

**ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ОБЪЕМНЫХ АКЦЕПТОРОВ**© 2007 г. С. Г. Федоренко¹, А. А. Киприянов^{1,2}¹Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

E-mail: fedorenk@ns.kinetics.nsc.ru

Для известной в литературе “проблемы захватчиков” (“scavenger problem”) полученные авторами точные многочастичные решения сопоставляются с обычно используемыми для интерпретации эксперимента аппроксимациями. Анализируются их различия, связанные с существенной ролью временных корреляций. Показано, что эти различия столь велики, что могут приводить к качественно неверному описанию эксперимента.

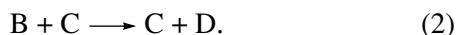
1. ВВЕДЕНИЕ

Рожденные 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, образующимися из одной и той же “материнской” молекулы. Это обычно происходит в течение нескольких наносекунд [7, 8]. Объемная реакция относится к рекомбинации радикалов, которые вышли 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 [9–11].

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 (1) или объемной (2) реакций соответственно) или зависимости выхода продукта Р от концентрации акцепторов С в такой двух-

стадийной реакции получила в литературе название “проблемы захватчиков” (“scavenger problem”) [12–17]. Заметим, что избыток реагентов С вовсе не препятствует тому, чтобы при рассмотрении малых концентраций захватчиков С достаточно было ограничиться учетом только парных встреч реагента В с реагентами С.

Именно такая ситуация с общих физических позиций имела в виду в широко известной феноменологической теории, основанной на включении постоянной скорости гибели (scavenging term) в уравнении для вероятности выживания изолированной геминальной пары радикалов [12–16], поскольку эта теория дает результаты, зависящие только от относительно подвижности реагентов В и С. Аналогичная ситуация имеет место и в развитой позднее более последовательной многочастичной теории, основанной на суперпозиционном расщеплении тройных корреляций в иерархических цепочках для частичных функций распределения [18]. Однако даже в рамках бинарного подхода использование суперпозиционного расщепления при многочастичном выводе кинетических уравнений ряда реакций оказалось некорректным, и оно подверглось критике в ряде работ [19–21]. Поэтому цель настоящей работы заключается в исследовании “проблемы захватчиков” на основе точно решаемой многочастичной модели [22], принимающей во внимание подвижность всех реагентов.

В разд. 2 изложены результаты феноменологической теории и суперпозиционного приближения. В разд. 3 описана микроскопическая модель реагирующей системы и проведены расчеты экспериментально наблюдаемых величин по методам вышеуказанных приближенных теорий. В рамках выбранной модели (реагирующие “черные” сферы, прыжковое движение реагентов В и С) кинетика объемной реакции развивается экс-

пониженно во времени, вследствие чего результаты обеих приближенных теорий становятся кинетически тождественными. Мы намеренно оставляем за рамками своего исследования эффекты нестационарности, являющиеся причинами возникновения дополнительных корреляций в системе, и концентрируемся на изучении самой простой и наиболее благоприятной для приближенных теорий ситуации, когда реагент В гибнет с постоянной скоростью на акцепторах. В разд. 4 описана точно решаемая многочастичная задача и для выбранной микроскопической модели приведены аналитические решения, справедливые при любых концентрациях акцепторов. В разд. 5 проведено сравнение точно решаемой многочастичной модели в области малых концентраций акцепторов С с результатами приближенных теорий.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И СУПЕРПОЗИЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Экспериментально наблюдаемыми величинами обычно являются вероятность выжить частице В, $\mathcal{P}_B(t)$, и вероятность обнаружения проектов геминальной реакции, $\mathcal{P}_P(t)$, к моменту времени t (в дальнейшем вместо слов “вероятность...” для этих величин будет использоваться слово “кинетика”). Кроме того, недавно предложен новый метод определения константы скорости объемной реакции, основанный на прямом экспериментальном измерении скорости образования продуктов геминальной реакции в присутствии объемных захватчиков, $\dot{\mathcal{P}}_P(t)$ [23].

Феноменологическая теория [12–16] вводит постоянную скорость гибели на акцепторах, $[C]k$, в микроскопические уравнения геминальной пары, поэтому влияние конкурирующей объемной реакции описывается только одним этим параметром, являющимся произведением концентрации акцепторов С на стационарную константу скорости k гибели частиц В на этих акцепторах. В результате в рамках этого подхода получается следующий рецепт вычисления наблюдаемых величин:

$$\mathcal{P}_P(t) \approx \mathcal{P}_P^{ct}(t) \equiv \int_0^t d\tau K_g(\tau) \exp(-[C]k\tau), \quad (3)$$

$$\mathcal{P}_B(t) \approx \mathcal{P}_B^{ct}(t) \equiv \Omega(t) \exp(-[C]kt). \quad (4)$$

Скорость геминальной реакции в отсутствие акцепторов $K_g(t)$ выражается через элементарную скорость $w_{AB}(\mathbf{r})$, следующим образом:

$$K_g(t) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' w_{AB}(\mathbf{r}) G_{AB}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', 0) P(\mathbf{r}'), \quad (5)$$

где $P(\mathbf{r}')$ есть начальное распределение реагентов в геминальных парах, а $G_{AB}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', 0)$ – плотность

вероятности найти реагенты А и В на относительном расстоянии \mathbf{r} в момент времени t , если в начальный момент времени $t = 0$ они находились на расстоянии \mathbf{r}' (функция Грина). Последняя подчиняется уравнению

$$\partial_t G_{AB}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', 0) = [\hat{\mathcal{L}}_{AB} - w_{AB}(\mathbf{r})] G_{AB}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', 0) \quad (6)$$

с начальным условием

$$G_{AB}(\mathbf{r}, 0 | \mathbf{r}', 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (7)$$

В уравнении (6) $\hat{\mathcal{L}}_{AB}$ – интегральный оператор, описывающий марковские случайные блуждания реагентов А и В в относительных координатах пары АВ.

