

А. А. Киприянов, Ал-др А. Киприянов, А. Б. Докторов

Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия
Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: kivr@academ.org

КОНЦЕПЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ВСТРЕЧ РЕАГЕНТОВ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ ПРИ НАЛИЧИИ СИЛОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ*

В многочастичном выводе немарковских бинарных кинетических уравнений для реакций в жидких растворах важную роль играет описание встречи реагентов, когда при наблюдении за ней используются крупные пространственно-временные масштабы (концепция точечных встреч). В данной работе развита концепция точечных встреч для реакционных пар, в которых реагенты движутся посредством стохастических прыжков и взаимодействуют силовым и реакционным образом.

Установлено, что из-за разных аналитических свойств операторов на пространственно-временных макромасштабах силовое и реакционное взаимодействия проявляют себя асимметричным образом, хотя на микроуровне их учет проводился равноправно (симметрично). Причем реакционное взаимодействие в химических системах индуцирует более сильные корреляции, чем силовое. Полученное точечное приближение для полного T -оператора реакционной пары открывает дорогу для развития многочастичного вывода кинетических уравнений, последовательно учитывающего силовое взаимодействие реагентов (с уровня формулировки многочастичной модели реагирующей системы).

1. Введение

Значительное число важных, в том числе для биологических процессов, химических реакций протекает в жидкой фазе. Протекающие химические реакции в жидких разбавленных растворах имеют много схожих черт с хорошо изученными газофазными реакциями. Однако, несмотря на то, что растворы напоминают «газ» реагентов, существуют характерные особенности протекания жидкофазных реакций, связанные с действием растворителя. Во-первых, он непосредственно влияет на элементарный акт химической перестройки, превращая его из динамического процесса в необратимый. Поэтому стартовой точкой диффузионно-контролируемых реакций обычно является не гамильтониан взаимодействий, а вероятность элементарного акта. Во-вторых, поступательное движение реагентов становится стохастическим, что приводит к тому, что концепция парных встреч реагентов в растворах не так ясна, как в газах. Это проявляется в том, что из-за возможности возврата в любой момент времени нельзя определенно сказать, закончилась встреча или нет (клеточный эффект). Все эти качественные

аспекты должны быть учтены при построении теории химических реакций в жидких растворах.

Ввиду сильного взаимодействия реагентов с растворителем теория традиционно разделяется на два независимых направления: теорию элементарного акта и теорию реакций, зависящих от подвижности реагентов. Целью теории элементарного акта является расчет скорости протекания реакции между реагентами, находящимися в благоприятной ситуации (реакционной зоне). Для расчета константы скорости кинетического закона действующих масс требуется учесть возможность сближения реагентов, находящихся на больших средних расстояниях в растворе, до размеров реакционной зоны (парные встречи). При этом обычно возникает вопрос как о причинах, приводящих к формированию кинетического закона действующих масс, так и о временных пределах его применимости. Решением этих задач занимается теория реакций, зависящих от подвижности.

Начиная с 1960-х гг. в развитие обоих направлений были привнесены современные методы теоретической и математической физики. Если в раннем периоде своего раз-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32651).

вития теория реакций, зависимость от подвижности реагентов, основывалась на перенесении представлений теории коагуляции [1; 2], то, начиная с основополагающих работ Вейта [3; 4], химические реагирующие системы стали рассматриваться в рамках многочастичного подхода. При этом реагирующая химическая система рассматривалась как «газ» реагентов, помещенный в сплошную инертную в химическом отношении среду.

Значительный всплеск интереса к многочастичному выводу кинетических уравнений возник в конце 1980-х гг. Это было связано с тем, что применение использованного Вейтом суперпозиционного расщепления иерархии для многочастичных функций распределения [Там же] (заимствованного из теории жидкости) к выводу уравнений в первоначально неоднородных системах даже при рассмотрении необратимых реакций, а тем более при рассмотрении любых обратимых реакций выявило ряд проблем. Полученные кинетические уравнения не согласовывались с простыми физическими представлениями и появившимися к тому времени результатами численного моделирования [5; 6]. Суперпозиционное расщепление было подвергнуто критике в ряде работ [7–9], и для вывода кинетических уравнений были развиты различные многочастичные методы. Однако наиболее плодотворным из них, допускающим обобщение на многостадийные реакции [10] и рассмотрение реалистичной структуры реагентов (в том числе с учетом внутренних степеней свободы [11]), явился метод, основанный на адаптации подходов неравновесной статистической механики и нестационарной теории рассеяния [9]. Необходимость такой адаптации связана, во-первых, с тем, что акт внутренней перестройки реагентов и их движение в растворах являются стохастическими процессами, а не динамическими, как в неравновесной статистической механике. Как результат, утрачивается симметрия исходных уравнений относительно обращения времени. Во-вторых, вследствие протекания химической реакции происходит трансформация частиц, и в общем случае их число не сохраняется.

Однако, ввиду трудоемкости адаптации методов неравновесной статистической механики к химически реагирующим системам, учет силового взаимодействия (кото-

рое является основным в физической кинетике) на стадии многочастичного вывода не был проведен. Реагенты рассматривались как точечные частицы, между которыми существует химическое (реакционное) взаимодействие. И лишь после многочастичного построения бинарной теории, в которой кинетические коэффициенты выражаются только через усредненное решение парной задачи, производился учет силового взаимодействия путем его включения в эволюцию реакционной пары. Последовательный учет накопления силовых корреляций требует рассмотрения синхронного включения (выключения) силового и химического взаимодействий при встречах реагентов в эволюции многочастичной системы. Это значит, что силовое и химическое (реакционное) взаимодействие на микроскопическом уровне должно быть включено равноправным (симметричным) образом.

Малым параметром, разложением по которому строится бинарное приближение в решении многочастичной задачи, является параметр плотности. Он вводит в рассмотрение два пространственно-временных масштаба при описании многочастичной эволюции: микромасштаб, соответствующий размеру реакционной зоны и среднему времени бинарной встречи, и макромасштаб, который характеризуется средним расстоянием и средним временем между последовательными встречами реагентов. На макромасштабе в первом приближении можно считать, что бинарная встреча реагентов является точечной, т. е. полностью пренебречь пространственной и временной протяженностью. Однако это не значит, что можно применить δ -образную аппроксимацию для силового и химического взаимодействий. Точечная аппроксимация возможна только на языке T -операторов реакционных пар. В этом состоит концепция точечных встреч, разработанная в литературе [12–14] и примененная к выводу бинарных немарковских кинетических уравнений [9; 13; 15].

