

А. А. Кадетов, А. А. Киприянов, А. Б. Докторов

Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, РоссияНовосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: kadetov_al@ngs.ru

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫХ РАСТВОРАХ *

Рассмотрены пространственно неоднородные разбавленные растворы реагентов, помещенных в континуальный растворитель (подход Вейта). На основе известных кинетических немарковских уравнений интегральной теории встреч впервые получены марковские кинетические уравнения, учитывающие силовое воздействие реагентов друг на друга при их макроскопическом перемещении, обусловленное бинарными встречами в растворе. Показано, что величина «интеграла столкновений» реагентов, обусловленных их стохастическим движением, мала по сравнению с «интегралом столкновений» с молекулами растворителя в рамках бинарного подхода к описанию эволюции раствора. Тем не менее учет встреч реагентов между собой может оказаться принципиально важным, поскольку приводит к появлению новых физических эффектов.

Ключевые слова: разбавленный раствор, кинетическое уравнение, стохастическое движение, интегральная теория встреч.

Введение

Значительное число химических реакций протекает в жидких растворах. К таким реакциям относится широкий класс химических процессов, играющих важную роль в биологических и технологических приложениях. Поэтому их изучение важно для медицины, биологии, экологии.

Традиционно скорость химических реакций в газах и пространственно однородных жидких растворах описывается в рамках кинетического закона действующих масс формальной химической кинетики [1]. При этом целью теории реакций, зависящих от подвижности реагентов, является расчет квазиравновесной константы скорости на основе представлений о структуре реагентов и их пространственной подвижности [1; 2].

В то время как кинетический закон действующих масс был обоснован в теории реакций в разреженных газах, его обоснование даже в применении к разбавленным растворам встречает значительные трудности. Это связано с тем, что в отличие от газофазных

реакций протекание жидкофазных реакций осложняется наличием растворителя, молекулы которого окружают реагенты и влияют на ход реакции коренным образом, даже если растворитель химически инертный. Одним из известных проявлений такого взаимодействия является эффект клетки, приводящий к тому, что кинетика реакций в жидких растворах в отличие от газофазных реакций, как было экспериментально установлено, часто демонстрирует глубоко нестационарный характер, который можно учесть, вводя зависимость константы скорости от времени [2; 3].

Обоснование кинетического закона действующих масс и получение кинетических уравнений за пределами его применимости можно последовательно провести только на основе рассмотрения многочастичной (как по реагентам, так и по растворителю) системы [4; 5]. Однако сложность рассматриваемой задачи приводит к большим математическим трудностям, преодолеть которые удалось только при сильном огрублении элементарного химического акта.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00456).

В более распространенном традиционном подходе, используемом в теории жидкофазных реакций, взаимодействие между реагентами описывается на микроскопическом уровне детализации, в то время как влияние растворителя усредненным образом – как внешний шум, действующий на реагенты. Этот шум непосредственно влияет на протекание элементарного акта химической реакции, превращая его из динамического в необратимый. В соответствии с этим отправной точкой теории реакций, зависящих от движения реагентов, обычно является не гамильтониан взаимодействующих реагентов, а вероятность элементарного акта, расчет которой представляет самостоятельную задачу теории элементарного акта [6–8]. Другим проявлением воздействия шума является стохастизация пространственного движения реагентов. В теории реакций, зависящих от подвижности реагентов, считается, что движение реагентов представляет собой случайный Марковский процесс по совокупности их координат (например, диффузия, при которой силовое взаимодействие реагентов описывается обычным слагаемым Стокса – Эйнштейна). Такую картину движения реагентов можно обосновать строго на основе многочастичного описания растворителя в рамках Ланжевеновского подхода, предполагая, что молекулы растворителя достаточно малы [9]. Справедливость обоих допущений теории реакций, зависящих от движения реагентов в жидких растворах, принимается в рамках такого подхода как постулат.

Таким образом, в традиционном подходе рассматривается многочастичная реагирующая система, т. е. система реагирующих частиц. Такая система впервые была рассмотрена Вейтом [10; 11] (далее подобные многочастичные системы мы будем называть Вейтовскими), который для вывода кинетического уравнения необратимой реакции рассматривал реагенты как «газ» реагентов, помещенных в континуальную среду. Для вывода кинетических уравнений применялись различные методы многочастичной теории. Наиболее известным, использованным Вейтом, подходом для замыкания иерархических цепочек для частичных функций распределения явилось суперпозиционное приближение. Полученные уравнения, как и ожидалось, имеют форму, сходную с хорошо известными

уравнениями традиционной химической кинетики, отличающуюся только тем, что константа скорости полученных уравнений зависит от времени, что ассоциируется с нестационарной диффузией в паре реагентов.

Значительный всплеск интереса к многочастичному выводу кинетических уравнений возник в конце 1980-х гг. Это связано с тем, что суперпозиционное расщепление в случаях его применения к пространственно неоднородным системам даже при рассмотрении необратимых [12], а тем более при рассмотрении любых обратимых [13; 14] реакций привело к кинетическим уравнениям, не согласующимся с простыми физическими представлениями и появившимися к тому времени результатами численного моделирования [15; 16]. Поэтому для вывода кинетических уравнений были развиты различные многочастичные методы [17–19]. Наиболее плодотворным из них оказался метод, основанный на адаптации подходов неравновесной статистической механики и нестационарной теории рассеяния к рассмотрению Вейтовских систем [12].

