

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

В. Л. Бердинский, М. Р. Арифиллин, У. Г. Летута

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебник

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 03.03.02 Физика и 03.04.02 Физика

Оренбург
2021

УДК 544.4:539.2(075.8)

ББК 24.5я73

Б48

Рецензенты

профессор кафедры химии Оренбургского государственного университета,
профессор, доктор физико-математических наук О.Н. Каныгина,
главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН,
профессор, доктор физико-математических наук Р.Б. Моргунов

Бердинский, В. Л.

Б48

Феноменологическая кинетика физико-химических и биофизических процессов: учебник / В. Л. Бердинский, М. Р. Арифиллин, У. Г. Летута; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 147 с.
ISBN

В учебнике на доступном уровне изложены фундаментальные вопросы курса кинетики физико-химических и биофизических процессов. Структура учебника построена так, что позволяет обучающемуся вести самостоятельную подготовку, подкрепляя её приведенными в тексте подробными вычислениями всех изложенных материалов.

Учебник предназначен для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 03.03.02 Физика и 03.04.02 Физика.

УДК 544.4:539.2(075.8)

ББК 24.5я73

ISBN

© Бердинский В.Л.,
Арифиллин М.Р.,
Летута У.Г., 2021
© ОГУ, 2021

Содержание

Введение	5
1 Кинетические уравнения и кинетика мономолекулярных процессов и реакций....	10
2 Константа скорости реакции k . Закон Аррениуса –зависимость константы скорости от температуры $k(T)$	22
3 Кинетика обратимых мономолекулярных процессов	26
4 Стационарные решения кинетических уравнений и выход продуктов реакции.....	34
5 Кинетика параллельных процессов и химических реакций	36
6 Кинетика последовательных процессов и химических реакций.....	41
7 Кинетика химических реакций второго порядка. Двухчастичные процессы.....	48
8 Тримолекулярные реакции и реакции высоких порядков	54
9 Цепные реакции. Взрыв.....	56
10 Кинетика фотофизических, фотохимических и радиационно-химических процессов.....	70
11 Феноменологическая кинетика биологических процессов	81
11.1 Кинетика роста клеточных культур микроорганизмов.....	82
11.2 Динамика биологической системы «хищник-жертва».....	87
12 Феноменологическая кинетика электронных процессов в полупроводниках.....	94
13 Создание спинполяризованного тока в полупроводниках. Спинтроника	107
14 Релаксация и термодинамическое равновесие в двухуровневой квантовомеханической системе	111
15 Кинетическая теория магнитного резонанса.....	118
Заключение.....	125
Список рекомендуемой литературы.....	126

Приложение А.....	128
Приложение Б	135
Приложение В.....	139
Приложение Г	145
Приложение Д.....	147

Введение

Кинетика – это наука, изучающая развитие физических и химических процессов во времени, их механизмы и элементарные стадии. Основными понятиями кинетики являются константы скорости или вероятности элементарных процессов в различных каналах реакций. Как правило, кинетика является элементом самых разных наук, изучающих конкретные физические или химические явления. Можно привести множество примеров таких явлений. Например, ядерная физика изучает скорости ядерных реакций; атомная физика – вероятности и скорости элементарных процессов в атомах, таких как вероятность электронного возбуждения или ионизации при атомных или электронных столкновениях; физика твердого тела – переходные электронные процессы; химическая физика – скорости горения и взрыва, а также вероятности элементарных актов химических реакций; химия – скорости простых и сложных многостадийных химических реакций. Можно найти еще очень много примеров кинетических явлений в биологии, медицине, в экономике и в общественных явлениях.

В естественных науках параллельно существуют, почти не пересекаясь, физическая и химическая кинетика. Физическая кинетика – это часть статистической теоретической физики, стремящейся дать описание нестационарных или неравновесных процессов в больших ансамблях частиц, обусловленных физическими свойствами отдельных частиц и их взаимодействиями. Если частицы, составляющие ансамбль, рассматриваются как классические, то есть не квантовые объекты, то эта наука часто называется статистической механикой. Параллельно существует физическая кинетика, которая использует квантовомеханическое описание отдельных частиц ансамбля. Практически все задачи физической кинетики используют сложные и громоздкие математические приемы; решение большинства задач требует высокой профессиональной квалификации. Поэтому сложилось разделение труда: профессиональные теоретики поставляют результаты расчетов,

которые затем экспериментаторы сопоставляют с измеряемыми величинами и потом, по результатам такого сопоставления, принимают или отвергают гипотезу или теорию явления.

Химическая кинетика изучает и описывает скорости и механизмы простых и сложных химических реакций. Она оперирует такими понятиями как скорость реакции и константа скорости реакции. Как правило, химическая кинетика не использует сложный и изысканный математический аппарат физической кинетики. Обычный простой аппарат теории обыкновенных дифференциальных уравнений позволяет относительно легко получать теоретические иллюстрации кинетики изучаемых химических и физических явлений, проверять гипотезы и определять численные значения параметров теории – констант скоростей химических реакций, физических процессов и их отдельных стадий – с хорошим соотношением «затраты труда/результаты труда».

Феноменологическое описание кинетики различных явлений обычно складывается из четырех стадий:

- 1) анализ и построение возможной кинетической схемы;
- 2) построение системы кинетических уравнений и приведение их к удобной для решения математической форме;
- 3) аналитическое или численное решение кинетических уравнений, исследование полученных решений и анализ полученных теоретических результатов;
- 4) сопоставление и анализ теоретических и экспериментальных данных и формулировка основных результатов исследования.

В случае удачного выбора исходных представлений качественное и количественное совпадение теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о правильности исходных теоретических предположений о механизме, константах скоростей и вероятностях различных стадий реакций. Ситуация становится гораздо интереснее, если теоретические и экспериментальные результаты не совпадают. В простейшем случае можно добиться совпадений, если изменить константы отдельных стадий реакции или их соотношения, не изменяя

предполагаемый механизм реакции или изучаемого физического процесса. Если же при варьировании констант скоростей не удастся добиться совпадения теоретических результатов с экспериментально наблюдаемыми величинами, то следует пересмотреть исходные гипотетические представления о механизме изучаемого процесса или химической реакции. Однако не следует считать такие расхождения творческой неудачей. Во всех случаях науку двигают не совпадения теории с экспериментом, а их расхождения. Объяснение таких расхождений требует привлечения других знаний или новых гипотез, которые, в свою очередь, будут нуждаться в экспериментальной проверке.

В химической кинетике численные значения основных параметров – констант скоростей и вероятностей отдельных стадий реакции – определяются из экспериментальных данных. Поэтому такая формальная кинетическая теория может считаться феноменологической теорией. В принципе, значения констант скоростей и вероятностей элементарных актов реакций и процессов могут быть рассчитаны, исходя из теоретических представлений и моделей. Строгие расчеты этих параметров требуют знания физических свойств частиц, участвующих в изучаемых процессах, и такие расчеты – задача физической кинетики. В свою очередь физическая кинетика складывается из двух больших разделов в зависимости от описания свойств отдельных частиц, участвующих в рассматриваемых физико-химических процессах. Эти частицы – атомы и молекулы – могут рассматриваться как классические частицы, движение которых описывается уравнениями классической механики, а взаимодействия – классическими электродинамическими, а, чаще всего, электростатическими кулоновскими взаимодействиями. Более сложные теории рассматривают частицы, например, электроны и отдельные атомы или атомы в кристаллической решетке, как квантовомеханические объекты, свойства, движения и взаимодействия которых подчиняются законам квантовой механики. Еще более сложные теории, интересующиеся процессами во Вселенной, внутри звезд и черных дыр, требуют учета специальной и общей теории относительности и учета не только электродинамических, но и гравитационных взаимодействий.

Но и простая феноменологическая кинетика, например, кинетика химических реакций, не такая простая наука, как может показаться на первый взгляд. Для того, чтобы описывать химические реакции в больших объемах, в промышленных установках, в реакциях с выделением энергии и тепла, необходимо учитывать процессы тепловыделения и пространственного движения отдельных частиц или объемов вещества. В этих случаях недостаточно математического аппарата обыкновенных дифференциальных уравнений и используется сложный математический аппарат уравнений с частными производными. Как правило, уравнения химической кинетики, учитывающие пространственные перемещения частиц, тепловыделение и теплопроводность, не имеют простых точных и строгих аналитических решений. Поэтому для решения таких задач используются сложные и зачастую изысканные методы численных решений.

Цель данного учебника – дать первые сведения о кинетике физико-химических и биофизических процессов, показать ее эвристичность, силу и возможности ее применения в различных разделах физики, химии, биологии, материаловедения и других науках. Более глубокие знания о кинетических изучениях физико-химических процессов можно получить из книг[1-7], доступных для самостоятельного изучения.

Для того чтобы облегчить поиск полезной информации читателям, начинающим самостоятельные кинетические исследования, в конце издания [в приложении Д](#) приведено содержание некоторых из этих книг. Даже простое перечисление основных разделов этих книг даст представление о многообразии явлений, описываемых формальными кинетическими теориями.

Среди этих книг следует отметить книгу лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова «Цепные реакции»[4]. Во-первых, даже поверхностное знакомство с этой книгой позволит понять и почувствовать эвристичность науки о кинетике физико-химических процессов, поскольку относительно простая теория цепных реакций привела к созданию наук о горении и взрыве, к науке о цепных ядерных реакциях, ставшей основой и ядерного оружия, и ядерной энергетики. Во-

вторых, чтение этой книги позволит понять особенности мышления великих ученых, которые отличают их от массы других исследователей.

Большинство этих книг было написано в «докомпьютерную» эпоху, поэтому там много внимания уделено простым примитивным методам анализа результатов экспериментальных кинетических исследований и методам решений кинетических уравнений. Современные персональные компьютеры и современное программное обеспечение позволяют легко собирать, анализировать и обрабатывать экспериментальные данные и численно моделировать разнообразные кинетические процессы. Использование современных компьютеров многократно увеличивает возможности формальной феноменологической кинетики.

Основной математический аппарат формальной кинетики – это теория обыкновенных дифференциальных уравнений. Решения всех таких уравнений даны в книге «Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям», автор Э. Камке[8]. Примеры математических вычислений, достаточных для анализа формальной кинетики физико-химических и биологических процессов, можно найти в полезной книге-справочнике «Таблицы интегралов и другие математические формулы», автор Г.Б. Двайт [9].

При написании этого учебника авторы использовали свой опыт преподавания, опыт и советы коллег, а также отзывы студентов. Авторы выражают признательность рецензентам издания, замечания которых способствовали улучшению качества представляемого учебника: Каныгиной Ольге Николаевне, профессору кафедры химии Оренбургского государственного университета, доктору физико-математических наук, и Моргунову Роману Борисовичу, главному научному сотруднику Института проблем химической физики РАН, профессору, доктору физико-математических наук.

1 Кинетические уравнения и кинетика мономолекулярных процессов и реакций

Первым шагом кинетического анализа физико-химических процессов и химических реакций является анализ возможного механизма и построение кинетической схемы. Затем должен следовать выбор основных переменных, описывающих количественные изменения, происходящие в ходе реакции. Как правило, в качестве таких переменных выбирается количество исходных, промежуточных и конечных частиц или продуктов реакции.

Таковыми переменными величинами могут быть абсолютные количества веществ в замкнутом объеме, их концентрации, количества частиц, находящихся в определенном состоянии, например, молекул в основном или возбужденном состоянии, и т.д. и т.п. Выбор таких параметров диктуется изучаемой химической или физической системой. Далее будут даны примеры различных переменных величин, используемых в кинетических исследованиях.

Кинетическая схема является основой для построения кинетических уравнений. Кинетические уравнения описывают скорости изменения количеств исследуемых частиц, характеризуемые константами скоростей реакций k . Как правило, значения констант k либо известны заранее, либо определяются из экспериментальных данных.

Сравнение решений кинетических уравнений и значений констант с экспериментальными данными позволяют оценить правильность предполагаемой схемы реакции и её механизма.

С математической точки зрения кинетические уравнения – это дифференциальные уравнения первого уравнения или же системы таких уравнений. В зависимости от механизма реакции кинетические уравнения могут быть как простыми линейными дифференциальными уравнениями с известными методами решений, так и сложными нелинейными уравнениями, для которых не существует

простых методов получения решений в аналитическом виде. Для решения таких нелинейных дифференциальных уравнений приходится использовать численные или приближенные методы.

Мономолекулярные химические реакции, в которых происходит спонтанное или индуцированное превращение исходной молекулы, является простейшим примером для иллюстрации применения кинетического анализа. В физике аналогом мономолекулярных реакций являются спонтанные или индуцированные одночастичные процессы. Несмотря на формальную простоту таких реакции и аналогичных процессов в физике, подобные реакции и процессы часто встречаются в природе и по отдельности и как элементарные стадии сложных многостадийных процессов. Формальная простота мономолекулярных и одночастичных процессов позволяет наглядно объяснить логику их кинетического анализа.

В неорганической химии примером простой мономолекулярной реакции является реакция ионизации щелочного металла натрия Na, в результате которой образуется ион Na^+ и свободный электрон e^- .

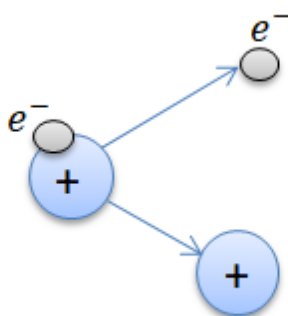
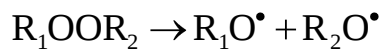


Рисунок 1.1 – Схема ионизации нейтрального атома щелочного металла

Примерами мономолекулярных реакций органической химии являются реакции термического или фотохимического распада молекул. Например, реакция

распада перекиси водорода HOON на два гидроксильных радикала $\text{HO}^\bullet$ или других пероксидов R_1OOR_2 на радикалы $\text{R}_1\text{O}^\bullet$ и $\text{R}_2\text{O}^\bullet$.



В ядерной физике примерами одночастичных спонтанных процессов являются α -распад некоторых радиоактивных ядер (рисунок 1.2) или реакция деления нестабильных ядер, например, деление возбужденного ядра ${}^{236}_{92}\text{U}$ с образованием изотопов ${}^{92}_{36}\text{Kr}$, ${}^{141}_{56}\text{Ba}$ и трех нейтронов n (рисунок 1.3)

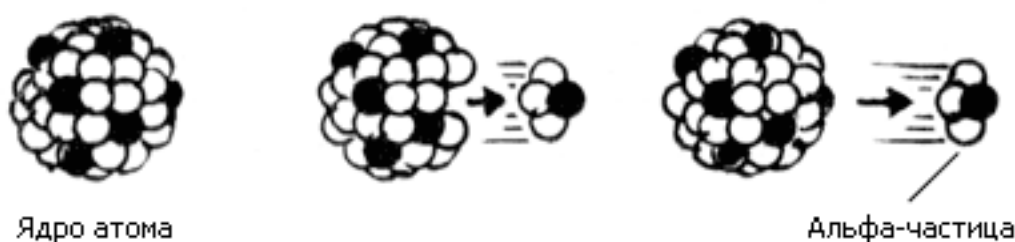
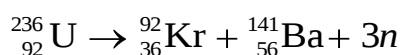


Рисунок 1.2 – Схема α -распада тяжелого атомного ядра

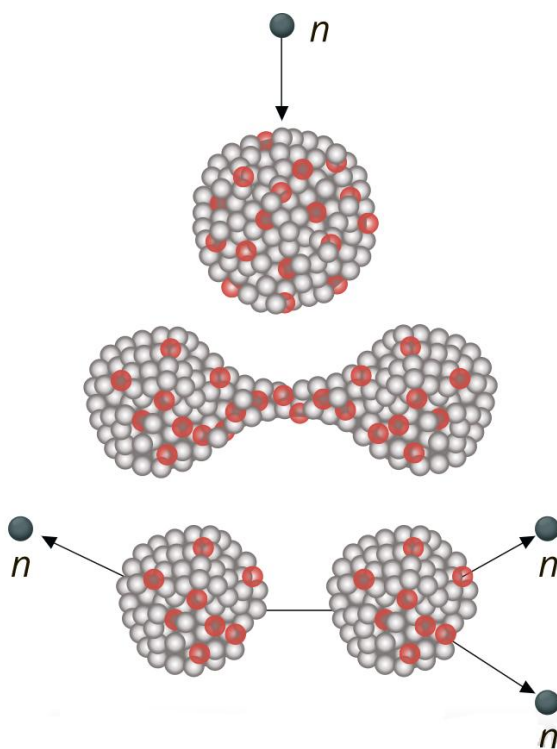


Рисунок 1.3 – Схема распада ядра урана ^{236}U , образующегося при захвате нейтрона ядром ^{235}U

Все эти и другие одностичные процессы можно представить общей схемой, описывающей превращение исходных частиц A в конечные частицы B

$$A \rightarrow B$$

В этой схеме количества частиц A и B можно описывать любыми измеримыми величинами, например, как число частиц или их плотность в единице объема, а также их масса, плотность, концентрации и т.д. и т.п. Однако проще всего считать, что величины A и B описывают количества частиц (это безразмерные величины) или их плотность (количества частиц в единице объема, размерность $\text{см}^{-3} = 1/\text{см}^3$).

Скорости v_A и v_B – изменения количества частиц $A(t)$ и $B(t)$ – определяются как производные этих величин по времени t

$$\begin{aligned}v_A &= dA / dt \\v_B &= dB / dt\end{aligned}\tag{1.1}$$

Очевидно, что чем больше исходных частиц A и чем больше вероятность w превращения $A \rightarrow B$, тем больше скорость накопления частиц B , следовательно,

$$dB / dt = w \cdot A(t)\tag{1.2}$$

Но это уравнение еще не является нужным дифференциальным уравнением, так как $B(t)$ и $A(t)$ – это разные функции. Однако очевидно, что при одночастичных процессах и в мономолекулярных реакциях ($A \rightarrow B$) количество исчезающих частиц равно количеству образующихся, скорость накопления одних равна скорости исчезновения других и эти скорости отличаются знаками

$$dB(t) / dt = -dA(t) / dt\tag{1.3}$$

Поэтому

$$dA / dt = -w \cdot A(t)\tag{1.4}$$

Это и есть искомое дифференциальное уравнение, описывающее превращение частиц A в частицы B . В этом уравнении величина w_A – вероятность реакции, точнее говоря, вероятность превращения в единицу времени и она имеет размерность $[w] = \text{сек}^{-1} = \frac{1}{\text{сек}}$. Это отличает вероятность w от безразмерной вероятности $W \leq 1$, которой оперирует математическая теория вероятностей.

В химической кинетике вместо вероятности W чаще всего используется другая характеристика скорости – константа скорости реакции k_A . Понятие “константа скорости” используется тогда, когда скорость процесса определяется не только свойствами частиц A , но и свойствами и состоянием среды, например, температурой, давлением, вязкостью и т.д., и кинетическое уравнение записывают в следующем виде

$$dA/dt = -k_A A(t) \quad (1.5)$$

Константа скорости k_A имеют ту же размерность $[сек^{-1}]$, что и вероятность одночастичного процесса w .

В физике часто наряду с вероятностью процесса используют понятие времени жизни частицы $\tau_A = w^{-1}$ в состоянии A . Параметр “время жизни” τ_A используется тогда, когда скорость превращения частиц определяется только внутренними свойствами частицы и не зависит от свойств и состояния окружающей среды. В этом случае кинетическое уравнение приобретает вид

$$dA/dt = -\tau_A^{-1} A(t) \quad (1.6)$$

Для аналитических или численных решений таких кинетических уравнений очень удобно привести их к обычному математическому виду, в котором они приводятся в математических учебниках или в справочниках по обыкновенным дифференциальным уравнениям с привычными обозначениями искомых функций и независимых переменных. Но в данном случае в качестве независимой переменной удобно оставить время t . Если сделать замену $A(t) \rightarrow y(t)$, то получим простое обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка

$$dy / dt = -w \cdot y \quad (1.7)$$

Такие простые дифференциальные уравнения решаются методом разделения переменных с последующим интегрированием. При выполнении операции однократного интегрирования всегда появляется произвольная постоянная, которую обычно обозначают буквой C . Настоящее решение дифференциального уравнения появляется тогда, когда определено значение этой произвольной постоянной. Например, возможное решение дифференциального уравнения (1.7) с произвольной постоянной C имеет вид

$$y(t) = Ce^{-wt} \quad (1.8)$$

или

$$A(t) = Ce^{-wt} \quad (1.9)$$

Как правило, произвольную постоянную C можно определить, если заданы начальные условия, то есть значение функции $y(t_0)$ или $A(t_0)$ в начальный момент времени t_0 . В математических сборниках задач по теории дифференциальных уравнений начальные условия $y(t_0)$ обычно задаются авторами задачи. В реальной работе начальные условия $A(t_0)$ определяются физическими или химическими условиями изучаемой проблемы, например, условиями эксперимента (реального или мысленного) до начала изучаемого процесса для момента времени $t_0 = 0$ и обозначаются $A_0 = A(t_0) = A(0)$. Теперь единственное решение кинетического уравнения имеет вид

$$A(t) = A_0 e^{-wt} \quad (1.9)$$

Если количество частиц сорта A описываются величинами, имеющими размерность, например, Кг, моль, г/см³ и т.п., то для дальнейшего анализа удобно перейти к безразмерным величинам, например,

$$y(t) = A(t) / A_0 = e^{-wt} \quad (1.10)$$

Графиком этой функции является монотонно убывающая кривая (рисунок 1.4).

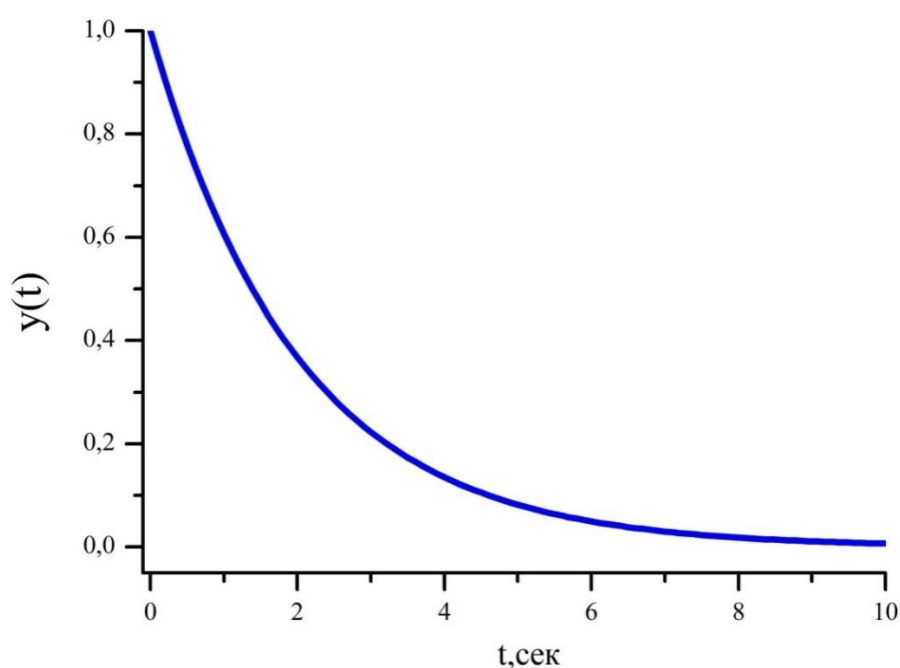


Рисунок 1.4 – Экспоненциальное убывание количества исходных частиц мономолекулярной реакции

Видно, что решением является простая экспоненциальная функция, которая всегда положительна $y(t) > 0$ и убывает в пределе $t \rightarrow \infty$ до нуля $y(\infty) = 0$.

Полная система кинетических уравнений, описывающих исчезновение частиц A и накопление частиц B имеет вид

$$\begin{cases} dA / dt = -w \cdot A \\ dB / dt = +w \cdot A \end{cases} \quad (1.11)$$

Очень важное общее свойство этой и других систем кинетических уравнений можно определить, сложив почленно левые и правые части этих уравнений,

$$dA/dt + dB/dt = d(A(t) + B(t))/dt = 0 \quad (1.12)$$

Это равенство означает, что система уравнений (1.11) имеет сохраняющуюся величину, которая не зависит от времени

$$A(t) + B(t) = A_0 + B_0 = C_0 = \text{const} \quad (1.13)$$

Эта сохраняющаяся величина – интеграл движения – описывает закон сохранения вещества. Существование сохраняющихся величин облегчает и упрощает решения систем кинетических уравнений. Если найдено решение одного из уравнений системы, например решение $A(t) = A_0 e^{-\omega t}$, то решение второго уравнения будет

$$B(t) = C_0 - A(t) = A_0(1 - e^{-\omega t}) \quad (1.14)$$

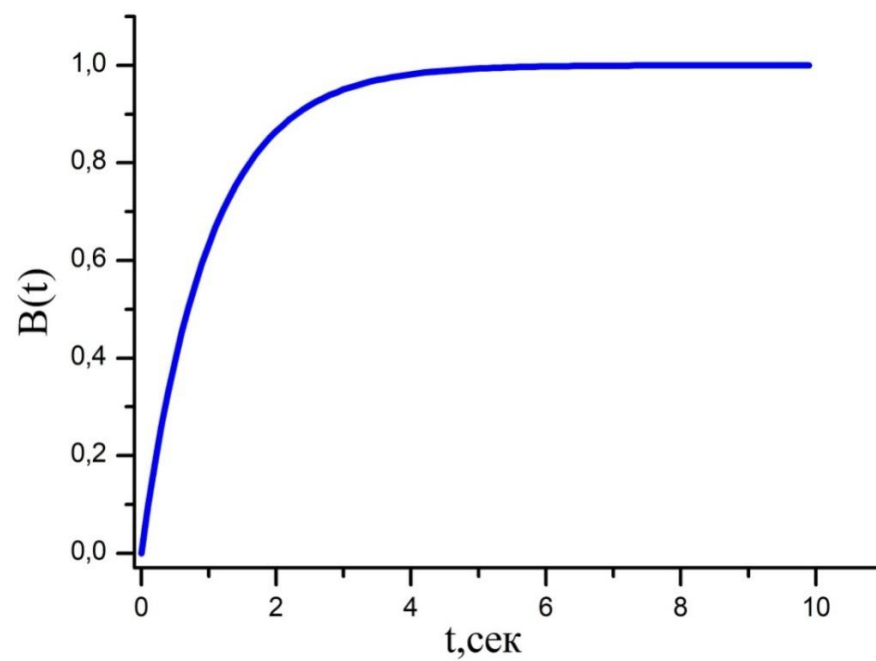


Рисунок 1.5 – График накопления продуктов мономолекулярной реакции

Решения кинетических уравнений подсказывают простые методы определения константы скорости мономолекулярной реакции k_A или вероятность одночастичного необратимого физического процесса $w = \tau_A^{-1}$. Очевидно, что если

$$A(t) / A_0 = e^{-k_A t}, \quad (1.15)$$

то после логарифмирования обеих частей этого равенства получается

$$\ln(A(t) / A_0) = -k_A t \quad (1.16)$$

Если в на оси ОУ отложить значения $-\ln(A(t)/A_0)$, а на оси ОХ время t , то графиком этой функции будет прямая с углом наклона α , тангенс которого $\operatorname{tg} \alpha = k_A$. Таким образом, измерив тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \alpha$, можно определить константу скорости мономолекулярной реакции или вероятность одночастичного физического процесса $w = \tau_A^{-1}$.