Целью данной работы является развитие точечной концепции бинарных встреч реагентов в растворах при равноправном учете силового и реакционного (химического) на микроскопическом уровне описания реакционной пары. Она базируется на расчете T -оператора реакционной пары и исследовании его аналитических свойств на квази-макроскопических пространственно-времен-

ных масштабах.

Структура работы следующая. В разделе 2 представлены основные понятия и результаты, известные из литературы, которые будут использованы в дальнейшем изложении. В разделе 3 описана процедура бинарного скейлинга, необходимая для получения приближения точечных встреч. В разделе 4 введено понятие полного T -оператора реакционной пары, в котором на равноправной основе учтены силовое и реакционное взаимодействия. В разделе 5 рассчитан так называемый силовой стационарный T -оператор (при наличии силового взаимодействия и отсутствии реакционного) для силового взаимодействия произвольного протяженного вида и рассмотрена его структура на квазимикроскопических пространственно-временных масштабах. В разделе 6 развито точечное приближение для полного T -оператора. В разделе 7 изложены основные результаты проведенных исследований.

2. Общие замечания

Развитый последовательный многочастичный подход вывода немарковских кинетических уравнений жидкофазных реакций при малых плотностях реагентов [9] требует детального (но компактного) описания эволюции реакционных пар. Такое описание осуществляется на языке адаптации методов нестационарной квантовомеханической теории рассеяния [16]. При этом реагенты пары рассматриваются как взаимодействующие частицы, движущиеся в растворителе стохастическими прыжками [17; 18]. Взаимодействие реагентов представляет собой сумму силового и реакционного взаимодействий. Силовое взаимодействие влияет на организацию стохастических прыжков и потому включается в определение интегрального оператора \hat{L}_0 , описывающего поступательное движение реагентов в пространстве относительных координат реакционной пары [18]. Химическое (реакционное) взаимодействие задается скоростью элементарного акта, через которую выражается ядро реакционного оператора \hat{v} . Таким образом, оператор \hat{L} , описывающий скорость марковской эволюции реакционной пары в пространстве относительных координат, представим в виде [18]

$$\hat{L} = \hat{L}_0 + \hat{v}. \quad (1)$$

Эволюция реакционной пары задается про-

пагатором, который является естественным обобщением известного при рассмотрении динамических систем на случай стохастического движения реагентов в растворе. Он подчиняется операторному уравнению

$$(\partial_t - \hat{L})\hat{g} = \hat{I}, \quad (2)$$

где \hat{I} – единичный оператор, имеющий интегральное ядро

$$I(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)\delta(t - t_0).$$

Аналогичным образом вводится свободный пропагатор \hat{g}_0 , описывающий свободное (в отсутствие реакции, но при наличии силового взаимодействия) движение реакционной пары, который подчиняется уравнению

$$(\partial_t - \hat{L}_0)\hat{g}_0 = \hat{I}. \quad (3)$$

Его ядро $g_0(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)$ является плотностью условной вероятности нахождения реагентов вследствие свободного движения в момент t на расстоянии \vec{r} , если в момент t_0 они были на расстоянии \vec{r}_0 .

Далее будем предполагать, что растворитель всегда находится в равновесном состоянии. Это обеспечивает у любой функции от пространственно-временных координат наличие сдвиговой симметрии [13]. Например, для пропагатора в относительных координатах реакционной пары наличие симметрии дает

$$g(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = g(\vec{r}, t - t_0 | \vec{r}_0, 0). \quad (4)$$

В результате появляется возможность работать с лапласовскими образами ядер операторов, а не с их временными оригиналами. Это существенно проще, поскольку для рассматриваемой задачи временные оригиналы часто имеют смысл (как математические объекты) только на классе обобщенных функций. В дальнейшем лапласовские образы будут помечаться верхним индексом L . Например, для резольвенты пары (лапласовского образа пропагатора) имеем

$$g^L(\vec{r} | \vec{r}_0) = g^L(\vec{r} | \vec{r}_0, s) = \int_0^\infty g(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) e^{-st} dt. \quad (5)$$

С точки зрения многочастичной теории эволюцию реакционной пары удобнее описывать посредством T -оператора \hat{i}_v , который определяется следующим образом:

$$\hat{t}_v = \hat{v} + \hat{v}\hat{g}\hat{v}; \hat{g} = \hat{g}_0 + \hat{g}_0\hat{t}_v\hat{g}_0. \quad (6)$$

Из второго уравнения (6) следует, что T -оператор \hat{t}_v описывает добавку к свободному движению реагентов, обусловленную их реакционным взаимодействием. Эту добавку, как обычно, мы будем называть «*рассеянной волной*», а \hat{t}_v – *реакционным T -оператором*.

Знание T -оператора позволяет легким образом рассчитывать измеряемые кинетические коэффициенты (константу скорости и функцию памяти). Преимуществом в использовании T -оператора являются наличие у него определенных аналитических свойств и возможность установления соотношений между стационарными и нестационарными величинами, невозможными в рамках стандартной теории. Например, марковская константа скорости k , фигурирующая в законе действующих масс формальной химической кинетики [19], следующим образом связана со стационарным T -оператором

$$k = -\langle 1 | \hat{t}_v^s | \Psi_0 \rangle, \quad (7)$$

где $\Psi_0(\vec{r})$ – равновесное распределение реагентов в паре (Больцмановского типа), а $\hat{t}_v^s \equiv \hat{t}_v^L(s=0)$ – стационарный реакционный T -оператор. Далее любые стационарные операторы вводятся по такому же рецепту и будут помечаться верхним индексом s . Все они возникают при стационарной постановке парной задачи [18] и простым образом связаны с наблюдаемыми величинами.

3. Точечные встречи и скейлинг

Существенным достоинством T -оператора является возможность на его основе развить приближение точечных встреч [13; 14], являющееся аналогом ударного приближения [20].

