

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). **Переход от формальной к флуктуационной кинетике в бимолекулярных реакциях.**

Изучение кинетики диффузионно-контролируемых реакций оказывается необходимым при выяснении закономерностей процессов в неравновесных системах [1], [2]. В частности, такие реакции широко используются при анализе процессов образования и аннигиляции активных центров и их термического разложения [3]. Такие процессы моделируются бимолекулярными реакциями компонентов разного сорта $A + B \rightarrow C$. Особое значение приобретает моделирование при изучении влияния флуктуаций и неупорядоченности на кинетику химических реакций [1]. В рамках формальной кинетики флуктуации не учитываются. В то же время, учет флуктуаций в начальном распределении реагентов вызывает отклонение от простых закономерностей, диктуемых законом действующих масс, при больших временах.

При изучении реакции исходят из уравнения классической реакции второго порядка

$$\frac{dA}{dt} = -kA(t)B(t) = -kA(t)[A(t) - p_0(t)], \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции, $p(t) = A(t) - B(t)$, $p_0 = p(0)$.

В соответствии с (1) в случае равных начальных концентраций реагентов $p_0 = 0$ концентрация частиц на больших временах меняется пропорционально t^{-1} :

$$A(t) = A_0[1 + A_0kt]^{-1}. \quad (2)$$

Однако анализ экспериментальных данных показывает, что закономерность (2) редко наблюдается из-за корреляций в положениях молекул.

При построении модифицированных уравнений будем полагать, что кинетика реакций $A + B \rightarrow C$ определяется диффузией активных центров к месту встречи. В кинетике диффузионно-контролируемых реакций типа $A + B \rightarrow C$ в настоящее время выделяют [4] два главных режима: 1) ранние стадии, или режим « $A + A$ », и 2) режим Зельдовича, отражающий влияние флуктуаций. Мы намерены предложить свой вариант модификации уравнений формальной кинетики, связывающий воедино эти два режима для случая равных начальных концентраций $A_0 = B_0$, когда $p_0 = 0$.

Модернизация уравнений формальной кинетики основана на идеях работ Зельдовича и Овчинникова [1], в которых показано, что в случае $p_0 = 0$ на конечной стадии реакции основную роль играют флуктуации плотности в начальном распределении реагентов. При математическом описании кинетики учитывается принципиальное свойство бимолекулярной реакции: локальное поведение разности концентрации $p(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t) - B(\mathbf{r}, t)$ не зависит от локальных концентраций компонентов и подчиняется простому уравнению диффузии. Кинетика реакции на больших временах связана с усреднением модуля разности концентраций $(1/2)|p(\mathbf{r}, t)|$ по начальному распределению реагентов и описывается функцией

$$A(t) = f(t) = \frac{1}{2}\langle |p(\mathbf{r}, t)| \rangle_{\text{нр}} = \alpha_0 t^{-3/4}, \quad (3)$$

где $\alpha_0 = (2A_0/\sqrt{\pi})^{1/2}(4(2\pi D^{3/4}))^{-1}$, D — коэффициент диффузии и скобки $\langle \cdot \rangle_{\text{нр}}$ означают среднее по начальному распределению.

Для получения модифицированного уравнения кинетики рассмотрим реакцию в малом объеме $\delta V(\mathbf{r})$, много меньшем объема системы V . Поскольку $\delta V \ll V$, можно считать, что частицы в малом объеме распределены равномерно, а их концентрация в общем случае не равна средней концентрации по всему объему V (из-за флуктуаций). В этом смысле можно говорить о неоднородности концентраций в полном объеме системы. Если объем δV закрыт для массообмена с соседними объемами, то реакция будет описываться уравнением (1) с решением (2).

Представим теперь, что реакция происходит с большой скоростью (практически сразу $kt \gg 1$). Тогда в области $\delta V(\mathbf{r})$ остаются частицы одного сорта: A , если $p_0 > 0$, или B , если $p_0 < 0$. Последующее диффузионное расплывание частиц по всему объему, если открыть «стенки» этого объема, будет происходить при локальных начальных условиях: $\tilde{A}_0 = p_0(\mathbf{r})$, $\tilde{B}_0(\mathbf{r}) = 0$ при $p_0(\mathbf{r}) > 0$; $\tilde{A}_0 = 0$, $\tilde{B}_0(\mathbf{r}) = |p_0(\mathbf{r})|$ при $p_0 < 0$. Эти условия и моделируют флуктуации в начальном распределении частиц.

Для выяснения роли флуктуаций будем считать, что объем $\delta V(\mathbf{r})$ с самого начала открыт для массообмена. Тогда можно ввести в рассмотрение локальные концентрации частиц $A(\mathbf{r}, t)$, $B(\mathbf{r}, t)$ со средними по всему объему V величинами $A(t) = \langle A(\mathbf{r}, t) \rangle$, $B(t) = \langle B(\mathbf{r}, t) \rangle$. Локальная разность концентраций $p(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t) - B(\mathbf{r}, t)$ не зависит от скорости собственно химического превращения, поскольку при каждом акте реакции выбывает по одной частице каждого сорта. Тем самым разность локальных концентраций не зависит от средних концентраций. В таком случае кинетика реакции должна определяться уравнением, аналогичным (1),

$$\frac{dA}{dt} = -kA(t)[A(t) - p(\mathbf{r}, t)]. \quad (4)$$

Усредняя величину $p(\mathbf{r}, t)/2$ по начальному распределению [1], вместо уравнения (4) приходим к следующему уравнению:

$$\frac{dA}{dt} = -kA(t)[A(t) - f(t)]. \quad (5)$$

Его решение можно представить в виде

$$A(t) = w(t)e^{\varphi(t)}, \quad \varphi(t) = \int_0^t kf d\tau = 4a_0kt^{1/4}. \quad (6)$$

Функция $w(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dw}{dt} = w(t)^2 e^{\varphi(t)}, \quad (7)$$

решение которого легко находится:

$$w(t) = A_0 \left[1 + kA_0 \int_0^t e^{\varphi(\tau)} d\tau \right]^{-1}. \quad (8)$$

Интеграл в (8) достаточно просто вычисляется:

$$J = \int_0^t e^{\varphi(\tau)} d\tau = 4e^{a\xi} \Phi(\xi), \quad \text{где } z = 4ka_0, \quad \xi = t^{1/4}, \quad (9)$$

$$\Phi(\xi) = [(\xi^3 z^{-1} - 3\xi^2 z^{-2} + 6\xi z^{-3} - 6z^{-4}) + 6z^{-4} e^{-a\xi}]. \quad (10)$$

Из (7)–(11) следует

$$A(t) = A_0 \{ e^{-z\xi} + 4kA_0 \Phi(\xi) \}^{-1}. \quad (11)$$

Нетрудно убедиться, что выражение (11) при больших временах ($z\xi \gg 1$) переходит в (4).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986, 288 с.
 2. Havlin S., Ben-Avraham D. Diffusion in disordered media. — *Advances in Physics*, 2002, v. 51, № 1, p. 187–292.
 3. Mashkov V. A., Austin W. R., Zhang L., Leisure R. G. Fundamental role of creation and activation un radiation-induced defect production in high-purity amorphous SiO_2 . — *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 76, № 16, p. 2926–2929.
 4. Marsh R. E., Riauka T. A., McQuarrie S. A. Use of a simulated annealing algorithm to fit compartmental models with an application to fractal pharmacokinetics. — *J. Pharm. Sci.*, 2007, № 10 (2), p. 168–179.