

О реакциях типа $A + A + \dots + A \rightarrow 0$ на одномерной периодической решетке каталитических центров: точное решение

А. А. Найденов⁺, С. К. Нечаев^{+*1)}

⁺ Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау, 117940 Москва, Россия

* UMR 8626, CNRS–Université Paris XI, LPTMS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex, France

Поступила в редакцию 27 февраля 2002 г.

После переработки 7 мая 2002 г.

Рассмотрена кинетика диффузионно-контролируемой химической реакции $A + A + \dots + A \rightarrow 0$, происходящей на каталитических центрах, периодически расположенных на прямой. Исследованы режимы поведения вероятности реакции $W(t)$ на различных временах и при различных плотностях катализатора. В рамках приближения Смолуховского строго показано, что на больших временах функция $W(t)$ не зависит от периода решетки. Это означает, что в данном асимптотическом режиме вероятность реакции на решетке с катализатором, помещенным в каждый узел решетки, точно такая же, как на решетке с катализатором, помещенным в редко расположенные узлы.

PACS: 02.50.–r, 82.20.–w

В данной работе обсуждается кинетика полимолекулярной необратимой диффузионно-контролируемой химической реакции $A + A + \dots + A \rightarrow 0$, происходящей на каталитических центрах, расположенных на периодической решетке в пространстве. Насколько нам известно, впервые вопрос об уменьшении со временем количества реагента в каталитических диффузионно-контролируемых химических реакциях типа $A + A \rightarrow 0$ был исследован в рамках приближения случайных фаз в работе [1].

Проблема, рассматриваемая в нашей статье, стоит “на двух китах”: с одной стороны, она содержит характерные особенности динамики диффузионно-контролируемых химических реакций, а с другой стороны, является типичной для кинетики адсорбции частиц, диффундирующих в среде неподвижных “ловушек” – поглотителей. Прежде чем переходить к описанию изучаемой модели, кратко сформулируем основные черты проблем, лежащих в ее основе: диффузионно-контролируемых химических реакций и кинетики адсорбции частиц на ловушках.

Бимолекулярные диффузионно-контролируемые реакции типа $A + A \rightarrow B$ уже несколько десятилетий служат базовой моделью при изучении кинетики химических реакций на микроскопическом уровне. Основные идеи описания химических реакций в среде диффундирующих реагентов были заложены Смолуховским еще в 1917 г. [2]. Методы среднего поля, предложенные в работах Смолуховского и

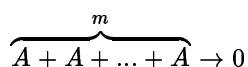
развитые его многочисленными последователями (см., например, обзор [3]), до сих пор широко используются и дают вполне разумные результаты при решении задач, связанных с определением скорости химических реакций и изменением концентрации реагирующего компонента с течением времени. Однако в случае сильного перемешивания, то есть когда диффузия частиц существенна, среднеполевые методы теряют применимость из-за того, что помимо парных взаимодействий частиц необходимо учитывать корреляции, возникающие при тройных, четверных и так далее столкновениях частиц. В 80-х годах появились работы, учитывающие флуктуационные эффекты в кинетике химических реакций [4]. Впоследствии оказалось возможным существенно расширить круг изучаемых проблем, включив в него задачи химической кинетики с участием макромолекул, так называемые “транспортно-контролируемые” химические реакции [3]. Вместе с тем, сравнение результатов, полученных в рамках приближения Смолуховского, с точными решениями для некоторых модельных систем, как, например, для одномерной бимолекулярной реакции $A + A \rightarrow 0$ (без катализатора), показывает, что среднеполевой метод дает правильный скейлинг для вероятности гибели частиц на больших временах [5, 6], отличаясь от точного решения лишь численным коэффициентом.

