



М.Г.Кучеренко

## БРОУНОВСКИЕ БЛУЖДЕНИЯ И КИНЕТИКА АННИГИЛЯЦИИ ОДНОСОРТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

В работе развивается формализм описания кинетики аннигиляции одинаковых квазичастиц на основе методов теории броуновского движения. Определена вероятность выживания частицы для данной реализации ее винеровской траектории. Наблюдаемые временные изменения вероятности представлены как средние по реализациям различных траекторий случайного блуждания. Рассмотрен вариант описания кинетики, учитывающий дисперсию объема винеровой зоны. Произведен анализ влияния малообъемных винеровых зон на асимптотическую стадию кинетики и установлена связь с процессом делокализации частицы. Подтвержден вывод ряда авторов об установлении традиционного кинетического режима

Смолуховского для промежуточной асимптотики в бимолекулярной реакции аннигиляции односортовых частиц, т.е. отсутствии стадии “флуктуационной кинетики”. Приведено сравнительное описание проблемы в терминах трехчастичных корреляционных функций.

Кинетика бимолекулярных реакций с участием частиц одного сорта в условиях диффузионного контроля скорости ее протекания исследована в классической работе Смолуховского [1] в приближении парных корреляций [2]. Необходимость более детального изучения проблемы в общем случае привела к появлению работ [3]-[6], в которых концепция флуктуационной кинетики Зельдовича-Овчинникова [5,7] применялась для анализа реакции в системе одинаковых частиц. Авторы работ [8,9] показали, что многие результаты флуктуационной теории реакций могут быть воспроизведены при использовании в кинетических задачах методов теории броуновского движения частиц. В данной работе мы реализуем такой подход в проблеме описания развития во времени реакции парной аннигиляции частиц (квазичастиц) одного сорта:  $A + A \rightarrow 0$ .

Рассмотрим систему из  $N$  частиц, совершающих случайные блуждания в пространстве размерности  $d$ , причём число  $N$  может изменяться со временем  $t$ , т.е.  $N = N(t)$  - как в результате спонтанного исчезновения частиц, так и в результате некоторой реакции, протекающей с их участием. Под частицами сорта  $A$  будем подразумевать и электронные возбуждения (экситоны), локализованные на молекулах-носителях и способные мигрировать в среде либо вместе с носителем (материальная диффузия), либо посредством «перескока» с одной молекулы на другую (резонансная безызлучательная передача энергии электронного возбуждения). Мы произведем анализ кинетики реакции  $A + A \rightarrow 0$ , следуя логике работы [9], в которой изучалась кинетика гибели частиц  $A$  на ненасыщаемых ловушках  $B$ :  $A + B \rightarrow B$ .

Вероятность выживания  $\rho$  броуновской частицы радиуса  $r_0$  к моменту времени  $t$ , стартовавшей из начала координат  $r_0=0$  и движущейся

по винеровской траектории  $r_w(t)$  может быть представлена через интеграл Винера

$$\rho_{\{R_w\}}(t) = \left\langle \exp \left\{ - \int_0^{t} \sum_{j=1}^{N(t)-1} U \left[ r_w(t') - R_w^{(j)}(t') \right] dt' \right\} \right\rangle \quad (1)$$

Угловые скобки в (1) означают усреднение по различным реализациям винеровской траектории  $r_w(t)$ . Функция  $U(r)$  из (1) играет роль “потенциала взаимодействия” в уравнении для плотности вероятности обнаружения частицы  $P_{\{R_w\}}(r,t)$ .

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{\{R_w\}}(r,t) = D \Delta P_{\{R_w\}}(r,t) - \sum_{j=1}^{N(t)-1} U(r - R_w^{(j)}) P_{\{R_w\}}(r,t),$$

$$U(r) = 0 \quad \text{при } r > r_0$$

$$U(r) = \infty \quad \text{при } r \leq r_0$$

$$P_{\{R_w\}}(r,0) = \delta(r).$$

Множество  $\{R_w\}$  представляет собой набор винеровских траекторий остальных  $N-1$  частиц, а  $D$  - коэффициент диффузии. Результирующую вероятность выживания  $\rho(t)$  получаем усреднением (1) по реализациям  $\{R_w\}$ .