В последнее время в рамках этого метода был проведен учет силового взаимодействия между реагентами в пространственно однородных системах [20]. При этом силовое и реакционное взаимодействия были учтены единым образом на уровне постановки многочастичной задачи, что существенно усложнило вывод кинетических уравнений. Однако использованный подход открыл возможность описания более сложных пространственно неоднородных систем. В данной работе рассмотрены простейшие неоднородные Вейтовские системы – однокомпонентные и двухкомпонентные растворы реагентов с очень слабой химической способностью, но при наличии силового взаимодействия между реагентами. В неоднородных системах такое взаимодействие индуцирует дополнительную подвижность реагентов на макроскопических масштабах, которая может быть рассчитана в рамках рассматриваемой многочастичной теории. Результаты такого расчета представляют интерес по двум причинам. Во-первых, необходим их качественный анализ на согласование с простыми физическими представлениями. Во-вторых, последовательный расчет дает полное описание рассматриваемой системы, что необходимо для анализа

новых эффектов, присущих пространственно неоднородным системам. Заметим, что в рамках стандартных представлений описание неоднородных систем осуществляется кинетическими уравнениями, в которых скорость изменения концентрации в точке наблюдения является суммой скоростей пространственной миграции реагентов в растворителе и химической реакции, протекающей в окрестности точки наблюдения [1]. Тем самым полностью игнорируются эффекты влияния встреч реагентов на их макроскопическую подвижность, изучению которых посвящена данная работа.

Постановка задачи

Традиционно описание необратимой реакции $A + B \rightarrow$ продукт в пространственно неоднородной системе осуществляется следующим кинетическим уравнением [1]:

$$\partial_t n_A(\mathbf{A}, t) \stackrel{\sim}{=} D_A \Delta_A n_A(\mathbf{A}, t) - k n_A(\mathbf{A}, t) n_B(\mathbf{B}, t) \quad (1)$$

где Δ_A – лапласиан, $n_A(\mathbf{A}, t)$ и $n_B(\mathbf{B}, t)$ – локальные концентрации реагентов A и B соответственно в точке наблюдения $\vec{r} \equiv \mathbf{A}$ в момент времени t , D_A – коэффициент макродиффузии реагентов A , а k – бимолекулярная константа скорости. Кинетическое уравнение для реагентов B имеет аналогичный вид.

Аддитивность вкладов от подвижности реагентов и их химической реакции является недостатком кинетического уравнения (1), поскольку химическая реакция может индуцировать дополнительную подвижность реагентов [21]. Это влияние встреч реагентов в растворе на их макроскопическую подвижность ответственно за ряд качественно новых физических эффектов в неоднородных системах. Так, силовое воздействие, обусловленное сближением реагентов при встрече, может существенным образом изменить траекторию движения. Корректный учет подобных изменений в коллективе реагентов может быть проведен только на базе последовательной многочастичной теории.

В отличие от пространственно однородных, эволюция неоднородных систем определяется конкуренцией двух процессов: макроскопической подвижностью реагентов и скоростью химической реакции. В данной работе мы ограничимся изучением первого

процесса, считая химическую реакцию слабой и пренебрегая ею. Кинетические уравнения для таких систем могут быть получены из уравнений интегральной теории встреч (Integral Encounter Theory – IET) [20], если в них пренебречь химической реакцией и провести анализ допустимой точности в обычном предположении о локальной однородности. В пренебрежении химической реакцией эти уравнения являются немарковскими кинетическими уравнениями физической кинетики [22]. Однако при наличии химической реакции учет немарковских эффектов, обусловленных силовым взаимодействием реагентов, является превышением точности бинарного описания как в жидкостях [23], так и в газах [24].

Для пространственно неоднородного бинарного раствора в пренебрежении химической реакцией немарковское кинетическое уравнение IET [20] для локальной концентрации реагентов A имеет вид

$$\begin{aligned} \partial_t \langle n_A(\mathbf{A}, t) \rangle &\stackrel{\sim}{=} \delta \langle \hat{n}_A^0(\mathbf{A}) \rangle - D_A \Delta_A \langle n_A(\mathbf{A}, t) \rangle + \int d^3 A' \langle \hat{C}_{AA'} + \hat{L}'_{AA'} \hat{G}_{AA'}^0 \hat{L}'_{AA'} \rangle \langle n_A(\mathbf{A}, t) n_A(\mathbf{A}', t) \rangle \\ &+ \int d^3 B \langle \hat{C}_{AB} + \hat{L}'_{AB} \hat{G}_{AB}^0 \hat{L}'_{AB} \rangle \langle n_A(\mathbf{A}, t) n_B(\mathbf{B}, t) \rangle \\ &+ \int d^3 A' \langle \hat{L}'_{AA'} \hat{G}_{AA'}^0 \delta \langle \hat{\mathcal{P}}_{AA'}^0(\mathbf{A}, A') \rangle \\ &+ \int d^3 B \langle \hat{L}'_{AB} \hat{G}_{AB}^0 \delta \langle \hat{\mathcal{P}}_{AB}^0(\mathbf{A}, B) \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\hat{G}_{AA'}^0$ и \hat{G}_{AB}^0 – пропагаторы, описывающие свободную эволюцию без учета химического взаимодействия при встрече [25] (функции Грина). Это интегральные операторы, действующие на функции от пространственно-временных переменных, т. е. временная переменная рассматривается на расширенной временной оси ($-\infty < t < \infty$) равноправным образом с пространственными. Это означает, что указанные операторы определены на классе обобщенных функций. Ядра рассматриваемых пропагаторов подчиняются уравнениям [20]

