возможна при добавлении в раствор однородно распределенных акцепторов С одного (например, В) сорта радикалов:



Обычно реагенты С присутствуют в избытке (по сравнению с реагентами В), так что их концентрация практически не изменяется. Проблема расчета кинетики гибели реагентов А или В (или кинетики образования продуктов Р или D геминальной реакции (1) или объемной реакции (2) соответственно) или зависимости выхода продукта Р от концентрации акцепторов С в такой двухстадийной реакции получила в литературе название “проблемы захватчиков” (scavenger problem) [11–15]. Реакция (1), дающая продукт Р геминальной реакции, будет в дальнейшем называться Р-каналом (или геминальным каналом), а реакция (2) – D-каналом (или объемным каналом) общей двухстадийной реакции. Заметим, что избыток реагентов С вовсе не препятствует тому, чтобы при рассмотрении малых концентраций “захватчиков” С было достаточно ограничиться учетом только парных встреч реагента В с реагентами С.

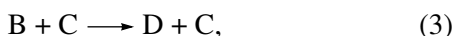
Именно такая ситуация с общих физических позиций имелась в виду во всех предыдущих теориях, основанных на включении постоянной скорости гибели (scavenging term) в уравнение для вероятности выживания изолированной геминальной пары радикалов [11–15], поскольку дают результаты, зависящие только от относительной подвижности реагентов В и С. Аналогичная ситуация имеет место и в развитой позднее более последовательной многочастичной теории, основанной на суперпозиционном расщеплении трой-

ных корреляций в иерархических цепочках для частичных функций распределения [16]. Однако даже при наличии подобного ограничения использование суперпозиционного расщепления при многочастичном выводе кинетических уравнений ряда реакций оказалось некорректным, и оно подверглось критике в ряде работ [17–19]. Поэтому представляется целесообразным исследовать “проблему захватчиков” при их достаточно малой концентрации, основываясь на точно решаемой многочастичной модели рассматриваемой реагирующей системы [20], принимающей во внимание подвижность всех реагентов, что и есть цель данной работы.

В разд. 2 сформулирована точно решаемая многочастичная модель и приведены соответствующие ей кинетические уравнения. В разд. 3 исследован частный случай, отвечающий отсутствию геминальной реакции и позволяющий сформулировать основные приближения бинарной теории (бинарная концепция). Исходное кинетическое уравнение редуцировано к интегродифференциальной форме уравнений типа свертки общей кинетической теории. Установлено важное свойство ядра интегродифференциального уравнения (функции памяти) этой объемной реакции, позволяющее представить его в виде суммы марковской и немарковской частей. В разд. 4 полученные результаты использованы для построения низкоконтрационного приближения в проблеме “захватчиков” (квазибинарное приближение) и проведено их сравнение с результатами литературы. В заключении сделаны основные выводы. В Приложении сформулировано достаточное условие существования нуля немарковской части функции памяти объемной реакции и рассмотрен важный конкретный пример, демонстрирующий наличие такого свойства.

2. МНОГОЧАСТИЧНАЯ МОДЕЛЬ

Рассматриваемому случаю изолированных геминальных пар $A + B$ и акцепторов C (“захватчиков”), находящихся в гомогенном растворе, соответствует ансамбль Гиббса реагирующих систем, каждая из которых первоначально содержит одну геминальную пару, находящуюся в окружении однородно распределенных акцепторов, концентрация которых практически не изменяется в результате реакции (2). В этом случае вместо реакции рекомбинации (2) можно рассматривать реакцию



допускающую точное решение многочастичной задачи.

В произвольный момент времени рассматриваемая реагирующая система находится в одном из трех состояний: с вероятностью $P_{AB}(t)$ в состоянии, в котором существует геминальная пара

AB ; с вероятностью $P_{AD}(t)$ в состоянии, в котором присутствуют реагенты A и D ; с вероятностью $P_P(t)$ в состоянии, в котором присутствует реагент P ; так что

$$P_{AB}(t) + P_{AD}(t) + P_P(t) = 1. \quad (4)$$

Вероятности обнаружения реагентов A , B , P или D (в дальнейшем называемые кинетиками) есть соответственно

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_A(t) &= P_{AB}(t) + P_{AD}(t), & \mathcal{P}_B(t) &= P_{AB}(t), \\ \mathcal{P}_P(t) &= P_P(t), & \mathcal{P}_D(t) &= P_{AD}(t), \end{aligned} \quad (5)$$

и в силу соотношения (4) они связаны двумя соотношениями:

$$\mathcal{P}_A(t) + \mathcal{P}_P(t) = 1; \quad \mathcal{P}_B(t) + \mathcal{P}_D(t) + \mathcal{P}_P(t) = 1. \quad (6)$$

Поэтому достаточно рассчитать две любые независимые кинетики. В дальнейшем не обязательно предполагать, что в начальный момент времени в системе существует геминальная пара, а нужно рассматривать начальные состояния с произвольными вероятностями обнаружения того или иного состояния, связанные, разумеется, соотношением (4). Кроме этих вероятностей необходимо задать функцию пространственного распределения реагентов пары, $P(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B)$ в начальный момент времени, причем,

$$\int d\mathbf{r}^A P(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B) = \int d\mathbf{r}^B P(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B) = 1. \quad (7)$$

В качестве точно решаемой модели мы рассмотрим систему точечных (не взаимодействующих силовым образом) частиц. При этом геминальная реакция между реагентами A и B и объемная реакция между реагентами B и C задаются зависящими от их относительного положения элементарными скоростями $w_{AB}(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B)$ и $w_{BC}(\mathbf{r}^B - \mathbf{r}^C)$ соответственно. Движения реагента A и реагентов C в растворе будем рассматривать как произвольные марковские процессы случайных блужданий, задавая их функциональными интегральными операторами \hat{L}_A и \hat{L}_B . Движение реагента B мы рассматриваем как перемещение бесконечно большими стохастическими прыжками [21, 22] со средним временем τ_B между ними.