В то же время, проблемы определения эволюции вероятности “выживания” или “гибели” частиц, диффундирующих в d -мерном пространстве в присутствии неподвижных случайно расположенных “ло-

¹⁾ e-mail: nechaev@ipno.in2p3.fr

вушек” – поглотителей, является уже более двух десятилетий предметом многочисленных исследований как в физико-химической, так и в математической литературе. Большой интерес к данной задаче вызван ее очевидной ролью при изучении таких проблем химической физики, как фотопроводимость и фотосинтез, кинетика связывания биополимеров лигандами, адсорбция полимерных молекул на поверхностях с химически активными участками и на коллоидных частицах в растворах и гелях. Работы [7] 70-х годов показали, что вероятность выживания независимых диффундирующих частиц в среде с поглощающими ловушками на больших временах не может быть описана в среднеполевом приближении Смолуховского, а определяется временем диффузии частицы в полости типичного размера, свободной от ловушек. Метод, позволяющий получить правильные асимптотические закономерности, оказался идентичным методу “оптимальной флуктуации” И.М.Лифшица для оценки плотности состояний неупорядоченной системы вблизи границы зоны (так называемые “сингулярности Лифшица”). Таким образом, работы [7, 3, 4] стимулировали интерес математиков к проблеме гибели частиц в среде случайно расположенных поглотителей. Последующие исследования для модельных систем показали связь данной задачи с перколяцией, статистикой полимеров в среде со случайными препятствиями и некоторыми аспектами суперсимметричной квантовой механики [4, 8 – 10].

Имея общее представление о том, к какому типу проблем статистической физики относится наша задача, можно перейти непосредственно к обсуждению модели, которая, как уже было сказано, была сформулирована в работе [1]. Итак, рассмотрим область (“резервуар”) в d -мерном пространстве, в котором имеется ансамбль одинаковых частиц A конечного размера, совершающих броуновское движение, а также какое-то количество неподвижных каталитических центров – “ловушек”. В процессе случайного блуждания существует вероятность встречи m частиц. Если такая встреча происходит на ловушке, то совершается элементарный акт химической реакции



и все частицы “гибнут”, то есть удаляются из резервуара; если же частицы встречаются вне ловушки, то реакции не происходит. Задача заключается в вычислении вероятности $W(t|m)$ гибели частиц за заданный промежуток времени t в зависимости от пространственного расположения ловушек.

Вероятность гибели частиц $W(t|m = 2)$ была получена в работе [1] в рамках среднеполевой теории Смолуховского при бимолекулярных химических реакциях для периодического и случайного распределений ловушек, причем влияние каталитических центров в работе [1] учитывалось в приближении случайных фаз. В нашей работе мы ограничиваемся рассмотрением случая $d = 1$ и периодической решетки ловушек. Для данной модели оказывается возможным определить функцию распределения $W(t|m)$ точно, без каких-либо дополнительных предположений. Следует подчеркнуть, что под “точным решением” мы понимаем лишь возможность строгого учета влияния распределенного в пространстве катализатора на вероятность гибели частиц $W(t|m = 2)$. Заметим, что с точки зрения реальной физической постановки задачи, когда в системе имеется конечная концентрация c реагирующих частиц, мы по-прежнему остаемся в рамках приближения Смолуховского. В конце статьи мы обсуждаем область применимости данного среднеполевого подхода.

Рассматриваемая задача, несмотря на одномерность, имеет вполне конкретное физико-химическое приложение. Химические реакции, происходящие на катодах в присутствии катализатора – частиц платины, вполне могут быть описаны в рамках рассматриваемой модели [11, 12]. Это связано с тем обстоятельством, что на микроскопическом уровне катод представляет собой пористую структуру с одномерными каналами, в которых осаждается катализатор и происходит диффузионно-контролируемая химическая реакция. Вопрос, имеющий принципиальную важность, заключается в оптимизации адсорбционно-го процесса: увеличении скорости химической реакции при уменьшении концентрации дорогостоящего катализатора.

