

## DETERMINATION OF KINETIC CURVE TYPE AND AGE OF EVENT BY THREE POINTS METHOD

M.A. Shustov, I.V. Kucherenko

Method for determination of the event's age with Yerofeyev-Kolmogorov equation has been suggested. Thus, level of grade of studied object's transformation is determined by three points at any moments  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$ . To calculate the coefficients and indexes from Yerofeyev-Kolmogorov equation, with determine a type of kinetic curve, it needs is necessary to solve graphically a system of equations.

УДК 541.14

## КИНЕТИКА И ФОРМУЛИРОВКИ ЗАКОНОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

М.А. Шустов

В статье представлены формулировки, математические выражения и графические зависимости, позволяющие в широких пределах описывать кинетику фотохимических и иных превращений в модельных и реальных средах и системах. Изложенные представления могут быть применимы для описания физических, химических, электрических и других процессов и явлений.

В исследовании кинетики топохимических превращений немаловажное и обоснованное значение уделяется получению достоверных сведений о доле превращенного в ходе реакции вещества на момент времени измерений. Обычно для получения таковых сведений используют высокочувствительные методы физического и химического анализа. Между тем, решить задачу подобного уровня несложно за счет использования метода полного разложения, впервые изложенного в работах [1-3].

Суть метода полного разложения сводится к наблюдению и регистрации хода превращения с учетом следующего: количество исходного вещества априори известно, а наблюдаемые изменения в веществе могут происходить лишь до тех пор, пока это вещество в ходе реакции не перейдет в устойчивую конечную форму, т. е. будет разложено полностью.

Четвертьвековой опыт использования метода показал возможность корректного применения метода полного разложения при использовании таких методов инструментального анализа, как спектрофотометрический, масс-спектрометрический, гравиметрический и др. [1-5]. На основе метода полного разложения, в свою очередь, удалось получить вывод уравнений для определения такой наиважнейшей характеристики фотографического процесса, как квантовый выход фотолиза, и, в дальнейшем, получить вывод макрокинетического уравнения [1-3].

Таким образом, для моделирования и описания кинетики топохимических превращений нами получено уравнение:

$$\alpha(t) = 1 - A \ln \left[ 1 + B \exp \left( - \int_0^t p(t) dt \right) \right] \quad (1),$$

где  $\alpha(t)$  – степень превращения,  $A$  и  $B$  – взаимосвязанные нормировочные коэффициенты, определяемые начальными условиями процесса и характеризующие равномерность протекания реакции в объеме реагента;  $p(t)$  – вероятность протекания реакции.

Изначально данное уравнение в упрощенном его представлении распространялось с учетом ряда ограничений и приближений только на кинетику фотохимических реакций, происходящих, преимущественно, в галогенидах тяжелых металлов. Как показали последующие исследования, полученное уравнение кинетики (1) может быть с достаточно высокой точнос-

тью экстраполировано и на иные процессы и явления.

При равномерном протекании реакции в объеме и ряде приближений уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t p(t) dt\right),$$

и, в частном случае, при  $p(t) \sim t^s$  переходит в уравнение типа:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^m) \quad (2),$$

хорошо известное, как уравнение Ерофеева-Колмогорова [6].

Сопоставляя пределы корректной применимости уравнений (1) и (2), следует отметить, что ур. (1) применимо для описания процессов, протекающих с равновеликой скоростью по всему объему реагента. Уравнение (2) позволяет учесть неравномерность скорости протекания реакции во времени и пространстве.

Как было показано в предыдущих исследованиях [3], квантовый выход фотораспада пленок галогенидов тяжелых металлов  $\phi_\phi$ , значение которого входит в состав экспоненты ур. (1, 2) на правах главенствующего сомножителя, аналитически определяется как:

$$\phi_\phi(I, t, \lambda, T) \sim I^n t^m \frac{K(\lambda)L}{1 + K(\lambda)L} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3),$$

где  $I$  и  $t$  – интенсивность и время облучения;  $K(\lambda)$  – спектральное распределение поглощения;  $L$  – диффузионная длина пробега свободных носителей;  $E_a$  – энергия активации;  $T$  – абсолютная температура.

После ряда преобразований можно получить уравнение изоопакки, характеризующее поведение фоторегистрирующей среды при варьировании интенсивности светового потока:

$$\ln H + \frac{\eta - \mu}{\mu} \ln I + \frac{1}{\mu} \ln \frac{K(\lambda)L}{1 + K(\lambda)L} - \frac{E_a}{\mu kT} = \text{const},$$

где  $H$  – энергетическая экспозиция;  $\mu = m + 1$ ;  $\eta = n + 1$ .