В основе ударной идеализации лежит представление о том, что продолжительность встречи (столкновения) реагентов равна нулю на масштабе времени между столкновениями. Реализация этой идеи для реагентов в растворе приводит к требованию полагать, что пространственный размер реакционной пары равен нулю на масштабах расстояний между реагентами. Такую ситуацию можно осуществить переходом к рассмотрению все более разбавленных реагирующих систем (скейлинг-системы). Эволюция таких систем протекает на укрупненных пространственно-временных масшта-

бах. Для перехода к таким масштабам вводится параметр скейлинга γ ($\gamma \gg 1$), увеличение значения которого соответствует рассмотрению все более разбавленных систем. При этом очевидно, что учет встреч реагентов в растворе более высокого порядка становится менее существенным, и в пределе бесконечно разбавленной системы будут происходить только парные встречи реагентов. Поэтому в рамках бинарной теории $\gamma \gg 1$. Процедура преобразования любой функции $\Phi(\vec{r}^A, \vec{r}^B, t)$, описывающей пару в исходной системе, в функцию $\tilde{\Phi}(\vec{r}^A, \vec{r}^B, t)$, описывающую ту же пару, но в скейлинг-системе, имеет вид

$$\tilde{\Phi}(\vec{r}^A, \vec{r}^B, t) \equiv \Phi(\gamma\vec{r}^A, \gamma\vec{r}^B, \gamma^2 t). \quad (8)$$

Преобразование скейлинга (8) на языке лапласовских образов имеет вид [13; 14]

$$\tilde{\Phi}^L(\vec{r}^A, \vec{r}^B, s) = \gamma^{-2} \Phi^L(\gamma\vec{r}^A, \gamma\vec{r}^B, s\gamma^{-2}). \quad (9)$$

Это дает возможность достаточно простым образом подвергать скейлингу любые уравнения и проводить анализ различных вкладов по степеням параметра скейлинга. Например, формальный скейлинг лапласовского образа второго уравнения в (6) дает

$$\hat{\tilde{g}}^L = \hat{g}_0^L + \gamma^{10} \hat{g}_0^L \hat{t}_v^L \hat{g}_0^L. \quad (10)$$

Однако формальный скейлинг может оказаться некорректной процедурой. Такой случай реализуется при учете силового взаимодействия в реакционной паре [12]. При этом скейлинг- t -матрица $\tilde{t}_v^L(\vec{r} | \vec{r}_0/s)$ отлична от нуля только в окрестности реакционной зоны и является резкой функцией, аппроксимирующейся при $\gamma \rightarrow \infty$ обобщенными функциями (скейлинг- t -матрица пропорциональна произведению δ -функций $\delta(\vec{r})\delta(\vec{r}_0)$). Однако учет силового взаимодействия в пропагаторе \hat{g}_0 приводит к тому, что и ядро скейлинг-резольвенты $\hat{\tilde{g}}_0^L$ не является плавной функцией по пространственным координатам. Поэтому интегральная операция в выражении (10) не определена. Требуется перейти на язык модифицированных пропагатора \hat{g}_0^* и T -оператора \hat{t}_v^* [12], которые определены следующим ядрами:

$$\begin{aligned} g_0^*(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) &= \psi_0^{-1}(\vec{r}) g_0(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0); \\ t_v^*(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) &= t_v(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) \psi_0(\vec{r}_0). \end{aligned}$$

(11)

На этом языке формальный скейлинг является корректной математической процедурой и дает следующую оценку для лапласовского образа модифицированного реакционного T -оператора:

$$\tilde{t}_v^{*L}(\vec{r} | \vec{r}_0/s) \underset{\gamma \rightarrow \infty}{\sim} -\gamma^{-8} k \left(1 + \frac{k\sqrt{s}}{4\pi\gamma\bar{D}^{3/2}} \right) \times \delta(\vec{r})\delta(\vec{r}_0) + O(\gamma^{-10}), \quad (12)$$

где \bar{D} – коэффициент относительной макро-диффузии реагентов. Влияние силового взаимодействия на интенсивность реакционного T -оператора проявляется только через величину k марковской константы скорости. С другой стороны, обратим внимание на то, что интенсивность имеет квазимакроскопическую структуру, поскольку выражается только через макроскопические наблюдаемые. Искомое приближение точечных встреч для модифицированной реакционной t -матрицы получается из выражения (12) (при $\gamma = 1$) обратным преобразованием Лапласа:

$$t_v^*(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) = -k \left(\delta(t) + \frac{k}{4(\pi\bar{D})^{3/2}} \partial_t \frac{\theta(t)}{\sqrt{t}} \right) \delta(\vec{r})\delta(\vec{r}_0), \quad (13)$$

где $\theta(t)$ – функция Хевисайда. Именно на основе полученной t -матрицы, имеющей как стационарную, так и нестационарную часть, и был установлен универсальный закон достижения равновесных концентраций [18; 12].

4. Полный T -оператор

Введенный в (6) реакционный T -оператор описывает «рассеяние» реагентов только за счет их химического (реакционного) взаимодействия, в то время как силовое взаимодействие учитывается свободным пропагатором \hat{g}_0 . Такая асимметрия рассмотрения выглядит неестественной с точки зрения многочастичной теории, основанной на разложении по встречам реагентов разных порядков. Это, прежде всего, связано с тем, что как химическое, так и силовое взаимодействия синхронно включаются и выключаются в течение встречи реагентов в растворе. Поэтому необходимо построить теоретическое описание эволюции реакционной пары, которое учитывало бы химическое и силовое взаимодействия на равной основе. Этому требованию отвечает сле-

дующее разбиение оператора \hat{L} полной эволюции пары на слагаемые:

$$\hat{L} = \hat{L}_{00} + \hat{L}' + \hat{v}, \quad (14)$$

где \hat{L}_{00} описывает относительное пространственное движение реагентов без учета их силового и реакционного взаимодействий, т. е. движение точечных частиц. Взаимодействие же реагентов рассматривается как сумма силового и химического (реакционного) взаимодействий. В соответствии с этим под свободным пропагатором далее, как правило, будем понимать пропагатор \hat{g}_{00} , описывающий движение точечных частиц и подчиняющийся уравнению

$$(\partial_t - \hat{L}_{00})\hat{g}_{00} = \hat{I}. \quad (15)$$

Далее, следуя общему рецепту, введем T -оператор

$$\hat{t} = (\hat{L}' + \hat{v}) + (\hat{L}' + \hat{v})\hat{g}(\hat{L}' + \hat{v}); \quad \hat{g} = \hat{g}_{00} + \hat{g}_{00}\hat{t}\hat{g}_{00}. \quad (16)$$

Согласно второму уравнению (16) он описывает полную «рассеянную волну» как за счет химического, так и за счет силового взаимодействия реагентов при встрече. Поэтому T -оператор \hat{t} далее будем называть *полным T -оператором*. Его расчету и исследованию свойств (включая построение точечного приближения) посвящена данная работа. Заметим, что несмотря на то, что введенный T -оператор отличается от реакционного формальной заменой взаимодействия на суммарное взаимодействие, исследование его свойств представляет собой нетривиальную задачу в силу разных аналитических свойств операторов реакционного и силового взаимодействия.