Вероятность выживания геминальных пар в отсутствие конкурирующей объемной реакции определяется выражением

$$\Omega(t) = 1 - \int_0^t d\tau K_g(\tau). \quad (8)$$

Суперпозиционное приближение [18] подправляет феноменологическую теорию, учитывая нестационарность объемной кинетики. В результате кинетика накопления продуктов геминальной реакции получается интегрированием произведения кинетики объемной и скорости чисто геминальной реакций:

$$\mathcal{P}_P(t) \approx \mathcal{P}_P^{sp}(t) \equiv \int_0^t d\tau K_g(\tau) N(\tau), \quad (9)$$

а кинетика гибели реагента В выражается через произведение объемной и геминальной кинетики:

$$\mathcal{P}_B(t) \approx \mathcal{P}_B^{sp}(t) \equiv N(t) \Omega(t), \quad (10)$$

Кинетика объемной реакции [10, 11]

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

есть вероятность выживания реагента В в окружении реагентов С. Константа скорости объемной реакции в случае отсутствия начальных корреляций между реагентами определена выражением

$$K(t) = \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r} w_{BC}(\mathbf{r}) G_{BC}(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', 0). \quad (12)$$

Стационарная константа скорости гибели на акцепторах, k , фигурирующая в формулах (3) и (4), определяется из (12) следующим образом:

$$k = \lim_{t \rightarrow \infty} K(t). \quad (13)$$

Функция Грина $G_{BC}(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}', 0)$ пары BC определена уравнением

$$\partial_t G_{BC}(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}', 0) = [\hat{\mathcal{L}}_{BC} - w_{BC}(\mathbf{r})]G_{BC}(\mathbf{r}, t|\mathbf{r}', 0) \quad (14)$$

с начальным условием типа (7). Как и в уравнении (6), $\hat{\mathcal{L}}_{BC}$ – интегральный оператор, описывающий поступательное движение реагентов в относительных координатах реакционной пары. Объемная реакция между реагентами В и С по аналогии с геминальной определяется зависящей от их относительного расположения элементарной скоростью $w_{BC}(\mathbf{r})$.

Таким образом, наблюдаемые величины в рецептах обеих изложенных теорий простым образом выражаются через кинетику чисто геминальной и объемной реакций. Это свидетельствует о том, что как в феноменологической теории, так и в суперпозиционном приближении протекание этих реакций фактически считается независимым.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ “ПРОБЛЕМЫ ЗАХВАТЧИКОВ”

Вышеуказанная независимость протекания объемной и геминальной реакций в “проблеме захватчиков” является, на наш взгляд, неоправданной. Можно указать по крайней мере две физические причины, которые должны нарушать эту независимость. Во-первых, при вторжении в геминальную пару акцептор должен существенно искажать ход геминальной реакции, причем наиболее существенное искажение должно возникать из-за прерывания повторных контактов между реагентами А и В. Вторая причина связана с возможностью быстрого движения реагента В при относительно малой подвижности реагентов С. В этом случае выход реагентов в объем приводит к прерыванию геминальной реакции и последующему запуску объемной. Иными словами, протекание обеих реакций, вообще говоря, должно быть скоррелировано во времени.

Для дальнейшего исследования мы выберем наиболее простую микроскопическую модель реагирующей системы. Будем считать, что движение реагента А происходит посредством континуальной диффузии, тогда как движение реагента В описывается моделью прыжков бесконечной длины со средней частотой τ_B^{-1} (так называемая двухмасштабная миграция [24]):

$$\hat{\mathcal{L}}_{AB} = D_A \nabla_r^2 - \tau_B^{-1} \hat{I}. \quad (15)$$

Здесь \hat{I} – единичный оператор.

Геминальную реакцию мы будем описывать моделью изотропной “черной” сферы радиуса R_{AB} [25]. Модель “черной” сферы исключает повторные контакты реагентов и, следовательно, связан-

ные с ними временные корреляции в системе. При таких предположениях и старте с начального расстояния r_0 :

$$P(\mathbf{r}) = P(r) = \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}, \quad (16)$$

легко получить, что при $r_0 > R_{AB}$ скорость геминальной реакции в отсутствие объемных акцепторов описывается следующими выражениями:

$$K_g(t, r_0) = \tilde{K}_g(t, r_0) e^{-t/\tau_B}, \quad (17)$$

$$\tilde{K}_g(t, r_0) = \frac{R_{AB}}{r_0} \left(\frac{\tilde{\tau}_g}{4\pi t^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tilde{\tau}_g}{4t}\right),$$

где $\tilde{\tau}_g = (r_0 - R_{AB})^2/D_A$ – характерное время распада геминальной пары, а величина K_g – скорость геминальной реакции в случае неподвижного реагента В. В дальнейшем наблюдаемые величины, относящиеся к задаче с неподвижной частицей В, мы будем помечать волной.

По аналогии с $\tilde{\tau}_g$ введем характерное время распада геминальной пары, τ_g , при двухмасштабной миграции реагентов, определяя его как характерное время затухания функции $K_g(t, r_0)$. Очевидно, что оно пропорционально значению координаты максимума этой функции: $\tau_g = \lambda t_m$. Коэффициент пропорциональности λ определяется из условия совпадения τ_g и $\tilde{\tau}_g$ при $\tau_B \rightarrow \infty$. Легко показать, что $\lambda = 6$. В результате получаем следующее выражение для τ_g :

$$\tau_g = \frac{3}{2} \tau_B [(9 + 4\tilde{\tau}_g/\tau_B)^{1/2} - 3] \approx 3(\tilde{\tau}_g \tau_B)^{1/2}, \quad (18)$$

$$\tau_B \ll \tilde{\tau}_g.$$

Далее, подставляя (17) в формулу (8) и проводя интегрирование, получим выражение для вероятности выживания геминальной пары в отсутствие акцепторов:

$$\Omega(t, r_0) = 1 - \frac{R_{AB}}{2r_0} \left[e^{-\sqrt{\eta}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tilde{\tau}_g}{4t}} - \sqrt{\frac{t}{\tau_B}}\right) + e^{\sqrt{\eta}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tilde{\tau}_g}{4t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_B}}\right) \right]. \quad (19)$$