Выполним первым именно это усреднение. Избежать гибели выделенная частица может только в том случае, если на пути ее блуждания  $r_w(t)$  не встретится ни одной частицы - партнера по реакции. Это означает, что  $r_0$ -окрестность изображающей точки винеровой траектории  $r_w(t)$  будет пустой. Назовем зоной Винера  $r_0$ -окружение всей выделенной к моменту  $t$  траектории броуновской частицы (“сосиска Винера” в [9]). Случайные перемещения реагентов приводят к пуассоновскому распределению  $\tilde{P}_j$  их в матрице (по крайней мере

для вероятности  $\tilde{P}_0$  отсутствия частицы в данном микрообъеме и  $\tilde{P}_1$  - вероятности обнаружения только одной частицы).

В результате усреднения по реализациям набора винеровских траекторий  $\{R_W\}$  получаем функцию  $\rho_W(t)$ , которая представляет собой случайную величину, зависящую от броуновского движения одной частицы. В то же время это движение влияет на состояние всех остальных частиц системы. Таким образом мы приходим к задаче о самосогласованном поле  $\rho_W$ . Величина  $\rho_W(t)$  представляется произведением пуассоновских факторов  $\tilde{P}_0$ .

$$\rho_W(t) = \exp[-n_0 \rho_W(\Delta t) \Delta v(\Delta t, 0)] \dots \exp[-n_0 \rho_W(t) \Delta v(t, t - \Delta t)] \quad (2)$$

где  $n_0$  - начальная концентрация;  $\Delta t$  - промежуток времени, достаточно малый, чтобы считать концентрацию частиц в нем  $n(t) = n_0 \rho_W(t)$  неизменной;  $\Delta v(t, t')$  - прирост объема зоны Винера  $v(t)$  за время  $t - t'$ . Очевидно, что  $v(t)$  представляет собой случайную величину, равно как и  $\rho_W(t)$ . Суть дальнейших преобразований (2) - выражение  $\rho_W(t)$  через  $v(t)$  и усреднение  $\rho_W$  по реализациям винеровских траекторий  $r_W(t)$  выделенной частицы.

Гладкость функций  $\rho_W(t)$  и  $v(t)$  может представляться сомнительной. По этой причине, последующие процедуры с этими величинами будем производить подвергнув их предварительному сглаживанию. В результате этого произведение (2) записывается в краткой символической форме

$$\rho_W(t) = \exp \left[ -n_0 \int_0^t \rho_W(t') \frac{dv}{dt'} dt' - \frac{t}{\tau_0} \right] \quad (3)$$

где  $\tau_0$  - время жизни возбуждённого электронного состояния, определяемое лишь процессом его спонтанной дезактивации (но не аннигиляцией квазичастиц). Выражение (3), строго говоря, следует понимать как условную запись дискретных соотношений

$$\int_0^t \rho_W(t') \frac{dv}{dt'} dt' = \sum_i \rho_W(i\Delta t) \Delta v[i\Delta t, (i-1)\Delta t]$$

Слагаемое  $t/\tau_0$  в показателе (3) учитывает спонтанную (монокронную) дезактивацию нестабильных частиц, однородную по системе.

Формальное дифференцирование (3) позволяет получить для сглаженного аналога  $\rho_W(t)$  следующее дифференциальное уравнение

$$\dot{\rho}_W = -\frac{t}{\tau_0} \rho_W - n_0 \left( \frac{dv}{dt} \right) \rho_W^2 \quad (4)$$

По своему виду (4) напоминает соответствующее уравнение формальной кинетики, но отличается от последнего тем, что содер-

жит не средние величины  $\rho_W(t)$  и  $K(t) = \langle \dot{v}(t) \rangle$ , а их случайные значения (реализации).