Точная кинетика $\mathcal{P}_B(t)$ в этой модели подчиняется уравнению [20]

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_B(t) &= P_{AB}^0 \tilde{\Omega}(t) \tilde{N}_B(t) e^{-t/\tau_B} + \\ &+ \frac{1}{\tau_B} \int_{-0}^t d\tau \tilde{N}_B(t - \tau) e^{-(t-\tau)/\tau_B} \mathcal{P}_B(\tau), \end{aligned} \quad (8)$$

имеющему вид, типичный для движения посредством некоррелированных прыжков [23]. Здесь

$$P_{AB}^0 = P_{AB}(t=0). \text{ Величина}$$

$$\tilde{\Omega}(t) = \int d\mathbf{r}^A \hat{G}_A |P(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B)) \quad (9)$$

есть вероятность выживания реагента В в геминальной паре при условии, что он неподвижен ($\tau_B = \infty$).

Ядро $G_A(\mathbf{r}_A, t | \mathbf{r}_0^A, 0 | \mathbf{r}^B)$ пропагатора \hat{G}_A пары АВ (при $\tau_B = \infty$) есть вероятность найти реагент А этой пары в точке \mathbf{r}^A в момент времени t , если он находился в точке \mathbf{r}_0^A в начальный момент времени $t = 0$. Оно определяется уравнением

$$\partial_t G_A(\mathbf{r}^A, t | \mathbf{r}_0^A, 0 | \mathbf{r}^B) = (\hat{L}_A - w_{AB}) G_A, \quad (10)$$

где

$$G_A(\mathbf{r}^A, 0 | \mathbf{r}_0^A, 0) = \delta(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}_0^A),$$

и параметрически зависит от координаты \mathbf{r}^B реагента В.

Величина

$$\tilde{N}_B(t) = \exp \left\{ -[C] \int_0^t d\tau \tilde{K}(\tau) \right\} \quad (11)$$

есть вероятность выживания реагента В в окружении реагентов С (при $\tau_B = \infty$), причем константа скорости определена выражением

$$\tilde{K}(t) = \int d\mathbf{r}^C w_{BC} \hat{G}_C |1). \quad (12)$$

Ядро пропагатора \hat{G}_C пары ВС (при $\tau_B = \infty$) определено уравнением

$$\partial_t G_C(\mathbf{r}^C, t | \mathbf{r}_0^C, 0 | \mathbf{r}^B) = (\hat{L}_C - w_{CB}) G_C, \quad (13)$$

где

$$G_C(\mathbf{r}^C, 0 | \mathbf{r}_0^C, 0) = \delta(\mathbf{r}^C - \mathbf{r}_0^C).$$

Многочастичная кинетика $\mathcal{P}_P(t)$ в рассматриваемой модели есть [20]

$$\mathcal{P}_P(t) = P_P^0 + P_{AB}^0 \int_0^t d\tau \tilde{K}_g(\tau) \tilde{N}_B(\tau) e^{-\tau/\tau_B}, \quad (14)$$

где скорость геминальной реакции при $\tau_B = \infty$ равна

$$\tilde{K}_g(t) = \int d\mathbf{r}^A w_{AB} \hat{G}_A |P(\mathbf{r}^A - \mathbf{r}^B)). \quad (15)$$

Она связана с $\tilde{\Omega}(t)$ обычным образом при $t > 0$ [10]:

$$\partial_t \tilde{\Omega}(t) = -\tilde{K}_g(t). \quad (16)$$

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ РЕАКЦИИ

Для правильной интерпретации вкладов различных каналов рассматриваемой двухстадийной реакции в исследуемые кинетики и построения бинарного приближения рассмотрим прежде всего случай отсутствия геминальной реакции ($w_{AB} \equiv 0$), т.е. чисто объемную реакцию (2). Поскольку в этом случае

$$\tilde{\Omega}(t) = 1, \quad \tilde{K}_g(t) = 0, \quad (17)$$

то достаточно исследовать только кинетику $\mathcal{P}_B(t)$ убыли реагентов В (или кинетику накопления продукта D объемной реакции (2) $\mathcal{P}_D(t) = 1 - \mathcal{P}_B(t)$). Она представима в виде

$$\mathcal{P}_B(t) = P_{AB}^0 N_B(t), \quad (18)$$

где вероятность выживания $N_B(t)$ реагента В в окружении реагентов С подчиняется уравнению

$$N_B(t) = \tilde{N}_B(t) e^{-t/\tau_B} + \frac{1}{\tau_B} \int_0^t d\tau \tilde{N}_B(t-\tau) e^{-(t-\tau)/\tau_B} N_B(\tau). \quad (19)$$

Это уравнение по форме не соответствует ни интегродифференциальному уравнению общей кинетической теории [24–28], ни скоростному уравнению химической кинетики [29]. Однако, используя преобразование Лапласа, ему можно придать форму уравнений общей кинетической теории:

$$\partial_t N_B(t) = -[C] \int_0^t d\tau \Sigma(t-\tau) N_B(\tau), \quad (20)$$

где $N_B(0) = 1$. Функция памяти $\Sigma(t)$ определяется ее лапласовским образом:

$$\Sigma^L(s) = \frac{(\tilde{K} \tilde{N}_B)^L(s + \tau_B^{-1})}{\tilde{N}_B^L(s + \tau_B^{-1})} \quad (21)$$