Здесь мы ввели параметр $\eta = \tilde{\tau}_g/\tau_B$, характеризующий отношение $\tilde{\tau}_g$ ко времени оседлой жизни реагента В. Ввиду того, что геминальная реакция прерывается при первом же прыжке реагента В, глубина ее протекания существенно зависит от параметра η :

$$\Omega(\infty, r_0) \equiv \Omega_\infty(r_0) = 1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \exp(-\sqrt{\eta}), \quad (20)$$

и лишь в пределе $\eta \rightarrow 0$ равняется вероятности диффузионного выхода реагентов в объем: $1 - R_{AB}/r_0$. Легко увидеть, что в этом предельном случае неподвижного реагента В ($\tau_B \rightarrow \infty$) выражение (19) переходит в общеизвестный диффузионный результат [10]:

$$\lim_{\tau_B \rightarrow \infty} \Omega(t, r_0) \equiv \tilde{\Omega}(t, r_0) = 1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\tau_g}{4t}}\right). \quad (21)$$

При расчете кинетики объемной реакции мы будем считать, что реагенты С, так же как и В, перемещаются прыжками бесконечной длины:

$$\hat{\mathcal{L}}_{BC} = (\tau_B^{-1} + \tau_C^{-1})\hat{I}. \quad (22)$$

Выбор такой модели движения исключает повторные контакты, обусловленные кинематикой сближения реагентов, уменьшая таким образом величину временных корреляций в системе.

Модель, рассматривающая прыжки бесконечно большого масштаба, описывает так называемый прыжковый механизм реакций. Физически он реализуется, когда реагент достигает зоны реакции одним прыжком. Константа скорости в этом случае равна произведению частоты перескоков на объем реакционной зоны. Будучи естественной альтернативой диффузионному, прыжковый механизм впервые был предложен в работах [26, 27] для описания экспериментов по примесному тушению люминесценции в твердых растворах, разработан в [28, 29] для жидкофазных реакций и впервые обнаружен экспериментально в реакциях захвата избыточного электрона в неполярных жидкостях [30].

Аналогом “черной” сферы для прыжкового механизма является модель “черного” шара радиусом R_{BC} , в котором реакция происходит мгновенно. (Здесь мы пренебрегаем собственным объемом реагентов, обращаясь к дистанционным реакциям.) В этом случае нестационарная стадия кинетики стягивается в точку (“мгновенное тушение” [31]) и объемная реакция протекает экспоненциально. Действительно, используя $\hat{\mathcal{L}}_{BC}$ в форме (22) и производя вычисления, получаем

$$N(t) = \exp[-\xi - \xi(\tau_B^{-1} + \tau_C^{-1})t], \quad (23)$$

где введен безразмерный параметр $\xi = [C]V$ (параметр плотности), равный среднему числу акцепторов в зоне реакции объемом $V = (4\pi/3)R_{BC}^3$.

Кинетика (23) состоит из двух сомножителей. Первый, $e^{-\xi}$, характеризует глубину нестационарной стадии и есть вероятность того, что в начальный момент времени в зону реакции не попал ни один акцептор. Второй же описывает экспоненциальное затухание с постоянной скоростью, равной произведению суммарной частоты переско-

ков $\tau_B^{-1} + \tau_C^{-1}$ на среднее число акцепторов, ξ , попадающих в зону реакции.

Переходя к наблюдаемым величинам “проблемы захватчиков”, заметим, что выражение для кинетики гибели реагента В для обеих приближенных теорий получается сразу после подстановки (19) и (23) в формулы (4) и (10), тогда как для расчета кинетики накопления продукта геминальной реакции еще необходимо провести интегрирование по времени в (3) и (9). Однако независимо от этого легко получить простые соотношения, связывающие обе наблюдаемые величины:

$$\mathcal{P}_P^{sp}(t) = e^{-\xi} \mathcal{P}_P^{ct}(t), \quad \mathcal{P}_B^{sp}(t) = e^{-\xi} \mathcal{P}_B^{ct}(t), \quad (24)$$

и показывающие, что в рамках выбранной нами микроскопической модели феноменологическая теория (3), (4) кинетически становится идентичной результату суперпозиционного приближения (9), (10).

Явное выражение для кинетики накопления продукта геминальной реакции в суперпозиционном приближении можно получить, подставляя (17), (23) в уравнение (9) и проводя интегрирование:

$$\mathcal{P}_P^{sp}(t, r_0) = \frac{R_{AB}}{r_0} e^{-\xi} \varphi(\eta, \gamma + 1, \tau), \quad (25)$$

где $\gamma = \xi(\tau_B/\tau_C + 1)$ и $\tau = t/\tau_B$ – соответственно скорость объемной реакции и время, выраженные в единицах τ_B .

В формуле (25) введена функция $\varphi(\eta, x, \tau)$:

$$\begin{aligned} \varphi(\eta, x, \tau) = \frac{1}{2} \left\{ e^{-\sqrt{\eta x}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\eta}{4\tau}} - \sqrt{x\tau}\right) + \right. \\ \left. + e^{\sqrt{\eta x}} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\eta}{4\tau}} + \sqrt{x\tau}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (26)$$

которая в соответствии с физическим смыслом кинетики накопления продуктов является монотонно возрастающей функцией, выходящей при достаточно больших временах на свое стационарное значение:

$$\varphi(\eta, x, \tau \rightarrow \infty) = \varphi_\infty(\eta, x) = \exp(-\sqrt{\eta x}), \quad (27)$$

Отсюда следует выражение для стационарной доли прореагировавших геминальных пар в присутствии объемных акцепторов:

$$\mathcal{P}_P^{sp}(t \rightarrow \infty, r_0) = \frac{R_{AB}}{r_0} e^{-\xi} \exp\{-\sqrt{\eta(\gamma + 1)}\}. \quad (28)$$

Сравнение выражений (28) и (20) показывает, что наличие объемных акцепторов приводит к аддитивному увеличению скорости гибели геминальной

ной пары, что полностью согласуется с указанной выше независимостью протекания геминальной и объемной реакций.