Решение (4) напоминает традиционную зависимость, если игнорировать только что приведенное замечание

$$\rho_W(t) = \frac{\rho_0(t)}{1 + n_0 \tilde{v}(t)}, \quad (5)$$

где  $\rho_W(t) = \frac{\rho_0(t)}{1 + n_0 \tilde{v}(t)}$ ;  $\tilde{v}(t) = \int_0^t \rho_0(t') \frac{dv}{dt'} dt$ .

Результирующий закон дезактивации получаем после усреднения (5) по реализациям  $r_W$ .

$$\rho(t) = \rho_0(t) \left\langle \frac{1}{1 + n_0 \tilde{v}(t)} \right\rangle \quad (6)$$

Таким образом, в отличие от [9] при описании кинетики реакции  $A + A \rightarrow 0$  усреднению подвергается не экспонента  $\exp[-n_0 v(t)]$ , а функция  $[1 + n_0 \tilde{v}(t)]^{-1}$ .

*Учет флуктуаций объем винеровой зоны вблизи  $\langle v \rangle$ .*

Вероятность выживания  $\rho(t)$  может быть определена через плотность вероятности  $F_i(v)$  распределения объема винеровой зоны

$$\rho(t) = \rho_0(t) \int_0^\infty \frac{F_i(v) dt}{1 + n_0 \tilde{v}_i} \quad (7)$$

Как и в [9] введем безразмерные переменные  $\tau = Dt/r_0$ ,  $u = v/v_0$ , где  $v_0 = \pi^{d/2} r_0^d / \Gamma(1 + d/2)$  - объем сферической броуновской частицы радиуса  $r_0$ ;  $\Gamma(x)$  - гамма-функция;  $d$  - размерность пространства, в котором движутся частицы. Объемная доля, занимаемая частицами в начальный момент составляет величину  $v = n_0 v_0$ . Тогда в новых обозначениях

$$\rho(\tau) = \rho_0(\tau) \int_0^\infty \frac{F_\tau(u) du}{1 + v \tilde{u}_\tau} \quad (7')$$

Определим, вначале, закон дезактивации  $\rho(\tau)$  для случая, когда функция  $F_\tau(u)$  может быть аппроксимирована распределением Гаусса

$$F(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(\tau)}} \exp \left[ -\frac{(u - \langle u \rangle)^2}{2\sigma^2(\tau)} \right]$$

Заметим, что при  $\sigma(\tau) \rightarrow 0$ ,  $F(u) \rightarrow \delta(u - \langle u \rangle)$  и тогда кинетика  $\rho(\tau)$  определяется традиционной зависимостью  $\rho(\tau) = \rho_0(\tau) / (1 + v \langle \tilde{u}_\tau \rangle)$ .

Если процесс мономолекулярной дезактивации частиц неэффективен,  $\rho_0(\tau) \rightarrow 1$ ,  $\tilde{u}(\tau) \rightarrow u(\tau)$ . При вычислении (7')

методом перевала находим экстремальное значение объема  $u_m$  через параметры гауссова распределения

$$u_m = \frac{1}{2v} (v\langle u \rangle - I) + \left[ \frac{I}{4v^2} (v\langle u \rangle + I)^2 - \sigma^2 \right]^{1/2}.$$

В [8] была вычислена асимптотика среднего объема винеровой зоны  $\langle u \rangle_\tau$  и его дисперсия  $\sigma^2(\tau)$  для различных значений  $d$ .

| $d$ | $\langle u \rangle_\tau$  | $\sigma^2(\tau)$              |
|-----|---------------------------|-------------------------------|
| 1   | $(2/\pi^{1/2})\tau^{1/2}$ | $2(\ln 2 - 2/\pi)\tau$        |
| 2   | $4\tau/\ln \tau$          | $\beta_2 \tau^2 / \ln^4 \tau$ |
| 3   | $3\tau$                   | $9\tau/\ln \tau$              |

