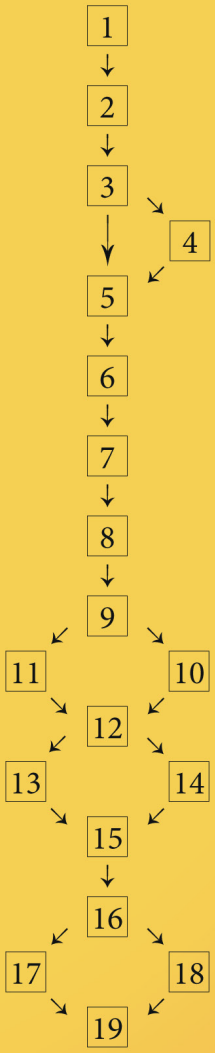
Horst Melcher und Ewald Gerth

# Sieben Aufsätze zur Reaktionskinetik

in Anwendung
auf

## Atom- und Kernphysik,
## Strahlungstransport,
## Schwingungen,
## Spektrallinienprofile,
## Pharmakokinetik




Herbert Utz Verlag

Ewald Gerth

# Sieben Aufsätze zur Reaktionskinetik in Anwendung auf Atom- und Kernphysik, Strahlungstransport, Schwingungen, Spektrallinienprofile, Pharmakokinetik

Herbert Utz Verlag · München 2014

Physik

EBook-Ausgabe:
ISBN 978-3-8316-7083-3 Version: 1 vom 07.11.2014
Copyright© Herbert Utz Verlag 2014

Alternative Ausgabe: Hardcover
ISBN 978-3-8316-4403-2
Copyright© Herbert Utz Verlag 2014

Horst Melcher und Ewald Gerth

# Sieben Aufsätze zur Reaktionskinetik

## in Anwendung auf Atom- und Kernphysik, Strahlungstransport, Schwingungen, Spektrallinienprofile, Pharmakokinetik

Herbert Utz Verlag · München

**Physik**

MIX
Papier aus verantwortungsvollen Quellen
FSC® C003147

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Umschlagabbildung: Reaktionsschema der Umwandlungsreihe des Uran

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2014

ISBN 978-3-8316-4403-2

Printed in EC
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

# Sieben Aufsätze zur Reaktionskinetik

in Anwendung auf

## Atom- und Kernphysik, Strahlungstransport, Schwingungen, Spektrallinienprofile, Pharmakokinetik

von

**Horst Melcher** und **Ewald Gerth**

Eine Zusammenstellung von Aufsätzen,
die mehrheitlich – *als Manuskript gedruckt* –
in Wissenschaftlichen Zeitschriften der DDR
von 1970–1983 erschienen sind

Editor: Dr. Ewald Gerth Potsdam 2014 Monografie

Horst Melcher and Ewald Gerth

# Seven articles on reaction kinetics

in application to

## atomic and nuclear physics, radiative transfer, oscillations, spectral line-profiles, pharmacokinetics

**Keywords:**
dynamic process, reaction system, reaction-space, radiation transfer, absorption, Boltzmann's integro-differential equation, matrices, transformation, oscillations, coupling, line-profile-model, commutativity, time-reflection, impulse-behavior, pharmakokinetic reactions, bio-rhythms, frequency-pass, computer-programs

Collection of articles
*printed as manuscripts*
in Scientific Journals of the GDR
during the years 1970–1983

**Installed in INTERNET** by the web-address:
`www.ewald-gerth.de/horst-melcher.pdf`

Editor: Dr. Ewald Gerth Potsdam 2014 Monograph

# Vorwort

Sieben Publikationen zur Reaktionskinetik – entstanden in den Jahren 1970 bis 1983 in enger Gemeinschaftsarbeit der Autoren Prof. Dr. Dr. Horst Melcher und Dr. Ewald Gerth – sind in dem vorliegenden Buch thematisch und methodisch zusammengestellt. Die einzelnen Artikel dieses Buches sind jedoch für sich selbständig. Für englischsprachige Leser sind am Ende eines jeden Artikels generell die zugehörigen Abstracts angefügt.

Die sieben in dem vorliegenden Buch enthaltenen Aufsätze bilden nur eine exemplarische Auswahl aus der Fülle von Prozessabläufen, welche alle Bewegungen in der Natur und sogar in der Gesellschaft bestimmen. Das gemeinsame Thema der Arbeiten ist die Beschreibung des Reaktionsverlaufes als eine Kausalfolge Markowscher Prozesse, welche analytisch durch Matrizen dargestellt werden kann. Die analoge Übertragung auf andere Anwendungsgebiete mit prozessartigem Charakter offenbart eine überraschende Multivalenz der Methode und liefert neue Einsichten.
Die mathematische Formulierung des reaktionskinetischen Vorganges ist durch die Transformation des Vektors der an dem Reaktionssystem beteiligten Komponenten in einem vieldimensionalen Vektorraum – dem sogenannten „Reaktionsraum“ – gegeben und entspricht einer Multiplikation des Komponentenvektors mit einer Resolventenmatrix. Jede Vertauschung der Reihenfolge von Prozessabschnitten führt zu unterschiedlichen Ergebnissen, ist also nichtkommutativ, was ein Wesensmerkmal aller Prozesse ist.

Die Publikation der Aufsätze erfolgte seinerzeit nur in wissenschaftlichen Zeitschriften auf dem begrenzten Gebiet der DDR. Darum kam es zu dem Beschluss, die Texte von den gedruckten Originalen neu aufzunehmen und sie in einer Monografie einem breiteren Leserkreis zur Verfügung zu stellen. Diese Arbeit wurde von dem Mitautor E. Gerth mit Hilfe des Textverarbeitungsprogramms LaTeX 2e durchgeführt.

