

А. А. Б е л ы й, Н. Л. Б о р и с о в а, Д. Л. Ш и р о ч и н (Москва, МГГУ). **Уравнения кинетики переходных стадий мономолекулярных реакций.**

Реакции поглощения частиц на стоках бесконечной мощности обычно моделируются мономолекулярными реакциями [1]. Анализ таких реакций методами формальной кинетики или кинетики диффузионно-контролируемых реакций приводит к экспоненциальному закону убывания со временем подвижных частиц. Учет флуктуаций в начальном распределении реагентов вызывает отклонение от экспоненциальной зависимости при больших временах [2], [3]. Наименее изученной остается кинетика переходных стадий [4], когда времена еще недостаточно велики для проявления флуктуационных эффектов, но достаточно большие, чтобы наблюдаемые закономерности отличались от классической кинетики мономолекулярных реакций.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию $A + B \rightarrow B$, где A — концентрация подвижных частиц, B — концентрация ловушек (стоков) бесконечной емкости. Будем рассматривать сферические ловушки радиуса a и частицы, диффундирующие с коэффициентом диффузии D . Введем в рассмотрение параметр R_0 , характеризующий объем сферической полости, приходящийся на ловушку. Его величина определяется условием $B_0(4\pi/3)R_0^3 = 1$, где $B_0 = M/V$ — плотность стоков, M и V — число стоков и объем системы. Характерная длина l определяется через радиус ячейки [5]: $l = 1/\sqrt{4\pi a B_0} = \sqrt{R_0^3/(3a)}$.

Рассматривая весь процесс поглощения частиц как простую диффузионно-контролируемую реакцию, можно выделить три стадии. Начальная стадия определяется условием $\tau_a < t \leq \tau_0$, где $\tau_a = a^2/D$, $\tau_0 = R_0^2/D$. Вторая и третья стадия задаются условиями $\tau_0 < t \leq \tau_{kl}$ и $t \geq \tau_{kl}$, соответственно. Величина τ_{kl} определяется как обратная величине константы скорости Смолуховского, $\tau_{kl} = R_0^3/(3aD)$. При учете флуктуационных эффектов корректируется условие для третьей стадии $\tau_{kl} < t \leq t_2$, и появляется четвертая стадия, когда $t \gg t_2$, где t_2 определяет время выхода на диффузионную кинетику [6], $t_2 = (DB_0^{3/2}a^{5/2})^{-1}$.

Пусть частицы сорта A совершают случайные блуждания в некоторой среде, содержащей сферически симметричные хаотически расположенные ловушки B радиуса a . Выделим достаточно малые области, где процесс зависит только от скорости химического превращения, характеризуемого константой скорости k . Тогда в этой области

$$\frac{\partial A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\kappa B(\mathbf{r})A(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Начальное распределение частиц считаем случайным, $A(\mathbf{r}, 0) = \rho_0$.

Усредняя по координатам подвижных частиц и конфигурациям ловушек, получим

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\kappa B_0 A(t) + \langle \kappa [B_0 - B(\mathbf{r})] \rho_S(t) \rangle_S, \quad (2)$$

где $\rho_S(t)$ — средняя концентрация подвижных частиц при определенном распределении ловушек и символ $\langle \cdot \rangle_S$ означает усреднение по расположению ловушек.

При случайном расположении стоков второе слагаемое в (2) равно нулю. В областях с повышенной концентрацией стоков подвижные частицы быстро выгорают. Поэтому на больших временах наиболее важны области с пониженной концентрацией ловушек, где $[B_0 - B(\mathbf{r})] > 0$. Скорость реакции в этих областях лимитируется только транспортом подвижных частиц и не зависит от k .

Следуя [6], будем полагать, что при больших временах основную роль в поглощении частиц играют сферические полости. В этом случае средняя концентрация $A_{\text{пол}}(t)$ убывает по закону

$$A_{\text{пол}}(t) = \rho_0 \lambda(t) e^{-\gamma t^\beta}, \quad (3)$$

где $\beta = 0, 6$, $\lambda(t) = \lambda_0 t^{0,3}$, $\lambda_0 = 5^{-1/2}(4B_0^2\pi^3 D^3)^{0,3}$, $\gamma = 5^2 3^{-1} \pi^{8/5} \lambda_0^2$.