$$\begin{aligned} \langle \hat{G}_{AA'}^0(\mathbf{A}, A', t | A_0, A'_0, t_0) \rangle &\stackrel{\sim}{=} \delta \langle (-t_0) \delta(\mathbf{A} - A_0) \delta(\mathbf{A}' - A'_0) \rangle \\ \langle \hat{G}_{AB}^0(\mathbf{A}, B, t | A_0, B_0, t_0) \rangle &\stackrel{\sim}{=} \delta \langle (-t_0) \delta(\mathbf{A} - A_0) \delta(\mathbf{B} - B_0) \rangle \end{aligned}$$

Правая часть этих уравнений есть ядро единичного оператора. Операторы в левой части \hat{L}_B , \hat{L}_A , и $\hat{L}_{A'}$ описывают свободное стохастическое движение частиц, а операторы

$\hat{L}'_{AA'}$ и \hat{L}'_{AB} – силовое взаимодействие реагентов при встрече. В частном случае континуальной диффузии эти операторы имеют вид $\hat{L}'_A = D_A \Delta_A$, $\hat{L}'_B = D_B \Delta_B$,

$$\hat{L}'_{AA'} = \frac{2D_A}{k_B T} \times \langle \nabla_A \langle U_{AA'} \rangle \rangle \langle \nabla_{A'} \langle U_{AA'} \rangle \rangle$$

$$\hat{L}'_{AB} = \frac{D_A + D_B}{k_B T} \times \langle \nabla_A \langle U_{AB} \rangle \rangle \langle \nabla_B \langle U_{AB} \rangle \rangle$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура раствора, $U_{AA'}$ и U_{AB} – потенциальная энергия силового взаимодействия в парах реагентов AA' и AB соответственно.

Структура кинетического уравнения (2) следующая. Левая часть уравнения определяется макроскопическим движением реагента, индуцированным растворителем. Первое слагаемое в правой части задает начальное условие для локальной концентрации $n_A(\mathbf{A}, t)$ в формализме обобщенных функций. Второе и третье слагаемые описывают силовое воздействие на реагент A во время его встречи с реагентом A' и B соответственно. Подобные слагаемые в кинетике принято называть «интегралами столкновений». Два последних слагаемых описывают вклад в кинетику начальных корреляций между реагентами, которые задаются корреляционными формами $\pi_{AA'}^0(\mathbf{A}, \mathbf{A}')$ и $\pi_{AB}^0(\mathbf{A}, \mathbf{B})$ [26]. В соответствии с основным кинетическим уравнением Пригожина – Резибуа [22] эти слагаемые в уравнении (2) являются неоднородными источниками.

Кинетическое уравнение для однокомпонентного раствора

Рассмотрим сначала однокомпонентный раствор частиц A . Далее разработанный математический подход будет применен при получении кинетических уравнений для двухкомпонентного раствора.

Уравнение ИЕТ для этого случая получается из уравнения (2) при $n_B \equiv 0$:

$$\langle \nabla_t - D_A \Delta_A \rangle n_A(\mathbf{A}, t) = \delta \langle \nabla_A^0 \rangle n_A(\mathbf{A}, t) + \int d^3 A' \langle \hat{L}'_{AA'} + \hat{L}'_{AA'} \hat{G}_{AA'}^0 \hat{L}'_{AA'} \rangle n_A(\mathbf{A}, t) n_A(\mathbf{A}', t)$$

$$+ \int d^3 A' \hat{L}'_{AA'} \hat{G}_{AA'}^0 \delta \langle \pi_{AA'}^0(\mathbf{A}, \mathbf{A}') \rangle \quad (3)$$

Поскольку достаточно ограничиться Марковской теорией, то можно пренебречь влиянием начальных условий, т. е. последним слагаемым в уравнении (3) [27]. Кроме того, следует воспользоваться марковской аппроксимацией «интеграла столкновений», введя силовую T -оператор [20; 23]

$$\hat{T}_{AA'}^0 = \hat{L}'_{AA'} + \hat{L}'_{AA'} \hat{G}_{AA'}^0 \hat{L}'_{AA'},$$

для ядра которого справедлива аппроксимация, соответствующая представлениям о мгновенности (нулевой длительности) встречи

$$T_{AA'}^0(\mathbf{A}, \mathbf{A}', t | A_0, A'_0, t_0) \approx \delta(\mathbf{A} - \bar{\mathbf{R}}_0) \delta(-t - t_0) \delta(\mathbf{A}' - \bar{\mathbf{r}}_0) \quad (4)$$

где $\bar{\mathbf{R}} = (\mathbf{A} + \mathbf{A}')/2$ – радиус-вектор центра пары, $\bar{\mathbf{r}} = \mathbf{A} - \mathbf{A}'$ – радиус-вектор относительного расположения реагентов, $t_0^s \langle \delta | \bar{\mathbf{r}}_0 \rangle$ – стационарная силовая t -матрица относительного движения, явный вид которой существенно зависит от характера поступательного движения реагентов на микромасштабах.