где  $\beta_d \neq \text{const}$  ( $\beta_2 \approx 27.28$ ). Для  $d \geq 2\beta_d$  достаточно больших  $\tau$ , таких, что  $\langle u \rangle_\tau \gg \sigma^2(\tau)$  получаем

$$u_m \approx \langle u \rangle - \frac{v\sigma^2}{1+v\langle u \rangle}. \quad (8)$$

$$\rho(\tau) = \frac{\exp(-\varepsilon/2)}{\sqrt{1+\varepsilon(\varepsilon-3)}} \cdot \frac{1}{(1+v\langle u(\tau) \rangle)} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{v^2 \sigma^2}{(1+v\langle u \rangle)^2}.$$

В отсутствие дисперсии  $\sigma^2 \rightarrow 0, \varepsilon \rightarrow 0$  и из (9) получаем традиционную кинетику бимолекулярной аннигиляции

$$\rho_{tr} = \frac{1}{1+v\langle u \rangle}.$$

К тому же выражению приходим и при  $\tau \rightarrow \infty$ . Действительно, из (9) следует, что при  $d \geq 2$  с ростом  $\tau$  уменьшается отношение  $\sigma^2/\langle u \rangle^2 \rightarrow 0$ . По этой причине  $\varepsilon \rightarrow 0$  и  $\rho \rightarrow \rho_{tr}$ . Таким образом, в противоположность усиливающемуся отклонению от традиционной зависимости (замедлению) в реакции  $A+B \rightarrow B$ , при аннигиляции односортовой скорости реагирования сглаживаются, а локальные кинетические режимы в различных областях системы нивелируются.

В одномерном случае ситуация иная. Хотя величина  $\sigma^2$  составляет от  $\langle u \rangle^2$  лишь 8.9% [8], в силу одинаковой временной зависимости  $\sigma^2(\tau)$  и  $\langle u \rangle_\tau^2$  отношение  $\sigma^2(\tau)/\langle u \rangle_\tau^2$  неизменно при любых  $\tau$ . В то же время приближенное выражение (9) может быть использовано и при  $d=1$  (см. обсуждение в конце статьи), если 10% точность описания является удовлетворительной.

При  $v\langle u \rangle \gg 1$  кинетика  $n(\tau) = n\rho(\tau)$  пере-

стает зависеть от начальной концентрации частиц и  $n \sim \langle u \rangle_\tau^{-1}$ .

### Малообъемные флуктуации винеровских зон.

Отдельный интерес представляют блуждания частиц, характеризующиеся малообъемными винеровскими зонами. Интуиция подсказывает, что такие, не склонные к эффективной миграции реагенты, должны обладать наивысшей выживаемостью. С другой стороны, эффект "оседлости" может быть совершенно подавлен активно перемещающимися частицами, чьи винеровы объемы  $v$  велики. Какая из тенденций будет преобладающей зависит от того, насколько быстро "выходят из игры" "активные" и "пассивные" центры.

Степенная (а не экспоненциальная) зависимость  $\rho_{w_i}$  от  $u$  приводит к тому, что даже при больших  $\tau$  максимум подинтегрального выражения в (7.29') не будет отчетливо сдвинут в область левого крыла кривой распределения  $F_\tau(u)$ , по крайней мере для  $d > 2$ . Тем не менее, рассчитаем кинетику гибели частиц, предполагая, что она определяется начальным участком ( $u \ll \langle u \rangle$ ) распределения  $F_\tau(u)$ . Вид зависимости  $F_\tau(u)$  для этого случая найден в [9] и определяется следующим выражением

$$F_\tau(u) = \alpha_d \frac{\tau}{u^{(d+2)/d}} \exp\left(-\gamma_d \frac{\tau}{u^{2/d}}\right), \quad (10)$$

где  $\alpha_d = \text{const}$ ;  $\gamma_d$  - квадрат первого нуля функции Бесселя первого рода порядка  $(d-2)/2$ . Перевальная точка для интеграла (7.29') с функцией  $F_\tau(u)$  из (10) является корнем уравнения

$$u = \left\{ \left[ \frac{(1+2vu)}{(1+vu)} \cdot \frac{d}{2} + I \right] \frac{1}{\gamma_d \tau} \right\}^{-d/2} \quad (11)$$