(далее все лапласовские образы будем помечать верхним индексом “L”). Уравнение (20) может быть тождественным образом преобразовано в кинетическое уравнение:

$$\partial_t N_B(t) = -K(t) [C] N_B. \quad (22)$$

Многочастичная константа скорости $K(t)$ определяется тождественным совпадением кинетик, определяемых из уравнений (20) и (22). Хотя конкретный вид $K(t)$ установить непросто, можно получить важное соотношение между кинетическими коэффициентами $\Sigma(t)$ и $K(t)$ для двух общепринятых форм кинетического уравнения. Для этого введем марковскую многочастичную константу скорости K_m , по аналогии с обычной марковской

бинарной константой скорости, как ее стационарное значение [30, 31]:

$$K_m = \lim_{t \rightarrow \infty} K(t). \quad (23)$$

Тогда из определения (23) и из сравнения уравнений (20) и (22) имеем

$$\begin{aligned} K_m &= \int_{-0}^{\infty} d\tau \Sigma(\tau) \lim_{t \rightarrow \infty} N_B(t - \tau) / N_B(t) = \\ &= \int_{-0}^{\infty} d\tau \Sigma(\tau) e^{[C]K_m \tau}. \end{aligned} \quad (24)$$

Это соотношение представим через лапласовский образ функции памяти:

$$K_m = \Sigma^L(s = -[C]K_m). \quad (25)$$

Таким образом, марковская многочастичная константа скорости определяется корнем выражения

$$N_B^L(s)^{-1} = s + [C]\Sigma^L(s), \quad (26)$$

т.е. свойством функции памяти. С другой стороны, если корень этого выражения существует, то он определяет марковскую константу. Действительно, если такой корень существует, то выражение для кинетики имеет вид

$$N_B(t) = \exp(-K_m t) \phi(t), \quad (27)$$

причем

$$\int_0^{\infty} \phi(t) dt = \infty \quad (28)$$

в силу условия

$$N_B^L(s = -[C]K_m) = \infty, \quad (29)$$

следующего из выражения (26). Это накладывает требования на долговременное поведение функции $\phi(t)$ такие, что она либо стремится к постоянной величине, либо спадает достаточно медленно. Тогда определенная через кинетику константа скорости

$$K(t) = [C]^{-1} \partial_t \ln N_B(t) = K_m + [C]^{-1} \partial_t \phi(t) / \phi(t) \quad (30)$$

при больших временах имеет стремящуюся к нулю немарковскую часть.

Заметим, что вывод уравнения (25) в большей степени является эвристическим, поскольку не доказано, выполняется ли для рассматриваемой многочастичной модели равенство (23) (т.е. существует ли предел $K(t)$ при больших t) и справедлив ли переход к пределу под знаком интеграла, использованный в соотношении (24). Однако для решения этих вопросов, как следует из вышеизложенного, достаточно доказать, что существует

корень выражения (26). Этот вопрос для рассматриваемой системы решен в *Приложении*, и там же предложена общая регуляризация системы, которая не изменяет физической сути модели, однако обеспечивает справедливость соотношения (25) при любых концентрациях акцепторов.

Используя установленное свойство функции памяти $\Sigma(t)$, ее можно представить в виде суммы марковской и немарковской частей:

$$\Sigma(t) = \Sigma_m(t) + \Sigma_n(t), \quad (31)$$

где

$$\Sigma_m(t) = K_m \delta(t), \quad \Sigma_n(t) = \Sigma(t) - \Sigma_m(t), \quad (32)$$

причем немарковская часть, как легко видеть, имеет важное свойство:

$$\Sigma_n^L(s = -[C]K_m) = 0. \quad (33)$$

Заметим, что функции памяти Σ_m и Σ_n имеют многочастичный характер и нетривиальным образом зависят от концентрации $[C]$ акцепторов.

Используя установленное свойство функции памяти, можно при малых $[C]$ перейти к бинарному приближению в кинетическом уравнении (20). Для этого, как показано ниже, необходимо разложить каждое слагаемое лапласовского образа суммы (31) в окрестности точки $S_0 = -[C]K_m$, оставляя только главный член по $[C]$. Чтобы убедиться в этом, используем бинарное разложение кинетики $\tilde{N}_B(t)$ (выражение (11)) при неподвижной частице В ($\tau_B = \infty$) [32–35]:

$$\tilde{N}_B(t) \approx \tilde{N}^b(t) \equiv e^{-[C]\tilde{k}t} \left(1 - [C] \int_{-0}^t d\tau \tilde{\eta}(\tau) \right), \quad (34)$$

где \tilde{k} и $\tilde{\eta}(t)$ – марковская и немарковская части константы скорости $\tilde{K}(t)$ из выражения (12), представленного в виде $\tilde{K}(t) = \tilde{k} + \tilde{\eta}(t)$.

Используя разложение (34) в уравнении (19), можно установить, что вероятность $N_B(t)$ имеет следующую бинарную аппроксимацию [36]:

$$N_B(t) \approx N^b(t) \equiv e^{-[C]k_b t} \left[1 - [C] \int_{-0}^t d\tau \eta_b(\tau) \right]. \quad (35)$$

Здесь k_b и $\eta_b(t)$ – марковская (не зависящая от времени) и немарковская части бинарной константы скорости:

$$K_b(t) = k_b + \eta_b(t), \quad (36)$$

где

$$k_b = \lim_{t \rightarrow \infty} K_b(t), \quad \eta_b(t) = K_b(t) - k_b.$$

Они могут быть выражены через соответствующие марковскую и немарковскую части константы скорости $\tilde{K}(t)$ следующим образом [36]:

$$k_b = \tilde{k} + \tau_B^{-1} \tilde{\eta}^L(\tau_B^{-1}),$$

$$s\eta_b^L(s) = (s + \tau_B^{-1}) \tilde{\eta}^L(s + \tau_B^{-1}) - \tau_B^{-1} \tilde{\eta}^L(\tau_B^{-1}). \quad (37)$$

