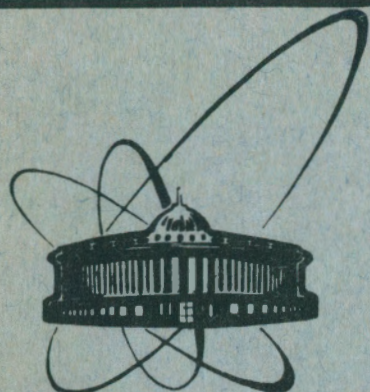


91-270



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

P17-91-270

В. И. Горделий, А. Е. Савельев *

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ, ДИФФУЗИИ
И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В НЕОДНОРОДНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

*Казахский химико-технологический институт, Чимкент

1991

Процессы сорбции, диффузии
и химических превращений
в неоднородных и гетерогенных средах

Предложены методы аналитического решения систем уравнений макрокинетики для многокомпонентных реагирующих смесей. При этом учитывается неоднородность и гетерогенность систем. В качестве частного случая применимости найденных решений рассмотрена динамика сорбции воды липидными мембранами и констатировано согласие теории с соответствующими экспериментальными данными.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод Т.А. Филимонычевой

Gordeliy V.I., Savel'ev A.E.

P17-91-270

Sorption, Diffusion and Chemical Transformation
in Inhomogeneous and Heterogeneous Media

The method of analytical solution of a system of equations of macrokinetics for reacting mixtures has been proposed. The inhomogeneity and heterogeneity of media have been considered. The dynamics of water sorption by lipid membranes was demonstrated as one of the examples of using such solutions. Agreement between theory and experimental data was established.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Как в физике, так и в химии уже давно назрела необходимость в решении достаточно общих систем уравнений макрокинетики, учитывающих не только процессы превращений частиц, но и процессы сорбции, диффузии и транспорта вещества в неоднородных и гетерогенных системах. Более того, совершенствование различных физико-химических технологий весьма часто замедляется в связи с нерешенностью упомянутой выше проблемы. Посильному решению этой проблемы и посвящена данная работа.

В работе ^{1/1} было показано, что наиболее общий вид уравнений макрокинетики однозначно следует из системы кинетических уравнений Больцмана для многокомпонентных реагирующих смесей. Такие уравнения можно записать в форме:

$$\frac{\partial n_{\alpha k}}{\partial t} + \vec{v}_{1k}^{\alpha} \frac{\partial n_{\alpha k}}{\partial X_k} - D_{\alpha k}(t, \vec{r}) \frac{\partial^2 n_{\alpha k}}{\partial X_k^2} = Q_{\alpha k}(t, \vec{r}), \quad (1)$$

$$k = 1, 2, 3; \quad \vec{r} = \vec{i}_k X_k.$$

В уравнениях (1) $n_{\alpha k}(t, \vec{r})$ - концентрации частиц вида α , измеряемые в молях; \vec{v}_{1k}^{α} - коэффициент транспорта вещества, представляющий собой сумму

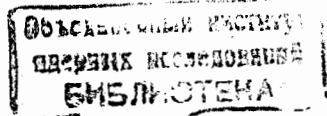
$$\vec{v}_{1k}^{\alpha} = \vec{v} + \vec{a}_k^{\alpha}, \quad (2)$$

в которой \vec{v} - гидродинамическая скорость гетерогенной среды, \vec{a}_k^{α} - векторный коэффициент сноса компоненты α относительно центра инерции макроэлемента реагирующей смеси, который движется со скоростью \vec{v} ; $t, \vec{r}, \vec{i}_k, X_k$ - время, радиус-вектор, орты и компоненты радиус-вектора в декартовой системе координат; $D_{\alpha k}$ - коэффициент диффузии компоненты вида α ; по индексу k подразумевается суммирование. Правая часть уравнений (1) представляет собой источник возникновения или исчезновения частиц вида α в процессах их взаимодействия с другими частицами вида β . Согласно работе ^{1/1}; правая часть уравнений (1) для произвольных динамических условий, исключая детонацию и ударные волны, записывается в виде:

$$Q_{\alpha k} = \sum_{\alpha'} K_{\alpha \alpha'} n_{\alpha'} + \sum_{\alpha', \beta'} K_{\alpha \alpha' \beta'} n_{\alpha'} n_{\beta'} + \sum_{\alpha', \beta', \gamma'} K_{\alpha \alpha' \beta' \gamma'} n_{\alpha'} n_{\beta'} n_{\gamma'} -$$

$$- (K_{\alpha} n_{\alpha} + \sum_{\beta} K_{\alpha \beta} n_{\alpha} n_{\beta} + \sum_{\beta, \gamma} K_{\alpha \beta \gamma} n_{\alpha} n_{\beta} n_{\gamma}). \quad (3)$$

Здесь величины $K_{\alpha}, K_{\alpha \alpha'}, K_{\alpha \alpha' \beta'}$ и т.д. - макроскорости превращений частиц, которые, вообще говоря, - функции координат и времени; члены в правой части формулы (3), содержащие лишь одну концентрацию какой-либо компоненты, соответствуют спонтанным распадам частиц или достаточно долго



живущих (по сравнению с временами столкновений частиц) комплексов; члены, содержащие произведения двух или трех концентраций, соответствуют двух- или трехчастичным столкновениям, приводящим к возникновению или исчезновению частицы вида α . Поскольку вне экстремальных условий даже трехчастичные столкновения чаще всего вносят пренебрежимо малый вклад (исключение может составить цепной процесс), то столкновения четырех и более частиц в формуле (3) не учитываются.

В уравнениях (1) опущен член вида $a_0^\alpha n_\alpha$, поскольку левая часть этих уравнений, когда $Q_\alpha \equiv 0$, должна соответствовать сохранению числа частиц в системе. Достаточно детальная аргументация этого приведена в работе [2]. Здесь же достаточно заметить: если физические условия понуждают к учету члена вида $a_0^\alpha n_\alpha$, то его целесообразно включить в правую часть уравнений (1), т.е. рассматривать как эффективный источник возмущений системы.

1. ПРИВЕДЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МАКРОКИНЕТИКИ К СИСТЕМЕ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Предположим, что существует и найдено фундаментальное решение однородного уравнения

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial t} + v_{1k}^\alpha \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_k} - D_\alpha(t, \vec{r}) \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial x_k^2} = 0, \quad (4)$$

$$P_\alpha = P_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}),$$

которое соответствует системе уравнений (1). При этом в уравнении (4) предполагается, что величины v_{1k}^α и D_α - произвольные функции координат и времени, имеющие необходимые непрерывные производные по всем переменным. Аргумент s , входящий в плотность вероятности перехода P_α , - начало отсчета времени; \vec{x} - радиус-вектор-точка наблюдения, - имеющий геометрически тот же смысл, что и вектор \vec{r} .

Для диффузионных процессов, если учесть свойства функций v_{1k}^α и D_α , упомянутые выше, нет нужды в постановке граничных условий. Действительно, если система замкнута, то достаточно положить, что в конечном объеме, в котором расположена система, коэффициенты v_{1k}^α и D_α - заданные функции, а вне этого объема $v_{1k}^\alpha = 0$, $D_\alpha > 0$, но является сколь угодно малой величиной. Если же система не является замкнутой, то ее вместе с окружающей средой можно рассматривать как среду неограниченную. Конечно, при этом не следует забывать, что поле скоростей v_{1k}^α может быть найдено решением соответствующей задачи гидродинамики, где и должны быть учтены необходимые граничные условия.

Поскольку уравнение (4) должно соответствовать сохранению числа частиц в системе, то должна выполняться нормировка:

$$\int P_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}) d^3\vec{r} = 1. \quad (5)$$

При этом равенство (5) имеет место при всех значениях s , \vec{x} и t ; интегрирование в соотношении (5) подразумевается по всему неограниченному пространству. Начальное условие для функции P_α можно принять в виде:

$$P_\alpha|_{t=s} = [\pi \delta_\alpha^2]^{-3/2} \cdot \exp\left[-\frac{(\vec{r}-\vec{x})^2}{2\delta_\alpha^2}\right], \quad \delta_\alpha > 0, \quad (6)$$

$$-\infty < \vec{r}, \vec{x} < \infty.$$

Как видно, начальное условие (6) соответствует нормировке (5). Поиску функции P_α , удовлетворяющей уравнению (4) и условиям (5)-(6), будет уделено внимание ниже.

Здесь же, считая функцию P_α определенной, запишем общее решение уравнения (1) при $Q_\alpha \equiv 0$:

$$n_\alpha(t, \vec{r}) = \int n_\alpha^\alpha(\vec{x}) P_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}) d^3\vec{x}. \quad (7)$$

Решение (7) учитывает начальное условие в виде:

$$n_\alpha(t, \vec{r})|_{t=s} = \int n_\alpha^\alpha(\vec{x}) P_\alpha(s, \vec{x}; s, \vec{r}) d^3\vec{x}. \quad (8)$$

Таким образом, начальное распределение концентраций в момент $t=s$ представляет собой разложение по функциям Гаусса (6) с весовой функцией $n_\alpha^\alpha(\vec{x})$, где δ - характерный размер макроэлементов, на которые условно разбивается система. Если речь идет только о процессах диффузии без учета процессов сорбции и, скажем, химических превращений, то на практике может оказаться более удобным представление решений не в виде интегралов (7)-(8), а в виде сумм, которые соответствуют разбиению системы на дискретные объемы с характерными размерами δ_i .

Функции (7)-(8), согласно нормировке (5), удовлетворяют условию:

$$\int n_\alpha(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = N_{0\alpha} = \int n_\alpha^\alpha(\vec{x}) d^3\vec{x}, \quad (9)$$

в котором $N_{0\alpha}$ - полное число частиц компоненты α . Очевидно, уравнению (1) при $Q_\alpha \equiv 0$ также удовлетворяет функция

$$n_\alpha^{(1)} = \frac{1}{N_{0\alpha}} \int n_\alpha^\alpha(\vec{x}) P_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}) d^3\vec{x}, \quad (10)$$

обладающая нормировкой

$$\int n_\alpha^{(1)}(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{1}{N_{0\alpha}} \int n_\alpha^\alpha(\vec{x}) d^3\vec{x} = 1, \quad (11)$$

в которой учтено условие (9). Таким образом, можно записать:

$$n_{\alpha}(t, \vec{r}) = N_{\alpha} n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}). \quad (12)$$

Функция (12) введена для того, чтобы подчеркнуть полную аналогию функции $n_{\alpha}^{(1)}$ с функцией плотности вероятности $f_{\alpha}^{(1)}$ физической кинетики ¹¹⁾, что для дальнейшего весьма существенно.

С помощью функций P_{α} и $n_{\alpha}^{(1)}$ система уравнений (1) трансформируется к системе интегральных уравнений:

$$n_{\alpha}(t, \vec{r}) = N_{\alpha} n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}) + \int_S d\sigma \int d^3\vec{x} Q_{\alpha}(t, \vec{x}) P_{\alpha}(t, \vec{x}; t, \vec{r}). \quad (13)$$

Функция Q_{α} задана здесь формулой (3). Очевидно, при $Q_{\alpha}(t, \vec{r}) \equiv 0$ соотношение (13) точно совпадает с формулой (12), как и должно быть. При $t=S$ функция $n_{\alpha}(t, \vec{r})$, определенная уравнениями (13), удовлетворяет начальным условиям (8).

