

**А. А. Киприянов, А. А. Кадетов, 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: kadetov\_al@ngs.ru

## **ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРИЗАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫХ РАСТВОРАХ \***

Рассмотрен двухкомпонентный пространственно неоднородный раствор реагентов, находящихся в однородном континуальном растворителе. Для его описания использованы полученные нами ранее кинетические уравнения для случая пренебрежимо слабой химической реакции. Их решения позволили исследовать явление пространственной структуризации, обусловленное встречами реагентов разных сортов. Даны численные оценки характерных времен наблюдаемого эффекта.

*Ключевые слова:* двухкомпонентный раствор, пространственная структуризация

### **Введение**

Теоретическое изучение химических реакций, протекающих в пространственно неоднородных растворах, вызывает большой интерес как с точки зрения экспериментальных нужд, так и с прикладной точки зрения. Существующие в литературе кинетические уравнения [1], полученные в рамках полуинтуитивного подхода, в котором скорость изменения локальной концентрации является суммой вкладов от пространственной подвижности, индуцированной растворителем, и химической реакции, протекающей в окрестности точки наблюдения, не учитывают силового воздействия реагентов друг на друга при их встречах и поэтому не могут служить надежной основой для описания неоднородных систем.

Единственной надежной основой являются кинетические уравнения, полученные многочастичным методом. К настоящему времени наиболее развитым является многочастичный подход Вейта, основанный на рассмотрении раствора как «газа» реагентов, помещенного в континуальный раство-

ритель [2; 3]. В рамках такого подхода предлагались различные методы вывода бинарных кинетических уравнений [4–6]. Однако лучшим в плане высокой точности, простоты и возможности отказа от грубых модельных представлений явился метод, основанный на адаптации подходов неравновесной статистической механики к химически реагирующим системам [7]. В работе [8] было проведено рассмотрение необратимой реакции в двухкомпонентном пространственно неоднородном растворе с учетом силового взаимодействия между реагентами.

Однако сложность полученных уравнений в общем случае неоднородных систем не позволила выявить главные физические причины, определяющие эволюцию локальной концентрации реагентов. Поэтому в предыдущей работе [9] были рассмотрены пространственно неоднородные растворы с пренебрежимо слабой химической реакцией и для них получены марковские кинетические уравнения. В частности, для двухкомпонентного раствора, содержащего компоненты типа *A* и *B*, уравнения для локальных

---

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

концентраций  $n_A(\mathbf{r}, t)$  и  $n_B(\mathbf{r}, t)$  в предположении о локальной пространственной однородности имеют вид

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} - D_A \Delta \right) \bar{n}_A(\mathbf{r}, t) \cong \delta \left( \bar{n}_A^0(\mathbf{r}) \right) \\ & + \frac{D_A^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta n_A(\mathbf{r}, t) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \\ & + \frac{D_A V_{AA'}}{2} \Delta n_A^2(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} - D_B \Delta \right) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \cong \delta \left( \bar{n}_B^0(\mathbf{r}) \right) \\ & + \frac{D_B^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta n_A(\mathbf{r}, t) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \\ & + \frac{D_B V_{BB'}}{2} \Delta n_B^2(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Здесь  $D_A$  и  $D_B$  – коэффициенты макродиффузии реагентов  $A$  и  $B$  соответственно,  $n_A^0(\mathbf{r}) \cong n_A(\mathbf{r}, 0)$  и  $n_B^0(\mathbf{r}) \cong n_B(\mathbf{r}, 0)$  – начальные распределения реагентов в растворе, величина [9]

$$V_{AA'} = \int d^3 r \left( -e^{-\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r})} \right)$$

имеет размерность объема, где

$$\bar{U}_{AA'}(\mathbf{r}) \cong U_{AA'}(\mathbf{r}) / k_B T, \quad U_{AA'}(\mathbf{r}) -$$

потенциальная энергия взаимодействия реагентов в паре  $AA'$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Величины  $V_{AB}$  и  $V_{BB'}$  определяются аналогично.

Структура кинетических уравнений (1) следующая. Левая часть уравнений определяется макроскопическим движением реагентов, индуцированным растворителем. Первые слагаемые в правой части задают начальные условия локальных концентраций в формализме обобщенных функций. Вторые и третьи слагаемые описывают силовое воздействие на реагент во время встречи с реагентом другого и своего вида соответственно.

В отличие от традиционного описания кинетические уравнения (1) учитывают встречи реагентов разного типа. Подобные встречи связывают эволюции локальных концентраций  $n_A$  и  $n_B$ , индуцируя «перетекание» возможной пространственной неоднородности с одной компоненты на вторую. Такой физический эффект может найти свое применение в технологиях, требующих пространственной структуризации реагентов.

Для демонстрации такого эффекта нами будет рассмотрен пространственно неоднородный двухкомпонентный раствор, в котором учтены лишь встречи реагентов разных

видов. Для него найдено аналитическое решение кинетических уравнений для локальных концентраций, исследован случай одинаковых подвижностей реагентов, рассмотрен случай сильно различающихся подвижностей реагентов, приведены основные результаты работы и дана численная оценка наблюдаемых эффектов.

