

А. Б. Докторов, А. А. Кадетов, А. А. КиприяновИнститут 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**УЧЕТ СИЛОВЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В МНОГОЧАСТИЧНОМ ВЫВОДЕ
НЕМАРКОВСКИХ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

В работе рассматривается необратимая реакция $A + B \rightarrow C + B$ при наличии как силового, так и химического взаимодействия. Рассматривается модель жесткой сферы.

Ключевые слова: немарковская кинетика, силовое взаимодействие, теория встреч, корреляционная форма.

Введение

Пионерской работой по теории необратимых реакций, зависящих от подвижности реагентов, явилась работа Смолуховского [1]. В ней реагенты рассматривались как твердые шары с идеальной поглощающей способностью, а движение считалось континуальной диффузией. В рамках этой модели изменение концентраций реагентов во времени описывается стандартными уравнениями химической кинетики с той лишь разницей, что константа скорости зависит от времени. Это связано с формированием нестационарного профиля диффузии вокруг реагента.

Впервые многочастичное обоснование результата Смолуховского было проведено в работе [2] с использованием так называемого суперпозиционного расщепления. Однако попытка обобщить этот метод на обратимые реакции и неоднородные системы привела к тому, что получались уравнения, противоречащие качественным физическим соображениям. Встал вопрос разработки универсального многочастичного метода вывода кинетических уравнений. Предлагались разные методы. Однако наиболее многообещающими в плане последовательности подхода, высокой точности, возможности обобщения на сложные (многостадийные) реакции и отказа от грубых модельных представлений в описании структуры реагентов и их подвижности явились методы, основанные на адаптации современных методов неравновесной статистической меха-

ники к химически реагирующим системам. Проведенная адаптация позволила получить кинетические уравнения, имеющие типичный для неравновесной статистической механики интегро-дифференциальный вид. Был сформулирован универсальный метод вывода кинетических уравнений для широкого класса реакций [3].

Однако в предыдущих работах, где применялся указанный подход, частицы считались точечными, а силовое взаимодействие принималось во внимание лишь на последних шагах вывода кинетических уравнений путем его учета в эволюции эффективной пары реагентов. Таким образом, учет силового взаимодействия был непоследовательным.

Цель данной работы – сравнение результатов последовательного включения силового взаимодействия с полученными ранее результатами и анализ правомерности и границ применимости использованного ранее подхода.

Постановка задачи

В данной работе мы рассмотрим необратимую объемную реакцию $A + B \rightarrow C + B$. Примером такой реакции может быть изомеризация, где A и C – это пространственные изомеры одного и того же вещества, а B – катализатор, под действием которого происходит реакция. К хорошо известным примерам такой реакции можно также отнести процесс тушения люминесценции. В этом случае частица A – это возбужденная частица (донор), передающая возбуждение

частице В (акцептор), которая быстро переходит в основное состояние путем безызлучательной дезактивации.

Реагенты А, В и С рассматриваются как многочастичная реагирующая система, помещенная в инертную в химическом отношении сплошную среду. Таким образом, в отличие от кинетической теории реакций в жидкости мы пренебрегаем молекулярной структурой растворителя. Однако существенным преимуществом такой модели является более последовательное рассмотрение элементарного акта реакции и движения реагентов.

Реагирующая система считается пространственно однородной. Движение реагирующих частиц в среде мы рассматриваем как Марковский процесс случайных блужданий в общем случае посредством стохастических прыжков конечной величины и будем описывать его введением оператора движения (в общем случае интегрального) \hat{L}'_{α} , где α – любая из реагирующих частиц. Силовые взаимодействия реагирующих частиц между собой будем считать консервативными, определяемыми потенциальными энергиями U_{AA} , U_{AB} , U_{AC} , U_{BB} , U_{BC} , U_{CC} , каждая из которых зависит от расстояния между соответствующими частицами, а их влияние на движение будем задавать операторами $\hat{L}'_{\alpha\beta}$, где α, β – любые из частиц А, В или С.