Дальнейшие упрощения связаны с тем, что физический интерес представляют локально однородные системы [22], для которых справедливо гидродинамическое приближение. Это приближение основано на допущении, что характерный размер пространственной неоднородности много больше всех остальных характерных масштабов данной системы. Поэтому можно воспользоваться плавностью локальной концентрации $n_A(A_0, t)$ и в интеграле столкновений использовать разложение в ряд Тейлора в окрестности точки A . Число членов выбирается так, чтобы обеспечить расчет главного порядка «интеграла столкновений». Явный расчет показывает, что необходимо удерживать первые три члена разложения:

$$n_A(\mathbf{A}_0, t) \approx n_A(\mathbf{A}, t) + \nabla_A^i n_A(\mathbf{A}, t) \langle \mathbf{A}_0 - \mathbf{A} \rangle^i + \frac{1}{2} \nabla_A^i \nabla_A^j n_A(\mathbf{A}, t) \langle \mathbf{A}_0 - \mathbf{A} \rangle^i \langle \mathbf{A}_0 - \mathbf{A} \rangle^j + \dots \quad (5)$$

здесь i, j – тензорные индексы, пробегающие значения от 1 до 3, причем по повторяющимся индексам идет суммирование.

Разложение (5) следует использовать в «интеграле столкновений» с марковским T -оператором (4), т. е. в следующем выражении:

$$\int d^3 A' \hat{T}_{AA'}^0 n_A \langle \mathbf{A}, t | \hat{y}_A \langle \mathbf{A}', t | \rangle \int d^3 A' \times$$

$$\times \int d^3 A_0' d^3 A_0 \delta(\mathbf{R} - \bar{R}_0) \hat{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \hat{y}_A \langle \mathbf{A}_0, t | \hat{y}_A \langle \mathbf{A}_0', t | \rangle$$

Вклады от первых двух членов ряда Тейлора произведения $n_A \langle \mathbf{A}_0, t | \hat{y}_A \langle \mathbf{A}_0', t | \rangle$ обращаются в нуль из соображений пространственной симметрии. При расчете вклада от следующего слагаемого t -матрица \hat{t}_0^s действует на квадратичную функцию координат, и после отбора по симметрии для «интеграла столкновений» получаем выражение

$$\frac{\Delta n_A^2 \langle \mathbf{A}, t | \rangle}{6} \int r^2 d^3 r \int d^3 r_0 \hat{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \rangle$$

$$= C \Delta n_A^2 \langle \mathbf{A}, t | \rangle \quad (6)$$

Здесь введена усредненная по углам силовая t -матрица:

$$\bar{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \rangle = \int \frac{d\Omega_r}{4\pi} \hat{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \rangle$$

$$= \int \frac{d\Omega_{r_0}}{4\pi} \hat{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \rangle \quad (7)$$

где $d\Omega_r$ и $d\Omega_{r_0}$ – элементы телесного угла дифференциалов $d^3 r$ и $d^3 r_0$ соответственно. Ранее было установлено [12], что при рассмотрении пространственно однородных систем «интеграл столкновений» всегда выражается через усредненную t -матрицу. Выполнение этого правила в нашем случае показывает, что рассматриваемые системы действительно являются локально однородными.

Интеграл столкновений (6), описывающий силовое воздействие на реагент A остальных реагентов, имеет диффузионный вид, подобный виду второго слагаемого в левой части уравнения (3), ответственному за воздействие на реагент A молекул растворителя. Что касается константы C , то для ее явного вычисления обратимся к частному случаю диффузионной подвижности реагентов (с коэффициентом диффузии $D = D_A$). В этом случае усредненная t -матрица есть [23]

$$\bar{t}_0^s \langle \mathbf{r}_0 | \rangle = \frac{D_A}{2\pi r^2 r_0^2} \partial_r \partial_{r_0} \times$$

$$\times \left(r^2 \frac{d\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle}{dr} e^{-\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle} e^{\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r}_0 | \rangle} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right), \quad (8)$$

где

$$\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle = U_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle / k_B T$$

безразмерная потенциальная энергия. Функция $\theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ – разрывная функция Хевисайда, поэтому производные в выражении (8) понимаются в обобщенном смысле. Подставив (8) в (6) и выполнив интегрирование, получим для «интеграла столкновений»

$$\int d^3 A' \hat{T}_{AA'}^0 n_A \langle \mathbf{A}, t | \hat{y}_A \langle \mathbf{A}', t | \rangle$$

$$= \frac{D_A V_{AA'}}{2} \Delta n_A^2 \langle \mathbf{A}, t | \rangle \quad (9)$$