Итак, пусть L – расстояние между соседними ловушками на прямой. Обозначим через $x_1(t), x_2(t), \dots, x_m(t)$ зависимости координат рассматриваемых частиц от времени. Условие попадания всех частиц в момент времени t в произвольную ловушку с координатой nL таково: $x_1(t) = x_2(t) = \dots = x_m(t) = nL$. Легко понять, что случайное блуждание m независимых частиц эквивалентно эффективному одиночному случайному блужданию в m -мерном евклидовом пространстве $\mathcal{E}_m = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$. Таким образом, вероятность $W(t|m)$ гибели m одинаковых независимых частиц, случайно блуждающих на прямой, при их одновременной встрече на любой из ловушек, эквивалентно вероятности первого попадания в момент времени t эффективного случайного блуждания в пространстве

\mathcal{E}_m в произвольную ловушку, расположенную на прямой, задаваемой уравнением $x_1 = x_2 = \dots = x_m$. Именно такая постановка задачи и является для нас исходной. Рекуррентное уравнение на вероятность $W_t(\mathbf{x}) \equiv W(t|\mathbf{x})$ обнаружить случайное блуждание по ребрам решетки в m -мерном пространстве \mathcal{E}_m в точке \mathbf{x} в момент времени t имеет вид

$$W_{t+1}(\mathbf{x}) = D \sum_{\mathbf{u}} W_t(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{u}), \quad (1)$$

где $D = 1/2m$ – коэффициент диффузии в m -мерном пространстве, суммирование осуществляется по ближайшим соседям, а $\eta(\dots)$ – дискретная δ -функция, определенная следующим образом:

$$\eta(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{x} \text{ совпадает с ловушкой;} \\ 1, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (2)$$

Как всегда в трансляционно-инвариантных задачах, удобно перейти к импульсному представлению Фурье:

$$W_t(\mathbf{k}) = \frac{1}{N^m} \sum_{\mathbf{x}} W_t(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}, \quad (3)$$

где

$$W_t(\mathbf{x}) = \sum_{|k_1, \dots, k_m| < \pi} W_t(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}, \quad k_j = \pm \frac{2\pi s_j}{N}. \quad (4)$$

В результате преобразования Фурье уравнение (1) дает

$$W_{t+1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{u}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{u}} \sum_{\mathbf{q}} W_t(\mathbf{q}) \eta(\mathbf{k} - \mathbf{q}), \quad (5)$$

где

$$\eta(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) - \frac{1}{N^m} \sum_{|nL| < N/2} e^{ik_1 nL}. \quad (6)$$

В уравнении (6) мы предположили, что прямая, на которой расположены ловушки, совпадает с осью $[0, x_1)$ пространства \mathcal{E}_m .

Воспользуемся соотношением

$$\sum_{n=-\frac{N}{2L}}^{\frac{N}{2L}} e^{ik_1 nL} = \frac{N}{L} \sum_{|n| < \frac{L}{2}} \delta\left(k_1 - \frac{2\pi n}{L}\right),$$

в котором, для определенности, положим $[N/2L] = N/2L$. С использованием последнего выражения уравнение (5) может быть записано в виде

$$W_{t+1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{m} (\cos k_1 + \dots + \cos k_m) \left\{ W_t(\mathbf{k}) - \frac{1}{N^{m-1}L} \sum_{\substack{q_2, \dots, q_m \\ |n| < L/2}} W_t\left(k_1 - \frac{2\pi n}{L}, q_2, \dots, q_m\right) \right\}. \quad (7)$$

где

$$-\pi \leq \{k_1, \dots, k_m\} < \pi, \quad -\pi \leq \{q_2, \dots, q_m\} < \pi.$$

Уравнения подобного типа удобнее решать методом производящих функций

$$W(\mathbf{k}, s) = \sum_{t=0}^{\infty} W_t(\mathbf{k}) s^t, \quad W(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{W(s) ds}{s^{t+1}}. \quad (8)$$

Умножая обе части выражения (7) на s^t , после несложных алгебраических преобразований получим

$$W(\mathbf{k}, s) = \frac{W_0(\mathbf{k})}{1 - A(\mathbf{k}, s)} - \frac{A(\mathbf{k}, s)}{1 - A(\mathbf{k}, s)} \frac{S\left(\frac{W_0(\mathbf{k})}{1 - A(\mathbf{k}, s)}\right)}{S\left(\frac{1}{1 - A(\mathbf{k}, s)}\right)}, \quad (9)$$

где введены следующие обозначения:

$$A(\mathbf{k}, s) = \frac{s}{m} (\cos k_1 + \dots + \cos k_m), \quad (10)$$

$$S(W(\mathbf{q})) = \frac{1}{N^{m-1}L} \sum_{\substack{q_2, \dots, q_m \\ |n| < L/2}} W\left(q_1 - \frac{2\pi n}{L}, q_2, \dots, q_m\right).$$