В случае идеально проведенных измерений кинетических зависимостей $A(t)$ для определения константы скорости k_A достаточно небольшого числа измеренных значений $A(t_i)$ для нескольких значений t_i . Если $\ln(A(t_1)/A_0) = -k_A t_1$ и $\ln(A(t_2)/A_0) = -k_A t_2$, то

$$k_A = \frac{\ln(A(t_2)/A_0) - \ln(A(t_1)/A_0)}{t_2 - t_1} \quad (1.17)$$

Однако для получения надежных значений k_A необходимо использовать компьютерную обработку экспериментальных данных.

Как отмечено в предисловии, целью кинетических исследований физико-химических процессов является информация не только о кинетике, но и о результатах изучаемых процессов, например, разнообразие конечных частиц и

продуктов химических реакций и их количества после окончания процесса, то есть значения функций $A(t)$ и $B(t)$ при $t \rightarrow \infty$. В случае простых одностичных необратимых процессов мономолекулярных химических реакций $A(\infty) = 0$ и $B(\infty) = A_0$. Этот результат означает, что после окончания процесса или химической реакции все исходные частицы, например, молекулы A переходят в продукты реакции B .

2 Константа скорости реакции k . Закон Аррениуса –зависимость константы скорости от температуры $k(T)$

Строго говоря, истинными константами являются такие характеристики объектов и явлений, которые не зависят от внешних условий. Такими истинными физическими константами являются заряд электрона, постоянная Планка, масса покоя электрона и т.п. Примером математической константы является отношение длины окружности к ее диаметру – число π , которое не зависит ни от диаметра, ни от длины окружности.

Константа скорости реакции k не является такой истинной константой даже для одной и той же химической реакции. Повседневный опыт говорит, что скорости химических реакций сильно зависят от температуры и, как правило, реакции ускоряются с повышением температуры T . Температурная зависимость констант скоростей реакции $k(T)$ описывается законом Аррениуса

$$k(T) = Ae^{-E_a/kT}, \quad (2.1)$$

где T – абсолютная температура,

k – постоянная Больцмана,

E_a – энергия активации,

A – некий предэкспоненциальный множитель, необходимый для количественных совпадений левой и правой частей равенства.

Температурную зависимость констант скорости химических реакций можно объяснить следующим образом. Движущей силой всех химических реакций для всех молекул являются кулоновские электростатические взаимодействия электронов между собой и взаимодействия с положительно заряженными ядрами атомов, составляющих молекулы. Заряды одного знака отталкиваются, а заряды разных знаков притягиваются друг к другу. Все кулоновские взаимодействия сильно

зависят от расстояний между электрическими зарядами. Равновесие кулоновских сил притяжения и отталкивания определяет равновесные конфигурации и молекул, вступающих в химические реакции, и молекул, образующихся в результате химической реакции.

Когда молекулы участников химической реакции находятся на больших расстояниях друг от друга, электроны не «чувствуют» своих партнеров в других молекулах, их энергию можно обозначить E_i . При сближении молекул электроны первыми начинают «чувствовать» друг друга силами отталкивания. Это отталкивание описывается как повышение потенциальной энергии $U(r)$ на начальной стадии сближения молекул. При дальнейшем сближении молекул электроны одной молекулы начинают притягиваться к положительно заряженным ядрам другой молекулы. Это притяжение описывается как понижение потенциальной энергии молекул. В результате график потенциальной энергии $U(r)$ сближающихся молекул приобретает вид кривой, представленной на рисунке 2.1.

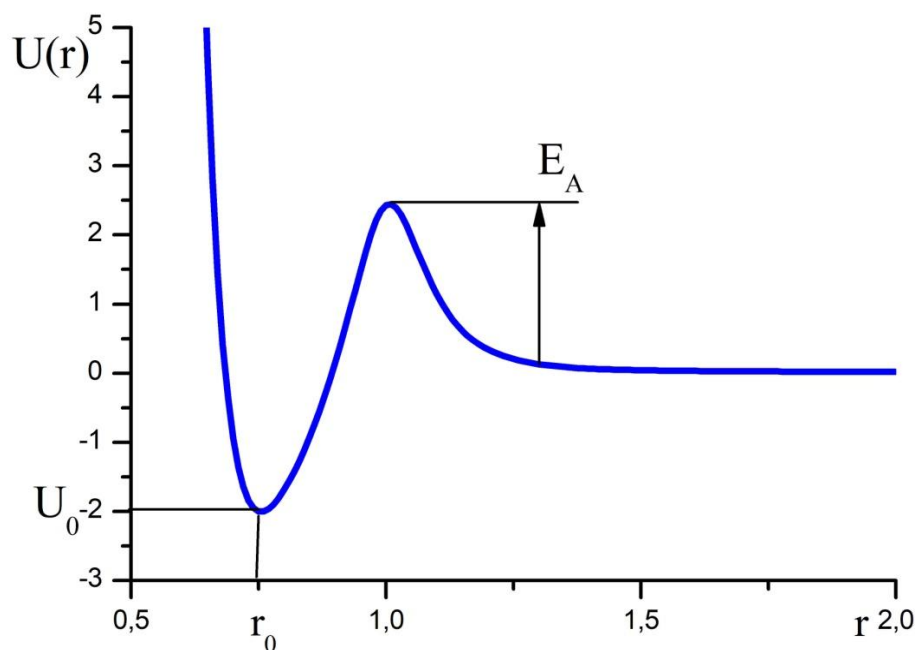


Рисунок 2.1 – Зависимость потенциальной энергии взаимодействующих частиц от расстояния

Равновесному состоянию образующихся молекул соответствует минимум потенциальной энергии $U(r)$. Для их образования предшественники должны преодолеть потенциальный барьер, высота которого E_a , и обладать дополнительной энергией. Эта дополнительная энергия может быть кинетической энергией движущихся частиц или энергия внутримолекулярных колебаний. Здесь уместно вспомнить простую ситуацию из повседневной жизни: автомобиль, движущийся с большой скоростью, гораздо легче въезжает по склону горы или холма.

Количество частиц $N(E_a)$, способных преодолеть потенциальный барьер E_a , пропорционально вероятности W_n состояния системы, находящейся в термодинамическом равновесии. Следовательно, $N(E_a)$ пропорционально больцмановскому множителю $W_n(E_a) \propto e^{-E_a/kT}$. Таким образом, становится очевидным, что количество реакционноспособных частиц и константа скорости реакции пропорциональны больцмановскому множителю $e^{-E_a/kT}$ и

$$k(T) = Ae^{-E_a/kT}, \quad (2.2)$$

где A – некоторый предэкспоненциальный множитель, происхождение и величина которого определяется особенностями участников химической реакции.

Вспомнив график экспоненциальной функции с отрицательным показателем степени $y(x) = e^{-x}$, которая с увеличением величины $x \rightarrow \infty$ убывает до нуля и достигает максимального значения $y(0) = 1$ при $x = 0$, легко понять как будет изменяться константа скорости при изменениях энергии активации E_a или температуры T . Повышение температуры T уменьшает показатель степени $x = E_a/kT$ экспоненциальной функции $e^{-E_a/kT}$, следовательно, повышение температуры должно увеличивать константу скорости $k(T)$. Понижение температуры T увеличивает показатель степени E_a/kT экспоненциальной функции $e^{-E_a/kT}$, следовательно,

константа скорости $k(T)$ должна уменьшаться при понижении температуры реакционной смеси.

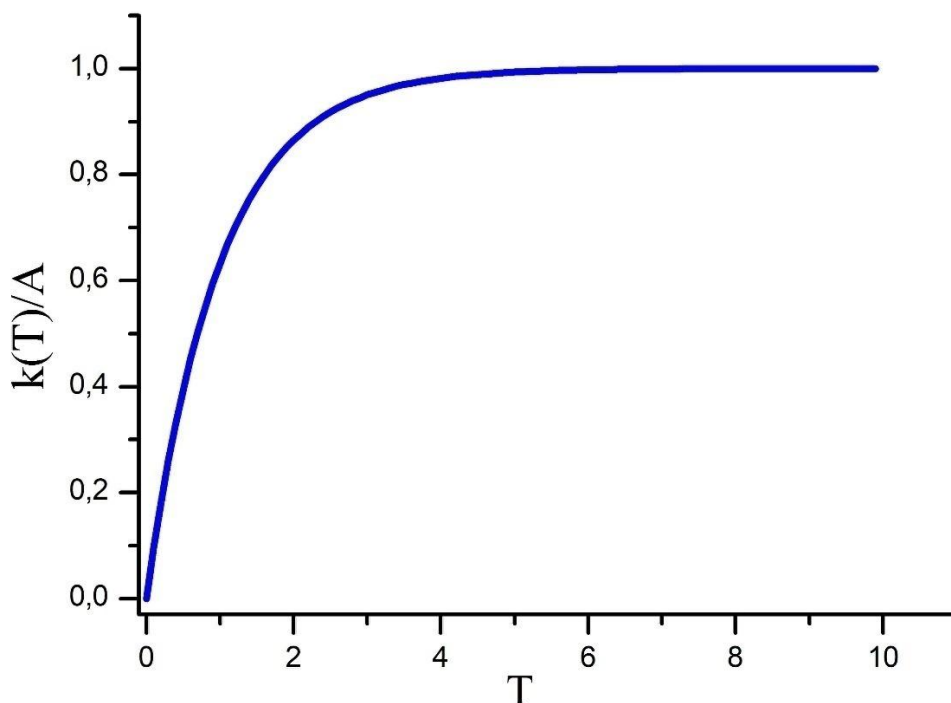


Рисунок 2.2 –Зависимость константы скорости $k(T)/A$ от температуры T

Существуют реакции, для которых потенциальный барьер отсутствует и энергия активации равна нулю $E_a = 0$. Для таких реакций константа скорости не должна зависеть от температуры. Температурная зависимость констант скоростей реакции $k(T) = Ae^{-E_a/kT}$ подсказывает простой способ определения энергии активации E_a .

Для жидкофазных химических реакций в настоящее время нет приемлемых методов расчета констант скоростей реакции k . Поэтому основная информация об этих константах получена как результат экспериментальных исследований и собрана в различных отечественных и иностранных справочниках[10-12].

3 Кинетика обратимых мономолекулярных процессов

Важным и интересным примером физических процессов и химических реакций являются обратимые процессы. В таких процессах исходные частицы A могут превращаться в частицы B , которые, в свою очередь, способны опять превращаться в частицы A . Примерами таких химических реакций являются разнообразные реакции изомеризации и внутримолекулярных перегруппировок молекул.

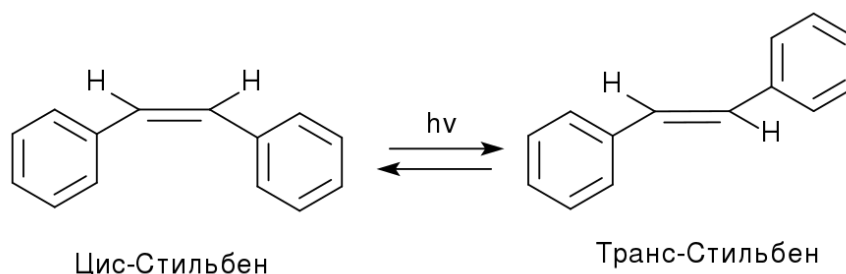
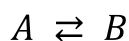


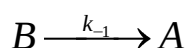
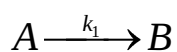
Рисунок 3.1 – Схема обратимой реакции *цис-транс* изомеризации стильбена

В качестве примеров физических процессов можно назвать обратимые переходы молекул из основного в возбужденное состояние, например, в результате тепловых воздействий.

Кинетическую схему обратимых процессов и химических реакций можно представить следующим образом



Или



В обратимой реакции количество частиц A убывает в прямой мономолекулярной реакции с константой скорости k_1 и увеличивается за счет обратной реакции из частиц B с константой скорости k_{-1} . Обе константы имеют размерность $[сек^{-1}]$. Такие обратимые реакции описываются системой кинетических уравнений

$$\begin{cases} dA/dt = -k_1 A + k_{-1} B \\ dB/dt = +k_1 A - k_{-1} B \end{cases} \quad (3.1)$$

Так как

$$dA/dt + dB/dt = d(A(t) + B(t))/dt = 0, \quad (3.2)$$

то очевидно, что система кинетических уравнений имеет интеграл движения

$$A(t) + B(t) = A_0 + B_0 = C_0 = const \quad (3.3)$$

Существование интеграла движения позволяет сделать замену

$$B(t) = C_0 - A(t) \quad (3.4)$$

и искать решение только одного дифференциального уравнения

$$dA/dt = -k_1 A + k_{-1} B = -k_1 A + k_{-1} (C_0 - A) \quad (3.5)$$

и

$$dA/dt = -(k_1 + k_{-1})A + k_{-1}C_0 \quad (3.6)$$

Для простоты последующих вычислений можно положить $C_0 = 1$. Тогда величины A и B приобретают смысл относительных количеств соответствующих частиц. В этом случае уравнение (3.6) приобретает вид

$$dA/dt = -(k_1 + k_{-1})A + k_{-1} \quad (3.7)$$

Чтобы продемонстрировать подходы к решению кинетических уравнений, далее будет приведен один из возможных простых вариантов решения этого уравнения. После нескольких простых преобразований получается уравнение

$$d\left(A - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}\right)/dt = -(k_1 + k_{-1})\left(A - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}\right) \quad (3.8)$$

Если сделать замену переменных

$$y(t) = A(t) - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}, \quad (3.9)$$

то опять получается простое уравнение

$$dy/dt = -(k_1 + k_{-1}) \cdot y, \quad (3.10)$$

решение которого

$$y(t) = Ce^{-(k_1 + k_{-1})t}, \quad (3.11)$$

и, окончательно,

$$A(t) - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} = Ce^{-(k_1 + k_{-1})t}, \quad (3.12)$$

$$A(t) = Ce^{-(k_1 + k_{-1})t} + \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}. \quad (3.13)$$

Произвольная постоянная C , как обычно, находится, исходя из начальных условий. Если в начальный момент времени $t=0$ в системе присутствуют только исходные частицы $A(0) = 1$ и $B(0) = 0$, то

$$A(0) = C + \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} = 1, \quad (3.14)$$

$$C = \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})}. \quad (3.15)$$

Следовательно, количество частиц $A(t)$ – решение уравнения (3.7) – описывается формулой

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} e^{-(k_1 + k_{-1})t} + \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} = \\ &= \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} (k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}) = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t} + 1 \right). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Тогда накопление частиц $B(t)$ описывается формулами

$$B(t) = 1 - A(t) \quad (3.17)$$

и

$$\begin{aligned} B(t) &= 1 - \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t} + 1 \right) = \\ &= \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

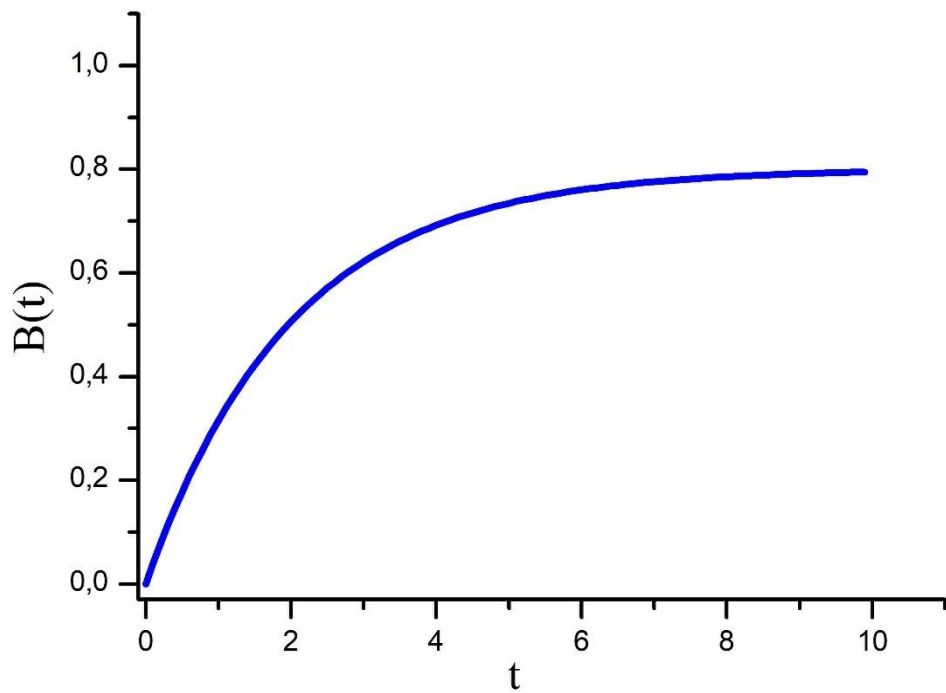


Рисунок 3.1 – График накопления частиц $B(t)$

Если в начальный момент времени $t=0$ в системе присутствуют только частицы B , $A(0) = 0$ и $B(0) = 1$, то

$$A(0) = C + \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} = 0, \quad (3.19)$$

$$C = -\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}. \quad (3.20)$$

В этом случае количество частиц $A(t)$

$$\begin{aligned} A(t) &= -\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} e^{-(k_1 + k_{-1})t} + \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} = \\ &= \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

График этой функции представлен на рисунке 3.2.

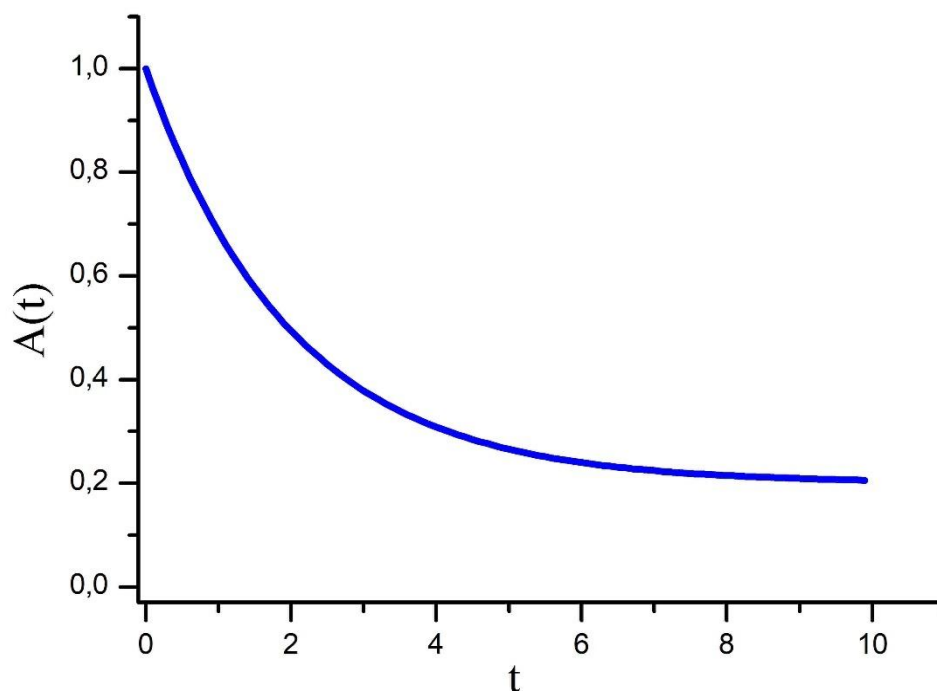


Рисунок 3.2 – График убыли частиц $A(t)$

В обоих случаях количество продукта $B(t)$ можно определить, не решая дифференциальное уравнение, если воспользоваться свойством системы кинетических уравнений – существованием интеграла движения

$$A(t) + B(t) = A_0 + B_0 = 1 \quad (3.22)$$

Очевидно, что во всех таких случаях для нахождения функции $B(t)$ достаточно воспользоваться простой алгебраической операцией

$$B(t) = 1 - A(t), \quad (3.23)$$

сложность которой не идет ни в какое сравнение с решением любого дифференциального уравнения.

Сравнение двух решений $A(t)$ и графиков этих функций показывает, как сильно влияет изменение начальных условий $A_0 = A(0)$ на решение дифференциального уравнения и на поведение функций. Например, монотонно убывающая функция (3.16) может превратиться в монотонно возрастающую (3.21).

В отличие от необратимых реакций первого порядка $A \rightarrow B$, рассмотренных в предыдущей главе, обратимые реакции $A \rightleftharpoons B$ могут продолжаться и после видимой остановки процесса, когда устанавливаются стационарные количества продуктов A и B . Это стационарное состояние описывается как асимптотическое значение функций $A(t)$ и $B(t)$ при $t \rightarrow \infty$.

$$A(\infty) = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}, \quad (3.24)$$

$$B(\infty) = \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} \quad (3.25)$$

Из этих равенств следует, что стационарное состояние – стационарное соотношение продуктов $A(\infty)$ и $B(\infty)$ – определяется только соотношением констант прямой и обратной реакций

$$\frac{A(\infty)}{B(\infty)} = \frac{k_{-1}}{k_1}. \quad (3.26)$$

Это замечательное соотношение показывает, что отношение констант прямой и обратной реакции k_{-1}/k_1 можно определить по соотношению продуктов $A(\infty)/B(\infty)$.

4 Стационарные решения кинетических уравнений и выход продуктов реакции

Замечательное свойство обратимых химических реакций – независимость стационарных концентраций продуктов и от начальных условий. Более того, соотношение этих продуктов $A(\infty)/B(\infty)$ позволяет определять соотношение констант скоростей реакции k_{-1}/k_1 без проведения сложных кинетических исследований. Это особенно важно в случае быстрых реакций, требующих сложной и дорогой быстродействующей экспериментальной аппаратуры.

Очевидно, что основной характеристикой стационарных состояний является равенство нулю скоростей реакций $dA/dt = 0$ и $dB/dt = 0$. Поэтому для стационарных состояний система дифференциальных уравнений (3.1)

$$\begin{cases} dA/dt = -k_1A + k_{-1}B \\ dB/dt = +k_1A - k_{-1}B \end{cases}$$

превращается в систему алгебраических уравнений

$$\begin{cases} -k_1A(\infty) + k_{-1}B(\infty) = 0 \\ +k_1A(\infty) - k_{-1}B(\infty) = 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

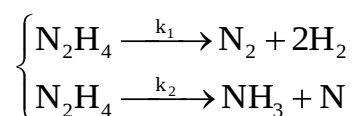
Видно, что эти два уравнения системы (4.1) – на самом деле одно и то же уравнение. Это свойство – следствие существования интеграла движения системы дифференциальных уравнений. Одно уравнение не позволяет определить величины $A(\infty)$ и $B(\infty)$; можно определить только отношение величин

$$A(\infty)/B(\infty) = k_{-1}/k_1. \quad (4.2)$$

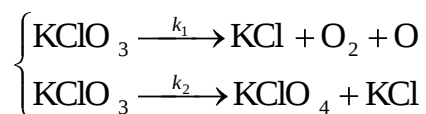
Определение стационарных состояний кинетических уравнений и их устойчивости – важная и нужная задача кинетики различных физико-химических процессов. Как правило, в физико-химических процессах, описываемых линейными кинетическими уравнениями, все стационарные состояния устойчивы. Однако в процессах, описываемых нелинейными кинетическими уравнениями, возможно существование неустойчивых стационарных состояний. Неустойчивые стационарные состояния указывают на возможность развития как положительных процессов, например, на возможность лазерной генерации света, так и отрицательных и опасных, например, взрыв на химическом производстве или в ядерном реакторе.

5 Кинетика параллельных процессов и химических реакций

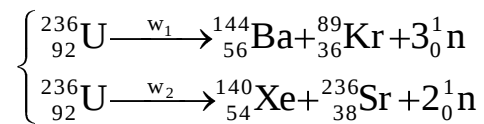
Огромное множество физических процессов и химических реакций способны производить не один, а несколько продуктов. Например, нестабильные атомные ядра способны с разными вероятностями w_{ij} распадаться по нескольким каналам, образуя различные радиоактивные ядра, а молекулы – распадаться и превращаться в различные радикалы с разными константами скоростей реакции k_i . Например, по двум каналам распадается гидразин N_2H_4 с образованием молекулярного азота N_2 или аммиака NH_3 с константами скоростей реакции k_1 и k_2



По двум каналам может распадаться хлорат калия $KClO_3$ – калиевая соль хлорноватой кислоты. Это вещество известно под названием бертолетова соль, оно является частью смеси, применяемой для спичечных головок, способных воспламеняться от трения.

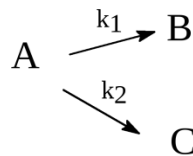


В ядерной физике особо важное значение имеют реакции деления нестабильного ядра урана ${}^{236}_{92}U$, которое образуется в ядерных реакциях при попадании нейтрона 1_0n в ядро легкого изотопа урана ${}^{235}_{92}U$



В результате первой из этих реакций появляются три новых нейтрона ${}_0^1\text{n}$, или два ${}_0^1\text{n}$ во второй. Именно эти нейтроны поддерживают ядерную цепную реакцию в ядерных реакторах. Образующийся изотоп ксенона ${}_{54}^{140}\text{Xe}$ является сильным дополнительным поглотителем нейтронов. Незнание персоналом Чернобыльской АЭС или недооценка роли этого изотопа в стабильной работе ядерного реактора послужила причиной трагических ошибок, которые привели к взрыву реактора в 1986 году.

Все эти и другие параллельные процессы можно описать кинетической схемой



и достаточно простой и очевидной системой кинетических уравнений

$$\begin{cases} dA/dt = -k_1A - k_2A = -(k_1 + k_2)A \\ dB/dt = +k_1A \\ dC/dt = +k_2A \end{cases} \quad (5.1)$$

с начальными условиями $A(0) = A_0$, $B(0) = 0$, $C(0) = 0$. Эти начальные условия означают, что в начальный момент времени $t = 0$ системе есть только начальные частицы или молекулы A и отсутствуют продукты реакции B и C .

Первое уравнение описывает исчезновение исходных частиц A в результате двух независимых параллельных процессов с константами k_1 и k_2 . Два другие уравнения описывают образование и накопление частиц B и C .