где величина

$$V_{AA'} = \int d^3 r \langle -e^{-\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle} \rangle \quad (10)$$

имеет размерность объема. В случае, когда в результате сближения реагентов из бесконечности до любого расстояния r потенциальная энергия увеличивается

$$(\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle > 0),$$

величина $V_{AA'}$ положительна и имеет смысл характерного объема, который недоступен движению реагентов (исключенный объем). В противоположном случае

$$\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle < 0$$

величина $V_{AA'} < 0$, а любая точка \bar{r} в окрестности рассматриваемого реагента доступна для партнера по встрече. Поэтому величину $V_{AA'}$ для любой финитной функции $\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle$ (обращающейся в нуль для всех $r > a$) удобно представить в виде

$$-V_{AA'} = \upsilon F,$$

$$\text{где } \upsilon = \frac{4\pi}{3} a^3, \quad F = \int_0^a \langle -\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle - 1 \rangle \frac{d^3 r}{\upsilon}.$$

Фактор F изменяется в пределах $0 \leq F < \infty$ и характеризует интенсивность взаимодействия в рассматриваемом случае. При слабом взаимодействии фактор F мал ($F \ll 1$). При сильном взаимодействии он велик ($F \gg 1$). Таким образом, величина этого фактора может служить критерием силы взаимодействия реагентов при встрече. Заметим, что в типичном поведении [28] потенциальной энергии пары реагентов присутствуют как области, где $\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle > 0$, так и области, где $\tilde{U}_{AA'} \langle \mathbf{r} | \rangle < 0$. Поэтому величина

$V_{AA'}$ может оказаться очень малой (или вообще нулевой), так что силовое взаимодействие реагентов не будет влиять на их макроскопическое поступательное движение в растворе.

Результат (9) может быть обобщен на общий случай теплового движения реагентов посредством стохастических прыжков произвольной длины. Действительно, в случае континуальной диффузии результат (9) сразу следует из общего выражения для «интеграла столкновений» формулы (3), если для T -оператора использовать точечную аппроксимацию [23; 29]:

$$T_{AA'}^0 \langle \mathbf{R}, \bar{r}, t | \bar{R}_0, \bar{r}_0, t_0 \rangle \approx 2V_{AA'} D_A \delta \langle \mathbf{R} - \bar{R}_0 \rangle \times \Delta_r \delta \langle \bar{r} - \bar{r}_0 \rangle \quad (11)$$

Точечная аппроксимация предполагает вместо Вейтовской системы рассмотрение модельной, в которой пространственно-временные микроскопические параметры (пространственная протяженность силового взаимодействия, длина прыжка реагента, время встречи и т. д.) являются нулевыми, но величина действия за встречу остается как в исходной Вейтовской системе. В такой модельной системе для любой гладкой функции $n_A(A, t)$ гидродинамический параметр равен нулю, поэтому при использовании точечной аппроксимации не требуется проведения дополнительного разложения функции $n_A(A, t)$. Требуемое обобщение результата (9) достигается сразу в рамках точечного приближения, если учесть, что равенство (11) справедливо для прыжкового движения с произвольной длиной прыжка [19; 25].

Таким образом, замкнутое кинетическое уравнение для локальной концентрации выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_t - D_A \Delta_A \bar{n}_A \rangle &= \\ &= \delta \langle \bar{n}_A^0 \rangle - \frac{D_A V_{AA'}}{2} \Delta_A n_A^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Полученное уравнение учитывает силовое воздействие на движение реагентов, обусловленное их бинарными встречами. Поскольку вероятность бинарной встречи пропорциональна квадрату локальной концентрации, то полученное уравнение является нелинейным.

Для оценки степени влияния встреч реагентов на кинетику рассматриваемой системы обратимся (как обычно делается [22; 26])

к линейризованному варианту полученного уравнения, справедливому при слабой неоднородности:

$$\begin{aligned} n_A(A, t) &\approx [A] \langle \delta n_A \rangle \\ n_A^0(A) &\approx [A] \langle \delta n_A^0 \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь концентрация $[A]$ является однородной функцией (константой) и главным членом в приведенных разложениях, $[A] \gg |\delta n_A(A, t)|$. После подстановки (13) в (12) и учета только главного порядка получим линейризованное кинетическое уравнение:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_t - D_A \Delta_A \delta n_A \rangle &= \\ &= \delta \langle \delta n_A^0 \rangle - D_A V_{AA'} [A] \Delta_A \delta n_A \end{aligned} \quad (14)$$

Видно, что в этом случае силовое воздействие на рассматриваемый реагент молекул растворителя и других реагентов описывается единообразно, причем сила воздействия других реагентов линейно возрастает при увеличении концентрации последних, в то время как воздействие молекул растворителя остается постоянным. С другой стороны, очевидно, что если парные энергии силового взаимодействия рассматриваемого реагента с молекулами растворителя и реагентами почти одинаковые, то учет встреч с другими реагентами не может привести к дополнительному силовому воздействию на рассматриваемый реагент, так как его окружение не изменяется из-за встречи с реагентами. Иными словами, для корректного описания необходим учет временных корреляций между воздействием молекул растворителя и встречами реагентов. Однако в подходе Вейта подобные корреляции игнорируются, что является корректным, если молекулы растворителя маленькие [9]. В общем случае пренебрежение подобными корреляциями является недостатком подхода Вейта, что и проявилось в описании эволюции неоднородных систем на макромасштабах.