Заметим, что выбранная нами микроскопическая модель, по всей видимости, должна приводить к относительно малой величине временных корреляций протекания геминальной и объемной реакций. Это обстоятельство должно быть благоприятным для применимости рассмотренных выше теорий.

4. ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ

Простота выбранного нами микроскопического описания реагирующей системы позволяет решить многочастичную (по объемным акцепторам) задачу точно, если воспользоваться результатами сформулированной нами точно решаемой модели “проблемы захватчиков” [22]. При этом следует учесть, что, поскольку точно решаемая многочастичная модель не допускает наличие твердой сердцевины при описании геминальной реакции, в формулировке микроскопической модели можно заменить “черную” сферу без проникновения на “черную” сферу с проникновением. Это не изменит ни один из результатов предыдущего раздела, поскольку мы всегда рассматриваем ситуацию, когда начальное расстояние в геминальной паре больше радиуса “черной” сферы ($r_0 > R_{AB}$), а в ходе дальнейшей эволюции силы отталкивания проявиться не могут из-за мгновенной гибели пары при сближении реагентов до расстояния R_{AB} .

Точно решаемая многочастичная модель геминальной реакции в присутствии объемных захватчиков дает следующие формулы для расчета наблюдаемых величин:

$$\mathcal{P}_P(t) = \int_0^t d\tau K_g(\tau) \tilde{N}(\tau), \quad (29)$$

$$\mathcal{P}_B(t) = \tilde{\Omega}(t) \tilde{N}(t) \exp(-t/\tau_B) + \frac{1}{\tau_B} \int_0^t d\tau \tilde{N}(t-\tau) \exp\{-(t-\tau)/\tau_B\} \mathcal{P}_B(\tau), \quad (30)$$

где $K_g(t)$ – скорость чисто геминальной реакции, определенная в (5), (17); величина $\tilde{\Omega}(t)$ определена в (21), а $\tilde{N}(t)$ – точная многочастичная вероятность выжить покоящемуся реагенту В в окруже-

нии объемных акцепторов. В нее переходит кинетика (23) при $\tau_B \rightarrow \infty$.

Легко заметить, что в этом пределе неподвижного реагента В формулы (29), (30) принимают вид:

$$\mathcal{P}_P(t) = \int_0^t d\tau \tilde{K}_g(\tau) \tilde{N}(\tau), \quad \mathcal{P}_B(t) = \tilde{N}(t) \tilde{\Omega}(t). \quad (31)$$

Сравнение (31) с (9), (10) показывает, что $\tau_B = \infty$ суперпозиционное приближение совпадает с точным решением проблемы. Таким образом, в данной многочастичной модели в случае неподвижного реагента В временные корреляции между геминальной и объемной реакциями отсутствуют при любых концентрациях акцепторов.

Изучение влияния временных корреляций начнем с анализа кинетики накопления продуктов геминальной реакции. Сопоставление рецепта точной теории (29) с рецептом (9) суперпозиционного приближения показывает, что в общем случае движущегося реагента В скорость производства продуктов геминальной реакции, $\dot{\mathcal{P}}_P(t)$, не выражается только через наблюдаемые кинетические характеристики геминальной и объемной реакций. Она представляет собой произведение скорости геминальной реакции $K_g(t)$ на определенную выше вероятность $\tilde{N}(t)$, формирующуюся только во время нахождения частицы В в геминальной паре до момента выпрыгивания в объем. Поэтому использование кинетики чисто объемной реакции $N(t)$ в этом месте физически неправомерно.

Для анализа погрешностей, вносимых суперпозиционным приближением при произвольной подвижности реагентов В, проведем расчеты в рамках выбранной нами микроскопической модели. Легко показать, что многочастичная кинетика $\tilde{N}(t)$ имеет вид

$$\tilde{N}(t) = \exp\left(-\xi - \xi \frac{t}{\tau_C}\right). \quad (32)$$

Сопоставление (32) с бинарной формулой (23) показывает, что $N(t)$ отличается от $\tilde{N}(t)$ на экспоненциальный множитель:

$$N(t) = \exp\left(-\xi \frac{t}{\tau_B}\right) \tilde{N}(t). \quad (33)$$

В соответствии с этим во столько же раз отличается скорость накопления продуктов геминальной реакции, предсказанная суперпозиционным приближением, $\dot{\mathcal{P}}_P^{sp}(t)$, от точного результата. Таким образом, суперпозиционное приближение может существенно занижать скорость накопления продуктов геминальной реакции.

Для расчета явного вида точной многочастичной кинетики накопления продуктов геминальной реакции, $\mathcal{P}_p(t)$, воспользуемся формулами, (29), (17), (32). В результате легко получить

$$\mathcal{P}_p(t, r_0) = \frac{R_{AB}}{r_0} e^{-\xi} \varphi(\eta, \nu + 1, \tau). \quad (34)$$

Введенный здесь безразмерный параметр $\nu = \xi \tau_B / \tau_C$ имеет смысл скорости объемной реакции при покоящемся реагенте В в единицах τ_B . Из определения этого параметра следует, что параметр γ из формулы (25) стремится к ν при τ_B , стремящемся к ∞ . Функция $\varphi(\eta, x, \tau)$ определена формулой (26). Поскольку выражение (25) для \mathcal{P}_p^{sp} совпадает с (34) с точностью до замены γ на ν , то величину стационарной доли прореагировавших пар соответствующим образом можно получить из выражения (28):

$$\mathcal{P}_p(t \rightarrow \infty, r_0) = \frac{R_{AB}}{r_0} e^{-\xi} \exp\{-[\eta(\nu + 1)]^{1/2}\}. \quad (35)$$

Оставляя детальный анализ применимости суперпозиционного приближения до следующего раздела, перейдем к аналитическому рассмотрению $\mathcal{P}_B(t)$. Прежде всего заметим, что в этом случае нельзя ожидать радикальных различий по крайней мере при малых концентрациях акцепторов. Это связано с тем, что при достаточно быстром движении В, когда корреляции существенны, вклад геминальной реакции в полную кинетику мал. Когда же движение реагента В является достаточно медленным и вклад геминальной реакции достаточно большой, малы корреляции в системе и суперпозиционное приближение должно быть удовлетворительным.