Для того, чтобы сделать все вычисления простыми и наглядными, удобно перейти к стандартным математическим обозначениям

$$A(t) = y_1(t), \quad B(t) = y_2(t), \quad C(t) = y_3(t). \quad (5.2)$$

Теперь система кинетических уравнений принимает простой и привычный математический вид

$$\begin{cases} dy_1 / dt = -(k_1 + k_2)y_1 \\ dy_2 / dt = +k_1 y_1 \\ dy_3 / dt = +k_2 y_1 \end{cases}. \quad (5.3)$$

Первое уравнение системы имеет очевидное решение: это экспоненциальная функция

$$y_1(t) = A(t) = A_0 e^{-(k_1+k_2)t}. \quad (5.4)$$

Теперь остальные уравнения для функций $y_1(t)$ и $y_2(t)$ превращаются в дифференциальные уравнения, которые решаются простым интегрированием функций

$$dy_2 / dt = +k_1 A_0 e^{-(k_1+k_2)t}. \quad (5.5)$$

Следовательно,

$$y_2(t) = k_1 A_0 \int e^{-(k_1+k_2)t} dt + C = -\frac{k_1 A_0}{(k_1 + k_2)} e^{-(k_1+k_2)t} + C. \quad (5.6)$$

Именно на данном этапе решения дифференциальных кинетических уравнений проявляется значение начальных условий. Начальные условия при $t = 0$ позволяют однозначно определить постоянную интегрирования C и превратить общее решение в частное, описывающее конкретный данный случай. В начальный момент времени

$$y_2(0) = -\frac{k_1 A_0}{(k_1 + k_2)} + C = 0, \quad (5.7)$$

следовательно,

$$C = \frac{k_1 A_0}{(k_1 + k_2)}. \quad (5.8)$$

Возвращаясь к исходным обозначениям, получаем

$$B(t) = \frac{k_1 A_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (5.9)$$

Очевидно, что для остальных частиц типа C решением кинетического уравнения будет

$$C(t) = \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (5.10)$$

Стационарным решением системы кинетических уравнений после окончания реакции при $t \rightarrow \infty$ будет

$$A(\infty) = 0, \quad (5.11)$$

$$B(\infty) = \frac{k_1 A_0}{k_1 + k_2}, \quad (5.12)$$

$$C(\infty) = \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2}. \quad (5.13)$$

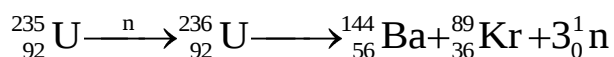
Эти результаты показывают, что количественные соотношения продуктов реакции позволяют определить отношение констант скоростей реакций параллельных каналов

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{B(\infty)}{C(\infty)}. \quad (5.14)$$

Если из кинетических кривых можно экспериментально определить сумму констант $k_1 + k_2$, то с помощью соотношения (5.14) можно определить и абсолютные значения констант k_1 и k_2 . Если изучаются физические параллельные необратимые процессы с вероятностями w_1 и w_2 , то точно такие же соотношения позволят определить абсолютные значения этих вероятностей.

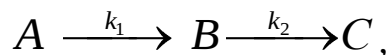
6 Кинетика последовательных процессов и химических реакций

Подавляющее число химических реакций – это многостадийные реакции, которые включают несколько промежуточных частиц. Многие физические процессы тоже идут с участием промежуточных нестабильных частиц. Хорошим примером является распад ядер изотопа урана ${}^{235}_{92}\text{U}$ в результате поглощения нейтрона ${}_0^1n$. Эта ядерная реакция – основной источник энерговыделения в ядерных реакторах. Поглотив нейтрон, изотоп ${}^{235}_{92}\text{U}$ превращается в другой изотоп ${}^{236}_{92}\text{U}$, который затем распадается с образованием продуктов деления, например, изотопов бария ${}^{144}_{56}\text{Ba}$ и криптона ${}^{89}_{36}\text{Kr}$.



В большинстве фотохимических реакций промежуточными частицами являются возбужденные состояния исходных молекул, способные участвовать в химических реакциях, невозможных для исходных молекул, находящихся в нижнем основном состоянии.

Эту и другие подобные реакции можно описать схемой



где исходные частицы A вначале превращаются в частицы B с константой скорости k_1 , а затем частицы B превращаются в продукты C с константой скорости k_2 . Такая последовательность превращений часто является элементом сложных многостадийных реакций.

Последовательные процессы описываются системой кинетических уравнений

$$\begin{cases} dA / dt = -k_1 A \\ dB / dt = +k_1 A - k_2 B \\ dC / dt = +k_2 B \end{cases} \quad (6.1)$$

с начальными условиями(при $t_0 = 0$), например,

$$A(0) = A_0, \quad B(0) = 0, \quad C(0) = 0. \quad (6.2)$$

Легко проверить, что для последовательных мономолекулярных реакций выполняется закон сохранения числа частиц

$$A(t) + B(t) + C(t) = A_0. \quad (6.3)$$

Очевидно, что первое уравнение системы кинетических уравнений (6.1) имеет простое решение

$$A(t) = A_0 e^{-k_1 t}. \quad (6.4)$$

Подстановка этого решения во второе уравнение системы (6.1) приводит его к виду

$$dB / dt = -k_2 B + k_1 A_0 e^{-k_1 t}. \quad (6.5)$$

Это неоднородное дифференциальное уравнение первого порядка. В привычном математическом виде это уравнение будет выглядеть следующим образом

$$dy_2 / dt = -k_2 y_2 + k_2 A_0 e^{-k_1 t} . \quad (6.6)$$

Методы решения таких неоднородных уравнений приведены в Приложении В, где показано, что для функции $B(t)$ решением является функция

$$\begin{aligned} B(t) = C(t)e^{-k_2 t} &= \left[\frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + C_1 \right] e^{-k_2 t} = \\ &= \frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + C_1 e^{-k_2 t} . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Из начального условия $B(0) = 0$ при $t_0 = 0$ следует

$$\frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} + C_1 = 0 \quad (6.8)$$

и

$$C_1 = -\frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} . \quad (6.9)$$

И окончательно, получаем

$$B(t) = \frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) . \quad (6.10)$$

Из этой формулы следует, что в последовательной реакции накопление и исчезновение промежуточных частиц и продуктов описываются разностью двух экспоненциальных функции $(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ с разными константами скоростей реакций. Если $t_0 = 0$, то эта разность равна нулю ($1 - 1 = 0$), но и при $t_0 \rightarrow \infty$ эта разность

тоже равна 0. Следовательно, частицы B – продукт последовательной реакции – отсутствуют в начале реакции и исчезают после ее окончания.

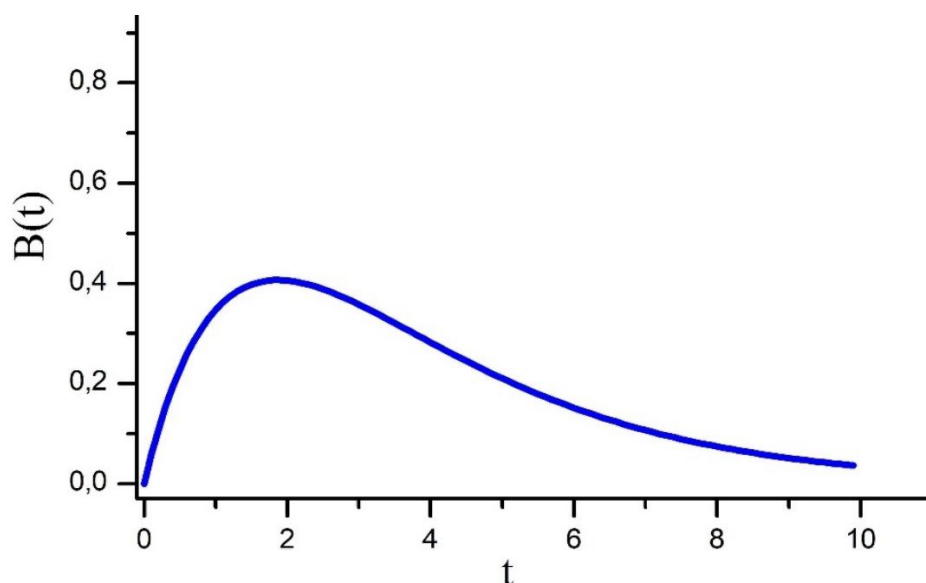


Рисунок 6.1 – Кинетика накопления и исчезновения промежуточных частиц $B(t)$ в последовательных мономолекулярных процессах

Теперь, когда известна функция $B(t)$, последнее уравнение системы кинетических уравнений (6.1) приобретает явный вид

$$dC / dt = k_2 \frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (6.11)$$

а его решение $C(t)$ находится прямым и простым интегрированием экспоненциальных функций

$$\begin{aligned}
C(t) &= A_0 \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} \left[\int e^{-k_1 t} dt - \int e^{-k_2 t} dt \right] + C_2 = \\
&= A_0 \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} \left(-\frac{e^{-k_1 t}}{k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_2} \right) + C_2 = \\
&= \frac{A_0}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + C_2
\end{aligned} \tag{6.12}$$

Теперь, зная начальные условия $C(0)=0$, можно определить постоянную интегрирования C_2

$$C_2 = -\frac{A_0}{(k_2 - k_1)} (k_1 - k_2) = A_0. \tag{6.13}$$

Очень часто решения кинетических уравнений следует приводить к виду, удобному для анализа. Поэтому далее будет дан пример таких преобразований после подстановки постоянной $C = A_0$ в полученное решение

$$\begin{aligned}
C(t) &= \frac{A_0}{(k_2 - k_1)} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) + A_0 = \\
&= A_0 \left[1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right] = \\
&= A_0 \left[\frac{k_2 - k_1}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right] = \\
&= \frac{A_0}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right]
\end{aligned} \tag{6.14}$$

В таком виде комбинации простых функций решения кинетических уравнений становятся нагляднее и удобнее для графических представлений. Легко видеть, что после окончания реакции, то есть при $t \rightarrow \infty$ количество продукта последовательной двухстадийной реакции достигает максимального значения $C(\infty) = A_0$. Этот

результат означает, что рано или поздно все исходные вещества A превратятся в продукты реакции C .

Представляется весьма желательным определить время $t_{\max}$, при котором количество промежуточного вещества $B(t_{\max})$ достигает максимального значения. На первый взгляд это время и максимальное значение $B_{\max}$ можно найти дифференцированием функции $B(t)$. Но на самом деле в результате такой операции получается уравнение, для которого невозможно найти аналитическое решение. Эта задача допускает только численные решения,

Для динамики накопления и расходования промежуточных частиц типа $B(t)$ очень простые и полезные результаты получаются в двух предельных случаях: 1) когда происходит медленная реакция образования частиц $B(t)$ с константой скорости k_1 и быстрое их расходование с константой скорости k_2 ($k_2 \gg k_1$). В этом случае самой медленной и, следовательно, лимитирующей стадией реакции будет первая стадия $A \xrightarrow{k_1} B$ и на временах $t \gg k_2^{-1}$ исчезновение промежуточных частиц – реакция $B \rightarrow C$ – будет происходить с константой скорости первой стадии k_1 .

$$B(t) \approx A_0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \quad (6.15)$$

Накопление продуктов последовательной реакции $C(t)$ на временах $t \gg k_2^{-1}$

$$C(t) = A_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.16)$$

Во втором предельном случае ($k_1 \gg k_2$), когда самой быстрой является первая стадия реакции $A \xrightarrow{k_1} B$, а вторая $B \xrightarrow{k_2} C$ – самой медленной и

лимитирующей, – исчезновение промежуточных частиц $B(t)$ описывается очень простой формулой

$$B(t) \approx A_0 e^{-k_2 t} . \quad (6.17)$$

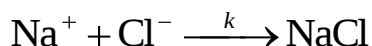
Такую простую кинетику накопления и исчезновения промежуточных частиц B и, следовательно, накопления продуктов C двухстадийной реакции, подобную кинетике простой мономолекулярной реакции, можно легко объяснить следующим образом. Из-за быстрого исчезновения исходных частиц A на первой стадии реакции, начиная с времени $t \approx (k_1)^{-1}$, в системе присутствуют только промежуточные частицы B , которые постепенно исчезают в результате медленной реакции с константой скорости k_2 .

7 Кинетика химических реакций второго порядка.

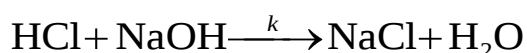
Двухчастичные процессы

Порядком химической реакции является число частиц, принимающих участие в первом элементарном акте химической реакции. Поэтому все мономолекулярные реакции, рассмотренные в предыдущих разделах, являются реакциями первого порядка. Реакции второго порядка – это реакции, где в элементарных актах принимают участие две частицы.

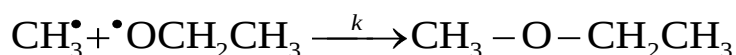
Настоящая химия – это химический синтез, создание новых молекул и новых веществ. Как правило, в реакциях синтеза участвуют не менее двух партнеров. Простейшим примером двухчастичной реакции может быть реакция двух ионов в газовой фазе с образованием нейтральной молекулы NaCl



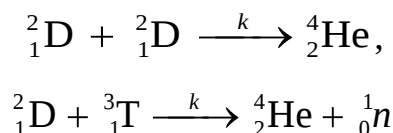
В неорганической химии примером такой реакции может служить реакция ионного обмена, например, нейтрализация раствора кислоты раствором щёлочи:



А в органической химии – реакция рекомбинации двух радикалов с образованием стабильной диамагнитной молекулы, например рекомбинация метильного и этоксильного радикалов с образованием метилэтилового эфира

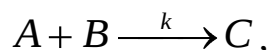


В физике хорошим примером двухчастичных процессов являются реакции ядерного синтеза, в которых участвуют ядра легких элементов, например, изотопов водорода дейтерия ${}^2_1\text{D}$ и трития ${}^3_1\text{T}$



Обе реакции сопровождаются огромным энерговыделением и являются основными процессами термоядерного оружия (водородных бомб и ракетных боеголовок).

Очевидно, что такие реакции могут быть представлены кинетической схемой



Ясно, что скорость такой реакции dC/dt будет зависеть от концентраций частиц A и B или от их количеств в рассматриваемом объеме, а кинетическое уравнение должно иметь вид

$$dC/dt = k \cdot A(t) \cdot B(t), \quad (7.1)$$

где k - константа скорости реакции второго порядка. Поскольку на образование одной частиц C расходуется одна частица B , то

$$A(t) = A_0 - C(t), \quad (7.2)$$

где A_0 - начальное количество частиц A . Аналогично

$$B(t) = B_0 - C(t). \quad (7.3)$$

Подстановка этих величин в уравнение (7.1) дает

$$\begin{aligned} dC/dt &= k \cdot (A_0 - C) \cdot (B_0 - C) = \\ &= k(C^2 - (A_0 + B_0)C + A_0 \cdot B_0) \end{aligned} \quad (7.4)$$

Для того, чтобы описать и решить это дифференциальное уравнение, удобно привести его к стандартному математическому виду

$$dy/dt = k \cdot (y^2 - (A_0 + B_0)y + A_0 \cdot B_0). \quad (7.5)$$

Теперь видно, что дифференциальное уравнение (7.5) – это *нелинейное* дифференциальное уравнение первого порядка. Как правило, большинство нелинейных уравнений не имеют простых аналитических решений, однако в данном случае получилось уравнение с разделяющимися переменными.

$$\frac{dy}{(y^2 - (A_0 + B_0)y + A_0 \cdot B_0)} = k \cdot dt \quad (7.6)$$

Если в начальный момент времени $t_0 = 0$ продуктов реакции не было и начальное условие имеет вид $y_0 = C_0 = 0$, то решением уравнения (7.6) будет

$$k(B_0 - A_0) \cdot t = \ln \frac{A_0(B_0 - y)}{B_0(A_0 - y)} = \ln \frac{A_0(B_0 - C(t))}{B_0(A_0 - C(t))}. \quad (7.7)$$

Уравнение (7.7) позволяет по экспериментальным данным определять константу скорости реакции второго порядка. Из равенства (7.7) можно найти зависимость накопления продукта реакции $C(t)$

$$C(t) = y(t) = \frac{A_0 B_0 (e^{k(B_0 - A_0)t} - 1)}{B_0 e^{k(B_0 - A_0)t} - A_0}. \quad (7.8)$$

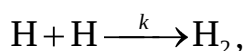
Соотношение (7.8) показывает, что в случае бимолекулярных реакций нахождение константы скорости реакции k по экспериментальным данным является нетривиальной и непростой задачей. Поэтому необходимо изменять условия эксперимента так, чтобы кинетическая задача свелась к простой мономолекулярной кинетике, и использовать компьютерное моделирование и численные методы решения кинетических уравнений.

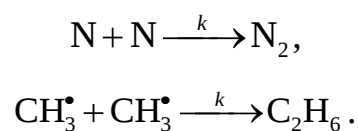
Простым, хорошим и надежным способом такого изменения условий реакции является проведение реакции с большим избытком одного из реагентов, например, первого реагента A_0 так, чтобы его количество было много больше, чем количество второго B_0 и, следовательно, продукта C , то есть $A_0 \gg B_0, C$. Тогда $A(t) \approx A_0$ и уравнение (7.1) можно представить как уравнение реакции первого порядка

$$dC/dt = k \cdot A_0 \cdot B(t) = k' B(t), \quad (7.9)$$

где $k' = k \cdot A_0$. Проведя реакцию при различных количествах A_0 , можно определить константу скорости k .

Часто встречаются случаи, когда в процессы и химические реакции второго порядка вступают частицы одного и того же вида. Например, реакции рекомбинации атомов водорода, азота или свободных радикалов





Такие процессы описываются кинетическим уравнением

$$dC / dt = k \cdot A^2. \quad (7.10)$$

Поскольку $A(t) = A_0 - C(t)$, то

$$dC / dt = k(A_0 - C)^2. \quad (7.11)$$

В стандартном математическом представлении это дифференциальное уравнение принимает вид

$$dy / dt = k(A_0 - y)^2. \quad (7.12)$$

Очевидно, что это уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{dy}{(A_0 - y)^2} = k \cdot dt, \quad (7.13)$$

решение которого сводится к нахождению интеграла, приведенного в любой таблице интегралов

$$k \cdot t = \frac{y(t)}{A_0 - y(t)} = \frac{C(t)}{A_0 - C(t)}. \quad (7.14)$$

Решение (7.14) позволяет по экспериментальным данным A_0 и $C(t)$ определять константу скорости реакции порядка k

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C(t)}{A_0 - C(t)} \quad (7.15)$$

и описать кинетику накопления продуктов такой реакции:

$$C(t) = \frac{kA_0t}{1 + kA_0t} \quad (7.16)$$

График полученной кинетики представлен на рисунке 7.1.

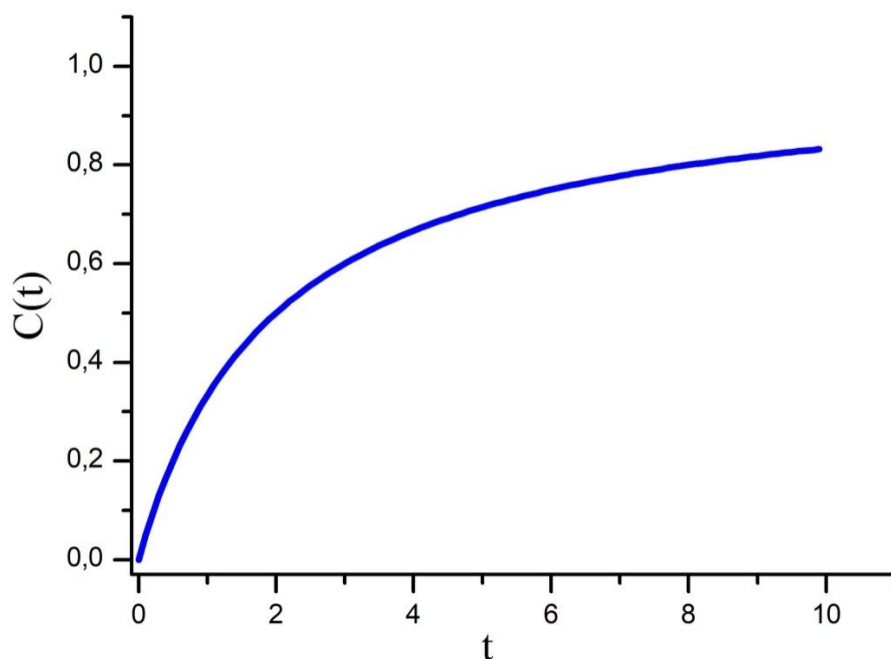


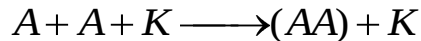
Рисунок 7.1 –Кинетика накопления продуктов реакции второго порядка

8 Тримолекулярные реакции и реакции высоких порядков

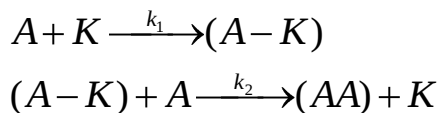
В учебной литературе часто приводятся примеры химических реакций, в которых якобы участвуют несколько частиц реагентов. Например, реакции, идущие в присутствии катализаторов, которые формально можно представить как процессы с участием трех частиц. Другой пример – реакция димеризации ацетилена C_2H_2 , которая идет в водно-аммиачном растворе $CuCl$ с образованием винилацетилена C_4H_4



Формально такую реакцию можно представить как реакцию третьего порядка

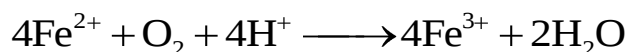


Однако и в газовой, и в жидкой фазе встреча или столкновение трех частиц маловероятно, поэтому чаще всего такие реакции идут как последовательные реакции второго порядка, например,

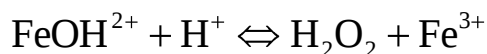
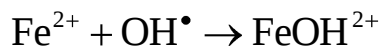
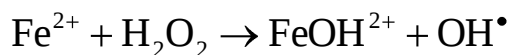
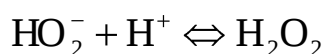
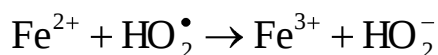
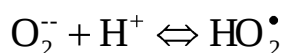
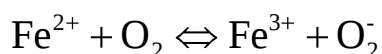


В этих схемах A – исходные молекулы, K – молекулы катализатора, $(A-K)$ – комплексы «молекула-катализатор», (AA) – димер исходных молекул.

Еще более сложный случай представляет реакция окисления ионов двухвалентного железа Fe^{2+} молекулярным кислородом O_2 в кислом растворе, то есть в присутствии источника ионов H^+



Такая запись процесса предполагает нереальную одновременную встречу девяти частиц, восемь из которых имеют одинаковый положительный заряд. Поэтому более вероятной считается схема, состоящая из последовательных реакций, предполагающей только двухчастичные процессы



Эта сложная кинетическая схема, состоящая из семи стадий, предполагает составление сложной системы нескольких кинетических уравнений. Такие сложные системы нелинейных дифференциальных уравнений допускают только численное моделирование кинетики и неоднозначное определение констант скоростей реакции.

9 Цепные реакции. Взрыв

В стандартных курсах общей, неорганической или органической химии мало внимания уделяется цепным реакциям, которые играют важную роль не только в химии, но и в повседневной жизни людей. Сейчас трудно найти образованного человека, который не слышал бы о ядерных реакциях, в результате которых выделяется огромная энергия в виде взрыва атомной в виде электроэнергии, которую вырабатывают атомные электростанции. Эта энергия выделяется в результате цепной реакции деления ядер изотопа урана $^{235}_{92}\text{U}$. На рисунке 9.1 приведена иллюстрация этого процесса.

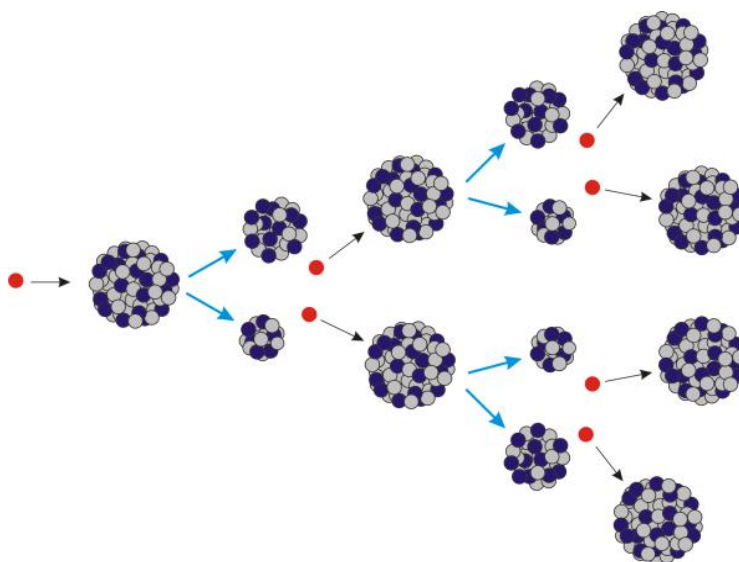


Рисунок 9.1 – Схема цепной реакции деления ядер урана $^{235}_{92}\text{U}$, инициируемой нейтронами

При попадании нейтрона 1_0n (на рисунке эта частица изображена точкой) в ядро урана $^{235}_{92}\text{U}$ образуется нестабильное ядро $^{236}_{92}\text{U}$, которое делится на два ядра других изотопов с освобождением двух или трех нейтронов. Эти вторичные нейтроны опять инициируют деление ядер урана $^{235}_{92}\text{U}$ и выделение новых нейтронов.

Процесс размножения нейтронов и деления ядер продолжается до тех пор, пока не исчерпается запас $^{235}_{92}\text{U}$ или усилится процесс поглощения нейтронов в побочных процессах. В процессах деления потенциальная энергия атомных ядер выделяется в виде кинетической энергии вторичных частиц. Далее она перераспределяется в столкновениях частиц и проявляется в виде нагрева до высоких температур.

Цепными процессами являются газовые разряды в люминесцентных и ртутных лампах и лавинный пробой в полупроводниках (рисунок 9.2). В обоих процессах электроны, ускоряемые электрическим полем, ионизируют встречающиеся нейтральные атомы и увеличивают число свободных электронов.

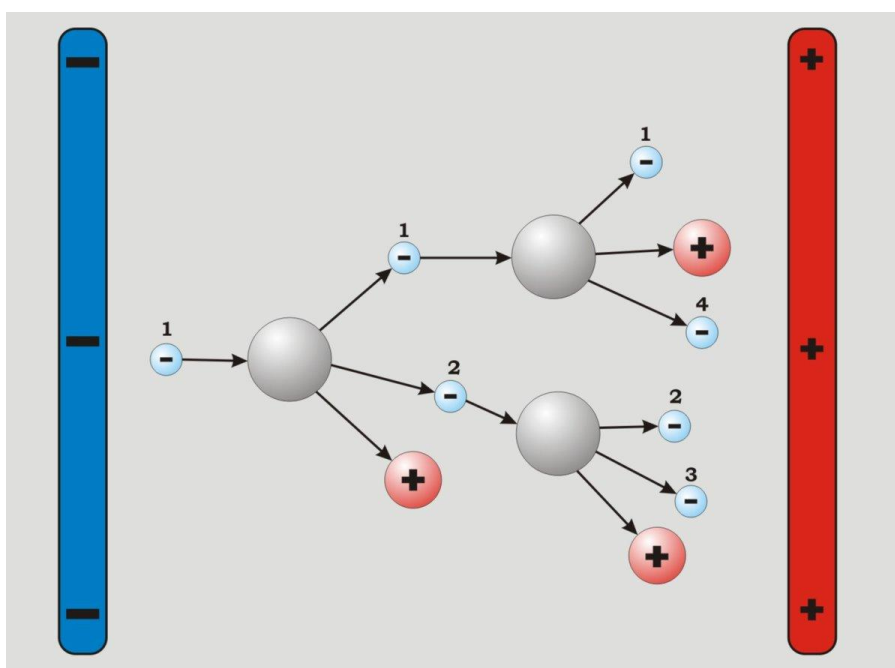
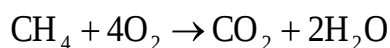
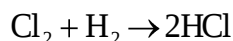


Рисунок 9.2 – Разветвленный цепной процесс ионизации атомов в газовом разряде

Цепные реакции встречаются в повседневной жизни чаще, чем любые другие химические реакции. Каждый раз, зажигая огонь в газовой плите, люди инициируют цепную реакцию окисления метана. На самом деле за простой схемой



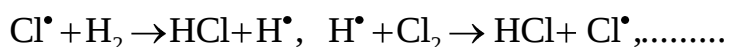
скрывается очень сложный многостадийный процесс, в котором участвуют множество промежуточных химически активных частиц – свободных радикалов. Даже на первый взгляд простая реакция газофазного соединения хлора с водородом



на самом деле является цепной реакцией, в которой первой стадией, инициирующей эту цепную реакцию, является распад молекулы Cl_2 и образование двух активных атомов хлора $\text{Cl}^\bullet$

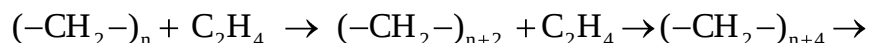


и далее



В этой реакции участвуют два вида активных частиц, продолжающих цепную реакцию, это атомы $\text{H}^\bullet$ и $\text{Cl}^\bullet$.