Наше общее рассмотрение начнем с представления полного T -оператора в виде суммы:

$$\hat{t} = \hat{t}_1 + \hat{t}_2, \quad (17)$$

где введены слагаемые в соответствии с первым равенством (16):

$$\hat{t}_1 = \hat{v} + \hat{v}\hat{g}(\hat{v} + \hat{L}'); \quad \hat{t}_2 = \hat{L}' + \hat{L}'\hat{g}(\hat{v} + \hat{L}'). \quad (18)$$

Определениям (18) можно придать другой вид, если воспользоваться соотношениями переброса

$$(\hat{L}' + \hat{v})\hat{g} = \hat{t}\hat{g}_{00}; \quad \hat{g}(\hat{L}' + \hat{v}) = \hat{g}_{00}\hat{t}, \quad (19)$$

следующими из стандартного подхода [18] путем смены оператора возмущений. В результате для слагаемых суммы (17) можно было бы ввести следующие определения:

$$\hat{t}_1 = \hat{v} + \hat{v} \hat{g}_{00} \hat{f}; \hat{t}_2 = \hat{L}' + \hat{L}' \hat{g}_{00} \hat{f}, \quad (20)$$

формально совпадающие с определениями канальных T -операторов редукции Фаддеева квантово-механической теории трех тел [21]. Эта математическая аналогия и обеспечивает хорошие аналитические свойства операторов \hat{t}_1 и \hat{t}_2 (их далее будем называть *канальными*). В частности, оба T -оператора хорошо определены в скейлинг-системе, причем имеют разные порядки по параметру скейлинга. Таким образом, представление (17) является разложением полного T -оператора по канальным T -операторам и является аналогом редукции Фаддеева.

5. Силовой T -оператор

На первом этапе решения поставленной задачи будут рассмотрены искажения, которые вносит силовое взаимодействие в стохастическое пространственное движение точечных реагентов в отсутствие реакции ($\hat{v} = 0$). При этом полный оператор эволюции пары упрощается до оператора свободного движения

$$\hat{L} = \hat{L}_0 \equiv \hat{L}_{00} + \hat{L}'. \quad (21)$$

Соответственно полный T -оператор упрощается до так называемого *силового T -оператора*, который определяется следующим образом:

$$\hat{t}_0 = \hat{L}' + \hat{L}' \hat{g}_0 \hat{L}'; \hat{g}_0 = \hat{g}_{00} + \hat{g}_{00} \hat{t}_0 \hat{g}_{00}. \quad (22)$$

Эти определения следуют из определений (16), если положить $\hat{v} = 0$.

Континуальная диффузия является широко распространенным способом описания пространственной миграции реагентов в жидких растворах [22]. Для нее хорошо известен вид операторов движения в пространстве относительных координат пары точечных реагентов

$$\hat{L}_{00} = D \nabla_{\vec{r}}^2; \hat{L}' = D \nabla_{\vec{r}} (\nabla_{\vec{r}} \tilde{U}(\vec{r})), \quad (23)$$

где D – коэффициент встречной диффузии, равный сумме индивидуальных коэффициентов диффузии реагентов. Безразмерная потенциальная энергия силового взаимодействия между реагентами

$$\tilde{U}(\vec{r}) = \frac{U(\vec{r})}{k_B T} \quad (24)$$

представляет собой отношение $U(\vec{r})$ – парной потенциальной энергии к тепловой.

Рассмотрим случай, когда потенциальная парная энергия силового взаимодействия реагентов имеет угловую изотропию $U(\vec{r}) = U(r)$. В данной модели удобно работать на величинах, усредненных по углам пространственной ориентации радиус-вектора. Для произвольной функции от двух аргументов $\psi(\vec{r}, \vec{r}_0)$, описывающей систему с угловой симметрией, процедура усреднения вводится следующим образом:

$$\bar{\psi}(r, r_0) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} \psi(\vec{r}, \vec{r}_0), \quad (25)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла для радиус-вектора \vec{r} . Заметим, что для регулярной функции одного аргумента имеет место следующее поведение в нуле (см. Приложение):

$$\bar{\psi}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \psi(0) + \frac{r^2}{6} \sum_i \psi''_{ii}(0) = \psi(0) + \frac{r^2}{6} \nabla_r^2 \psi(0). \quad (26)$$

Применение процедуры (25) к ядрам операторов (23) дает

$$\begin{aligned} \bar{L}_{00}(r, t | r_0, t_0) &= \frac{D}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0} \delta(t - t_0); \\ \bar{L}'(r, t | r_0, t_0) &= \frac{D}{4\pi r^2} \partial_r \delta(r - r_0) \tilde{U}'(r) \delta(t - t_0), \end{aligned} \quad (27)$$

где $\tilde{U}'(r) = \partial_r \tilde{U}(r)$.