Выберем однородные начальные условия, то есть $W_0(\mathbf{k}) = \delta(k_1) \dots \delta(k_m)$, и перейдем к пределу $N \rightarrow \infty$:

$$W(\mathbf{k}, s) = \frac{\delta(\mathbf{k})}{1 - A(\mathbf{k}, s)} - \frac{A(\mathbf{k}, s)}{1 - A(\mathbf{k}, s)} \frac{1}{(1-s)} \times \left(\sum_{q_1} \int \dots \int \frac{dq_2 \dots dq_m}{1 - \frac{s}{m} (\cos q_1 + \dots + \cos q_m)} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где q_1 принимает значения $q_1 = k_1 - 2\pi n/L$, $|n| < L/2$. Второй член, входящий со знаком минус, описывает гибель частиц на ловушках. Нас интересует

нулевая гармоника этого слагаемого, которая определяет вероятность реакции

$$W(s) = \frac{s}{(1-s)^2} \times \left(\sum_{q_1} \int \dots \int \frac{dq_2 \dots dq_m}{1 - \frac{s}{m}(\cos q_1 + \dots + \cos q_m)} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Для дальнейшего рассмотрения необходимо вычислить интеграл

$$I(\alpha) = \int \dots \int \frac{dq_2 \dots dq_m}{\alpha - (\cos q_2 + \dots + \cos q_m)}, \quad (13)$$

где $\alpha = m/s - \cos q_1$. Эта функция может иметь полюса только в двух точках $\alpha = \pm(m-1)$, то есть $s_{1,2} = \frac{m}{\cos q_1 \pm (m-1)}$, $s_{1,2} \geq 1$. Интеграл (13) в этих областях определяется значениями q_i , близкими к нулю, поэтому можно разложить $\cos(\dots)$ в подынтегральном выражении. Замена $\cos q_i \approx 1 - \frac{1}{2}q_i^2$ соответствует переходу от решетки к непрерывному пределу по i -й координате. В окрестности точки $\alpha = m-1$, $\epsilon = \alpha - m + 1$ имеем:

$$I_m(\epsilon) = 2 \int \dots \int \frac{dq_2 \dots dq_m}{2\epsilon + q_2^2 + \dots + q_m^2}. \quad (14)$$

Переходя в сферические координаты (S_{m-1} – площадь сферы в $m-1$ -мерном пространстве, A – некоторая константа, $A \sim \pi$), получаем:

$$I_m(\epsilon) \approx 2S_{m-1} \int_0^A \frac{q^{m-2} dq}{2\epsilon + q^2}. \quad (15)$$

При разных значениях m значения $I_m(\epsilon)$ равны соответственно

$$I_m(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2\pi^2}{\sqrt{2\epsilon}}, & \text{при } m = 2; \\ 8\pi \log\left(1 + \frac{A^2}{2\epsilon}\right), & \text{при } m = 3; \\ \sim A^{m-3}, & \text{при } m \geq 4. \end{cases} \quad (16)$$

Вероятность гибели на ловушках в этих обозначениях есть

$$W(s) = m \left(L(1-s)^2 \frac{1}{L} \sum_{p=-L/2}^{L/2} I\left(\frac{m}{s} - \cos \frac{2\pi p}{L}\right) \right)^{-1}. \quad (17)$$

Подынтегральное выражение функции $W(t)$ содержит особенности s^t и $(1-s)^2$. Нас интересует поведение $W(t)$, определяющееся окрестностью точки

$s = 1$, которая соответствует $\alpha = m - \cos q_1$. Поэтому выражение для производящей функции $W(s)$ с точностью до числового множителя можно переписать в виде

$$W(s) \sim \left((1-s)^2 \sum_{p=-L/2}^{L/2} I_m\left(\frac{m}{s} - \cos \frac{2\pi p}{L} - m + 1\right) \right)^{-1}. \quad (18)$$

Временная зависимость $W(t)$ восстанавливается из производящей функции $W(s)$ обратным преобразованием Лапласа (8). Контурный интеграл зависит от особых точек подынтегральной функции, при этом наибольший вклад вносит полюс в точке $s = 1$. Напомним, что вероятность $W(t)$ гибели частиц однозначно характеризует убывание концентрации реагента от времени и тем самым определяет эффективную константу химической реакции.