Многие широко распространенные полимеры образуются в результате реакций цепной полимеризации. процессе полимеризации разрываются химические связи в мономере и образуются новые связи с растущей полимерной молекулой. Например, полиэтилен образуется в результате присоединения молекулы этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ к длинной полимерной молекуле $(-\text{CH}_2-)_n$ – со свободной химической связью на конце



Эта новая полимерная макромолекула тоже способна присоединять следующую молекулу этилена и увеличивать длину (рисунок 9.3). Процесс

полимеризации этилена идет до тех пор, пока не исчерпается запас этилена или макромолекула потеряет способность присоединять следующую молекулу этилена. Это явление называется обрывом цепи.

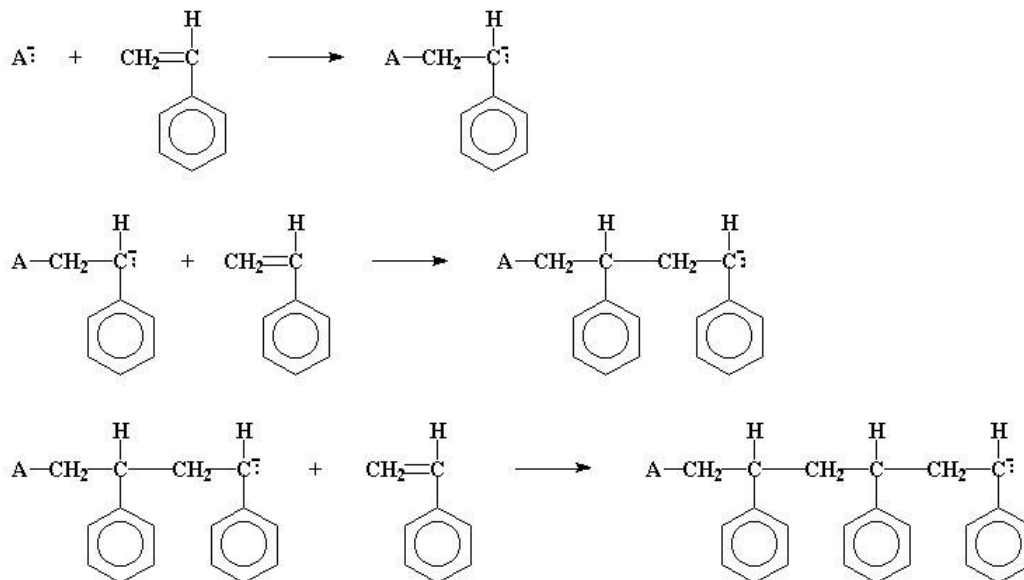


Рисунок 9.3 – Полимеризация стирола и образование полистирола

Цепными реакциями являются практически все химические реакции горения и взрыва. Закономерности цепных реакций описывают начальные стадии деления клеток и размножения бактерий, а также распространении елокальных эпидемий и глобальных вирусных пандемий.

Даже первый взгляд на примеры цепных процессов, приведенные в начале данного раздела, позволяет увидеть их качественные различия. Деление ядер $^{235}_{92}\text{U}$ – это пример *разветвленной цепной реакции*. В процессе деления ядер урана $^{235}_{92}\text{U}$ количество вторичных нейтронов 1_0n и последующих процессов деления увеличивается. Процесс цепной полимеризации этилена и реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ – это примеры неразветвленных цепных реакций. Простейшие неразветвленные цепные реакции можно представить кинетической схемой типа



или



В первой из этих цепных химических реакций последовательно появляются и исчезают активные центры $R^{(n)\bullet}$ одного и того же типа; во второй цепной реакции появляются и исчезают разные активные центры $R_1^\bullet$ и $R_2^\bullet$.

Теперь после рассмотрения простых и очевидных примеров можно дать определение цепных реакций и их основных стадий. *Цепная реакция – это многостадийный процесс с периодически повторяющимися элементарными стадиями и повторяющимися промежуточными частицами.*

Возможны и другие определения цепных реакций. Пример из [Википедии](#): *«Цепная реакция в химии – реакция, в ходе которой исходные вещества вступают в цепь превращений с участием промежуточных активных частиц (интермедиатов) и их регенерацией в каждом элементарном акте реакции».*

Первая и главная характеристика цепных процессов и реакций – это определение их как *разветвленные* или *неразветвленные* процессы. В разветвленных цепных процессах количество активных центров увеличивается, и каждый активный центр инициирует начало нового цепного процесса. В неразветвленных цепных процессах количество активных центров не увеличивается.

Основные элементарные акты цепных процессов – это:

- 1) зарождение (инициирование) цепи;
- 2) реакция продолжения цепи;
- 3) реакция обрыва цепи, в результате которой цепной процесс прекращается.

В цепной реакции деления урана $^{235}_{92}\text{U}$ зарождение цепи – это появление свободного нейтрона в результате спонтанного распада или от внешнего нейтронного источника. В химических цепных реакциях – это появление свободных радикалов $R^\bullet$ в результате термического или фотохимического распада какой-либо молекулы. В случае цепного деления ядра урана обрыв цепи – это может быть

поглощение нейтронов неделящимися ядрами примесных химических элементов или выход нейтронов за пределы активной реакционной зоны.

Здесь возникает очень интересный вопрос – какую величину взять в качестве основной для кинетического описания цепных реакций? Такой величиной, которая определяет все свойства цепных реакций и их кинетические, энергетические, химические и другие проявления, является количество активных центров $n(t)$, продолжающих цепную реакцию. В цепной ядерной реакции деления ядер урана ${}_{92}^{235}\text{U}$ или плутония ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ активными центрами являются нейтроны, а в химических цепных реакциях активными частицами являются радикалы или радикальные состояния растущих полимеров. В простейшем случае кинетическое уравнение для активных центров имеет вид

$$dn / dt = + f \cdot n(t) - g \cdot n(t) = (f - g) \cdot n(t) \quad (9.1)$$

В этом уравнении f – это вероятность (константа скорости) разветвления цепей, g – вероятность (константа скорости) обрыва цепей. Уравнение (10.1) имеет простое экспоненциальное решение

$$n(t) = n_0 e^{(f-g)t} \quad (9.2)$$

Очевидно, что поведение этой функции зависит от знака разности вероятностей разветвления и обрыва цепей $\phi = f - g$. Если вероятность разветвления цепей меньше вероятности их обрыва и $\phi = f - g < 0$, то количество активных центров будет уменьшаться и цепная реакция прекратится. Если же вероятность разветвления цепей больше вероятности их обрыва $\phi = f - g > 0$, то количество активных центров $n(t)$ будет экспоненциально увеличиваться. Переход от стационарного режима к нестационарному характеризуют *критические условия* – условия, при которых равны скорости разветвления и обрыва цепей. Эти условия

определяются физическими или химическими условиями протекания реакции и техническим исполнением реакторов.

В реальных цепных реакциях быстрый экспоненциальный рост рано или поздно будет ограничен, поскольку рано или поздно будут израсходованы исходные вещества. Простая кинетическая модель цепных реакций, описываемых уравнением (9.1), применима только до тех пор, пока не будут нарушены ее исходные предположения – независимость вероятностей f и g от количества реагирующих веществ.

Эта простая кинетическая модель показывает главную и важную особенность цепных реакций – их способность приводить к взрывному экспоненциальному росту скорости реакции. В Википедии дается следующее определение взрыва. «**Взрыв**— быстропротекающий физический или физико-химический процесс, проходящий со значительным выделением энергии в небольшом объеме за короткий промежуток времени и приводящий к ударным, вибрационным и тепловым воздействиям на окружающую среду вследствие высокоскоростного расширения продуктов взрыва».

Если цепная реакция сопровождается только образованием продуктов и не сопровождается выделением большого количества энергии, то такой взрыв называется *цепной взрыв*. Если акты химической реакции сопровождаются выделением тепловой энергии и тепловой генерации новых активных центров, например, в результате термического распада молекул, то такой взрыв называется *тепловой взрыв* (рисунки 9.3). Здесь следует заметить, что большинство взрывов твердых веществ относится к категории тепловых взрывов. В случае *ядерных взрывов* каждый акт деления (рисунки 9.4) сопровождается выделением энергии в виде кинетической энергии разлетающихся продуктов деления, энергии излучений и энергии возбуждения продуктов деления (ионов и атомных ядер).



Рисунок 9.3 – Тепловой взрыв как результат быстрой химической реакции

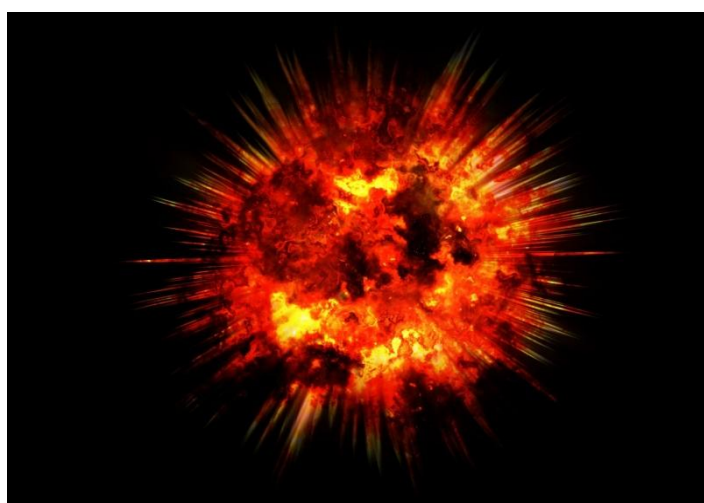


Рисунок 9.4 – Взрыв сверхновой звезды

Результатом взрывного увеличения давления и объема продуктов взрыва является ударная волна – скачок давления P , распространяющийся в пространстве.

Из уравнения (9.2) следует, что при равенстве скоростей образования и гибели активных центров $\dot{f} = g$ скорость образования активных центров $dn/dt = 0$ следовательно, в этом случае реакция протекает в стационарном режиме. Этот режим устанавливается естественным путем в большинстве естественных реакций горения. В случае цепных ядерных реакций в ядерных реакторах атомных электростанций для установления и поддержания стационарного режима требуются специальные и сложные технические решения.

Решение (9.2) показывает, что экспоненциальный и стационарный режимы протекания цепных реакций возможны только тогда, когда в результате реакции инициирования в начальный момент времени в системе появляются активные центры n_0 , запускающие реакцию.

Очень важной характеристикой цепных процессов являются понятие звено цепи и *средняя* длина цепи $\bar{\nu}$, то есть количество повторений звеньев цепи. Звено цепи – это периодически повторяющаяся последовательность элементарных актов цепной реакции. Для реакций цепной полимеризации средняя длина цепи (*количество звеньев*) реакции $\bar{\nu}$ будет равна среднему количеству мономерных звеньев полимера и определять среднюю длину образующихся полимерных молекул. Например, в цепной реакции полимеризации этилена C_2H_4 звено цепи – это реакция присоединения молекулы этилена к растущей полимерной цепи. В химических цепных реакциях звено цепи может содержать несколько последовательных элементарных реакций, а длина цепи может быть очень большой. Например, в реакции $H_2 + Cl_2$ длина цепи может достигать величины 10^6 , то есть один распад молекулы и образование атомов хлора может инициировать несколько миллионов актов цепной неразветвленной реакции. В цепной реакции деления ядер урана ${}^{235}_{92}U$ звеном цепи являются процессы поглощения нейтрона ядром ${}^{235}_{92}U$ и последующий распад ядра ${}^{236}_{92}U$ с выделением двух или трех нейтронов, после чего процесс повторяется.

Среднюю длину цепи $\bar{\nu}$ в неразветвленных цепных реакциях – это отношение суммарного количества звеньев всех цепей к полному количеству всех цепей N в изучаемой системе

$$\bar{\nu} = (\sum_n n \cdot \nu_n) / N \quad (9.3)$$

Здесь ν_n – количество цепей с длиной цепи n . Очевидно, что длина цепи $\bar{\nu}$ определяется процессами продолжения и обрыва цепей. Эту величину можно оценить, если известна вероятность обрыва цепи β . В этом случае вероятность продолжения цепи будет $(1-\beta)$. Тогда вероятность того, что в цепной реакции произойдет n актов продолжения цепи, будет $(1-\beta)^n$, а вероятность w_n того, что на $(n+1)$ -м звене развитие цепи остановится, и цепь будет иметь n звеньев

$$w_n = (1-\beta)^n \cdot \beta. \quad (9.4)$$

Эта вероятность позволяет определить количество ν_n цепей с длиной n

$$\nu_n = w_n N = N \cdot \beta (1-\beta)^n \quad (9.5)$$

Тогда суммарное количество звеньев во всех этих цепях будет

$$\sum_n n \cdot \nu_n = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot N \cdot \beta \cdot (1-\beta)^n. \quad (9.6)$$

Следовательно, среднее число звеньев на одну цепь, то есть средняя длина цепи будет

$$\bar{\nu} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot N \cdot \beta \cdot (1-\beta)^n = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot \beta \cdot (1-\beta)^n. \quad (9.7)$$

Суммирование членов бесконечных последовательностей обычно является сложной и нетривиальной задачей. Однако в данном случае суммирование можно

свести к нахождению суммы членов убывающей геометрической прогрессии и последующему дифференцированию

$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= \beta \cdot (1-\beta) \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot (1-\beta)^{n-1} = -\beta \cdot (1-\beta) \frac{d}{d\beta} \sum_{n=1}^{\infty} (1-\beta)^n = \\ &= -\beta \cdot (1-\beta) \frac{d}{d\beta} \frac{1-\beta}{1-(1-\beta)} = -\beta \cdot (1-\beta) \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad .\end{aligned}\quad (9.8)$$

Окончательно получается, что средняя длина цепи равна отношению вероятностей продолжения и обрыва цепей

$$\bar{\nu} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad . \quad (9.9)$$

Если вероятность обрыва цепи достаточно мала $\beta \ll 1$, то средняя длина цепи

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\beta} \quad . \quad (9.10)$$

Этот результат подсказывает самый эффективный путь управления длиной цепей – нужно увеличивать вероятность обрыва цепи β . В случае радикальных реакций это достигается введением в реакционную смесь ингибиторов – молекул, которые эффективно реагируют с радикалами, продолжающими цепную реакцию. В ядерных реакторах управление цепной реакцией осуществляется стержнями, содержащими химические элементы, эффективно поглощающие нейтроны без образования радиоактивных изотопов, например бор или кадмий.

Вышеприведенная простая модель – формулы (9.1 – 9.10) – объясняет и предсказывает главную особенность цепных реакций – экспоненциальный рост скорости начальной стадии процесса и возможность стационарного режима. Теперь следует рассмотреть более реалистичную модель цепной реакции, которая

учитывает стационарное инициирование реакции с вероятностью w_0 , поглощение активных центров с последующим их размножением с вероятностью v_1 и необратимую линейную гибель активных центров с вероятностью v_2 .

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= w_0 - v_1 \cdot n + \varepsilon \cdot v_1 \cdot n - v_2 \cdot n = \\ &= w_0 - (v_1 + v_2) \cdot n + \varepsilon \cdot v_1 \cdot n = \\ &= w_0 + [(\varepsilon - 1)v_1 - v_2]n \end{aligned} \quad (9.11)$$

Из уравнения (9.11) следует, что и разветвленная цепная реакция допускает существование стационарного режима, в котором устанавливается постоянное количество активных центров $dn/dt = 0$ и

$$n_{\text{ст}} = \frac{w_0}{v_2 - (\varepsilon - 1)v_1}. \quad (9.12)$$

Из формулы (9.12) следует, что стационарное состояние $n_{\text{ст}} > 0$ возможно только при условии, что вероятность гибели активных центров v_2 больше вероятности появления новых центров $(\varepsilon - 1)v_1$. Если эти вероятности равны $v_2 = (\varepsilon - 1)v_1$, то количество активных центров стремится к бесконечности $n_{\text{ст}} \rightarrow \infty$. Если вероятность образования новых активных центров больше вероятности их гибели $(\varepsilon - 1)v_1 > v_2$, то стационарный режим цепной разветвленной реакции невозможен. Но это была теоретическая модель. В реальности всегда существуют механизмы, ограничивающие увеличение активных центров до бесконечности, однако зачастую эти механизмы начнут работать лишь только после того, как цепной процесс приведет к взрыву системы.

Если ввести новую вспомогательную величину

$$\varphi = (\varepsilon - 1)v_1 - v_2, \quad (9.13)$$

то уравнение (9.11) принимает очень простой вид

$$dn/dt = \varphi \cdot n + w_0 = \varphi(n + w_0/\varphi). \quad (9.14)$$

Это обыкновенное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, решение которого

$$n(t) = Ce^{\varphi t} - w_0/\varphi. \quad (9.15)$$

Если в начальный момент времени $t = 0$ активных центров не было, то есть начальное условие $n(0) = 0$, то $C = w_0/\varphi$ и решение уравнений (9.11) и (9.14) принимает окончательный вид

$$n(t) = \frac{w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) = \frac{w_0}{(\varepsilon - 1)v_1 - v_2} (e^{\varphi t} - 1). \quad (9.16)$$

Для достаточно больших значений времени $t > (1/\varphi)$ процесс образования новых активных частиц приобретает лавинообразный экспоненциальный характер

$$n(t) = \frac{w_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (9.17)$$

Этот закон развития разветвленных цепных процессов, теоретически предсказанный Нобелевским лауреатом академиком Николаем Николаевичем Семеновым, был подтвержден огромным количеством экспериментов с

химическими и ядерными реакциями, имеющими важные практические применения.

Теперь следует рассмотреть результаты экспоненциального роста количества активных центров в разветвленных цепных процессах. Очевидно, что каждый акт размножения активных центров можно рассматривать как реакцию второго порядка, в которую вступают две частицы, например, реакцию деления ядер урана $^{235}_{92}\text{U}$



где E – энергия, которую уносят продукты реакции. Скорость такой реакции и, следовательно, скорость выделения энергии dE/dt описывается кинетическим уравнением

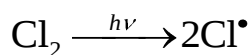
$$dE/dt = \nu_1 \cdot n(t) \cdot \left[^{235}_{92}\text{U} \right] \propto n(t) \propto \frac{w_0}{\varphi} e^{\alpha t}. \quad (9.18)$$

Такой экспоненциальный рост скорости выделения энергии в цепной разветвленной ядерной реакции приводит к ядерному взрыву в атомных бомбах. В ядерных реакциях атомных электростанций создаются специальные условия, для предотвращения взрывных процессов и для протекания ядерных реакций в стационарном режиме.

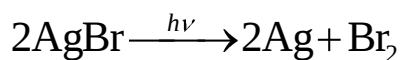
10 Кинетика фотофизических, фотохимических и радиационно-химических процессов

Огромное число физических и химических процессов в природе и в технике идут в результате действия света или ионизирующих излучений. Ионизирующие излучения – это α -, β -, рентгеновское и γ -излучение и потоки нейтронов, образующиеся в ядерных реакторах.

Инфракрасный, видимый, ультрафиолетовый свет, рентгеновское и γ -излучение – это электромагнитные поля с разной длиной волны и энергиями квантов. Быстроосциллирующая переменная электрическая компонента света или γ -излучения $\vec{E}(t)$ действует на электроны атомов и молекул с силой $\vec{F}(t) = q \cdot \vec{E}(t)$. Кванты γ -излучения обладают большой энергией и могут отрывать электроны, то есть ионизировать атомы и молекулы. И свободные электроны, и образующиеся ионы способны инициировать вторичные физические процессы и инициировать химические реакции. Кванты видимого и ультрафиолетового света, не обладая большой энергией, как правило, при поглощении переводят атомы и молекулы в электронновозбужденное состояние. При таком возбуждении изменяется распределение электронной плотности атомов и молекул, и это перераспределение изменяет физические и химические свойства молекул: они способны вступать в химические реакции, невозможные для исходных молекул, находящихся в нижнем основном состоянии. Фотоионизация и фотовозбуждение молекул способны вызывать распад этих молекул на атомы или свободные радикалы, например,



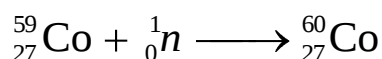
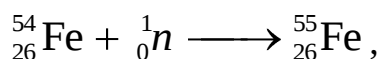
или первичный акт фотографического процесса, основанного на использовании бромида серебра AgBr



и инициировать цепные химические реакции.

β - и α -излучения – это потоки заряженных частиц; электронов e^- или позитронов e^+ и заряженных ядер атомов гелия ${}^4_2\text{He}^{2+}$. Из-за сильных электрических взаимодействий с атомами и молекулами эти излучения характеризуются малыми длинами свободного пробега даже в воздухе. Для α - частиц длина свободного пробега зависит от их энергии и в воздухе может изменяться от 20 до 100 мм. Длина свободного пробега β -частиц в воздухе не превышает нескольких миллиметров. Поэтому α - и β -излучения способны инициировать ионизационные химические и физические процессы, главным образом, на поверхности твердых тел.

Нейтронное и γ -излучения обладают большой проникающей способностью и для их ослабления требуются большие слои радиационной защиты. В веществе γ -излучение создает положительно и отрицательно заряженные ионы. Действие нейтронов сложнее и многообразнее. При поглощении ядрами нейтроны способны инициировать ядерные реакции или порождать новые радиоактивные изотопы, например, ${}^{54}_{26}\text{Fe}$ или ${}^{60}_{27}\text{Co}$. Поэтому, как правило, нейтронное облучение приводит к появлению вторичной наведенной радиоактивности.



Во многих случаях образующиеся изотопы нестабильны и распадаются с образованием других химических элементов.

Столь подробное перечисление первичных актов фотофизических, фотохимических и радиационных эффектов показывает, что их можно описать простой кинетической схемой, аналогичной кинетической схеме мономолекулярной реакции первого порядка



Для таких процессов константа скорости k пропорциональна интенсивности излучения I и вероятности w_i перехода исходной частицы A в новое состояние A^*

$$k = w_i \cdot I. \quad (10.1)$$

Здесь для интенсивности излучения I , например, света удобно использовать те же размерности и единицы измерения, которые используются для описания эксперимента. В соответствии с этим выбираются и размерность вероятности возбуждения w_i , так чтобы произведение $w_i \cdot I$ имело размерность $[w_i \cdot I] = \text{сек}^{-1}$.

Теперь понятно, что для первичной стадии процесса кинетическое уравнение должно иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{dA^*}{dt} &= k \cdot A = w_i \cdot I \cdot A \\ \frac{dA}{dt} &= -w_i \cdot I \cdot A \end{aligned} \quad (10.2)$$

Как правило, во всех фотофизических и радиационно-индуцированных процессах возбужденные состояния A^* нестабильны по отношению к обратным переходам в основное состояние A , например, в результате спонтанных излучательных или безызлучательных релаксационных переходов с вероятностью w_r . В таком случае кинетическое уравнение должно описывать и эти процессы и принимать вид

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -w_i \cdot I \cdot A + w_r A^* \\ \frac{dA^*}{dt} &= w_i \cdot I \cdot A - w_r A^*.\end{aligned}\tag{10.3}$$

Начальные условия в момент времени $t = 0$, $A(0) = A_0$ и $A^*(0) = 0$. Очевидно, что система кинетических уравнений (10.3) имеет стационарное решение

$$\frac{A_{cm}^*}{A_{cm}} = \frac{A_{cm}^*}{A_0 - A_{cm}^*} = \frac{w_i}{w_r} I.\tag{10.4}$$

После элементарных алгебраических преобразований решение (10.4) принимает вид

$$\frac{A_{cm}^*}{A_0} = \frac{I \cdot (w_i / w_r)}{1 + I \cdot (w_i / w_r)}\tag{10.5}$$

или

$$\frac{A_0}{A_{cm}^*} = 1 + \frac{1}{I \cdot (w_i / w_r)}.\tag{10.6}$$

Если $I(w_i / w_r) \ll 1$, то

$$\frac{A_{cm}^*}{A_0} = I(w_i / w_r).\tag{10.7}$$

Кинетические уравнения (10.3) с точностью до обозначений совпадают с системой кинетических уравнений (4.1) для обратимых одночастичных физических процессов и мономолекулярных реакций первого порядка

$$\begin{cases} dA/dt = -k_1 A + k_{-1} B \\ dB/dt = +k_1 A - k_{-1} B \end{cases}$$

Решениями этой системы уравнений были

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \left(1 + (k_1 / k_{-1}) e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right) \\ &= \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} + \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} e^{-(k_1 + k_{-1})t} \end{aligned}$$

и

$$B(t) = \frac{k_1}{(k_1 + k_{-1})} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right)$$

Очевидно, что решения уравнений (10.3) получаются из этих решений заменой $k_1 \rightarrow w_i I$ и $k_{-1} \rightarrow w_r$. После этой замены получается

$$A^*(t) = \frac{w_i I}{(w_i I + w_r)} \left(1 - e^{-(w_i I + w_r)t} \right). \quad (10.8)$$

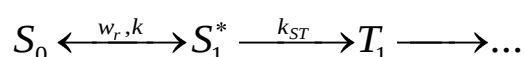
Обратный переход из возбужденного A^* в основное состояние A может идти и с излучением квантов света (люминесценция) и в результате безызлучательных процессов с рассеянием энергии в виде тепла. В этом случае вероятность w_r может быть представлена в виде суммы вероятностей двух каналов дезактивации — излучательного w_e и безызлучательного w_h

$$w_r = w_e + w_h. \quad (10.9)$$

Интенсивность люминесценции $I_l(t)$ пропорциональна вероятности излучательных переходов w_r и количеству возбужденных частиц $A^*(t)$

$$I_l(t) = w_e \cdot A^*(t). \quad (10.10)$$

Практически при изучении практически всех фотофизических и фотохимических процессов основной интерес представляет поведение количества возбужденных частиц $A^*(t)$ и влияние на их динамику различных процессов, не включенных в первоначальную кинетическую схему. Простейшим кинетическим примером такого процесса является переход молекул из синглетного возбужденного состояния S_1^* органических молекул в триплетное T_1 с константой скорости k_{ST} . Причиной такого перехода (синглет-триплетной конверсии или S - T -конверсии) является спин-орбитальное взаимодействие. Такую последовательность фотофизических процессов можно представить кинетической схемой частично обратимых последовательных процессов



Если пренебречь дальнейшими превращениями триплетных молекул, то система кинетических уравнений принимает вид

$$\begin{aligned} dS_0 / dt &= -(w_i \cdot I)S_0 + w_r S_1 \\ dS_1 / dt &= +(w_i \cdot I)S_0 - w_r S_1 - k_{ST} S_1 \\ dT_1 / dt &= +k_{ST} S_1 \end{aligned} \quad (10.11)$$

Разумно предположить, что до включения света и начала фотофизического процесса все молекулы находились в основном состоянии, и начальные условия

$$S_0(0)=1, S_1(0)=0, T_1(0)=0 \quad (10.12)$$

Анализ системы уравнений (10.11) показывает, что для определения кинетики накопления молекул в триплетном состоянии $T_1(t)$ достаточно найти кинетику накопления молекул в возбужденном синглетном состоянии $S_1(t)$. Тогда решение для количества молекул в триплетном состоянии можно найти прямым интегрированием

$$T_1(t) = k_{ST} \int S_1(t) \cdot dt + C, \quad (10.13)$$

где постоянная интегрирования C определяется с помощью начального условия $T_1(0) = 0$.