Стационарный силовой пропагатор в случае угловой изотропии и парной энергии, произвольным образом зависящей от расстояния между реагентами, подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} \frac{D}{r^2} \partial_r r^2 \left[\partial_r \bar{g}_0^s(r | r_0) + \bar{g}_0^s(r | r_0) \partial_r \tilde{U}(r) \right] = \\ = - \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r r_0}, \end{aligned} \quad (28)$$

следующему из (3) с учетом определения (21) и (27). Это неоднородное дифференциальное уравнение определено во всем трехмерном физическом пространстве и является замкнутым (т. е. для однозначности ре-

шения не требует постановки дополнительных граничных условий). Его решение стандартными методами классического анализа дает

$$\begin{aligned} \bar{g}_0^s(r|r_0) = & \frac{e^{-\tilde{U}(r)}}{4\pi D} \left[\theta(r-r_0) \int_r^\infty \frac{e^{\tilde{U}(x)}}{x^2} dx + \right. \\ & \left. + \theta(r_0-r) \int_{r_0}^\infty \frac{e^{\tilde{U}(x)}}{x^2} dx \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Расчет усредненного стационарного силового T -оператора проведем по первой формуле (22), которая в рассматриваемом случае модифицируется следующим образом:

$$\hat{t}_0^s = \hat{L}'^s + \hat{L}'^s \hat{g}_0^s \hat{L}'^s. \quad (30)$$

Расчет второго слагаемого суммы в (30) проводится с использованием (29) и явного вида оператора силового взаимодействия (см. (27)). В результате можно получить

$$\begin{aligned} \hat{L}'^s \hat{g}_0^s \hat{L}'^s = & -\frac{D^2}{r^2} \partial_r r^2 \tilde{U}'(r) \times \\ & \times \left(\partial_{r_0} \left[\bar{g}_0^s(r|r_0) \right] \right) \tilde{U}'(r_0). \end{aligned} \quad (31)$$

Подстановка полученного выражения (31) в выражение для стационарного T -оператора (30) с учетом явного вида стационарного пропагатора (29) дает искомое выражение для усредненной стационарной силовой t -матрицы:

$$\begin{aligned} \bar{t}_0^s(r|r_0) = & \frac{D}{4\pi r^2 r_0^2} \partial_r \partial_{r_0} \times \\ & \times \left[r^2 \tilde{U}'(r) e^{-\tilde{U}(r)} e^{\tilde{U}(r_0)} \theta(r_0-r) \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Для получения точечного приближения для T -оператора (32) воспользуемся процедурой скейлинга. В соответствии с общими принципами теории обобщенных функций [23] действие оператора определено на функциях, принадлежащих классу основных. В нашем случае угловой изотропии потенциальной энергии таковыми функциями являются функции, усредненные по направлению радиус-вектора. Таким образом, получение точечного приближения должно проводиться на матричном элементе рассматриваемого T -оператора:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\psi}_1 | \hat{t}_0^s | \bar{\psi}_2 \rangle & \equiv \frac{1}{\gamma^2} \langle \bar{\psi}_1 | \hat{t}_0^s(\gamma r | \gamma r_0) | \bar{\psi}_2 \rangle = \\ & = \frac{1}{\gamma^2} \int \bar{\psi}_1(r) d\bar{r} \bar{t}_0^s(\gamma r | \gamma r_0) d\bar{r}_0 \bar{\psi}_2(r_0), \end{aligned} \quad (33)$$

где $\bar{\psi}_1(r), \bar{\psi}_2(r_0)$ – некоторые функции из класса основных, а \hat{t}_0^s – стационарный силовой T -оператор, описывающий встречу реагентов в скейлинг-системе. Переходя к новым переменным $r \rightarrow \gamma r$, $r_0 \rightarrow \gamma r_0$, получим

$$\begin{aligned} \langle \bar{\psi}_1 | \hat{t}_0^s | \bar{\psi}_2 \rangle & = \frac{1}{\gamma^8} \int \bar{\psi}_1\left(\frac{r}{\gamma}\right) \times \\ & \times d\bar{r} \bar{t}_0^s(r|r_0) d\bar{r}_0 \bar{\psi}_2\left(\frac{r_0}{\gamma}\right). \end{aligned} \quad (34)$$

При дальнейшем рассмотрении оказывается удобным использовать тождество

$$\tilde{U}'(r) e^{-\tilde{U}(r)} = \partial_r (e^{-\tilde{U}(r)} - 1), \quad (35)$$

которое имеет замечательное свойство. Функция, стоящая под знаком производной, отлична от нуля только в зоне силового взаимодействия. Поэтому полезно рассматриваемый матричный элемент представить в виде, в котором парная энергия $\tilde{U}(r)$ входит только через эти функции. Используя выражения (32) и (35) и интегрируя по частям, преобразуем (34) к виду

$$\begin{aligned} \langle \bar{\psi}_1 | \hat{t}_0^s | \bar{\psi}_2 \rangle & = \frac{4\pi D}{\gamma^8} \left\{ \int \partial_r \left[r^2 \partial_r \bar{\psi}_1\left(\frac{r}{\gamma}\right) \right] \times \right. \\ & \times (e^{-\tilde{U}(r)} - 1) dr \theta(r_0-r) (e^{\tilde{U}(r_0)} - 1) \partial_{r_0} \bar{\psi}_2\left(\frac{r_0}{\gamma}\right) dr_0 - \\ & \left. - \int \partial_r \left[r^2 \partial_r \bar{\psi}_1\left(\frac{r}{\gamma}\right) \right] (e^{-\tilde{U}(r)} - 1) dr \bar{\psi}_2\left(\frac{r}{\gamma}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

Переход к пределу $\gamma \rightarrow \infty$ позволяет воспользоваться асимптотикой (26) основных функций в окрестности нуля. В результате для матричного элемента (36) имеем следующую оценку по параметру скейлинга:

$$\begin{aligned} \langle \bar{\psi}_1 | \hat{t}_0^s | \bar{\psi}_2 \rangle & \underset{\gamma \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{4\pi D}{\gamma^{10}} \left[\nabla_r^2 \bar{\psi}_1(0) \right] \bar{\psi}_2(0) \times \\ & \times \int r^2 dr (e^{-\tilde{U}(r)} - 1). \end{aligned} \quad (37)$$

Этот результат на языке обобщенных функций имеет вид

$$\tilde{t}_0^s(r|r_0) \underset{\gamma \rightarrow \infty}{\sim} \gamma^{-10} D \nabla_r^2 \frac{\delta(r)}{4\pi r^2} \frac{\delta(r_0)}{4\pi r_0^2} V_{force}, \quad (38)$$