Если рассматривать движение реагентов как континуальную диффузию, то $\hat{L}'_{\alpha} = D_{\alpha} \Delta_{\alpha}$, где D_{α} – коэффициент диффузии данного вида частиц, а Δ_{α} – лапласиан по координатам соответствующей частицы. Данный оператор описывает свободное диффузионное движение в отсутствие силовых взаимодействий. Влияние силовых взаимодействий на движение реагентов в этом случае задается как

$$\hat{L}'_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha}}{kT} \bar{\nabla}_{\alpha} (\bar{\nabla}_{\alpha} U_{\alpha\beta}) + \frac{D_{\beta}}{kT} \bar{\nabla}_{\beta} (\bar{\nabla}_{\beta} U_{\alpha\beta}), \quad (1)$$

где $\bar{\nabla}_{\alpha}$ – набла оператор α -й частицы; k – постоянная Больцмана; T – температура. Дифференцирование в первом слагаемом идет по координате частицы α , а во втором – по координате частицы β .

Реакционную способность реагентов А и В будем описывать с помощью четырехцен-

тровой скорости $R_{ijk}(C_k \rightarrow B_j | A_{0i} \rightarrow B_{0j})$ [3] элементарного акта, где A_{0i}, B_{0j} – координаты исходных реагентов А и В, а C_k, B_j – координаты продуктов соответственно. Таким образом, мы учитываем так называемый «эффект отдачи», т. е. то, что превращение реагента А в реагент С в процессе элементарного химического акта сопровождается изменением координаты реагента В, поэтому $B_{0j} \neq B_j$ [4]. Далее координаты любых частиц реакционной системы мы будем обозначать аналогичным образом. Наряду с четырехцентровой скоростью $R_{ijk}(C_k \rightarrow B_j | A_{0i} \rightarrow B_{0j})$ введем также полную скорость элементарного акта рассматриваемой необратимой реакции:

$$\begin{aligned} w(A_{0i} - B_{0j}) &= -V_{ij}(A_{0i} - B_{0j}) = \\ &= \int R_{ijk}(A_{0i} \rightarrow C_k, B_{0j} \rightarrow B_j) dB_j dC_k. \end{aligned}$$

Эта скорость зависит только от разности координат реагентов в силу сдвиговой симметрии четырехцентровой вероятности.

Вывод кинетического уравнения многочастичным методом

Многочастичное рассмотрение. Суть метода в следующем. Вводятся так называемые частичные функции распределения $\phi_{pqr}(A^p, B^q, C^r, t)$ [3]. Здесь под записью A^p понимается набор векторных переменных A_1, \dots, A_p , где A_i – координаты i -й переменной в трехмерном пространстве. Эти функции – не что иное, как вероятностные плотности распределений. Рассмотрение ведется в термодинамическом пределе, т. е. размеры и количества частиц устремляются к бесконечности, а концентрации при этом не меняются. Понятно, что частичная функция, зависящая от одной переменной, – это концентрация данного реагента. Она не зависит от координаты, так как система пространственно однородная.

Далее строится бесконечная система уравнений, так называемых иерархических цепочек, в которой правая часть уравнений на одночастичные функции содержит двухчастичные, правая часть уравнений на двухчастичные функции содержит трехчастичные и т. д.

После этого осуществляется переход к корреляционным формам. Корреляционные

формы показывают, насколько расположение одной частицы зависит от расположения других. Например, для двухчастичной функции корреляционная форма определяется так:

$$\phi_{110}(A_1, B_1) = \phi_{100}(A_1)\phi_{010}(B_1) + \pi_{110}(A_1, B_1).$$

Если частицы движутся независимо, то корреляционная форма равна нулю. Понятно, что одночастичные корреляционные формы совпадают с функциями распределения. После такого перехода получают рекуррентные уравнения, т. е. цепочки на корреляционные формы. Так как система уравнений бесконечна, то она не может быть решена без каких-либо приближений. Поэтому ее надо оборвать и замкнуть. Простейший способ обрыва (типичный при рассмотрении реакций в разреженных газах [5]) – это пренебрежение трехчастичными реакционными взаимодействиями в описании эволюции двухчастичных полностью коррелированных форм. В результате этого третьего шага получают интегродифференциальные кинетические уравнения типа временной свертки, соответствующие так называемой интегральной теории встреч (ИЕТ – Integral Encounter Theory), в которой ядро (функция памяти) линейно по концентрациям реагентов. Как показано в работах [6; 7], интегральная теория встреч (аналог теории столкновений в разреженных газах), описывающая реакцию разреженного «газа» реагентов в разбавленных жидких растворах имеет, в отличие от теории столкновений, неоправданно суженный по времени интервал применимости. Для его расширения при рассмотрении реакций в жидких растворах необходим четвертый шаг – на основе выделения парных каналов при рассмотрении эволюции трехчастичных корреляционных форм (аналог процедуры Фаддеева в квантовой теории трех тел) построение приближения эффективной пары, которое приводит к модифицированной теории встреч (МЕТ – Modified Encounter Theory) и далее в рамках бинарного приближения к окончательной, так называемой регулярной (дифференциальной), форме скоростных кинетических уравнений типа уравнений формальной химической кинетики.

Кинетические уравнения. В случае пространственно однородной системы для нашей реакции интегральная теория встреч дает замкнутое уравнение на изменение

средней концентрации реагента А следующего вида:

$$\frac{d[A]}{dt} = -[B] \int_{-0}^t \Sigma_{IET}(t-\tau)[A](\tau)d\tau + I_{IET}, \quad (2)$$

где $\Sigma_{IET}(t)$ – функция памяти интегральной теории встреч, а

$$I_{IET} = \int d^3r \hat{v} \hat{g} \left(\delta(t)[A]_0[B](p^T(r)-1) \right), \quad (3)$$

где \hat{g} – пропагатор пары АВ, учитывающий как химическое, так и силовое взаимодействие; \hat{v} – оператор, описывающий химическое взаимодействие; $[A]_0$ – начальная концентрация реагента А, а функция $p^T(r)$ есть не что иное, как начальная плотность распределения по относительной координате в реакционной паре. Таким образом, начальную концентрацию реагента А можно учесть, ставя задачу Коши к уравнению (4), но таким образом нельзя учесть относительное начальное распределение реагентов А и В, т. е. начальные корреляции. Их учет осуществляется при помощи функции $p^T(\vec{r})$, входящей в неоднородный член уравнения. Если же в начальный момент реагенты были распределены независимо, то второе слагаемое в уравнении (2) исчезает, и оно становится однородным.

Как уже отмечалось, интегральная теория встреч имеет очень ограниченный интервал применимости. При построении модифицированной теории встреч с целью расширения интервала применимости получается такое уравнение:

$$\frac{d[A]}{dt} = -[B] \int_{-0}^t \Sigma_{MET}(t-\tau)[A](\tau)d\tau + I_{MET}, \quad (4)$$

где

$$I_{EPA}(t) = [A]_0[B]e^{-k[B]t} \times \int d^3r d^3r_0 \ker(\hat{v}\hat{g})(r, t|r_0, 0)(p^T(r)-1).$$

Как легко видеть, оно по виду такое же, как и (2), но с другим ядром. Ядра уравнений (2) и (3) связаны соотношением

$$\Sigma_{MET}(t) = e^{-k[B]t} \Sigma_{IET}(t), \quad (5)$$

где

$$k = \int_0^{\infty} \Sigma_{IET}(t) dt$$

есть марковская стационарная константа скорости, используемая в формальной хи-

мической кинетике. В отличие от уравнения (2), ядро уравнения (4) нелинейно по концентрации, что легко увидеть из соотношения (5). Это значит, что кинетический коэффициент зависит от концентрации.

Уравнения (2) и (4) имеют интегро-дифференциальную форму. Такая форма типична для кинетических уравнений физической кинетики и неравновесной статистической механики. Однако она не является общепринятой в формальной химической кинетике. Путем тождественных преобразований при малых концентрациях реагентов уравнение (4) можно свести к дифференциальной форме, принятой в химической кинетике:

$$\frac{d[A]}{dt} = -K(t)[A](t)[B], \quad (6)$$

где

$$K(t) = -\langle d\vec{r}\hat{v}\hat{g} | \delta(t) p^T(\vec{r}) \rangle. \quad (7)$$

Нетрудно показать, что функция памяти и константа скорости связаны однозначно:

$$\Sigma_{MET}(t) = dK(t)/dt.$$

Итак, один из результатов настоящей работы состоит в том, что последовательный учет силового взаимодействия привел к стандартному кинетическому уравнению (6) с константой скорости, рассчитываемой по ранее известному правилу (7). Другими словами, последовательный учет силового приближения подтвердил полученные ранее результаты.