Дальнейшие вычисления будут основаны на тауберовой теореме, которая позволяет легко получать асимптотические оценки в интересующих нас случаях без непосредственного использования обратного преобразования Лапласа.

Реакции с $m = 1$ и $m \geq 4$. Сохраняя в выражении (12) только расходящуюся часть, мы получим асимптотику

$$W_{m=1}(t \rightarrow \infty) \sim \sqrt{t}. \quad (19)$$

В случае $m \geq 4$ ответ также легко получить, так как $I_m \sim \text{const}$ в области $s = 1$. Поэтому поведение функции на больших временах определяется полюсом $1/(1-s)^2$, что соответствует

$$W_{m \geq 4}(t \rightarrow \infty) \sim t. \quad (20)$$

Реакции с $m = 2$. Более интересно поведение $W(t)$ при $m = 2$. В этом случае производящая функция $W(s)$ вероятности поглощения выглядит следующим образом:

$$W(s) \sim \left((1-s)^2 \sum_{p=-L/2}^{L/2} \left(2 - s \cos \frac{2\pi p}{L} - s \right)^{-1/2} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Применяя тауберову теорему и заменяя сумму интегралом, получим

$$W_{m=2}(t) \sim t \left(\sqrt{t} + \sigma^{-1} + \frac{2L}{\pi} \left[\log 4 - \log \left(\frac{\pi}{L} + \sigma \right) \right] \right)^{-1}, \quad (22)$$

где $\sigma = \sqrt{\pi^2/L^2 + 1/t}$. В двух предельных случаях

$$W_{m=2}(t) \sim \begin{cases} \frac{t}{t^{1/2} + \text{const}} \sim \sqrt{t}, & t \gg \frac{L^2}{\pi^2} \\ \frac{t}{L \log 8t}, & 1 \ll t \ll \frac{L^2}{\pi^2}. \end{cases} \quad (23)$$

Реакции с $m = 3$. Выражение (16) для $I_{m=3}$, хотя и дает правильную зависимость, содержит неопределенную константу, которая затрудняет проведение оценок. Произведя интегрирование (13) не разлагая косинусы в ряд, можно получить более точную формулу

$$I(\alpha) \approx \pi \log \left(\frac{16}{3 - 2s - s \cos q} \right). \quad (24)$$

Асимптотика $t \rightarrow \infty$ может быть получена непосредственным применением тауберовой теоремы к производящей функции (17), что приводит к следующему выражению:

$$W_{m=3}(t) \approx \frac{t}{C + \log t - \log(3/t + 2\pi^2/L^2)}. \quad (25)$$

где

$$C = 5L \log 2 + 4 \log \left(\frac{2\pi}{L} \right) - 4 - \log \frac{4}{3}.$$

Полученные выше вероятности поглощения не позволяют точно вычислить скорость реакции, однако они напрямую связаны с константой Смолуховского $K_{Smol}(t) = dW(t)/dt$. Действительно, данная константа по определению есть вероятность гибели уединенной частицы (то есть без учета коллективных эффектов) на катализаторе-“ловушке”. В приближении Смолуховского концентрация частиц при полимолекулярной реакции m частиц определяется из кинетического уравнения

$$dc(t)/dt = -K_{Smol}(t)c_{tr}c^m(t). \quad (26)$$

После несложных вычислений получим ($c_0 = c(t = 0)$, $m > 1$)

$$c(t) = (c_0^{1-m} + (m-1)c_{tr}W(t))^{-1/(m-1)}. \quad (27)$$

Приближение Смолуховского справедливо в случаях, когда перемешивание в системе за счет диффузии частиц является более медленным процессом, чем акт химической реакции. Именно, если движение частиц практически отсутствует, в акте химической реакции участвуют лишь те частицы, которые по случайным причинам оказались ближе всего друг к другу. Именно из-за этого приближение

Смолуховского хорошо работает при малой плотности частиц в системе, когда свободный диффузионный пробег между частицами достаточно велик по сравнению со временем акта химической реакции.