Для получения концентрационного разложения лапласовского образа функции памяти (21) используем в этом выражении бинарную асимптотику (34). Проводя дополнительное разложение по [C], получим

$$\Sigma^L(s) \approx \tilde{k} + (s + \tau_B^{-1} + [C]\tilde{k}) \tilde{\eta}^L(s + \tau_B^{-1} + [C]\tilde{k}). \quad (38)$$

Используя равенства (37), этому выражению можно придать вид

$$\Sigma^L(s) \approx k_b + (s + [C]\tilde{k}) \eta_b^L(s + [C]\tilde{k}). \quad (39)$$

Первое слагаемое – это марковская часть в бинарном приближении. Действительно, с использованием уравнения (25) уравнение (39) дает

$$K_m = k_b + [C](\tilde{k} - K_m) \eta_b^L([C](\tilde{k} - K_m)). \quad (40)$$

Поэтому в главном порядке по [C] имеем

$$K_m \approx k_b + O([C]). \quad (41)$$

Однако второе слагаемое в (39) не является немарковской частью функции памяти в указанном приближении по [C], поскольку не удовлетворяет условию (33). Для того чтобы условие (33) выполнялось, следует перейти к новой лапласовской переменной $s' = s + [C]k_b$ во втором слагаемом уравнения (39) и затем пренебречь зависимостью от [C]. В результате в рамках бинарного приближения имеем

$$\Sigma^L(s) \approx \Sigma^{bL}(s) \equiv k_b + (s + [C]k_b) \eta_b^L(s + [C]k_b). \quad (42)$$

Здесь введена $\Sigma^{bL}(t)$ – бинарная функция памяти.

Сравним теперь бинарную функцию памяти с полученной в рамках последовательного многочастичного подхода, т.е. в рамках Modified Encounter Theory (MET) [34, 35]. Для этого установим связь полученного ядра с ядром Integral Encounter Theory (IET), являющейся первым необходимым шагом при последовательном многочастичном выводе бинарных немарковских кинетических уравнений [34, 35, 37]. Как известно [34], ядро уравнения IET однозначно связано с бинарной немарковской константой скорости соотношением

$$sK_b^L(s) = \Sigma_e^L(s). \quad (43)$$

Из сопоставления выражений (42) и (36) следует, что

$$\Sigma^{bL}(s) = (s + [C]k_b) K_b^L(s + [C]k_b). \quad (44)$$

Поэтому имеет место следующая связь полученной нами бинарной функции памяти с ядром IET:

$$\Sigma^b(t) = e^{-[C]k_b t} \Sigma_e(t), \quad (45)$$

которая совпадает с соотношением между ядрами MET и IET [34, 35, 37]. Таким образом, полученная нами концентрационным разложением ядра точно решаемой задачи бинарная функция памяти совпадает с ядром последовательной многочастичной бинарной теории MET, которое зависит от [C] нелинейным образом.

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОБЛЕМЫ “ЗАХВАТЧИКОВ”

При рассмотрении проблемы “захватчиков” проанализируем прежде всего кинетику $\mathcal{P}_P(t)$ накопления продукта P геминального канала реакции. Используя уравнение (16) и уравнение для вероятности $\tilde{N}_B(t)$ (см. (11)),

$$\partial_t \tilde{N}(t) = -[C]\tilde{K}(t)\tilde{N}_B(t), \quad (46)$$

после дифференцирования равенства (14) получим неоднородное дифференциальное уравнение для многочастичной кинетики $\mathcal{P}_P(t)$:

$$\partial_t \mathcal{P}_P(t) = P_{AB}^0 I_P(t), \quad (47)$$

где

$$\mathcal{P}_P(0) = P_{AB}^0,$$

$$I_P(t) = \tilde{K}_g(t) \tilde{N}_B(t) e^{-t/\tau_B}. \quad (48)$$

Полученное кинетическое уравнение (47) имеет форму уравнения общей кинетической теории, согласно которой наличие начальных (геминальных) корреляций проявляется возникновением неоднородного члена в общем интегродифференциальном уравнении [24–28].

Теперь рассмотрим кинетику гибели реагента В. Используя преобразование Лапласа, кинетическому уравнению (8) можно придать вид интегродифференциального уравнения общей кинетической теории:

$$\partial_t \mathcal{P}_B(t) = -[C] \int_{-0}^t d\tau \Sigma(t-\tau) \mathcal{P}_B(\tau) - [C] P_{AB}^0 I_D(t) - P_{AB}^0 I_P(t), \quad (49)$$

где $\mathcal{P}_B(0) = P_{AB}^0$, $\Sigma(t)$ – то же интегральное ядро (функция памяти), что и в уравнении (20) объемной реакции, определяемое его лапласовским образом (21).

Для полноты изложения приведем кинетическое уравнение и для накопления продукта D объ-

емной реакции (2), легко получаемое из уравнений (47) и (49) с использованием соотношения (6):

$$\partial_t \mathcal{P}_D(t) = [C] \int_{-0}^t d\tau \Sigma(t - \tau) \mathcal{P}_B(\tau) + [C] P_{AB}^0 I_D(t), \quad (50)$$

где $\mathcal{P}_D(0) = P_{AD}^0$.

Неоднородная часть уравнения (50) (источник $I_D(t)$) определяется ее лапласовским образом:

$$I_D^L(s) = (\tilde{K} \tilde{N}_B \tilde{\Omega})^L(z) - (\tilde{N}_B \tilde{\Omega})^L(z) \frac{(\tilde{K} \tilde{N}_B)^L(z)}{\tilde{N}_B^L(z)}, \quad (51)$$

где $z = s + \tau_B^{-1}$.