### Решение кинетических уравнений

Кинетические уравнения (1), в отличие от традиционного подхода, учитывают силовое воздействие реагентов друг на друга при макроскопических перемещениях. Поскольку рассматривается разбавленный раствор, то такое воздействие является слабым по сравнению с воздействием на реагент молекул растворителя, и его расчет может быть проведен в рамках бинарной теории [9]. Однако, несмотря на слабость, учет встреч реагентов между собой может быть принципиально важным, обеспечивающим появление новых физических эффектов. Такой физический эффект наблюдается, например, в двухкомпонентном растворе, если начальное распределение реагентов  $A$  является однородным (и потому равновесным), а начальное распределение реагентов  $B$  – пространственно неоднородным. Из-за встреч реагентов  $A$  и  $B$  однородное равновесное распределение реагентов  $A$  будет нарушаться, образуя пространственную структуру, схожую со структурой реагентов  $B$ . И только через достаточно большое время, когда распределение реагентов  $B$  станет однородным, распределение реагентов  $A$  вновь вернется к равновесному состоянию.

Для грубого описания такого эффекта, очевидно, можно пренебречь встречами реагентов одного вида, что заметно упрощает кинетические уравнения рассматриваемой системы. При этом они принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} - D_A \Delta \right) \bar{n}_A(\mathbf{r}, t) \cong \delta \left( \bar{n}_A^0(\mathbf{r}) \right) \\ & + \frac{D_A^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta n_A(\mathbf{r}, t) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \\ & \left( \frac{\partial}{\partial t} - D_B \Delta \right) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \cong \delta \left( \bar{n}_B^0(\mathbf{r}) \right) \\ & + \frac{D_B^2 V_{AB}}{D_A + D_B} \Delta n_A(\mathbf{r}, t) \bar{n}_B(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

Начальное распределение реагентов  $A$  принимается однородным, а распределение реа-

гентов  $B$  принимается неоднородным вдоль некоторой оси  $X$ :

$$n_A^0(x) = [A];$$

$$n_B^0(x) = n_B^0(x) = [B] \left( 1 + \lambda \exp\left(-x^2/a^2\right) \right)$$

Здесь  $[A]$  и  $[B]$  – средние концентрации реагентов  $A$  и  $B$  в растворе,  $a$  – параметр, характеризующий начальную ширину распределения реагентов  $B$ ,  $\lambda$  – безразмерный параметр, характеризующий интенсивность неоднородности.

Для наблюдения эффекта пространственной структуризации реагентов  $A$  сосредоточим свое внимание на расчете локальной концентрации  $n_A(x, t)$ . Такой расчет можно провести на основе уравнений (2), воспользовавшись благодаря малости вклада встреч реагентов  $A$  и  $B$  теорией возмущений:

$$n_A(x, t) = n_{A0}(x, t) + \delta n_A(x, t);$$

$$n_B(x, t) = n_{B0}(x, t) + \delta n_B(x, t);$$

Главные члены этого разложения  $n_{A0}(x, t)$  и  $n_{B0}(x, t)$  описывают кинетику двухкомпонентного раствора без учета встреч реагентов  $A$  и  $B$  и соответствуют его описанию в традиционном подходе:

$$\left( \partial_t - D_A \partial_x^2 \right) n_{A0}(x, t) = \delta n_A(x, t); \quad (3)$$

$$\left( \partial_t - D_B \partial_x^2 \right) n_{B0}(x, t) = \delta n_B(x, t);$$

Явный вид этих функций легко находится решением уравнений (3):

$$n_{A0}(x, t) = \hat{G}_0^A(x) [A] = \theta(x) [A];$$

$$n_{B0}(x, t) = \hat{G}_0^B(x) [B] \left( 1 + \lambda \exp\left(-x^2/a^2\right) \right) = \theta(x) [B] \times$$

$$\times \left( 1 + \lambda a \sqrt{x^2 + 4D_B t} \exp\left(-x^2/(x^2 + 4D_B t)\right) \right). \quad (4)$$

При получении вторых равенств был использован явный вид диффузионных одномерных пропагаторов  $\hat{G}_0^A$  и  $\hat{G}_0^B$ , которые определяются соотношениями

$$\left( \partial_t - D_A \partial_x^2 \right) \hat{G}_0^A = \hat{I};$$

$$\left( \partial_t - D_B \partial_x^2 \right) \hat{G}_0^B = \hat{I}.$$

Здесь  $\hat{I}$  – единичный (тождественный) оператор. Поскольку согласно (4) главный член  $n_{A0}(x, t)$  является величиной, не зависящей от координаты, тогда вся информация о возникающей неоднородности в распреде-