Для расчета явного вида точной многочастичной кинетики реагента В стандартным методом преобразования Лапласа решаем уравнение (30), используя выражения (21) и (32) для $\tilde{\Omega}(t, r_0)$ и $\tilde{N}(t)$. В результате получаем

$$\mathcal{P}_B(t, r_0) = N_B(t) \left[1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \varphi(\eta, e^{-\xi}, \tau) \right]. \quad (36)$$

Здесь $N_B(t)$ – многочастичная кинетика объемной реакции, которая может быть представлена в следующем виде:

$$N_B(t) = \exp\left\{-\xi - \xi \frac{t}{\tau_C} - (1 - e^{-\xi}) \frac{t}{\tau_B}\right\} \equiv \tilde{N}(t) N_0(t). \quad (37)$$

Формула (37) имеет прозрачный физический смысл. Кинетика объемной реакции определяется двумя независимыми процессами, первый из которых $N(t)$, описываемый выражением (32), является реакцией движущихся акцепторов с неподвиж-

ной частицей В, а второй, $N_0(t)$, описывает реакцию движущейся частицы В с коллективом неподвижных акцепторов. В результате очередного очень большого скачка реагент В некоррелированным образом изменяет окружение акцепторов, вследствие чего скорость последнего процесса равна произведению частоты перескоков $1/\tau_B$ на многочастичную вероятность попадания акцепторов в зону реакции, равную $1 - e^{-\xi}$. Разложение (37) при малых параметрах ξ в точности дает формулу бинарной кинетики (23), зависящую от относительной подвижности реагентов В и С.

Нетрудно заметить, что структура выражения (36) совпадает со структурой, задаваемой формулой суперпозиционного приближения (10). Действительно, как и в случае неподвижной частицы В, полную кинетику можно разделить на произведение двух сомножителей, первый из которых описывает многочастичную кинетику объемной реакции, $N_B(t)$, являющуюся решением уравнения (30) в отсутствие геминальной рекомбинации ($\tilde{\Omega}(t) = 1$), а второй, если следовать логике суперпозиционного приближения, можно считать вероятностью выживания некоей эффективной геминальной пары, учитывающей корреляции с объемной реакцией:

$$\Omega^{ef}(t, r_0) = 1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \varphi(\eta, e^{-\xi}, \tau). \quad (38)$$

На это указывает также отсутствие зависимости $\Omega^{ef}(t, r_0)$ от подвижности реагента С.

Как и следовало ожидать, влияние корреляций исчезает при бесконечном разбавлении объемных захватчиков: при устремлении $\xi \rightarrow 0$ выражение (38) в точности переходит в формулу (19). Однако легко заметить, что эффект присутствия акцепторов в (38) состоит в ускорении кинетики $\Omega^{ef}(t, r_0)$ по сравнению с чисто геминальной кинетикой $\Omega(t, r_0)$. Соответственно, уменьшается по сравнению с (20) и стационарная доля непрореагировавших геминальных пар:

$$\Omega_{\infty}^{ef}(r_0) = 1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \exp\{-\eta e^{-\xi}\}^{1/2}. \quad (39)$$

Это означает, что в гипотетической эффективной паре геминальная рекомбинация происходит с большей скоростью. Действительно, в отличие от (17) скорость реакции в такой паре может быть представлена в виде

$$K_g^{ef}(t, r_0) = \tilde{K}_g(t, r_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_B} e^{-\xi}\right). \quad (40)$$

Это парадоксально: учет временных корреляций с конкурирующей объемной реакцией ускоряет протекание реакции в эффективной геминальной паре, хотя, казалось бы, она должна замедляться из-за учета дополнительного канала

гибели на эффективном акцептором окружении. Однако легко понять, что причина парадокса заключается в следовании логике суперпозиционного приближения. Попытка интерпретировать точную кинетику $\mathcal{P}_B(t, r_0)$ как произведение объемной кинетики и некой независимой эффективной геминальной кинетики лишена физического основания.

Другая интерпретация для скорости $K_g^{ef}(t, r_0)$, определенной выше (см. 40)) может быть дана следующим представлением:

$$K_g^{ef}(t, r_0) = \frac{K_g(t, r_0)\tilde{N}(t)}{N_B(t)}.$$

Оно показывает, что увеличение $K_g^{ef}(t, r_0)$ в точности связано с дефектом суперпозиционного приближения (33), существенно недооценивающего скорость накопления продуктов геминальной реакции. Тот факт, что $K_g^{ef}(t, r_0)$ зависит от кинетики объемной реакции $N_B(t)$ говорит о том, что протекание геминальной и объемной реакций скоррелировано во времени. Именно поэтому попытка представления их в виде двух независимых процессов приводит к физическому противоречию. Заметим, что адекватная физической картине логика описания следует из формулировки кинетических уравнений “проблемы захватчиков” на базе применения принципов общей кинетической теории к точно решаемой многочастичной проблеме [32].

5. АНАЛИЗ ОТКЛОНЕНИЙ

Для описания различий между точным решением и суперпозиционным приближением введем относительные отклонения наблюдаемых величин:

$$\Delta_P = \frac{(\mathcal{P}_P - \mathcal{P}_P^{SP})}{\mathcal{P}_P}, \quad \Delta_B = \frac{(\mathcal{P}_B - \mathcal{P}_B^{SP})}{\mathcal{P}_B}. \quad (41)$$

Учитывая тот факт, что сравнение имеет смысл проводить в области малых концентраций, при расчете относительных отклонений точные многочастичные величины необходимо разложить по малому параметру ξ . Это налагает определенные ограничения на временной интервал сравнения. В частности, бинарный интервал, в котором справедливо линейное по ξ приближение, определяется условием малости квадратичного слагаемого: $\xi^2 t / \tau_B \ll 1$. В этом интервале многочастичная кинетика (37) аппроксимируется бинарной кинетикой (23) ($N_B(t) \approx \tilde{N}(t)$) и относительные от-

клонения (41) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta_P &= 1 - \frac{\varphi(\eta, \gamma + 1, \tau)}{\varphi(\eta, \nu + 1, \tau)}, \\ \Delta_B &= 1 - \frac{[1 - (R_{AB}/r_0)\varphi(\eta, 1, \tau)]}{[1 - (R_{AB}/r_0)\varphi(\eta, 1 - \xi, \tau)]}. \end{aligned} \quad (42)$$

Легко убедиться, что Δ_P положительна, а Δ_B всюду отрицательна, так как в соответствии с результатами предыдущих разделов суперпозиционное приближение уменьшает выход продукта геминальной реакции и замедляет кинетику гибели реагента В по сравнению с точно решаемой задачей.