Как показал сопоставительный анализ кинетических кривых различных физико-химических процессов, уравнение вида (1) может в полной мере быть распространено для их аналитического или графического представления. Основываясь на аналитических выражениях, представленных выше, были рассчитаны кинетические кривые ряда физических и химических процессов, часть из которых представлена на рис. 1-8.

Так, на рис. 1 показан внешний вид расчетных зависимостей степени превращения от времени для наиболее распространенных типов кинетических кривых, наблюдаемых на практике. Например, кривая, соответствующая показателю степени  $m=20$ , ур. (1, 2), характерна для цепных реакций, реакций, количество продукта в которых нарастает лавинообразно. Подобные кривые наблюдаются, в частности, при исследовании переходных и релаксационных процессов в ряде радиоэлектронных устройств.

Кинетические кривые, представленные на следующем рисунке (рис. 2), характеризуют обратный процесс – процесс релаксации, восстановления исходного состояния. Такого рода процессы наиболее характерны также для ряда устройств электронной техники, например, случай  $m=1$  и  $m=20$ .

Следующий рисунок (рис. 3) характеризует в соответствии с ур. (3) особенности фотохимического разложения тонкопленочных образцов светочувствительных соединений. Отчетливо прослеживается, как с уменьшением толщины образца в прогрессирующей степени возрастает скорость фотораспада. Наблюдаемое явление обусловлено, главным образом, облегчением условий транспорта продуктов фотораспада к поверхности образца.

Влияние интенсивности излучения на кинетику фотораспада графически описывает рис. 4 (случай квадратичной зависимости скорости фоторазложения от интенсивности).

Температурный режим в пределах постоянства энергии активации, при котором производится экспонирование образцов, не в столь заметной мере влияет на трансформацию внешнего вида кинетических кривых (рис. 5). Для столь экзотического случая, когда в процессе

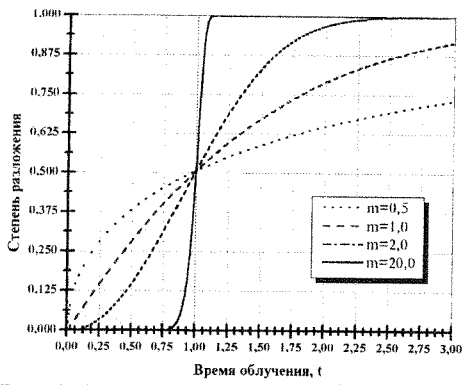


Рис. 1. Внешний вид кинетических кривых при варьировании показателя  $m$

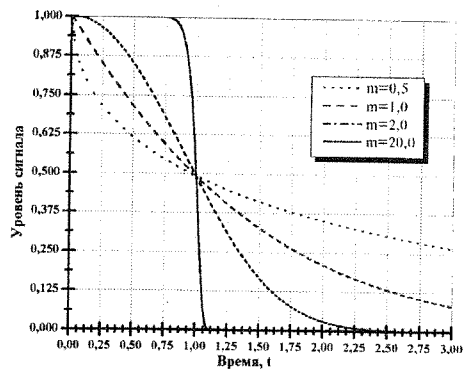


Рис. 2. Кинетика спада уровня сигнала при варьировании показателя  $m$

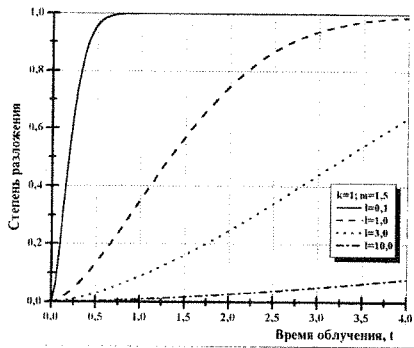


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые фотораспада пленок различной толщины