Оценка влияния встреч на кинетику релаксации

Из кинетического уравнения (14) следует, что влияние встреч реагентов между собой будет слабым, если выполняется неравенство

$$|V_{AA'} [A]| \ll 1. \quad (15)$$

Покажем, что в рамках бинарного подхода это действительно так при любом знаке потенциальной энергии $U_{AA'}$. Для этого подвергнем анализу критерий применимости бинарной теории. Известно, что этот критерий во временном представлении имеет вид

$$\tau_e \ll \tau_f. \quad (16)$$

Здесь τ^e – характерное время встречи реагентов, а τ_f – характерное время между их встречами в растворе. Во время встречи (во время существования коррелированной пары) рассматриваемый реагент может находиться либо в зоне взаимодействия, либо вне ее, совершая путь в виде петли, приводящей к возврату в зону взаимодействия. Поэтому для любой конкретной реализации встречи между двумя реагентами время встречи t_e однозначно определено и представляется в виде суммы t_R – времени нахождения в зоне взаимодействия, и t_r – времени нахождения в петлях возврата в эту зону:

$$t_e = t_R + t_r. \quad (17)$$

Поскольку любая реализация встречи является случайной, то и все времена, входящие в (17), являются случайными величинами. Прямое усреднение равенства (17), к сожалению, невозможно, поскольку среднее время \bar{t}_r (а с ним и \bar{t}_e) расходятся. Однако существует характерное время τ_r спада функции распределения случайной величины t_r . Для континуальной диффузии характерное время нахождения в петлях возврата в покоящуюся шаровидную зону объемом $v = \frac{3}{4}\pi R^3$ есть $\tau_r = R^2/3D_A$, а характерное время между встречами [30]

$$\tau_f = 4\pi D_A R[A]^{-1}.$$

Поэтому из (16) с учетом (17) сразу следует известное необходимое условие для применимости бинарного приближения:

$$\tau_r \ll \tau_f \quad \text{или} \quad \xi = v[A] \ll 1. \quad (18)$$

Здесь введен параметр плотности ξ для раствора.

Из неравенства (16) и представления (17) вытекает еще одно необходимое условие:

$$\tau_R \ll \tau_f, \quad (19)$$

где $\tau_R = \bar{t}_R$ – среднее время нахождения в зоне взаимодействия. Сначала рассмотрим случай отсутствия силового взаимодействия при встрече реагентов. Движение реагента в зоне объема v и вне ее имеет один и тот же характер, поэтому все точки макроскопического объема V раствора одинаково доступны, и средние по времени совпадают со средними по объему. В частности, для вероятности нахождения в зоне рассматриваемого реагента имеем:

$$\frac{\tau_R}{\tau_f} = \frac{N_A v}{V} = \frac{v}{V} \ll 1. \quad (20)$$

Здесь N_A – число зон (реагентов A) в объеме V . Таким образом, при отсутствии силового взаимодействия необходимое условие (19) эквивалентно стандартному требованию малости параметра плотности.

Если реагент, находящийся в зоне, испытывает силовое воздействие со стороны другого реагента, то время τ_R его нахождения в зоне изменяется в θ раз по сравнению со временем τ_R^0 при отсутствии силового взаимодействия:

$$\tau_R = \theta \tau_R^0.$$

В случае потенциальной энергии $U_{AA'} > 0$ параметр $\theta < 1$, в случае $U_{AA'} < 0 - \theta > 1$. Для применения эргодической гипотезы типа (20) для рассматриваемого случая будем считать, что изменения времени τ_R , вызванные наличием силового взаимодействия, обусловлены не сменой характера движения в зоне объема v , а изменением самого объема зоны в θ раз ($v' = \theta v$). Тогда для системы с такими модифицированными объемами зоны эргодическая гипотеза примет вид

$$\frac{\tau_R}{\tau_f} = \frac{N_A v'}{V} = \frac{v'}{V} \theta \ll 1. \quad (21)$$

Для потенциальной энергии $U_{AA'} > 0$ (когда $\theta < 1$) полученное неравенство более мягкое, чем (18), и поэтому его можно не учитывать. Однако вполне может оказаться, что параметр $\theta > 1$, и критерий (21) более жесткий чем (18). Поэтому необходимо найти явное выражение для параметра θ . Это легко сделать, например, для континуальной диффузии, если воспользоваться формулой Каца для среднего времени нахождения в зоне [31]:

$$\tau_R = \int_0^\infty dt \int_v d^3 r \bar{g}_0(\mathbf{r}, t | R, 0) \int_v d^3 r \bar{g}_0^s(\mathbf{r}, R).$$