Вследствие того, что временные корреляции накапливаются со временем, а суперпозиционное приближение не принимает во внимание этот процесс, функции (42) по абсолютной величине монотонно возрастают и при достаточно больших $\tau = t/\tau_B$ выходят на свои стационарные значения. В пределе больших времен, используя асимптотические значения функции $\varphi(\eta, x, \tau)$ (26), представленной выражением, легко получить

$$\begin{aligned} \Delta_P^s &= 1 - \exp\left\{-\frac{\xi}{2}\left(\frac{\eta}{\nu + 1}\right)^{1/2}\right\}, \\ \Delta_B^s &= -\frac{R_{AB}}{r_0} \frac{e^{-\sqrt{\eta}}(e^{\xi\sqrt{\eta}/2} - 1)}{1 - (R_{AB}/r_0)e^{-\sqrt{\eta}(1-\xi/2)}}. \end{aligned} \quad (43)$$

Рассмотрим поведение функции Δ_P^s , описывающей корреляции при накоплении продуктов геминальной реакции. При старте на контакте ($r_0 = R_{AB}$, $\eta = 0$) она равна нулю. Далее, с увеличением η , Δ_P^s монотонно возрастает, постепенно приближаясь к своему асимптотическому значению, равному единице. Однако при этом надо учитывать, что использование (43) правомерно только в случае, когда выход на стационарное значение происходит в рамках бинарного интервала. Это накладывает определенные ограничения на значения параметра η , существенные при анализе Δ_P^s . Действительно, для использования в (9) бинарной кинетики требуется малость характерного времени τ_g затухания геминальной пары, определенно выражением (18), по сравнению с бинарным интервалом ($\tau_g \ll \tau_B \xi^{-2}$). Это условие приводит к тому, что при $\eta \gg 1$, когда $\tau_g = 3(\tilde{\tau}_g \tau_B)^{1/2}$, на параметр η возникает достаточно слабое ограничение сверху: $\sqrt{\eta} \ll 1/(3\xi^2)$. Однако это ограничение не препятствует реализации значительных относи-

тельных отклонений Δ_p^s , которые осуществляются при условии

$$\frac{\xi}{2} \left(\frac{\eta}{v+1} \right)^{1/2} = \frac{\xi \tau_g}{6 \tau_B (1 + \xi \tau_B / \tau_C)^{1/2}} \geq 1. \quad (44)$$

Для покоящихся акцепторов ($\tau_C \rightarrow \infty$) условие (44) реализуется при

$$\xi \frac{\tau_g}{\tau_B} \geq 1. \quad (45)$$

Физически это означает, что за время существования геминальной пары объемная реакция (скорость которой есть ξ/τ_B) успеваает пройти на значительную глубину. Временные корреляции в этом случае максимальны. Появление движения реагента С уменьшает величину корреляций. В области $\xi \tau_B \ll \tau_C \ll \tau_B$, в которой скорость объемной реакции равна ξ/τ_C (так как движением реагента В при расчете этой скорости можно пренебречь), но мала глубина протекания объемной реакции за время τ_B ($v \ll 1$), корреляции набирают существенную величину уже при более жестких ограничениях:

$$\xi \frac{\tau_g}{\tau_C} \geq \frac{\tau_B}{\tau_C} \gg 1. \quad (46)$$

При дальнейшей интенсификации движения реагентов С ($\tau_C \ll \xi \tau_B$) область существенных отклонений достигается при еще более жестких условиях:

$$\xi \frac{\tau_g}{\tau_C} \geq \frac{\tau_B}{\tau_C} \left(\frac{\xi \tau_B}{\tau_C} \right)^{1/2} \gg \frac{\tau_B}{\tau_C} \gg 1. \quad (47)$$

Таким образом, условия (45)–(47) демонстрируют эффект ослабления корреляций в результате интенсификации движения реагентов С. Необходимо заметить, что в области, когда отклонения малы (обращение неравенства (44)), они тем не менее линейны по ξ , т.е. являются наблюдаемым в рамках бинарного подхода величинами.

Исследуем поведение функции Δ_B^s , определенной в (43). Если геминальная пара рождается не на контакте ($r_0 > R_{AB}$), то при изменении параметра η от 0 до ∞ эта функция начинается с нуля, проходит через минимум в области $\eta \lesssim 1$, а затем при увеличении η опять плавно стремится к нулю. Чем ближе точка страта r_0 к зоне реакции, тем резче и глубже становится минимум и тем ближе он смещается в область малых значений η . В области экстремума $\eta \lesssim 1$ выражение (43) для Δ_B^s можно упростить:

$$\Delta_B^s = -\frac{\xi R_{AB}}{2 r_0} \frac{\sqrt{\eta}}{e^{\sqrt{\eta}} - (R_{AB}/r_0)(1 + \xi \sqrt{\eta}/2)}. \quad (48)$$