Модель жестких сфер

Рассмотрим один из простых частных случаев – модель жестких сфер. Наша задача – понять, каким образом надо учитывать неточность частиц при последовательном подходе. Ранее результаты Смолуховского [1] и Коллинза – Кимбала [8] воспроизводились путем постановки граничных условий, не позволяющих сферам проникать друг в друга. Далее мы попробуем учесть непроникновение частиц друг в друга путем рассмотрения соответствующей потенциальной энергии.

Будем предполагать, что частицы А и В представляют собой шары с конечными радиусами. Понятно, что их центры не могут сойтись ближе, чем сумма радиусов частиц. Будем обозначать эту величину буквой R .

Считаем, что реакция происходит при контакте шаров.

Как отмечалось выше, в этом случае конечность размеров частиц можно учесть, введя энергию взаимодействия

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \geq R \\ +\infty, & r < R \end{cases}$$

Ясно, что напрямую подставить такое выражение, например, в формулу (1) не представляется возможным. Поэтому надо сначала рассмотреть конечный потенциал и затем сделать предельный переход к бесконечной стенке. Это можно сделать по крайней мере двумя способами.

Первый способ – это рассмотреть сначала конечный прямоугольный потенциал (рис. 1), а потом устремить U_0 к бесконечности. При таком рассмотрении частицы, в начальный момент времени находившиеся внутри барьера, так и будут совершать диффузионное движение внутри, пока не достигнут границы. Понятно, что такой подход не очень хорош для случая жестких шаров, так как по физике ясно, что они не могут перекрываться и проникать друг в друга.

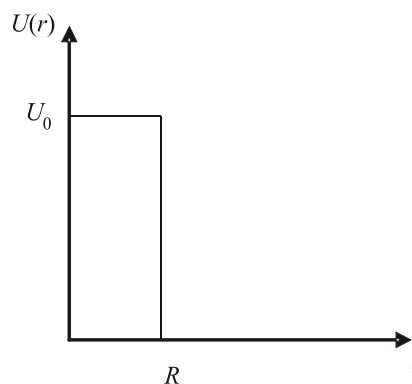


Рис. 1. Конечный прямоугольный потенциал

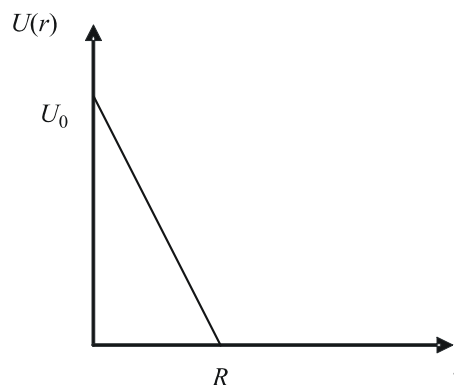


Рис. 2. Потенциал в виде «горки»

Второй способ перехода к бесконечной стенке – рассмотреть потенциал в виде «горки» (рис. 2) и тоже устремить U_0 к бесконечности, т. е. сделать «бесконечно крутую горку». В этом случае частицы, изначально находившиеся внутри барьера, бесконечно быстро с него скатятся и окажутся на границе. Этот подход более реалистичен, так как не предполагает свободного проникновения жестких шаров друг в друга.

Для нахождения выражения для константы скорости можно использовать метод функций Грина и преобразование Лапласа. Это удобно тем, что лапласовский образ ядра интегрального оператора зависит от лапласовской переменной как от параметра, и по нему нет сверток. Поэтому находится сначала лапласовский образ константы скорости, а затем восстанавливается оригинал. В результате для случая «черной сферы», соответствующей диффузионному контролю реакции, получается следующее выражение:

$$K(t) = k_D \left(1 + \sqrt{\frac{\tau_D}{\pi t}} \right) + \frac{4}{3} \pi R^3 \delta(t). \quad (8)$$

Здесь $\tau_D = R^2/D$ – диффузионное время встречи частиц; $k_D = 4\pi RD$ – диффузионная константа скорости (частота столкновений, рассчитанная на единицу концентрации); D – коэффициент взаимной диффузии. Видно, что первое слагаемое – это результат Смолуховского. Второе слагаемое содержит δ -функцию, т. е. оно бесконечно в начальный момент времени и равно нулю во все последующие. Физический смысл таков. Те частицы, которые находились изначально внутри барьера, бесконечно быстро попадают на границу и тут же реагируют на идеально тушащей сфере. Из-за этого и появляется δ -функция. Потом в реакции участвуют частицы только снаружи, и она идет по обычному закону Смолуховского.

