

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАДИОЛИЗА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.В. Кеба, Н.А. Семиколонова

In this article the mathematical (kinetic) model of water radiolysis is presented. The model allows to calculate the dependence of concentrations of water radiolysis products on the time of irradiation, dose, dose intension, temperature or initial concentration.

Целью работы является построение модели, способной описывать радиоллиз водных растворов биополимеров (в частности гемоглобина). Исследование радиоллиза воды способствует разработке теоретических основ биологического действия ионизирующего излучения на живые ткани, которые в первом приближении можно считать водными системами. На первом этапе требуется построить математическую модель радиоллиза чистой воды, затем модель радиоллиза водных растворов низкомолекулярных соединений (порфирины, аминокислоты). Следующий и наиболее сложный этап – разработка модели радиоллиза высокомолекулярных соединений (белков) с учетом динамики конформации полипептидных цепей и процессов внутримолекулярного переноса энергии, электронов и протонов. В данной работе представлены результаты первого этапа решения поставленной задачи.

Первая работа по теоретической модели радиоллиза воды появилась в 1953г. С тех пор было предложено значительное число моделей радиоллиза. Их можно разделить на две группы. К первой относятся разновидности диффузионно-кинетической модели. В ней постулируется, что продукты радиоллиза образуются в шпорах и треках и затем диффундируют в объем раствора. Диффузионно-кинетическая модель базируется на макроскопическом приближении [5,7,9–11]. Вторую группу составляют стохастические модели, в которых учитывается то обстоятельство, что в шпоре содержится малое число частиц [5,7,10].

Диффузионно-кинетическая модель, рассматриваемая в данной работе, описывает химическую стадию взаимодействия ионизирующего излучения с веществом в гомогенном приближении. На данной стадии частицы, образующиеся в шпорах и треках, диффундируют от места своего образования в основной объем растворителя и реагируют друг с другом, а также с растворенными веществами. В случае радиоллиза чистой воды и разбавленных водных растворов основные химические превращения происходят именно на этой стадии. В модель включены все надежно идентифицированные продукты радиоллиза воды

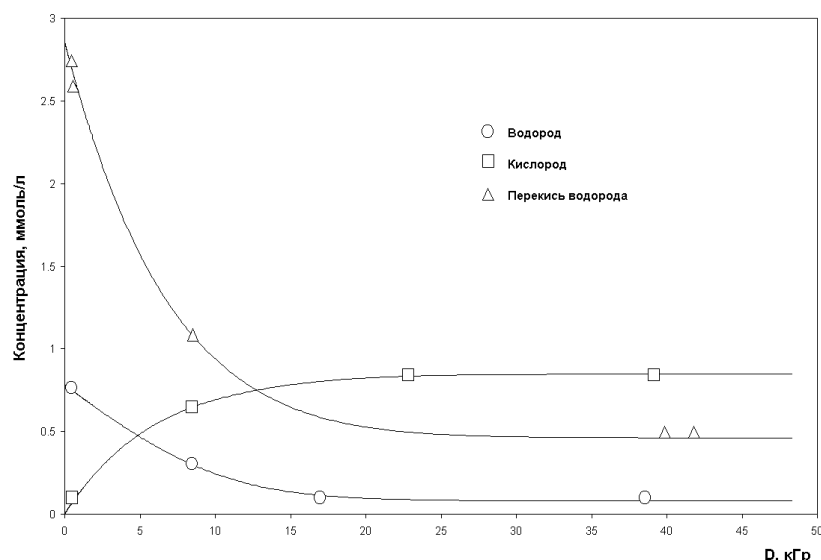


Рис. 1. Изменение концентраций H_2 , H_2O_2 и O_2 в зависимости от дозы облучения D в воде с добавками H_2O_2 (2.85×10^{-3} моль/л) и H_2 (7.83×10^{-4} моль/л). Мощность дозы — 0.67 Гр/с. Точки — эксперимент, кривые — расчет

$e_{\text{гид}}$, H , OH , H_2 , O_2 , O_2^- , O^- , O_3^- , H_2O_2 , HO_2 , HO_2^- , H^+ , OH^- и известные реакции между ними (табл.1) [5, 6, 9, 10, 12].

Радиационно-химические выходы продуктов радиолитиза и константы скоростей реакций представлены в работах [5, 6, 8–13].

Модель радиолитиза воды формулируется в настоящей работе в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка с заданными начальными условиями:

$$\frac{dc_i}{dt} = G_i I + \sum_{i=1}^m \pm k_i c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_n^{\nu_n}, \quad (1)$$

где I — мощность дозы, выраженная в единицах $100N_A \text{эВ}/(\text{дм}^3 \text{с})$ (N_A — число Авогадро); k_i — константы скоростей реакций; $c_1, c_2, \dots$ — концентрации продуктов частиц; m — число реакций в принятой модели; n — число частиц; G_i — радиационно-химические трековые выходы частиц. I , k_i и G_i — параметры данной модели. Значения радиационно-химических выходов продуктов применительно к радиолитизу $\gamma - {}^{60}\text{Co}$ или быстрыми электронами приведены в табл.2.