лении реагентов  $A$  содержится в добавке  $\delta n_A(x, t)$ , которая описывает отклонение концентрации  $n_A(x, t)$  от равновесной. Уравнение для нее следует из (2) и имеет вид

$$\left( \partial_t - D_A \partial_x^2 \right) \delta n_A(x, t) = \frac{D_A^2 V_{AB}}{D_A + D_B} [A] \partial_x^2 n_{B0}(x, t); \quad (5)$$

Используя полученное уравнение, нетрудно показать, что полное отклонение числа частиц во всем объеме от равновесного равно нулю:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta n_A(x, t) dx = 0. \quad (6)$$

Неоднородное уравнение (5) решается в элементарных функциях (прил.):

$$\delta n_A(x, t) = \frac{\lambda D_A^2 V_{AB}}{D_A^2 - D_B^2} [A] [B] \times$$

$$\times \left( \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_A t}} e^{-\frac{x^2}{a^2 + 4D_A t}} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_B t}} e^{-\frac{x^2}{a^2 + 4D_B t}} \right). \quad (7)$$

Чтобы понять характер исследуемой метаморфозы, рассмотрим два предельных случая.

### Случай равных коэффициентов диффузии

Рассмотрим раствор, в котором реагенты  $A$  и  $B$  имеют одинаковую подвижность ( $D_A = D_B = D$ ). При этом формула (7) упрощается:

$$\delta n_A(x, t) = -\lambda V_{AB} D a [A] [B] \times$$

$$\times \left( 1 - \frac{2x^2}{a^2 + 4Dt} \right) \frac{\exp\left(-x^2/(x^2 + 4Dt)\right)}{\sqrt{x^2 + 4Dt}}.$$

Дальнейшее исследование удобнее проводить, если ввести безразмерные время и координату:

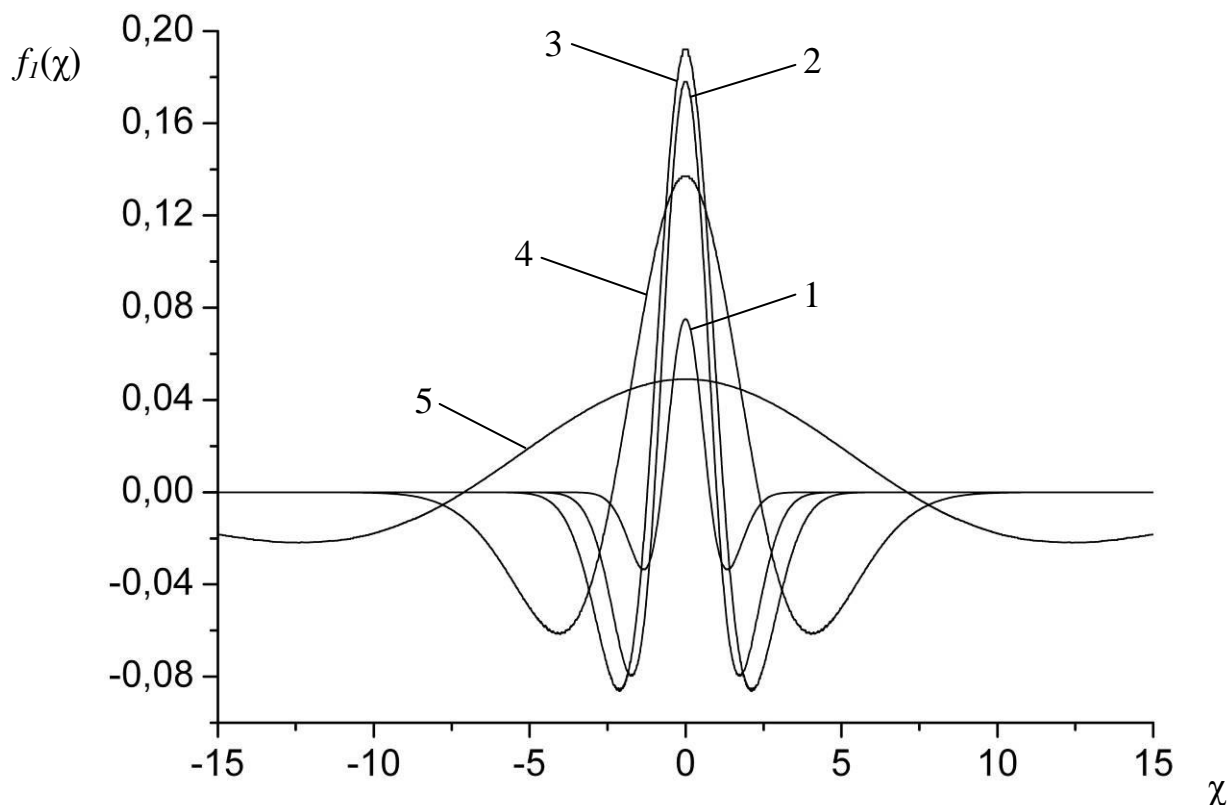
$$\tau = 2Dt/a^2; \quad \chi = x/a.$$

В этих переменных отклонение определяется выражением

$$\delta n_A(x, \tau) = -V_{AB}/2 [A] [B] \tau \left( \chi + 2\tau \right)^{3/2} \times$$

$$\times \left( -2\chi^2 / (\chi + 2\tau) \right) \exp\left(-\chi^2 / (\chi + 2\tau)\right)$$

