

РЕАКЦИИ КРИСТАЛЛОВ: ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА

©2004 А.И. Коробов



Коробов Александр Исаакович. Химик, доктор химических наук. Докторская диссертация: "Дискретная динамика простейших химических реакций с участием кристаллического реагента" (2000 год). Родился в 1957 году в Харькове. В 1979 году окончил химический факультет Харьковского государственного университета по специальности теоретическая химия. В 1979-1990 годах работал в Харьковском инженерно-строительном институте; с 1990 года – снова в Харьковском университете. В настоящее время – профессор кафедры химического материаловедения. Разработал дискретный подход к описанию кинетики химических реакций с участием кристаллического реагента. Основные научные интересы: взаимосвязь кинетики и механизма реакций в твердых телах и на поверхности раздела фаз; возникновение глобальной формы как результат пространственно-временных взаимосвязей локальных элементарных актов; химия поверхности; прямые и обратные кинетические задачи в дискретной постановке; математическая химия.

ЗАЧЕМ НУЖНО ИЗУЧАТЬ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КРИСТАЛЛОВ?**ГОМОГЕННАЯ И ГЕТЕРОГЕННАЯ КИНЕТИКА – ЧАСТИ ЕДИНОГО ЦЕЛОГО ИЛИ "ДАЖЕ НЕ ОДНОФАМИЛЬЦЫ"?**

- Как изучают механизмы и строят модели гомогенных реакций
- Особенности кинетики гетерогенно-каталитических реакций
- Как изучают механизмы и строят модели гетерогенных реакций
- Сопоставление подходов: различия без общности

ГЕОМЕТРИКО-ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ФОРМАЛИЗМ

- Геометрические аспекты
- Вероятностные аспекты
- Формализм разбиений

ДИСКРЕТНЫЕ ИЕРАРХИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

- От элементарного акта к фигуре локализации
- От фигуры локализации к макроскопическому поведению
- Основные понятия дискретного формализма

ЧТО ДАЛЬШЕ?

Резюме. В гомогенной химической кинетике хорошо развитый аппарат объединяет все уровни микро-макро иерархии. Кинетика реакций кристаллов представляет в этом отношении противоположный полюс. В этом – один из основных корней многих проблем анализа данных. Не менее важно, что в принятом формализме не представлена кристаллическая решетка и нет возможности формулировать механизмы на атомном уровне. Изложены основные положения дискретного геометрико-вероятностного формализма, в рамках которого все три уровня микро-макро иерархии (элементарного акта; кристаллической структуры; эволюции реакционной границы) интегрированы в терминах разбиений Дирихле. Сопоставлены подходы к изучению механизмов и построению кинетических моделей в гомогенной и гетерогенной кинетике.



ЗАЧЕМ НУЖНО ИЗУЧАТЬ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КРИСТАЛЛОВ?

Только в том случае, если мы очень ясно представим себе различные аспекты возникающих задач, можно надеяться, что мы выберем разумные математические модели и применим осмысленные математические методы.

Р. Беллман

Изучение механизмов химических реакций пронизывает все разделы химии и стало общехимической кинетической культурой [1]. Но разные разделы химии отличаются по уровню этой культуры, и нельзя не признать, что реакции кристаллов проигрывают в этом отношении.

Изучение механизмов реакций кристаллов имеет сильную прикладную мотивацию: совершенствование технологий получения твердофазных материалов и дизайн принципиально новых материалов. Такие материалы являются, в частности, основой современной электронной техники: СВЧ, лазерной, радиотехники, оптики, вычислительной техники. Современный рынок устройств на основе твердофазных материалов весьма многообразен: интегральные схемы, элементы памяти ЭВМ, магнито-оптические запоминающие устройства, пьезопреобразователи, твердые электролиты. Этот список легко продолжить. Электроникой, казалось бы, сегодня никого особо не удивишь. И все же некоторые устройства поражают воображение. Гигабольшие интегральные микросхемы, основанные на пленочных технологиях, содержат миллиарды единичных функциональных элементов на 1 см^2 поверхности носителя.

В основе производства многих из таких устройств лежат тонкие закономерности химии твердого тела. Но при этом в сознании многих людей, иногда даже химиков, они в значительно меньшей степени ассоциируются с химией, чем производства лекарств, парфюмерии, красителей. И это представляется вполне естественным: химию керамики, пленок и покрытий труднее показать и объяснить, потому что мы гораздо хуже знаем механизмы соответствующих реакций. Примером может служить эффект топохимической памяти. Оксид железа (III), синтезированный из разных исходных веществ – оксалата, нитрата, сульфата и др., идентифицируется методом рентгенофазового анализа как одна и та же фаза - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В то же время образцы, полученные из разных веществ, проявляют способность участвовать в твердофазных процессах совершенно по-разному. Например, оксид железа из оксалата имеет повышенную (по сравнению с другими образцами) каталитическую активность, а синтезированный из сульфата – высокую активность к спеканию. Эти свойства достаточно хорошо воспроизводятся и слабо зависят от времени хранения синтезированных образцов. Считается, что за топохимическую память отвечает главным образом реальная кристаллическая структура. Наиболее прочна эта память в тех случаях, когда реакции протекают вдали от равновесия. Топохимическая память позволяет управлять свойствами получаемых материалов, но природа ее до конца не выяснена [2].

С недостатком понимания механизмов связано, по-видимому, и бросающееся в глаза противоречие, присущее современной литературе по химии. *"Раскройте любой учебник по общей химии, и вы легко убедитесь, что львиную долю рассматриваемых в нем химических превращений составляют реакции в газо- и жидкофазных системах. Твердофазным реакциям, т.е. реакциям с участием твердых реагентов и/или продуктов, уделяется сравнительно скромное место, хотя именно эти реакции являются основой процессов получения, эксплуатации и регенерации большинства современных материалов, будь то жаропрочные покрытия гигантских космических кораблей или миниатюрные элементы памяти быстродействующих вычислительных машин"* [3].

Твердофазные материалы весьма многообразны по своему составу, структуре и функциональному назначению [4]: высокотемпературные сверхпроводники (высокое значение критической температуры $T_c=138\text{ К}$ достигнуто для ртутьсодержащего материала $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$); материалы с колоссальным магнитным сопротивлением¹ (один из наиболее интересных примеров – $\text{La}_{0.175}\text{Pr}_{0.525}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, переходит из состояния с металлической проводимостью в состояние изолятора при изотопном замещении ^{16}O на ^{18}O); твердые электролиты (одним из новых

¹ Магнитное сопротивление – изменение электрического сопротивления образца в приложенном магнитном поле. Термин «колоссальное» означает изменение сопротивления примерно на 8 порядков

материалов здесь является BiCuVO_x , при температурах 300-700 °С кислородная проводимость на два порядка превышает проводимость других типов кислородных проводников); наноматериалы (с которыми в последнее время связывают, в частности, перспективы создания одно-электронных устройств и дальнейшей миниатюризации электронных приборов); биокерамика (на основе гидроксипатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ получены имплантаты, функционирование которых приближается по своему механизму к процессам самоорганизации в сложных неравновесных системах).

Несмотря на довольно впечатляющие успехи в этой области, многие из используемых в настоящее время материалов получены по традиционным методам «его величество случай» и «проб и ошибок». Однако, по мнению экспертов, возможности тактических методов в этой области исчерпаны, и наступила пора стратегических [5]. Надежды на дальнейшие успехи связываются, прежде всего, с более глубоким пониманием механизмов реакций.

В то время как дизайн материалов (расчет физико-химических свойств сложных структур и предсказание новых, еще неизвестных систем) достаточно развит и строится из первых принципов, дизайн процессов сильно отстает от этого уровня. Речь идет о принципиальном отставании: механизмы реакций зачастую не сформулированы на химическом уровне должным образом, а потому моделируются и оптимизируются просто в физико-геометрических терминах. При этом квантово-химическая природа реакций никак не принимается во внимание. В этом несложно убедиться, просмотрев современные учебники по материаловедению.

В литературе все чаще встречаются примеры того, как детальное знание механизма химической реакции позволяет радикально изменить технологию. Один из таких примеров приведен в [6]. Традиционный реактор для полимеризации изобутилена с теплообменниками и мощными насосами-мешалками, высотой в два этажа, удалось заменить трубчатым реактором диаметром 3-5 см и длиной 2-10 м, без перемешивающих устройств, а иногда и без специального охлаждения. При этом производительность нового реактора в несколько раз выше. И хотя при его разработке, безусловно, потребовались макрокинетические расчеты и пилотные эксперименты, в основе всего лежит знание детального химического механизма полимеризации изобутилена.

Такие примеры рельефно подчеркивают отсутствие адекватного аппарата, который позволял бы сочетать кинетические и макрокинетические расчеты для твердофазных реакций. Еще в 1920-е годы считалось, что твердофазные реакции невозможны в принципе, а наблюдаемый результат взаимодействия двух твердых реагентов обусловлен образованием расплава на границе раздела фаз. Сегодня одно из стратегических направлений химии и химической технологии – переход к твердофазному синтезу и уход от жидких и газовых сред, которые, в частности, являются источниками загрязнения окружающей среды. Это существенно повышает интерес к механизмам твердофазных реакций. Твердофазный синтез нередко высокотемпературный. Если понимать его механизм, то можно целенаправленно вводить энергию и тем самым добиваться получения продуктов заданного состава и структуры.

Наряду с прикладной, имеется не менее сильная академическая мотивация. Кристаллический реагент одновременно является средой протекания реакции, и эта среда в ходе реакции исчезает. Мы не имеем аналогий в других, более развитых разделах химической кинетики. В кристалле реакция протекает в реакционной зоне, которая формируется в результате локального повышения его реакционной способности. Реакционная зона в ходе реакции перемещается, изменяя свою протяженность. Это приводит к необходимости учитывать геометрические закономерности реакций. Изучение механизмов таких реакций интересно с точки зрения пространственно-временных взаимосвязей элементарных актов, что обуславливает принципиально иные соотношения «микро-макро» и принципиально иную природу неоднозначности во взаимосвязи наблюдаемой кинетики и механизма. Это тесно связано с современными теориями сложных систем, симметрии, синергетики.

Элементарный акт реакции не является изолированным и в жидкой фазе. В этом случае влияние среды учитывается в рамках стохастической теории Крамерса на основе уравнений Ланжевена [7]. Но ситуация в кристалле принципиально отличается. Речь идет не просто об усредненном влиянии среды. Оценки толщины реакционной зоны лежат в интервале 10÷200 мкм [8]. Реакционная зона сильно анизотропна; по разные стороны от нее находятся существенно разные фазы, сильно влияющие на ход реакции и постоянно перемещающиеся в результате реакции. Форма реакционной зоны и ее эволюция обусловлены пространственно-

временными взаимосвязями элементарных актов. Понять, каким именно образом в ходе реакции рождается геометрическая форма – одна из наиболее сложных и интригующих задач. В этом аспекте изучение механизмов реакций кристаллов смыкается с междисциплинарной проблемой "Рост и форма", которая восходит к известной книге [9] и бурно развивается в настоящее время [10-12].

Дополнительным стимулом служат внутренние противоречия существующего геометрико-вероятностного формализма. Наиболее ярко они проявили себя при становлении неизотермических методов кинетического анализа. Сложилась ситуация, когда два десятка моделей в равной степени удовлетворяли одному и тому же набору неизотермических кинетических данных [13]. Совершенствование методов анализа данных в рамках существующего подхода позволило лишь в определенной степени исправить ситуацию, но это не является принципиальным решением проблемы, которая остается открытой.

На сегодняшний день прикладная и академическая мотивации довольно сильно разнонаправлены. Прикладные задачи предполагают исследование дисперсных образцов, смесей, композитов; набор объектов исследования определяется их практическим использованием. Такие исследования преобладают, и не только потому, что почва для них более благодатна. Слишком велика дистанция между микроскопическим уровнем элементарного акта химического превращения и макроскопическим уровнем наблюдаемого кинетического поведения. Но, несмотря на это, число работ, направленных на изучение элементарных актов химических реакций с участием кристаллического реагента, все время возрастает. Это обусловлено как общими тенденциями химической кинетики, так и прагматичным пониманием перспектив тонкого управления процессами, представляющими технологический интерес. Для изучения механизмов необходимо включать в круг исследований тщательно подготовленные монокристаллы и выбирать объекты с точки зрения возможности глубокой интерпретации результатов. Реакционную границу в принципе невозможно сделать такой доступной прямым спектральным наблюдениям, как в свое время удалось сделать чистую поверхность твердого тела. Это значит, что в исследованиях механизмов на реакционных границах удельный вес кинетических исследований с необходимостью будет высоким, значительно большим, чем в гомогенной кинетике. Это, в свою очередь, существенно меняет требования к аппарату. Сейчас аппарат гетерогенной кинетики устроен принципиально по-иному, чем в остальных разделах химической кинетики. В частности, он в гораздо меньшей степени ориентирован на изучение химических механизмов.

ГОМОГЕННАЯ И ГЕТЕРОГЕННАЯ КИНЕТИКА – ЧАСТИ ЕДИНОГО ЦЕЛОГО ИЛИ "ДАЖЕ НЕ ОДНОФАМИЛЬЦЫ"?

Доказательства механизмов в химической кинетике меньше всего напоминают математические доказательства и больше похожи на доказательства в кодексе законов.

П. Эткинс

Представления о механизмах химических реакций и об их кинетических закономерностях формировались в истории химии параллельно, все теснее переплетаясь друг с другом. На протяжении XX ст. взгляды на взаимосвязь кинетики и механизма претерпевали значительные перепады из одной крайности в другую, завершившиеся признанием принципиальной неоднозначности этой взаимосвязи и утверждением новой стратегии изучения механизмов, которая оказалась созвучной общефилософским дискуссиям по проблемам дискриминации гипотез и множественности моделей. В рамках этой стратегии химическая кинетика – один из неотъемлемых методов изучения механизмов, а механизм реакции – основа построения адекватной кинетической модели.

Концептуальный и математический аппарат гомогенной кинетики сложился в самой значительной степени в русле разгадывания взаимосвязи кинетики и механизма. Он адекватен задаче изучения механизмов и сейчас интенсивно совершенствуется в этом направлении. Этого никак

нельзя сказать об аппарате кинетики гетерогенных² реакций (за исключением кинетики гетерогенно-каталитических реакций). Заимствованный из теории кинетики фазовых переходов первого рода, он не дает возможности адекватно формализовать представления о механизмах на атомном уровне. Судя по ссылкам в современной литературе, некоторые весьма близкие направления "не видят друг друга". В вузовских учебниках по химической кинетике этот раздел излагается – если вообще излагается – очень сжато и безотносительно к остальным. Специальные монографии нетрудно пересчитать по пальцам.

Таким образом, концептуальные и математические аппараты двух смежных разделов химической кинетики формировались совершенно по-разному и в настоящее время сильно отличаются по своей глубине, степени развитости и возможностям в плане анализа данных, а главное – по химической специфичности. Аппарат гетерогенной кинетики, как будет показано ниже, не позволяет адекватно отображать химические закономерности реакций кристаллов. Неестественность сложившейся ситуации подчеркивается также тем, что аппарат кинетики гетерогенно-каталитических реакций разработан в основном по образу и подобию аппарата гомогенной кинетики, и с гетерогенной кинетикой практически никак не сопрягается. Водораздел проходит здесь, и кинетика гетерогенно-каталитических реакций оказывается по одну сторону с гомогенной кинетикой, а гетерогенная кинетика – по другую.

Могут ли и должны ли эти две линии сойтись в перспективе? И если да, то каким образом?

Как изучают механизмы и строят модели гомогенных реакций

Несмотря на Эйринга и Аррениуса, химическая кинетика – это сплошная неразбериха. Но сквозь всю путаницу усложнений просвечивает один мощный луч надежды. Многочисленные последовательные, конкурирующие и обратные реакции сами по себе являются простыми мономолекулярными или бимолекулярными реакциями, которые в принципе подчиняются простым законам. Мы боремся, следовательно, не столько с первичными стадиями, сколько с задачей их взаимной увязки для того, чтобы объяснить наблюдаемые факты и сделать практические предсказания

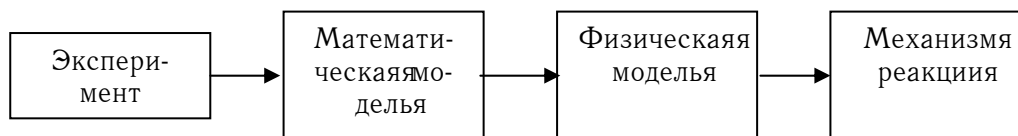
Ф. Даниэльс

Приведенная цитата точно и ярко характеризует методологию гомогенной химической кинетики, сложившуюся к середине XX ст. В самых общих чертах она выглядит следующим образом. Есть исходные реагенты, конечные продукты и промежуточные вещества (интермедиа-ты). Этому набору частиц соответствует набор элементарных (протекающих с преодолением единственного потенциального барьера) стадий, посредством которых исходные реагенты превращаются в продукты. Каждая элементарная стадия характеризуется константой скорости, и для нее справедлив ЗДМ. Стадия может быть мономолекулярной, бимолекулярной или тримолекулярной. Совокупность всех стадий и констант скоростей – это механизм процесса. Сопряжение стадий задается матрицей механизма. Она определяет систему дифференциальных уравнений, которую анализируют численно или качественно, и результаты сопоставляют с экспериментальными данными. При этом может решаться одна из двух задач. Прямая кинетическая

² Этот очень широкий термин закрепился за кинетикой реакций с участием твердого реагента благодаря монографиям [14,15,16]. Для дифференцированного изложения необходимо провести грани между реакциями монокристаллов и порошков, реакциями между твердыми реагентами и между твердым реагентом и флюидом, реакциями матричной изоляции и т.д. Окончательной устоявшейся терминологии пока нет ни в русском, ни в английском языках. Есть термин «топохимические реакции», подчеркивающий локализацию реакции на границе раздела; он в равной мере относится к реакциям монокристаллов и порошков. Есть относительно недавно появившийся термин «реакции кристоллиза», подчеркивающий разрушение решетки. Термин «твердофазные реакции», который соответствует английским терминам "reactions in the solid state" и "reactions in solids" закрепился в русском языке за реакциями между двумя твердыми реагентами. В разных контекстах пока используются разные термины. Мы будем придерживаться устоявшейся практики, уточняя терминологию по мере необходимости.