Особенность решения таких систем состоит в том, что временные характеристики различных переменных существенно отличаются друг от друга. Наличие быстрой и медленной подсистем определяет трудности, возникающие при численном решении кинетической задачи. Для достаточно точного вычисления решения по быстрым переменным необходимо выбирать шаг интегрирования значительно меньшим, чем полное время протекания процесса, определяемое изменением медленных переменных. Системы дифференциальных уравнений, описывающие поведение как быстрой, так и медленной подсистемы, называются жесткими. Жесткость — свойство задачи Коши, возникающее при описании

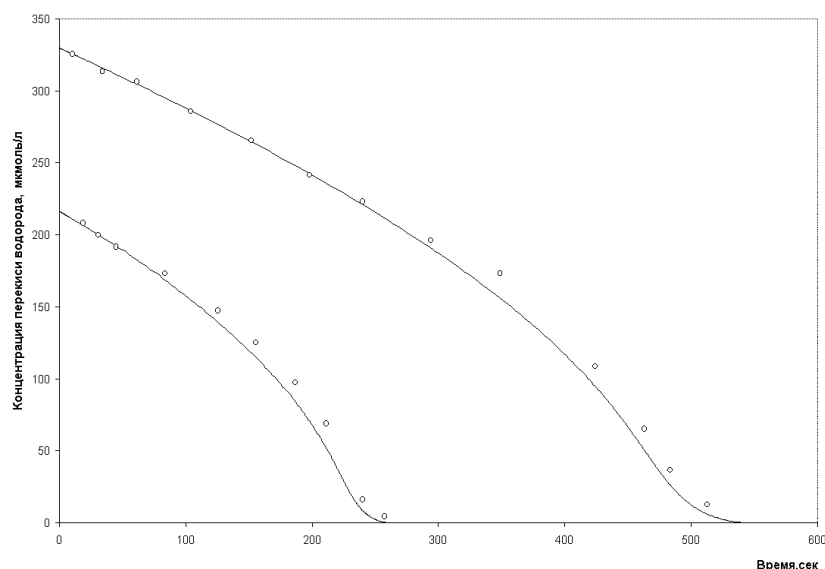


Рис. 2. Зависимость концентрации H_2O_2 от времени облучения для различных начальных концентраций. Начальная концентрация H_2 (7.8×10^{-4} моль/л). Мощность дозы – 4.12×10^{18} эВ/(л с). Точки – эксперимент, кривые – расчет

систем с существенно различными временными характеристиками процессов. Жесткость задачи может быть выявлена при исследовании локального поведения решения системы уравнений. Для этого система уравнений линеаризуется, т.е. заменяется линейной системой с матрицей Якоби. Если в некоторой окрестности решения матрица Якоби меняется незначительно, то локально линейная система описывает нелинейную. Для решения жестких систем применяются специально сконструированные численные методы, один из которых – многозначный жестко-устойчивый метод Гира [1]. Этот метод был использован нами для решения данной системы.

В нашем случае система (1) представляет собой 14 дифференциальных уравнений, в которых заложено 56 реакций (табл.1). Константы скоростей этих реакций характеризуются большим разбросом значений, поэтому для лучшего согласия с экспериментом проведена оптимизация данных. Так как диапазон условий, в которых модель адекватно описывает эксперимент, достаточно широк, то найденные оптимизированные значения констант скоростей следует считать гораздо лучшими оценками констант скоростей, чем первоначальные, полученные при обработке данных одного конкретного эксперимента. Значения констант практически попадают в пределы разброса величин, полученных разными авторами в экспериментах.