На рис. 1 представлен расчет зависимости величины  $f_1 = -2\delta n_A / (V_{AB} [A] [B])$  от безразмерной координаты  $\chi$  в разные момен-



Кривая 1 при  $\tau = 0,1$   
 Кривая 2 при  $\tau = 0,5$   
 Кривая 3 при  $\tau = 1$   
 Кривая 4 при  $\tau = 5$   
 Кривая 5 при  $\tau = 50$

Рис. 1. Отклонение от равновесной концентрации реагента А в случае равных подвижностей

ты времени для случая отрицательного значения параметра  $V_{AB}$ . Видно, что из-за воздействия реагентов  $B$  реагенты  $A$  начинают переходить в центральную область из близлежащих участков, в результате в центре возникает пик, а по бокам – провалы. Величина этого пика есть

$$\delta n_A(x, \tau) \approx -\lambda V_{AB} / 2 \sqrt{\pi D \tau} \exp(-x^2 / 4D\tau), \quad (8)$$

а время  $\tau_m$ , когда он достигает максимума, равно  $\tau_m = 1$ . Это время и является временем рождения и роста неоднородности. Из расчета также видно, что характерное время спада максимума также порядка  $\tau_m$ . Объясняется это тем, что в случае равных коэф-

фициентов диффузии нет другого параметра, имеющего размерность времени.

Оценим теперь ширину пика. За ширину пика будем брать ширину на полувысоте, что является стандартным, широко используемым определением. Тогда из равенства  $\delta n_A(x_A/2, \tau) = \delta n_A(x_B/2, \tau)$  следует приближенное выражение для искомой ширины пика:

$$w_A \approx 0,9\sqrt{1+2\tau}.$$

Для сравнения заметим, что в рамках используемого определения ширина распределения реагентов  $B$  равна  $w_B \approx 1,7\sqrt{1+2\tau}$ . Таким образом, пик в распределении реа-

гентов  $A$  со временем уширяется, оставаясь, однако, всегда почти в два раза уже пика распределения реагентов  $B$ .

Далее рассмотрим пространственные и временные параметры провалов. Для каждого провала характеристической точкой является точка, в которой отклонение  $\delta n_A$  достигает минимума. Эти точки находятся стандартным образом и имеют координаты

$$\chi_2 = -\chi_1 = \sqrt{3(\tau + 2\tau)} / 2. \quad (9)$$

Соответственно значения минимумов отклонения  $\delta n_A$  есть

$$\begin{aligned} \delta n_A(\chi_2, \tau) &= \delta n_A(\chi_1, \tau) = \\ &= \lambda V_{AB} \left[ \frac{\tau}{\tau + 2\tau} \right]^{3/2}. \end{aligned}$$

Теперь полезно найти отношение амплитуд пика и провалов, учитывая (8):

$$\left| \frac{\delta n_A(\chi_1, \tau)}{\delta n_A(\chi_2, \tau)} \right| = e^{3/2} / 2 \approx 2,3. \quad (10)$$

Таким образом, отношение амплитуд не зависит от времени. Поэтому рождение и расплывание провалов синхронно с рассмотренной ранее эволюцией пика и имеет те же самые временные характеристики. Пространственные характеристики провала задаются точками (9) и шириной провала  $w_d$ . Последнюю величину определим на основе соотношения (6) следующим образом:

$$w_d |\delta n_A(\chi_2, \tau)| = \psi_A / 2 |\delta n_A(\chi_1, \tau)| \quad (11)$$

Из этого определения и равенства (10) следует, что значения ширины пика и провалов почти совпадают ( $w_d \approx w_A$ ).

В заключение заметим, что стандартное определение ширины, используемое выше, неудобно для исследования функции  $\delta n_A(\chi, \tau)$  в общем случае, поскольку приводит к трансцендентному уравнению. Поэтому для ширины пика отклонения реагентов  $A$  мы введем следующую эффективную ширину:  $w_{\text{eff}} = 2\chi_0$ , где  $\chi_0$  – корень уравнения  $\delta n_A(\chi_0, \tau) = 0$ . В рассматриваемом случае одинаковой подвижности эффективная ширина

$$w_{\text{eff}} = \sqrt{2} \sqrt{1 + 2\tau} \approx 1,5 w_A,$$

т. е. в полтора раза больше стандартной ширины. Однако для качественного исследова-

ния эволюции отклонения  $\delta n_A(\chi, \tau)$  это обстоятельство несущественно.