Функция (48) имеет минимум в точке η_m , определяемой трансцендентным уравнением:

$$\frac{R_{AB}}{r_0} e^{-\sqrt{\eta_m}} = 1 - \sqrt{\eta_m}. \quad (49)$$

Это уравнение имеет единственный корень, лежащий в интервале $0 \leq \eta_m < 1$. Подставляя (49) в (48), с точностью до главного порядка по ξ имеем

$$\min \Delta_B^s \approx -\frac{\xi}{2} (1 - \sqrt{\eta_m}). \quad (50)$$

Наибольшие отклонения $|\Delta_B^s| \approx \xi/2$ возникают при $\eta_m \ll a$. Исследуя функцию Δ_B^s в этой области, легко получить аналитическое выражение для точки минимума:

$$\eta_m \approx 2 \left(1 - \frac{R_{AB}}{r_0} \right) \ll 1. \quad (51)$$

Как следует из (50), (51), наибольшее отклонение реализуется в том случае, когда геминальная пара рождается непосредственно вблизи контакта. Используя определение параметра η , можно оценить толщину слоя, начальный старт из которого приводит к максимальным временным корреляциям:

$$r_0 - R_{AB} \approx 2 \frac{D_A \tau_B}{R_{AB}} \ll R_{AB}. \quad (52)$$

Результат (52) можно переписать как соотношение времен, если воспользоваться тем, что время пребывания диффундирующей частицы в тонком сферическом слое толщиной δ и радиусом R_{AB} равно $\delta R_{AB}/D_A$ [11]. Действительно, соотношение (52) можно представить в следующем виде:

$$\frac{(r_0 - R_{AB}) R_{AB}}{2 D_A} \approx \tau_B, \quad (53)$$

из которого следует, что максимальные временные корреляции реализуются в том случае, когда время нахождения диффундирующего реагента А в тонком слое размером $(r_0 - R_{AB})/2$ равно времени τ_B между прыжками реагента В. Заметим, что относительные отклонения (50) при этом не столь велики, как при анализе накопления продуктов геминальной реакции, однако они пропорциональны параметру плотности и поэтому являются наблюдаемыми в рамках бинарного подхода.

По-другому обстоит дело в случае функции Δ_p , которая с увеличением времени достигает значительной величины при любых соотношениях параметров:

$$\Delta_p = \frac{(\dot{\mathcal{P}}_p - \dot{\mathcal{P}}_p^{sp})}{\dot{\mathcal{P}}_p} = 1 - \exp(-\xi\tau), \quad \tau \ll \xi^{-2}. \quad (54)$$

Действительно, экспоненциальное различие $\dot{\mathcal{P}}_p^{sp}$ и $\dot{\mathcal{P}}_p$ приводит к тому, что уже на временах полуспада $\tilde{N}(t)/(t \approx \tau_c/\xi)$ относительное отклонение Δ_p может отличаться от единицы лишь на несколько процентов: $\Delta_p \approx 0.63, 0.86, 0.95$ соответственно для $\tau_B = \tau_c, \tau_B = \tau_c/2, \tau_B = \tau_c/3$. Вышесказанное приводит к выводу, что отклонения результатов суперпозиционного приближения и феноменологической теории от точного решения наиболее велики при расчете скорости накопления продуктов $\dot{\mathcal{P}}_p$ геминальной реакции.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе “проблема захватчиков”, определяемая реакциями (1), (2), исследована на примере простой многочастичной модели реагирующих частиц, допускающей точное аналитическое решение при любых концентрациях объемных акцепторов. Полученные точные решения сопоставлены с результатами приближенных теорий [12–18], широко используемых для описания экспериментальных данных. Показано, что они совпадают только в том предельном случае, когда подвижность геминального партнера В, участвующего в конкурирующей объемной реакции, точно равна нулю. В этом случае временные корреляции между объемной и геминальной реакцией отсутствуют при любых концентрациях акцепторов. Поэтому скорость накопления продуктов $\dot{\mathcal{P}}_p$ геминальной реакции и кинетика гибели P_B реагента В выражаются через произведение объемной кинетики (32) и, соответственно, скорости геминальной кинетики (21):

$$\dot{\mathcal{P}}_p(t) = \tilde{N}(t)\tilde{K}_g(t), \quad \mathcal{P}_B(t) = \tilde{N}(t)\tilde{\Omega}(t), \quad (55)$$

$$1/\tau_B = 0.$$

При “размораживании” подвижности реагента В в системе появляются временные корреляции. Их влияние результируется в том, что скорость в геминальном канале перестает быть пропорциональной кинетике объемной реакции, как это было при независимом протекании реакций (55). При появлении подвижности у реагента В объемный канал модифицируется в соответствии с формулами (33), (37), тогда как скорость в геминальном канале равняется произведению скорости $K_g(t)$ чисто геминальной реакции, определенной выражением (17), на ту же самую кинетику $\tilde{N}(t)$, формирующуюся только во время пребывания частицы В

в геминальной паре: $\dot{\mathcal{P}}_p(t) = \tilde{N}(t)K_g(t)$. В результате скорость накопления продуктов в геминальном канале отличается на экспоненциальный множитель $\exp(-\xi t/\tau_B)$ от результата, предсказанного суперпозиционным приближением. Столь радикальное различие в описании геминального канала реакции приводит к тому, что суперпозиционное приближение существенно занижает выход продуктов геминальной реакции в тех ситуациях, когда за время существования геминальной пары объемная реакция успевает пройти на значительную глубину. Следует заметить, что даже тогда, когда отклонения суперпозиционного приближения от точного решения малы, они тем не менее пропорциональны параметру плотности ξ . Это означает, что суперпозиционное приближение не является последовательной бинарной теорией для многочастичной “проблемы захватчиков”.

Другим следствием временных корреляций между объемным и геминальным каналами реакций является тот факт, что кинетику гибели реагента В, $\mathcal{P}_B(t)$, невозможно представить в виде произведения объемной кинетики и кинетики геминальной реакции, независимо протекающей в некоей эффективной паре. Попытка интерпретировать в таком ключе формулу (36) приводит к физическому противоречию: учет дополнительного канала гибели на эффективном акцепторном окружении ускоряет протекание реакции в эффективной геминальной паре, хотя очевидно, что она может только замедляться.