При определении истинной асимптотики полагаем  $vu \gg 1$  и тогда решение (11) представляется выражением

$$u_m^{(1)} = \left( \frac{\gamma_d \tau}{d+1} \right)^{d/2}.$$

При этом зависимость  $\rho(\tau)$  принимает вид

$$\rho(\tau) \sim (\gamma_d \tau)^{-d/2}. \quad (12)$$

Если начальная концентрация частиц мала настолько, что  $vu \gg 1$ , корнем (11) является величина

$$u_m^{(1/2)} = \left( \frac{2\gamma_d \tau}{d+2} \right)^{d/2}.$$

Таким образом, в общем случае

$$u_m^{(\xi)} = \left( \frac{\gamma_d \tau}{\xi d + 1} \right)^{d/2}, \quad \frac{1}{2} \leq \xi \leq 1, \quad (13)$$

где

$$\xi = \frac{1 + 2\nu u_m}{2(1 + \nu u_m)},$$

причем

$$\begin{cases} \xi = 1 & \text{при } \nu u \gg 1 \\ \xi = 1/2 & \text{при } \nu u \ll 1 \end{cases}$$

В случае  $\nu u \ll 1$  зависимость кинетики от начальной концентрации частиц сохраняется

$$\rho(\tau) \cong \frac{d\sqrt{\pi(d+2)} \exp[-(d+2)/2]}{2\gamma_d} \cdot \left[ \frac{1}{1 + \nu u_m^{(1/2)}(\tau)} \right]. \quad (14)$$

Канг и Реднер [3] указывая на иной класс универсальности реакции  $A + A \rightarrow 0$  по отношению к реакциям  $A + B \rightarrow 0$  и  $A + B \rightarrow B$  и используя скейлинговую аргументацию, пришли к такому же асимптотическому закону распада  $\rho \sim t^{-d/2}$ , что и (12). При этом, из сравнения со среднеполювым решением они установили, что критической размерностью для флуктуационной кинетики является  $d_c = 2$ . Это связано с тем фактом, что для  $d \leq 2$  винеровская траектория в системе компактна [10, 8, 11], т.е. частица при блуждании посещает, в основном, все точки диффузионного объема. Безусловно, это связано с тем обстоятельством, что фрактальная размерность броуновского пути  $r_B$  равна двум [12].

Плотность вероятности  $P(r,0,t)$  найти броуновскую частицу в точке  $r$  в момент времени  $t$ , если в начальный момент  $t=0$  она находилась в точке 0 определяется выражением

$$P^{(d)}(r,0,t) = (4\pi Dt)^{-d/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (15)$$

Тогда кинетика “истечения” частицы из области начальной локализации  $P^{(d)}(0,0,t) = (4\pi Dt)^{-d/2}$ . Сравнивая  $P^{(d)}(0,0,t)$  с заключаем, что временная зависимость роста малообъемных зон Винера определяется процессом делокализации возбуждения.

В более общем случае фрактального множества с размерностью  $d_f$  и спектральной размерностью  $d_s$ ,  $P(r,0,t)$  представляет собой неаналитическую функцию, имеющую особенности во всех масштабах [13]. По этой причине вводят плавную огибающую этой функции  $\tilde{P}(r,t)$ , которая удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t} P(r,0,t) = K_0 \frac{1}{r^{d_f-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d_f-1} \frac{\partial}{\partial r} P(r,0,t), \quad (16)$$

В отличие от евклидова пространства, на фракталах коэффициент диффузии  $K_0$  изотропен.