Уже из самой структуры уравнений (13) следует, что решения этих уравнений можно искать в виде:

$$n_{\alpha}(t, \vec{r}) = N_{\alpha} n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}) + (N_{\alpha}(t) - N_{\alpha}) C_{\alpha}(t, \vec{r}). \quad (14)$$

Здесь функция $C_{\alpha}(t, \vec{r})$ является пока неопределенной; $N_{\alpha}(t)$ — полное число частиц компоненты α , которое, очевидно, может зависеть только от времени; при этом в любой момент времени имеет место соотношение:

$$\int n_{\alpha}(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = N_{\alpha}(t), \quad N_{\alpha}(S) = N_{\alpha}. \quad (15)$$

Структура функции (14) и нормировка (15) дают возможность фиксировать некоторые свойства функции C_{α} . Интегрируя функцию (14) по переменным \vec{r} , запишем:

$$N_{\alpha}(t) = N_{\alpha} + (N_{\alpha}(t) - N_{\alpha}) \int C_{\alpha}(t, \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (16)$$

Из соотношения (16) следует, что

$$\int C_{\alpha}(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = 1. \quad (17)$$

Учитывая нормировку (17), а также аддитивность гауссовско-марковских процессов, функцию C_{α} можно искать в виде

$$C_{\alpha}(t, \vec{r}) = n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}) + C_{1\alpha}(t, \vec{r}). \quad (18)$$

Из соотношений (11) и (17)-(18) следует

$$\int C_{1\alpha}(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = 0. \quad (19)$$

Если предположить, что функция $C_{1\alpha}$, как и функция $n_{\alpha}^{(1)}$, является положительно определенной, то из равенства (19) вытекает:

$$C_{1\alpha}(t, \vec{r}) \equiv 0. \quad (20)$$

Тождество (20) также будет иметь место, если функцию $C_{1\alpha}$ считать знакоопределенной. Кроме того, исходя из самой сути хаотических гауссовско-марковских процессов, естественно предположить, что функция $C_{1\alpha}$ не является периодической относительно переменных \vec{r} в любой момент времени t , или такой знакопеременной функцией, что всегда выполняется соотношение (19). Учитывая это предположение и тот факт, что время в соотношении (19) играет роль произвольного параметра в пределах неравенства $t \gg S$, можно считать, что тождество (20) реализуется. Наконец, существенно учесть, что соотношение (19) должно иметь место для любой компоненты реагирующей системы, что снова указывает на реализацию тождества (20).

Теперь необходимо вспомнить об исходных положениях физической кинетики, определяющих структуру как систем уравнений Больцмана для многокомпонентных реагирующих смесей, так и систем уравнений вида (1). Прежде всего было принято, что частицы как до столкновений, так и после них движутся независимо, т.е. в движениях частиц отсутствуют корреляции. Это означает, что в промежутках времени между столкновениями движение частицы должно описываться решением однородного уравнения переноса Больцмана, или, если речь идет о процессах диффузии, уравнениями вида (4). Конечно, при этом должна быть учтена нормировка вида (15). Отсюда следует тогда, что необходимо положить в формуле (14):

$$C_{\alpha}(t, \vec{r}) = n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}). \quad (21)$$

С учетом равенства (21) соотношение (14) записывается в форме:

$$n_{\alpha}(t, \vec{r}) = N_{\alpha}(t) n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r}). \quad (22)$$

Равенство (21) автоматически удовлетворяет соотношениям (17)-(20). Таким образом, если функцию $n_{\alpha}^{(1)}(t, \vec{r})$ считать определенной, как это и было принято ранее, то поиск решений системы уравнений (15) сводится к нахождению функций $N_{\alpha}(t)$, фиксирующих динамический баланс числа частиц в реагирующей системе. Подводя итог обсуждения решений вида (14), можно сделать вывод: решения (22) следует считать общими, и единственными для систем уравнений (13) и (1).

Для нахождения функций $N_{\alpha}(t)$ подставим (22) в уравнения (13) и проинтегрируем их по переменным \vec{r} . Учитывая нормировки (15) и (5), запишем:

$$N_{\alpha}(t) = N_{\alpha} + \int_S d\sigma \int d^3\vec{x} Q_{\alpha}(t, \vec{x}). \quad (23)$$

Дифференцируя теперь уравнения (23) по времени t , находим:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \int d^3\vec{x} Q_\alpha(t, \vec{x}). \quad (24)$$

Функция $Q_\alpha(t, \vec{x})$ с помощью формулы (22) записывается в виде:

$$Q_\alpha = \sum_{\alpha'} K_{\alpha\alpha'}^\alpha N_{\alpha'} n_{\alpha'}^{(1)} + \sum_{\alpha', \beta'} K_{\alpha\beta'}^\alpha N_{\alpha'} n_{\alpha'}^{(1)} N_{\beta'} n_{\beta'}^{(1)} + \\ + \sum_{\alpha', \beta', \gamma'} K_{\alpha\beta'\gamma'}^\alpha N_{\alpha'} n_{\alpha'}^{(1)} N_{\beta'} n_{\beta'}^{(1)} N_{\gamma'} n_{\gamma'}^{(1)} - (K_{\alpha\alpha} N_\alpha n_\alpha^{(1)} + \\ + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} N_\alpha n_\beta^{(1)} N_\beta n_\beta^{(1)} + \sum_{\beta, \rho} K_{\alpha\beta\rho} N_\alpha n_\beta^{(1)} N_\rho n_\rho^{(1)}). \quad (25)$$

Подстановка выражения (25) в правую часть уравнений (24) приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для функций $N_\alpha(t)$:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \sum_{\alpha'} \mathcal{Z}_{\alpha\alpha'}^\alpha N_{\alpha'} + \sum_{\alpha', \beta'} \mathcal{Z}_{\alpha\beta'}^\alpha N_{\alpha'} N_{\beta'} + \sum_{\alpha', \beta', \gamma'} \mathcal{Z}_{\alpha\beta'\gamma'}^\alpha N_{\alpha'} N_{\beta'} N_{\gamma'} - \\ - (\mathcal{Z}_{\alpha\alpha} N_\alpha + \sum_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\beta} N_\alpha N_\beta + \sum_{\beta, \rho} \mathcal{Z}_{\alpha\beta\rho} N_\alpha N_\beta N_\rho). \quad (26)$$