Таблица 1. Химические реакции, включенные в модель радиоллиза

Номер	Реакция	Константа скорости, л/(моль с)*	
		расчет	литературные данные
1	$e_{\text{гид}} + O_2^- + H_2O \Rightarrow OH^- + HO_2^-$	1.3×10^{10}	1.3×10^{10}
2	$e_{\text{гид}} + O^- + H_2O \Rightarrow 2OH^-$	2.2×10^{10}	2.2×10^{10}
3	$e_{\text{гид}} + H_2O_2 \Rightarrow OH^- + OH$	1.2×10^{10}	1.2×10^{10}
4	$2e_{\text{гид}} + 2H_2O \Rightarrow H_2 + 2OH^-$	$5 \times 10^{9**}$	$5.5 \times 10^9, 5.6 \times 10^9$
5	$e_{\text{гид}} + OH \Rightarrow OH^-$	3×10^{10}	3×10^{10}
6	$e_{\text{гид}} + HO_2 \Rightarrow HO_2^-$	2×10^{10}	2×10^{10}
7	$e_{\text{гид}} + H_2O + H \Rightarrow OH^- + H_2$	1.9×10^{10}	1.9×10^{10}
8	$e_{\text{гид}} + HO_2^- \Rightarrow OH^- + O^-$	3.5×10^{10}	3.5×10^{10}
9	$e_{\text{гид}} + H_2O \Rightarrow OH^- + H$	19**	16, 19
10	$e_{\text{гид}} + O_2 \Rightarrow O_2^-$	1.8×10^{10}	1.8×10^{10}
11	$e_{\text{гид}} + H^+ \Rightarrow H$	2.3×10^{10}	2.3×10^{10}
12	$H + OH \Rightarrow H_2O$	$2.4 \times 10^{10**}$	2×10^{10}
13	$H + HO_2 \Rightarrow H_2O_2$	2×10^{10}	2×10^{10}
14	$2H \Rightarrow H_2$	$7.85 \times 10^{9**}$	$7.8 \times 10^9, 1.5 \times 10^{10}$
15	$H + O_2 \Rightarrow HO_2$	2.1×10^{10}	2.1×10^{10}
16	$H + H_2O_2 \Rightarrow OH + H_2O$	8.5×10^7	$1.2 \times 10^7, 9 \times 10^7$
17	$H + O_2^- \Rightarrow HO_2^-$	2×10^{10}	2×10^{10}
18	$H + OH^- \Rightarrow e_{\text{гид}} + H_2O$	2.2×10^7	2.2×10^7
19	$OH + HO_2 \Rightarrow O_2 + H_2O$	6.3×10^9	6.3×10^9
20	$OH + H_2O_2 \Rightarrow HO_2 + H_2O$	$3.9 \times 10^7**$	$2.7 \times 10^7, 5.49 \times 10^7$
21	$OH + O_2^- \Rightarrow O_2 + OH^-$	8.2×10^9	8.2×10^9
22	$OH + HO_2^- \Rightarrow OH^- + HO_2$	7.5×10^7	7.5×10^7
23	$OH + O^- \Rightarrow HO_2^-$	2×10^{10}	2×10^{10}
24	$OH + H_2 \Rightarrow H + H_2O$	$3.8 \times 10^7**$	$4.2 \times 10^7, 4.9 \times 10^7$
25	$2OH \Rightarrow H_2O_2$	5.5×10^9	5.5×10^9
26	$OH + OH^- \Rightarrow O^- + H_2O$	1.2×10^{10}	1.2×10^{10}
27	$O^- + H_2O \Rightarrow OH^- + OH$	1.75×10^6	1.75×10^6
28	$O^- + H_2 \Rightarrow OH^- + H$	8×10^7	8×10^7
29	$O^- + O_2^- + H_2O \Rightarrow 2OH^- + O_2$	6×10^8	6×10^8
30	$2O^- + H_2O \Rightarrow OH^- + HO_2^-$	1×10^9	1×10^9
31	$O^- + HO_2^- \Rightarrow OH^- + O_2^-$	4×10^8	4×10^8
32	$O^- + H_2O_2 \Rightarrow O_2^- + H_2O$	5×10^8	5×10^8
33	$2O_2^- + 2H_2O \Rightarrow H_2O_2 + O_2 + 2OH^-$	0.3	0.3
34	$O_2^- + HO_2 \Rightarrow O_2 + HO_2^-$	9.7×10^7	9.7×10^7
35	$O_2^- + H_2O_2 \Rightarrow O_2 + OH^- + OH$	0.13	0.13
36	$O_2^- + H^+ \Rightarrow HO_2$	5.1×10^{10}	5.1×10^{10}
37	$O_2^- + HO_2^- \Rightarrow O_2 + OH^- + O^-$	0.15**	< 2
38	$2HO_2 \Rightarrow H_2O_2 + O_2$	8.3×10^5	8.3×10^5
39	$HO_2 + H_2O_2 \Rightarrow H_2O + O_2 + OH$	0.2	0.2
40	$HO_2 \Rightarrow H^+ + O_2^-$	7.5×10^5	7.5×10^5
41	$H_2O_2 + OH^- \Rightarrow HO_2^- + H_2O$	1×10^{10}	1×10^{10}
42	$OH^- + HO_2 \Rightarrow O_2^- + H_2O$	1×10^{10}	1×10^{10}
43	$H_2O_2 + O_3^- \Rightarrow O_2^- + O_2 + H_2O$	1.6×10^6	1.6×10^6
44	$H_2 + O_3^- \Rightarrow O_2 + OH^- + H$	2.5×10^5	2.5×10^5
45	$HO_2^- + H^+ \Rightarrow H_2O_2$	2×10^{10}	2×10^{10}
46	$H_2O_2 \Rightarrow 2OH$	1.33×10^{-7}	1.33×10^{-7}
47	$HO_2^- + H_2O \Rightarrow H_2O_2 + OH^-$	1.13×10^6	1.13×10^6
48	$H^+ + O^- \Rightarrow OH$	1×10^{10}	1×10^{10}
49	$O_2 + O^- \Rightarrow O_3^-$	3×10^9	3×10^9
50	$O^- + O_3^- \Rightarrow 2O_2^-$	7×10^9	7×10^9
51	$HO_2^- + O_3^- \Rightarrow O_2 + O_2^- + OH^-$	8.9×10^5	8.9×10^5
52	$O_3^- \Rightarrow O_2 + O^-$	300	300
53	$H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-$	2.52×10^{-5}	2.52×10^{-5}
54	$H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$	1.4×10^{11}	1.4×10^{11}
55	$H_2O_2 \Rightarrow H^+ + HO_2^-$	3.55×10^{-2}	3.55×10^{-2}
56	$OH + OH^- \Rightarrow HO_2^-$	2.6×10^{10}	2.6×10^{10}