Решение уравнения (16) имеет вид [14]

$$P(r,0,t) = \frac{d_0}{\Gamma(d_s/2)} (K_0 d_0^2 t)^{-d_s/2} \exp\left(-\frac{r^{d_0}}{K_0 d_0^2 t}\right), \quad (17)$$

где  $d_0 = 2 + \theta$  - размерность траектории случайного блуждания. Показатель аномальной диффузии  $\theta$  связан со спектральной размерностью фрактала  $d_s$  соотношением:  $d_s = 2 d_f / (2 + \theta)$ . Из (17) сразу получаем выражение для кинетики “утечки” частицы с места начальной локализации

$$P(0,0,t) = \frac{d_0}{\Gamma(d_s/2)} (K_0 d_0^2 t)^{-d_s/2} \quad (18)$$

Об асимптотическом кинетическом законе  $\rho \sim t^{-d_s/2}$ , справедливом при  $d_s < 2$ , сообщалось в [11,15]. Он может быть получен из простых наглядных соображений, если учесть, что малообъемные зоны Винера имеют сферическую форму [9]. Поскольку средний квадрат смещения частицы, совершающей броуновское блуждание по фракталу за время  $t$  имеет вид [13]

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{\Gamma(d_f + 2/d_0)}{\Gamma(d_s/2)} (K_0 d_0^2 t)^{2/d_0},$$

средний объем  $\langle S(t) \rangle$  фрактальной области, “исследованной” блуждающей частицей удовлетворяет соотношению

$$\langle S(t) \rangle \sim (\sqrt{\langle r^2(t) \rangle})^{d_f} \sim (K_0 d_0^2 t)^{d_f/d_0}.$$

Если обнаружение частицы во всех точках этого объема имеет одинаковую вероятность, то средняя плотность вероятности  $P(t) = 1/\langle S(t) \rangle$  в том числе и для стартовой точки  $P(0,0,t) = 1/\langle S(t) \rangle$ . Тогда

$$P(0,0,t) \sim (K_0 d_0^2 t)^{-d_s/2},$$

что совпадает с выражением (18).

*Анализ межчастичных корреляций.*

Особенности кинетики аннигиляции односортовых частиц могут быть выявлены из динамики парных корреляций реагентов. Парная корреляционная функция  $f(r,t)$  для системы частиц, участвующих в реакции  $A + A \rightarrow 0$ , удовлетворяет уравнению [16]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,t) = D \nabla^2 f(r,t) - U(r) f(r,t) + I(f) \quad (19)$$

$$I(f) = 2nf(r,t) \left[ K(t) - \int U(r') f(r',t) f(r'',t) d^3 r' \right],$$

где  $K(t) = \int U(r) f(r,t) d^3 r$ ;  $U(r)$  - дистанционно-

зависящая скорость элементарного акта реагирования пары частиц. Для расщепления трехчастичных корреляторов в (19) использовано суперпозиционное приближение Кирквуда. Такой подход использовался в работах Кузовкова и Котомина [17] для описания кинетики бимолекулярных реакций различного типа, в том числе и для  $A + A \rightarrow 0$ .

Сложность нелинейного интегро - дифференциального уравнения (19) требует использования численных методов [17]. Мы обращаемся к нему здесь лишь для иллюстрации некоторых специфических черт кинетики рассматриваемой реакции.

В пределе контактного реагирования  $U(r) \sim \delta(r - r_0)$  и  $f(r_0, t) = 0$ ,  $K(t) = 4\pi r_0^2 (\nabla f)_{r_0}$ . Интегральный член  $I(f)$  в (19) является источником положительных корреляций в относительном распределении частиц. Он возникает в результате конкуренции попарного реагирования партнеров в трехчастичном кластере.

Имея в виду намеченную цель иллюстрирования, представим слагаемое  $I(f)$  в приближенном виде, что значительно упрощает его структуру и облегчает анализ

$$I(f) = 2n(t)K(t)f(r, t)[1 - f(r, t)]$$

Поскольку всюду  $f(r, t) \leq 1$ , получаем  $I(f) \geq 0$ . Вместо уравнения (19) можем записать

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) = D\nabla^2 f(r, t) - 2n(t)K(t)f(r, t)[1 - f(r, t)] - K(t) \frac{\delta(r - r_0)}{4\pi r^2}. \quad (20)$$

$$f(r, 0) = \theta(r - r_0).$$

В пренебрежении трехчастичными корреляциями  $I=0$  и решение (20) дает традиционный результат Смолуховского  $f_{Sm}(r, t)$  и  $K_{Sm}(t)$  для функций  $f(r, t)$  и  $K(t)$ . В обозначениях предыдущих разделов получаем