задача: константы скоростей стадий заданы и требуется рассчитать зависимости изменений концентраций реагентов и продуктов со временем. Обратная кинетическая задача: восстановить константы скоростей стадий исходя из экспериментальных данных и схемы реакции.

В рамках этих представлений сложилась стратегия изучения механизмов и построения кинетических моделей, которую сегодня принято называть "традиционной" [17,18]:



Ставится кинетический эксперимент, а затем, исходя из полученных данных, расшифровывается механизм; экспериментальные данные при этом никак не уточняются. Эта стратегия использовалась в течение десятилетий, позволила расшифровать механизмы некоторых важных и интересных реакций, но со временем накопление материала в ее рамках привело к осознанию двух принципиально важных положений:

- ⇒ практически всегда можно предложить более одного механизма, соответствующего наблюдаемой кинетике;
- ⇒ один и тот же механизм при разных допущениях о соотношении скоростей стадий приводит к разным кинетическим уравнениям.

Эти положения не укладывались не только в рамки, привычные в то время для химика, но и в принятые рамки методологии науки (см., например, [19]). Считалось, что у каждой реакции имеется единственный механизм, и этот механизм в принципе может быть однозначно установлен путем дискриминации существующих гипотез относительно экспериментальных данных.

Такая ситуация в химической кинетике, многими исследователями воспринимавшаяся как кризисная, совпала по времени с появлением философских работ [20,21], посвященных методологии науки, а также ряда публикаций, ставящих под сомнение, что описание природы может быть в принципе редуцировано к небольшому числу фундаментальных законов или принципов [22,23]. Несмотря на острую дискуссионность, в химической кинетике эти работы оказались востребованными достаточно быстро³.

В этой связи необходимо подчеркнуть, что химическая кинетика существенно нелинейна. Обсуждение фундаментальных методологических проблем многомодельности⁴ и доказательности гипотез⁵ не случайно возникло в контексте трудностей построения нелинейных по параметрам моделей. С нелинейностью связаны многие чисто математические аспекты, которые могли оказаться причиной "кризисной ситуации", такие как неоднозначность процесса оценивания параметров модели и недостатки дискриминационных процедур. Однако анализ всех этих факторов привел к выводу, что "... результаты изучения механизма явлений следует представлять не одной моделью, а множеством моделей" [24].

Этот вывод оказал в свое время дифференцирующее воздействие, разделив исследователей на небольшое число сторонников и большое число противников. В целом сложившаяся ситуация поначалу резко изменила отношение к химической кинетике как инструменту исследования механизмов реакций, и маятник резко качнулся в сторону изучения интермедиатов спектральными методами. Однако надежда на то, что, зная все интермедиаты, можно установить

³ В том числе в работах советских авторов [24], несмотря на то, что работы Поппера было не принято цитировать из-за его книги [25].

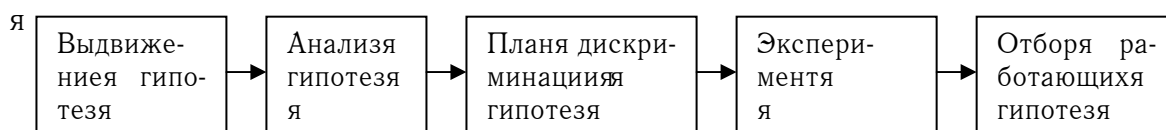
⁴ Природа – это взаимосогласованная паутина, и ее можно описать только комбинацией внутренне согласованных моделей, ни одна из которых не является более фундаментальной, чем другая. Эта философия "bootstrap" (стягивающаяся шнуровка) [26] противопоставляется традиционной парадигме [19], согласно которой природа управляется некоторыми единственно возможными законами, и научно поставленный эксперимент позволяет обнаруживать эти законы.

⁵ Согласно [20] гипотеза ни при каких обстоятельствах не может быть подтверждена экспериментально; ее можно отвергнуть, если она противоречит эксперименту; если же гипотеза не противоречит эксперименту, она остается открытой для дальнейшей проверки. При этом в результате дискриминации гипотез остается не одна, а некоторое множество работающих гипотез. Интересно, что такой подход к научному исследованию был достаточно четко обоснован еще в XIX в [27].

механизм, тоже себя не оправдала. Достаточно быстро стало понятно, что ни одно утверждение о механизме не может быть приемлемым до тех пор, пока не будет показано, что оно соответствует наблюдаемой кинетике [17,18].

Убедительный пример нередко оказывает большее влияние на науку, чем сложные теории. Обсуждаемые проблемы наглядно характеризует следующий эксперимент, проведенный в 1983 году [28]. Его организаторы взяли один из известных механизмов синтеза метанола из CO и H₂ и симулировали "экспериментальные данные" с реалистично заданными константами скоростей стадий. Эти данные были предложены для анализа экспертам из университетов и фирм 19 стран. Ими было построено более двух десятков кинетических моделей, ни одна из которых даже в общих чертах не соответствовала исходному механизму.

В результате понимания роли кинетических исследований при изучении механизмов и анализа указанных принципиальных проблем выкристаллизовалась новая стратегия [17,18]:



В отличие от традиционной, новая стратегия начинается не со "стихийного эксперимента", а с выдвижения гипотез. Это – существенно неформальный процесс, зависящий не только от накопленных знаний, но и от воображения исследователя. В настоящее время изучаются механизмы, включающие тысячи стадий и сотни интермедиатов. Поэтому для облегчения этого этапа разработаны специальные алгоритмы и программы [29]. Совокупность выдвинутых гипотез подвергается всестороннему критическому анализу, позволяющему отбросить часть из них из теоретических соображений. Для оставшихся планируется дискриминирующий эксперимент, разумеется, не только кинетический. В конце концов, остается несколько работающих гипотез, которые не противоречат имеющимся экспериментальным данным и открыты для дальнейшей проверки и уточнения.

Этот же подход распространен и на кинетику гетерогенно-каталитических реакций.

Особенности кинетики гетерогенно-каталитических реакций.

Поверхность – порождение дьявола

В. Паули

я

Аппарат этого раздела химической кинетики объединяет основные идеи гомогенной кинетики и теорию реакций на неоднородных поверхностях [30]. Он позволяет включать в рассматриваемые механизмы стадии адсорбции, десорбции и поверхностной диффузии. Но поверхность при этом рассматривается как неизменная арена действия, на которой имеется определенное количество (в общем случае неэквивалентных) центров. В последние годы это все больше приходит в противоречие с современными представлениями о поверхностях твердых тел.

В соответствии с этими представлениями структура поверхности динамична, она подстраивается под химическое окружение. Это приводит к локальному или масштабному изменению структуры; атомы поверхности при этом смещаются иногда на расстояния порядка нескольких длин связей [31]. Современные исследования показывают, что одна и та же поверхность ведет себя по-разному по отношению к различным газообразным реагентам. Например, в окислительной атмосфере (сжигание метана) структура поверхности платины претерпевает одни изменения, а в восстановительной (гидрогенизация ненасыщенных углеводородов) – совсем другие; причем современные экспериментальные методы дают достаточно подробную информацию об этих изменениях структуры [31]. И в том, и в другом случае получается поверхность, активная по отношению к определенной реакции. Недавно показана роль реконструкции поверхности Pd(110) в образовании поверхностной формы кислорода и установлении колебательных режимов каталитического окисления CO [32].

Взаимное подстраивание каталитического центра и субстрата хорошо известно в ферментативном катализе – наиболее эффективном из всех видов катализа. Например, при работе фер-

мента карбоксипептидазы, отщепляющей аминокислотные остатки с С-конца полипептидной цепи, остаток тирозина, входящий в состав активного центра, разворачивается на 180° , проделав путь 12 Å. При этом фермент и субстрат подстраиваются друг к другу [33]. В чем-то аналогичные взгляды начинают складываться и в химии поверхности. С этой точки зрения высокая каталитическая активность нанокластеров обусловлена их способностью подстраиваться к адсорбированной частице; на поверхности этот процесс легче происходит в области дефектов кристаллической структуры. Важную роль играет не только размер наночастиц, но и среднее расстояние между ними [34]. Возможность судить об изменениях "субстрата" дает спектроскопия отдельных адсорбционных комплексов [35].

Формально теория реакций на неоднородных поверхностях позволяет учесть изменения поверхности в ходе реакции, но только в совокупности с биографической неоднородностью и взаимным влиянием адсорбированных частиц. А главное – не в терминах кристаллической структуры поверхности. Поэтому, хотя в этой области химической кинетики широко используется рациональная стратегия, включить структурные соображения в гипотезы механизмов возможности нет. В то же время пространственная организация катализа на микроуровне относится к числу перспективных направлений [36]. Не исключено, что некоторое охлаждение специалистов в области катализа к кинетическим моделям, отмечаемое в последнее время [36], отчасти связаны с таким положением дел. Это, пожалуй, один из наиболее сильных стимулов к тому, чтобы аппараты различных разделов химической кинетики разрабатывать с единых позиций.

Как изучают механизмы и строят модели гетерогенных реакций

Геометрия заслонила природу
П.Я. Чаадаев⁶

Если в гомогенной кинетике формализовать ту или иную гипотезу химического механизма реакции – не проблема, то для реакций в кристаллах такой возможности просто нет, ни в рамках Вагнеровского [37], ни в рамках геометрико вероятностного [38] формализмов, описывающих кинетику процессов на твердых реакционных границах раздела фаз.

Вагнеровский подход распространяется, главным образом, на плоские границы типа приведенной на рис. 1. Вопрос о том, как формируется такая плоская граница, выходит за рамки подхода, и поэтому в экспериментальных исследованиях плоские границы готовят специальным образом. Одно из основных положений подхода состоит в том, что реакции на границе раздела фаз протекают значительно быстрее, чем процессы диффузии через слой продукта, и поэтому на границах фаз устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Это позволяет использовать аппарат неравновесной термодинамики. Вагнеровский подход достаточно хорошо развит на микроскопическом уровне, но является чисто диффузионным. По-видимому, именно это в первую очередь определило тот факт, что он нашел большее понимание у физиков, нежели у химиков: в диффузионном режиме химические механизмы изучать невозможно, и термин "механизм" подразумевает подвижность различных дефектов в кристалле. Недавние исследования [39, 40] дают основания думать, что такие границы в действительности продвигаются импульсно. Импульсный режим мог бы дать представление о процессах на самой границе раздела, но для его воспроизводимого изучения нужно большее временное разрешение, а для объяснения наблюдаемых закономерностей – более детальное знание структуры границы.

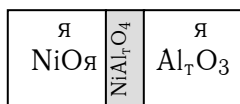


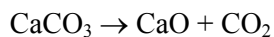
Рис.1. Пример реакции Вагнеровского типа.

Наряду с этим есть большой класс реакций кристаллов, которые могут протекать в кинетическом режиме. Это реакции термического разложения. В отличие от реакций Вагнеровского типа, в этом случае нет плавного перехода от кристаллической фазы реагента к кристаллической фазе продукта; в ходе реакции не сохраняется ни одна из подрешеток кристаллической

структуры реагента; локального термодинамического равновесия на границе раздела нет. Теория таких реакций развита хуже, но они представляются более перспективными с точки зрения

⁶ Эти слова П.Я. Чаадаев написал на полях книги Ж.Б. Буо "Précis élémentaire de physique expérimentale"

Первое положение сформулировал еще Лэнгмюр [41]. Его рассуждения – блестящий пример "доказательства от противного": если бы это было не так, то в ходе реакции образовывались бы не индивидуальные фазы, а их твердый раствор. Лэнгмюр рассматривал реакцию термического разложения карбоната кальция



Тот факт, что реакции с участием твердого реагента протекают не во всем объеме реакционной системы, а локализованы в пределах реакционной зоны, подчеркивает термин «топохимические реакции». Это положение, являющееся одним из основных в кинетике топохимических реакций, вводит в ее обиход геометрию.

Таким образом, реакция начинается с образования некоторого числа зародышей и далее локализуется на постоянно растущей поверхности этих зародышей, которая представляет собой реакционную зону (поначалу многосвязную). В дальнейшем новые зародыши образуются только в областях, свободных от фазы новообразований. По мере роста зародыши начинают сталкиваться. При этом в направлении столкновения их рост прекращается, а в остальных – продолжается до последующих столкновений. Необходимость учитывать случайные столкновения случайным образом расположенных зародышей вводит в обиход топокинетики вероятность.

Математический аппарат топокинетики начал формироваться с чисто геометрического описания ансамбля растущих зародышей [46]. Но возможность использовать модели для описания экспериментальных данных появилась только после того как была решена задача учета случайных столкновений случайным образом расположенных зародышей [47]. Математические аспекты этого принципиально важного для топокинетики шага обсуждаются в следующем разделе. Окончательное уравнение для временной зависимости степени превращения α имеет вид:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

XX

Я

предполагается постоянной, d – размерность реакционного пространства, s – фактор формы зародыша. Это уравнение, впервые полученное в 1937 году [47], и сегодня является одним из основных в практике анализа экспериментальных данных. В топокинетики его обычно называют уравнением Аврами-Ерофеева. Впервые оно было получено для описания процессов кристаллизации расплава стали.

Такое заимствование уравнения из теории фазовых переходов совершенно естественно в том отношении, что в обоих случаях процессы идут по механизму образования, роста и столкновения зародышей. При этом понятно, что системы с химическим взаимодействием гораздо сложнее во многих отношениях. Но дальнейшее развитие формализма пошло не по пути учета химических закономерностей, а по пути уточнения геометрических аспектов для дисперсных образцов. Первый шаг в этом направлении – решение задачи для одного зерна исходного реагента в качестве реакционного пространства с последующим переходом к полидисперсной системе. Рассматривается случайное образование зародышей на поверхности зерна с последующим их ростом вглубь. Однако даже для случая одной сферической частицы два различных подхода [48] и [49] привели к громоздким интегралам, которые не берутся в конечном виде и не нашли практического применения. Позже детальный анализ показал, что строгое решение этой задачи не имеет даже в простейшем плоском случае [50].

Столь резкое возрастание математических трудностей привело к многочисленным попыткам модифицировать уравнение (1) путем введения подгоночных параметров. Например, в [51] было предложено использовать для интерпретации экспериментальных данных по термическому разложению солей уравнение

$$\alpha(t) = 1 - e^{-kt^v - kt^{v+1}} \quad (2)$$

т.е. в показателе экспоненты по сравнению с уравнением (1) добавлен еще один член (в противоположность величине d в (1), v в этом уравнении – формальный подгоночный параметр). Уравнения порядка реакции были попросту заимствованы из гомогенной кинетики. В итоге в обиходе топокинетики появилось десятка два моделей, различных по своей обоснованности. Наиболее известные приведены в таблице 1. Обращает на себя внимание, что эти модели гораздо проще моделей, используемых для описания гомогенных реакций, тогда как реакции гораздо сложнее.

Сказанное можно подытожить следующим образом. Попытки адаптировать в топокинетики заимствованный из теории фазовых переходов подход привели к двум крайностям практически без золотой середины между ними. С одной стороны – чрезмерно сложные модели [48,49], которые не нашли применения в практике кинетического анализа; с другой – множество чрезмерно упрощенных моделей, как строго обоснованных (например, (1)), так и содержащих подгоночные параметры, не имеющие внятной интерпретации (например, (2)).

Практика применения такого набора моделей выявила со временем их статистическую неразличимость. Это было продемонстрировано следующим образом [52]. Из всех используемых моделей выбиралась одна, и рассчитывался набор численных данных при разумных значениях параметров. Затем в этот набор данных вносились поправки, имитирующие небольшие погрешности эксперимента. После этого смоделированные таким образом «экспериментальные данные» анализировались с привлечением всех моделей в рамках обычного статистического анализа. В результате процедуры дискриминации находится, как правило, совсем не та модель, с помощью которой смоделировался тестовый набор исходных данных.

При значительном сходстве с упоминавшейся ситуацией в гомогенной кинетике, есть и принципиальные отличия. Главное из них состоит в том, что существенно различные исходные представления о механизме могут приводить к одному и тому же кинетическому уравнению. Пример этому приведен в [53]. Хорошо известное в гетерогенной кинетике уравнение

$$kt = \ln(\alpha / (1 - \alpha)) \quad (3)$$

может быть получено исходя из предположений, что реакция протекает по автокаталитическому гомогенному механизму, по цепному механизму самоускоряющегося самодиспергирования, по цепному радикальному механизму, по диффузионному механизму. Много таких примеров приведено в [14].