Обратим внимание, что скорость накопления продукта D объемной реакции (2) в присутствии геминальной реакции отличается от скорости его накопления в чисто объемной реакции, рассмотренной в предыдущем разделе (см. уравнение (20) и выражение (18) с учетом связи кинетик $\mathcal{P}_D(t) = 1 - \mathcal{P}_B(t)$). Скорость накопления продукта D определяется теперь не только прежним интегральным членом в правой части уравнения (50), но и дополнительным неоднородным членом (51). Таким образом, в рассматриваемой двухстадийной реакции объемный канал разбивается на два подканала: объемный, соответствующий реакции акцепторов С с реагентом В, вышедшим из геминальной пары в объем, и геминальный, соответствующий реакции этих акцепторов с реагентом В, находящимся еще в геминальной паре (т.е. сохраняющим пространственную корреляцию с реагентом А). В соответствии с общим правилом кинетической теории этот геминальный подканал D-канала описывается источником $I_D(t)$ в кинетическом уравнении (50).

Обратимся теперь к рассмотрению малых концентраций акцепторов С. Для источника $I_P(t)$, определяющего (см. (48)) накопление продукта Р геминальной реакции, с учетом бинарной аппроксимации (34) получим

$$I_P(t) \approx I_P^{qb}(t) \equiv \tilde{K}_g(t) \tilde{N}^b(t) e^{-t/\tau_B}. \quad (52)$$

Заметим далее, что зависящая от относительной подвижности реагентов в паре АВ скорость геминальной рекомбинации $K_g(t)$ связана со скоростью рекомбинации $\tilde{K}_g(t)$, зависящей только от подвижности реагента А, следующим соотношением:

$$K_g(t) = e^{-t/\tau_B} \tilde{K}_g(t). \quad (53)$$

Поэтому источник $I_P(t)$, определяемый выражением (52), ввиду наличия зависящей только от подвижности реагентов С величины $\tilde{N}^b(t)$, не выражается через величины, зависящие только от от-

носительных подвижностей реагентов в парах АВ и ВС, как это имеет место во всех предшествующих теориях. Это связано с тем, что даже при малых концентрациях акцепторов проблема остается трехчастичной (геминальной пара АВ + акцептор С). Поэтому такое приближение будем называть квазибинарным. Бинарное приближение реализуется в ситуации, когда справедлива оценка

$$\tilde{K}_g(t) = \tilde{\omega}_\infty \delta(t), \quad (54)$$

т.е. реакция в геминальной паре протекает настолько быстро, что реакции с акцептором не происходит. При этом геминальная реакция формирует начальное условие для дальнейшей объемной реакции.

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение (50) для накопления продукта D объемного канала реакции. Что касается его интегральной части, то ее ядро при малых концентрациях разлагается, как описано ранее в разд. 3, и дает бинарную функцию памяти, определяемую ее лапласовским образом (42) или выражением (45). Что касается источника (51) в кинетическом уравнении (50), то для проведения его однозначного разложения при малых [С] используем то, что в рамках бинарного приближения (см. (54)) имеет место равенство

$$I_D(t) = 0 \text{ при } K_g(t) = \omega_\infty \delta(t), \quad (55)$$

т.е. за время жизни геминальной пары (равное нулю в нашем случае) реагент В не успевает встретить акцептор. Таким образом, геминальный подканал D-канала является существенно трехчастичным. Условие (55) играет роль, аналогичную роли условия (33) при выводе бинарного приближения в объемных реакциях (см. вывод оценки (42)). В результате получим следующую квазибинарную оценку для источника (51):

$$I_D(t) \approx I_D^{qb}(t) \equiv e^{-([C]\tilde{k} + \tau_B^{-1})t} \int_{-0}^t d\tau \tilde{K}_g(\tau) [\tilde{\eta}(t - \tau) - \tilde{\eta}(t)]. \quad (56)$$

Видно, что из-за трехчастичного характера этот источник не выражается через величины, зависящие только от относительных подвижностей реагентов в парах. Через относительную подвижность реагентов в паре ВС при малых [С], как и должно быть в бинарном приближении, выражается лишь отвечающее объемному подканалу D-канала интегральное слагаемое в кинетическом уравнении (50).

Таким образом, в квазибинарном приближении имеем следующие уравнения для кинетик

$\mathcal{P}_B(t) \approx P_B^{qb}(t)$ и $\mathcal{P}_P(t) \approx P_P^{qb}(t)$ соответственно:

$$\partial_t \mathcal{P}_B^{qb}(t) = -[C] \int_{-0}^t d\tau \Sigma^b(t-\tau) \mathcal{P}_B^{qb}(\tau) - \quad (57)$$

$$- [C] P_{AB}^0 I_D^{qb}(t) - P_{AB}^0 I_P^{qb}(t),$$

$$\partial_t \mathcal{P}_P^{qb}(t) = P_{AB}^0 I_P^{qb}(t), \quad (58)$$

с начальными условиями $\mathcal{P}_B^{qb}(0) = P_{AB}^0$ и $\mathcal{P}_P^{qb}(0) = P_P^0$. Уравнения (49) и (50) для кинетик $\mathcal{P}_B(t)$ или $\mathcal{P}_D(t)$, записанные в форме уравнений общей кинетической теории, позволили выделить различные подканалы объемной реакции и получить правильные кинетические уравнения при малых концентрациях акцепторов (см. уравнения (57) и (58)). Однако недостатком полученного квазибинарного уравнения (57) (как и уравнения для $\mathcal{P}_D^{qb}(t)$) является зависимость кинетического коэффициента (функции памяти (45)) от начальной концентрации акцепторов, что не согласуется с общепринятыми представлениями кинетической теории. В отсутствие геминальной реакции такое несоответствие снимается переходом к так называемой регулярной форме скоростных уравнений необратимых химических реакций [32], а уравнения общей кинетической теории рассматриваются как необходимый промежуточный шаг вывода. Переход к регулярной форме основывается на знании марковской кинетики, отвечающей кинетическому закону действующих масс формальной химической кинетики. Эта кинетика позволяет сформулировать правило временного сдвига [32] при расчете ее временной свертки с бинарной функцией памяти.