### Случай малоподвижных реагентов $B$

Рассмотрим раствор, в котором реагенты  $B$  малоподвижны ( $D_B \ll D_A$ ). Примером такой системы может служить раствор, содержащий ионы легкого металла и тяжелого полимера. При этом формула (7) упрощается, к сожалению, незначительно:

$$\begin{aligned} \delta n_A(\chi, \tau) &= \lambda V_{AB} \left[ \frac{\tau}{\tau + 2\tau} \right] \times \\ &\times \left( \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_A \tau}} e^{-\frac{\chi^2}{a^2 + 4D_A \tau}} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_B \tau}} e^{-\frac{\chi^2}{a^2 + 4D_B \tau}} \right). \end{aligned}$$

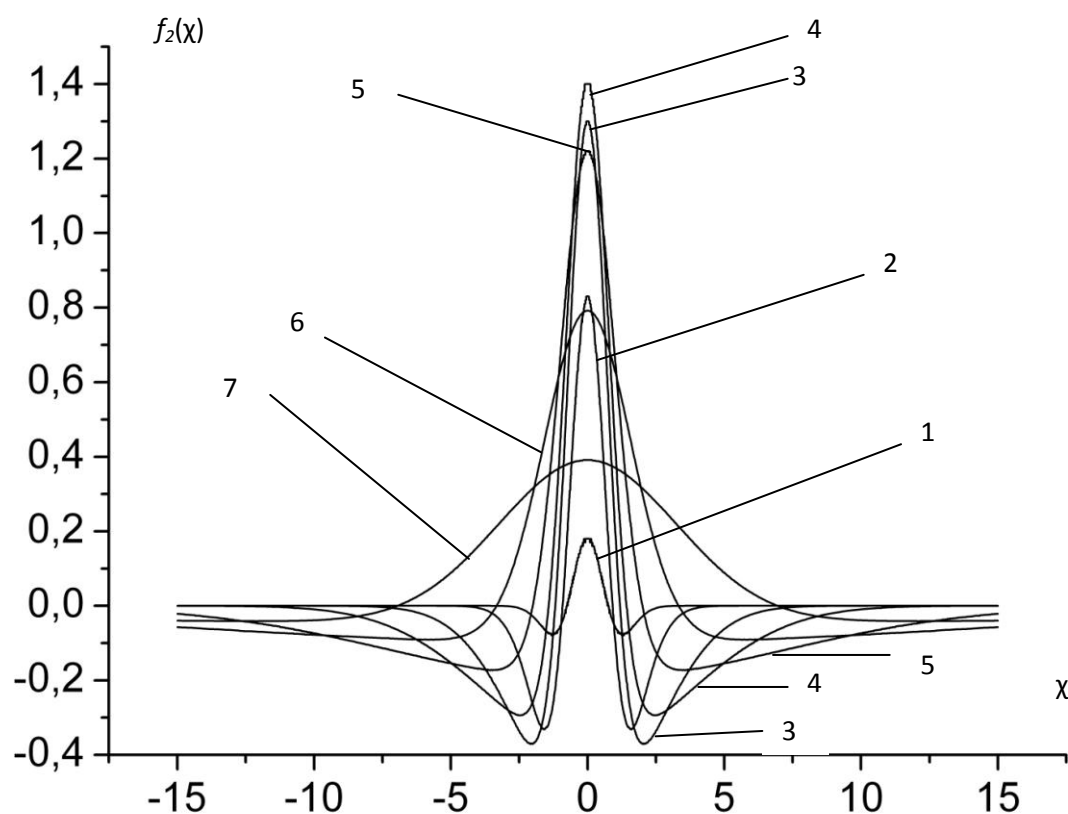
Для дальнейшего исследования введем следующие безразмерные параметры:

$$\tau = 2D_A t / a^2; \quad \chi = x/a; \quad \gamma = D_B / D_A \ll 1.$$

Использование их позволяет представить полученное выражение для  $\delta n_A$  в более удобном виде:

$$\begin{aligned} \delta n_A(\chi, \tau) &= \lambda V_{AB} \left[ \frac{\tau}{\tau + 2\tau} \right] \times \\ &\times \left( \frac{\exp(-\chi^2 / (\tau + 2\tau))}{\sqrt{1 + 2\tau}} - \frac{\exp(-\chi^2 / (\tau + 2\gamma\tau))}{\sqrt{1 + 2\gamma\tau}} \right). \end{aligned}$$

На рис. 2 представлен расчет зависимости величины  $f_2 = -2\delta n_A / (\psi_{AB} \left[ \frac{\tau}{\tau + 2\tau} \right])$  от безразмерной координаты  $\chi$  в разные моменты времени для случая отрицательного значения параметра  $V_{AB}$  и  $\gamma = 0,01$ . Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что пространственные структуры возникающих неоднородностей в распределении реагентов  $A$  схожи в обоих случаях. Однако эволюция распределения реагентов  $A$  в рассматриваемом случае существенно богаче. Неоднородность рождается на малых временах ( $\tau \ll 1$ ) и растет на временах  $\tau$  порядка единицы ( $\tau \sim 1$ ) (см. кривые 1 и 2). На временах  $1 \ll \tau \ll 1/\gamma = 100$  пик «живет» почти не изменяясь, а провалы за счет диффузии в них реагентов из соседних областей отходят от пика на бесконечность (см. кривые 3 и 4). Вследствие этого сначала достигается наибольшая глубина провалов, а только потом наибольшая высота пика. На временах  $\tau$  порядка  $1/\gamma = 100$  начинается расплывание пика (см. кривые 5 и 6). На временах  $\tau \gg 100$  провалы почти не видны (см. кривую 7), а пик фактически повторяет распределение реагентов  $B$ , в отличие от случая одинаковой подвижности, в котором ширина пика при всех временах в два раза меньше ширины распределения