Таблица 1. Кинетические уравнения, применяющиеся для описания твердофазных реакций

№	Дифференциальная форма $\frac{d\alpha}{dt} =$	Интегральная форма $kt =$	Принятое название
1	$k\alpha^{-1}$	$\frac{\alpha^2}{2}$	Одномерная диффузия
2	$k\alpha$	$\ln \alpha$	Экспоненциальный закон
3	$k\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Степенной закон; $n=2$
4	$k\alpha^{2/3}$	$\frac{3}{2}\alpha^{1/3}$	Степенной закон; $n=3$
5	$k\alpha^{3/4}$	$\frac{3}{4}\alpha^{1/4}$	Степенной закон; $n=4$
6	k	α	Линейный закон
7	$k(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Сжимающаяся площадь
8	$k(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Сжимающийся объем
9	$k(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	Первый порядок
10	$k(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$	Второй порядок
11	$k(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	КЕКАМ ⁸ ; $n=2$
12	$k(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	КЕКАМ; $n=3$
13	$k(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$4[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	КЕКАМ; $n=4$
14	$n\alpha(1-\alpha)$	$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}$	Праут-Гомпкинс
15	$k[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	Двумерная диффузия
16	$k[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Трехмерная диффузия
17	$k[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\frac{3}{2}\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3}\right]$	Гистлинг-Браунштейн

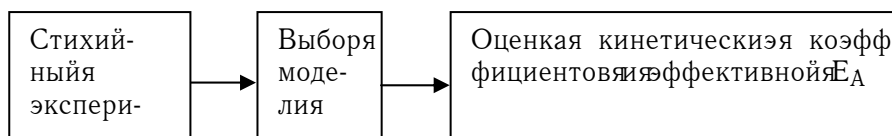
Таким образом, неоднозначность взаимосвязи кинетики и механизма в этом случае сложнее. При ее анализе, так же как и в гомогенной кинетике, прозвучали идеи комплиментарности моделей. Однако авторы [54] подчеркнули принципиальную возможность двух вариантов: (1) ни одна из моделей в отдельности не описывает реакцию, и поэтому необходимо использовать несколько комплементарных моделей; (2) рассматриваемые модели различаются по своей математической форме намного больше, чем по физическому содержанию. По результатам изучения всего множества моделей с использованием методов функционального анализа они склонились ко второму варианту.

Стала понятна ограниченность традиционной стратегии анализа данных. Так же, как и в гомогенной кинетике, она со временем изменилась. Однако это изменение было вызвано не столько изложенными соображениями, сколько существенным смещением акцентов на неизотермический эксперимент (проведение реакции в условиях программируемого нагрева). Заметим, что в гомогенной кинетике неизотермический эксперимент не играет такой роли, как в топокинетики. С переходом к неизотермическому эксперименту связывались надежды на раз-

⁸ Это уравнение упоминается в литературе по гетерогенной химической кинетике под различными наименованиями. Аббревиатура КЕКАМ означает уравнение Колмогорова – Ерофеева – Казеева – Аврами – Мампеля.

решение основных проблем анализа данных в топокинетике, однако на первом этапе такой переход только усложнил ситуацию. При использовании существующего арсенала моделей для анализа неизотермических данных выяснилось, что во многих случаях ни одной кинетической модели из почти двух десятков не может быть отдано предпочтение перед другими [13].

Именно это вынудило перейти от традиционной стратегии

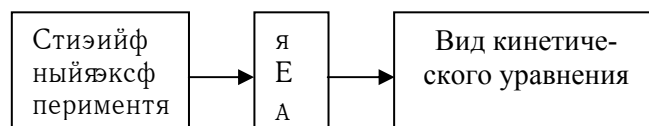


к двум новым подходам: model-free (isoconversional) и NPK. Устоявшихся терминов в русском языке для них пока нет.

Основная идея метода равных степеней превращения (model-free, isoconversional) [55,56] – оценить энергию активации E_a и предэкспоненту A , не конкретизируя вид кинетического уравнения. Для этого при различных скоростях нагрева β фиксируют температуру, при которой достигается заданное значение степени превращения α . Основные величины в этом случае связаны между собой соотношением

$$\ln(\beta) = \ln \left[A \frac{f(\alpha)}{(d\alpha/dT)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Тангенс угла наклона зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T$ дает значение $-E_a/R$ при заданном α . Это значение не зависит от конкретного вида кинетического уравнения $f(\alpha)$, которое может быть уточнено на следующих стадиях анализа данных. Новая стратегия выглядит следующим образом



Одна из основных проблем использования этого метода заключается в том, что энергия активации нередко зависит от степени превращения.

Основная идея метода NPK (non-parametric kinetics) [57,58] – трансформировать имеющиеся неизотермические данные в изотермические. Для этого исходные данные дискретизируются и представляются в виде матрицы, строки которой соответствуют различным степеням превращения $\alpha_1 \dots \alpha_n$, а столбцы – различным температурам $T_1 \dots T_m$. Метод основывается на предположении, что скорость реакции может быть представлена как произведение двух независимых функций $f(\alpha)$ и $f(T)$. В дискретном варианте эти функции представляются как вектор-столбцы

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \{f(\alpha_1)f(\alpha_2) \dots f(\alpha_n)\}^T \\ \mathbf{b} &= \{f'(T_1)f'(T_2) \dots f'(T_m)\}^T \end{aligned} \quad (5)$$

Скорость реакции может быть записана как их произведение $\mathbf{W} = \mathbf{ab}^T$. Для нахождения векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ используется метод разложения по сингулярным значениям. В рамках этого метода определение энергии активации также не зависит от конкретного вида кинетического уравнения. Отметим, что его появление – это в каком-то смысле возврат к практике изотермического кинетического анализа.

Использование этих двух методов привело к выводу, что составляющие "кинетического триплета" (кинетическое уравнение, энергия активации, предэкспонента) по отдельности неинформативны. Поэтому речь идет только о последовательности, в которой они определяются, а не об отказе от кинетических уравнений.

Представление о современном состоянии дел дает масштабный проект "Вычислительные аспекты кинетического анализа (Computational Aspects of Kinetic Analysis)", проведенный Международной конфедерацией по термическому анализу и калориметрии (ICTAC) [13]. В его рамках большой коллектив специалистов, по сути, вернулся ко всем основным нерешенным проблемам, так или иначе обсуждавшимся ранее в литературе. По своему замыслу проект переключи-

кается с обсуждавшимся в разделе о гомогенных реакциях. Участникам были предложены реальные экспериментальные данные по термическому разложению перхлората аммония и карбоната кальция (изотермические и неізотермические), а также симулированные данные, рассчитанные исходя из определенных моделей. На основании сопоставления различных подходов к анализу данных и полученных результатов была предпринята попытка оценить реальные возможности кинетического анализа и, главное, предсказать основные тенденции его развития.

Отметим вначале те выводы и тенденции, которые созвучны основным направлениям развития кинетики гомогенных реакций. В качестве одной из основных тенденций прогнозируется изучение механизмов многостадийных топохимических реакций. При этом подчеркивается необходимость сместить акценты с вычислительных аспектов кинетического анализа на лучшее планирование экспериментов с целью изучения закономерностей перераспределения химических связей, ведущего к образованию новых веществ [13]. В экспериментальном плане большой интерес представляет новый метод CRTA (Control Rate Thermal Analysis, термический анализ при контролируемой скорости), который позволяет проводить реакцию в контролируемых мягких условиях и сочетать кинетические исследования с локальными [59].

Некоторое недоумение вызывает то, каким образом реализовано моделирование многостадийных реакций. Представление об этом дает следующий пример. Изотермическое разложение перхлората аммония моделируется как две параллельные «стадии», одна из которых описывается уравнением (1) (найденно значение параметра $n=3.56$), а вторая – формальным уравнением второго порядка ($n=0.19$) [60]. Такое сочетание уравнений ничем не мотивировано. Рассматривая те же стадии как последовательные, тот же автор получил для уравнения (1) $n=3.10$ и для уравнения второго порядка $n=0.21$. Полученные значения очень близки. Столь же близкие значения получаются и для эффективной энергии активации: 66.9 и 66.5 кДж/моль соответственно. Таким образом, две модели (две последовательные стадии и две параллельные стадии) оказываются недискриминируемыми. Приведенный пример не единичен. В проекте можно найти много комбинаций известных моделей.

Показатель степени в уравнении (1) по своему смыслу должен быть целым – это размерность реакционного пространства. В последнее время встречается интерпретация нецелого результата как фрактальной размерности. Теория фракталов [61,62], быстро найдя разнообразное применение в гетерогенной химии [63], не обошла и гетерогенную химическую кинетику [64–66]. Но в случае геометрико-вероятностных моделей она оправдывает дробность показателей в уравнениях лишь на первый взгляд. С формальной точки зрения, сложную проблему представляет согласование представлений о фракталах с жестким требованием выпуклости зародыша. С вычислительной точки зрения дробная размерность вполне может быть просто следствием нарушения условий применимости модели, а не свидетельством фрактальной размерности границы раздела. Если все же есть основания предполагать образование фракталов, то возникает еще один вопрос – в результате чего они образуются. Фракталы в большей степени характерны для диффузионной кинетики [63], а геометрико-вероятностные модели с диффузией несовместимы [50]. Сказанное, конечно, не отрицает интересных аспектов гетерогенной кинетики, связанных с фракталами. Но существующий формализм не приспособлен для обсуждения этих аспектов.

За многочисленными нюансами развития топокинетики важно не упустить, что ни один из подходов, ни одна из моделей не позволяет обсуждать вопрос о том, каким именно образом химические взаимодействия обеспечивают возникновение и эволюцию реакционной зоны в твердом образце. Немного перефразируя Чаадаева, можно сказать, что в рамках сложившегося формализма геометрия полностью заслонила химию.

Сопоставление подходов: различия без общности

Англия и Америка – это две страны, которые разделяет один язык.

Б. Шоу

Я

С гомогенной и гетерогенной кинетикой дело обстоит наоборот: языки этих двух смежных разделов химической кинетики совершенно различны.

Современная гомогенная кинетика работает с достаточно сложными механизмами. Кинетическая модель – это система нелинейных дифференциальных уравнений, число которых в общем случае равно числу элементарных стадий, включенных в механизм. Переменные модели – концентрации химических веществ. Основные проблемы связаны с формулировкой адекватного набора механизмов и с корректным анализом нелинейных систем дифференциальных уравнений, но не с формализацией того или иного механизма.

Топокинетика вкладывает в термин "механизм" иной смысл. Это не химический механизм, а геометрико-вероятностные закономерности образования и эволюции реакционной границы раздела. Кинетическая модель – одно уравнение, как правило, чрезмерно упрощенное, нередко применяемое в интегральном виде. Переменная модели – степень превращения α , определенная в терминах геометрических вероятностей и, как правило, не соотнесенная с какими-либо химическими понятиями.

Химическая кинетика явилась поставщиком важных идей и интересных объектов синергетики [67,68]. Достаточно упомянуть колебательные химические реакции [69]. В свою очередь, она значительно обогатилась в результате бурного развития общих методов исследования нелинейных систем [70]. На рубеже XX-XXI вв. она оказалась естественно интегрированной в рамки этих интенсивно развивающихся междисциплинарных направлений, что в значительной степени определяет тенденции ее дальнейшего развития. Но это относится только к кинетике гомогенных и гетерогенно-каталитических реакций, тогда как ситуацию в смежной области даже некоторые из ее безусловных лидеров характеризуют как стагнацию [71].

И все же интуиция химика подсказывает, что при всех различиях гомогенные и гетерогенные реакции имеют гораздо большую общность, чем используемые для их описания формализмы. Любая химическая реакция – это некоторая совокупность элементарных актов. И это побуждает искать точки соприкосновения и взаимосвязи.

Рис. 2 - это взгляд на развитие химической кинетики Д. Хершбаха, одного из авторов метода молекулярных пучков (Нобелевская премия 1986 г.). "Три эры в развитии химии изображены в виде возвышающихся друг над другом гор, поскольку эра термохимии явилась предпосылкой наступления эры структуры, а вместе они лежат в основе эры динамики. Все три горы связаны с обширной равниной, символизирующей синтетическую химию, которая все ближе подходит к эре динамики по мере того, как обе они устремляются ввысь и исчезают в облаках, символизирующих окончательный триумф квантовой химии" [72]. Этот рисунок позволяет прокомментировать сложившуюся на сегодняшний день ситуацию. Значительным достижением гомогенной химической кинетики является то, что все уровни описания реагирующей системы интегрированы в единый формализм. В топокинетики, напротив, это практически полностью изолированные острова. Геометрико-вероятностный подход сложился в основном в рамках термохимии. Даже обширная информация, относящаяся к явлениям локализации, которая очень важна для понимания природы реакций в кристаллах, не может быть представлена в нем количественно. Многочисленные структурные исследования, таким образом, представляют собой изолированный остров. Вместе с тем, становится все более очевидным, что проблемы анализа данных с использованием геометрико-вероятностных моделей, уже довольно давно получившие меткую характеристику "diagnostic limits", не могут быть разрешены в рамках термокинетики. Нужен такой аппарат, который позволял бы интегрировать все три уровня.

Я

Я

Я

Я

Я

Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я
Я

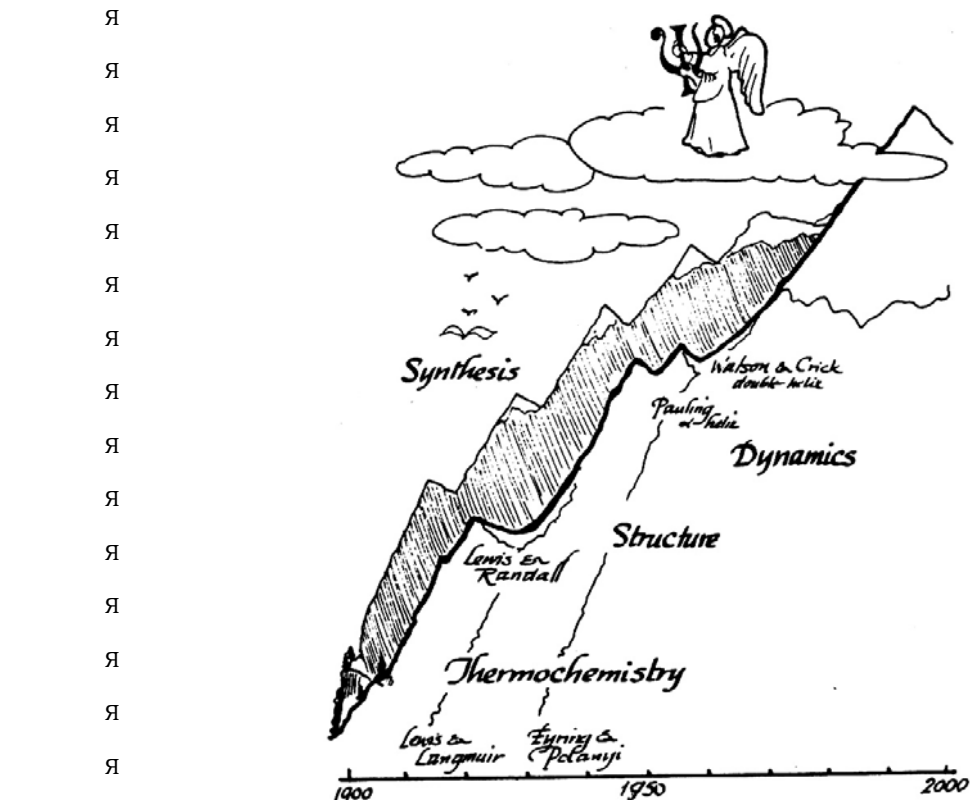


Рис. 2. Три эры химической кинетики [72].

В этом контексте важна возможность другой интерпретации геометрико-вероятностного формализма.

ГЕОМЕТРИКО-ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ФОРМАЛИЗМ

Математика – это способ называть разные вещи одним именем

А. Пуанкаре

В основе геометрико-вероятностной феноменологии, во многом определившей понятийный аппарат гетерогенной химической кинетики и сыгравшей важную роль в ее становлении как самостоятельного раздела химии, лежит решение достаточно частной, на первый взгляд, задачи о кристаллизации расплава стали. Закономерен вопрос – что общего между кристаллизацией расплава стали и химической твердофазной реакцией. Кристаллизация расплава стали – это фазовый переход первого рода, протекающий по механизму образования, роста и столкновения зародышей. По этому же механизму протекает и ряд твердофазных химических реакций – именно тех, для которых возможно изучение механизма в кинетическом режиме. Таким образом, их объединяют универсальные геометрические закономерности, которые проявляются, в частности, в сигмоидной форме кривой "степень превращения – время", о которой уже шла речь. Общность, таким образом, относится к верхней ступени микро-макро иерархии.

Первое решение задачи о столкновении растущих зародышей при кристаллизации расплава стали было дано А. Н. Колмогоровым [47] вскоре после того, как он сформулировал свою аксиоматику теории вероятностей [73]. Несколько позднее и, по-видимому, совершенно независимо появилась работа Джонсона и Мейля [74], которая в свою очередь инспирировала серию работ Аврами [75]. Хотя конечные уравнения, полученные этими авторами, совпадают, работы значительно различаются по методу и уровню строгости. В исторической ретроспективе хро-

нологически первая работа [47] оказалась и наиболее математически строгой. В работе [74] был предложен элегантный "фиктивный механизм", достоинством которого является наглядность. В [75] подробно рассмотрены комбинаторные аспекты задачи, но при этом сделан ряд уступок с точки зрения строгости [50].