где введен объем зоны силового взаимодействия

$$V_{force} = \int 4\pi r^2 dr (1 - e^{-\tilde{U}(r)}). \quad (39)$$

Вызывает удивление тот факт, что величина параметра V_{force} зависит от размера полости, которая может существовать внутри области недоступной извне. Точечный T -оператор описывает «рассеянную волну» в постановке задачи рассеяния, и, казалось бы, его амплитуда не должна «чувствовать» наличие такой полости! Формально этот парадокс снимается тем, что предельные переходы к рассмотрению стационара ($t \rightarrow \infty$) и непроницаемых барьеров ($\tilde{U}(r) \rightarrow \infty$) непрестановочны. Наше рассмотрение проведено на основе стационарного уравнения (28) и конечных значений потенциальной энергии (т. е. определен порядок предельных переходов). Тем самым обеспечено выполнение принципа смешивания и существование однозначного статического контура Больцмановского типа [18]. Это значит, что рассматриваемая полость при больших временах и при любой (но конечной) силе взаимодействия всегда заселена реагентами за счет тепловых флуктуаций энергии, обеспечивающих диффузионный переход через потенциальный барьер (в соответствии с Больцмановским фактором). Хотя обмен реагентами между полостью и областью вне зоны силового взаимодействия может быть весьма затруднительным, тем не менее это неважно при больших временах, соответствующих стационарной постановке задачи. Ситуация со существованием недоступной извне полости является аналогом метастабильных состояний квантовой механики. При достаточно сильном отталкивании может оказаться, что проникновение в полость за счет флуктуаций по классическим траекториям (как мы здесь считаем, складывающихся в диффузию) неэффективно, и следует учесть подбарьерные переходы. Однако это обстоятельство улучшает выполнение принципа смешивания, а следовательно, уменьшает время установления статического контура, наличием которого обусловлено влияние размера полости на величину амплитуды точечного T -оператора.

Как и в случае реакционного точечного T -оператора [13], знание явного вида усредненного T -оператора позволяет провести обобщение результата (38) на случай пространственно анизотропных систем. В результате получается следующее выражение для точечного силового T -оператора в случае потенциальной энергии произвольного вида:

$$t_0^{pL}(\vec{r} | \vec{r}_0/s) = t_0^{ps}(\vec{r} | \vec{r}_0) = D \nabla_{\vec{r}}^2 \delta(\vec{r}) \delta(\vec{r}_0) V_{force}. \quad (40)$$

Для объема зоны силового взаимодействия использовано очевидное обобщение выражения (39)

$$V_{force} = \int d\vec{r} (1 - e^{-\tilde{U}(\vec{r})}). \quad (41)$$

Результат (40) решает вопрос о расчете точечного силового T -оператора в случае движения реагентов посредством континуальной диффузии. Выход за пределы диффузионного описания обычно осуществляется [17; 24] на модели организации прыжковой подвижности, основанной на физических представлениях, предложенных Торри [25]. Эта программа была реализована в работе [26], где было показано, что оценки (38) и (40) остаются правильными и в общем случае движения реагентов стохастическими прыжками произвольной длины. При этом под коэффициентом D следует понимать коэффициент относительной макро-диффузии реагентов ($D = \bar{D}$).

6. Точечное приближение полного T -оператора

Задача построения точечного приближения близка к задаче теории рассеяния. Поэтому, как и при исследовании свойств реакционного T -оператора [18], при изучении свойств полного T -оператора значительный интерес будет сосредоточен на ситуации, когда точка старта и точка наблюдения реагентов находятся асимптотически далеко от реакционной зоны (зоны взаимодействия реагентов при встрече). При этом в характерных пространственно-временных масштабах задачи реакционную зону можно считать точечной, а время встречи бесконечно малым (приближение точечных встреч).

Переходя к построению приближения точечных встреч, прежде всего заметим, что оба определения (18) и (20) непригодны для проведения бинарного скейлинга, поскольку содержат величины (например, \hat{v} и \hat{L}'), плохо определенные в скейлинг-системе. Необходимо получить другие представления для канальных T -операторов, не обладающие такими недостатками. Они, например, получаются из соотношения переброса

$$\hat{t}_1 \hat{g}_{00} = \hat{t}_v \hat{g}_0; \quad \hat{t}_2 \hat{g}_{00} = \hat{L}' \hat{g}. \quad (42)$$

с учетом выражений (6) и (22) для пропагаторов. В результате искомые представления для канальных T -операторов есть

$$\begin{aligned}\hat{t}_1 &= \hat{t}_v^* \hat{g}_0^* (\partial_t - \hat{L}_{00}); \\ \hat{t}_2 &= \left[(\partial_t - \hat{L}_{00}) \hat{g}_0 - \hat{1} \right] (1 + \hat{t}_v^* \hat{g}_0^*) (\partial_t - \hat{L}_{00}).\end{aligned}\quad (43)$$

Здесь мы учли, что в силу причин, изложенных при введении определений (11), оператор (\hat{t}_v, \hat{g}_0) в скейлинг-системе необходимо будет факторизовать на модифицированные операторы \hat{t}_v^* и \hat{g}_0^* . Все операторы, входящие в выражение (43) (а также их произведения), являются хорошо определенными величинами в скейлинг-системе и, следовательно, имеют регулярные разложения по малому параметру $\gamma^{-1} \rightarrow 0$. Это утверждение основано на опыте конкретных расчетов ядер этих операторов.

Сначала проведем скейлинг канального оператора \hat{t}_1 и рассчитаем явный вид главного члена. Проводя скейлинг первого уравнения из (43), имеем

$$\hat{t}_1 = \gamma^{10} \hat{t}_v^* \hat{g}_0^* (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}). \quad (44)$$

Поскольку оценка модифицированного реакционного T -оператора в скейлинг-системе известна (см. (12)), то необходимо провести оценку произведения двух операторов справа в выражении (44). Для этого используют тождество

$$\hat{g}_0 (\partial_t - \hat{L}_{00}) = \hat{1} + \hat{g}_{00} \hat{t}_0, \quad (45)$$

которое следует из равенств (22) и (15). Переходя в нем к модифицированному свободному пропагатору, после скейлинга, с учетом оценки (38) и оценки для свободного пропагатора точечных частиц [13]

$$\hat{g}_{00} \approx \gamma^{-3} \hat{g}_{D0} [1 + O(\gamma^{-2})], \quad (46)$$

легко получить искомую оценку

$$\hat{g}_0^* (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}) \sim_{\gamma \rightarrow \infty} \gamma^{-10} [\hat{1} + O(\gamma^{-3})]. \quad (47)$$

Подстановка ее в выражение (44) дает искомую асимптотическую оценку для канального T -оператора

$$\hat{t}_1 \sim_{\gamma \rightarrow \infty} \hat{t}_v^* [1 + O(\gamma^{-3})]. \quad (48)$$

Из нее следует, что асимптотические разложения по параметру скейлинга операторов

\hat{t}_1 и \hat{t}_v^* совпадают с точностью до учета трех первых членов разложения.