Итак, мы получили, что рассмотрение потенциальной энергии в виде барьера не приводит к результату Смолуховского: в уравнении (8) содержится добавочное слагаемое. Причина в том, что мы предполагали, что в начальный момент центры частиц А и В распределены совершенно независимо друг от друга, в частности могут и перекрываться. Но в реальных системах такое невозможно, т. е. невозможно приготовить такое начальное состояние системы, чтобы

абсолютно жесткие шары перекрывались. Это значит, что уже в начальный момент частицы распределены не совсем независимо, а значит, для корректного рассмотрения задачи с жесткими сферами необходимо учитывать начальные корреляции.

Рассмотрим еще один частный случай – большие времена, т. е. $t \rightarrow \infty$, но сфера «серая», т. е. скорость поглощения конечна. Для этого случая имеем:

$$K(t) = \frac{kk_D}{k+k_D} \left(1 + \frac{kk_D}{k+k_D} \frac{1}{4\pi D \sqrt{\pi D t}} \right). \quad (9)$$

Здесь k – константа скорости элементарного акта рекомбинации. Она зависит от структуры реагентов и их химической активности. Из этой формулы легко видеть, что стационарная константа скорости (т. е. главный член) равна $\frac{kk_D}{k+k_D}$. В работе [9] была также

сформулирована общая теорема, суть которой в следующем. Если для реакции $A + B \rightarrow$ продукты в жидком растворе стационарная константа скорости равна k^* , то следующий член разложения по времени определяется той же самой величиной k^* и равен $\frac{k^{*2}}{4\pi D \sqrt{\pi D t}}$. Из формулы (9) видно, что в рассматриваемом нами случае эта теорема выполняется.

Теория встреч при наличии однопипных начальных корреляций

Выше в рамках теории встреч был рассмотрен случай жестких сфер при отсутствии начальных корреляций, т. е. предполагалось, что в начальный момент времени частицы А и В имеют абсолютно независимые друг от друга координаты и центры шаров могут находиться на любом расстоянии друг от друга. Формула (8) вторым слагаемым учитывает изначальную возможность сближения шаров на расстояние меньше их суммарного радиуса и последующее мгновенное выбрасывание на границу барьера. Поскольку выброс является бесконечно быстрым, то этот процесс можно рассматривать как способ приготовления нового начального состояния системы. В результате вероятность того, что в произвольно взятой паре в новый начальный момент времени расстояние между частицами равно R , больше, чем соответствующая вероятность при $r > R$. И из-за этого вектор

относительной координаты распределен неравномерно уже в новый начальный момент времени.

Предельный переход к твердым сферам порождает источник, который связан с начальным перекрытием сфер. Наличие самого перекрытия обусловлено такой постановкой начальных условий, при которой полностью игнорируются начальные корреляции. Возникает необходимость их учета. Иными словами, в последовательно построенной нами теории встреч рассмотрение реагентов с твердой сердцевиной является неправомерным. Поэтому необходимо строить теорию, учитывающую начальные корреляции.

Возникает вопрос, какой класс функций, учитывающий начальные корреляции, необходимо рассматривать, чтобы переход к твердым сердцевинам давал физически правильные результаты, в частности воспроизводил результат теории Смолуховского. Очевидно, что если предполагать изначально невозможность перекрывания частиц, то при предельном переходе к бесконечному барьеру в системе не будет никаких мгновенных изменений координат частиц. Поэтому можно рассмотреть начальную условную вероятность следующего вида:

$$p^T(r) = \varphi(r) e^{-\frac{U(r)}{kT}},$$

где $\varphi(r)$ – произвольная достаточно гладкая функция, не зависящая от интенсивности потенциальной энергии U_0 , которая будет устремляться к бесконечности. Равновесному распределению отвечает случай $\varphi(r) = 1$.