Следуя той же логике при трансформации квазибинарного уравнения (57) к регулярной форме, следует прежде всего установить, что в рассматриваемом случае двухстадийной реакции является аналогом марковской кинетики объемных реакций. Представляется довольно резонным пренебречь в кинетических коэффициентах немарковской частью объемной стадии реакции, т.е. заменить константы скоростей $K_b(t)$ и $\tilde{K}(t)$ на их марковские значения k_b и \tilde{k} соответственно. В результате из выражений (39), (52) и (56) получим

$$\Sigma^b(t) \approx \Sigma_m^b(t) = k_b \delta(t); \quad (59)$$

$$I_D^{qb}(t) = 0, \quad I_P^{qb}(t) = K_g(t) e^{-[C]\tilde{k}t}.$$

В результате искомая квазимарковская кинетика находится из уравнения

$$\partial_t \mathcal{P}_B^{qm}(t) = -[C] k_b \mathcal{P}_B^{qm}(t) - P_{AB}^0 K_g(t) e^{-[C]\tilde{k}t}, \quad (60)$$

где $\mathcal{P}_B^{qm}(0) = P_{AB}^0$, и есть

$$\mathcal{P}_B^{qm}(t) = P_{AB}^0 e^{-[C]k_b t} \left[1 - \int_{-0}^t d\tau K_g(\tau) e^{-[C](\tilde{k}-k_b)\tau} \right]. \quad (61)$$

Нетрудно видеть, что в отличие от случая объемных реакций полученная квазимарковская кинетика по-прежнему не выражается через величины, зависящие только от относительных подвижностей реагентов в парах, соответствующих каналам реакции. Только в бинарном приближении (54) квазимарковская кинетика совпадает с марковской. Теперь сформулируем правило временного сдвига для проблемы “захватчиков”:

$$\int_{-0}^t d\tau \Sigma^b(\tau) \mathcal{P}_B^{qm}(t-\tau) = K_b(t) \mathcal{P}_B^{qm}(t) - P_{AB}^0 I_{syn}(t). \quad (62)$$

Здесь введен источник синхронизации

$$I_{syn}(t) = e^{-[C]k_b t} \int_{-0}^t d\tau K_g(\tau) e^{-[C](\tilde{k}-k_b)\tau} [\eta_b(t-\tau) - \eta_b(t)]. \quad (63)$$

Он описывает в квазибинарной немарковской эволюции временные корреляции, обусловленные существованием причинно-следственной связи между выходом реагента В из геминальной пары в объем и началом установления стационарного профиля в окрестности реагента С. Поскольку в бинарном приближении источник синхронизации обращается в нуль, то он (как и источник $I_D(t)$) имеет существенно трехчастичный характер.

Трансформация квазибинарного уравнения (57) в регулярную форму осуществляется с помощью представления квазибинарной кинетики в виде суммы квазимарковской кинетики и немарковской добавки:

$$\mathcal{P}_B^{qb}(t) = \mathcal{P}_B^{qm}(t) + \delta \mathcal{P}_B(t). \quad (64)$$

Расчет немарковской добавки $\delta \mathcal{P}_B(t)$ проводится в рамках теории возмущений с учетом правила временного сдвига. В результате квазибинарное немарковское кинетическое уравнение в регулярной форме есть

$$\partial_t \mathcal{P}_B^{qb}(t) = -[C] K_b(t) \mathcal{P}_B^{qb}(t) + [C] P_{AB}^0 [I_{syn}(t) - I_D^{qb}(t)] - P_{AB}^0 I_P^{qb}(t). \quad (65)$$

Сравнение уравнений (57) и (65) показывает, что скорость изменения концентрации в D-канале реакции дается двумя членами (первым и вторым) в правой части уравнений (65): однородным и неоднородным. Однородный член пропорционален бинарной немарковской константе скорости. Ее немарковская часть определяется корреляциями,

возникающими в процессе необратимой объемной реакции (формирование стационарного профиля в окрестности реагента С). Неоднородный член описывает как эффект синхронизации, так и геминальный подканал D-канала. Оба вклада возникают из-за конечного времени жизни геминальной пары. Таким образом, переход к регулярной форме квазибинарных уравнений разделяет два типа корреляций в проблеме “захватчиков”, определяющих немарковскую скорость в объемном подканале D-канала. Заметим, что источник синхронизации нельзя рассматривать как некоторый дополнительный подканал реакции, так как он положителен.

Заметим также, что при неподвижном реагенте В ($\tau_B = \infty$) из сравнения уравнений (56) и (63) следует, что $I_D^{qb} = I_{syn}$, и в уравнении (65) отсутствует неоднородный член D-канала. Только в этом случае уравнение (65) совпадает с уравнением для проблемы “захватчиков”, полученным в рамках суперпозиционного приближения [16]. Теории, основанные на включении постоянной скорости гибели (scavenging term) в уравнение для вероятности выживания изолированной геминальной пары радикалов [11–15], соответствуют дополнительному упрощению, заключающемуся в удержании только марковской части константы скорости.