Для того чтобы продемонстрировать справедливость приближения среднего поля в рассматриваемой задаче для любого расстояния L между каталитическими центрами, достаточно показать, что теория Смолуховского работает в двух предельных случаях: а) при $L = 1$, то есть когда реакция происходит всякий раз при столкновении пары частиц и, следовательно, не зависит от положения каталитического центра; б) при $L \rightarrow \infty$, то есть когда в системе имеется уединенный каталитический центр. Точное решение многочастичной задачи в случае а) для бимолекулярных реакций содержится в работах [5, 6]. Как уже было отмечено во введении, точное и среднеполовое решения дают одинаковую асимптотику, отличаясь лишь численным коэффициентом. Для случая б) оценка убывания концентрации $c(t)$ за счет химической реакции может быть получена очень просто ($m \geq 2$):

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{chem}}(t)}{dt} &= -K_{\text{chem}}c_{\text{chem}}^m(t), \Rightarrow \\ \Rightarrow c_{\text{chem}}(t) &\sim \frac{c_0}{K_{\text{chem}}} t^{-1/(m-1)}. \end{aligned} \quad (28)$$

Для того чтобы найти убывание концентрации $c_{\text{diff}}(t)$ за счет диффузии в случае реакции m частиц на центре, надо решить уравнение диффузии в m -мерном пространстве, где каждая координата отвечает концентрации одной из частиц, участвующей в реакции. Как легко убедиться,

$$\begin{aligned} c_{\text{diff}}(t) &\sim c_0 \frac{\log t}{t} \quad (m = 2), \\ c_{\text{diff}}(t) &\sim c_0 \text{const} \quad (m = 3, 4, \dots). \end{aligned} \quad (29)$$

Для всех $m \geq 2$ выполняется условие: начиная с некоторого момента времени $t = t(c_0, K_{\text{chem}})$ концентрация за счет диффузии выше, чем концентрация за счет химической реакции, следовательно, скорость диффузии меньше, чем химической реакции, что и означает справедливость приближения Смолуховского.

Особый интерес представляют полученные зависимости $W_m(t)$ на больших временах (при $t \rightarrow \infty$), а именно, выражения (20), (23) и (25). Как видно из соответствующих формул, вероятность реакции $W_m(t)$ не зависит от периода решетки каталитических центров. Это означает, что в данном асимптотическом режиме вероятность реакции на решетке с катализатором, помещенным в каждый узел решетки, такая

же, как на решетке с катализатором, помещенным в редко расположенные узлы. Еще раз напомним, что этот результат был впервые сформулирован в работе [1] в рамках приближения случайных фаз. Таким образом, нашу работу можно рассматривать как строгое доказательство явления, имеющего весьма перспективные технические приложения.

Авторы благодарны Г.Ошанину за многочисленные обсуждения работы. Данная работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 00-15-99302.

-
1. G. Oshanin and A. Blumen, *J. Chem. Phys.* **108**, 1140 (1998).
 2. M. V. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **B35**, 113 (1924).

3. G. Oshanin, M. Moreau, and S. Burlatsky, *Adv. Colloid and Chem. Sci.* **49**, 1 (1994).
4. С. Ф. Бурлацкий, А. А. Овчинников, *ЖЭТФ* **92**, 1618 (1987).
5. D. C. Torney and H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **87**, 1941 (1983).
6. A. A. Lushnikov, *Phys. Lett.* **120**, 135 (1987).
7. Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс, *ЖЭТФ* **65**, 1939 (1973).
8. T. C. Lubensky, *Phys. Rev.* **A30**, 2657 (1984).
9. S. R. Renn, *Nucl. Phys.* **B275**, 273 (1986).
10. C. Monthus, G. Oshanin, A. Comtet, and S. F. Burlatsky, *Phys. Rev.* **E54**, 231 (1996).
11. G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon, Oxford, 1987.
12. D. Avnir, R. Gutfraind, and D. Farin, in *Fractals in Science*, Eds. A. Bunde and S. Havlin, Springer, Berlin, 1994.