Здесь $\bar{g}_0(r, t | R, 0)$ – усредненный по углам свободный диффузионный пропагатор движения реагента A с учетом силового центра в начале координат, а \bar{g}_0^s – его стационарный предел. Для расчета времени τ_R требуется провести интегрирование по зоне v этого предела. Учтем его явный вид:

$$\bar{g}_0^s(\mathbf{r} | R) \approx \frac{e^{-\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})}}{4\pi D} \times \left(\theta \int_{-R}^{\infty} \frac{e^{\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})}}{x^2} dx + \theta \int_{R}^{\infty} \frac{e^{\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})}}{x^2} dx \right).$$

В результате получим искомое выражение для параметра θ при любой финитной потенциальной энергии, носитель которой лежит в зоне объема v :

$$\theta = 3 \int_0^R \frac{r^2 dr}{R^3} e^{-\bar{U}_{AA'}(r)}$$

При этом дополнительный критерий (21) принимает вид

$$\left| \int_0^R d^3r e^{-\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})} \right| \ll 1. \quad (22)$$

Если воспользоваться очевидной оценкой

$$|V_{AA'}| \leq v + \int_0^R d^3r e^{-\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})},$$

следующей из определения (10), то нетрудно установить, что из неравенств (18) и (22) сразу следует неравенство (15). Таким образом, редкие встречи реагентов между собой не могут оказывать сравнимого влияния (по сравнению с воздействием молекул растворителя) в рамках бинарного подхода при любом виде потенциальной энергии.

Кинетические уравнения для двухкомпонентного раствора

Несмотря на слабость воздействия, учет встреч реагентов между собой может быть принципиально важным, обеспечивая появление новых физических эффектов. Подобным образом дело обстоит при рассмотрении двухкомпонентного раствора. Для получения кинетических уравнений в этом случае обратимся к уравнению (2), в котором используем точечное приближение типа (11) для T -операторов. В результате можно прийти к следующим марковским уравнениям для локальных концентраций, описывающим пространственно неоднородные двухкомпонентные растворы:

$$\begin{aligned} \left(\partial_t - D_A \Delta_A \right) \bar{n}_A(\mathbf{r}, t) &\approx \delta(\bar{n}_A^0(\mathbf{r})) \\ &+ \frac{D_A^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta_A n_A(\mathbf{r}, t) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \\ &+ \frac{D_A V_{AA'}}{2} \Delta_A n_A^2(\mathbf{r}, t); \\ \left(\partial_t - D_B \Delta_B \right) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) &\approx \delta(\bar{n}_B^0(\mathbf{r})) \\ &+ \frac{D_B^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta_B n_B(\mathbf{r}, t) \bar{n}_A(\mathbf{r}, t) \\ &+ \frac{D_B V_{BB'}}{2} \Delta_B n_B^2(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (23)$$

Параметры V_{AB} и $V_{BB'}$ определяются через потенциальные энергии U_{AB} и $U_{BB'}$ аналогично рецепту (10), поэтому имеют физический смысл подобный параметру $V_{AA'}$.

Легко увидеть, что уравнения (23) учитывают встречи реагентов разного типа. Эти встречи связывают эволюции локальных концентраций реагентов A и B , индуцируя «перетекание» возможной пространственной неоднородности с одной компоненты на другую. Например, изначально однородное распределение реагентов A будет нарушаться из-за встреч с неоднородно распределенными реагентами B , и только через большой промежуток времени, когда распределение реагентов B станет однородным, распределение реагентов A вновь вернется к равновесному состоянию. Такой физический эффект может найти свое применение в технологиях, требующих пространственной структуризации реагентов, и будет рассмотрен в следующей работе.

Заключение

Сформулируем основные результаты статьи.

Рассмотрение пространственно неоднородного раствора с пренебрежимо слабой реакцией позволило проследить нюансы вывода марковских кинетических уравнений из немарковских уравнений интегральной теории встреч (ИЕТ). Впервые были получены кинетические уравнения, учитывающие силовое воздействие, обусловленное встречами реагентов в растворе. Было показано, что величина «интеграла столкновений» в этих уравнениях всегда мала в рамках бинарного подхода к описанию эволюции пространственно неоднородного распределения реагентов, помещенных в гомогенный растворитель. Тем не менее

учет встреч реагентов между собой может оказаться принципиально важным, поскольку приводит к появлению новых физических эффектов: например, из-за встреч реагентов разных сортов возможна пространственная структуризация первоначально однородной компоненты второй неоднородной компонентой. Такой эффект будет изучен для двухкомпонентного раствора в следующей работе.