В уравнениях (26) макроскорости превращений частиц \mathcal{Z} представлены формулами:

$$\mathcal{Z}_{\alpha\alpha'}^\alpha(t) = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\alpha'}^\alpha n_{\alpha'}^{(1)}(t, \vec{x}), \quad (27)$$

$$\mathcal{Z}_{\alpha\beta'}^\alpha(t) = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\beta'}^\alpha n_{\alpha'}^{(1)}(t, \vec{x}) n_{\beta'}^{(1)}(t, \vec{x}), \quad (28)$$

$$\mathcal{Z}_{\alpha\beta'\gamma'}^\alpha = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\beta'\gamma'}^\alpha n_{\alpha'}^{(1)} n_{\beta'}^{(1)} n_{\gamma'}^{(1)}, \quad (29)$$

$$\mathcal{Z}_{\alpha\alpha}(t) = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\alpha} n_\alpha^{(1)}(t, \vec{x}), \quad (30)$$

$$\mathcal{Z}_{\alpha\beta}(t) = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\beta} n_\alpha^{(1)}(t, \vec{x}) n_\beta^{(1)}(t, \vec{x}), \quad (31)$$

$$\mathcal{Z}_{\alpha\beta\rho}(t) = \int d^3\vec{x} K_{\alpha\beta\rho} n_\alpha^{(1)} n_\beta^{(1)} n_\rho^{(1)}. \quad (32)$$

Макроскорости превращений частиц $K_{\alpha\alpha'}$, входящие в правые части (3) и (25), вообще говоря, - функции координат и времени, что отмечалось ранее. Согласно формулам (27)-(32) макроскорости $\mathcal{Z}_{\alpha\alpha'}$ являются теперь функциями только времени.

Весьма существенно констатировать, что система уравнений (26) по форме точно совпадает с той, которая следует непосредственно из системы уравнений Больцмана для многокомпонентных реагирующих смесей [1]. Этот факт говорит о том, что структура правых частей уравнений вида (1)-(3) характеризуется такой же универсальностью (общностью), как и системы уравнений Больцмана. Если теперь учесть, что корреляции в движениях частиц могут быть учтены понятием активированного комплекса, который в уравнениях вида (1)-(3) можно считать самостоятельным реагентом, то для описания химических превращений частиц уравнения вида (1)-(3) можно считать универсальными. Отсюда видно, что решение системы уравнений (26) представляет собой решение объединяющей задачи физической и химической кинетики.

Конечно, если речь идет о решении уравнений (1)-(3), то систему уравнений (26) следует рассматривать как вспомогательную. Однако в определенных физических условиях может оказаться, что процессы диффузии и транспорта вещества могут проявить себя лишь в усредненном виде. В явном же виде могут проявить себя, скажем, процессы сорбции и химических превращений. Тогда систему уравнений (26) можно рассматривать как самостоятельную. Примером тому может послужить каталитический процесс, протекающий в условиях "идеального перемешивания". В этом случае химизм процесса проявляется в явном виде, и система уравнений (26) оказывается полностью работоспособной. Другой конкретный пример будет рассмотрен в следующем пункте.

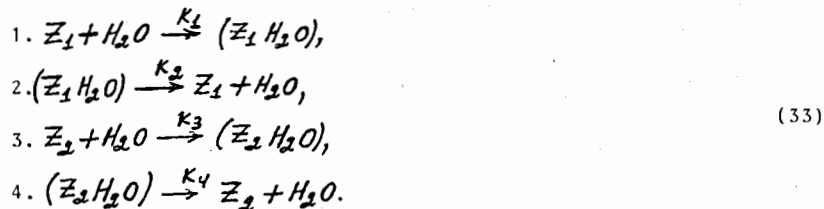
2. ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ

В работах [3] и [4] приведены результаты экспериментальных исследований процессов адсорбции и десорбции водяного пара липидными структурами. Авторы этих работ пришли к выводу, что диффузионные процессы оказывают пренебрежимо малое влияние на процессы сорбции. Предположим, что этот вывод достаточно адекватен реальности. Тогда вполне правомерно применение системы уравнений (26) для описания процессов сорбции в тех физических условиях, в которых проведены соответствующие эксперименты. Построение конкретного вида системы уравнений (26), ее анализ и решение с учетом фиксированных физических условий покажет, в какой степени правомерно сделанное выше предположение.

Все варианты измерений проведены в изотермических условиях, т.е. при той или иной фиксированной температуре. Это означает, что макроскопические \mathcal{Z} , входящие в (26), можно считать не зависящими от времени, т.е. постоянными величинами при каждой фиксированной температуре. Все другие физические условия будут фиксированы в процессе анализа и решения уравнений.

Для записи конкретного вида уравнений (26) необходимо определить механизмы процессов сорбции. Примем пока, что трансформация фазы липидной мембраны не происходит, и число активных сорбирующих центров - занятых или не занятых - сохраняется. Примем также, что существует набор совокупностей активных сорбирующих центров, существенно отличающихся своей активностью, и ограничимся двумя такими совокупностями. Один из видов сорбирующих центров, несомненно, можно связать с головками молекул липидов. Другой тип активных центров можно отнести к карбоксильным группам, имеющим электрические дипольные моменты и расположенным в полярной части мембраны.