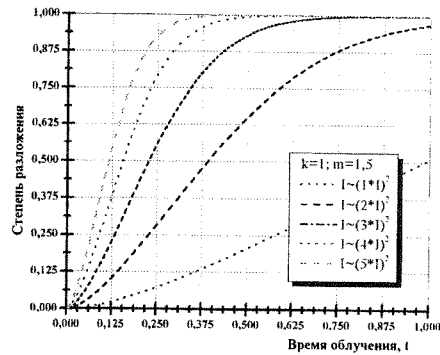


Рис. 4. Влияние интенсивности излучения на кинетику фотораспада

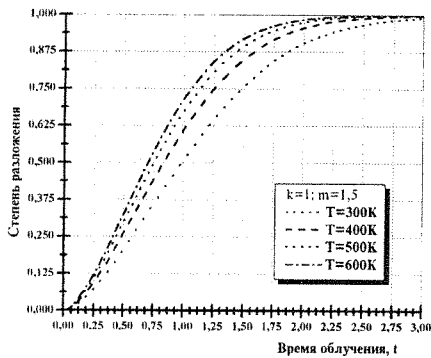


Рис. 5. Температурная зависимость кинетики фотохимического разложения

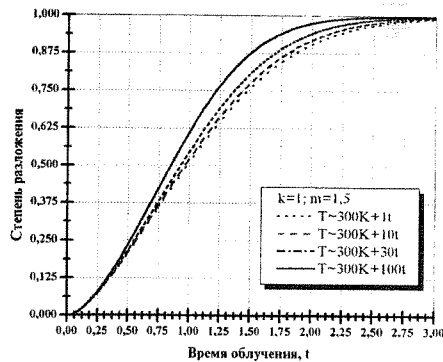


Рис. 6. Кинетика фотоллиза при линейном саморазогреве системы

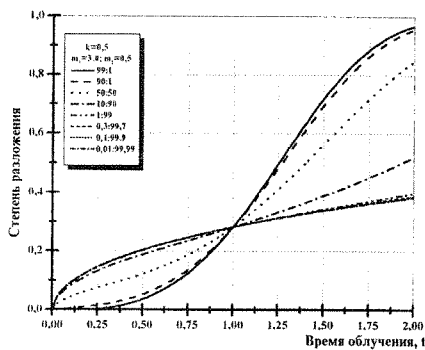


Рис. 7. Кинетика превращений в слоях смешанного состава

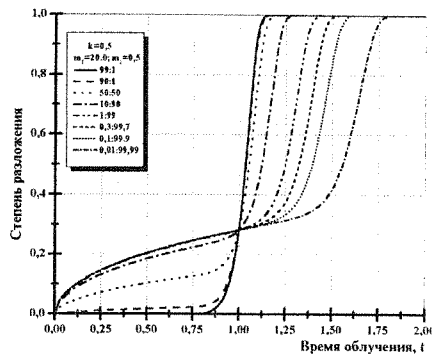


Рис. 8. Кинетика превращений в слоях смешанного состава

Формулировки основных законов взаимодействия излучения с веществом

ПРИВОДИМЫЕ В ЛИТЕРАТУРЕ	ПРЕДЛАГАЕМЫЕ	
	ЧАСТНЫЕ	ОБОБЩЕННЫЕ
<b>Первый закон фотохимии:</b>		
Только поглощенный системой свет является фотохимически активным (Гротгус-Дрепер) [6].	Интенсивность взаимодействия излучения с веществом определяется произведением коэффициента экстинкции на интенсивность возбуждения: $V \sim \varepsilon I$	Интенсивность взаимодействия излучения с веществом определяется произведением вероятности взаимодействия (сечения взаимодействия, коэффициента экстинкции, поглощения) на интенсивность возбуждения: $V \sim \varepsilon I$
<b>Второй закон фотохимии:</b>		
Каждый поглощенный квант света вызывает изменение лишь одной молекулы [6, 7]: $\varphi = 1$ (Штарк-Эйнштейн). Сумма квантовых выходов первичных процессов должна равняться единице: (Штарк-Боденштейн) [7]: $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1$	Вероятность фотохимического взаимодействия излучения с веществом определяется величиной квантового выхода фотолиза $\varphi_\phi$ .  Интенсивность фотохимического превращения пропорциональна коэффициенту экстинкции (поглощения) вещества, квантовому выходу фотолиза и интенсивности возбуждения: $V_\phi \sim \varepsilon \varphi_\phi I$	Сумма вероятностей инициирования всех каналов диссипации поглощенной системой энергии (КДПСЭ) равна единице: $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1.$ Вероятность инициирования $i$ -ого КДПСЭ определяется значением коэффициента преобразования системы по $i$ -ому каналу (квантовый выход отклика системы, к. п. д. преобразования). Интенсивность стимулированного внешним воздействием превращения по $i$ -ому КДПСЭ (отклик системы) пропорциональна произведению вероятности взаимодействия (сечения взаимодействия) на значение коэффициента преобразования системы и интенсивность возбуждения.