Используя (3) для описания второго слагаемого в (2) и введя переменную $z = t/\tau_0$, можно переписать (2) в виде

$$dA(t)/dz = -b_0 A(z) + b_0 \rho_0 \lambda(z) e^{-\gamma_0 z^\beta}, \quad (4)$$

где $b_0 = \tau_0/\tau_{kl}$, $\lambda(z) = \sigma z^{0,3}$, $\sigma = (9\pi/(4 \cdot 5^5))^{0,1}$, $\gamma_0 = 15/4^{1/5}$. Решение уравнения (4) известно [7]:

$$A(z) = \rho_0 e^{-b_0 z} \left(1 + \int_0^z b_0 \sigma \xi^{\beta/2} e^{b_0 \xi} e^{-\gamma_0 \xi^\beta} d\xi \right). \quad (5)$$

В случае малых времен $z \ll 1$ из (5) следует результат формальной кинетики:

$$A(z) = \rho_0 e^{-b_0 z} \left(1 + \frac{b_0 \sigma}{1 + \beta/2} \xi^{\beta/2+1} \right) \approx \rho_0 e^{-b_0 z} \left[1 + O(\xi^{\beta/2+1}) \right] \approx \rho_0 e^{-b_0 z}. \quad (6)$$

В области $z \geq 1$, но $b_0 z \ll \gamma_0 z^\beta$ получим

$$A(z) = \rho_0 e^{-b_0 z} \left(1 + \int_0^z b_0 \sigma \xi^{\beta/2} e^{-\gamma_0 \xi^\beta} d\xi \right). \quad (7)$$

Используя определение и свойства неполной гамма-функции, перепишем (7) в виде

$$A(z) = \rho_0 e^{-b_0 z} \left(1 + b_0 \sigma \gamma_0^{-(2+\beta)/(2\beta)} \gamma \left(\frac{2+\beta}{2\beta}; \gamma_0 z^\beta \right) \right). \quad (8)$$

Нетрудно показать, что при $z \ll 1$ из (8) следует результат (6). В области $z \gg 1$ (но $t \ll t_2$) удобно воспользоваться асимптотическим представлением $\gamma(\alpha, x)$ при больших значениях аргумента, $\gamma(\alpha, x) = \Gamma(\alpha) - x^{\alpha-1} e^{-x} + O(1/x)$, и получить $A(z) = \rho_0 e^{-b_0 z} [1 + b_0 \sigma \gamma_0^{-(2+\beta)/(2\beta)} (\Gamma(\alpha) - z^{\beta/2-1} e^{-\gamma_0 z^\beta})]$. Видно, что средняя концентрация убывает медленнее, чем простая экспоненциальная функция, известная в формальной кинетике. В области $t \sim t_2$ ($b_0 z \approx \gamma_0 z^\beta$) опять наблюдается зависимость (6).

Для анализа больших времен $t \gg t_2$, интегрируя (7) по частям, получим

$$e^{-b_0 z} \int_0^z b_0 \sigma \xi^{\beta/2} e^{-\gamma_0 \xi^\beta} d\xi = b_0 \sigma \left\{ e^{-\gamma_0 z^\beta} z^{\beta/2} - \frac{\beta}{2} e^{-b_0 z} \times \int_0^z \xi^{\beta/2-1} e^{-\gamma_0 \xi^\beta} [1 - 2\gamma \xi^\beta] e^{b_0 \xi} d\xi \right\}. \quad (9)$$

Применяя правило Лопиталья, легко убедиться, что при больших z интегральным членом в (9) можно пренебречь. Тогда из (9) и (8) следует результат (3).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-05-00263а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mashkov V. A., Austin W. R., Zhang L., Leisure R. G.* Fundamental role of creation and activation of radiation-induced defect production in high-purity amorphous SiO_2 . — *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 76, № 16, p. 2926–2929.
2. *Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Бельый А. А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986, 288 с.
3. *Halvin S., Ben-Avraam D.* Diffusion in disordered media. — *Advances in Physics*, 2002, v. 51, № 1, p. 187–292.
4. *Dzubiella J., McCammon.* Substrate concentration dependence of the diffusion-controlled steady-state constant. — *J. Chem. Phys.*, 2005, v. 122, article 184902, p. 1–7.

-
5. *Tokuyama M., Cukier R.I.* Dynamics of diffusion-controlled reactions among stationary sinks: Scaling expansion approach. — *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 6202–6214.
 6. *Ovchinnikov A. A., Zeldovich Ya. B.* Role of density fluctuations in bimolecular reaction kinetics. — *Chem. Phys.*, 1978, v. 28, p. 215–218.
 7. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: ИЛ, 1951, 828 с.