* Для мономолекулярных реакций приведено значение k, с⁻¹

** Оптимизированные значения

Таблица 2. Радиационно-химические выходы частиц в треках для γ – ^{60}Co и быстрых электронов

Частица	G, частица/100эВ	Частица	G, частица/100эВ
$e_{\text{гид}}$	2.7	OH	2.71
OH^-	0.7	H	0.61
H_2	0.43	H^+	3.43
O_2^-	0.02	H_2O_2	0.7

Сравнение результатов экспериментальных и расчетных данных дано на рис.1 и 2. Как показали расчеты, экспериментальные зависимости концентраций H_2 , H_2O_2 и O_2 от дозы удовлетворительно объясняются совокупностью реакций модели, приведенных в табл.1 (рис.1). На рис.2 приведены результаты расчетов облучения растворов H_2O_2 и H_2 γ – ^{60}Co при различной начальной концентрации перекиси. Обращает на себя внимание отсутствие согласия между экспериментом и расчетом при большом времени облучения. Это связано с тем, что по мере уменьшения H_2O_2 в системе все более активную роль начинает играть цепной процесс её разложения. Попытка согласовать расчет с экспериментом изменением констант скоростей приводит к необходимости необоснованного увеличения константы скорости реакции рекомбинации атомов H . Для определения её более точного значения нужны дополнительные эксперименты. Полученные при расчетах и оптимизации константы скоростей, позволяющие наилучшим образом описать экспериментальные данные, приведены в табл.1.

Таким образом, построена модель радиолита воды и водных растворов, на основе которой создано программное обеспечение, оптимизированы те константы скоростей реакций, которые характеризуются большим разбросом значений из экспериментальных данных, произведен расчет изменения концентраций продуктов радиолита воды при различных условиях численного эксперимента (при различной мощности поглощенной дозы, температуре, различных начальных концентрациях реагентов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Арушанян О.Б., Залеткин С.Ф. *Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений*. М.: Издательство Московского Университета, 1990. 335 с.
2. Безнадежных А.А. *Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант*. Л.: Химия, 1973. 250 с.
3. Майборода В.Д., Гергалов В.И., Петряев Е.П. *Математическое моделирование химической кинетики*. Минск: Университетское, 1989. 165 с.
4. Пшежецкий С.Я. *Механизмы радиационно-химических реакций*. М.: Госхимиздат, 1962. 357 с.
5. Пикаев А.К. *Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей*. М.: Наука, 1986. 440 с.

6. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. *Реакционная способность первичных продуктов радиолитиза воды: Справочник*. М.: Энергоатомиздат, 1982. 200 с.
7. Пикаев А.К. *Импульсный радиолитиз воды и водных растворов*. М.: Наука, 1965. 260 с.
8. Пикаев А.К. *Дозиметрия в радиационной химии*. М.: Наука, 1975. 310 с.
9. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. *Радиолитиз воды в ядерных реакторах*. М.: Энергоатомиздат, 1990. 176 с.
10. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. *Химия высоких энергий*. М.: Химия, 1988. 364 с.
11. Хэнли Э., Джонсон Э. *Радиационная химия*. М.: Атомиздат, 1974. 412 с.
12. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. *Химия высоких энергий* // 1998. Т.32. С.407–414.
13. Годеев А.В., Кабакчи С.А., Ершов Б.Г., Гришкин В.Л., Бугаенко В.Л. // Докл. АН СССР. 1987. Т.296. №6. С.1388–1392.