Рассмотрим ту же самую модель жестких сфер, но будем предполагать наличие начальных корреляций такого типа:

$$\begin{cases} p^T(r) = \varphi(r), & r > R \\ p^T(r) = 0, & r \leq R \end{cases}$$

Тогда для случая «черной» сферы константа скорости имеет вид

$$K(t) = k_D + \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \left(\frac{k_D^2}{4\pi D^{3/2}} + 4\pi R^2 (\varphi(R) - 1) \sqrt{D} \right). \quad (10)$$

В частности, при $\varphi=1$ из (10) следует теория Смолуховского. Видно, что в начальный

момент времени константа скорости имеет особенность вида $t^{-1/2}$. Ее физическая причина состоит в том, что те частицы, которые находились очень близко друг к другу, встретятся почти сразу после начала движения, а те, что находились в контакте, прореагируют мгновенно.

В случае «серой» сферы на больших временах нет качественных отличий от случая «черной» сферы. Чтобы узнать поведение константы на больших временах, необходимо в формуле (10) заменить k_D на

$$\frac{kk_D}{k+k_D}.$$

Иная ситуация в случае малых времен. Главный член константы скорости будет таким: $K(t) = k\varphi(R) = \text{const}$. Итак, для «серой» сферы константа скорости не имеет в нуле особенностей (и вообще их не имеет). Физически это также очевидно. Действительно, даже если в начальный момент времени частицы находились в непосредственном контакте друг с другом, то бесконечно быстрой реакции не будет именно из-за «серости» сферы.

Выводы

1. На примере реакции $A + B \rightarrow C + V$ проведен последовательный учет силового взаимодействия между реагентами в многочастичной постановке задачи. Построено немарковское кинетическое уравнение теории встреч. Установлена его тождественность с функцией памяти, полученной в литературе из физических соображений.

2. На основе полученного немарковского кинетического уравнения рассмотрена задача Смолуховского о приконтактной реакции между твердыми сферами. Обнаруженному новому дополнительному вкладу в константу скорости дана прозрачная интерпретация. В результате было установлено, что для реагентов с твердой сердцевиной необходимо учитывать наличие начальных корреляций между ними.

3. Сформулирован класс начальных условий, допускающий корректный переход к рассмотрению реагентов с твердой сердцевиной. Установлена идентичность полученных выражений для константы скорости с известными результатами Смолуховского и Коллинза – Кимбала.

Список литературы

1. *Smoluchowski M.* Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider // *Z. Phys. Chem.* 1917. Vol. 92. P. 129.
2. *Waite T. R.* Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 107. No. 2. P. 463–470.
3. *Igoshin O. A., Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* Many-Particle Treatment of Nonuniform Reacting Systems $A + B \rightarrow C$ and $A + B \rightarrow C + D$ in Liquid Solutions // *Chem. Phys.* 1999. Vol. 244. No. 2–3. P. 371–385.
4. *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. No. 1–2. P. 99–133.
5. *Ivanov K. L., Lukzen N. N., Doktorov A. B., Burshtein A. I.* Integral Encounter Theories of Multistage Reactions // *I. Kinetic Equations.* 2001. Vol. 114. No. 4. P. 1754–1762.
6. *Doktorov A. B., Kipriyanov A. A.* Non-Markovian Kinetics Equations of Dissociation and Reversible Reactions $A + B \leftrightarrow C$ in Solutions // *Physica A.* 2003. Vol. 317. No. 1–2. P. 41–62.
7. *Kipriyanov A. A., Doktorov A. B.* General Kinetics Laws of Dissociation and Reversible Reaction $A + B \leftrightarrow C$ in Solutions // *Physica A.* 2003. Vol. 317. No. 1–2. P. 63–82.
8. *Collins F. G., Kimbal G. E.* Diffusion-Controlled Reaction Rates // *J. Colloid Sci.* 1949. Vol. 4. No. 4. P. 425–437.
9. *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. No. 1–2. P. 75–117.

Материал поступил в редколлегию 15.05.2007