Исходя из принятых ограничений, запишем механизм сорбции:



Здесь макроскоростям K_i ($i = 1, 2, 3, 4$) возвращены обозначения, принятые при записи формулы (3), но все индексы, перечисляемые там, заменены номерами стадий процессов. Это связано с тем, что в уравнениях (26) для дальнейшего удобнее перейти к концентрациям, зависящим только от времени, по простой формуле

$$n_\alpha(t) = n_\alpha(t) \cdot V_\alpha, \quad (34)$$

где V_α - объем, который занимает компонента α . Виды различных сорбирующих центров обозначены в (33) через Z_ℓ ($\ell = 1, 2$). Молекулы воды, адсорбированные на тот или иной активный центр, обозначены в виде $(Z_\ell H_2O)$. Введем набор концентраций, измеряющихся в молях:

$$n_\alpha = \{Z_\ell, \sigma_\ell, n\}, \quad \ell = 1, 2. \quad (35)$$

Здесь концентрации активных сорбирующих центров (свободных)

$$Z_\ell = [Z_\ell]; \quad (36)$$

концентрации адсорбированных молекул воды

$$\sigma_\ell = [Z_\ell H_2O]; \quad (37)$$

концентрация молекул воды в среде, в которую погружен образец липидной мембраны,

$$n(t) = [H_2O]. \quad (38)$$

Учитывая теперь соотношения (33)-(38), запишем уравнения макрокинетики, соответствующие системе уравнений (26) в определенных выше конкретных физических условиях:

$$\frac{dn}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1 - K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2, \quad (39)$$

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = K_1 n Z_1 - K_2 \sigma_1, \quad (40)$$

$$\frac{d\sigma_2}{dt} = K_3 n Z_2 - K_4 \sigma_2, \quad (41)$$

$$\frac{dZ_1}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1, \quad (42)$$

$$\frac{dZ_2}{dt} = -K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2. \quad (43)$$

Система уравнений (39)-(43) подразумевает, что образец липидной мембраны и окружающая среда представляют собой замкнутую систему. Это можно увидеть из очевидных первых интегралов движения. Складывая уравнения (39)-(41), запишем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (n + \sigma_1 + \sigma_2) &= -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1 - K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2 + \\ &+ K_1 n Z_1 - K_2 \sigma_1 + K_3 n Z_2 - K_4 \sigma_2 = 0, \end{aligned}$$

т.е.

$$n + \sigma_1 + \sigma_2 = \text{const}. \quad (44)$$

Интеграл движения (44) означает, что число молекул воды в системе сохраняется. Однако, если имеются внешние источники, изменяющие концентрацию молекул воды $n(t)$ на величину $q_n(t)$ в единицу объема и в единицу времени, то уравнение (39) следует записать иначе:

$$\frac{dn}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1 - K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2 + q_n(t). \quad (39^1)$$

При этом уравнения (40)-(43) сохраняют свой вид. Складывая уравнения (39¹) и (40)-(41), находим:

$$\frac{d}{dt} (n + \sigma_1 + \sigma_2) = q_n(t). \quad (45)$$

Из уравнения (45) следует соотношение

$$n + \sigma_1 + \sigma_2 = \int_0^t q_n(t') dt' + n_0 + \sigma_{01} + \sigma_{02}, \quad (46)$$

в котором при $t = 0$

$$n(0) = n_0, \sigma_1(0) = \sigma_{01}, \sigma_2(0) = \sigma_{02}.$$

Отметим еще сохранение активных центров. Сложение уравнений (40) и (42) дает:

$$\frac{d}{dt} (\sigma_1 + Z_1) = 0, \sigma_1 + Z_1 = \text{Const} = Z_{01}. \quad (47)$$

Соответственно из уравнений (41) и (43) следует:

$$\frac{d}{dt} (\sigma_2 + Z_2) = 0, \sigma_2 + Z_2 = \text{const} = Z_{02}. \quad (48)$$

В соотношениях (47)-(48) Z_{01} , Z_{02} - полные концентрации активных центров вида Z_1 и Z_2 . Выше было принято, что трансформации фазы липида не происходит. Если же такая трансформация имеет место, то уравнения (42)-(43) должны быть обобщены совершенно аналогично тому, как это сделано для уравнения (39). Тогда вместо соотношений (47)-(48) возникнут соотношения вида (46).

Рассмотрим теперь ситуацию, когда внешний источник молекул воды $q_n(t)$, входящий в уравнение (39¹), задан так, что достаточно точно реализуется соотношение:

$$\frac{dn}{dt} = 0. \quad (49)$$

Именно такая ситуация реализуется в тех физических условиях, в которых проведены эксперименты ^{13/} и ^{14/}. Из равенства (49) следует, что в некотором конечном интервале времени можно положить

$$n = n_{0i}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (50)$$

В равенствах (50) n_{0i} - постоянные величины, которые соответствуют состояниям Ψ_i , фиксированным в экспериментах ^{13/}-^{14/}.

Проведем теперь анализ и решения уравнений (39¹) и (40)-(43), определяющих процессы сорбции в только что фиксированных условиях. С учетом (50) уравнение (40) принимает вид:

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = K_1 n_{0i} Z_1 - K_2 \sigma_1. \quad (51)$$

Согласно (47)

$$Z_1 = Z_{01} - \sigma_1$$

и уравнение (51) записывается иначе:

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = -\lambda_1 \sigma_1 + \lambda_{01}, \quad \lambda_1 = K_1 n_{0i} + K_2, \quad \lambda_{01} = K_1 n_{0i} Z_{01}. \quad (52)$$

Однородное уравнение

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = -\lambda_1 \sigma_1$$

имеет решение

$$\sigma_1(t) = C e^{-\lambda_1 t}$$

в котором C - произвольная постоянная.

По методу вариации постоянной Лагранжа положим, что решением уравнения (52) является функция

$$\sigma_1(t) = C(t) e^{-\lambda_1 t}. \quad (53)$$

Подставляя функцию (53) в уравнение (52), найдем

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= \lambda_{01} e^{\lambda_1 t}, \quad C(t) = \lambda_{01} \int_0^t e^{\lambda_1 t'} dt' + C_1 = \\ &= \frac{\lambda_{01}}{\lambda_1} (e^{\lambda_1 t} - 1) + C_1. \end{aligned} \quad (54)$$

Таким образом,

$$\sigma_1(t) = \frac{\lambda_{01}}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t}) + C_1 e^{-\lambda_1 t}. \quad (55)$$