Список литературы

1. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
2. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Бельгий А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 246 с.
3. Бурштейн А. И., Цветков Ю. Д. Диффузно-контролируемая рекомбинация радикалов в молекулярных кристаллах // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214, вып. 2. С. 369–372.
4. Cukier R. I., Kapral R., Mehaffey J. R. *et al.* Microscopic Theory of Condensed Phase Chemical Reactions. I: Pair Phase Space Kinetic Equation // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 1830–1843.
5. Cukier R. I., Kapral R., Mehaffey J. R. *et al.* Microscopic Theory of Condensed Phase Chemical Reactions. II: Configuration Space Equations // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 1844–1850.
6. Kramers H. A. Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions // Physica. 1940. Vol. 7. P. 284–304.
7. Базилевский М. В., Фаустов В. И. Современные теории химических реакций в конденсированной фазе // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1185–1223.
8. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с.
9. Rice S. A. Diffusion-Limited Reactions. L.: Elsevier, 1985. 400 p.
10. Waite T. R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // Phys. Rev. 1957. Vol. 107. P. 463–470.
11. Waite T. R. General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 103–106.
12. Kipriyanov A. A., Igoshin O. A., Doktorov A. B. A New Approach to the Derivation of

Binary Non-Markovian Kinetics Equations // Physica A. 1999. Vol. 268. P. 567–606.

13. Szabo A. Theoretical Approaches to Reversible Diffusion-Influenced Reactions: Monomer-Excimer Kinetics // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. P. 2481–2490.

14. Naumann W., Szabo A. Comparison of the Smoluchowski Approach with Modern Alternative Approaches to Diffusion-Influenced Fluorescence Quenching: The Effect of Intense Excitation Pulses // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 402–407.

15. Sung J., Shin K. J., Lee S. Y. Many-particle Effects on the Relaxation Kinetics of Fast Reversible Reactions of the Type $A + B \leftrightarrow C$ // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 9418–9436.

16. Lee S. Y., Shin K. J. Kinetics Theory of Bimolecular Reactions in Liquid. II: Reversible Reaction $A + B \leftrightarrow C + B$ // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 8557–8571.

17. Naumann W. The Reversible Reaction $A + B \leftrightarrow C$ in Solution. A System-Size Expansion Approach on the Base of Reactive Many-Particle Diffusion Equations // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 96. P. 2353–2365.

18. Molski A., Keizer J. Kinetics of Nonstationary Diffusion-Influenced Reversible Reactions in Solution // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. P. 1391–1398.

19. Yang M., Lee S. Y., Shin K. J. Kinetic Theory of Bimolecular Reactions in Liquid. III: Reversible Association-Dissociation $A + B \leftrightarrow C$ // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 9069–9085.

20. Doktorov A. B., Kadetov A. A., Kipriyanov A. A. Consistent Account of Force Correlations in a Many-Particle Derivation of Non-Markovian Kinetics Equations for Chemical Reactions in Solutions // Physica A. 2007. Vol. 381. P. 213–299.

21. Kipriyanov A. A., Igoshin O. A., Doktorov A. B. The Effect of Chemical Displacement of B Species in the Reaction $A + B \rightarrow B$ // Physica A. 2000. Vol. 275. P. 99–133.

22. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 2. 400 с.

23. Киприянов Ал-др А. Т-оператор при наличии силового и химического взаимодействий между реагентами в растворах: Диплом. соч. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2004. 44 с.

24. Зубарев Д. Н. Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физматлит, 2002. 406 с.

25. Kipriyanov A. A., Doktorov A. B. T-matrix Representation and Long Time Behavior of Observables in the Theory of Migration-Influenced Irreversible Reactions in Liquid Solutions // *Physica A*. 1996. Vol. 230. P. 75–117.

26. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 406 с.

27. Kipriyanov A. A., Doktorov A. B. Consideration of Initial Correlations of the Same Type in Reaction $A + B \rightarrow B$ and $A + B \rightarrow C + B$ // *Physica A*. 2000. Vol. 286. P. 109–132.

28. Левич В. Г. Курс Теоретической физики. М.: Наука, 1969. 912 с.

29. Киприянов А. А., Киприянов Ал-др А., Докторов А. Б. Концепция точечных встреч реагентов в жидких растворах при наличии силового и химического взаимодействий // *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика*. 2007. Т. 2, вып. 1. С. 44–55.

30. Докторов А. Б., Киприянов А. А., Бурштейн А. И. Влияние кинематики сближения частиц в растворах на перенос энергии между ними // *ЖЭТФ*. 1978. Т. 74, вып. 3. С. 1184–1198.

31. Кац М. Несколько вероятностных задач физики и математики. М.: Наука, 1967. 154 с.

Материал поступил в редколлегию 14.04.2009

A. A. Kadetov, A. A. Kipriyanov, A. B. Doktorov

KINETIC EQUATIONS FOR LOCAL CONCENTRATIONS OF REACTANTS IN SPATIALLY INHOMOGENEOUS SOLUTIONS

Spatially inhomogeneous dilute solutions of reactants placed in a continual solvent (Waite approach) are examined. Based on the familiar non-Markovian kinetic equations of the Integral Encounter Theory, the Markovian kinetic equations were first obtained that allowed for the force action of reactants on each other due to binary encounters in solution during reactant macroscopic displacement. It has been shown that the value of “collisional integral” of reactants determined by their stochastic motion is small as compared to the “collisional integral” with the solvent molecules in the frame of the binary approach to the description of the solvent evolution. Nevertheless, taking account of the encounters of reactants with each other may turn out to be of primary importance, since it results in new physical effects.

Keywords: dilute solution, kinetic equation, stochastic motion, Integral Encounter Theory.