В ходе становления теоретических воззрений в кинетике гетерогенных химических реакций анализ универсальных геометрических закономерностей играл доминирующую роль. Однако со временем становится все более понятно, что устойчивый круг проблем дискриминации кинетических геометрико-вероятностных моделей является обратной стороной этой универсальности. Сказанное заставляет вернуться к концептуальным и математическим основам геометрико-вероятностного подхода. При этом обращает на себя внимание, что формальная вероятностная схема, лежащая в его основе, допускает иную содержательную интерпретацию, приводящую к хорошо известным уравнениям моно- и бимолекулярных гомогенных реакций. При сопоставлении этих двух интерпретаций становятся очевидными те ограничения, которые геометрико-вероятностный смысл основной переменной налагает на возможности конкретных моделей, а главное – на тот физико-химический смысл, который может быть в эти модели вложен.

Изложение геометрико-вероятностного формализма можно найти практически во всех монографиях по гетерогенной химической кинетике, в частности в [14-16, 45, 50, 76-79]. При этом акцент делается на конкретных моделях и их использовании, особенно в более поздних монографиях. Некоторые основные понятия, лежащие в основе подхода, остаются при этом в тени. Эти понятия настолько просты и стали в наше время настолько привычными, что порой мы не отдаем себе отчет в том, в какой степени они определяют возможности геометрико-вероятностного подхода и правомерность (или неправомерность) тех выводов, которые делаются на основании частных моделей. Вместе с тем понятно, что истоки проблем дискриминации следует искать не на уровне частных моделей, а на уровне исходных положений. Поэтому представляется нелишним вернуться к этим исходным положениям, отметив при этом некоторые из связанных с ними дискуссионных вопросов.

Вероятностные аспекты геометрико-вероятностного формализма сложнее как в концептуальном, так и в математическом плане. Поэтому им, как правило, уделяется существенно больше внимания. Однако среди проблем, связанных с геометрико-вероятностным описанием, есть немало таких, которые не содержат никаких вероятностных аспектов, а связаны только с представлением о свободном росте зародышей. Изложение будет рельефнее, если выделить эту геометрическую часть.

Геометрические аспекты

*То, чего не может геометрия,
не можем и мы*
Б. Паскаль

В обиход гетерогенной кинетики геометрию вводят два принципиальных положения: (i) реакция протекает на границе раздела фаз; (ii) граница раздела образуется путем образования зародышей (т.е. в начале процесса она многосвязна, представляет собой ансамбль зародышей).

Как бы ни был сложен процесс, для изучения его кинетики необходимо ввести единую для всей системы величину скорости, которая дает интегральное представление о внутренних особенностях этого процесса и их зависимости от внешних условий. Понятно, что для гетерогенных систем сделать это гораздо сложнее, чем для гомогенных. Возникает вопрос: какую теоретическую функцию в терминах образования и роста зародышей можно сопоставить таким экспериментальным величинам, как потеря массы при прокаливании или тепловыделение, и каковы при этом будут основные переменные?

Необходимость ввести единую для всей системы величину скорости накладывает довольно жесткие требования на форму, ориентацию и линейную скорость роста зародыша.

- ⇒ Все зародыши должны иметь одинаковую форму. В современной практике для простоты нередко принимается сферическая форма. Заметим, что хотя это и самый простой вариант с точки зрения вычислений, он плохо сочетается с соображениями симметрии и при этом отнюдь не требуется теорией.
- ⇒ Ориентация должна быть одинаковой для всех зародышей. Только при этом условии для характеристики зародыша достаточно линейного размера r . (В случае сферических зародышей вопрос ориентации не возникает, чем, вероятно, и объясняется отдаваемое им предпочтение.)
- ⇒ Линейная скорость роста отдельного зародыша $v(t)$ не должна зависеть от момента τ его возникновения. Другими словами, в любой момент времени t все зародыши, независимо от их возраста, должны иметь одну и ту же линейную скорость роста. Это требование теории: в противном случае очень сложно приписать всей системе в целом единую величину скорости.

Использование любой из геометрико-вероятностных моделей означает, что эти условия считаются выполненными. К вопросу о том, насколько обосновано такое предположение, мы вернемся ниже. В оговоренных рамках рост ансамбля зародышей может быть описан следующим образом. Постулируется, что скорость процесса W пропорциональна суммарной длине границы раздела. Радиус (линейный размер) r зародыша, возникающего в момент τ , составит к моменту t

$$r(\tau, t) = \int_{\tau}^t v(\xi) d\xi. \text{ Тогда}$$

$$W(t) = k \int_0^t L_n(\xi) \cdot c \cdot r^d(\xi, t) d\xi \quad (6)$$

где k – коэффициент пропорциональности, L_n – закон зародышеобразования c – коэффициент формы (в случае круговых зародышей $c = 2\pi$), d – размерность зародыша (2 или 3), ξ – переменная интегрирования. Эта формула справедлива только до того момента, когда зародыши начинают сталкиваться между собой.

Вероятностные аспекты

Истинная логика нашего мира – это исчисление вероятностей

Дж. К. Максвелл

Вероятность входит в обиход гетерогенной кинетики в связи с необходимостью учесть случайные столкновения случайным образом расположенных зародышей. Характерной и существенной в данном контексте особенностью обсуждаемого геометрико-вероятностного формализма является независимость основных результатов от размерности реакционного пространства [47,50]. Это, в частности, дает возможность ограничиться плоским случаем. Однако дело не только в простоте и наглядности: в случае химических реакций с участием кристаллического реагента двумерный подход имеет гораздо более глубокие основания [80-82].

Основная переменная. Одна из основных особенностей кинетики гетерогенных реакций состоит в том, что в рамках континуального геометрико-вероятностного подхода основной величиной является не скорость, а степень превращения α , которая определяется как (геометрическая) вероятность того, что произвольно выбранная в объеме исходной фазы точка A попадет к рассматриваемому моменту времени t внутрь фазы новообразований. Скорость определяется как производная степени превращения.

Аналогичная по функциям и такая же по названию величина есть и в гомогенной кинетике. В этой связи необходимо подчеркнуть, что между ними имеются существенные различия. В гомогенной кинетике степень превращения выражается через имеющую химический смысл величину – число молей реагента. В нашем случае α выражается через величину площади (или объема), непосредственно не имеющую химического смысла. Тот факт, что и в том и в другом случае мы приходим к безразмерной величине, изменяющейся от 0 до 1, не сглаживает этих

различий. Отметим в этой связи, что в случае нестехиометрической гомогенной реакции степень превращения определяется для каждого компонента отдельно, в то время как для нестехиометрической гетерогенной реакции такой возможности нет. Имеется и более существенное отличие. С "гомогенной" степенью превращения можно связать другую величину, степень протекания (полноты) реакции (Де Донде), которая является свойством системы [83].

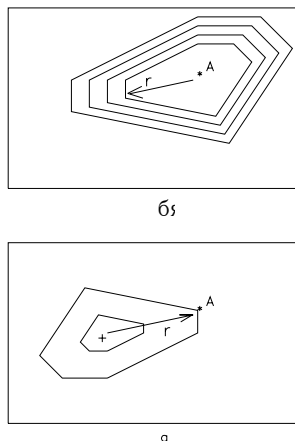


Рис. 3. Формирование системы взаимно независимых вероятностей.

области, центрально-симметричной по отношению к зародышу, радиус которой r определяется выбранным значением τ (рис. 3б). К тому же результату приведет и возникновение зародыша внутри этой области в более ранний момент времени.

Таким образом, появление зародыша в одной из указанных точек, является условием достаточным, но не необходимым для поглощения точки A . Поэтому вычисление $\alpha(t)$ строится на обратном утверждении: если к моменту времени τ внутри соответствующей области радиуса r (рис. 3б) не возникнет ни одного зародыша, то к моменту времени t точка A не попадет внутрь области, подвергшейся превращению. Это позволяет перейти к системе взаимно независимых событий. Интервал времени $[0, t]$ разбивается на n равных частей, а пространство вокруг точки A – на соответствующие вложенные друг в друга концентрические области. Процесс образования зародышей предполагается Пуассоновским. Это означает, что вероятность образования одного зародыша в области, имеющей площадь $S(\tau, t) = L_g(\tau, t) = c \left(\int_{\tau}^t v(\xi) d\xi \right)^2$, равна

$p_i = L_n(\tau_i) L_g(\tau_i, t) \Delta\tau + o(\Delta\tau)$, а вероятность образования более чем одного зародыша есть $o(\Delta\tau)$. Вероятность того, что зародыш не возникнет, равна $q_i = 1 - p_i$. Для последовательно расширяющихся областей на рис. 3б вероятности q_i являются взаимно независимыми, и соответственно, вероятность того, что точка A не будет захвачена фазой новообразований к контрольному моменту времени t , может быть вычислена как их произведение:

я

$$Q(t) = \prod_{i=1}^N q_i(\tau) \quad (7)$$

В результате искомая вероятность того, что точка A попадет к моменту t внутрь области, подвергшейся превращению, равна

$$\alpha(t) \equiv 1 - Q(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t L_n(\tau) L_g(\tau, t) d\tau\right) \quad (8)$$

что и является основным соотношением, посредством которого $\alpha(t)$ увязывается с представлением об ансамбле растущих зародышей.

Выражение для скорости получается дифференцированием (8) по t с учетом того, что $L_g(t, t) = 0$ и $[L_g(\tau, t)]'_t = 2cv(t) \int_{\tau}^t v(\xi) d\xi$:

я

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}(t) = & v(t) \cdot \\ & \cdot 2c \int_0^t [L_n(\tau) \int_{\tau}^t v(\xi) d\xi] d\tau \text{ я} \\ & \cdot \exp\left(-\int_0^t L_n(\tau) L_g(\tau, t) d\tau\right) \end{aligned} \quad (9) \text{я}$$

Заметим, что второй сомножитель уже фигурировал ранее (6): когда речь шла об ансамбле свободно растущих зародышей, эта величина представляла собой суммарную длину границы раздела. Какой смысл она имеет в (9)? Ответ на этот вопрос дает подход, развитый в работе [74]: это т.н. расширенная длина границы раздела l_{ext} , рассчитываемая в предположении, что зародыши растут "не замечая друг друга". Эта величина легко вычисляется. Третий сомножитель в (9) равен $1 - \alpha(t)$, т.е. вероятности для произвольной точки попасть внутрь маточной фазы. Таким образом, выражение для скорости может быть записано в виде

$$\dot{\alpha}(t) = v(t) l_{\text{ext}}(t) (1 - \alpha(t)) \quad (10) \text{я}$$

В этом и состоит суть подхода Джонсона-Мейля: сначала вычисляется l_{ext} , а затем, на самом последнем шаге вычислений, области перекрывания зародышей учитываются путем умножения расширенной границы раздела на множитель $(1 - \alpha(t))$, что дает реальную длину границы раздела.

Основные условия применимости. Уравнение (8) является строгим решением задачи только в том случае, если выполнены четыре условия, которые были четко сформулированы в [47]. Невозможность ослабить эти условия доказана и подробно проанализирована в [50]. В литературе по гетерогенной химической кинетике эти условия обсуждаются достаточно редко.

- i. Предполагается неограниченный объем исходной фазы; другими словами, растущие зародыши должны быть малы по сравнению с общим объемом реакционного пространства.
- ii. Предполагается пуассоновский закон зародышеобразования.
- iii. Принцип геометрического подобия: одинаковая форма, ориентация и выпуклость. Сравнивая это со сказанным о свободном росте, мы видим, что добавляется требование выпуклости.
- iv. Единство скорости роста, что полностью совпадает со сказанным выше и является требованием геометрическим, а не вероятностным.

Если условие (iv) или требование выпуклости нарушается, то согласно [50]

$$\alpha(t) \leq 1 - \exp\left(-\int_0^t L_n(\tau) L_g(\tau, t) d\tau\right) \quad (11)$$

т.е. мы получаем лишь оценку сверху для степени превращения.

Если первые два условия особых проблем не вызывают, то два других представляются, на первый взгляд, плохо совместимыми с реальными обсуждаемыми реакциями. Третья посылка нередко обходится путем явного или неявного принятия сферической формы зародышей. В связи с четвертым условием необходимо особо подчеркнуть его несовместимость с диффузионным контролем процесса, при котором скорость роста зародыша зависит от даты его возникновения, поскольку $r(\tau, t) \sim \sqrt{t - \tau}$. Можно указать случаи, когда геометрико-вероятностные модели все же используются для описания кинетики процессов, протекающих в диффузионной

области. Отметим, что это один из наиболее очевидных примеров формальной аппроксимации, при которой найденные параметры не имеют физического смысла.

Среди современных публикаций довольно высок процент таких, где геометрико-вероятностные модели используются вообще без обсуждения этих условий применимости. Ниже будет показано, что существует возможность их строгого выполнения при одновременном включении в рассмотрение химической структуры твердого реагента.

Основные частные случаи. К конкретным кинетическим моделям, о которых речь шла выше, приводит принятие тех или иных исходных гипотез о законе зародышеобразования L_n и законе роста L_g . Чаще других в гетерогенной химической кинетике используются два частных случая соотношения (8).

- i. Постоянная интенсивность образования зародышей $L_n = \gamma$ и постоянная скорость роста зародыша ν . При этих условиях

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-c\gamma\nu^d t^{d+1} / (d+1)) \quad (12)$$

- ii. Мгновенное образование зародышей в самом начале процесса с плотностью β штук на единицу поверхности; $\nu = \text{Const}$. При этих условиях

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-c\beta\nu^d t^d) \quad (13)$$

Гомогенная химическая интерпретация основной схемы. Говоря о скорости химической реакции, мы сознательно или подсознательно проводим аналогию с уравнениями скорости мономолекулярных и бимолекулярных реакций в качестве наиболее простых и разработанных в химической кинетике случаев. Схема формального вывода этих уравнений хорошо известна: записывается кинетический ЗДМ, производится разделение переменных, затем уравнение интегрируется (см., например, [84,85]).

Как показано в [86,87], к тем же самым уравнениям можно прийти, минуя ЗДМ: по сути дела повторяя "слово в слово" изложенную выше вероятностную схему. Если в уравнении (7) подразумевать под q_i вероятность элементарного события, состоящего в том, что произвольно выбранная молекула интересующего нас компонента не прореагирует в i -том интервале подразделения времени $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_{i-1} < t_i < t_{i+1} < \dots < t_n = t$, то, следуя той же вычислительной схеме, приходим к уравнению

$$\alpha^*(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t p(\xi) d\xi\right) \quad (14)$$

где $p = 1 - q$; звездочка напоминает о том, что в данном случае мы имеем дело с "гомогенной" степенью превращения. Полагая $p = \text{Const} = k$, приходим к уравнению мономолекулярной реакции

$$\alpha^*(t) = 1 - e^{-kt} \quad (15)$$

Полагая $p = \frac{k}{V}(b - \alpha a)$, где a и b – начальные концентрации реагентов А и В, V – объем, приходим к уравнению бимолекулярной реакции

$$\alpha_A^*(t) = 1 - \exp\left(\ln \frac{a-b}{a - b \exp \frac{k}{V}(b-a)t}\right) \quad (16)$$

Таким образом, общая геометрико-вероятностная схема допускает не только гетерогенную, но и гомогенную интерпретацию.

Вспомним, далее, что основной переменной в рамках геометрико-вероятностного формализма является не скорость, а степень превращения. Это позволяет сделать еще один шаг и разделить геометрико-вероятностную схему саму по себе и ее анимацию, т.е. введение в схему понятия скорости [88,89]. Такую возможность иллюстрирует рис. 4.

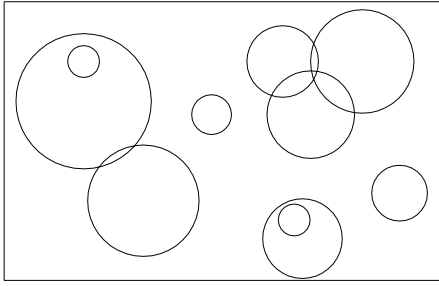


Рис. 4. К формулировке геометрико-вероятностной схемы в терминах покрытий.

Будем бросать на единичную площадь случайным образом круги различных достаточно малых диаметров так, чтобы они не выходили за границу этой области, и подсчитывать долю поверхности, покрытую кругами. Последовательность бросания кругов безразлична, и они могут частично или полностью налагаться друг на друга. В совокупности такие круги образуют покрытие рассматриваемой единичной плоскости. В терминах покрытий можно – не привлекая представления о росте и столкновении зародышей – получить обсуждавшееся ранее соотношение $\alpha = 1 - e^{-\alpha_{ext}}$. Таким образом, проблемы анализа данных с использованием геометрико-вероятностных моделей могут быть разделены на группы, связанные с математическим формализмом,

его анимацией и интерпретацией.

Анализ геометрико-вероятностной схемы в терминах покрытий показывает, что основная связанная с ней проблема состоит в том, что одной и той же точке на фазовой плоскости (α, α) соответствуют различные (по числу и размеру) наборы зародышей [88]. Эта общая неоднозначность с неизбежностью проявляется и при анализе конкретных данных. Уменьшить ее можно за счет перехода от формализма покрытий к формализму разбиений.

Формализм разбиений

Нет ни одной области математики, как бы абстрактна она ни была, которая когда-нибудь не окажется применимой к явлениям действительного мира.