При $t = 0$

$$\sigma_1(0) = \sigma_{01}^i = C_1, \quad (56)$$

где индекс i соответствует (50). С помощью (56) функцию (55) можно записать в виде:

$$\sigma_1(t) = \frac{\lambda_{01}}{\lambda_1} + (\sigma_{01}^i - \frac{\lambda_{01}}{\lambda_1}) e^{-\lambda_1 t}. \quad (57)$$

Аналогичным образом найдем решение уравнения (41). Снова учитывая (49)-(50), запишем:

$$\frac{d\sigma_2}{dt} = K_3 n_{0i} Z_2 - K_4 \sigma_2. \quad (58)$$

С помощью (48) уравнение (58) записывается в форме:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_2}{dt} &= -\lambda_2 \sigma_2 + \lambda_{02}, \quad \lambda_2 = K_3 n_{0i} + K_4, \\ \lambda_{02} &= K_3 n_{0i} Z_{02}. \end{aligned} \quad (59)$$

Отсюда сразу можно записать решение уравнения (59):

$$\sigma_2(t) = \frac{\lambda_{02}}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) + C_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (60)$$

При $t = 0$

$$\sigma_2^i(t) = \sigma_{02}^i = c_2. \quad (61)$$

С учетом начальных условий (61) решение уравнения (59) принимает вид:

$$\sigma_2(t) = \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} + \left(\sigma_{02}^i - \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \right) e^{-\partial_2 t}. \quad (62)$$

Полная концентрация адсорбированной воды в бислое липидной мембраны представляет собой сумму:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \right) + \left(\sigma_{01}^i - \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} \right) e^{-\partial_1 t} + \left(\sigma_{02}^i - \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \right) e^{-\partial_2 t}. \quad (63)$$

Весьма существенно констатировать факт: структура формул (57), (62) и (63) полностью воспроизводит зависимость от времени аппроксимирующих формул, примененных в работах ^{13/} и ^{14/}. При этом достаточно положить

$$K_{c_1} = \partial_1 = K_1 n_{01} + K_2, \quad K_{c_2} = \partial_2 = K_3 n_{02} + K_4. \quad (64)$$

Поскольку величины K_{c_1} и K_{c_2} определены в работах ^{13/}-^{14/}, то (64) представляют собой алгебраические уравнения, из которых можно определить макроскорости процессов сорбции K_ℓ ($\ell = 1, 2, 3, 4$). Детальное сравнение теории с экспериментальными данными имеет смысл провести отдельно. Здесь же, возвращаясь к предположению о том, что процессы диффузии оказывают слабое влияние на динамику процессов сорбции, можно констатировать: это предположение вполне реалистично.

Тем не менее достоверные заключения о процессах сорбции, диффузии (или, точнее сказать, - проникновения молекул воды сквозь слои мембраны) и их взаимном влиянии можно сделать лишь после экспериментального исследования распределений концентраций воды по слоям липидных структур. Естественно, что при этом должна быть разработана соответствующая теория. Учитывая это, в следующем пункте уделяется внимание процессам диффузии. Кроме того, следует учесть, что при изготовлении сверхпроводящих слоев процессы диффузии, сорбции и химических превращений существенно сопряжены.

3. ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА

Все проведенное выше рассмотрение было основано на предположении, что существует и найдена функция плотности вероятности перехода

$$P_\alpha = P_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}),$$

удовлетворяющая уравнению (4). Именно поиску аналитического вида этой функции и уделим здесь внимание. Прежде всего отметим, что решения

уравнения вида (4) в одномерном случае в наиболее общем виде были найдены в работе ^{12/}. Поскольку гауссовско-марковские процессы независимы по всем координатным направлениям, то рассмотрение, проведенное в работе ^{12/}, можно обобщить на трехмерное пространство. Однако, избегая громоздкостей, введем некоторые ограничения, которые не внесут никакого ущерба при рассмотрении процессов диффузии в липидных структурах и сверхпроводящих слоях в процессе их изготовления. Ясно, что такой эффект, как динамические деформации движущегося макроэлемента, учитывать в данном случае не имеет смысла. Более того, если имеют место слабые течения и движения отдельных гранул или по какой-то причине возникших мицелл, то в этих случаях достаточно ограничиться зависимостью коэффициента транспорта вещества \bar{v}_i только от времени. Это обстоятельство снимает необходимость привлечения трехмерных якобианов преобразования при выполнении соответствующих интегрирований, а тем самым существенно упрощает применение теории на практике.

Учитывая сказанное, фиксируем сначала решение уравнения (4) в том случае, когда коэффициенты \bar{v}_i и \mathcal{D} - функции только времени. Запишем уравнение (4) в форме:

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial t} + v_{1\alpha}(t) \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_1} - \frac{1}{2} v_{0\alpha}(t) \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial x_\alpha^2} = 0. \quad (65)$$

В уравнении (65) индекс α опущен и положено

$$\mathcal{D}(t, \vec{r}) = \frac{1}{2} v(t, \vec{r}), \quad v = v_0(t). \quad (66)$$

Согласно работе ^{11/}, решение уравнения (65) имеет вид:

$$P_\alpha(s, \vec{r}^1; t, \vec{r}) = [\pi s]^{-3/2} \exp \left[-\frac{1}{s} \left(\vec{r} - \int_0^t \bar{v}_i(\tau) d\tau - \vec{r}^1 \right)^2 \right],$$

$$s(t) = 2\sigma^2 + 2 \int_0^t v_0(\tau) d\tau, \quad \sigma > 0. \quad (67)$$

Плотность вероятности перехода (67) удовлетворяет начальному условию

$$P_\alpha|_{t=0} = [\pi 2\sigma^2]^{-3/2} \exp \left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}^1)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (68)$$

Теперь можно приступить к решению уравнения (4) в том случае, когда \bar{v}_i - функция только времени, а \mathcal{D} - произвольная функция координат и времени, имеющая необходимые непрерывные производные по всем динамическим переменным. Аналогично одномерному случаю ^{12/} запишем соотношение:

$$v(t, \vec{r}) = v_0(t) + v_1(t, \vec{r}). \quad (69)$$

Подставляя (69) в уравнение (4) и учитывая (66), запишем:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + v_{1k}(t) \frac{\partial P}{\partial x_k} - \frac{1}{2} b_0(t) \frac{\partial^2 P}{\partial x_k^2} = \frac{1}{2} b_1(t, \vec{r}) \frac{\partial^2 P}{\partial x_k^2}. \quad (70)$$