Столь большие различия в теоретическом описании наблюдаемых величин безусловно должны влиять на интерпретацию экспериментальных данных. Действительно, в классическом варианте [10] эксперимент ставится следующим образом: измеряется зависимость стационарного выхода частиц В в объемный канал реакции, $F = 1 - \mathcal{P}_p^{ct}(t \rightarrow \infty)$, от концентрации объемных акцепторов [С], а затем по измеренной концентрационной зависимости $F(\alpha[С])$ восстанавливается кинетика геминальной пары $\Omega(t)$. Здесь α – экспериментально измеряемая константа, зависящая от свойств акцептора и растворителя. Для обработки обычно используется формула феноменологической теории (3), согласно которой считается, что стационарный выход в канал объемной реакции есть лаплас-образ от кинетики геминальной реакции:

$$(1 - \mathcal{P}_p^{ct}(t \rightarrow \infty)) - \int_0^{\infty} [C]k \int dt \Omega(t) e^{-[C]kt} \approx F(\alpha[С]). \quad (56)$$

После обратного преобразования Лапласа по переменной $[C]k$ восстанавливается геминальная

кинетика $\Omega\left(\frac{k}{\alpha}t\right)$, характерное время затухания которой определяют из соотношения $\tau_g \sim \alpha/k$, причем значение константы скорости k объемной реакции берут из независимых экспериментов по изучению чисто объемной реакции. Однако из точного решения (29) следует, что, пренебрегая эффектом “мгновенного тушения”, мы можем воспроизвести формулу (56) только с тем существенным дополнением, что роль лапласовской переменной будет играть не скорость объемной реакции, в нашей модели равная $[C]k = \xi(1/\tau_C + 1/\tau_B)$, а скорость объемной реакции при неподвижном реагенте В: $[C]\tilde{k} = \xi/\tau_C$, которая может быть существенно меньше, чем $[C]k$. Таким образом, значение τ_g , вычисляемое при помощи формулы (56), оказывается в k/\tilde{k} раз короче, чем на самом деле. Если учесть, что для нашей модели, согласно (18), $\tau_g \approx 3(\tilde{\tau}_g\tau_B)^{1/2} = 3(r_0 - R_{AB})/(D_A\tau_B)^{1/2}$, то во столько же раз занижается определяемое значение начального расстояния в геминальной паре.

Другая часть экспериментальных работ посвящена определению константы скорости объемной реакции гибели геминального партнера на акцепторах. В частности, в работе [23] предложен оригинальный метод исключения чисто геминальной кинетики из канала геминальной реакции, основанный на формуле (9) суперпозиционного приближения: $\dot{\mathcal{P}}_P^{sp}(t) = K_g(t)N(t)$. Действительно, из этой формулы следует, что объемную кинетику $N(t)$ можно получить, деля экспериментально измеренную скорость флуоресценции продуктов геминальной реакции в присутствии акцепторов, $\dot{\mathcal{P}}_P^{sp}(t)$, на скорость флуоресценции продуктов чисто геминальной реакции, $K_g(t)$. Однако, как следует из точного решения (29), извлекаемая таким образом кинетика $\tilde{N}(t)$ не является объемной кинетикой и может весьма существенно отличаться от последней. Так, при равной подвижности реагентов В и С константа скорости, извлекаемая из такого эксперимента в нашей модели, будет в два раза меньше константы скорости объемной реакции.

В заключение необходимо заметить, что точно решенная нами многочастичная модельная задача безусловно не может претендовать на детальное описание реальных экспериментальных ситуаций, включающих в себя более реалистичское описание организации подвижности, реакционной способности и силового взаимодействия реагентов. Поэтому она не дает точного ответа на интересующие эксперимент вопросы, а скорее, ставит актуальную задачу последовательного многочастичного вывода бинарных уравнений “проблемы захватчиков”.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 05-03-32651).

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. 19990. V. 144. P. 147.
4. Naumann A., Szabo A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5270.
5. Miers J.B., Postlewaite J.C., Zuyng 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. // Jr. Chem. Phys. Lett. 1991. V. 178.
8. Hyde M.G., Beddard G.S. // Chem. Phys. 1991. V. 151. P. 239.
9. Onsager L. // Phys. Rew. 1938. V. 54. P. 554.
10. Rice S.A. // Comprehensive Chemical Kinetics / Eds. Bamford C.H., Tipper C.F.H., Compton R.G. V. 25. Amsterdam: Elsevier, 1985.
11. Ovchinnikov A.A., Timashev S.F., Belyy A.A. Kinetics of diffusion contrlled chemical processes. N.Y.: Nova Science, Commack, 1989.
12. Monckick L. // j. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 381.
13. Magee J.L., Tayler A.B. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3061.
14. Abell G.C., Mozumder A., Magee J.L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5422.
15. Yachiya M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 66. P. 238.
16. Sano H., Tachiya M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1276.
17. Green N.H.B., Pimblott S.M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 196.
18. Kim Joohyun, Jung Younjoon, Jeon Jonggu, Shin Kook Joe, Lee Sangyoub // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 5784.
19. Szabo A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2481.
20. Naumann W., Szabo A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 402.
21. Kipriyanov A.A., Igoshin O.A., Doktorov A.B. // Physica. A. 1999. V. 268. P. 567.
22. Fedorenko S.G., Kipriaynov A.A., Doktorov A.B. // Physica. A. 2005. V. 345. P. 421.
23. Borovkov V.I., Velizhanin K.A. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 394. P. 441.
24. Киприянов А.А., Карпушин А.А. // Хим. физика. 1998. Т.7. С.60.
25. Smolychowski M. // Z. Phys. Chem. 1917. V. 92. P. 129.
26. Артамонова М.В., Брискина Ч.М., Бурштейн А.И., Зусман Л.Д., Склезнев А.Г. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. Вып. 3. С. 863.
27. Бурштейн А.И. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. Вып. 5. С. 1695.
28. Докторов А.Б., Киприянов А.А., Бурштейн А.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 3. С. 1184.
29. Бурштейн А.И., Докторов А.Б., Киприянов А.А., Морозов В.А., Федоренко С.Г. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. Вып. 2. С. 878.

30. Яковлев Б.С., Ваш С., Балакин А.А. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. С. 139.
31. Вавилов С.И. Микроструктура света. Собр. соч. Т. 1. М.: Наука, 1974. С. 303.
32. Kipriyanov A.A., Fedorenko S.G., Doktorov A.B. // Chem. Phys. 2005. V. 320. P. 9.