Н.И. Лобачевский

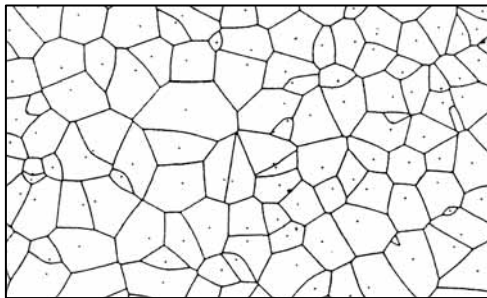


Рис. 5. Фрагмент случайной мозаики.

Судьба теории случайных мозаик – прекрасная иллюстрация этого утверждения.

На рис.5 схематически изображена реальная картина, которая наблюдается после завершения того или иного процесса, протекающего путем образования, роста и столкновения зародышей. Так выглядит, например, тщательно подготовленный металлографический шлиф. Геометрико-вероятностный подход в терминах покрытий не дает возможности описать и проанализировать такую структуру.

С точки зрения стохастической геометрии [90-93] она представляет собой случайную мозаику. Одной из первых работ, в которых случайные мозаики появились в качестве объекта математического исследования, была работа Джонсона и Мейля [74]. Интересно отметить, что этой работе суждено было стать источником развития двух направлений в науке. Наряду с работой [47] она способствовала проникновению идей и методов теории геометрических вероятностей в кинетику гетерогенных химических реакций, что в значительной степени определило концептуальный аппарат этой области физической химии. При этом в кинетике гетерогенных реакций были восприняты те результаты работы [74], которые сформулированы в терминах покрытий, прежде всего соотношение между фиктивной и истинной степенями превращения $\alpha = 1 - e^{-\alpha_{ext}}$. А результаты, связанные с разбиениями плоскости на случайные ячейки, послужили толчком к развитию теории случайных мозаик, что способствовало, в частности, выделению стохастической геометрии в самостоятельный раздел математики [90,92,94-98]. В настоящее время мозаи-

ки Джонсона-Мейля и процессы Джонсона-Мейля принадлежат к числу основных объектов стохастической геометрии [90,99-101]. Различные аспекты стохастической геометрии, связанные со случайными мозаиками, изложены, в частности, в монографиях [102-110]. Изначально они развивались как абстрактный раздел математики. Но со временем язык случайных мозаик нашел применение в самых разных разделах естествознания, в частности в статистической кристаллографии [111-114], при моделировании пен [115-118], при изучении клеточных структур в биологии [120-122], при создании математических моделей зернистых сред [123-126]. Такая широкая сфера приложений способствовала дальнейшему развитию теории случайных мозаик [127-130], что создало предпосылки для ее использования в других областях. В частности, два направления, берущие начало в работе [74] и развивавшиеся на протяжении 60 лет практически независимо друг от друга, сходятся в контексте проблемы адекватного описания кинетики твердофазных реакций.

Соотношение моделируемого явления и используемого математического формализма далеко не всегда бывает простым и очевидным. В случае процессов образования и роста зародышей это соотношение складывается следующим образом. Случайная мозаика – это наглядная и непосредственная формализация реальной картины. Однако теория случайных мозаик оказалась весьма сложной и обрела достаточную завершенность относительно недавно, существенно позже, чем геометрико-вероятностный подход в терминах покрытий прочно вошел в обиход гетерогенной химической кинетики. Результаты теории случайных мозаик едва ли могли быть использованы при описании гетерогенных реакций до того, как в стохастической геометрии выкристаллизовалось и вошло в устойчивый обиход понятие типичного элемента [90,127,131]. Именно с появлением этого понятия при описании кинетики процессов образования, роста и столкновения зародышей возникает важный концептуальный выбор: либо полностью проигнорировать геометрические детали столкновения растущих зародышей в терминах покрытий, либо включить их в рассмотрение в терминах разбиений.

Типичный элемент – это многоугольник, который в среднем представляет всю мозаику так же, как среднее значение представляет числовую выборку. Разумеется, он имеет несколько числовых параметров. Простейшему случаю мгновенного зародышеобразования соответствует мозаика Вороного. Типичный элемент мозаики Вороного имеет характеристики, представленные в таблице 2 (λ -плотность зародышей)

Таблица 2. Основные характеристики типичного многоугольника случайной мозаики Вороного

Число узлов типичного многоугольника	$n = 6$
Периметр типичного многоугольника	$p = 4 / \sqrt{\lambda}$
Площадь типичного многоугольника	$S = 1 / \lambda$
Длина типичного ребра	$l = 2 / 3 \sqrt{\lambda}$
Число ребер, выходящих из типичного узла	$n_0 = 3$
Суммарная длина ребер, выходящих из типичного узла	$l_0 = 2 / \sqrt{\lambda}$

Зародышеобразованию с постоянной скоростью соответствуют мозаики Джонсона-Мейля. Как математический объект они существенно сложнее мозаик Вороного. По сравнению с мозаиками Вороного, мозаики Джонсона-Мейля значительно чаще исследуются методами численного моделирования [100,132-135]. Приятно подчеркнуть, что в основе подавляющего большинства аналитических результатов, известных в настоящее время для случайных мозаик Джонсона-Мейля, порожденных Пуассоновскими точечными процессами, лежат весьма общие результаты, полученные харьковским математиком И.М. Сливняком [136].

Интересно также, что одно важное свойство типичного элемента плоской случайной мозаики было известно еще до того, как случайные мозаики вообще стали изучаться в качестве самостоятельного математического объекта. Многоугольник плоской случайной мозаики имеет в среднем шесть сторон, независимо от механизма образования мозаики. Этот факт был установлен чисто эмпирически Льюисом при микроскопических наблюдениях многочисленных срезов биологических тканей и подытожен им в статье [137]. Гораздо позднее аналогичные, по сути,

эмпирические наблюдения были предприняты для стальных металлических шлифов и дали те же результаты [138]. Однако значительно раньше этот факт и его чисто топологическая природа были строго доказаны А. Д. Александровым в виде весьма общей теоремы [139]. Судя по ссылкам, эта работа долгое время оставалась незамеченной.

Математический язык разбиений весьма сложен и еще не оформился окончательно. Его использование в гетерогенной химической кинетике не сулит упрощения геометрико-вероятностного формализма. В частности, с самого начала понятны значительные вычислительные трудности. Сложность и непривычность языка разбиений окупаются, прежде всего, предоставляемой им возможностью по-иному расставить существенные в концептуальном плане акценты.

Пространственное представление зародышеобразования. В терминах разбиений процессы зародышеобразования обретают пространственное представление [89,140]. С точки зрения математического формализма это придает подходу большую однородность. В рамках традиционного подхода процессы зародышеобразования формализуются как чисто временные случайные процессы, тогда как рост зародышей описывается как пространственно-временной процесс [14,77]. Это не вызывает трудностей до тех пор, пока геометрические детали столкновения зародышей не принимаются во внимание. Формализация процессов зародышеобразования в терминах случайных мозаик в определенном смысле более информативна именно за счет однородного пространственно-временного описания процессов образования, роста и столкновения зародышей.

Основная переменная. Выше уже подчеркивалось, что одна из особенностей континуального геометрико-вероятностного формализма состоит в том, что роль основной переменной играет степень превращения. Стохастическое описание кинетики гетерогенных химических реакций основывается на ее вероятностной интерпретации в терминах объема (площади), занимаемой фазой новообразований к моменту времени t . Скорость, таким образом, является величиной производной. Для плоских случайных мозаик аналитическое выражение функции распределения площади неизвестно даже в простейшем случае мозаик Вороного [127]. Зато известна функция распределения расстояний до соседей [94], одна из немногих точно известных функций распределения:

$$f(u_k) = 2(\lambda\pi)^k ((k-1)!)^{-1} \exp(-\lambda\pi u_k^2) u_k^{2k-1} du_k \quad (17)$$

Здесь λ - плотность мозаики; k - номер соседа. Эта функция дает возможность вычислять средние расстояния до ближайшего, второго и т.д. соседей

$$\langle u_k \rangle = \frac{\Gamma(k+1/2)}{(k-1)\sqrt{\pi\lambda}} \quad (18)$$

где $\Gamma(\bullet)$ - функция Эйлера. Функция распределения (17) в сочетании с понятием типичного элемента дает возможность оперировать непосредственно с величиной скорости. При этом две переменные геометрико-вероятностного описания меняются ролями: скорость становится основной переменной, а степень превращения – производной.

Детерминистическая и стохастическая задачи. Выше уже отмечалось, что, описание свободного роста отдельного зародыша чисто детерминистическое. Требования одинаковой формы и ориентации зародышей, а также независимости скорости роста зародыша от его возраста, которые относятся к числу наиболее трудно выполнимых условий применимости геометрико-вероятностных моделей, связаны именно с детерминистической частью задачи. Однако, при описании столкновения растущих зародышей в терминах покрытий, детерминистическая часть задачи практически полностью интегрируется в вероятностную. Это особенно наглядно иллюстрируется "фиктивным механизмом" Джонсона-Мейля. Именно такая взаимосвязь между детерминистической и стохастической подзадачами обеспечивает относительную простоту получения конечного результата за счет утраты некоторых информативных геометрических деталей столкновения зародышей. Альтернативная возможность заключается в том, чтобы столкновение растущего зародыша с непосредственными соседями моделировать как его столкновения с

ячейкой случайной мозаики [80,141,142]. По сути, это означает определенный способ анимации геометрико-вероятностной схемы в терминах разбиений.

Простейшая кинетическая кривая. Случайной мозаике можно сопоставить кинетическую кривую по следующей схеме [141]. Каждая ячейка мозаики рассматривается как область, которую растущий зародыш, в конце концов, займет полностью. Рост зародыша в ячейке прослеживается от момента его возникновения ($t=0$) до полного заполнения ячейки: для каждого значения времени t фиксируется периметр зародыша с учетом его столкновений с границами ячейки. Пример такой кривой $l(t)$ приведен на рисунке 6; каждый пик на кривой соответствует столкновению растущего зародыша с ребром ячейки случайной мозаики. Такую кривую будем называть примитивной. Сумма примитивных кривых по всем ячейкам мозаики $L(t)=\sum l_i(t)$ представляет собой зависимость длины границы раздела от времени. В отличие от примитивных кривых, $L(t)$ – гладкая кривая. Поскольку скорость гетерогенной реакции прямопропорциональна длине границы раздела, то с точностью до множителя кривая $L(t)$ представляет собой кинетическую кривую, которая может быть сопоставлена с экспериментальной. В случае мозаики Вороного такая кривая является простейшей в рамках геометрико-вероятностного формализма. В [141] показана кинетическая представительность типичной ячейки случайной мозаики. Ее иллюстрирует рис. 7, на котором сопоставлены две кривые, одна из которых представляет все 5000 ячеек моделируемой мозаики Вороного, а вторая – единственную типичную ячейку. Если применить к полученной примитивной кривой процедуру сглаживания (которая в определенном смысле аналогична процедуре усреднения), то кривые практически совпадают (рис. 8). Но возможность ограничиться в расчетах одной типичной ячейкой – не единственный и не главный результат. Каждый пик на примитивной кривой соответствует столкновению растущего зародыша с одной из сторон типичной ячейки. Эти пики разбивают кривую на семь участков. Первый участок соответствует свободному росту зародыша. Второй пик (столкновение со второй стороной) соответствует точке максимума на кривой $L(t)$. В результате мы получаем возможность гораздо более детального анализа кинетической кривой за счет выделения на ней характерных точек. Подробно эти вопросы рассмотрены в [141,143].

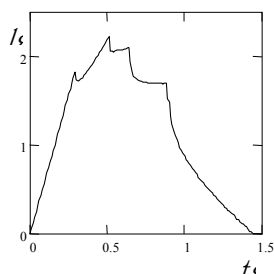


Рис. 6. Пример примитивной кривой $l(t)$.

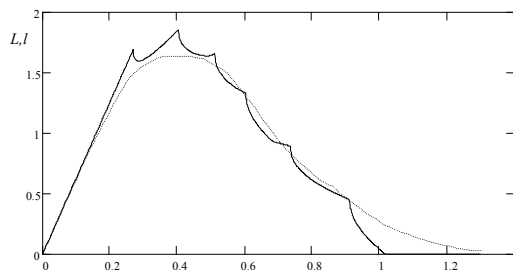


Рис. 7. Примитивная кривая типичной ячейки (сплошная линия) в сопоставлении с (нормированной) интегральной кривой для всей мозаики.

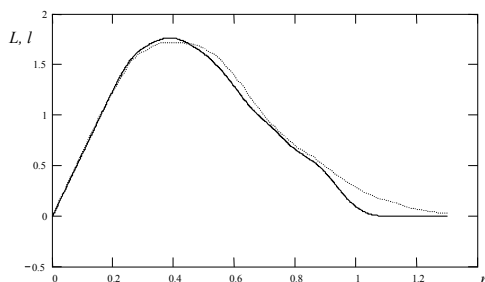


Рис. 8. Сглаженная примитивная кривая типичной ячейки (сплошная линия) в сопоставлении с (нормированной) интегральной кривой для всей мозаики.

Таким образом, в терминах разбиений описание намного детальнее, чем в терминах покрытий. Это дает возможность принципиально реорганизовать общую структуру задачи геометрико-вероятностного описания кинетики рассматриваемых реакций. Использование формализма разбиений позволяет выделить детерминистическую задачу описания свободного роста отдельного зародыша и рассматривать ее отдельно от стохастической задачи описания возникновения и столкновения зародышей. Именно это открывает возможность включить кристаллическую структуру твердого

реагента в рамки геометрико-вероятностной феноменологии. Основная концептуальная нагрузка при этом падает на описание свободного роста зародыша в терминах кристаллической структуры исходного реагента. Такое описание, в свою очередь, существенно изменяет стохастическую часть задачи: возникает новый класс случайных мозаик на плоскости, метрика которой отличается от Евклидовой. Наконец, детерминистическая и стохастическая части задачи должны быть согласованы между собой. Эти вопросы рассматриваются в следующем разделе.

ДИСКРЕТНЫЕ ИЕРАРХИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Мы можем анализировать явления нашего мира, выделяя в нем разные уровни, устанавливая некую иерархию понятий и представлений

Р. Фейнман

я

Одной из основных отличительных особенностей обсуждаемых реакций является то, что вступающий в реакцию кристалл одновременно является и средой протекания реакции. Очевидно, мы не имеем аналогий в других разделах химической кинетики (включая и реакции матричной изоляции). Конечно, в случае реакций в растворах растворитель тоже может выступать и как среда, и как реагент. Но при этом в качестве реагента выступает обычно небольшая часть растворителя, и структура раствора не претерпевает радикальных изменений. Химическая реакция кристалла – это полное разрушение исходной кристаллической структуры: до начала реакции она есть, по окончании реакции ее нет (даже в частном случае когерентного превращения одной решетки в другую). Что бы ни образовывалось в качестве продуктов (газообразные вещества, расплав, аморфные продукты, кристаллические продукты), эта стадия есть всегда. Поэтому содержательная кинетическая модель должна включать в себя кристаллическую структуру исходного реагента. Кристаллическая структура описывается дискретными моделями, и это один из основных аргументов в пользу дискретных кинетических моделей. Обсуждавшиеся выше континуальные модели не дают возможности включить кристаллическую структуру в рассмотрение. Скорость, с которой кристалл вступает в реакцию, определяется факторами, принадлежащими трем разным уровням микро-макро иерархии:

- уровень элементарного акта (микро) я
- уровень кристаллической структуры (мезо) я
- уровень формирования волюции реакционной границы (макро) я

С каждым уровнем связан свой круг нерешенных проблем, но основную трудность представляют те, которые не могут быть решены изолированно и требуют сопряжения уровней между собой.

Излагаемый подход основан на использовании математического понятия "разбиение Дирихле". В его рамках идеальная кристаллическая структура исходного реагента, его трансляционная симметрия и биографическая неоднородность формализуются в терминах трех разновидностей разбиений Дирихле: планигонов, ячеек Вигнера-Зейца и случайных мозаик.

я

От элементарного акта к фигуре локализации

Пусть же образ пирамиды, рожденный объемным, и будет в согласии со справедливыми рассуждениями и с правдоподобием первоначалом и семенем огня

Платон

Из сказанного ранее понятно, что трудности сопряжения элементарных стадий возникают и в гораздо более простых гомогенных случаях, для которых концептуально все вроде бы ясно. Но когда в реакцию вступает кристалл, сопряжение элементарных стадий представляет собой дополнительную концептуальную проблему, а не просто технические трудности. Кристалл задает пространственно-временную взаимосвязь элементарных актов, и в результате рождается геометрическая форма. Это наблюдается в виде фигур локализации.

Образование характерных фигур при протекании химических реакций с участием кристаллического реагента давно и хорошо известно. Такие фигуры описывались еще Фарадеем [144].

Один из первых обзоров в этой области был опубликован в позапрошлом столетии [145]. Формы очаговой локализации пытался связать с симметрией кристалла Кольшютер [146]. Накопленный с тех пор опыт на первый взгляд разноречив: места зарождения химического процесса и направления его развития в одних случаях удается, а в других – не удается связать с элементами симметрии кристалла. И это вполне объяснимо. Симметрия исходного кристалла, конечно же, не является единственным фактором, определяющим форму локализации. И все-таки при условии, что исходный кристалл подготовлен тщательно, и реакция проводится в специально подобранных мягких условиях, обеспечивающих кинетический режим, симметричное соответствие, как правило, проявляется [147]. В этом случае говорят о росте отрицательного кристалла в исходной матрице. В чистом виде такой рост наблюдается в случае реакций, протекающих с образованием только газообразных продуктов. На рис. 9 приведены примеры образования шестиугольных "пустот" в кристаллах HgO и ромбовидных в кристаллах NH_4HCO_3 [147]. К сожалению, в современной экспериментальной практике тщательная подготовка кристалла для кинетических исследований пока является исключением, а не правилом.