Теперь проведем скейлинг канального оператора \hat{t}_2 и установим порядок малости главного члена разложения. Проведя скейлинг второго уравнения из (43), имеем

$$\hat{t}_2 = \gamma^{10} \left[\gamma^5 (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}) \hat{g}_0 - \hat{1} \right] (\hat{1} + \gamma^5 \hat{t}_v^* \hat{g}_0^*) (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}). \quad (49)$$

Скейлинг множителя в квадратных скобках осуществляется с привлечением тождества (45) и дает оценку

$$\left[\gamma^5 (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}) \hat{g}_0 - \hat{1} \right] \sim_{\gamma \rightarrow \infty} O(\gamma^{-8}). \quad (50)$$

Учтем далее, что

$$(\hat{1} + \gamma^5 \hat{t}_v^* \hat{g}_0^*) \sim_{\gamma \rightarrow \infty} O(\gamma^{-5}); \quad (\tilde{\partial}_t - \hat{L}_{00}) \sim_{\gamma \rightarrow \infty} O(\gamma^{-7}). \quad (51)$$

В результате имеем искомую оценку канального T -оператора

$$\hat{t}_2 \sim_{\gamma \rightarrow \infty} O(\gamma^{-10}). \quad (52)$$

Таким образом, в скейлинг-системах порядок малости T -оператора \hat{t}_2 (в присутствии реакционного взаимодействия) совпадает с порядком малости силового T -оператора \hat{t}_0 (38) (при отсутствии реакционного взаимодействия между реагентами).

Используя оценки (48) и (52) для канальных скейлинг- T -операторов в представлении полного скейлинг- T -оператора в виде суммы вида (17), получим искомую асимптотическую оценку, связывающую полный и модифицированный реакционный T -операторы

$$\hat{t} \sim_{\gamma \rightarrow \infty} \hat{t}_v^* [1 + O(\gamma^{-2})]. \quad (53)$$

Это значит, что асимптотические разложения по параметру скейлинга операторов \hat{t} и \hat{t}_v^* совпадают с точностью до учета двух первых членов разложения. Поэтому при получении приближения точечных встреч для полного T -оператора можно воспользоваться оценкой (12). В результате для полного скейлинг- T -оператора из выражения (53) следует асимптотическая оценка

$$\begin{aligned} \tilde{t}(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) &\underset{\gamma \rightarrow \infty}{\sim} \\ &\underset{\gamma \rightarrow \infty}{\sim} -\gamma^{-8} k \left(\delta(t) + \frac{k}{\gamma 4(\pi \bar{D})^{3/2}} \partial_t \frac{\theta(t)}{\sqrt{t}} \right) \delta(\vec{r}) \delta(\vec{r}_0). \end{aligned} \quad (54)$$

Возвращаясь из скейлинг-системы в исходную ($\gamma = 1$), из оценки (54) следует искомое приближение точечных встреч для полного T -оператора реакционной пары при произвольных силовых и реакционных взаимодействиях между реагентами и любой организации процесса их случайных блужданий:

$$\begin{aligned} t(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) &\simeq t^p(\vec{r}, t | \vec{r}_0, 0) \equiv \\ &\equiv -k \left(\delta(t) + \frac{k}{4(\pi \bar{D})^{3/2}} \partial_t \frac{\theta(t)}{\sqrt{t}} \right) \delta(\vec{r}) \delta(\vec{r}_0). \end{aligned} \quad (55)$$

Для удобства использования в дальнейшем здесь мы ввели обозначение для точечного предела \hat{t}^p полного T -оператора \hat{t} .

Таким образом, точечный полный T -оператор представим в виде двух слагаемых: марковского (стационарного) и немарковского (нестационарного). Марковское слагаемое имеет локальный характер во времени (пропорционально $\delta(t)$) и полностью игнорирует длительность встречи. Немарковское слагаемое нелокально во времени (пропорционально $\partial_t(\theta(t)/\sqrt{t})$) и описывает квазимикроскопические корреляции, обусловленные конечной длительностью встречи реагентов. Однако адекватное математическое описание обеих временных зависимостей возможно только обобщенными функциями. Амплитуды (коэффициенты при сингулярных функциях) в марковском и немарковском слагаемых определяются конкретным устройством реакционной пары. Причем эта зависимость носит универсальный квазимикроскопический характер: амплитуды выражаются через марковскую константу скорости и коэффициент встречной макродиффузии реагентов. Все индивидуальные особенности устройства реакционной пары проявляются только при расчете величин k и \bar{D} .

7. Заключение

Аналитический расчет свободной эволюции реакционной пары при диффузионном движении реагентов и их произвольном протяженном характере силового взаимодействия позволил получить структуру си-

лового стационарного T -оператора на пространственно-временных макромасштабах (точечный предел). Установлено, что полученный точечный предел представляет собой произведение амплитуды и сингулярной части, структура которой существенным образом отличается от таковой точечного реакционного T -оператора, известного из литературы. Это отличие указывает на принципиально разное влияние силового и реакционного взаимодействий на акт рассеяния при бинарной встрече реагентов в растворе при наблюдении на макромасштабах. Обнаруженное отличие подчеркивается также тем фактом, что в скейлинг-системе силовой T -оператор имеет более высокую малость по параметру скейлинга, чем реакционный.

Анализ эволюции реакционной пары в присутствии силового и реакционного взаимодействий между реагентами проведен на разложении ее полного T -оператора на сумму канальных (аналог редукции Фаддеева). Показано, что на макромасштабах (в скейлинг-системе) T -оператор реакционного канала асимптотически совпадает (с точностью до учета трех членов разложения) с модифицированным T -оператором, известным из литературы, в то время как T -оператор силового канала имеет порядок малости силового T -оператора. Это позволило получить аналитическое выражение для точечного полного T -оператора реакционной пары при произвольных силовых и реакционных взаимодействиях между реагентами и любой организации процесса их случайных блужданий. Это выражение представляет собой сумму марковского (стационарного) и немарковского (нестационарного) слагаемых. Марковское слагаемое локально во времени, а его амплитуда выражается через марковскую константу скорости. Немарковское слагаемое нелокально во времени (пропорционально обобщенной функции $\partial_t(\theta(t)/\sqrt{t})$), а его амплитуда выражается также через квазимикроскопические величины реакционной пары: марковскую константу скорости и коэффициент встречной макродиффузии реагентов пары.