- Кривая 1 при  $\tau = 0,1$
- Кривая 2 при  $\tau = 1$
- Кривая 3 при  $\tau = 5$
- Кривая 4 при  $\tau = 13$
- Кривая 5 при  $\tau = 50$
- Кривая 6 при  $\tau = 200$
- Кривая 7 при  $\tau = 1000$

Рис. 2. Отклонение от равновесной концентрации реагента А в случае малоподвижных реагентов В

реагентов В. Также заметим, что в случае одинаковой подвижности неоднородность, не успев достиг «зрелого» возраста, начинает расплываться. Поэтому в случае малоподвижных реагентов В пространственная структуризация реагентов А выражена значительно ярче, что нетрудно видеть при сопоставлении рис. 1 и 2. Таким образом, из приведенного анализа численных расчетов следует, что аналитическое рассмотрение отклонения  $\delta n_A(x, \tau)$  удобно проводить в двух временных интервалах: 1)  $0 < \tau \ll \gamma^{-1}$  и 2)  $1 \ll \tau < \infty$ , которые имеют общую область пересечения  $0 \ll \tau \ll \gamma^{-1}$ , описывающую эволюцию «зрелой» неоднородности.

В первом временном интервале ( $0 < \tau \ll \gamma^{-1}$ )

происходит рождение неоднородности и ее рост до «зрелого» возраста, причем можно полностью игнорировать движение реагентов В ( $\gamma = 0$ ). При этом величина пика задается выражением

$$\delta n_A(x, \tau) \approx -\lambda V_{AB} \frac{A}{B} \left( \frac{x}{\sqrt{4\tau}} \right)^2,$$

а его рост продолжается с течением времени во всем рассматриваемом интервале. Если ширину пика характеризовать эффективной шириной  $w_{\text{eff}}$ , то она задается равенством

$$w_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{4\tau}{\ln(1 + 2\tau)}} \quad (12)$$

Нетрудно видеть, что  $w_{\text{eff}}$  растет со временем, однако медленнее, чем в случае одинаковой подвижности. Действительно, в рассматриваемом случае покоящихся реагентов  $B$  эффективная ширина пика отличается на множитель  $\left(\frac{\tau}{\gamma}\right)^{1/2} \sqrt{\ln \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)}$ . Этот множитель монотонно падает от 1 до 0 с ростом  $\tau$ . Обратим внимание, что ширина пика реагентов  $A$  стремится к ширине пика покоящихся реагентов  $B$ , поэтому при больших временах ( $\tau \gg 1$ ) эффективная ширина  $w_{\text{eff}} \gg w_A$ .

Пространственно-временные параметры провалов находятся аналогично случаю одинаковой подвижности. Максимальная глубина провала достигается в точках

$$\chi_2 = -\chi_1 = \sqrt{3 \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)^{-1} \ln \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)} / 2.$$

Соответственно отношение амплитуд пика и провалов есть

$$\left| \frac{\delta n_A(\chi, \tau)}{\delta n_A(\chi_2, \tau)} \right| = \frac{\left(1 + 2\tau - 1\right) \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)^{\gamma \left(\frac{\tau}{\gamma} + 1\right)}}{2\tau}.$$

Это позволяет по рецепту, аналогичному (11), найти ширину провала:

$$w_d = \left| \frac{\delta n_A(\chi, \tau)}{\delta n_A(\chi_2, \tau)} \right| \frac{w_{\text{eff}}}{2} = \frac{\sqrt{1 + 2\tau - 1}}{4\tau} \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)^{\gamma \left(\frac{\tau}{\gamma} + 1\right)} w_{\text{eff}}. \quad (13)$$

Из полученного результата следует, что при малых временах  $\tau$  ширина провала примерно в 2,3 раза больше эффективной ширины пика. При больших значениях  $\tau$  это отношение растет как  $\sqrt{\tau/2}$ , что связано с распылением провалов даже при покоящихся реагентах  $B$ .