я

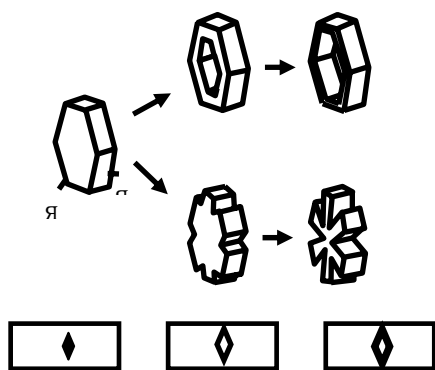


Рис. 9. Образование фигур термического разложения оксида ртути и гидрокарбоната аммония

я

или групп атомов. Какие именно атомы смежны с данным в кристаллической структуре, определяется разбиением на планигоны.

Планигон – фундаментальная область двумерной Федоровской группы. Равные и симметрично расположенные планигоны образуют разбиение плоскости, причем такое, что движение, переводящее один из многоугольников в другой, переводит все разбиение в себя. Полный набор таких преобразований образует группу симметрии данного разбиения. Теория планигонов построена Б.Н. Делоне с сотр. [150] и Грюнбаумом и Шепардом [151]. Планигон может иметь 3, 4, 5 или 6 сторон. Если атомы реагента расположены по нескольким правильным системам точек (ПСТ), то планигон содержит по одному атому каждой ПСТ. Элементы симметрии располагаются на границе (но не внутри) планигона. Наряду с симметрией, планигоны учитывают комбинаторно-топологическую структуру объекта, и за счет этого описание кристаллической структуры в терминах планигонов детальнее, чем описание в терминах решетки: 17 двумерным Федоровским группам соответствует 46 сортов планигонов. Они перечислены в [150].

Теория планигонов восходит к одной из древнейших задач геометрии о покрытии плоскости, связанной с именами Платона, Архимеда и Кеплера. Уже тот факт, что полная классификация планигонов появилась лишь в 1959 году [152], свидетельствует о нетривиальности этой задачи, которая имеет много нюансов. Математический формализм теории планигонов основывается на теореме Эйлера и довольно сложен. Попытка обобщить теорию на трехмерный случай наталкивается на огромные трудности. Пока это удалось сделать только для двух (из 230) Федоровских групп [153]. В самое последнее время начал складываться иной подход в терминах символов Делоне [154], и есть первые обнадеживающие результаты. Но, наряду с этими сложностями, наглядное геометрическое представление результатов дает возможность излагать основные идеи, почти не прибегая к формулам.

На разных гранях одного и того же монокристалла фигуры локализации в общем случае различны. В такой ситуации значительное преимущество имеет представление кристаллической структуры в терминах неприводимой кристаллической пластины [148]. Неприводимая кристаллическая пластина включает в себя все атомные слои, параллельные рассматриваемой поверхности, которые отличаются либо базисными атомами, либо их проекциями. В терминах неприводимой кристаллической пластины задача сводится к двумерной, а трехмерная картина вырисовывается послойно [80,149].

Отрицательный кристалл растет за счет того, что в результате вступления в реакцию атома или группы атомов повышается реакционная способность смежных атомов

В терминах планигонов наглядно видно, какие атомы кристаллической структуры смежны с данным. Это позволяет естественно связать кинетику роста отрицательного кристалла с элементарными актами реакции, обуславливающими этот рост, и их пространственно-временными взаимосвязями.

Разбиение на планигоны можно строить для различных симметрично эквивалентных атомов или групп атомов, в зависимости от конкретной задачи. Примером может служить реакция термического разложения гидрокарбоната аммония. На сегодняшний день этот пример представляется самым простым: образуются только газообразные продукты, реакция не осложнена образованием промежуточных твердых фаз и множественными фазовыми переходами, визуально наблюдаемый фронт реакции совпадает с реакционной зоной. Элементарным актом реакции является перенос протона от группы NH_4^+ к группе HCO_3^- . Кинетическая стабильность угольной кислоты [155] дает основания полагать, что в отсутствие паров воды реакция самого кристалла протекает по уравнению



Монокристаллы пластинчатые, и в реакцию вступает грань (001). Фрагмент кристаллической структуры NH_4HCO_3 показан на рис. 10. Ее анализ [156,157] позволяет предположить, что переносится протон, указанный стрелкой: он симметрично неэквивалентен трем остальным, которые между собой симметрично эквивалентны.

На рис. 10b показана проекция кристаллической структуры на грань (001). На этой проекции видно, что два фрагмента NH_4HCO_3 образуют сопряженную пару. С соседними фрагментами такого сопряжения нет, и естественно строить разбиение на планигоны для такой сопряженной пары. В нулевом приближении перенос двух протонов в сопряженной паре можно рассматривать как зарождение реакционной зоны: в результате за счет нарушения решетки повышается вероятность переноса протона в восьми смежных парах (рис. 10b). На следующем шаге в реакционной ситуации оказывается 16 сопряженных пар и т.д. [156]. Таким образом в модели возникает дискретное время [158]. В реальных ситуациях реакция начинается на дефектах кристаллической структуры, которые в этих терминах представляются различным числом случайным образом расположенных планигонов. Возникает вопрос, как такие случайные геометрические фигуры со временем трансформируются в правильные и одинаковым образом ориентированные отрицательные кристаллы. Это можно рассмотреть в терминах клеточных автоматов на планигонах [159].

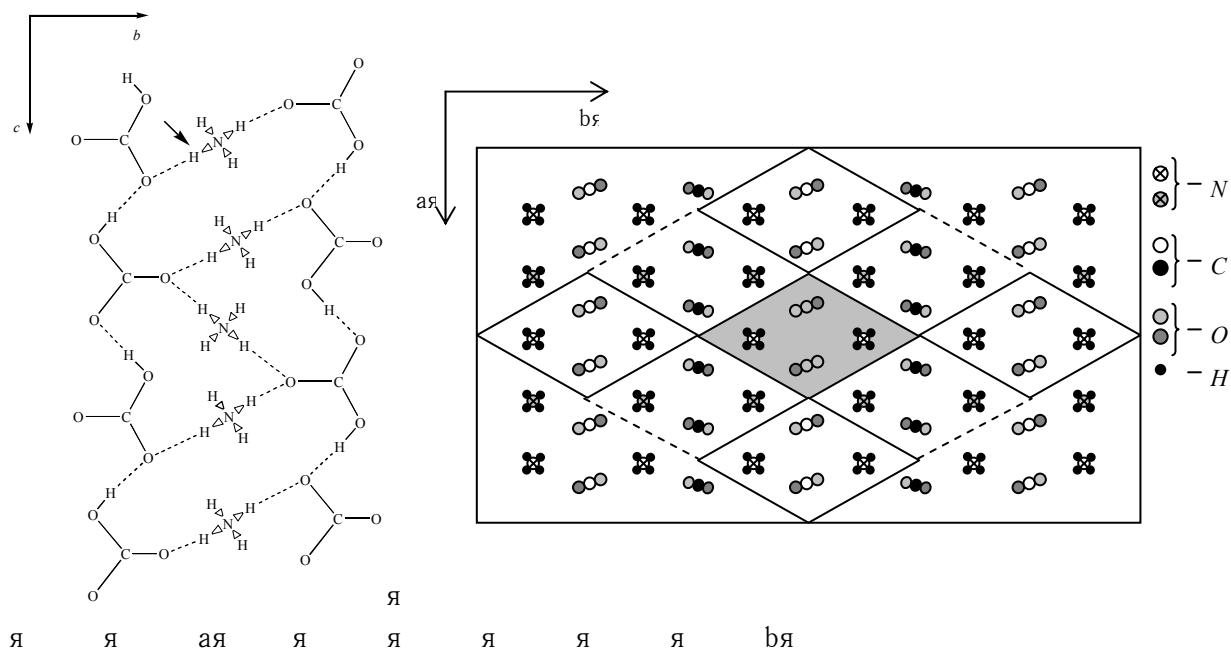


Рис. 10. Фрагмент кристаллической структуры NH_4HCO_3 в двух проекциях.

случаев об этих процессах судят на основании наблюдаемого кинетического поведения. Однако существующая феноменология предусматривает возможность оперировать только закритическими зародышами: скорость появления таких зародышей входит в математические модели в виде закона зародышеобразования $L_n(t)$.

В терминах клеточных автоматов на планигонах мы получаем возможность обсуждать процесс формирования критических зародышей [81,159,177]. До сих пор для простоты предполагалось, что один планигон или одна ячейка Вигнера-Зейца образует устойчивый зародыш, который дальше растет в соответствии с симметрией грани. При отказе от этого упрощающего предположения мы сталкиваемся с проблемами формы и ориентации, о которых говорилось выше. Для достаточно больших фигур роста на одной и той же грани требуется одинаковая форма и ориентация. Но трудно ожидать, чтобы случайным образом возникающие зародыши также удовлетворяли бы этим условиям. Кроме того, образование зародышей в самой значительной степени обусловлено биографической неоднородностью поверхности, и поэтому трудно ожидать образования симметричных зародышей, симметрия которых соответствовала бы симметрии рассматриваемой грани кристалла. В этой связи возникают два принципиальных вопроса:

- Можно ли из разных зародышей “вырастить” одну и ту же фигуру роста?
- Можно ли, исходя из несимметричного зародыша, прийти к симметричной фигуре роста, соответствующей симметрии грани?

Рис. 11 дает положительные ответы на оба вопроса. На нем представлено разбиение грани (001) гидрокарбоната аммония. Экспериментально на этой грани наблюдаются ромбовидные фигуры термического разложения [178]. В терминах клеточных автоматов рост таких фигур может быть описан следующим простым правилом.

- Для клетки автомата допускается два значения, $p=0$ и $p=1$.
- Если клетка со значением $p=0$ имеет на границе две клетки с $p=1$, то такой клетке взаимодействие передается в первую очередь.
- Если все граничные клетки с $p=0$ имеют с растущим отрицательным кристаллом по одному общему ребру, взаимодействие передается одновременно всем этим клеткам.

Из одной клетки это правило “выращивает” правильный ромб. Далее мы будем использовать обозначение v -зародыш, где v - число клеток, из которых зародыш состоит. В рассматриваемом случае возможно восемь различных 3-зародышей (рис. 11). Четыре из них, показанные в левой части рисунка, растут в виде ромбов. Таким образом, одна и та же правильная симметричная фигура вырастает из четырех различных зародышей. Отметим две цепочки клеток, одна из которых вытянута в направлении (010), а вторая – в направлении (100). Несмотря на столь различную ориентацию результат роста после достаточного числа шагов одинаков. Четыре других 3-зародыша в соответствии со сформулированным выше правилом растут в виде параллелограмма, очень близкого к ромбу. При микроскопических наблюдениях эти две фигуры роста трудно различимы.

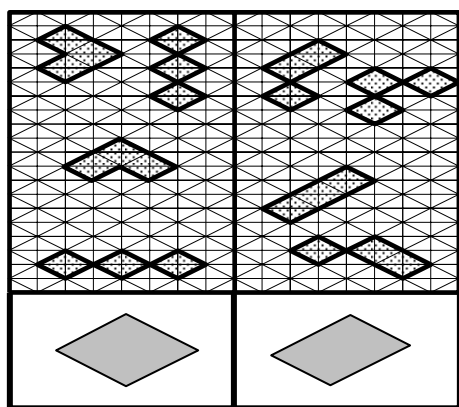


Рис. 11. Все возможные 3-зародыши на грани (001) кристалла гидрокарбоната аммония; внизу показаны фигуры роста.

Этот простой пример иллюстрирует общий подход к изучению механизмов, по которым локальные правила приводят к сложным симметричным пространственно-временным структурам. В [159] рассмотрены более сложные правила, которые выявляют различия трансляционной и нетрансляционной (точечной) симметрии решетки с точки зрения продвижения фронта реакции. В частности, проанализирована взаимосвязь симметрии и адаптивности в ходе роста отрицательного кристалла с использованием адаптивного выбора правил. В

этом случае формулируется не одно, а несколько возможных правил, и каждый v -зародыш "сам решает", по какому правилу ему расти, чтобы приобрести такие же габитус и ориентацию, как и у остальных зародышей. Другими словами, зародыш адаптируется к окружающей среде, чтобы приобрести нужную форму.

Интерес к проблемам взаимоотношения роста и формы восходит к работам Томсона [9] и Тьюринга [179]. В настоящее время это междисциплинарное направление развивается очень бурно [180,181].

Если нужна аналитическая модель, то картину приходится несколько огрубить. Динамика роста отрицательного кристалла описывается при этом в терминах концентрических поясов, составленных из ячеек Вигнера-Зейца [38,81]. Первый концентрический пояс ячейки составляют все смежные с ней; второй пояс – все ячейки, смежные с первым поясом "снаружи" и т.д. В основе такой формализации динамики лежит представление о том, что передача взаимодействия от данной ячейки к соседним равновероятна и происходит одновременно. Зависимость числа N ячеек в поясе от номера шага s вычисляется исходя из соотношения Эйлера

$$V-E+F = \chi \quad (22)$$

которое связывает числа F граней, E ребер и V вершин произвольного графа; в случае плоского графа Эйлера характеристика $\chi=1$ (если не учитывать внешнюю грань). В результате получаем разностное уравнение второго порядка

$$2N(s) - N(s+1) - N(s-1) = 0 \quad (23)$$

Таким образом в рамках нелинейной в целом задачи выделяется линейная часть.

Изложенное описание свободного роста является детерминистическим. Когда элементы, обладающие определенной индетерминированностью, организуются в систему, индетерминированность системы в целом может как усиливаться, так и подавляться [182]. В нашем случае атомы границы раздела, принимающие участие в стохастических по своей природе однобарьерных актах, организованы в кристаллическую структуру, что ослабляет индетерминизм. Детерминистическое описание может быть либо распределенным, либо сосредоточенным в зависимости от того, к чему применяется понятие смежности: непосредственно к планигонам или к ячейкам Вигнера-Зейца. По своей природе описываемые системы представляются ближе к дискретным распределенным динамическим системам. Их описание в терминах клеточных автоматов на планигонах имеет большой потенциал. Однако такое описание в виде правил во многом непривычно для гетерогенной кинетики, и пока не понятно, каким образом можно обсуждать в этих терминах постановку и решение обратных кинетических задач. Сосредоточенное описание несколько огрубляет картину. Но зато оно в явном виде акцентирует взаимосвязь продвижения границы раздела с трансляционной симметрией и позволяет выделить линейную часть задачи. Оба подхода позволяют проследить, с разной степенью детальности, возникновение фигуры локализации.

Реальные объекты и явления имеют, вообще говоря, черты как детерминированного, так и случайного, которые могут проявляться в большей или меньшей степени. При этом в зависимости от условий и целей выбирается обычно либо детерминистическая, либо стохастическая модель. В рамках развиваемого подхода мы сталкиваемся с более сложной структурой: детерминистическая задача описания свободного роста выделяется в рамках стохастической по своей природе задачи [38,81,149]. Такое разделение связано с тем, что детерминистические и стохастические закономерности относятся к различным уровням микро-макро иерархии.

я

От фигуры локализации к макроскопическому кинетическому поведению

*Закономерность пробивает себе
дорогу через случайность*

Я.Е. Гегузин

Сказанное выше относилось к свободному росту, при котором отрицательный кристалл не сталкивается с соседними. Если на грани монокристалла растет много отрицательных кристаллов, то свободный рост каждого из них непродолжителен, т.к. растущие кристаллы сталкива-

ются между собой. В этой точки пути от микро к макро мы приходим к задаче о возникновении, росте и столкновении зародышей, о которой подробно шла речь в предыдущем разделе. При этом возникает одна существенная особенность. Зародыши возникают, растут и сталкиваются не на евклидовой плоскости, а на грани монокристалла. Это определяет другую метрику (отличную от Евклидовой), параметры дискретности и форму растущего зародыша. Метрика определяется динамикой свободного роста зародыша. В результате в обиход гетерогенной кинетики входят дискретные неевклидовы случайные мозаики [38,149,183]. Две основные такие мозаики показаны на рисунке 12.

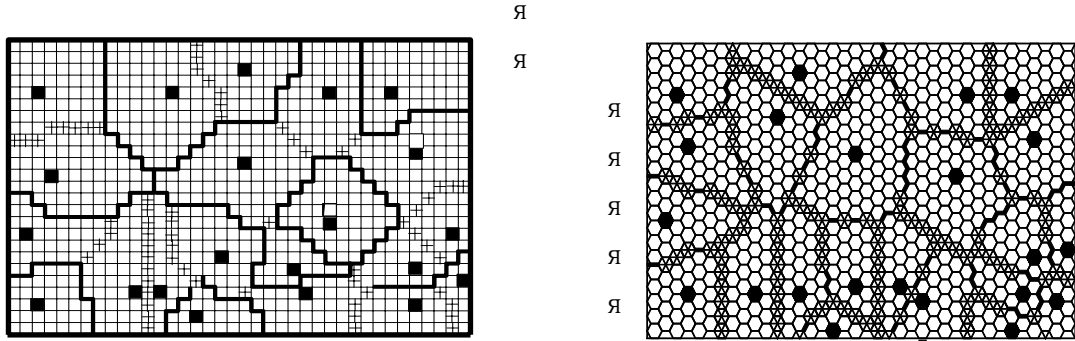


Рис. 12. Фрагменты дискретных случайных мозаик на квадратной и шестиугольной решетках.