Для определения $S_1(t)$ достаточно найти решение системы только двух кинетических уравнений

$$\begin{aligned} dS_0 / dt &= -(w_i \cdot I)S_0 + w_r S_1 \\ dS_1 / dt &= +(w_i \cdot I)S_0 - (w_r + k_{ST})S_1 \end{aligned} \quad (10.14)$$

К сожалению, у этой «усеченной» системы уравнений (10.14) нет сохраняющейся величины – интеграла движения, так как

$$dS_0 / dt + dS_1 / dt = -k_{ST}S_1 \neq 0. \quad (10.15)$$

Следовательно, здесь неприменимы ни результаты, ни методы решения кинетических уравнений для необратимых процессов. Поэтому необходимо

использовать более общие и, следовательно, более сложные методы решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В первую очередь нужно привести систему кинетических уравнений (10.13) к привычному и удобному математическому виду с помощью переобозначения переменных

$$S_0(t) \rightarrow y_1(t), \quad S_1(t) \rightarrow y_2(t) \quad (10.16)$$

и коэффициентов

$$\begin{aligned} a_{11} &= -(w_i \cdot I), \quad a_{12} = +w_r \\ a_{21} &= +(w_i \cdot I), \quad a_{22} = -(w_r + k_{ST}). \end{aligned} \quad (10.17)$$

После этих переобозначений система кинетических уравнений (10.13) принимает вид

$$\begin{cases} dy_1 / dt = a_{11} \cdot y_1 + a_{12} \cdot y_2 \\ dy_2 / dt = a_{21} \cdot y_1 + a_{22} \cdot y_2 \end{cases} \quad (10.18)$$

Воспользовавшись матричными обозначениями, систему дифференциальных уравнений можно переписать следующим образом

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \vec{A} \cdot \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}. \quad (10.18)$$

Система уравнений (10.18) – это система обыкновенных линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Для ее решения необходимо определить собственные числа λ_1 и λ_2 и соответствующие им собственные векторы $\vec{c}_1$ и $\vec{c}_2$ матрицы $\vec{A}$. В данном случае это будут двумерные векторы столбцы

$$\vec{c}_1 = \begin{bmatrix} c_1^1 \\ c_2^1 \end{bmatrix} \text{ и } \vec{c}_2 = \begin{bmatrix} c_1^2 \\ c_2^2 \end{bmatrix}. \quad (10.19)$$

Если элементами a_{ij} матрицы $\vec{A}$ являются числа, то и элементами c_1^2 и c_2^2 собственных векторов этой матрицы тоже являются числа. Если элементами матрицы $\vec{A}$ являются функции каких-либо переменных, то и элементы c_m^n собственных векторов тоже будут функциями этих же переменных, например, функциями констант скоростей или вероятностей.

Общее решение систем дифференциальных уравнений (10.18) и (10.19) имеет вид

$$\begin{bmatrix} y_1(t) \\ y_2(t) \end{bmatrix} = C_1 \begin{bmatrix} c_1^1 \\ c_2^1 \end{bmatrix} e^{\lambda_1 t} + C_2 \begin{bmatrix} c_1^2 \\ c_2^2 \end{bmatrix} e^{\lambda_2 t}, \quad (10.20)$$

где C_1 и C_2 – произвольные постоянные, значения которых определяются начальными условиями $y_1(0)$ и $y_2(0)$ при $t = 0$ как решения системы алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} c_1^1 \cdot C_1 + c_1^2 \cdot C_2 &= y_1(0) \\ c_2^1 \cdot C_1 + c_2^2 \cdot C_2 &= y_2(0) \end{aligned} \quad (10.21)$$

Обычно общие формальные решения кинетических уравнений малоинформативны. В рассматриваемом случае для произвольных постоянных C_1 и C_2 и для собственных векторов матрицы $\vec{A}$ получаются довольно громоздкие выражения, которые здесь не приводятся. Но даже в этом случае решение (10.20) позволяет увидеть, что кинетика рассматриваемого модельного фотохимического

процесса описывается не одной, а двумя экспоненциальными функциями с разными показателями λ_1 и λ_2 этих функций.

Очевидно, что полное решение кинетических уравнений – сложная и громоздкая математическая задача. Её решение оправдано лишь тогда, когда важна научная проблема, которая приводит к такой задаче. Во многих случаях достаточно определить значения собственных чисел λ_1 и λ_2 матрицы $\tilde{A}$, которые описывают кинетику процесса. Здесь следует напомнить, что λ_1 и λ_2 – это величины, которые обращают в ноль определитель характеристической матрицы (характеристический полином)

$$\det \begin{pmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + (a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}) = 0. \quad (10.22)$$

Корни этого характеристического уравнения довольно причудливо выражаются через константы скоростей и вероятности отдельных стадий реакции как корни квадратного уравнения

$$\lambda_{1,2} = -(1/2)(w_r + k_{ST} + w_i I) \pm \sqrt{w_r w_i I + (w_r + k_{ST} - w_i I)^2 / 4}. \quad (10.23)$$

Этот пример показывает, что даже для относительно простых кинетических схем определение кинетических параметров может быть непростой задачей. Здесь могут помочь и варьирование экспериментальных условий, и математическая обработка экспериментальных данных. Например, если в эксперименте используется свет такой малой интенсивности, что $w_r w_i I \ll (w_r + k_{ST} - w_i I)^2$, то

$$\lambda_1 = -w_i I \text{ и } \lambda_2 = -(w_r + k_{ST}). \quad (10.24)$$

Поэтому предварительный анализ кинетических схем во многих случаях помогает оптимизировать эксперимент так, чтобы сделать возможным определение кинетических параметров изучаемого процесса.

11 Феноменологическая кинетика биологических процессов

Все биологические процессы включают множество различных стадий и множество промежуточных реакций и взаимодействий, многие из которых не имеют математизированных описаний. Поэтому для таких процессов формальная кинетика используется чаще, чем для описания физических явлений или химических реакций. Новая наука – математическая биология – может рассматриваться как развитие формальной кинетики и ее применение к решению биологических проблем. В [Википедии](#) дается следующее определение: «**Математическая и теоретическая биология** – это раздел биологии, который использует теоретический анализ, математические модели и абстракции живых организмов для исследования принципов, управляющих структурой, развитием и поведением систем, в отличие от экспериментальной биологии, которая занимается проведением экспериментов для доказательства и подтверждения научных теорий».

Основными разделами математической биологии являются следующие направления исследований: моделирование клеточной и молекулярной биологии, моделирование физиологических систем, динамика популяций и взаимосвязь с экологическими условиями.

Моделирование клеточной и молекулярной биологии включает следующие темы: механика биологических тканей, теоретическая энзимология и кинетика ферментативных процессов, моделирование раковых заболеваний, моделирование движения взаимодействующих клеточных популяций, математическое моделирование формирования рубцовой ткани, математическое моделирование внутриклеточной динамики, математическое моделирование клеточного цикла.

Примерами моделирования физиологических систем являются моделирование сердечно-сосудистых заболеваний, многомасштабное моделирование работы сердца, моделирование электрических свойств мышечных взаимодействий.

Можно еще упомянуть кинетику биохимических процессов и ферментативных реакций. Однако кинетическое описание этих процессов принципиально не отличается от обычной химической кинетики и кинетики каталитических реакций.

11.1 Кинетика роста клеточных культур микроорганизмов

Обычно наблюдаемой характеристикой, описывающей развитие популяции бактерий, является количество клеток в фиксированном объеме или концентрация клеток. В благоприятных условиях количество бактерий увеличивается, в неблагоприятных – уменьшается. Между этими стадиями могут существовать достаточно продолжительные промежутки времени, в течение которых количество клеток остается приблизительно постоянным или колеблется около некоторого среднего значения. Условно весь цикл развития разделяется на несколько частей (рисунок 11.1). На начальной стадии, которая называется *лаг-фазой*, количество клеток обычно невелико. Организмы привыкают к новым условиям, перестраивают метаболизм в соответствии с новыми питательными субстратами. Затем наступает период относительно быстрого роста числа клеток, называемый *фазой экспоненциального* роста. Затем рост замедляется и наступает *стационарная* фаза, обусловленная исчерпанием питательных ресурсов: количество погибших микроорганизмов равно количеству жизнеспособных клеток. Завершает цикл фаза *отмирания* культуры клеток. На рисунке 11.2 приведена экспериментальная кинетика роста бактерий.

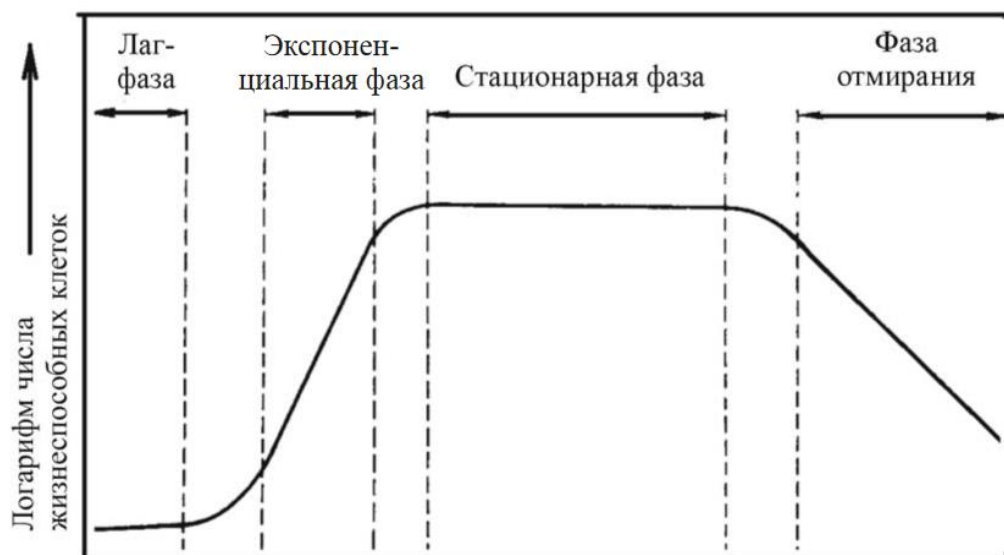


Рисунок 11.1 – Идеальная кинетика роста микроорганизмов

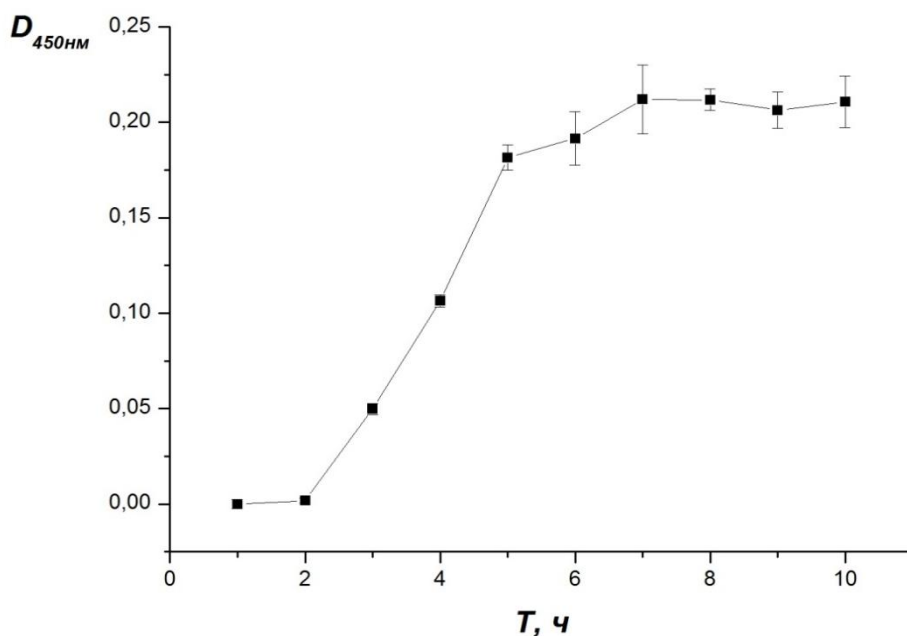


Рисунок 11.2 – Экспериментальная ростовая кривая бактерий *E. coli*, культивируемых на стандартной питательной среде

Увеличение числа клеток одноклеточных бактерий и многоклеточных организмов происходит путем их последовательного деления на две дочерние клетки. Деление эукариотических клеток, то есть клеток, содержащих клеточные ядра, называется митозом. Продолжительность митоза в среднем составляет 1–2 часа. Митоз клеток животных, как правило, длится 30–60 минут, а растений– 2–3

часа. За 70 лет в теле человека за время его жизни (порядка 70 лет) происходит порядка 10^{14} клеточных делений. Приблизительная стационарность веса живых организмов говорит о том, что наряду с размножением (делением) клеток происходит их программируемое уничтожение с использованием образующегося «строительного материала» для создания новых клеток.

Между актами деления в клетках происходят сложные процессы, требующие некоторого времени, которое зависит и от природы клеток и от окружающих условий. Схема увеличения числа клеток показана на рис. 11.3.

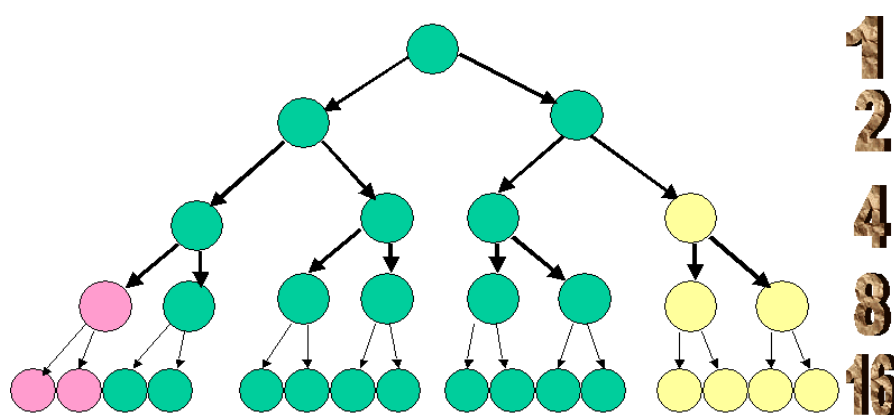


Рисунок 11.3 - Схема деления и размножения клеток

Сразу бросается в глаза сходство процесса деления клеток с разветвленной цепной реакцией, где активным центром является сама делящаяся клетка. В каждом акте деления исчезает одна «материнская» клетка и появляются две «дочерние». Таким образом, скорость увеличения числа клеток dN/dt оказывается пропорциональной числу клеток $N(t)$ в текущий момент времени

$$dN / dt = +\mu \cdot N, \quad (11.1)$$

где μ – удельная скорость роста, размерность которой $[\mu] = \text{сек}^{-1}$. Эта величина зависит от множества параметров, характеризующих окружающую среду, что не позволит называть ее константой скорости.

Уравнение (11.1) имеет очевидное решение, описывающее экспоненциальное увеличение числа клеток (рисунок 11.4)

$$N(t) = N_0 e^{\mu \cdot t}. \quad (11.2)$$

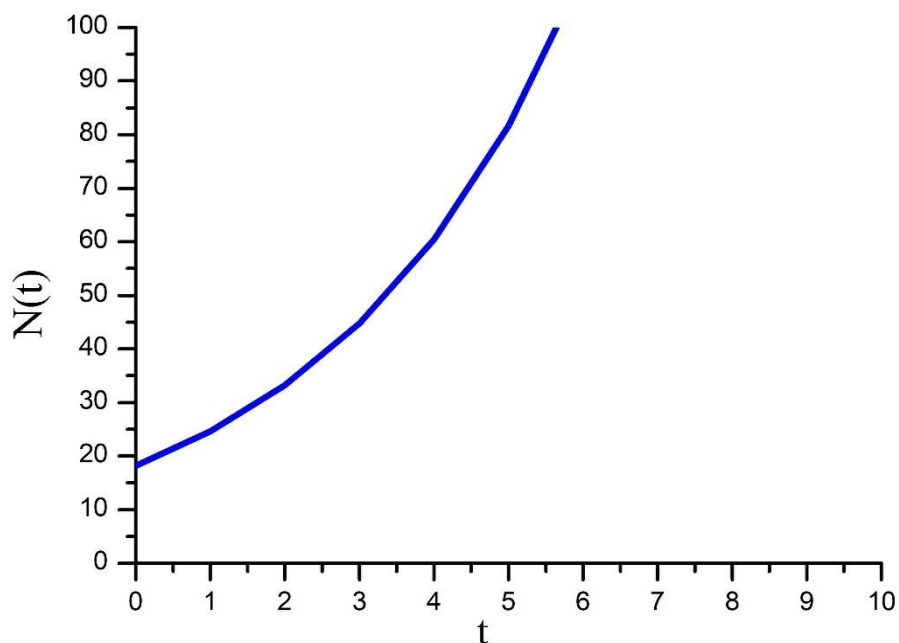


Рисунок 11.4 –Кинетика увеличения числа делящихся клеток

Это решение подсказывает метод экспериментального определения удельной скорости роста

$$\mu = \frac{\ln(N(t) / N_0)}{t} \quad (11.3)$$

Обычно практически невозможно определить начальную концентрацию клеток и момент начала стадии экспоненциального роста. Поэтому для определения величины можно воспользоваться несколькими точками ростовых кривых $N(t_i)$ и $N(t_j)$ в моменты времени t_i и t_j

$$\mu = \frac{\ln(N(t_j)/N(t_i))}{t_j - t_i} \quad (11.4)$$

Формальное сходство процесса клеточного деления с цепной разветвленной реакцией позволяет легко построить кинетическую модель процесса роста объектов, размножение которых идет путем деления на несколько одинаковых клеток, например, размножение микроскопических зеленых водорослей. Процесс клеточного деления можно описать следующим образом: в каждом акте деления исчезает одна «материнская» клетка и появляется m «дочерних» клеток. Следовательно, кинетическое уравнение будет выглядеть так

$$dN / dt = +\mu \cdot m \cdot N - \mu \cdot N = \mu(m-1)N \quad (11.5)$$

Решение этого уравнения

$$N(t) = N_0 e^{\mu \cdot (m-1) \cdot t} \quad (11.6)$$

Очевидно, что при многоклеточном делении количество и масса клеток возрастает быстрее, чем при обычном бинарном делении.

На скорость роста клеток и клеточных культур оказывают влияние множество параметров. Поэтому чаще всего полезную информацию дают не абсолютные значения μ , а изменения скорости роста при целенаправленном изменении какого-либо условия. Примером такой полезной зависимости является формула Моно, которая описывает зависимость скорости роста $\mu(S)$ от концентрации S какого-либо субстрата, лимитирующего развитие клеток,

$$\mu(S) = \mu_s \frac{S}{K_m + S}, \quad (11.7)$$

где μ_s – предельная удельная скорость роста, K_m – константа сродства субстрата к микроорганизму.

11.2 Динамика биологической системы «хищник-жертва»

Формально-кинетический подход оказался полезным при моделировании сложных экологических систем, например, популяций взаимодействующих видов животных или растений, даже в тех случаях, когда неизвестны тонкие механизмы взаимодействия и взаимовлияния подсистем. Классической и наиболее изученной моделью является модель «хищник-жертва» или модель Лотки-Вольтерры. В модели Лотки-Вольтерры появляются нелинейные кинетические уравнения, подобные кинетическим уравнениям для двухчастичных физических процессов и химических реакций второго порядка.

Модель Лоттки-Вольтерры предполагает существование неких травоядных животных или грызунов с ограниченным ареалом обитания и неких хищников, для которых травоядные животные являются пищей и объектом охоты. Такими парами «хищник-жертва» могут быть волки и зайцы, лисы и мыши и иные взаимозависимые виды животных.

Для уточнения модели предполагается, что оба вида животных не покидают рассматриваемую территорию и не проникают извне; их численность регулируется только внутривидовыми и межвидовыми процессами. Если хищники отсутствуют и пищевые ресурсы не ограничивают развитие популяции травоядных, то их размножение описывается уравнением

$$dx / dt = \alpha \cdot x, \quad (11.8)$$

где x – численность травоядных, α – коэффициент рождаемости травоядных. Если бы хищники не питались травоядными, то они вымирали бы от голода, и их численность описывалась кинетическим уравнением

$$dy / dt = -\gamma \cdot y \quad (11.9)$$

Чтобы выжить, хищники должны питаться; частота встреч хищников и травоядных пропорциональна произведению $\omega \propto x \cdot y$. При таких встречах происходит убийство травоядных с коэффициентом β , а сытые хищники приобретают способность к размножению с положительным коэффициентом δ . С учетом этих факторов система уравнений, описывающих взаимосвязанную динамику изменения численности хищников и их жертв, принимает вид

$$\begin{cases} dx / dt = \alpha \cdot x - \beta \cdot x \cdot y = x(\alpha - \beta \cdot y) \\ dy / dt = -\gamma \cdot y + \delta \cdot x \cdot y = y(\delta \cdot x - \gamma) \end{cases} \quad (11.10)$$

В этих уравнениях слагаемое $+\delta \cdot x \cdot y$ описывает рост популяции хищников, а слагаемое $-\beta \cdot x \cdot y$ описывает уменьшение численности жертв. В этих выражениях используются разные константы δ и β , поскольку скорость, с которой растет популяция хищников, не обязательно равна скорости, с которой хищники потребляют добычу. Член $-\gamma \cdot y$ описывает уменьшение числа хищников из-за естественной смерти в отсутствие добычи. Следовательно, второе уравнение системы показывает, что скорость изменения популяции хищника зависит от скорости, с которой он потребляет добычу, за вычетом его собственной смертности.

Поиск решений систем нелинейных дифференциальных уравнений, то есть функций $y(t)$ и $x(t)$ является непростой математической задачей, требующей

особых знаний и мастерства. Поэтому предварительно необходимо исследовать возможные свойства решений. Во-первых, следует отметить, что независимая переменная – время t – не входит явно в правые части дифференциальных уравнений. Такие системы уравнений называются автономными системами, и для них возможно существование стационарных состояний, определяемых условиями $dx/dt = 0$ и $dy/dt = 0$. Эти стационарные состояния можно найти как решения системы уравнений

$$\begin{cases} x(\alpha - \beta \cdot y) = 0 \\ y(\delta \cdot x - \gamma) = 0 \end{cases} \quad (11.11)$$

Эта система уравнений имеет два решения – два стационарных состояния $(x = 0; y = 0)$ и $(x = \gamma / \delta; y = \alpha / \beta)$. На фазовой плоскости (ХОУ) стационарные состояния будут представлены точками, а иные решения – параметрически заданными функциями $x(t)$ и $y(t)$. Анализ устойчивости стационарных состояний показывает, что стационарное состояние $(x = 0; y = 0)$ неустойчиво, любое бесконечно малое отклонение от этого состояния будет увеличиваться и переходить в одну из возможных траекторий, описываемых функциями $x(t)$ и $y(t)$. Анализ устойчивости второго стационарного состояния $(x = \gamma / \delta; y = \alpha / \beta)$ показывает, функции $x(t)$ и $y(t)$ осциллируют около этой стационарной точки.

Система дифференциальных уравнений имеет периодические решения $x(t)$ и $y(t)$, однако, к сожалению, эти решения не выражаются через простые периодические тригонометрические функции $\sin(\omega t)$ и $\cos(\omega t)$. Если для конкретной биологической системы известны параметры α , δ , γ и β , то можно использовать численные методы решения. Однако для простых обобщенных математических моделей биологических систем, таких как модель Лотки-Вольтерры, гораздо полезнее использовать другие методы, например методы качественной теории динамических систем или различные приближенные

методы. например, перейти к решению линеаризованных дифференциальных уравнений.

Модель Лоттки-Вольтерры оказалась редким примером системы, для которой можно получить аналитическое решение, но не в привычном виде зависимостей от времени функций $x(t)$ и $y(t)$, а в виде функции $F(x, y)$, которая связывает переменные x и y . Такое решение можно найти, избавившись от независимой переменной в уравнениях (11.10). Если почленно разделить левые и правые части дифференциальных уравнений (11.10), то получится одно дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y(\delta \cdot x - \gamma)}{x(\beta \cdot y - \alpha)}. \quad (11.12)$$

После нескольких простых алгебраических преобразований уравнение (11.12) к виду

$$\frac{(\beta \cdot y - \alpha)}{y} dy + \frac{(\delta x - \gamma)}{x} dx = 0, \quad (11.13)$$

удобному для решения методом разделения переменных

$$\int (\beta - \frac{\alpha}{y}) dy + \int (\delta - \frac{\gamma}{x}) dx = C, \quad (11.14)$$

и получить решение в виде $F(x, y) = C$,

$$\beta \cdot y - \alpha \cdot \ln(y) + \delta \cdot x - \gamma \cdot \ln(x) = C \quad (11.15)$$

Здесь, как обычно, постоянная C определяется начальными условиями $x(0)$ и $y(0)$. Решение (11.15) графически может быть представлено в виде замкнутых кривых на фазовой плоскости XOY

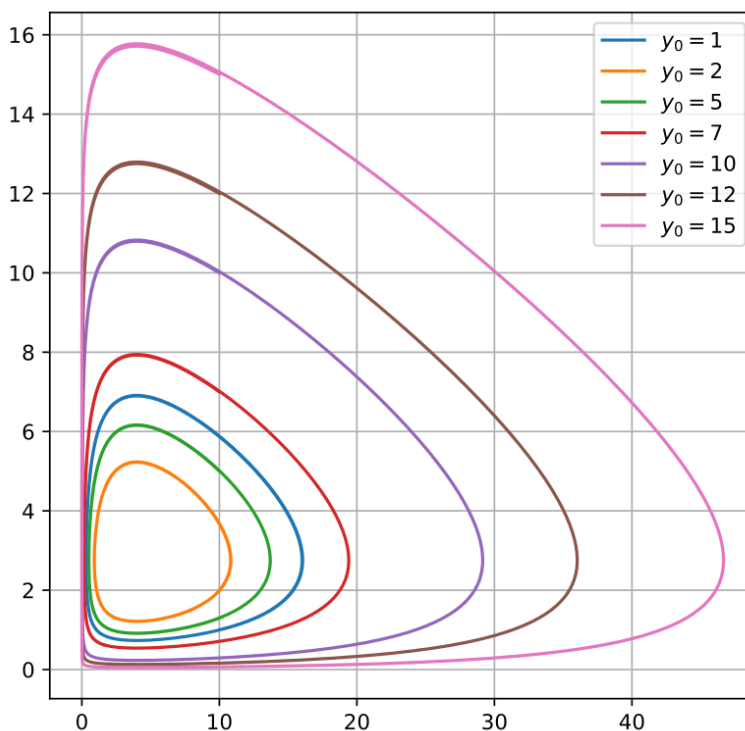


Рисунок 11.5 – Фазовый портрет динамики системы «хищник-жертва» для различных начальных значений численности хищников $y(0)$

Фазовый портрет, представленный на рисунке 11.5, позволяет качественно оценить взаимозависимость численности жертв и хищников. Изменение численности жертв $x(t)$ описывается движением изображающей точки вдоль оси OX , а изменение численности хищников $y(t)$ – движением изображающей точки вдоль оси OY . Одновременное изменение численности жертв и хищников $x(t)$ и $y(t)$ описывается движением изображающей точки по замкнутым траекториям на фазовой плоскости XOY . Если в начальный момент времени численность хищников и жертв очень мала, то изображающая точка находится вблизи начала координат $(0,0)$. Затем начинает увеличиваться численность жертв

$x(t)$, но при этом численность хищников $y(t)$ возрастает незначительно до тех пор, пока не накопится достаточный пищевой ресурс для быстрого размножения хищников. В определенный момент времени численность жертв $x(t)$ достигнет максимального значения. Далее численность хищников $y(t)$ начинает быстро возрастать, что приводит к уменьшению численности жертв $x(t)$. Затем размножение хищников уменьшит количество жертв $x(t)$ до такой величины, что начнется вымирание хищников $y(t)$. Такая периодическая динамика изменения численности хищников и жертв подтверждается результатами численного решения уравнений (11.15), представленными на рисунке 11.6.