В случае наличия подвижностей обоих реагентов в уравнении всегда присутствует указанный неоднородный член. Его влияние на рассматриваемую кинетику зависит от конкретных условий проведения эксперимента и будет исследовано отдельно.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетические уравнения для точнорешаемой многочастичной модели проблемы “захватчиков” тождественно преобразованы в уравнения общей кинетической теории. Их функция памяти может быть представлена в виде суммы марковской и немарковской частей. Причем марковская часть ее лапласовского образа может быть найдена с использованием свойств этого образа и есть корень лапласовского образа немарковской части. Установленное свойство позволяет найти бинарное приближение для функции памяти при малых концентрациях акцепторов.

Показано, что канал объемной реакции образования продукта D в реакции (2) разбивается на два подканала: объемный, соответствующий реакции акцепторов С с реагентом В, вышедшим из геминальной пары в объем, и геминальный, соответствующий реакции этих акцепторов с реагентом В, находящимся еще в геминальной паре и сохраняющим пространственную корреляцию с реагентом А. В соответствии с общим правилом

кинетической теории этот геминальный подканал D-канала проявляется в виде источника $I_D(t)$ в кинетическом уравнении (50).

При малых концентрациях акцепторов С объемный подканал D-канала учитывает только парные встречи и функция памяти $\Sigma_b(t)$ зависит от относительной подвижности реагентов в паре ВС. Однако при этом геминальный подканал D-канала и геминальный Р-канал сохраняют свою многочастичную (трехчастичную) природу и в общем случае не могут быть выражены через относительные подвижности реагентов в реагирующих парах ВС и АВ, как это должно быть в бинарной теории. Поэтому полученные уравнения названы квазибинарными. Они были в рамках заданной точности трансформированы в регулярную форму общепринятых в химии скоростных уравнений с константой скорости объемной реакции, не зависящей от [С], и неоднородными членами (источниками), принимающими во внимание начальные пространственные корреляции реагентов. Однако и эти уравнения существенно отличаются от полученных в литературе [16], так как включают дополнительные источники. Эти источники имеют существенно трехчастичную природу.

Проведенный анализ формы кинетических уравнений на примере точно решаемой многочастичной задачи весьма важен для последовательного вывода правильных квазибинарных кинетических уравнений для проблемы “захватчиков” в общем случае и связанных с нею задач. Этот вывод будет проведен в последующих работах.

Авторы выражают признательность С.Г. Федоренко за полезное обсуждение результатов работы и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 05-03-32162).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Найдем условие существования корня выражения (26) для рассматриваемой модели. Наличие корня в точке $s = -[C]K_m$ означает, что

$$N_B^L(s = -[C]K_m) = \infty. \quad (66)$$

Для рассматриваемой модели согласно уравнению (19)

$$N_B^L(s) = \frac{\tilde{N}_B^L(s + \tau_B^{-1})}{1 - \tau_B^{-1} \tilde{N}_B^L(s + \tau_B^{-1})}. \quad (67)$$

Поэтому равенство (66) на языке функции $\tilde{N}_B^L(s)$ принимает вид

$$\tilde{N}_B^L(s = \tau_B^{-1} - [C]K_m) = \tau_B. \quad (68)$$

Используем далее в равенстве (68) явный вид вероятности

$$\tilde{N}_B(t) = \exp\left[-[C]\left(\tilde{k}t + \int_{-0}^t d\tau \tilde{\eta}(\tau)\right)\right], \quad (69)$$

следующий из ее определения (11) и представления константы скорости $\tilde{K}(t)$ в виде суммы марковской и немарковской частей. Это дает

$$\tau_B = \int_0^{\infty} dt \exp\{-[C](\tilde{k} - K_m + \tau_B^{-1})t\} \times \exp\left\{-[C] \int_{-0}^t d\tau \tilde{\eta}(\tau)\right\}. \quad (70)$$

Из равенства (70) следует достаточное условие для существования корня:

$$\tau_B \leq \int_0^{\infty} dt \exp\left\{-[C] \int_{-0}^t d\tau \tilde{\eta}(\tau)\right\}. \quad (71)$$

Правая часть неравенства (71) не зависит от τ_B . Поэтому для выполнения неравенства (71) при любых значениях τ_B необходимо, чтобы

$$\int_0^{\infty} dt \exp\left\{-[C] \int_{-0}^t d\tau \tilde{\eta}(\tau)\right\} = \infty. \quad (72)$$

Это условие всегда реализуется для λ -систем, для которых немарковская часть $\tilde{\eta}(t)$ константы скорости $\tilde{K}(t)$ затухает достаточно быстро. Переход к рассмотрению λ -систем осуществляется посредством замены

$$\tilde{\eta}(t) \rightarrow \tilde{\eta}_\lambda(t) = \eta(t)e^{-\lambda t}, \quad (73)$$

где λ – любое сколь угодно малое положительное число. Поэтому гарантируется неотличимость λ -системы от исходной в пределах любой наперед заданной точности измерения физических величин.