Именно таким образом кристаллическая структура реагента входит в макроскопическую часть задачи, устраняя ее химическую неспецифичность, о которой говорилось выше. Поэтому важно прежде всего оценить, насколько существенно отличаются кинетические характеристики евклидовых и неевклидовых мозаик. Другими словами, какая ошибка вносится в тех случаях, когда реальная картина дискретна, а для ее моделирования используется континуальная мозаика в евклидовой метрике. Это сделано в [143]. Поскольку для евклидовых мозаик нет естественной дискретизации, сопоставление производилось для континуальных аналогов. Наряду с евклидовой метрикой

$$яdist_E = \sqrt{(\Delta x^2) + (\Delta y^2)} \quad (24)$$

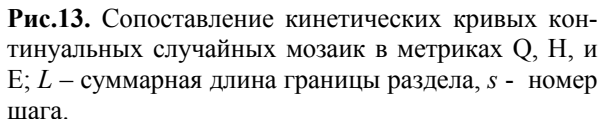
рассматривались также метрика для шестиугольной решетки

$$dist_H = \begin{cases} |\Delta x| + |\Delta y| \frac{1 - \cos \psi}{\sin \psi} & \frac{|\Delta y|}{|\Delta x|} \leq \tan \psi \\ \frac{|\Delta y|}{\sin \psi} & \frac{|\Delta y|}{|\Delta x|} \geq \tan \psi \end{cases} \quad (25)$$

где ψ - угол между трансляциями, и метрика для квадратной решетки

$$dist_Q = |\Delta x| + |\Delta y| \quad (26)$$

В отличие от традиционных мозаик, для неевклидовых на сегодняшний день нет никаких аналитических методов, и все результаты получены численно. Кинетические кривые сопоставлены на рис. 13. Они не преобразуются друг в друга простыми масштабными преобразованиями и значительно различаются по положению и высоте максимума. Это означает, что различия, обусловленные формой зародышей, не могут быть учтены в полной мере только с помощью фактора формы.



сталкиваемся с необходимостью убедиться в существовании типичного элемента и его кинетической представительности. В случае мозаики Вороного с евклидовой метрикой есть теорема существования типичного элемента [50]. Для дискретных мозаик такой теоремы нет. Первый вопрос здесь – сохраняется ли при изменении метрики шестиугольник как типичный элемент мозаики. Из общих соображений должен сохраняться, т.к. в евклидовом случае число сторон типичного элемента вычисляется чисто топологически. В таблице 3 приведены результаты численного расчета распределения ячеек дискретных однородных Q -мозаик по числу непосредственных соседей при различной плотности зародышей¹⁰.

Таблица 3. Распределение ячеек дискретных однородных мозаик Вороного по числу соседей

Я

~~RRR RRR RRR RRR RRR RRR RRR RRR RRR RRR~~

Я

соседи в метрике E не обязательно останутся соседями при переходе в метрику Q . Однако среднее число соседей остается неизменным. Отметим, что в мозаиках рассматриваемого типа практически не встречаются ячейки, имеющие три соседние. Значения $v=4\div 10$ исчерпывают 99% ячеек.

Кинетические кривые, рассчитанные для мозаики с плотностью $\Lambda=0.004$ [183], показаны на рис.14. Длина границы раздела выражается числом N клеток, достигаемых на шаге s . Все кривые нормированы на общее число зародышей.

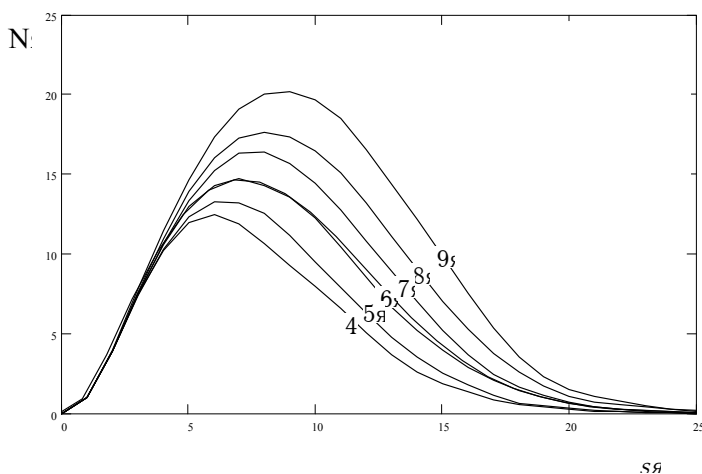


Рис. 14. Кинетические кривые для всей мозаики (сплошная линия) и для ячеек, имеющих указанное число соседей (пунктир), нормированное на число ячеек.

скорость пропорциональна длине границы раздела, которая в данном случае измеряется величиной N ; s представляет собой дискретное время. При обсуждении конкретных данных они легко пересчитываются в α и t . Таким образом, изображенная на рис. 14 сплошной линией кривая является простейшей кинетической кривой, которая может быть построена в терминах дискретных случайных мозаик. Понятие простейшей кинетической кривой подробно обсуждается в [141].

Изложенным способом рассчитывается зависимость $\alpha(t)$ для одного слоя. В случае пластинчатого кристалла, у которого в реакцию вступает только одна грань, общую степень превращения A можно представить в виде суммы

$$A(t) = \sum_{i=1}^N \alpha(t - i\zeta), \text{ я} \quad (27)$$

где ζ - время, на которое реакция в последующем слое отстает от реакции в предыдущем; N - число слоев. Такая кривая может быть сопоставлена с экспериментальной. В случае рассматриваемого примера термического разложения гидрокарбоната аммония случайная мозаика определяется окрестностью Мура (20); фрагмент такой мозаики показан на рис.15. Для расчета кинетической кривой необходимо знать плотность зародышей λ и толщину кристаллов. В работах [147,178,185] эти данные не приведены. Для того, чтобы проиллюстрировать излагаемый подход до конца, исходя из имеющихся в этих работа данных, сделаны следующие оценки: $N \sim 10^5$ слоев и $\zeta \sim 10^{-4}$ мин [156]. Кривая, рассчитанная исходя из этих оценок, сопоставлена с экспериментальной [185] на рис. 16. С учетом характера сделанных оценок совпадение удовлетворительное. При этом следует отметить, что на экспериментальной кривой точка перегиба соответствует степени превращения $A_{\text{тп}}=12.8\%$, в то время как для механизма образования, роста и столкновения зародышей эта величина должна быть в интервале 35 – 45%. Поэтому дальнейшего уточнения требует не только модель, но и эксперимент.

С ростом v максимум кинематической кривой закономерно сдвигается вверх и вправо. Кривая, рассчитанная для $v=6$, удовлетворительно совпадает с суммарной кинематической кривой. Таким образом, ячейки, имеющие шесть непосредственных соседей, являются представительными в кинетическом отношении. Результаты, полученные при значениях плотности $\Lambda=0.002$ и $\Lambda=0.006$, аналогичны. С ростом Λ положение максимума интегральной кривой закономерно смещается вправо и вниз вследствие уменьшения среднего расстояния до второго соседа.

Обсуждаемые реакции протекают на границе раздела фаз, и их

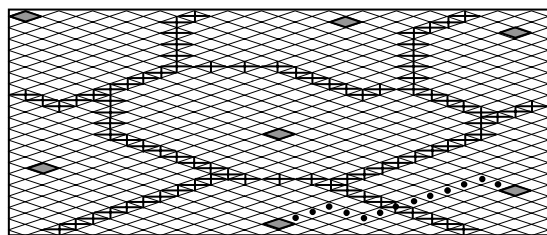


Рис. 15. Фрагмент случайной мозаики, соответствующей поверхности (001) NH_4HCO_3 .

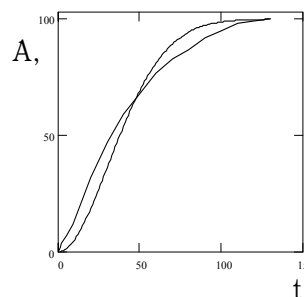


Рис. 15. Фрагмент случайной мозаики, соответствующей поверхности (001) NH_4HCO_3 .

Основным в данном случае является тот факт, что расчетная кривая по сути "собрана" из элементарных актов реакции и представляет все три уровня микро-макро иерархии.

Основные понятия дискретного формализма

Роль математики в современной науке двойственна – формирование понятий и вычисления

М. Бунге

В начале раздела подчеркивалось, что сопряжение между собой различных уровней микро-макро иерархии (элементарного акта, кристаллической структуры, эволюции реакционной границы раздела) является ключевой проблемой. В рамках предлагаемого подхода она решается в терминах суперпозиции разбиений Дирихле, и это в значительной степени определяет использование новых для химической кинетики понятий.

Дискретное пространство. В рамках развиваемого подхода химическая индивидуальность кристаллического реагента представляется суперпозицией планигонов и ячеек Вигнера-Зейца, соответствующих определенной грани монокристалла [38,80,82]. Заданное таким образом дискретное пространство: существенно двумерно; обладает симметрией одной из 17 Федоровских групп; обладает комбинаторно-топологической структурой одной из 11 сетей Шубникова-Лавеса; отображает соотношение трансляционной и точечной симметрии; параметры дискретности определяются параметрами кристаллической структуры. Возможности, предоставляемые такой конструкцией, вполне адекватны многообразию реакций с участием кристаллического реагента и наблюдаемых форм локализации – в особенности на фоне ограниченности в этом отношении принятого в настоящее время континуального подхода.

Как непосредственное следствие введения дискретного пространства возникают **дискретные случайные мозаики**, обсуждавшиеся в предыдущем пункте.

Дискретное время. Дискретное время (номер шага) естественно возникает при переходе от химической индивидуальности твердого реагента к динамике химических реакций с его участием [38,149]. В основе этого лежит представление о локальном характере взаимодействий: вступление атома или группы атомов в реакцию повышает вероятность вступления в реакцию смежных атомов или групп. На каждом шаге s взаимодействие передается от областей, уже подвергшихся превращению, ко всем смежным с ними областям. Возможна также и разновременная передача взаимодействия с учетом расположения осей симметрии на границах планигонов [159].

Разные уровни микро-макро иерархии интегрируются в единое целое в терминах **разбиений Дирихле**. Обозначим через D_k множество точек плоскости, расстояние которых от точки p_k дискретной системы точек $\{p_i\}$ не превосходит расстояния от остальных точек этой системы. Областью Дирихле, или областью действия точки p_k , называется множество точек D_k , а саму точку p_k называют центром действия области. Другими словами, область Дирихле D_k – это геометрическое место точек, расположенных к p_k ближе, чем к любой другой точке из $\{p_i\}$. Область D_k всегда выпукла, а все вместе взятые области D_i составляют разбиение плоскости.

Впервые области действия для двумерных решеток были введены Дирихле [186]. Планигоны – это области Дирихле для правильной системы точек, ячейки Вигнера-Зейца – для трансляционно эквивалентных узлов решетки, случайные мозаики – для зародышей.

Основная конструкция в рамках излагаемого подхода – **суперпозиция** этих трех разновидностей разбиений Дирихле (рис. 17).

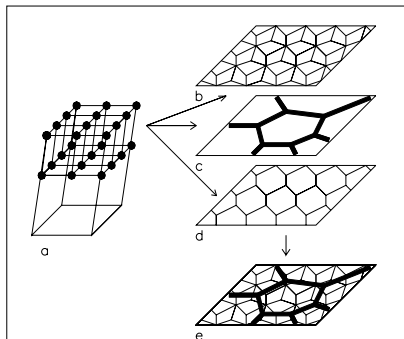


Рис. 17. Суперпозиция трех основных разновидностей разбиений Дирихле.

Использование понятия области Дирихле в качестве обобщающего понятия позволяет решить ряд задач, о которых говорилось выше: (i) формализовать в одних и тех же математических терминах идеальную кристаллическую структуру и ее точечные дефекты; (ii) оставаться в рамках представлений об образовании, росте и столкновении зародышей и в то же время достаточно детально представить в моделях кристаллохимическую структуру твердого реагента; что позволяет согласовать описание химических и универсальных геометрических закономерностей обсуждаемых реакций; (iii) учесть в явном виде геометрические детали столкновений растущих зародышей; (iv) согласовать между собой детерминистические и стохастические аспекты подхода, относящиеся к разным уровням микро-макро иерархии.

ЧТО ДАЛЬШЕ?

Получат ли эти находки практическое применение? Бенджамин Франклин на этот вопрос отвечал так: «А какое применение у новорожденного? Это покажет время».

я

Соотношение традиционного континуального и предложенного дискретного подходов иллюстрирует рис. 18. Дискретный подход изначально ориентирован на то, чтобы формулировать механизмы на химическом уровне и последовательно тянуть ниточку к наблюдаемому макроскопическому поведению. В этой статье изложены основные понятия и приведены простейшие примеры. Из нерешенных на сегодняшний день задач наиболее существенными представляются следующие.

я

я

я

я

я

я

я

я

я

я

я

я



Рис. 18. Соотношение континуального и дискретного подходов.

я

В рамках континуального подхода рассматриваются в основном два закона зародышеобразования: мгновенное зародышеобразование и зародышеобразование с постоянной скоростью. Это плохо согласуется с реальностью и определяется исключительно требованиями теории. Для практики представляю интерес многочисленные промежуточные варианты [187-189]. Они могут быть рассмотрены методами численного моделирования в терминах разбиений, но для этого требуется подробное изучение свойств дискретных случайных мозаик, в том числе и мозаик с изменяющимся во времени числом центров действия. Пока в изучении таких мозаик сделаны лишь первые шаги. Некоторые реакции с участием кристаллического реагента проте-

кают путем возникновения и развития нескольких типов реакционных центров, отличающихся по своей топографии и своим кинетическим параметрам. Примером могут служить центры полного роста и центры частичного роста при термическом разложении монокристаллов кубической модификации перхлората аммония [190].

Одной из наиболее интригующих задач является изучение того, каким образом локальные взаимодействия рожают крупномасштабную правильную форму. Задание правил для клеточных автоматов на планигонах, особенно при адаптивном их выборе, пока никак не формализовано и оставляет большой простор для творческой фантазии. Одним из важных аспектов здесь является изучение перехода докритических зародышей в критические.

В последнее время геометрико-вероятностный формализм находит все большее применение при изучении тонких пленок [191,192]. Это – возможность использования двумерного подхода в чистом виде, без перехода к трехмерным моделям. При этом границы островков растущих пленок представляют собой доступную наблюдению реакционную границу раздела. С другой стороны, сейчас наметился прогресс в построении трехмерных разбиений на стереоэдры [154], и в перспективе эти разбиения могут оказаться эффективными для построения трехмерных моделей.

Гетерогенные реакции, протекающие с образованием только газообразных продуктов, весьма немногочисленны. В большинстве случаев в ходе роста отрицательного кристалла высвобождаются ростовые частицы, из которых образуется новая твердая фаза, как правило некристаллическая или мелкокристаллическая. В рамках излагаемого подхода такая реакция является уже как минимум двухстадийной. Построение моделей сложных стадийных реакций по мнению [13] является одной из самых актуальных задач. А это в свою очередь требует уточнения понятия простой реакции.

Формулировка и решение обратных кинетических задач в дискретной постановке – область, в которой сделано пока очень мало. С этим связан ряд новых интересных задач математической химии.

Я с благодарностью вспоминаю, что на начальном этапе эта работа была поддержана морально и организационно профессором Игорем Васильевичем Кривошеем. Я признателен декану химического факультета профессору В.Д. Орлову, профессорам Ю.В. Холину, А.В. Лузанову, М.А. Оболенскому, канд. хим. наук С.А. Мерному и Д.С. Коняеву за важные для меня поддержку и общение, которое было и остается постоянным стимулирующим фактором.

я

Литература

1. Бучаченко А.Л. Химия как музыка. М.: Нобелистика, 2004.
2. Олейников Н.Н. Рос. хим. ж. 1995. Т.39. №2. С. 85-93.
3. Третьяков Ю.Д. СОЖ. 1999. №4. С. 35–39.
4. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Рос. хим. ж. 2000. Т.44. № 4. С. 10–16 .
5. Болдырев В.В. Реакционная способность твердых веществ. Н.: Из-во РАН. 1997.
6. Берлина А.А. СОЖ 1998. №3. С. 48–54.
7. Семиохин И.А., Страхов Б.В. Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Из-во МГУ, 1995.
8. Koga N., Tanaka H. Thermochim. Acta. 2002. V. 388. P.41-57.
9. D'Arcy Thompson. On growth and form. Dover Publishing, 1992 (впервые опубликована в 1917 г.).
10. On Growth and Form. Stanley H.E. and Ostrowsky N Eds. Martinus Nijhoff Publishers, 1986.
11. On Growth and Form. Chaplain M.A.J., Singh G.D., McLachlan J.C. Eds. Wiley, 2001.
12. The Language of Shape. Hyde S, Andersson S, Larsson K eds. Elsevier, 1997.
13. Brown M.E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et. al. Thermochim. Acta. 2000. V. 355. P. 125-180.
14. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с франц. М.: Мир, 1972.
15. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с франц. М.: Мир, 1976.
16. Рогинский С., Шульц Е. Укр. хим. журн. 1928. Т. 3. №2. С. 177-207.
17. Темкин О.Н. Рос. хим. ж. 2000. Т.44. № 4. С. 58-65.

18. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. Кинет. и катал. 1993. Т. 34. № 3. С. 445-462.
19. Кун Т. Структура научных революций. Пер. с англ. М.: Прогресс, 1975.
20. Popper K.R. Objective knowledge. Oxford Univ. Press, 1972.
21. Поппер К. Логика и рост научного знания. М.: Прогресс, 1983.
22. Chew G.F. Science. 1968. V. 161. № 3843, P 762-765.
23. Chamberlin T.S. Science. 1965. V. 148. P. 754.
24. Налимов В.В. Заводская лаборат. 1978. № 3. С. 325-331.
25. Поппер К. Открытое общество и его враги. М.: МФКИ, 1992.
26. Capra F. The Transp. Psyc. 1976. V. 8. № 1. P. 20-39.
27. Bond J.C. Canningham R.H. J. of Catalysis. 1977. V 166. P. 172-185.
28. Berty J.M., Lee S., Szeifert F., Crooply J.B. AIChE Meeting, 1984, Denver.
29. Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Усп. химии. 1996. Т. 65. С. 125-139.
30. Темкин М.И. Механизмы и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970. С. 57-71.
31. Somorjai G.A., Chen P. Solid State Ion. 2001. V. 141-142. P3-19.
32. Gorodetskii V.V., Matveev A.V., Cobden P.D., Nieuwenhuys B.E., J. Mol. Cat. A. 2000. V. 158. P. 155-160.
33. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. М.: Гранд, 1999.
34. Ростовщикова Т.Н. Современная хим. физика, тез. докл. 2004, Туапсе. С. 45.
35. Далидчик Ф.И. Рос. хим. ж. 2001. Т.45. № 3. С. 51-58.
36. Крылов О.В. Рос. хим. ж. 2000. Т.44. № 4. С. 53-57.
37. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim, VCH, 1995.
38. Korobov A. J. Math. Chem. 1998. V. 24. P. 261-290.
39. Varma A., Rogachev A., Mukasyan A.S., Hwang S. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 11053-11058.
40. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Варма А. Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 777-780.
41. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. №11. P. 2221-2295.
42. Macdonald J.Y., Hinshelwood. J. Chem. Soc. 1925. V. 127. P. 2764-2769.
43. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. Пер. с нем. М.: Наука, 1986.
44. Galwey A.K., Laverty G.M. Solid State Ion. 1990. V. 38. P. 155-162.
45. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. Пер. с англ. М.: Мир, 1969.
46. Рогинский С.З. Ж Ф Х. 1938. Т. 12. №4. С. 427-444.
47. Колмогоров А.Н. Изв. АН СССР; сер. мат. 1937. №3. С. 355-359.
48. Тодес О.М., Богуцкий Р.И. ЖЭТФ. 1941. Т. 11, №1. С. 133-140.
49. Mampel K.L. Z. Phys. Chem. 1940. V. A 187. P. 235.
50. Бельнский В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
51. Белькевич П.И. Изв. АН БССР. 1950. №3. С. 145-154.
52. Brown M.E., Galwey A.K. Thermochim. Acta. 1979. V. 29. P. 129-146.
53. Продан Е.А. Неорганическая топочимия. Мн.: Наука и техника, 1986.
54. Lesnikov A.I., Vyasovkin S.V., Romanovsky I.S. J. Thermal Anal. 1988. V. 34. P. 85-88.
55. Flynn J.H., Wall L.A., J. Res. Nat. Bur. Stand. 1966. V. 70A. P. 487.
56. Ozawa T. J. Thermal Anal. 1970. V. 2. P. 301.
57. Serra R., Nomen R., Sempere J. J. Thermal Anal. 1998. V. 52. P. 933.
58. Serra R., Nomen R., Sempere J. Thermochimica Acta. 1995. V. 267. P. 89.
59. Maciejewski M. Thermochim. Acta. 2000. V. 335. P. 145-154.
60. Ref 13; P. 134.
61. Федер Е. Фракталы. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.
62. Фракталы в физике. Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988.
63. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. Avnir D., ed. Chichester: Wiley, 1989.
64. Sestak J. Solid State Ion. 1993. V. 63-65. P. 245-254.
65. Koga N., Tanaka H., Sestak J. J. Thermal Anal. 1992. V. 38. P. 2553-2557.
66. Koga N., Tanaka H. J. Thermal Anal. 1994. V. 41. P. 455-469.
67. Хакен Г. Синергетика. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
68. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. Пер. с англ. М.: Мир, 1985.

69. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
70. Баутин Н. Н., Леонтовия Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
71. Galwey A.K., Brown M.E. J. Thermal Anal. Cal. 2000. V. 60. P. 863-877.
72. Хершбах Д. Молекулярная динамика элементарных химических реакций. М.: Знание, 1988.
73. Колмогоров А. Н. Основные понятия теории вероятностей. М.: Наука, 1974.
74. Johnson W.A., Mehl R.E. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 1939. V. 135. P. 416-458.
75. Avrami M. J. Chem. Phys. 1939. V. 7. №12. P. 1103-1112. 1940. V. 8. P. 212-224. 1941. V. 9. P. 177-184.
76. Galvey A.K., Brown M.E. Thermal decomposition of ionic solids. Elsevier. Amsterdam. 1999.
77. Браун М., Доллимор Д., Галвей Ф. Реакции твердых тел. М.: Мир. 1983.
78. Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнера. М.: Из-во ин. лит., 1961.- 543 с
79. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. Мн.: Наука и техника, 1986.
80. Korobov A. Heterogeneous Chemistry Reviews. 1996. V. 3. P. 477-497.
81. Korobov A. Thermochim. Acta. 1996. V. 279. P. 191-204.
82. Korobov A. J. Math. Chem. 1995 V. 17. P. 323-333.
83. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
84. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
85. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976.
86. Ерофеев Б.В. ДАН СССР. 1946. Т. 52. №6. С. 515-518.
87. Ерофеев Б.В. Весті АН БССР. 1950. №4. С. 125-141.
88. Korobov A. Thermochim. Acta. 1994. V. 243. P. 79-93.
89. Korobov A. Thermochim. Acta. 1993. V. 224. P. 281-289.
90. Stoyan D., Kendall W.S., Mecke J. Stochastic Geometry and its Applications. Chichester: Wiley, 1996.
91. Амбарцумян Р.В., Мекке Й., Штоян Д. Введение в стохастическую геометрию. М.: Наука, 1989.
92. Сантало Л. А. Интегральная геометрия и геометрические вероятности. М.: Наука, 1976.
93. Матерон Ж. Случайные множества и интегральная геометрия. М.: Мир, 1978.
94. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности. М.: Наука, 1972.
95. Stochastic geometry. Harding E.F., Kendall D.G., eds. New York: Wiley, 1974.
96. Moran P.A.P. J. of Appl. Prob. 1966. V. 3. P. 453-463.
97. Moran P.A.P. Adv. Appl. Prob. 1969. V. 1. P. 73-89.
98. Ambartzumian R.V. Adv. Appl. Prob. 1977. V. 9. P. 792-823.
99. Daley D.J., Vere-Jones D. An introduction to the theory of point processes. New York: Springer-Verlag, 1988.
100. Moller J. Adv. Appl. Prob. 1995. V. 27. P. 367-383.
101. Montesinos J.M. Classical Tessellations and tree-manifolds. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
102. Boots B.N., Geits A. Point pattern analysis. Beverly Hills: SAGE Publications, 1988.
103. Geits A., Boots B.N. Models of Spatial Processes. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
104. Ripley B.D. Spatial Statistics. New York: Wiley, 1981.
105. Bartlett M.S. The statistical analysis of spatial patterns. London: Chapman and Hall, 1975.
106. Маттес К., Керстан Й. Безгранично делимые точечные процессы. М.: Мир, 1982.
107. From Statistical Mechanics to Statistical Inference and back. Nadal J.P., Grassberg P., eds. Dordrecht: Kluwer, 1994.
108. Леоненко Н.Н., Иванов А.В. Статистический анализ случайных полей. К.: Вища школа, 1986.
109. Малышев В.А., Минлос Р.А. Гиббсовские случайные поля. М.: Наука, 1985.
110. Fragmentation Physics. Campi X., ed. Dordrecht: Kluwer, 1994.
111. Rivier N. Phil. Mag. B. 1985. V. 52. P. 795-819.

112. Rivier N. *Physics of Granular Media*. New York: Nova Science, 1991.
113. Rivier N. *Disorder and granular media*. New York: Elsevier, 1993 . P. 55-102.
114. Rivier N. *From Statistical Mechanics to Statistical Inference and back*. Dodrecht: Kluwer, 1994.
115. Weaire D., Kermode J.P. *Phil. Mag. B*. 1983. V. 48, №3. P. 245-259.
116. Weaire D., Rivier N. *Contemporary Physics*. 1984. V. 25. P. 59-99.
117. Weimar J.R., Boon J.-P. *Phys. Rev. E*. 1994. V. 49, №2. P. 1749-1752.
118. Lambert C.J., Weaire D. *Phil. Mag. B*. 1983. V. 47. P. 445-450.
119. Flyvbjerg H. *Phys. Rev. E*. 1993. V. 47. №6. P. 4037-4054.
120. Mombach J.C.M., Almeida R.M.C., Igleasis J.R. *Phys. Rev. E*. 1993. V. 48. №1. P. 598-602.
121. Mombach J.C.M., Almieda R.M.C., Iglesias J.R. *Phys. Rev. E*. 1993. V. 47. №5. P. 3712-3716.
122. Rivier N., Lissowski A. *J. Phys. A: Math. Gen.* 1982. V. 15. P. L143-L148.
123. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids*. Oxford: Pergamon, 1988.
124. *Powders and Grains*. Biases J., Gourves R., eds. Rotterdam: Balkema, 1989.
125. *Disorder and Granular Media*. Bideau D., Hansen A., eds. New York: Elsvier, 1993.
126. *Physics of Granular Media*. Bideay D., Dodds J.A., eds. New York: Nova Science, 1991.
127. Møller J. *Lectures on random Voronoi tessellations. Lecture Notes in Statistics*. Vol. 87. New York: Springer-Verlag, 1994. 134 p.
128. Stoyan D., Hermann H. *Statistics*. 1986. V. 17. P. 407-420.
129. Stoyan D., Stoyan H. *Appl. Stoch. Models and Data Analysis*. 1990. V. 6. P. 13-25.
130. Stoyan D. *Mathematish Nachrichten*. 1986. V. 128. P. 215-219.
131. Møller J. *Adv. Appl. Prob.* 1989. V. 21. P. 37-73.
132. Møller J. *Adv. Appl. Prob.* 1992. V. 24. P. 814-844.
133. Frost H.J., Thompson C.V. *J. Electron. Mater.* 1988. V. 17,. №5. P. 447-458.
134. Frost H.J., Thompson C.V., Walton D.T. *Acta Metall. Mater.* 1990. V. 38. №8. P. 1455-1462.
135. Mahin K.W., Hanson K., Morris J. W. *Acta Metal.* 1980. V. 28. P. 443-453.
136. Сливняк И.М. *Теор. вер. и ее прилож.* 1962. Т. 7. С. 347-352.
137. Lewis F.T. *American Scientist*. 1946. V. 34. P. 359 - 369.
138. Aboav D.A. *Metallography*. 1985. V. 18. P. 129-147.
139. Александров А.Д. *Матем. сборник*. 1937. Т. 2(44). №2. С. 307-317.
140. Korobov A. *Solid State Ionics*. 1994. V. 68. P. 221-226.
141. Korobov A. *J. Math. Chem.* 1999. V. 25. P. 365-382.
142. Korobov A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996. V. 36. P. 393-395.
143. Korobov A. *Functional Mater.* 1999. V. 6. №4. P. 620-624.
144. Продан Е.А. *Неорганическая топочимия*. Мн.: Наука и техника, 1986.
145. Lehmann O. *Molekularphysik*. Vol. 2. Leipzig. 1889.
146. Kohlschutter V., Luthi M. *Helv. Chim. Acta*. 1930. V. 13. №5. P. 978-1006.
147. Гетерогенные химические реакции. Под ред. Е.А. Продана. Мн.: Наука и техника, 1979.
148. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. *Поверхности и границы раздела полупроводников*. Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
149. Korobov A. *Discrete Dynamics in Nature and Soc.* 2000. V. 4. №2. P. 165-179.
150. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И. *Труды МИ АН СССР*. 1978. Т. 148. С. 109-140.
151. Grunbaum B., Shephard G.C. *Tilings and Patterns*. San Francisco: Freeman, 1987.
152. Делоне Б.Н. *Изв. Акад. наук. СССР, сер. мат.* 1959. Т. 23. №3. С. 365-386.
153. Штогрин М.И. *Труды Математического института им. Стеклова*. Т. 123. М.: Наука, 1973.
154. Andreas W. M. Dress F and Daniel H. Husoni. *Acta Cryst.* 1993. V. A49. P. 806-817
155. Loertin T., Tautrrmann C., Kroemer R.T., et al . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 891.
156. Korobov A. *J. Thermal Anal. Cal.*, 2003. V. 74. P. 211-225.
157. Korobov A. *Int. J. Chem.* 2002. V. 5. No 8.
158. Коробов А.И. *ЖФХ*, 2004, Т. 78, № 4. С. 584-591.

159. Korobov A. Complexity. 1999. V. 4. No 6. P. 31-38.
160. Тоффולי Т., Марголус М. Машины клеточных автоматов. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
161. Gutowitz H. Physica D. 1990. V. 45. P. 1-37.
162. Toffoli T. Physica D. 1984. V. 10. P. 117-127.
163. Vichniac G. Physica D. 1984. V. 10. P. 96-115.
164. Neumann J.V. Theory of Self-Reproducing Automata.- Urbana: University of Illinois, 1966.- 154 p.
165. Preston K., Duff M. Modern Cellular Automata. Plenum Press, 1984.
166. Wolfram S. J. Stat. Phys. 1985. V. 38. P. 901-946.
167. Wolfram S. Rev. Mod. Phys. 1983. V. 55, №3. P. 601-644.
168. Wolfram S. Physica D. 1984. V. 10. P. 1-35.
169. Wolfram S. Commun. Math. Phys. 1984. V. 96. P. 15-57.
170. Wolfram S. Adv. Appl. Math. 1986. V. 7. P. 123-196.
171. Theory and Application of Cellular Automata. Wolfram S., ed. New York: World Science, 1986.
172. Wolfram S. A New Kind of Science. Wolfram media. 2002.
173. Зубинский А. Компьют. обозрение. 2003. № 38. С. 60-62.
174. Chopard B. Droz M. Cellular Automata Modelling of Physical Systems. Cambridge Univ. Press, 1998.
175. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. М.: Наука, 1979.
176. Шубников А.В. Сборник трудов. М.: Наука, 1975.
177. Korobov A. Thermochim. Acta. 1995. V.254. P. 1-10.
178. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Самосейко Т.Н. ЖФХ. 1972. Т. 46. №10. С. 2653-2655.
179. Turing A.M. Phil. Trans. Roy. Soc. B. 1952. V. 237. P. 37-72.
180. On Growth and Form. Stanley H.E. and Ostrowsky N Eds. Martinus Nijhoff Publishers, 1986.
181. On Growth and Form. Chaplain M.A.J., Singh G.D., McLachlan J.C. Eds. Wiley, 2001.
182. Блехман И.И., Мышкис А.Д., Пановко Г. Прикладная математика: предмет, логика, особенности подходов. К.: Наукова думка, 1976.
183. Korobov A. Вісн. Харк. держ. ун-ту. 1999. № 437. Хімія. Вип 3(26). С. 44-48.
184. Korobov A. Вісн. Харк. держ. ун-ту. 2002. № 549. Хімія. Вип 8(31). С. 46-48.
185. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
186. Dirichlet G.L. J. Reine Angew. Math. 1850. V. 40. P. 209-227.
187. Frost H.J., Thompson C.V. J. Electron. Mater. 1988. V. 17. №5. P. 447-458.
188. Frost H.J., Thompson C.V., Walton D.T. Acta Metall. Mater. 1990. V. 38. №8. P. 1455-1462.
189. Mahin K.W., Hanson K., Morris J. W. Acta Metal. 1980. V. 28. P. 443-453.
190. Раевский А.В. Механизм термического разложения перхлората аммония. Черноголовка: Институт химической физики, 1981. С. 30-100.
191. Fanfoni M., Tomellini M., Volpe M. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3424-3426
192. Fanfoni M., Tomellini M. J. Electron Spectr. 1995. V. 76. P. 283-288.

Поступила в редакцию 19 ноября 2004 г.

Kharkov University Bulletin. 2004. № 626. Chemical Series. Issue 11 (34). A.I. Korobov. Reactions of crystals: the interplay between kinetics and mechanisms.

In homogeneous chemical kinetics, the well-developed formalism integrates all levels of the micro-macro hierarchy. Solid state reaction kinetics is the opposite pole in this respect. This is one of the main roots of essential issues in data analysis. Another one is the fact that the crystal structure is not represented in the conventional formalism which provides no possibilities to formulate mechanisms at the atomic level. The main points of the discrete geometric-probabilistic approach are presented. Within this approach all three levels of the micro-macro hierarchy (elementary events; crystal structure; evolution of the reaction zone) are integrated in terms of Dirichlet tessellations. Approaches accepted now in homogeneous and heteroheneous kinetics for exploring mechanisms and constructing kinetic models are compared.