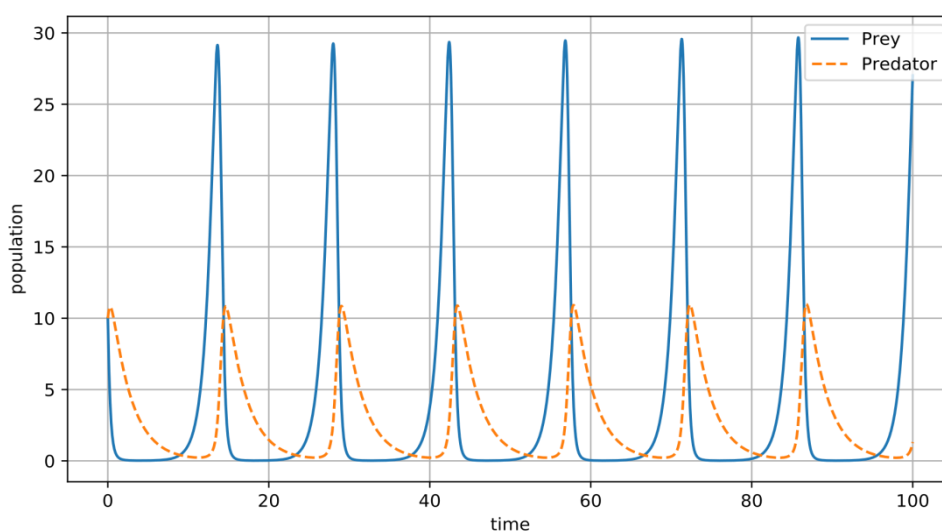


Рисунок 11.6 – Взаимосвязанные изменения численности хищников и жертв.
Результаты численного решения системы дифференциальных уравнений Лотки-Вольтерры

При анализе идеализированных систем всегда следует помнить, что живая природа устроена сложнее гипотетических моделей, в которых невозможно учесть все многообразие взаимосвязей. Любые попытки усовершенствовать модель, включив в неё действия других природных факторов и другие взаимодействия, сильно усложняют и полученные уравнения, возможности их решения и математического анализа результатов. Успехом модели Лотки-Вольтерры является

не количественное, а качественное совпадение результатов, предсказанных моделью, и экспериментальных данных.

В заключение несколько слов о названии и авторах модели. Альфред Джеймс Лотка – американский биофизик, предложивший модель «хищник-жертва». Вито Вольтерра – итальянский математик, внесший большой вклад в теорию интегральных уравнений и математическую биологию. Один из создателей функционального анализа. Модель Лотки-Вольтерры до сих пор является образцом для многих математических моделей динамики популяций и экологии.

12 Феноменологическая кинетика электронных процессов в полупроводниках

Полупроводники –важнейшие материалы современной цивилизации, свойства которых определили их применение в самых разнообразных приборах современной электроники, микроэлектроники и лазерной техники. Полупроводниками являются простые кристаллические и аморфные вещества, такие как одноэлементные полупроводники IV группы периодической системы элементов, например, Si и Ge, сложные двухэлементные соединения $A^{III}B^V$, например, арсенид галлия GaAs или InP, соединения типа $A^{II}B^{VI}$, например, ZnS или CdS, а также органические соединения, например, полиацетилен или *поли*-парафениленвинилен (ППВ) и другие.

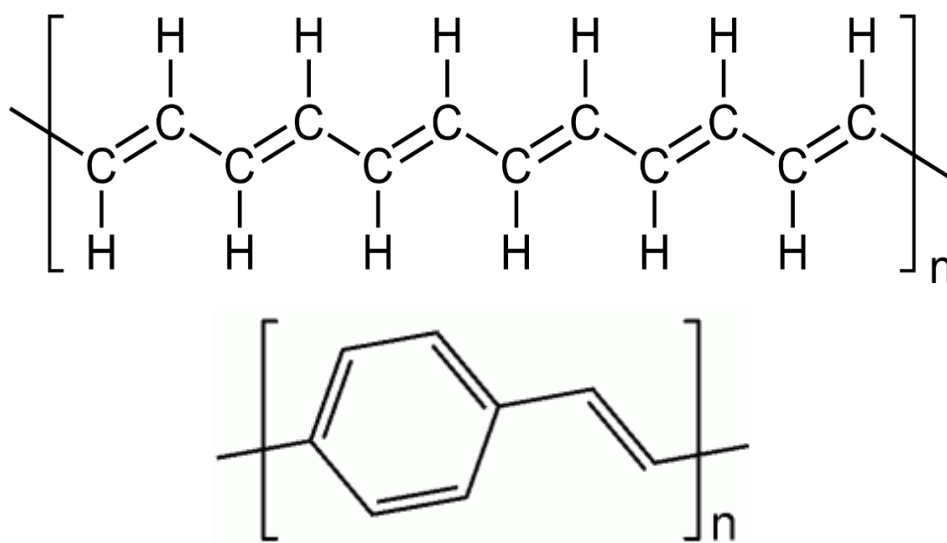


Рисунок 12.1 – Структурные формулы органических полупроводников полиацетилена и полипарафенилена

Полупроводники –это материалы, которые по удельной проводимости отличаются и от металлов, и от диэлектриков. Основным и характерным свойством полупроводников является зависимость электропроводности от температуры: в

полупроводниках электропроводность увеличивается с ростом температуры. Удельная электропроводность полупроводников сильно зависит от концентрации различных примесей и дефектов и от действия различных излучений.

Во всех полупроводниках электрические токи формируются подвижными носителями электрических зарядов, но органические и неорганические полупроводники отличаются механизмами электропроводности. Далее в этом разделе речь будет идти о неорганических полупроводниках, где носителями электрического тока являются электроны зоны проводимости или свободные электронные позиции в валентной зоне, называемые дырками.

Кинетика электронных процессов в полупроводниках – огромная область современной экспериментальной и теоретической физики твердого тела. Большинство научных проблем требует применения сложного математического аппарата квантовой и статистической физики. Формальная кинетика электронных процессов – вспомогательный, но важный элемент исследований, основанный на качественном описании электронных процессов.

Считается, что в неорганических полупроводниках, как и в любых кристаллических твердых телах, все допустимые энергии электронов группируются в энергетические зоны, называемые разрешенными зонами, отделенными друг от друга запрещенными энергетическими зонами. Упрощенная схема верхних энергетических зон в полупроводниках показана на рисунке 12.2.

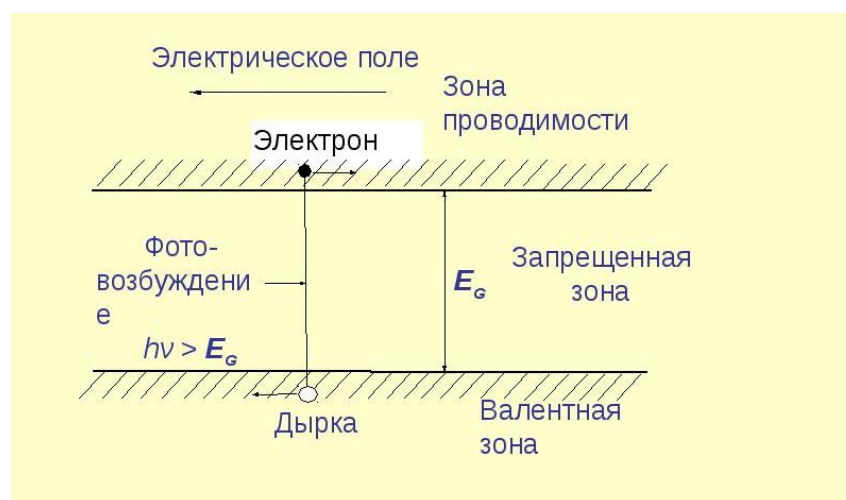


Рисунок 12.2 – Упрощенная схема заполненной валентной и нижней незаполненной энергетических зон и электронных переходов в неорганических полупроводниках

Эта упрощенная схема энергетических зон не описывает всего богатства свойств носителей электрического тока в неорганических полупроводниках. Однако, она позволяет дать феноменологическое описание многих кинетических процессов, ответственных за свойства полупроводников.

Электроны полностью заполненной валентной зоны не способны перемещаться по полупроводнику и не дают вклада в электропроводность. В полупроводниках с акцепторными примесями валентная зона допускает движение носителей – называемых «дырками». В полупроводниках с донорными примесями имеются электроны с энергиями зоны проводимости; эти электроны тоже обеспечивают электропроводность полупроводников. Под действием света, ионизирующих излучений или в результате тепловых возбуждений электроны могут переходить из валентной зоны в зону проводимости, при этом и электроны и дырки будут давать вклад в электропроводность.

Кинетические электронные процессы в полупроводниках сложны и многообразны. Здесь и далее будут рассмотрены простейшие процессы в «чистых» нелегированных полупроводниках с остаточным содержанием посторонних примесей и дефектов не более 10^{-8} – 10^{-9} %. Современные технологии позволяют получать такие чистые материалы, среди которых наиболее распространенными

являются кремний Si, германий Ge и арсенид галлия GaAs. В таких полупроводниках, называемых собственными полупроводниками, при любом типе возбуждения (термическом, оптическом или радиационном) концентрация электронов равна концентрации дырок.

Упорядоченное движение заряженных дырок и электронов под действием электрического поля – это и есть электрический ток в полупроводниках. Этот ток называется дрейфовым током. Стационарная электропроводность σ полупроводников определяется количествами носителей тока – электронов зоны проводимости и дырок в валентной зоне – и их подвижностями

$$\sigma = e \cdot (n_i \cdot \mu_n + p_i \cdot \mu_p), \quad (12.1)$$

где n_i – количество электронов зоны проводимости,

μ_n – их подвижность,

p_i – количество дырок в валентной зоне,

μ_p – подвижность дырок,

e – заряд электрона.

Если подвижность электронов много больше подвижности дырок $\mu_n \gg \mu_p$, то электропроводность описывается простой формулой

$$\sigma = e \cdot n_i \cdot \mu_n. \quad (12.2)$$

Процессы рождения и исчезновения электронов и дырок являются причинами изменения концентраций и дырок в полупроводниках, что сразу же проявляется в изменениях электропроводности

$$\sigma(t) = e \cdot n_i(t) \cdot \mu_n. \quad (12.3)$$

Эта формула показывает, что регистрация кинетики изменений электропроводности $\sigma(t)$ позволит определить кинетику рождения и исчезновения электронов проводимости $n(t)$, например, в результате рекомбинационных процессов. Основным процессом исчезновения носителей тока в полупроводниках является их взаимная рекомбинация, то есть переход электрона из зоны проводимости в валентную зону и заполнение того места, которое занимала дырка. При этом в собственном полупроводнике остаются только нейтральные атомы, которые не дают вклада в электропроводность. Формальная феноменологическая кинетика позволяет описать процесс прямой электрон-дырочной рекомбинации как процесс второго порядка с вероятностью w_r

$$dn_i / dt = -w_r \cdot n_i \cdot p_i. \quad (12.4)$$

В собственных полупроводниках по определению количество электронов в зоне проводимости n_i равно количеству дырок в валентной зоне p_i . Тогда кинетическое уравнение для процесса рекомбинации имеет вид

$$dn_i / dt = -w_r \cdot n_i^2. \quad (12.5)$$

В собственных полупроводниках с примесными нейтральными атомами или дефектами возможен другой канал рекомбинации. Если энергия электрона, «прилипшего» к примесному атому, меньше энергии электрона в зоне проводимости, то электрон сначала «захватывается» атомом, а затем происходит электрон-дырочная рекомбинация. Захват электрона примесным атомом тоже уменьшает количество электронов зоны проводимости n_i , и кинетическое уравнение для этого процесса

$$dn_i / dt = -w_r \cdot n_i \cdot N. \quad (12.6)$$

где N – количество примесных атомов. Если $N \gg n_i$, то изменением их количества можно пренебречь и принять, что $w_i \cdot N = w_s$. Тогда уравнение убыли электронов проводимости можно представить как кинетическое уравнение процесса первого порядка

$$dn_i / dt = -w_s \cdot n_i. \quad (12.7)$$

Если определить время жизни электрона в зоне проводимости $\tau_s = w_s^{-1}$, то это кинетическое уравнение принимает вид

$$dn_i / dt = -n_i / \tau_s. \quad (12.8)$$

Теперь мы имеем достаточно сведений, чтобы построить кинетическую схему и систему кинетических уравнений для простых модельных ситуаций. Пусть в начальный момент времени $t_0 = 0$ включается свет и начинается облучение собственного полупроводника. В полупроводнике появляются электроны в зоне проводимости и электропроводность, пропорциональная количеству таких электронов. С появлением электронов в зоне проводимости начинаются и рекомбинационные процессы, стремящиеся уменьшить количество электронов. Если более эффективным рекомбинационным процессом является предварительный захват электронов примесными атомами, то кинетическое уравнение имеет вид

$$dn_i / dt = w_i I - n_i / \tau_s. \quad (12.9)$$

с начальным условием $n_i(0) = 0$. В этом выражении w_i – вероятность перехода электрона проводимости из валентной зоны в зону проводимости при поглощении, например, одного кванта света, I – интенсивность света или ионизирующего излучения. Очевидно, что уравнение (12.9) имеет стационарное решение n_i^{st} , которое не зависит от начальных условий

$$n_i^{st} = w_i \tau_s I. \quad (12.10)$$

Таким образом, получается, если предварительный захват электронов примесными атомами является основным процессом, определяющим исчезновение электронов зоны проводимости, то их количество $n_i(t)$ и, следовательно, проводимость $\sigma(t)$ пропорциональна вероятности w_i фотоиндуцированного перехода электрона, времени жизни τ_s электрона в зоне проводимости и интенсивности света I .

Теперь следует рассмотреть действие второго механизма – прямой электрон-дырочной рекомбинации. В этом случае кинетическое уравнение, описывающее количество электронов в зоне проводимости, имеет вид

$$dn_i / dt = w_i I - w_r \cdot n_i^2. \quad (12.11)$$

Стационарное решение этого уравнения

$$n_i(I) = \sqrt{(w_i / w_r) I}. \quad (12.12)$$

Сравнение формул (12.10) и (12.12) наглядно демонстрирует различия в электропроводности полупроводников в зависимости от механизма рекомбинации: в первом случае электропроводность σ прямо пропорциональна интенсивности света

$\sigma \propto I$, а во втором – пропорциональна корню квадратному из интенсивности света $\sigma \propto \sqrt{I}$. В обоих случаях правильная размерность результата обеспечивается размерностями вероятностей W_i , W_r и $W_s = \tau_s^{-1}$.

Кинетический анализ стационарных состояний позволяет относительно просто рассмотреть совместное действие обоих механизмов рекомбинации носителей тока. В этом случае кинетическое уравнение принимает вид

$$dn_i / dt = w_i I - w_s n_i - w_r \cdot n_i^2. \quad (12.13)$$

Стационарное решение этого уравнения можно найти как решение простого квадратного уравнения

$$n_i^2 + (w_s / w_r) \cdot n_i - (w_i / w_r) I = 0. \quad (12.14)$$

в виде

$$n_i(I) = -(w_s / 2w_r) + \sqrt{(w_s / 2w_r)^2 + (w_i / w_r) I}. \quad (12.15)$$

Эт решение позволяет описать зависимость электропроводности $\sigma(I)$ от интенсивности облучающего света I и значений вероятностей, описывающих эффективность рекомбинационных процессов в полупроводниках.

Для численных расчетов и моделирования решений, аналогичных (12.15), их следует привести к простому виду зависимостей от безразмерных величин. Желательно, чтобы эти формулы не содержали большого количества однотипных слагаемых, загромождающих исходные формулы и затрудняющих анализ результатов. Например, решение (12.15) можно представить в виде

$$n_i(I) = (w_s / 2w_r) \left[\sqrt{1 + 4(w_i \cdot w_r / w_s)I} - 1 \right]. \quad (12.16)$$

Если интенсивность света достаточно мала и $4(w_i \cdot w_r / w_s)I \ll 1$, то можно воспользоваться приближенным выражением

$$\sqrt{1 + 4(w_i \cdot w_r / w_s)I} \approx 1 + 2(w_i \cdot w_r / w_s)I. \quad (12.17)$$

тогда

$$n_i(I) = (w_s / w_s)I. \quad (12.18)$$

Такая линейная зависимость совпадает с выражением (12.10), полученным для случая захвата электронов проводимости примесными центрами. Совпадение результатов объясняется следующим образом. При малых интенсивностях света концентрации электронов проводимости и дырок настолько малы, то их рекомбинация мало эффективна и основным механизмом исчезновения электронов проводимости является их захват на примесные центры.

Анализ возможных стационарных случаев – важный этап кинетических исследований, который должен предшествовать “полноценному” кинетическому исследованию. В случае захвата электронов примесными центрами дифференциальное кинетическое уравнение имеет вид

$$dn_i / dt = w_i I - n_i / \tau_s = -(n_i - w_i \tau_s I) / \tau_s. \quad (12.19)$$

с начальным условием $n_i(t = 0) = 0$. Это уравнение имеет простое решение

$$n_i(t) = w_i \tau_s I \cdot (1 - e^{-t/\tau_s}). \quad (12.20)$$

Из формулы (12.20) следует, что независимо от интенсивности света I , переход к стационарному состоянию при $t \rightarrow \infty$ описывается одной и той же постоянной – временем жизни электронов в зоне проводимости τ_s . Но в начальный момент времени $t \rightarrow 0$ интенсивность света I определяет наклон зависимости $n_i(t)$

$$dn_i / dt = w_s I. \quad (12.21)$$

После выключения света в момент времени t_1 исчезновение электронов в зоне проводимости описывается кинетическим уравнением

$$dn_i / dt = -\tau_s^{-1} n_i. \quad (12.22)$$

с начальным условием $n_i(t_1) = w_i \tau_s I$. Для $t > t_1$ уравнение (12.22) имеет очевидное простое решение

$$n_i(t) = w_i \tau_s I \cdot e^{-(t-t_1)/\tau_s}. \quad (12.23)$$

которое описывает экспоненциальное затухание тока в полупроводнике с характерным временем τ_s . Уравнения (12.20) и (12.23) описывают передний и задний фронты импульсов тока, возникающих в полупроводниках при импульсном облучении светом или ионизирующим излучением. Длинные затянутые фронты ограничивают быстродействие полупроводниковых счетчиков излучения и их разрешающую способность, то есть способность различать короткие импульсы с малыми интервалами следования.

Теперь можно рассмотреть переходные процессы в полупроводниках с квадратичной рекомбинацией носителей тока, возбуждаемых, например, импульсом света. Образование носителей тока описывается кинетическим уравнением

$$dn_i / dt = w_i I - w_r \cdot n_i^2. \quad (12.24)$$

Уравнение (12.24) – это обыкновенное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, решение которого сводится к нахождению интеграла

$$\int \frac{dn_i}{w_i I - w_r \cdot n_i^2} = \int dt = t + C. \quad (12.25)$$

Интеграл в правой части равенства – это табличный интеграл

$$\int \frac{dx}{a^2 - b^2 x^2} = \frac{1}{2ab} \ln \left| \frac{a + bx}{a - bx} \right|, \text{ если } b^2 x^2 < a^2, \quad (12.26)$$

или

$$\int \frac{dx}{a^2 - b^2 x^2} = \frac{1}{2ab} \ln \left| \frac{bx + a}{bx - a} \right|, \text{ если } b^2 x^2 > a^2. \quad (12.27)$$

Из этих формул следует, что если в начальный момент времени $x(0) = 0$, то

$$x(t) = \frac{a}{b} \cdot \frac{(e^{2abt} - 1)}{(e^{2abt} + 1)} = \frac{a}{b} \cdot \frac{(1 - e^{-2abt})}{(1 + e^{-2abt})}. \quad (12.28)$$

Следовательно,

$$n_i(t) = \sqrt{\frac{w_i I}{w_r}} \cdot \frac{(1 - e^{-2\sqrt{w_r w_i I} t})}{(1 + e^{-2\sqrt{w_r w_i I} t})} = \sqrt{\frac{w_i I}{w_r}} \cdot th(\sqrt{w_r w_i I} \cdot t). \quad (12.29)$$

Формула (12.29) – точная, но практически бесполезная формула, так как не позволяет получать дополнительную информацию о кинетических параметрах по сравнению с приближенным решением кинетического уравнения (12.17) при пренебрежимо малых значениях $n_i(t) \rightarrow 0$ в начальный момент времени или со стационарным решением n_i^{st} этого кинетического уравнения при $t \rightarrow \infty$. Действительно, оба подхода дают одинаковые решения

$$dn_i / dt|_{t \rightarrow 0} = w_i I \text{ и } n_i^{st} = \sqrt{w_i I / w_r}. \quad (12.30)$$

Теперь следует рассмотреть случай исчезновения электронов в зоне проводимости в результате электрон-дырочной рекомбинации после выключения света с начальным условием $n_i^{st} = \sqrt{w_i I / w_r}$ в момент времени $t = t_1$. Кинетическое уравнение (12.11) принимает простой вид

$$dn_i / dt = -w_r \cdot n_i^2. \quad (12.31)$$

Решение этого уравнения

$$n_i(t) = \frac{n_i^{st}}{1 + n_i^{st} w_r (t - t_1)}. \quad (12.32)$$

Сравнение формул (12.22) и (12.32) показывает качественные различия в затухании электропроводности после выключения света в собственных

полупроводниках с различными механизмами рекомбинации носителей тока. В полупроводниках с захватом носителей это затухание описывается экспоненциальной функцией $n_i(t) \propto e^{-t/\tau_s}$, а в полупроводниках с прямой электрон-дырочной рекомбинацией при достаточно больших t описывается гиперболической функцией $n_i(t) \propto (t - t_1)^{-1}$.

13 Создание спинполяризованного тока в полупроводниках.

Спинтроника

Феноменологическая кинетика позволяет оценивать и предсказывать эффекты в новых областях физики полупроводников. В последнее время интенсивно развиваются экспериментальные и теоретические исследования новой науки – спинтроники. Целью спинтроники является создание новых устройств микроэлектроники, в которых носителем информации является спин электрона а не его заряд. (Спин S – это безразмерный угловой момент элементарных частиц и одновременно квантовое число, характеризующее состояние частицы в многочастичной системе.) Для заряженных частиц обладание спином означает, что они имеют магнитный момент $\vec{\mu}$, то есть ведут себя как маленькие магнитные стрелки. Спинтроника развивается в двух направлениях: спинтроника проводящих магнитных материалов и спинтроника полупроводников. В спинтронике полупроводников главной задачей является создание электрического тока электронов с одной преимущественной ориентацией спинового вектора – спинполяризованного тока. Известны три подхода к решению этой проблемы: а) инжекция поляризованных электронов из ферромагнитного металла, б) оптическое возбуждение электронов в зону проводимости с преимущественной спиновой ориентацией, в) спинселективный захват электронов зоны проводимости примесными центрами (атомами или дефектами). Парамагнитные ионы с неспаренными электронами способны преимущественно “убирать” из зоны проводимости электроны с одной ориентацией спина и “оставлять” в ней электроны с другой спиновой ориентацией.

Описание и анализ спинзависимых процессов в полупроводниках требуют усовершенствования простых кинетических моделей. В первую очередь необходимо ввести новые переменные – количества или концентрации электронов в зоне проводимости со спином “вверх” $n_{\uparrow}(t)$ и со спином “вниз” $n_{\downarrow}(t)$. Затем для каждой

из этих величин построить кинетическое уравнение или воспользоваться существующим, например, уравнением (13.1), описывающим неселективный захват электронов на примесные центры

$$\begin{aligned} dn_{\uparrow} / dt &= w_{\uparrow} I - n_{\uparrow} / \tau_s \\ dn_{\downarrow} / dt &= w_{\downarrow} I - n_{\downarrow} / \tau_s \end{aligned} \quad (13.1)$$

В этих уравнениях $w_{\uparrow}$ и $w_{\downarrow}$ - вероятности рождения электронов зоны проводимости со спином “вверх” и спином “вниз”. Стационарные решения

$$n_{\uparrow}^{st} = w_{\uparrow} \tau_s I \text{ и } n_{\downarrow}^{st} = w_{\downarrow} \tau_s I \quad (13.2)$$

позволяют определить стационарную спиновую поляризацию p^{st} электронов зоны проводимости

$$p^{st} = \frac{n_{\uparrow}^{st} - n_{\downarrow}^{st}}{n_{\uparrow}^{st} + n_{\downarrow}^{st}} = \frac{w_{\uparrow} - w_{\downarrow}}{w_{\uparrow} + w_{\downarrow}}. \quad (13.3)$$

В самом общем случае спиновая поляризация p^{st} определяется как отношение разности числа частиц $n_{\uparrow}^{st} - n_{\downarrow}^{st}$ с противоположной ориентацией спина к полному числу частиц $n_{\uparrow}^{st} + n_{\downarrow}^{st}$. В данном случае стационарная поляризация определяется вероятностями появления электронов проводимости с различной ориентацией спина и магнитного момента. Спиновая поляризация может быть положительной, если вероятность появления электрона со спином «вверх» больше вероятности появления электрона со спином «вниз» $w_{\uparrow} > w_{\downarrow}$, и отрицательной, если $w_{\uparrow} < w_{\downarrow}$.

Кинетические уравнения (13.1) и их решения (13.2) позволяют определить и спиновую поляризацию $p(t)$ последостижения стационарного состояния и после

выключения света в момент времени $t_0 = 0$. Подставив в уравнение (13.3) нестационарные решения для разных спиновых ориентаций $n_{\uparrow}(t)$ и $n_{\downarrow}(t)$, получаем

$$p(t) = \frac{n_{\uparrow}(t) - n_{\downarrow}(t)}{n_{\uparrow}(t) + n_{\downarrow}(t)} = \frac{w_{\uparrow}\tau_s I \cdot e^{-t/\tau_s} - w_{\downarrow}\tau_s I \cdot e^{-t/\tau_s}}{w_{\uparrow}\tau_s I \cdot e^{-t/\tau_s} + w_{\downarrow}\tau_s I \cdot e^{-t/\tau_s}} = \frac{w_{\uparrow} - w_{\downarrow}}{w_{\uparrow} + w_{\downarrow}} \quad (13.4)$$

Следовательно, в случае оптической поляризации электронов проводимости после выключения света их количество экспоненциально уменьшается, но их поляризация p не изменяется и не зависит от времени.