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \langle \tilde{v}(t) \rangle} \rho_0(t),$$

$$\langle \tilde{v}(t) \rangle = \int_0^t K_{Sm}(t') \rho_0(t') dt'. \quad (20)$$

При этом  $K_{Sm}(t) \sim 1 + r_0(\pi Dt)^{-1/2}$ , а функция  $f_{Sm}(r, t)$  резко изменяется от 0 до 1 на участке  $r \sim r_0$  - в системе имеет место отрицательно коррелированное распределение. Положительное слагаемое  $I(f)$  в (19-20) уменьшает действие стокового члена  $-K(t)\delta(r - r_0)/(4\pi r^2)$ , поэтому  $K(t) < K_{Sm}(t)$ . Другими словами, одновременное создание корреляций противоположного знака частично компенсирует провал парного распределения  $f_{Sm}(r)$ , и тем самым, уменьшает градиент  $\nabla_r f$ . Это и приводит к уменьшению  $K(t)$  по сравнению с  $K_{Sm}(t)$ . В дальнейшем, од-

нако, по причине релаксации плотности  $n(t) \rightarrow 0$  имеет место  $I(f) \rightarrow 0$  и  $K(t) \rightarrow K_{Sm}(t)$ .

Таким образом, асимптотический режим кинетики реакции  $A + A \rightarrow 0$  при  $d \geq 2$  представляется традиционной зависимостью (21) и возникает в результате увеличения скорости аннигиляции. Заметим, что в реакциях  $A + B \rightarrow B$  и  $A + B \rightarrow 0$ , наоборот, замедление начинается от  $K_{Sm}(t)$  как от верхнего уровня. При  $d=1$  асимптотика  $n(t) \sim t^{-1/2}$  определяется флуктуационным механизмом, но показатель степени  $\alpha = 1/2$  этой зависимости совпадает с показателем традиционной зависимости  $n(t)$  (21) (см. таблицу). Отличий асимптотических кинетических режимов от закономерностей теории среднего поля следует ожидать лишь для фрактальных систем с  $1 < d_f < 2$ .

В итоге заключаем, что для целочисленных размерностей  $d=1, 2, 3$  асимптотика кинетики реакции  $A + A \rightarrow 0$  определяется среднеполевой зависимостью  $n(t) \sim \langle \tilde{v}(t) \rangle^{-1}$ . В переходной области реакция протекает медленнее, чем предсказывает традиционная теория Смолуховского. Этот результат следует и из уравнения для парных корреляций (19-20) и из формулы (9). Действительно, согласно (9) при  $v u \gg 1$ .

$$n(\tau) = v\rho(\tau) = \varphi(\varepsilon) \langle u(\tau) \rangle^{-1},$$

где

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{\exp(-\varepsilon/2)}{\sqrt{1 + \varepsilon(\varepsilon - 3)}} > 1, \quad 0 < \varepsilon < 3/2 - \sqrt{5}/2,$$

$$\varepsilon = \frac{v^2 \sigma^2}{(1 + v \langle u \rangle)^2}.$$

При  $\varepsilon \rightarrow 0$  получаем  $\varphi(\varepsilon) \rightarrow 1 + \varepsilon$  и  $n(\tau) \approx (1 + \varepsilon) \langle u(\tau) \rangle^{-1}$ . При  $\tau_T \rightarrow \infty$  выполняется

$$K(\tau) = \frac{d}{d\tau} \left( \frac{1}{n} \right),$$

и тогда

$$K(\tau) = \frac{K_{Sm}(\tau)(1 + \varepsilon) + |\varepsilon| \langle u(\tau) \rangle}{(1 + \varepsilon)^2}. \quad (22)$$

Нетрудно убедиться, что при  $\tau \gg 1$  второе слагаемое в (22) затухает намного быстрее первого.