<b>Закон Вант-Гоффа:</b>		
<p>Количество фотохимически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной системой энергии (<math>I_a</math>) [6]:</p> $V = \frac{d}{d} \frac{c}{t} = k I_a.$	<p>Количество фотохимически измененного вещества пропорционально произведению энергетической экспозиции на квантовый выход фотоллиза:</p> $\alpha \sim H \varphi_{\phi}.$	<p>Количество измененного в результате воздействия на систему вещества (суммарный отклик системы на внешнее воздействие по <math>i</math>-ому каналу) пропорционально произведению энергетической экспозиции (произведению интенсивности на время воздействия) на вероятность инициирования <math>i</math>-ого КДПСЭ.</p>
<b>Явление невазимозаместимости:</b>		
<p>—</p> <p><math>I(t)^p = const</math> [8-10], <math>I^s(t)^p = const</math> [10].</p> <p>При показателе Шварцшильда <math>p=1</math> выполняется <b>закон взаимозаместимости</b> (Бунзена-Роско) [7]:</p> <p>Световые потоки разной интенсивности, но с равным произведением <math>I t</math> оказывают одинаковое фотохимическое действие:</p> $(I t)_{\Delta D=const} = const.$	<p>Для получения равного фотохимического эффекта произведение энергетической экспозиции на квантовый выход фотоллиза должно быть неизменным:</p> $(H \varphi_{\phi})_{\Delta D=const} = const.$ <p>При <math>\varphi_{\phi} \neq \varphi_{\phi}(I, t)</math> выполняется <b>закон взаимозаместимости</b>:</p> <p>Для получения равного фотохимического эффекта экспозиция (произведение интенсивности излучения на время его действия) должна быть постоянной:</p> $H_{\Delta D=const} = const.$	<p>Для получения равного отклика системы на внешнее воздействие по <math>i</math>-ому каналу произведение энергетической экспозиции на вероятность инициирования <math>i</math>-ого КДПСЭ должно быть неизменным.</p> <p><b>Закон взаимозаместимости:</b></p> <p>В случае если вероятность инициирования <math>i</math>-ого КДПСЭ не зависит от интенсивности или времени воздействия, для получения равного отклика системы на внешнее воздействие по <math>i</math>-ому каналу значение энергетической экспозиции (или произведение интенсивности воздействия) должно быть неизменным.</p>

экспонирования происходит линейный во времени разогрев образца либо под действием внешних источников энерговыделения, либо за счет внутренних (экзотермические реакции), расчетные кинетические кривые показаны на рис. 6.

Более сложные виды кинетических кривых, часто наблюдаемые на практике в ходе топохимических превращений двух- или более компонентных систем, могут быть описаны выражением [4]:

$$\alpha(t) = 1 - A \ln \left[ 1 + B \exp \left( - \sum_{i=1}^n k_i a_i t^{m_i} \right) \right],$$

где  $\sum_{i=1}^n a_i = 1$ ;  $a_i$  – весовая доля  $i$ -ого ингредиента;  $n$  – количество ингредиентов.

На рис. 7 и 8 показаны расчетные кинетические кривые разложения двухкомпонентных систем. Следует отметить, что такого рода кривые характерны не только для фотохимических превращений. Например, подобные зависимости могут наблюдаться при гашении цепных реакций посредством введения микродобавок эффективных поглотителей.

Область научно-практической значимости уравнений (1, 3) не ограничивается формальным описанием кинетических кривых. На основе анализа этих уравнений сформулированы основные закономерности фотохимического разложения, сопоставительная таблица представлений которых (частные и общие формулировки) в сравнении с традиционными приведены ниже.

Резюмируя изложенное, следует сказать, что представленные выше формулировки, математические выражения и графические зависимости позволяют в широких пределах описывать кинетику фотохимических и иных превращений в модельных и реальных средах и системах, могут быть применимы для описания физических, химических, электрических и иных процессов и явлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шустов М.А., Захаров Ю.А. Определение квантового выхода фотолиза по оптическим данным методом полного разложения // Известия вузов. Сер. Химия и химич. технология. – 1979. – Т. 22, вып. 7. – С. 827-830.
2. Определение квантового выхода методом полного разложения / Шустов М.А.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1983. – 11 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 17.01.1983, № 52 хп – Д83.
3. Шустов М.А. Исследование основных свойств фото- и терморегистрирующих сред на основе галогенидов тяжёлых металлов. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук // КемГУ. – Кемерово, 1985. – 22 с.
4. Шустов М.А., Суевой Э.П., Захаров Ю.А. ПЭВМ моделирование кинетики топохимических реакций // Радиационные гетерогенные процессы: VI Междунар. конф.: Тез. докл., – 30.05-01.06.1995, – Кемерово: КемГУ, 1995. – Ч. I. – С. 231-232.
5. Ермолаев В.А., Похолков Ю.П., Шустов М.А., Исмаилова О.Л., Азикова Г.И., Руднев С.В. Радиография и радиографические ячейки. – Томск: Изд. РИО "Пресс-Интеграл" ЦПК ЖК, 1997. – 224 с.
6. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 375 с.
7. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: Химия, 1972. – 167 с.
8. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
9. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Под ред. проф. А.Л. Картужанского. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
10. Алфимов М.В., Назаров В.Б., Якушева О.Б. Связь некоторых фотографических параметров бессеребряных материалов с фотохимическими и спектроскопическими свойствами светочувствительных веществ // Успехи научной фотографии. – 1978. – Т. 19. – С. 229-238.