Теперь рассмотрим поведение спиновой поляризации электронов, создаваемой в результате спин селективного захвата примесными атомами. Такой спин селективный захват можно описать, введя различные времена жизни электронов проводимости со спином «вверх» $\tau_{\uparrow}$ и со спином «вниз» $\tau_{\downarrow}$. Если вероятности w_i фотовозбуждения электронов одинаковы для обеих ориентаций электронного спина, то их стационарная спиновая поляризация будет

$$p^{st} = \frac{n_{\uparrow}^{st} - n_{\downarrow}^{st}}{n_{\uparrow}^{st} + n_{\downarrow}^{st}} = \frac{w_i\tau_{\uparrow}I - w_i\tau_{\downarrow}I}{w_i\tau_{\uparrow}I + w_i\tau_{\downarrow}I} = \frac{\tau_{\uparrow} - \tau_{\downarrow}}{\tau_{\uparrow} + \tau_{\downarrow}} \quad (13.5)$$

Воспользовавшись решением (12.23), можно показать, что в этом случае после выключения света спиновая поляризация $p(t)$ будет зависеть от времени и описывается формулой

$$p(t) = \frac{n_{\uparrow}(t) - n_{\downarrow}(t)}{n_{\uparrow}(t) + n_{\downarrow}(t)} = \frac{\tau_{\uparrow}e^{-t/\tau_{\uparrow}} - \tau_{\downarrow}e^{-t/\tau_{\downarrow}}}{\tau_{\uparrow}e^{-t/\tau_{\uparrow}} + \tau_{\downarrow}e^{-t/\tau_{\downarrow}}} \quad (13.6)$$

Теперь можно определить, как поведет себя спиновая поляризация сразу после выключения света в момент времени $t = 0$. Дифференцирование функции (13.6) дает

$$(dp/dt)|_{t=0} = (\tau_{\uparrow} - \tau_{\downarrow})/2 \quad (13.7)$$

Данный результат означает, что выключение света способно увеличивать спиновую поляризацию электронов проводимости. Это показывает принципиальную разницу в поведении спиновой поляризации электронов в полупроводниках при различных механизмах создания этой поляризации.

14 Релаксация и термодинамическое равновесие в двухуровневой квантовомеханической системе

Термин «релаксация» широко используется в самых разных науках и в самых разных областях современной физике. Как правило, релаксацией называют процесс перехода многочастичной физической системы к состоянию термодинамического равновесия с термостатом. Термостат – это, как правило, большая система, характеризующаяся температурой T и способная взаимодействовать и обмениваться энергией с наблюдаемой квантовой или классической подсистемой. Простейшим и наглядным примером релаксации является остывание нагретой воды в чайнике и горячего воздуха в воздушном шаре.

Сталкиваясь со стенками сосуда, в котором содержится газ, “горячие” молекулы отдают свою энергию стенкам, а “холодные” – получают. Таким образом “выравнивается” средняя энергия молекул и устанавливается равновесная температура газа. Этот простой пример показывает, какую важную роль в установлении термодинамического равновесия играет взаимодействие с термостатом – со стенками сосуда. Релаксацией является также затухание электрического тока в проводниках и полупроводниках, медленное естественное размагничивание ферромагнетиков и т.д.

Разнообразные процессы релаксации – предмет изучения самостоятельных разделов физики и требует применения методов физической кинетики. Для понимания общих свойств релаксационных процессов очень полезно использование методов и подходов феноменологической кинетики обратимых процессов в системе частиц, каждая из которых имеет только два стационарных энергетических уровня.

Хорошо известно, что многие квантовые частицы, например, атомы и молекулы характеризуются дискретными наборами энергетических уровней, между которыми возможны переходы с поглощением или испусканием энергии. Самой простой модельной системой с дискретным набором энергетических уровней

является так называемая двухуровневая система, то есть система частиц с двумя энергетическими уровнями E_1 и E_2 . Такие простые физические модели двухуровневых и трехуровневых систем часто привлекаются для описания работы квантовых генераторов – мазеров и лазеров.

Реальными двухуровневыми системами являются системы магнитных моментов неспаренных электронов $\vec{\mu}_e$ в парамагнитных веществах и атомных ядер $\vec{\mu}_n$ некоторых изотопов, например водорода ^1H , углерода ^{13}C , фосфора ^{31}P и других химических элементов. Эти магнитные моменты взаимодействуют с внешним магнитным полем $\vec{H}$, и энергия их взаимодействия (называемого зеемановским взаимодействием) равна

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}. \quad (14.1)$$

Квантовомеханическая природа этих магнитных моментов объясняет то, что, находясь в магнитном поле, они имеют только два стационарных устойчивых состояний с ориентацией вдоль или против магнитного поля $\vec{H}$. Если в качестве оси OZ системы координат выбрать направление магнитного поля $\vec{H} = (0, 0, H_z)$, то двум возможным ориентациям магнитных моментов будут соответствовать два значения зеемановской энергии E. Если магнитный момент $\vec{\mu}$ направлен вдоль магнитного поля и векторы $\vec{\mu}$ и $\vec{H}$ параллельны, то скалярное произведение векторов $\vec{\mu}$ и $\vec{H}$ превращается в простое произведение двух величин – двух компонент векторов μ_z и H_z

$$E_1 = -\mu_z \cdot H_z. \quad (14.2)$$

Если магнитный момент $\vec{\mu}$ направлен противоположно направлению магнитного поля, векторы $\vec{\mu}$ и $\vec{H}$ антипараллельны и

$$E_2 = \mu_z \cdot H_z. \quad (14.3)$$

Таким образом, магнитные моменты электронов или атомных ядер $\vec{\mu}$ представляют собой двухуровневую систему микрочастиц. Поскольку отрицательное значение энергии E_1 всегда меньше положительного E_2 , то энергия E_1 соответствует нижнему энергетическому уровню, а энергия E_2 - верхнему. Если магнитные моменты $\vec{\mu}$ направлены вдоль магнитного поля, то считается, что частицы находятся на нижнем энергетическом уровне E_1 . Если же магнитные моменты $\vec{\mu}$ направлены против направления магнитного поля, то считается, что частицы находятся на верхнем энергетическом уровне E_2 .

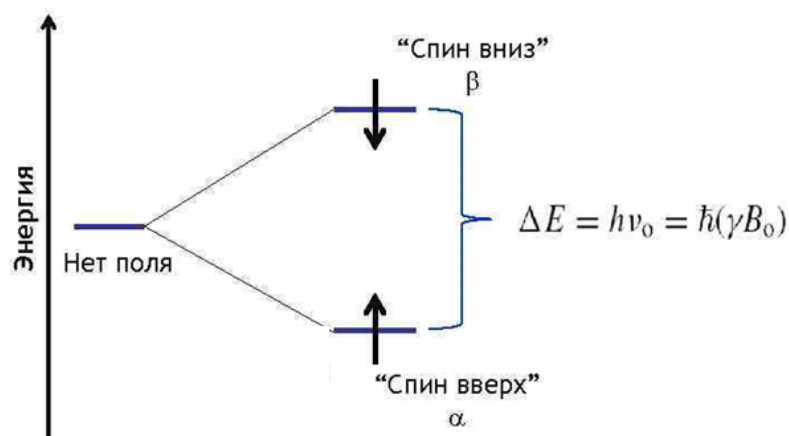


Рисунок 14.1– Двухуровневая система в магнитном поле

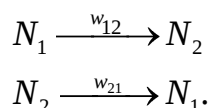
Если рассматриваемая система магнитных моментов имеет N частиц, то можно считать, что N_1 частиц имеет магнитный момент $\vec{\mu}$, направленный вдоль магнитного поля H_z , и они находятся на нижнем энергетическом уровне E_1 . Остальные N_2 частиц имеют магнитный момент $\vec{\mu}$, направленный против магнитного поля H_z , следовательно, они находятся на верхнем энергетическом уровне E_2 . Очевидно, что полное число частиц $N = N_1 + N_2$.

Магнитные моменты электронов и атомных ядер $\vec{\mu}$ “чувствуют” взаимодействие с термостатом через случайно модулированное магнитное поле, создаваемое движущимися частицами термостата. Это взаимодействие индуцирует перевороты магнитных моментов $\vec{\mu}$ и, следовательно, переходы между энергетическими уровнями E_1 и E_2 . Вероятность перехода с поглощением энергии системой магнитных моментов $\vec{\mu}$, то есть переходов с уровня E_1 на уровень E_2 будет обозначаться w_{12} , а вероятности переходов с испусканием энергии, то есть переходов с верхнего энергетического уровня E_2 на нижний E_1 будет обозначаться w_{21} .

Если к этому моменту еще не забыто то, что написано в предыдущем разделе «Кинетика мономолекулярных обратимых процессов», совершенно понятно, процессы перехода между энергетическими уровнями E_1 и E_2 могут быть представлены кинетической схемой



или



Эта кинетическая схема описывается системой кинетических дифференциальных уравнений, которая с точностью до обозначений повторяет систему кинетических уравнений для обратимых процессов и имеет простой вид

$$\begin{cases} dN_1 / dt = -w_{12}N_1 + w_{21}N_2 \\ dN_2 / dt = +w_{12}N_1 - w_{21}N_2 \end{cases} \quad (14.4)$$

Эта система уравнений имеет интеграл движения $N_1 + N_2 = N$ – полное число частиц – и стационарное решение при $t \rightarrow \infty$

$$w_{12}N_1^0 = w_{21}N_2^0, \quad (14.5)$$

Откуда следует, что термодинамически равновесное отношение числа частиц на нижнем и на верхнем уровнях N_1^0 / N_2^0 равно отношению вероятностей переходов w_{21} / w_{12} , стимулируемых взаимодействием с термостатом

$$N_2^0 / N_1^0 = w_{12} / w_{21}, \quad (14.6)$$

В состоянии термодинамического равновесия с термостатом это отношение равно

$$N_2^0 / N_1^0 = w_{12} / w_{21} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-(E_2 - E_1) / kT}. \quad (14.7)$$

Различие вероятностей переходов w_{12} и w_{21} , индуцированных взаимодействием с термостатом, определяет термодинамически равновесное состояние в системе магнитных моментов $\vec{\mu}$, часть которых N_1^0 направлена вдоль направления магнитного поля, а другая N_2^0 – против этого направления. Все другие значения N_1 и N_2 соответствуют термодинамически неравновесным состояниям. Среди неравновесных состояний важное значение имеют состояния с инверсной населенностью энергетических уровней, когда $N_1 > N_2$ и большинство магнитных моментов направлено против направления магнитного поля $\vec{H}$.

Кинетику перехода двухуровневой системы к равновесному состоянию удобно описать, введя новые переменные – полное число частиц в системе N (интеграл движения, не зависит от времени)

$$N = N_1(t) + N_2(t), \quad (14.8)$$

разность населенностей энергетических уровней

$$n(t) = N_1(t) - N_2(t). \quad (14.9)$$

Тогда

$$N_1 = \frac{1}{2}(N + n) \text{ и } N_2 = \frac{1}{2}(N - n). \quad (14.10)$$

Соотношения (14.5) и (14.10) позволяют определить равновесную разность населенностей n_0 , которая соответствует стационарному решению уравнения (14.4).

Так как

$$\frac{N_2^0}{N_1^0} = \frac{N - n_0}{N + n_0} = \frac{w_{12}}{w_{21}}, \quad (14.11)$$

то

$$n_0 = N \frac{w_{12} - w_{21}}{w_{12} + w_{21}}. \quad (14.12)$$

Теперь можно получить кинетическое уравнение, описывающее изменение разности населенностей,

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = (-w_{12}N_1 + w_{21}N_2) - (w_{12}N_1 - w_{21}N_2) = \\ &= -2w_{12}N_1 + 2w_{21}N_2 = -w_{12}(N + n) + w_{21}(N - n) = \\ &= -n \cdot (w_{12} + w_{21}) + N(w_{21} - w_{12}) = \\ &= -n \cdot (w_{12} + w_{21}) + N \frac{w_{21} - w_{12}}{w_{12} + w_{21}} (w_{12} + w_{21}) = \\ &= -n \cdot (w_{12} + w_{21}) + n_0 (w_{12} + w_{21}) \end{aligned} \quad (14.13)$$

и ввести новый параметр – время релаксации $T = (w_{12} + w_{21})^{-1}$, – то уравнение (14.13) примет очень простой вид

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{T}. \quad (14.14)$$

Общее решение этого уравнения

$$n(t) = n_0 + Ce^{-t/T}. \quad (14.15)$$

Если в начальный момент времени разность населенностей равна нулю, то $C = -n_0$ и

$$n(t) = n_0(1 - e^{-t/T}). \quad (14.16)$$

Если в начальный момент времени в системе создана инверсная разность населенностей и $n(0) = -n_0$, то

$$n(t) = n_0(1 - 2 \cdot e^{-t/T}). \quad (14.17)$$

В обоих случаях взаимодействие с термостатом приводит к равновесной разности населенностей с характерным временем – временем релаксации T . Этот вывод доказывает, что система кинетических уравнений (14.4) приводит к релаксационному уравнению (14.14). Поскольку такое описание релаксации очень эффективное и простое, то оно часто используется для описания различных физических кинетических процессов.

15 Кинетическая теория магнитного резонанса

Явление магнитного резонанса – это резонансное поглощение переменного магнитного или электромагнитного поля системой магнитных моментов $\vec{\mu}$ вещества. Существование магнитных моментов у микрочастиц – электронов и атомных ядер – обусловлено наличием у них собственного механического углового момента – спина. Известно несколько разновидностей магнитно-резонансных явлений. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – это поглощение переменного магнитного поля системой магнитных моментов атомных ядер. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это поглощение электромагнитного поля системой магнитных моментов неспаренных электронов вещества. В магнитоупорядоченных веществах (ферро-, антиферро- и ферримагнетиках) из-за сильных обменных взаимодействий магнитные моменты электронов ведут себя как единый коллектив и отвечают за ферромагнитный резонанс (ФМР). В англоязычной литературе используются следующие аббревиатуры: NMR – Nuclear Magnetic Resonance, и ESR – Electron Spin Resonance.

В литературе, посвященной физике и спектроскопическим применениям ЯМР и ЭПР, можно встретить различные теории этих явлений: самое простое кинетическое описание, феноменологические теории, основанные на уравнениях Блоха, и квантовомеханические теории различной сложности. В данной главе речь будет идти о кинетической теории.

Частицы со спином $S=1/2$ – электроны и протоны (ядра атомов водорода), находящиеся в постоянном магнитном поле H , – являются примером двухуровневых систем, описанных в предыдущем разделе.

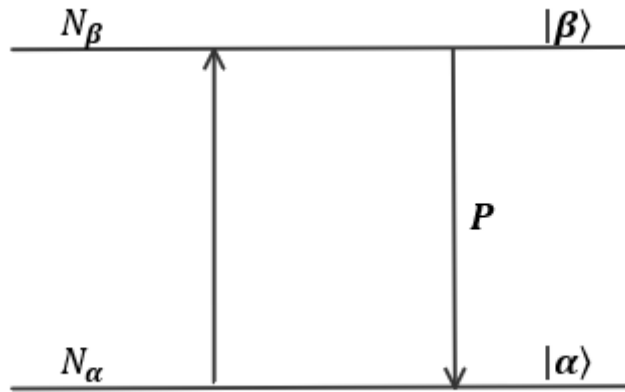


Рисунок 15.1 – Схема энергетических уровней и переходов в системе ядерных спинов и магнитных моментов ядер со спином $S = \frac{1}{2}$

Нижнему энергетическому уровню $E_\alpha = -\mu_z \cdot H_z < 0$ соответствует ориентация магнитного момента μ_z вдоль направления магнитного поля H . Это состояние магнитного момента обозначается символом $|\alpha\rangle$ или $|\uparrow\rangle$. Верхнему энергетическому уровню $E_\beta = \mu_z \cdot H_z > 0$ соответствует ориентация магнитного момента μ_z против направления магнитного поля H . Это состояние магнитного момента обозначается символом $|\beta\rangle$ или $|\downarrow\rangle$. Переменное магнитное поле $H_1 \cos(\omega_f t)$ с частотой ω_f , направленное перпендикулярно постоянному полю H_z , способно “переворачивать” магнитные моменты $\vec{\mu}$, то есть переводить их из состояния $|\alpha\rangle$ в состояние $|\beta\rangle$ и обратно, то есть переводить их с нижнего энергетического уровня на верхний и с верхнего на нижний. Однако такие переходы возможны только в том случае, если частота ω_f переменного магнитного поля $H_1(t)$ равна частоте ω_g переходов между энергетическими уровнями

$$\omega_f = (E_\beta - E_\alpha) / \hbar = \omega_g. \quad (15.1)$$

Условие (15.1), то есть условие равенства двух частот, при выполнении которого происходят перевороты электронных или ядерных магнитных моментов и поглощение энергии переменного магнитного поля, – это условие резонанса. Поэтому эффекты переворотов электронных или ядерных магнитных моментов в веществе получили название «магнитный резонанс» – ЯМР и ЭПР.

В отличие от вероятностей w_{12} и w_{21} релаксационных переходов вероятности индуцированных переходов $p_{\alpha\beta}$ и $p_{\beta\alpha}$ равны и определяются формулой

$$p_{\alpha\beta} = |\langle \alpha | \mu_z H_z | \beta \rangle|^2 = |\langle \beta | \mu_z H_z | \alpha \rangle|^2 = p_{\beta\alpha}. \quad (15.2)$$

Обозначив вероятности переходов буквой $P = p_{\alpha\beta} = p_{\beta\alpha}$, можно записать кинетические уравнения для населенностей N_α и N_β

$$\begin{cases} dN_\alpha / dt = -p_{\alpha\beta} N_\alpha + p_{\beta\alpha} N_\beta = -P(N_\alpha - N_\beta) \\ dN_\beta / dt = p_{\alpha\beta} N_\alpha - p_{\beta\alpha} N_\beta = +P(N_\alpha - N_\beta) \end{cases} \quad (15.3)$$

и простое кинетическое уравнение для разности населенностей $n = N_\alpha - N_\beta$

$$dn / dt = -2P \cdot n. \quad (15.4)$$

Эта разность населенностей определяет очень важную характеристику системы электронных или ядерных магнитных моментов – магнитный момент M_z образца, содержащего N частиц

$$M_z = \sum_i \mu_z^i = \mu_z N_\alpha - \mu_z N_\beta = \mu_z \cdot n. \quad (15.5)$$

Решение кинетического уравнения (16.4) с начальным условием $n(0) = n_0$

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-2Pt}. \quad (15.6)$$

При $t \rightarrow \infty$ населенности N_α и N_β выравниваются $N_\alpha = N_\beta$ и $n(\infty) = 0$. Это явление – выравнивание населенностей – называется «насыщением». Решение (15.6) позволяет определить изменение магнитного момента образца при облучении резонансным электромагнитным полем, выравнивающим населенности энергетических уровней,

$$M_z(t) = \mu_z \cdot n_0 \cdot e^{-2Pt}, \quad (15.7)$$

следовательно,

$$M_z(t \rightarrow \infty) = 0, \quad (15.8)$$

Кинетический анализ позволяет рассматривать самые разнообразные явления, зависящие от населенностей энергетических уровней, например, поглощение энергии облучающего поля. Переходы системы с нижнего уровня на верхний сопровождаются поглощением энергии, а индуцированные переходы с верхнего уровня на нижний – испусканием кванта энергии $\Delta E = E_\beta - E_\alpha$. Поэтому скорость изменения энергии поля

$$\frac{dE}{dt} = -\Delta E \cdot \frac{dN_\alpha}{dt} + \Delta E \frac{dN_\beta}{dt} = -\Delta E \cdot \frac{dn}{dt}. \quad (15.9)$$

Уравнение (15.9) и решение (15.7) позволяют сразу же дать описание процесса поглощения энергии системой электронных или ядерных спинов

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E \cdot 2P \cdot n = 2P \cdot \Delta E \cdot n_0 e^{-2Pt}. \quad (15.10)$$

Из формулы (15.10) следует: а) при облучении образца поглощение энергии поля экспоненциально убывает пропорционально убыванию разности населенностей $n(t) = N_\alpha(t) - N_\beta(t)$, б) при $t \rightarrow \infty$ и выравнивании этих населенностей система ядерных магнитных моментов перестает поглощать облучающее поле.

Однако в реальных физических системах пренебрегать релаксацией, возвращающей систему в состояние термодинамического равновесия, можно только в том случае, если характерное время изучаемого процесса τ меньше времени релаксации T . Например, если при импульсном облучении поглощающей среды длительность импульса $\tau \ll T$, то процессами релаксации можно пренебречь. Если же характерное время изучаемого процесса соизмеримо или больше времени релаксации, то релаксационными процессами пренебрегать нельзя. Индуцированные и релаксационные процессы – это параллельные процессы, поэтому их математические описания можно объединять в кинетических уравнениях для населенностей $N_\alpha(t)$ и $N_\beta(t)$

$$\begin{cases} dN_\alpha / dt = -P(N_\alpha - N_\beta) - w_{\alpha\beta}N_\alpha + w_{\beta\alpha}N_\beta \\ dN_\beta / dt = +P(N_\alpha - N_\beta) + w_{\alpha\beta}N_\alpha - w_{\beta\alpha}N_\beta \end{cases}, \quad (15.11)$$

Простые алгебраические преобразования, аналогичные преобразованиям (14.14) – (14.15) и (15.3) – (15.4), позволяют получить уравнение для разности населенностей $n = N_\alpha - N_\beta$

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{n - n_0}{T}, \quad (15.12)$$

Здесь, как и прежде, T – время релаксации, n_0 – равновесная разность населенностей

$$T = (w_{12} + w_{21})^{-1}, n_0 = N \frac{w_{12} - w_{21}}{w_{12} + w_{21}}$$

Уравнение (15.12) имеет интересное и полезное стационарное решение

$$n_{cm} = \frac{n_0}{1 + 2P \cdot T}, \quad (15.13)$$

Это уравнение показывает, что стационарная разность населенностей зависит и от вероятности индуцированных переходов P , и от времени релаксации T . Если релаксация – медленный процесс и время релаксации T очень большое $2P \cdot T \gg 1$, то становится возможным насыщение уровней. При этом стационарная разность населенностей может уменьшаться до нуля $n_{cm} \rightarrow 0$. Если же время релаксации $2P \cdot T$ очень короткое и $2P \cdot T \ll 1$, то в системе будет поддерживаться стационарная равновесная разность населенностей $n_{cm} = n_0$.

Изменения населенностей N_α и N_β и их разности $n = N_\alpha - N_\beta$ должны сказаться и на способности вещества поглощать облучающее электромагнитное поле. Из формулы (15.13) следует, что стационарная скорость поглощения облучающего поля равна

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{cm} = \Delta E \cdot 2P \cdot n_{cm} = \Delta E \frac{2P \cdot n_0}{1 + 2P \cdot T}, \quad (15.14)$$

Анализ этой формулы показывает, что с ростом вероятности индуцированных переходов P скорость поглощения облучающего поля $(dE/dt)_{cm}$ увеличивается и при больших значениях $P \gg 1/2T$ достигает предельного значения

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{cm} = \frac{\Delta E \cdot n_0}{T} \propto T^{-1}, \quad (15.15)$$

и уменьшается обратно пропорционально времени релаксации T .

Несмотря на простоту физической модели и математического аппарата кинетическое описание процессов взаимодействия излучения с системами частиц, имеющих два энергетических уровня, позволяют изучать и описывать реальные физические процессы, например, явления, наблюдаемые в процессах электронного и ядерного магнитного резонанса и в нелинейной оптике.

Заключение

Формальная кинетика физико-химических и биологических процессов позволяет описывать развитие разнообразных процессов, проверять гипотетические механизмы процессов, искать и находить алгоритмы экспериментального определения вероятностей элементарных процессов, релаксационных параметров и констант скоростей реакций. Ценность этой науки проявляется только при тесном взаимодействии с экспериментом, без такого взаимодействия формальная кинетика является не более чем игрой в бессодержательные формулы. Формальная кинетика не позволяет объяснять и предсказывать численные значения параметров, входящих в кинетические уравнения. Кинетические параметры должны определяться из экспериментальных данных или быть результатами расчетов, основанных на строгих физических теориях. Для расчетов вероятностей переходов используется хорошо разработанный аппарат приближенных методов квантовой механики. Поведение ансамблей классических частиц хорошо описывается решениями уравнения Больцмана. Необратимая динамика квантовых частиц, взаимодействующих с термостатом, описывается решениями уравнения Неймана для редуцированных матриц плотности. Эти подходы хорошо описаны в специальной литературе, их изучение и применение требует знания специальных математических и физических теорий.

Список рекомендуемой литературы

- 1 Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики/ Н.М.Эммануэль, Д.Г.Кнорре.— М.: Изд-во «Высшая школа», 1974. 400 с.
<https://www.nehudlit.ru/books/detail6771.html>
- 2 Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т.Денисов— М.:Изд-во «Высшая школа», 1988. — 391 с. <https://booksee.org/book/1238413>
- 3 Кондратьев, В.Н.Кинетика и механизм газофазных реакций/ В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин—М.: Наука. 1975, 560 с. https://www.studmed.ru/view/kondratev-vn-nikitin-ee-kinetika-i-mehanizm-gazofaznyh-reakciy_7db2a40f544.html
- 4 Семенов, Н.Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов — М.: Наука, 1986. — 535 с.<https://booksee.org/book/476732>
- 5 Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике / Франк-Каменецкий, Д. А. — М.: Наука, 1987. — 502 с.<https://booksee.org/book/454853>
- 6 Яковлев, В.А. Кинетика ферментативного катализа / В.А.Яковлев—М.: Наука, 1965.—247 с.https://mirlib.ru/knigi/estesstv_nauki/299511-kinetika-fermentativnogo-kataliza.html
- 7 Лифшиц, Е.М. Физическая кинетика / Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский—М.: Наука. Физматгиз. 1979. 528 с. <https://www.nehudlit.ru/books/detail5773.html>
- 8 Камке, Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Э. Камке. — М.: Наука, 1976. <https://www.nehudlit.ru/books/detail5617.html>
- 9 Двайт, Г. Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы / автор Г.Б. Двайт. — М.: Наука, 1966. — 228 с.
<https://www.nehudlit.ru/books/detail435205.html>
- 10 Денисов,Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е.Т. Денисов—М.: Наука, 1971. — 712 с.<https://booksee.org/book/1238413>

- 11 Кондратьев, В.Н. Константы скорости газозазных реакций: Справочник / В.Н. Кондратьев // АН СССР. Ин-т хим. физики. – М.: Наука, 1971. – 350 с.
- 12 Веденеев, В. И. Константы скорости газозазных мономолекулярных реакций [Справочник] / Веденеев В. И., Кибкало А. А. // АН СССР. Ин-т хим. физики. – М.: Наука, 1972. – 164с.

ПриложениеА

(обязательное)

Решения дифференциальных уравнений феноменологической кинетики

Практически все уравнения феноменологической кинетики – это обыкновенные дифференциальные уравнения или системы дифференциальных уравнений первого порядка. Дифференциальные уравнения – это математический язык формальной кинетики. Задачи решения дифференциальных уравнений всегда появляются там, где возникает проблема нахождения неизвестной функции $f(x) = y(x)$ по ее производной $y'(x) = dy/dx$. В формальной кинетике независимой переменной x , как правило, является время t протекания физического процесса или химической реакции. В качестве переменных выступают любые количественные характеристики изучаемых процессов: количества частиц, их масса или концентрация, населенности энергетических уровней, любые наблюдаемые величины, позволяющие регистрировать изменения их состояния, например интенсивность люминесценции или поглощения света, поток радиоактивных излучений и т.д. и т.п.