Поскольку левые части уравнений (65) и (70) имеют одинаковые операторы, то для дальнейшего удобно ввести функцию

$$\psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}) = \lim_{\sigma \rightarrow \sigma_0} P_\sigma(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}), \quad (71)$$

в которой $\sigma_0 > 0$, но может иметь сколь угодно малое значение. Это означает, что при $\tau \rightarrow t$ функцию ψ_0 под знаком интеграла можно заменить δ -функцией Дирака $\delta(\vec{r}' - \vec{r})$, что не внесет никаких существенных погрешностей. Функция P_σ в (71) определена формулой (67).

Пусть начальное условие для уравнения (70) имеет вид:

$$P|_{t=s} = [\pi 2\sigma_1^2]^{-3/2} \cdot \exp\left[-\frac{(\vec{r}-\vec{x})^2}{2\sigma_1^2}\right]. \quad (72)$$

Тогда с помощью функции (71) и условия (72) уравнение (70) трансформируется к интегродифференциальному:

$$P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \int d^3\vec{r}' [\pi 2\sigma_1^2]^{-3/2} \cdot \exp\left[-\frac{(\vec{r}'-\vec{x})^2}{2\sigma_1^2}\right] \cdot \psi_0(s, \vec{r}'; t, \vec{r}) + \int_s^t d\tau \int d^3\vec{r}' [\mathcal{L}_1(\tau, \vec{r}') P(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}')] \cdot \psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}). \quad (73)$$

Здесь введено обозначение

$$\mathcal{L}_1(\tau, \vec{r}') = \frac{1}{2} b_1(\tau, \vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}, \quad (74)$$

а квадратные скобки под знаком интеграла (второй член) означают, что оператор \mathcal{L}_1 действует лишь на функцию P , но не на функцию ψ_0 . При $t=s$ правая часть (73) совпадает с функцией (72), как и должно быть. В том, что функция (73) является формальным решением уравнения (70), можно убедиться прямой подстановкой.

В силу аддитивности гауссовско-марковских процессов решение уравнения (73) можно искать в виде:

$$P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \psi_{\sigma_1}(s, \vec{x}; t, \vec{r}) + P_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}), \quad (75)$$

$$\psi_{\sigma_1} = \int d^3\vec{r}' [\pi 2\sigma_1^2]^{-3/2} \cdot \exp\left[-\frac{(\vec{r}'-\vec{x})^2}{2\sigma_1^2}\right] \cdot \psi_0(s, \vec{r}'; t, \vec{r}).$$

Подстановка (75) в (73) приводит к уравнению:

$$P_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \mathcal{J}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}) + \int_s^t d\tau \int d^3\vec{r}' [\mathcal{L}_1(\tau, \vec{r}') P_1(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}')] \cdot \psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}). \quad (76)$$

В уравнении (76)

$$\mathcal{J}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \int_s^t d\tau \int d^3\vec{r}' [\mathcal{L}_1(\tau, \vec{r}') \psi_{\sigma_1}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}')] \cdot \psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}). \quad (77)$$

Как видно, все уравнения и соотношения, полученные в одномерном случае ¹²⁾, весьма просто обобщаются на трехмерное пространство. Вся аргументация о сходимости ряда, возникающего после цепочки подстановок вида (75), полностью переносится и на трехмерный случай. Именно потому и в трехмерном случае правомерно применение метода сглаживания, согласно которому

$$P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \psi_{\sigma_1}(s, \vec{x}; t, \vec{r}) + \mathcal{J}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}) + \theta(\vec{x}, t) \mathcal{J}_2(s, \vec{x}; t, \vec{r}). \quad (78)$$

Здесь

$$\mathcal{J}_2(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \int_s^t d\tau \int d^3\vec{r}' [\mathcal{L}_1(\tau, \vec{r}') \mathcal{J}_1(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}')] \cdot \psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}), \quad (79)$$

а функция

$$\theta(\vec{x}, t) = -\frac{\mathcal{J}_1^0}{\mathcal{J}_2^0}, \quad (80)$$

в которой

$$\mathcal{J}_1^0 = \int \mathcal{J}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}) d^3\vec{r}, \quad \mathcal{J}_2^0 = \int \mathcal{J}_2(s, \vec{x}; t, \vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Нетрудно убедиться, что плотность вероятности перехода (78) удовлетворяет условию нормировки (5), что и подчеркивает корректность решения.

Нет сомнения, что в некоторых случаях может оказаться более удобной трансформация уравнения (70) к интегральному, а не к интегродифференциальному виду (73). Для приведения уравнения (70) к интегральному, учитывая изложенное ранее, решение этого уравнения следует искать в виде:

$$P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \psi_{\sigma_1}(s, \vec{x}; t, \vec{r}) + \int_s^t d\tau \int d^3\vec{r}' \Phi(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}') \psi_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}). \quad (81)$$

Здесь Φ - искомая функция, для которой следует найти соответствующее уравнение. Запишем уравнение (70) в компактной форме:

$$\mathcal{L}_0(t, \vec{r}) P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \mathcal{L}_1(t, \vec{r}) P(s, \vec{x}; t, \vec{r}), \quad (82)$$

где оператор \mathcal{L}_0 соответствует левой части (70), а \mathcal{L}_1 определен соотношением (74). Вычислим теперь величину

$$\mathcal{L}_0(t, \vec{r}) P(s, \vec{x}; t, \vec{r}) = \mathcal{L}_0(t, \vec{r}) \psi_{\sigma_1}(s, \vec{x}; t, \vec{r}) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_S^t d^3\vec{r}' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}') \mathcal{L}_0(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(\tau, \vec{r}'; t, \vec{r}') + \\
 & + \int d^3\vec{r}' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(t, \vec{r}'; t, \vec{r}').
 \end{aligned} \quad (83)$$