В качестве примера рассмотрим хорошо известную модель химической реакции, а именно модель Смолуховского “черной” реакционной сферы. В этом случае кинетическая зависимость диффузионно-контролируемой реакции неподвижной частицы В (рассматриваемой как непроницаемая сфера радиуса R) с точечными акцепторами С есть [1, 30]

$$\tilde{K}(t) = \tilde{k}\left(1 + \frac{\tilde{k}}{4\pi D\sqrt{\pi D t}}\right). \quad (74)$$

Используя (12) и (21) и вводя безразмерные параметры

$$\tau = \frac{t}{\tau_B}, \quad z = 1 + (s + \tilde{k}[C])\tau_B, \quad (75)$$

$$\alpha = \frac{\tilde{k}^2 \sqrt{\tau_B}}{4\pi D\sqrt{\pi D}}[C],$$

где D – коэффициент диффузии акцепторов, а $\tilde{k} = 4\pi R D$ – диффузионная константа, получим

$$[C]\Sigma^L(s) + s = \frac{1}{\tau_B} \left\{ \int_0^{\infty} \exp(-zt - 2\alpha\sqrt{t}) dt \right\}^{-1} - 1. \quad (76)$$

Видно, что поиск стационарной точки – это нахождение нуля правой части выражения (76). Чтобы увидеть, что он есть, примем сначала $\alpha = 0$. Это соответствует $[C] = 0$. Тогда, вычисляя интеграл в выражении (76), имеем $z = 1$ или $s = 0$, т.е. стационарная точка, как и должно быть при $[C] = 0$, есть нуль. Можно разложить немарковскую часть в интеграле выражения (76). Если разложить до линейного члена по концентрации $[C]$, то получим корень в линейном приближении и т.д. Можно вычислить интеграл в (76). Это интеграл ошибок. Поэтому для нахождения корня необходимо решать трансцендентное уравнение. Поскольку это можно сделать только численно, мы ограничимся доказательством существования нуля и определим область концентраций, когда он существует. Это легко сделать. Действительно, увеличим значение α от нулевого значения. Тогда интеграл в (76) уменьшится, и чтобы возвратиться к прежнему значению (равному единице) первого слагаемого в скобках, которое давало корень при $\alpha = 0$, мы уменьшим значение z . Так можно делать до тех пор, пока z не приблизится к нулю и дальнейшее увеличение уменьшенного ростом α интеграла станет невозможным. Корень исчезнет. Следовательно, полагая в интеграле выражения (76) $z = 0$, мы легко определим область существования корня. Он существует, если

$$\int_0^{\infty} \exp(-2\alpha\sqrt{t}) dt \leq 1. \quad (77)$$

Вычисляя интеграл в выражении (76), получим ограничение на параметр плотности

$$\xi \equiv \frac{4}{3}\pi R^3 [C] \leq \frac{\pi\sqrt{\pi}}{6} \sqrt{\frac{R^2}{D\tau_B}} [C]. \quad (78)$$

Таким образом, если время прыжков реагента В короче времени диффузионной встречи реагента В с реагентами С, то стационарная точка возникает уже при параметрах плотности порядка единицы. Ограничения на концентрации можно снять

полностью при введении затухания в немарковскую часть интеграла в условии (76), т.е. при переходе к рассмотрению λ -системы. В этом случае интеграл в условии (76), обеспечивающем существование искомого корня, обращается в бесконечность, гарантируя выполнение этого условия при любых концентрациях [С].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waite T.R. // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 463, 471.
2. Kalnin Y.H., Pirogov F.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1977. V. 84. P. 521.
3. Naumann W. // Chem. Phys. 1990. V. 144. P. 147.
4. Naumann A., Szabo A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5270.
5. Miers J.B., Postlewaite J.C., Zyung T. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 8771.
6. Jung Y., Lee S. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231. P. 429.
7. Scott T.W., Doubleday C. // J. Chem. Phys. Lett. 1991. V. 178.
8. Hyde M.G., Beddard G.S. // Chem. Phys. 1991. V. 151. P. 239.
9. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
10. Ovchinnikov A.A., Timashev S.F., Belyy A.A. Kinetics of diffusion controlled chemical processes. New York: Nova Science, Commack, 1989.
11. Monchick L. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 381.
12. Magee J.L., Tayler A.B. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3061.
13. Abell G.C., Mozumder A., Magee J.L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5422.
14. Tachiya M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 66. P. 238.
15. Sano H., Tachiya M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1276.
16. Kim Joohyun, Jung Younjoon, Jeon Jonggu et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 5784.
17. Szabo A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2481.
18. Naumann W., Szabo A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 402.
19. Kipriyanov A.A., Igoshin O.A., Doktorov A.B. // Physica A. 1999. V. 268. P. 567.
20. Fedorenko S.G., Kipriyanov A.A., Doktorov A.B. // Physica A. 2005. V. 345. P. 421.
21. Yakovlev B., Vanin S., Balakin A.A. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. С. 139.
22. Докторов А.Б., Киприянов А.А., Бурштейн А.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 3. С. 1184.
23. Бурштейн А.И. Квантовая кинетика. Новосибирск: Новосибирский ГУ, 1963.
24. Nakajima S. // Prog. Theor. Phys. 1958. V. 20. P. 948.
25. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1338.
26. Mory H. // Prog. Theor. Phys. 1965. V. 423. № 34. P. 399.
27. Balescu R. Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics. V. 2. New York: Wiley, 1978.
28. Kapral R. // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 46. P. 71.
29. Eyring H., Lin S.H., Lin S.M. Basic Chemical Kinetics. New York: Willey, 1980.
30. Smoluchowski M. // Z. Phys. Chem. 1917. V. 92. P. 129.
31. Collins F.G., Kimbal G.E. // J. Colloid Sci. 1949. V. 4. P. 425.
32. Kipriyanov A.A., Gopich I.V., Doktorov A.B. // Physica A. 1998. V. 255. P. 347.
33. Igoshin O.A., Kipriyanov A.A., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 1999. V. 244. P. 371.
34. Kipriyanov A.A., Gopich I.V., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 1994. V. 187. P. 241, 251.
35. Kipriyanov A.A., Gopich I.V., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 1995. V. 191. P. 101.
36. Kipriyanov A.A., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 2005. V. 320. P. 21.
37. Kipriyanov A.A., Igoshin O.A., Doktorov A.B. // Physica A. 1999. V. 268. P. 567.