Во втором временном интервале

$$(1 \ll \tau < \infty)$$

происходит дальнейшее развитие «зрелой» неоднородности до полной ее деградации. При этом величина пика задается выражением

$$\delta n_A(\chi, \tau) \approx -\lambda V_{AB} \left[ \frac{\tau}{\gamma} + 2\tau \right]^{1/2},$$

а его величина падает на временах  $\gamma\tau \sim 1$ . Максимальное значение пика реализуется при  $\tau_m \approx \gamma^{-2/3} / 2 \gg 1$ , т. е. эта точка лежит в рассматриваемом интервале. Эффективная ширина пика задается равенством

$$w_{\text{eff}} = \sqrt{2 \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right) \ln \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)}. \quad (14)$$

В области  $1 \ll \tau \ll \gamma^{-1}$ , являющейся обшей для рассматриваемых временных ин-

тервалов, формулы (12) и (14) совпадают с точностью до главных членов разложения. При больших значениях  $\tau$  (за пределами области) рост эффективной ширины выходит на корневой закон ( $\alpha\sqrt{\tau}$ , где  $\alpha$  – некоторая постоянная).

Пространственно-временные параметры провалов рассчитываются аналогично предыдущему случаю. Максимальная глубина провалов достигается в точках

$$\chi_2 = -\chi_1 = \sqrt{3 \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right) \ln \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)} / 2.$$

Соответственно, отношение амплитуд пика и провалов есть

$$\left| \frac{\delta n_A(\chi, \tau)}{\delta n_A(\chi_2, \tau)} \right| = \sqrt{\frac{2\tau}{1 + 2\gamma\tau}}.$$

Используя этот результат в определении (13) для эффективной ширины провала имеем:

$$w_d = \sqrt{\frac{\tau}{2 \left(\frac{\tau}{\gamma} + 2\tau\right)}} w_{\text{eff}}.$$

Таким образом, при распаде неоднородности ширина провала больше эффективной ширины пика в  $\gamma^{-1/2} / 2$  раз.

## Заключение

Сформулируем основные результаты и дадим численную оценку для характерных времен наблюдаемого эффекта.

Исследовано явление пространственной структуризации, обусловленное встречами реагентов разных сортов. Это явление не может быть описано в рамках стандартных кинетических уравнений, поскольку они игнорируют силовое воздействие реагентов друг на друга при встрече.

Эффект пространственной структуризации наблюдается, например, при рассмотрении двухкомпонентного раствора, где из-за встреч реагентов разных сортов возможна пространственная структуризация первоначально однородной компоненты (реагенты  $A$ ) второй неоднородной компонентой (реагенты  $B$ ). Наибольший эффект реализуется для малоподвижных реагентов  $B$ . Для примера: если подвижность реагентов  $B$  в сто раз меньше ( $\gamma = 0,01$ ) подвижности реагента  $A$  ( $D_B \sim 5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_A \sim 5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), а начальная ширина неоднородности  $a \sim 1$  мм, то время зарождения неоднородности реагента  $A$  – порядка  $a^2/D_A \sim 3$  мин,

время жизни – порядка  $a^2\gamma^{-2/3}/2D_A \sim 30$  мин, а время распада неоднородности – порядка  $a^2/D_B \sim 5$  ч.

При увеличении подвижности реагента  $B$  эффект структуризации будет ослабевать. Так, в случае одинаковых подвижностей, как показывает численный расчет, эффект ослабевает в семь раз. При этом все вышеперечисленные времена становятся одного порядка ( $\sim 3$  мин).

### Приложение

Покажем, каким образом решается уравнение (5). Для этого с учетом (4) перепишем его в виде

$$\begin{aligned} \left( \partial_t - D_A \partial_x^2 \right) \delta n_A(x, t) &= \\ &= \frac{D_A V_{AB}}{D_A + D_B} \left[ \partial_x^2 \hat{G}_0^B \right] \delta \left( n_B^0(x) \right). \end{aligned}$$

Его формальное решение есть

$$\begin{aligned} \delta n_A(x, t) &= \\ &= \frac{D_A V_{AB}}{D_A + D_B} \left[ \partial_x^2 \hat{G}_0^B \right] \delta \left( n_B^0(x) \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Из уравнений, определяющих пропагаторы, легко получить соотношение

$$\hat{G}_0^A D_A \partial_x^2 = \hat{G}_0^A \partial_t - \hat{I}.$$

С помощью этого соотношения формулу (15) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \delta n_A(x, t) &= \\ &= \frac{D_A V_{AB}}{D_A + D_B} \left[ \partial_x^2 \right] \\ &\times \left( \hat{G}_0^A \partial_t \hat{G}_0^B - \hat{G}_0^B \right) \delta \left( n_B^0(x) \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Используя свойства свертки и резольвентное соотношение [10], операторную конструкцию  $\hat{G}_0^A \partial_t \hat{G}_0^B - \hat{G}_0^B$  можно упростить. Для этого рассмотрим ее преобразование Лапласа по времени:

$$\left( \hat{G}_0^A \partial_t \hat{G}_0^B - \hat{G}_0^B \right) = s \hat{G}_0^{AL} \hat{G}_0^{BL} - \hat{G}_0^{BL}.$$