Таким образом, установлено, что из-за разных аналитических свойств операторов на пространственно-временных макромасштабах силовое и реакционное взаимодействия проявляют себя асимметричным образом, хотя на микроуровне их учет проводился равноправно (симметрично). Причем реакционное взаимодействие в химических

системах индуцирует более сильные корреляции (чем силовое), которые описываются T -оператором реакционного канала. Полученное точечное приближение для полного T -оператора реакционной пары открывает дорогу для развития многочастичного вывода кинетических уравнений, последовательно учитывающего силовое взаимодействие реагентов (с уровня формулировки многочастичной модели реагирующей системы).

Приложение. Поведение регулярных усредненных функций в окрестности нуля

Поскольку любая функция $\psi(\vec{r})$ из класса основных функций, на которых определены обобщенные функции, является регулярной, то для нее существует разложение в ряд Тейлора в нуле:

$$\psi(\vec{r}) \approx \psi(0) + \sum_i x_i \psi'_i(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \psi''_{ij}(0). \quad (\text{P.1})$$

Усредняя это выражение, имеем

$$\bar{\psi}(r) \approx \psi(0) + \sum_i \bar{x}_i \psi'_i(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \overline{x_i x_j} \psi''_{ij}(0). \quad (\text{P.2})$$

Используя явный вид процедуры усреднения (25), легко показать, что

$$\bar{x}_i = 0; \quad \overline{x_i x_j} = \frac{1}{3} r^2 \delta_{ij}, \quad (\text{P.3})$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Подстановка (P.3) в (P.2) при $r > 0$ дает искомое разложение усредненной регулярной функции в окрестности нуля:

$$\bar{\psi}(r) \approx \psi(0) + \frac{r^2}{6} \sum_i \psi''_{ij}(0) = \psi(0) + \frac{r^2}{6} \Delta_r \psi(0). \quad (\text{P.4})$$

Таким образом, любая основная функция из класса усредненных функций не содержит линейного члена по r при разложении в окрестности нуля.

Список литературы

1. *Smoluchowski M.* Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider L ö sungen // *Z. Phys. Chem.* 1917. Vol. 92. P. 129–168.
2. *Collins F. G., Kimball G. E.* Diffusion-controlled reaction rates // *J. Colloid Sci.* 1949. Vol. 4. P. 425–437.

3. *Waite T. R.* Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 107. P. 463–470.

4. *Waite T. R.* General theory of bimolecular reaction rates in solids and liquids // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28. P. 103–106.

5. *Sung J., Shin K.J., Lee S. Y.* Many-particle effects on the relaxation kinetics of fast reversible reactions of the type $A + \rightleftharpoons B$ // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. P. 9418–9436.

6. *Lee S. Y., Shin K. J.* Kinetic theory of bimolecular reactions in liquid. II. Reversible reaction $A + \rightleftharpoons B$ // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. P. 8557–8571.

7. *Szabo A.* Theoretical approaches to reversible diffusion-influenced reactions: Monomer-excimer kinetics // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 95. P. 2481–2490.

8. *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.

9. *Kipriyanov A. A., Igoshin O. A., Doktorov A. B.* A new approach to the derivation of binary non-Markovian kinetic equations // *Physica A.* 1999. Vol. 268. P. 567–606.

10. *Ivanov K. L., Lukzen N. N., Doktorov A. B. et al.* Integral encounter theories of multistage reactions. I. Kinetic equations // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 114. P. 1754–1762.

11. *Ivanov K. L., Lukzen N. N., Doktorov A. B. et al.* Integral encounter theory of multistage reactions. IV. Account of internal quantum states of reactants // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. P. 9413–9422.

12. *Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* General kinetic laws of dissociation and reversible reaction $A + \rightleftharpoons B$ in solutions // *Physica A.* 2003. Vol. 317. P. 63–82.

13. *Kipriyanov A. A., Gopich I. V., Doktorov A. B.* A many-particle approach to the derivation of binary non-Markovian kinetic equations for the reaction $A + B \rightarrow C$ // *Physica A.* 1998. Vol. 255. P. 347–405.

14. *Gopich I. V., Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* A many-particle treatment of the reversible reaction $A + \rightleftharpoons B$ // *Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 10888–10898.

15. *Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* A many-particle derivation of non-Markovian kinetic equations of reversible reaction $A + \rightleftharpoons B$ in solutions based on the effective pairs approach // *Physica A.* 2003. Vol. 326. P. 105–128.

16. Тейлор Дж. Теория рассеяния. Квантовая теория нерелятивистских столкновений. М.: Мир, 1975. 565 с.
17. Докторов А. Б., Киприянов А. А., Буриштейн А. И. Влияние кинематики сближения частиц в растворах на перенос энергии между ними // ЖЭТФ. 1978. Т. 74, вып. 3. С. 1184–1198.
18. Kipriyanov A. A., Doktorov A. B. T-matrix representation and long-time behaviour of observables in the theory of migration-influenced irreversible reactions in liquid solutions // Physica A. 1996. Vol. 230. P. 75–117.
19. Laidler K. J., Bunting P. S. The chemical kinetics of enzyme action: 2nd ed. Clarendon, Oxford, 1973. P. 370.
20. Doktorov A. B. The impact approximation in the theory of bimolecular quasi-resonant processes // Physica A. 1978. Vol. 90. P. 109–136.
21. Шмид Э., Цигельман Х. Проблема трех тел в квантовой механике. М.: Наука, 1979. 272 с.
22. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 246 с.
23. Владимиров В. С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. 512 с.
24. Kipriyanov A. A., Kylyatin O. Y., Doktorov A. B. The influence of relative motion peculiarities of reactants in solutions on the rate of physico-chemical processes // Physica A. 2001. Vol. 290. P. 305–340.
25. Torrey H. C. Nuclear spin relaxation by translational diffusion // Phys. Rev. 1953. Vol. 92. P. 962–969.
26. Киприянов Ал-др А. T-оператор при наличии силового и химического взаимодействий между реагентами в растворах: Диплом бакалавра. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2004. 44 с.

Материал поступил в редколлегию 21.11.2006