Поскольку функции \mathcal{Y}_α и \mathcal{Y}_0 тождественно удовлетворяют уравнению (65), то, учитывая свойства функции \mathcal{Y}_0 , запишем:

$$\mathcal{L}_0(t, \vec{r}') P(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = \dot{\Phi}(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (84)$$

Далее, величина

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') P(s, \vec{x}; t, \vec{r}') &= \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \\
 & + \int_S^t d^3\vec{r}'' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}'') \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(\tau, \vec{r}''; t, \vec{r}').
 \end{aligned} \quad (85)$$

Подстановка (84)-(85) в уравнение (82) приводит к интегральному уравнению

$$\begin{aligned}
 \dot{\Phi}(s, \vec{x}; t, \vec{r}') &= \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \\
 & + \int_S^t d^3\vec{r}'' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}'') \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(\tau, \vec{r}''; t, \vec{r}'),
 \end{aligned} \quad (86)$$

в котором обозначено

$$\dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (87)$$

Как и ранее, решение уравнения (86) можно искать методом итераций, записывая искомое решение в виде:

$$\dot{\Phi}(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \dot{\Phi}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (88)$$

Подстановка (88) в (86) приводит к уравнению:

$$\begin{aligned}
 \dot{\Phi}_1(s, \vec{x}; t, \vec{r}') &= \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \\
 & + \int_S^t d^3\vec{r}'' \dot{\Phi}_1(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}'') \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(\tau, \vec{r}''; t, \vec{r}').
 \end{aligned} \quad (89)$$

Здесь

$$\dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = \int_S^t d^3\vec{r}'' \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}'') \mathcal{L}_1(t, \vec{r}') \mathcal{Y}_0(\tau, \vec{r}''; t, \vec{r}'). \quad (90)$$

Найдем теперь решение уравнения (86) методом сглаживания. Для этого запишем его в виде:

$$\dot{\Phi} = \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \Psi(s, \vec{x}; t, \vec{r}') \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (91)$$

Введем усредненное значение функции Ψ по весовой функции $\dot{\Phi}_\alpha$:

$$\theta(\vec{x}, t) \int \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') d^3\vec{r}' = \int \Psi(s, \vec{x}; t, \vec{r}') \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') d^3\vec{r}'. \quad (92)$$

Вспомнивая условие нормировки (5) и интегрируя соотношение (81) по переменным \vec{r}' , находим:

$$\begin{aligned}
 1 &= 1 + \int_S^t d^3\vec{r}' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}'), \\
 \text{или} \quad \int_S^t d^3\vec{r}' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; \tau, \vec{r}') &= 0.
 \end{aligned} \quad (93)$$

Дифференцируя (93) по времени, запишем:

$$\int d^3\vec{r}' \dot{\Phi}(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = 0. \quad (94)$$

Подставляя функцию (91) в соотношение (94), приходим к равенству:

$$\int d^3\vec{r}' \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \int d^3\vec{r}' \Psi(s, \vec{x}; t, \vec{r}') \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}') = 0, \quad (95)$$

или, согласно определению (92),

$$\theta(\vec{x}, t) + \theta(\vec{x}, t) \theta_{\alpha 1}(\vec{x}, t) = 0, \quad (96)$$

где

$$\theta_{\alpha 1}(\vec{x}, t) = \int d^3\vec{r}' \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}'), \quad \theta_{\alpha 1}(\vec{x}, t) = \int d^3\vec{r}' \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (97)$$

Таким образом, решение (91) в сглаженном виде можно записать формулой:

$$\dot{\Phi} = \dot{\Phi}_0(s, \vec{x}; t, \vec{r}') + \theta(\vec{x}, t) \dot{\Phi}_\alpha(s, \vec{x}; t, \vec{r}'). \quad (98)$$

Соотношения (81) и (98) определяют решение уравнения (70) в сглаженном виде.

Возвращая теперь индекс α функции плотности вероятности перехода P , можно констатировать, что решение (10) определено. Тем самым определены и общие решения уравнений (1), если найдены соответствующие решения уравнений (26); такие решения представлены формулой (22).

Казалось бы, что теперь можно приступить к описанию конкретных процессов, протекающих при изготовлении сверхпроводящих слоев. Однако, как следует из предыдущего, для этого необходимо установить конкретный вид системы уравнений (26). В свою очередь, это можно сделать только тогда, когда будут найдены адекватные механизмы химических процессов, представленные в виде маршрутов элементарных стадий, дающих в сумме балансовую реакцию. При этом следует учесть, что трехчастичные взаимодействия (столкновения) в данном случае внесут пренебрежимо малый вклад. Определяющий вклад в химические процессы внесут лишь двухчастичные вза-

Имодействия и процессы распада исходных или промежуточных веществ. Для построения таких механизмов необходима достоверная информация о промежуточных веществах. Именно в такой информации и существует сейчас немалый дефицит. Таким образом, теоретическое рассмотрение обсуждаемых здесь процессов имеет смысл отложить до ликвидации упомянутого выше дефицита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решения достаточно общих систем уравнений макрокинетики можно считать найденными, если определены решения систем уравнений (26). Уравнения такого вида, весьма часто возникающие, например, в химической кинетике, решаются, как правило, приближенно. Это обстоятельство понуждает уделить особое внимание анализу и решению систем уравнений вида (26).

Авторы выражают благодарность Ю.М.Останевичу и А.М.Балагурову за внимание к данной работе и ее поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савельев А.Е. Физическая кинетическая теория и физико-химические технологии, ч. I. ВИНТИ, № 2631-Ка 89, 19.04.89 - с. 141.
2. Савельев А.Е. ОИЯИ, Р4-90-14, Дубна, 1990.
3. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р14-84-862, Дубна, 1984.
4. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р19-85-350, Дубна, 1985.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 июня 1991 года.