Здесь  $s$  – лапласовская переменная, верхний индекс  $L$  означает лапласовский образ. В этом представлении операторы  $\hat{G}_0^{AL}$  и  $\hat{G}_0^{BL}$  действуют только на пространственные переменные,  $s$  является параметром. Эти операторы определяются следующими уравнениями:

$$\left( -D_A \partial_x^2 \right) \hat{G}_0^{AL} = \hat{I}; \quad \left( -D_B \partial_x^2 \right) \hat{G}_0^{BL} = \hat{I}.$$

Их решение известно:

$$\hat{G}_0^{AL}(x', s) = \frac{1}{\sqrt{4D_A s}} e^{-|x-x'| \sqrt{\frac{s}{D_A}}}.$$

Для  $\hat{G}_0^{BL}$  решение аналогично. Введем вспомогательную функцию

$$G_0^{*L}(x', s) = \frac{1}{\sqrt{4s}} e^{-|x-x'| \sqrt{s}}.$$

Очевидно, что она также является ядром свободного пропагатора для коэффициента диффузии  $D = 1$ . Заметим, что

$$\begin{aligned} \hat{G}_0^{AL}(x) &= \frac{1}{D_A} G_0^{*L} \left( s_A = \frac{s}{D_A} \right); \\ \hat{G}_0^{BL}(x) &= \frac{1}{D_B} G_0^{*L} \left( s_B = \frac{s}{D_B} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Известно, что для любого свободного пропагатора  $\hat{G}_0^L(x)$ , действующего на набор пространственных переменных  $q$  выполняется резольвентное соотношение [10]

$$\hat{G}_0^L(x_1) \hat{G}_0^L(x_2) = \frac{\hat{G}_0^L(x_1) \hat{G}_0^L(x_2)}{s_2 - s_1}. \quad (18)$$

С учетом (17) и (18) имеем:

$$\begin{aligned} s \hat{G}_0^{AL}(x) \hat{G}_0^{BL}(x) &= \frac{s}{D_A D_B} \hat{G}_0^{*L}(x_A) \hat{G}_0^{*L}(x_B) \\ &= \frac{s}{D_A D_B} \frac{\hat{G}_0^{*L}(x_A) \hat{G}_0^{*L}(x_B)}{s_B - s_A} \\ &= \frac{D_A \hat{G}_0^{AL}(x) - D_B \hat{G}_0^{BL}(x)}{D_A - D_B}. \end{aligned}$$

Восстанавливая оригинал, получим искомое упрощение для рассматриваемой конструкции:

$$\begin{aligned} \hat{G}_0^A \partial_t \hat{G}_0^B &= \frac{D_A \hat{G}_0^A - D_B \hat{G}_0^B}{D_A - D_B}; \\ \hat{G}_0^A \partial_t \hat{G}_0^B - \hat{G}_0^B &= \frac{D_A}{D_A - D_B} \left( \hat{G}_0^A - \hat{G}_0^B \right). \end{aligned}$$

Таким образом, формулу (16) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \delta n_A(x, t) &= \\ &= \frac{D_A^2 V_{AB}}{D_A^2 - D_B^2} \left[ \partial_x^2 \left( \hat{G}_0^A - \hat{G}_0^B \right) \right] \delta \left( n_B^0(x) \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Применив второе из соотношений (4), получаем окончательное решение уравнения (5)



$$\delta n_A(\mathbf{r}, t) = \frac{\lambda D_A^2 V_{AB}}{D_A^2 - D_B^2} \left[ \mathbf{A} \mathbf{B} \right] \times \left( \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_A t}} e^{-\frac{x^2}{a^2 + 4D_A t}} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + 4D_B t}} e^{-\frac{x^2}{a^2 + 4D_B t}} \right)$$

Заметим, что данные выкладки легко обобщаются на трехмерный случай заменой оператора  $\partial_x^2$  оператором Лапласа  $\Delta$ . Формула (19) остается справедливой лишь с той разницей, что функции зависят от радиуса-вектора  $\vec{r}$ .

### Список литературы

1. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
2. Waite T. R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // Phys. Rev. 1957. Vol. 107. P. 463–470.
3. Waite T. R. General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 103–106.
4. 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.
5. Molski A., Keizer J. Kinetics of Nonstationary Diffusion-Influenced Reversible Reac-

tions in Solution // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96 P. 1391–1398.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. Кадетов А. А., Киприянов А. А., Докторов А. Б. Кинетические уравнения для локальных концентраций реагентов в пространственно неоднородных растворах // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2009. Т. 4, вып. 3. С. 78–87.

10. 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.

Материал поступил в редколлегию 14.04.2009

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

### SPATIAL STRUCTURIZATION OF LOCAL CONCENTRATION OF REACTANTS IN SPATIALLY INHOMOGENEOUS SOLUTIONS

A two-component spatially inhomogeneous solution of reactants placed in a homogeneous continual solvent is considered. To describe it, we use the kinetic equations earlier derived by the authors for negligibly weak chemical reaction. The solution of the equations has made it possible to study the phenomenon of spatial structurization due to the encounters of reactants of different kinds. Numerical evaluation of the characteristic times of the observed effect is given.

*Keywords:* two-component solution, spatial structurization.