Тогда  $K(\tau) \approx K_{Sm}(\tau)/(1 + \varepsilon) < K_{Sm}(\tau)$ . Кроме того, выражению (9) можно придать вид

$$\rho(\tau) = \frac{\varphi(\varepsilon)(1-\varepsilon)}{\left(1 + v\langle u(\tau) \rangle - \frac{v^2 \sigma^2}{1 + v\langle u(\tau) \rangle}\right)}, \quad (23)$$

причем  $\varphi(\varepsilon)(1-\varepsilon) \cong 1 + O(\varepsilon^2)$ .

Таким образом, из (23) хорошо видно, что убыль частиц в системе на переходном этапе осуществляется медленнее, чем предсказывает среднеполевая зависимость и  $K(t) < K_{Sm}(t)$ . С течением времени, однако, реакция ускоряется

$K(t) \rightarrow K_{Sm}(t)$  и кинетика выходит на асимптотический режим  $n(t) \sim \langle \tilde{v}(t) \rangle^{-1}$ .

#### Список использованной литературы

1. Smoluchowski M. // Phys. Z. 1916, V.17, P. 557, 585.
2. Collins F.C., Kimball G.E. // J. Colloid. Sci. 1949, V.4, P. 452-437.
3. Kang K., Redner S. Fluctuation-dominated kinetics in diffusion - controlled reactions // Phys. Rev. A. 1985, V.32, N1, P. 435-447.
4. Mikhailov A.S. Elected topics in fluctuational kinetics of reaction // Physics reports (Rev. Sec. Phys. Lett.) North-Holland, Amsterdam. 1989, V.184, Nos. 5&6, P. 307-374.
5. Зельдович Я.Б., Михайлов А.С. Флуктуационная кинетика реакций // Успехи физ. наук. 1987, Т.153, N3, С. 469-496.
6. Гутин А.М., Михайлов А.С., Яшин В.В. Флуктуационные явления в системах с диффузионно - контролируруемыми реакциями // Журн. эксп. теор. физики. 1987, Т.92, N3, С. 941-955.
7. Овчинников А.А., Пронин К.А., Бурлацкий С.Ф. Стохастическая агрегация частиц в двухкомпонентных системах с аннигиляцией, рекомбинацией и диффузией // Хим. физика. 1989, Т.8, N7, С. 926-930.
8. Berezhkovskii A.M., Makhnovskii Yu. A., Suris R.A. Wiener Sausage Volume Moments // J. Stat. Phys. 1989, V.57, Nos. 1/2, P. 333-346.
9. Бережковский А.М., Махновский Ю.А., Сурис Р.А. О кинетике гибели броуновских частиц на случайно расположенных стоках // Хим. физика. 1989, Т.8, N6, С. 827-833.
10. Clement E., Sander L.M., Kopelman R. Steady-state diffusion - controlled  $A + A \rightarrow 0$  reactions in Euclidean and fractal dimensions: Rate laws and particle self-ordering // Phys. Rev. A. 1989, V.39, N 12, P. 6472-6477.
11. Lindenberg K., West B.J., Kopelman R. Diffusion-limited  $A + B \rightarrow 0$  1. reaction: correlated initial condition // Phys. Rev. A. 1990, V.42, N2, P. 890-894.
12. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991, 254 с.
13. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические показатели в теории протекания // Успехи физ. наук. 1986, Т.150, N2, С. 221-255.
14. Banavar J.R., Willemsen J.F. Probability density for diffusion on fractals // Phys. Rev. B. 1984, V.30, N11, P. 6778-6779.
15. Sheu Wen-Shyan, Lindenberg K., Kopelman R. Scaling properties of diffusion-limited reactions // Phys. Rev. A. 1990, V.42, N4, P. 2279-2283.
16. Suna A. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals // Phys. Rev. B. 1970, V.1, N4, P. 1716-1739.
17. Kotomin E., Kuzovkov V. Many-particle effects in kinetics of bimolecular diffusion - controlled reactions // Chem. Phys. Let. 1985, V.117, N3, P. 266-270.

Статья поступила в редакцию 13.07.99.