Математика и математики, стремясь к максимальной общности своих понятий и результатов, дают определение дифференциального уравнения в максимально общей и потому бесполезной функции всего, что только возможно

$$F(y(x), y'(x), y''(x), y'''(x), \dots, x) = 0. \quad (\text{A.1})$$

Количество возможных конкретных представлений этой функции $F(x, y, z)$ бесконечно велико. Эта формула – просто иллюстрация, которая даже не предполагает поиска каких-либо полезных решений. Полезные свойства дифференциальных уравнений и их решений появляются тогда, когда функции

$F(x, y, z)$ обретают конкретный вид. Порядок уравнения определяется порядком старшей производной неизвестной функции $y(t)$. Скорости физико-химических процессов – это производные первого порядка, поэтому и уравнения формальной кинетики, как правило, – это уравнения первого порядка. В формальной кинетике дифференциальные уравнения представляются в виде уравнений первого порядка, разрешенных относительно производной $y'(t)$

$$y'(t) = f(y(t)). \quad (\text{A.2})$$

В большинстве случаев время t в явном виде не входит в правую часть дифференциального уравнения. Такие дифференциальные уравнения и системы дифференциальных уравнений называются автономными системами уравнений.

Решить дифференциальное уравнение – это значит найти такую функцию $f(x) = y(x)$, подстановка которой в исходное дифференциальное уравнение превращает это уравнение в тождество. Принципиальное отличие дифференциальных уравнений от алгебраических заключается в том, что в результате решения алгебраических уравнений находится число или несколько чисел, при решении дифференциальных уравнений ищется функция или система функций. В представлении большинства нормальных людей подразумевается, что искомое решение дифференциального уравнения должно быть представлено в аналитическом виде, то есть в виде различных комбинаций простых элементарных функций. Часто чтобы получить такие решения, необходимо использовать сложные и изысканные математические методы, например, сложные преобразования и сложные подстановки. Но дифференциальные уравнения с аналитическими решениями существуют, главным образом, в учебниках по математическому анализу, в справочниках и в сборниках задач. В реальной науке большинство дифференциальных уравнений, возникающих при кинетическом описании физических процессов и химических реакций, имеют решения, которые не могут быть представлены в виде комбинаций простых элементарных функций. Решения

таких дифференциальных уравнений могут быть найдены только как приближенные решения, например, в виде рядов Тейлора или рядов Фурье, или как численные решения в виде таблиц или графиков. В любом случае не следует рассматривать отсутствие простых аналитических решений как математическую патологию. Скорее наоборот, существование простых аналитических решений кинетических уравнений должно рассматриваться как экзотическая ситуация. Чаще всего такие “решаемые” уравнения встречаются только в учебной литературе.

Поэтому если простые и известные методы решения кинетических уравнений не применимы, то следует, начиная с самых первых этапов исследования, обратиться к использованию компьютера со стандартным набором математических программ, позволяющим искать решения дифференциальных уравнений и анализировать решения при разумном выборе феноменологических параметров, таких как константы скоростей реакций и вероятности элементарных процессов.

Самыми простыми для решения являются дифференциальные уравнения первого порядка, которые решаются “прямым” интегрированием. Общий вид таких уравнений

$$dy(t)/dt = f(t), \quad (\text{A.3})$$

решения которых

$$y(t) = \int f(t)dt + C, \quad (\text{A.4})$$

где C – произвольная постоянная интегрирования, которая на данном этапе поиска решения может быть любым действительным числом. Единственное «правильное» значение C можно найти, если известно какое-либо значение функции $y(t_0)$ в конкретный момент времени t_0 . В задачах формальной кинетики чаще всего таким значением является значение функции в начальный момент времени $t_0 = 0$. Как

правило, в экспериментах эти начальные условия задаются экспериментатором в виде начальных концентраций исходных веществ.

Другой пример дифференциальных уравнений первого порядка, которые относительно легко решаются, — это уравнения с разделяющимися переменными. Для таких уравнений проще пояснить метод их решения, чем приводить строгое математическое определение. Это уравнения с особыми свойствами правой части, которую можно представить в виде произведения двух функций разных переменных x и y

$$dy/dx = f_1(x) \cdot f_2(y). \quad (\text{A.5})$$

Простые математические операции преобразуют его к простому виду

$$\frac{dy}{f_2(y)} = f_1(x) \cdot dx. \quad (\text{A.6})$$

Интегрируя левую и правую части этого уравнения, можно получить решение

$$\int \frac{dy}{f_2(y)} = \int f_1(x) \cdot dx + C. \quad (\text{A.7})$$

Далеко не всегда удастся найти значения интегралов, стоящих в левой и правой частях этого уравнения. Поэтому для получения решений в разумном и полезном виде $y(x) = f(x)$ приходится использовать приближенные, численные и графические методы решения.

В разделе «Кинетика последовательных процессов и химических реакций» приведено линейное дифференциальное уравнение

$$dB/dt = -k_2B + k_1A_0e^{-k_1t}, \quad (\text{A.8})$$

в правой части которого стоит функция

$$f(t) = k_1A_0e^{-k_1t}. \quad (\text{A.9})$$

Это неоднородное дифференциальное уравнение. Оно содержит в правой части не равный нулю свободный член – функцию $f(t)$, которая не зависит от неизвестной функции $y(t)$. Уравнения такого типа часто встречаются не только в задачах феноменологической кинетики, но и при изучении других физико-химических проблем. Для таких уравнений существует оригинальный и очень красивый метод решения – метод Лагранжа. Этот метод состоит из двух этапов. На первом этапе находится решение однородного уравнения, которое не содержит свободного члена $f(t)$,

$$dB/dt = -k_2B. \quad (\text{A.10})$$

Решение этого уравнения

$$B(t) = Ce^{-k_2t} \quad (\text{A.11})$$

содержит произвольную постоянную C . В методе Лагранжа предполагается, что этот множитель C должен быть функцией независимой переменной, в данном случае функцией времени $C(t)$, и решение должно иметь вид

$$B(t) = C(t)e^{-k_2t} \quad (\text{A.12})$$

Остается только найти эту функцию $C(t)$. Но как это сделать? Ответ: нужно а) подставить предполагаемое решение неоднородного уравнения в само неоднородное уравнение, б) получить новое дифференциальное уравнение для функции $C(t)$ и в) решить это уравнение. Далее будет показан этот алгоритм. Подстановка предполагаемого решения в дифференциальное уравнение дает

$$\begin{aligned} dB/dt &= d(C(t)e^{-k_2t})/dt = [dC(t)/dt]e^{-k_2t} + C(t)[d(e^{-k_2t})/dt] \\ &= [dC(t)/dt]e^{-k_2t} - k_2(C(t)e^{-k_2t}) = -k_2B(t) + k_1A_0e^{-k_1t} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Поскольку левая и правая части этого уравнения содержат одинаковые члены, после их исключения остается

$$[dC(t)/dt]e^{-k_2t} = k_1A_0e^{-k_1t} \quad (\text{A.14})$$

и

$$dC(t)/dt = k_1A_0e^{+k_2t}e^{-k_1t} \quad (\text{A.15})$$

Это уравнение – дифференциальное уравнение простейшего типа, которое решается прямым интегрированием, то есть нахождением табличного интеграла от экспоненциальной функции. В результате получается

$$C(t) = \frac{k_1A_0}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + C_1 \quad (\text{A.16})$$

где C_1 – новая произвольная постоянная, которая находится из начальных условий для функции $B(t)$.

$$\begin{aligned}
 B(t) &= C(t)e^{-k_2t} = \left[\frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} + C_1 \right] e^{-k_2t} = \\
 &= \frac{k_1 A_0}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1t} + C_1 e^{-k_2t}
 \end{aligned}
 \tag{A.17}$$

Получилось простое решение в виде суммы двух экспоненциальных функций с неизвестной произвольной постоянной C_1 , которая находится из начальных условий для функции $B(t)$.

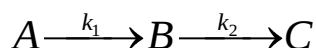
В специальной и учебной литературе можно найти применения метода Лагранжа для решения других линейных неоднородных дифференциальных уравнений.

ПриложениеБ

(обязательное)

Приведение дифференциальных уравнений формальной кинетики к виду, удобному для компьютерного моделирования

Как правило, кинетические уравнения, построенные в соответствии с предполагаемыми кинетическими схемами химических реакций, имеют вид, малоприспособленный для поиска точных аналитических, приближенных или численных решений. Например, для простой последовательной реакции



кинетические уравнения имеют вид

$$\begin{cases} dA/dt = -k_1A, \\ dB/dt = +k_1A - k_2B, \\ dC/dt = +k_2B \end{cases} \quad (\text{Б.1})$$

с начальными условиями, например, $A(0) = A_0, B(0) = 0, C(0) = 0$.

Более того, обозначения, зачастую используемые в кинетических уравнениях, например, для обозначения концентраций ионов в виде $[Cl^-]$, свободных радикалов, например, $[CH_3^\bullet]$ и других участников химических реакций слишком громоздки для математических вычислений. Поэтому для преобразования кинетических уравнений в математические дифференциальные уравнения сначала необходимо переобозначить искомые величины A, B и C . Удобно использовать привычные математические обозначения, например, $y(t), z(t), u(t)$. Если в химической реакции участвует много исходных веществ, образуется много разнообразных

промежуточных частиц или конечных продуктов, то их удобно обозначать латинскими буквами с верхними или нижними индексами, например,

$$y_1(t), y_2(t), y_3(t), \dots, y_i(t), \quad (\text{Б.2})$$

или

$$z_1(t), z_2(t), z_3(t), \dots, z_i(t). \quad (\text{Б.3})$$

Для аналитических вычислений и компьютерных расчетов желательно, чтобы все величины, входящие в кинетические уравнения, были безразмерными величинами. Это легко получить, если все величины $A(t), B(t), C(t)$, входящие в кинетические уравнения, разделить на один и тот же коэффициент, например, на A_0 и ввести новые переменные

$$y(t) = A(t) / A_0, \quad z(t) = B(t) / A_0, \quad u(t) = C(t) / A_0. \quad (\text{Б.4})$$

Можно ввести и другие обозначения

$$y(t) = A(t) / A_0, \quad z(t) = B(t) / A_0, \quad u(t) = C(t) / A_0 \quad (\text{Б.5})$$

В обоих случаях новые безразмерные величины являются еще и нормированными, то есть всегда

$$\begin{aligned} y(t) &= A(t) / A_0 \leq 1, \\ z(t) &= B(t) / A_0 \leq 1, \\ u(t) &= C(t) / A_0 \leq 1 \end{aligned} \quad (\text{Б.6})$$

Теперь система кинетических уравнений принимает вид

$$\begin{cases} dy / dt = -k_1 y, \\ dz / dt = +k_1 y - k_2 z, \\ du / dt = +k_2 z \end{cases} \quad (\text{Б.7})$$

или

$$\begin{cases} dx_1 / dt = -k_1 x_1, \\ dx_2 / dt = +k_1 x_1 - k_2 x_2, \\ dx_3 / dt = +k_2 x_2 \end{cases} \quad (\text{Б.8})$$

Выбор подходящих обозначений является делом вкуса и удобства аналитических или численных расчетов.

Однако теперь в модифицированных кинетических уравнениях все еще остаются величины, имеющие размерности. Это время t , измеряемое, например, в секундах [С], и константы скоростей реакций k_1 и k_2 ; в случае мономолекулярных превращений их размерность – обратные секунды [С⁻¹].

Теперь необходимо перейти к безразмерным независимым переменным. В случае кинетических уравнений независимая переменная только одна – это время t . Переход к новой безразмерной независимой переменной, например, τ осуществляется следующим образом. Все левые и правые части системы дифференциальных кинетических уравнений делятся на одну и ту же величину, например, – на константу скорости k_1 . В результате такой простой операции получается

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d(k_1 t)} = -x_1, \\ \frac{dx_2}{d(k_1 t)} = +x_1 - (k_2 / k_1)x_2, \\ \frac{dx_3}{d(k_1 t)} = +(k_2 / k_1)x_2 \end{cases} \quad (\text{Б.9})$$

Если теперь ввести новую переменную – «безразмерное» время $\tau = k_1 t$ и «безразмерное» отношение констант скоростей реакций $a = (k_2 / k_1)$, то система кинетических уравнений будет представлена в максимально простом виде

$$\begin{cases} dx_1 / d\tau = -x_1, \\ dx_2 / d\tau = +x_1 - ax_2, \\ dx_3 / d\tau = +ax_2 \end{cases} \quad (\text{Б.10})$$

Будучи записанной в таком «стандартном» математическом виде, система кинетических дифференциальных уравнений допускает применение любых методов решений и любых вычислительных приемов.

Отношение констант скоростей реакций $a = (k_2 / k_1)$ позволяет легко определить быстрые, медленные и лимитирующие стадии реакций. Если $a = (k_2 / k_1) \ll 1$, то самой медленной и лимитирующей стадией является вторая реакция образования конечного продукта. Если $a = (k_2 / k_1) \gg 1$, то лимитирующей стадией является первая реакция с константой скорости k_1 .

Приложение В

(справочное)

Экспоненциальная функция $y(x) = \exp(x) = e^x$

Экспоненциальная функция $y(x) = e^x$ часто встречается в самых разных разделах математики, физики и химии. Знание графиков этих функций для понимания динамики физико-химических процессов не менее важно, чем знание ее математических особенностей. Наглядное представление этой функции – её график – позволяет понимать и предсказывать самые разные процессы, начиная от сверхбыстрых взрывных процессов при больших положительных значениях аргумента $x > 0$ и кончая медленными затуханиями при $x < 0$ и переходами реакций к стационарным состояниям. Например, при $x > 0$ функция $y(x) = e^x$ необыкновенно быстро возрастает с ростом x , быстрее, чем любая степенная функция $y(x) = x^n$.

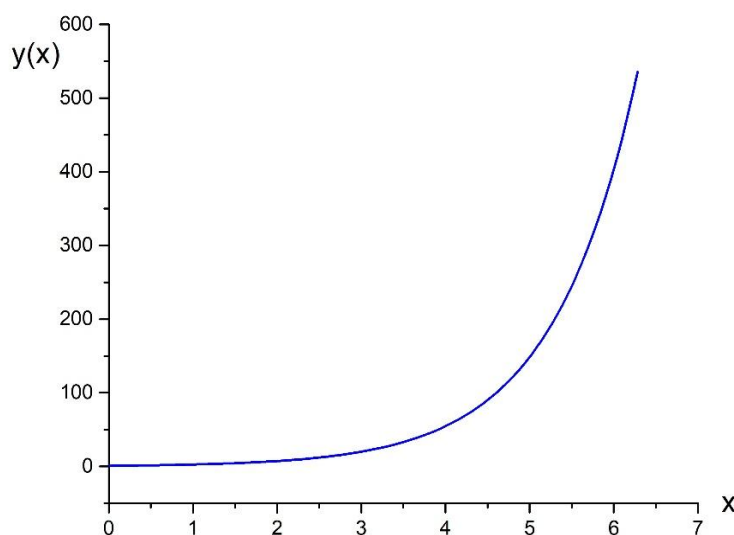


Рисунок В.1 – График экспоненциальной функции $y(x) = e^x$ при $x > 0$

Экспоненциальная функция $y(x) = e^{-x}$ с отрицательным показателем степени при больших значениях $x \rightarrow \infty$ убывает до нуля.

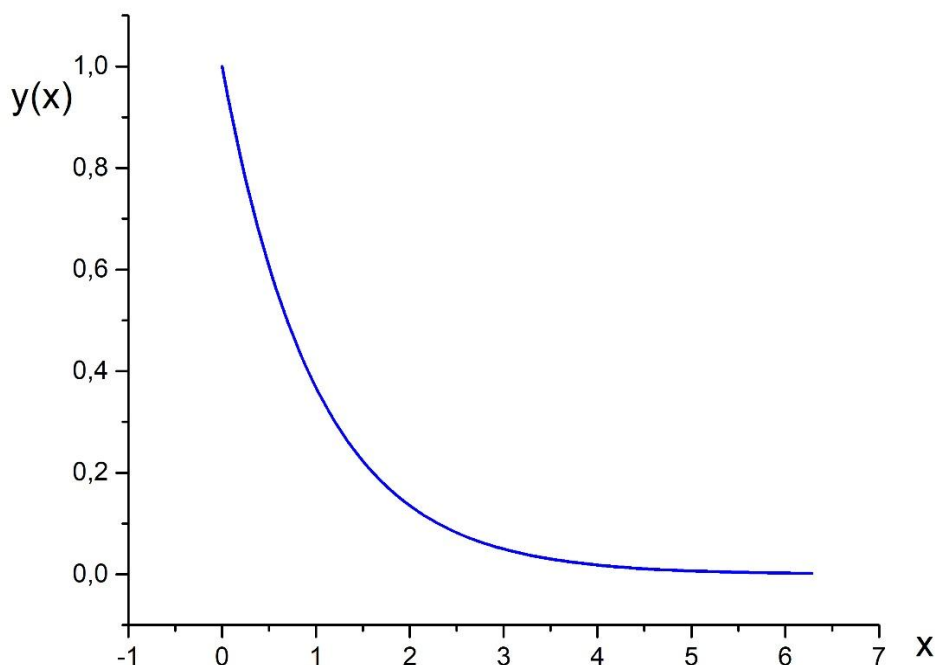


Рисунок В.2 – График экспоненциальной функции $y(x) = e^{-x}$ при $x > 0$

Экспоненциальная функция $y(x) = e^x$ с действительным показателем степени является важным частным случаем показательной функции $f(x) = a^x$, где $a > 0$ – произвольное положительное число. Замечательное число – это иррациональное число, называемое числом Эйлера,

$$e = 2,7182818284....$$

Использование латинской буквы e в честь открывателя этого числа Леонарда Эйлера вместо численного значения обусловлено тем, что для цифровой записи точного значения потребуется *бесконечная* (!) последовательность цифр.

Вышеприведенное значение дано с точностью 10 значащих цифр после запятой. Для многих практических применений бывает достаточным ограничиться двумя или тремя значащими цифрами.

При анализе экспериментальных данных очень часто приходится иметь дело с приближенным описанием экспоненциальной функции или с ее предельными значениями. Для правильного применения этих приближений необходимо знать и происхождение этой функции, и ее представление в виде бесконечного ряда Тейлора.

Появление экспоненциальной функции в математике можно объяснить попыткой найти решение простой задачи. Пусть у нас имеется объект (автомобиль, самолет, ракета или метеорит), который движется прямолинейно вдоль оси ОУ и его скорость $dy(t)/dt$ растет пропорционально пройденному пути $y(t)$. Переводя эту фразу на язык математики, получаем простое дифференциальное уравнение

$$dy(t)/dt = y(t) \quad (B.1)$$

После замены переменной t на стандартную независимую переменную x получим очень простое дифференциальное уравнение в стандартном и привычном виде

$$dy(x)/dx = y(x) \quad (B.2)$$

или

$$y'(x) = y(x) \quad (B.3)$$

Если отвлечься от содержательной стороны этой задачи и сформулировать её как чисто математическую проблему, получится следующая простая формулировка: существует ли такая функция $y(x)$, производная которой $dy(x)/dx$ равна самой функции $y(x)$?

В стандартных справочниках по обыкновенным дифференциальным уравнениям решение дается в виде $y(x) = \exp(x) = e^x$. Если использовать только стандартные математические операции, то можно легко убедиться, что экспоненциальная функция может быть представлена только в виде суммы бесконечного ряда степенных функций, а число имеет бесконечное количество значащих цифр.

$$y(x) = 1 + x + x^2 / 2 + x^3 / (2 \cdot 3) + x^4 / (2 \cdot 3 \cdot 4) + \dots + x^n / (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots n) + \dots \quad (\text{B.4})$$

В сокращенном виде этот бесконечный ряд можно записать следующим образом

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (x^n / n!). \quad (\text{B.5})$$

При последовательном дифференцировании каждый член этого ряда «переходит» в соседний, стоящий слева. Бесконечный ряд нигде не кончается, поэтому у каждого члена ряда всегда есть «правый сосед», который займет его место при дифференцировании и ряд не изменится. Следовательно, условию «функция равна своей производной» удовлетворяет только функция $y(x)$, представленная бесконечным рядом.

Знание этого представления экспоненциальной функции в виде ряда крайне важно для различных приближённых вычислений. Например, часто встречаются физические и химические ситуации, когда можно считать аргумент x малой величиной $x \ll 1$. В этом случае с достаточной точностью можно ограничиться только первыми членами бесконечного ряда и считать, что

$$e^x \cong 1 + x. \quad (\text{B.6})$$

При малых значениях $x \ll 1$ все последующие и отброшенные члены бесконечного ряда могут дать лишь малые поправки к приближенному значению.

Здесь следует отметить, что из первого свойства «функция равна своей производной» практически следует и другое полезное свойство: «все высшие производные этой функции равны и равны исходной функции»

$$y(x) = y'(x) = y''(x) = y'''(x) = \dots \quad (\text{B.7})$$

Однако представление функции в виде ряда мало что говорит о ее свойствах. Поэтому теперь надо убедиться, что суммой всех членов ряда (B.4) является именно показательная функция $y(x) = \exp(x) = e^x$. Это можно показать разложением функции $y(x) = e^x$ в ряд Тейлора или Маклорана при $x_0 = 0$.

$$\begin{aligned} e^x &= y(x) = y(x_0) + y'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} y''(x_0)(x - x_0)^2 + \frac{1}{2 \cdot 3} y'''(x_0)(x - x_0)^3 + \dots = \\ &= y(x_0) \left\{ 1 + (x - x_0) + \frac{1}{1 \cdot 2} (x - x_0)^2 + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} (x - x_0)^3 + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} (x - x_0)^4 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Если теперь в этих формулах положить $x_0 = 0$, то получается

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{1 \cdot 2} x^2 + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} x^3 + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} x^4 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (x^n / n!) \quad (\text{B.9})$$

Решением дифференциального уравнения (B.2) является показательная функция, где независимая переменная x стоит в показателе степени.

Если функция $y(x) = e^x$ является показательной функцией с основанием e и показателем степени x , то ее представление в виде бесконечного ряда дает алгоритм

вычисления этого числа. Для этого достаточно в каждом члене ряда считать, что $x=1$.

$$y(1) = e^1 = 1 + 1 + 1/(1 \cdot 2) + 1/(2 \cdot 3) + 1/(2 \cdot 3 \cdot 4) + \dots + 1/(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot n) + \dots =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (1/n!) = 2,7182818284... \quad (B.10)$$

Из этой формулы следует, что точное значение числа e или числа e^x можно определить только с помощью бесконечного числа простых алгебраических операций сложения и умножения. Такие числа называются трансцендентными числами в отличие от алгебраических чисел, для вычисления которых всегда хватит конечного числа алгебраических операций сложения, вычитания, умножения, деления и возведения в степень. В принципе, количество возможных, но бесполезных трансцендентных чисел бесконечно; однако для естественных наук необходимо знание лишь малой части таких чисел.

Естественно, что ни один человек и ни один компьютер не способны за любой конечный промежуток времени проделать бесконечное количество математических операций. Строго говоря, это и не нужно. Для любых реальных расчетов любого трансцендентного числа хватит конечного числа значащих цифр в его десятичном представлении. Поэтому всегда, в зависимости от конкретной задачи, для вычисления приближенного, но достаточно точного значения числа e или числа e^x можно использовать конечное число членов этого ряда. Именно так работают все программы вычисления трансцендентных чисел в калькуляторах, компьютерах и смартфонах.

Приложение Г

(справочное)

Кинетическая классификация химических реакций

Формальная (феноменологическая) кинетика наибольшее развитие получила при изучении механизмов химических реакций и получила название химическая кинетика. Она широко применяется для изучения реакций неорганической, металлоорганической и органической химии.

Химические реакции классифицируются следующим образом.

1) По количеству элементарных стадий и промежуточных частиц: простые и сложные.

2) По фазовому составу: гомогенные и гетерогенные. В гомогенных реакциях все реагенты находятся в составе одной фазы, например в жидкой или в газовой фазе. В гетерогенных реакциях участвуют реагенты, находящиеся в разных фазовых состояниях, например, в твердой и жидкой фазе или в твердой и газовой фазе. Обычно гетерогенных реакции протекают на границе раздела фаз.

3) По направлению реакции: прямые, обратные, обратимые, необратимые, частично обратимые.

4) По свойствам промежуточных частиц: молекулярные, ионные, радикальные, ион-радикальные. (Радикалы – это химически активные «обломки» молекул, например, метильный радикал $\text{CH}_3^\bullet$, этильный радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$ и т.п. Как правило, радикалы имеют нечетное число электронов. «Лишний» электрон имеет спин и магнитный момент $\vec{\mu}$, поэтому свободные радикалы – это парамагнитные частицы.)

5) По количеству частиц, вступающих в реакцию – мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

6) По физическим воздействиям, инициирующим химическую реакцию: термические, фотохимические, механохимические, радиационнохимические.

Одинаковое право на существование имеют различные классификации реакций органической химии. Самое грубое деление – это деление реакций на простые и сложные. Простые химические реакции состоят, как правило, из одной стадии, и исходные вещества превращаются непосредственно в продукты без образования промежуточных частиц. С точки зрения химической кинетики примерами простых реакций являются: реакции ионизации, продуктами которых являются положительный и отрицательный ионы; реакции изомеризации, в результате которых молекулы изменяют свою структуру, не изменяя химический состав; реакции распада и диссоциации молекул, в результате которых образуется две или несколько частиц.

Кинетическая простота таких реакций не исключает сложность физических процессов и перегруппировок электронов и ядер, которые служат движущими причинами таких химических реакций

Сложные реакции – это, как правило, многостадийные реакции с несколькими промежуточными продуктами, которые образуются и исчезают последовательно или параллельно. В результате сложных химических реакций может образоваться несколько различных конечных продуктов. Для понимания кинетических особенностей сложных реакций большое значение имеет анализ простейших элементов – простых последовательных и параллельных реакций.

Простые и сложные химические реакции могут классифицироваться по типу образующихся или промежуточных частиц: ионные, радикальные, ион-радикальные, молекулярные.

Приложение Д

(справочное)

Содержание книг по кинетике

Содержание книги Н.М. Эммануэля и Д.Г. Кнорре «Курс химической кинетики»:

Глава I. Основные типы частиц, участвующих в химическом процессе

Глава II. Основные понятия химической кинетики.

Глава III. Элементарные химические реакции

Глава IV. Кинетика реакций простого типа

Глава V. Кинетика сложных реакций

Глава VI. Индукция и катализ химических реакций

Глава VIII. Цепные реакции

Содержание книги Е.Т. Денисова «Кинетика гомогенных химических реакций»:

Раздел I. Кинетическая феноменология химических реакций.

Раздел II. Вопросы теории газовых реакций

Раздел III. Вопросы теории кинетики жидкофазных реакций

Раздел IV. Механизмы реакций

Раздел V. Цепные реакции

Раздел VI. Катализ

Раздел VII. Химические реакции при воздействии света на вещество

Раздел VIII. Кинетика образования и превращения макромолекул

Раздел IX. Макрокинетика

Раздел X. Кинетические методы исследования.