Die Herausgabe des Buches durch E. Gerth erfolgte im Einvernehmen mit Prof. Dr. Dr. Horst Melcher.

*Ewald Gerth*

Potsdam, im Juni 2014

# Preface

Seven publications on reaction kinetics – which came into being in the years from 1970 to 1983 in close cooperation of the authors Prof. Dr. Dr. Horst Melcher and Dr. Ewald Gerth – are comprised in the present book with their thematical and methodical relations. The single articles of this booklet are self-contained for their own. For English-speaking readers there are attached generally the abstracts at the end of each article.

The seven articles contained in the present book represent only an exemplary selection from a wealth of processes, which determine all motions in nature and even in human society. The common theme of these publications is the description of the reaction course as a causal sequence of stochastic processes after Markov, represented analytically by matrices. The analogous transformation to other fields of application with process-like character reveals a surprising multivalence of the method and renders new insights. The mathematical formulation of the reaction-kinetic process is given by the transformation of a vector, constituted by the components participating in the reaction system as a multidimensional vectorial space – the so-called "reaction space", and corresponds to a multiplication of the component vector with a resolving matrix. Any exchange of the sequence of processing periods yields different results, i.e., the exchange is non-commutative, which is an essential trait of all processes.

The publication of these treatises appeared at that time only in scientific journals within the restricted zone of the GDR. Therefore, it was decided by the authors to scan the printed originals and to restore the text in a monograph in order to render it at disposition for a wider circle of readers. This task was performed by the co-author E. Gerth using the word processing program LaTeX 2e.

The edition of the book by E. Gerth was performed in agreement with Prof. Dr. Dr. Horst Melcher.

*Ewald Gerth*

Potsdam, June 2014

# Ergänzende Bemerkung[1]

Die hier vorgelegten Arbeiten (sowie noch weitere) sind aus selbstgestellten Problemen, Aufgaben und Fragen hervorgegangen.
Seinerzeit waren uns in unserer schaffensfrohen und produktiven Zeit Zwangsjacken einer Drittmittel-Einwerbung und eine hemmende Bürokratendiktatur nicht bekannt.

Aus Alters- und Gesundheitsgründen sind mir heute wünschenswert erscheinende Erweiterungen nicht möglich.
Ich bin meinem Ko-Autor Dr. Ewald Gerth für seine jahrzehntelange Begleitung sehr dankbar und herzlich verbunden.

*Horst P. H. Melcher*

[1] Anmerkung von E. Gerth zur Herausgabe des Buches:
Am 17. 6. 2014 wurde in einer gemeinsamen Besprechung der Autoren Prof. Dr. Dr. H. Melcher und Dr. E. Gerth eine Endredaktion unter Vorlage des fertiggestellten Manuskriptes durchgeführt und dabei Einvernehmen erzielt bezüglich der Herausgabe der Artikelserie als Buch durch E. Gerth. Außerdem wurden von Prof. Melcher einige Ergänzungsvorschläge gemacht, welche auch die hier wiedergegebene Bemerkung betreffen.

# Inhaltsverzeichnis – *Contents*


Analytische Behandlung und numerische Berechnung der Umwandlungsreihen von Radionukliden mit Hilfe von Matrixfunktionen 1
*Analytical treatment and numerical calculation of conversion series of radionuclides by means of matrix functions* 20

Behandlung von Strahlungstransportproblemen mit Matrixfunktionen 21
*Treatment of the radiative transfer by means of matrix functions* 43

Lösung des stationären Strahlungstransportproblems für Energiestreuung mit Hilfe von Matrizenfunktionen 44
*Solution of the stationary radiation transport problem for energy scattering using matrix functions* 57

Darstellung von Schwingungsvorgängen als Transformationsproblem von Matrixfunktionen 58
*Oscillations represented as a transformation problem of matrix functions* 84

Ein heuristisches Modell für Linienprofile 85
*A heuristic model for spectral-line-profiles* 92

Darstellung von Linienprofilen durch *Lorentz*-Funktionen $n$-ten Grades 93
*Representation of spectral line profiles by means of the Lorentz-function of n-th degree* 106

Kommutativität, Zeitspiegelung und Impulsverhalten pharmakokinetischer Reaktionen 107
*Commutativity, time-reflection, and impulse-behavior of pharmacokinetic reactions* 130

Nachwort 131
*Epilogue* 132

# Analytische Behandlung und numerische Berechnung der Umwandlungsreihen von Radionukliden mit Hilfe von Matrixfunktionen[1]

Horst Melcher und Ewald Gerth

## 1 Einleitung

Für die Behandlung von Reaktionsproblemen in den verschiedensten Wissenschaftsgebieten (Chemie, Physikalische Chemie, Biologie, Kinetik, Kernphysik, Photophysik, Statistik u.a.m.) erweist sich die Anwendung des Matrizenformalismus als besonders geeignet. Die auf der Grundlage der Matrixalgebra entwickelten Rechenprogramme sind vielseitig einsetzbar. In der vorliegenden Arbeit werden einige Berechnungsbeispiele für Umwandlungsreihen bei spontanen Kernumwandlungen vorgestellt.

Die Arbeiten von A. Bach [1] und A. Endler [2] geben Veranlassung, die von den Verfassern angegebene allgemeine Lösung ([3], [4], [5], [6]) für Reaktionen 1. Ordnung beliebiger Art auf den Spezialfall einer analytischen Behandlung der Umwandlungsreihen von Radionukliden anzuwenden, die beispielsweise in den sogenannten „natürlichen Zerfallsfamilien“ oder bei den Spaltprodukten im Reaktor auftreten.

Von A. Bach [1] wurden Matrizen nicht im Lösungsverfahren sondern lediglich als Ordnungsschema angewendet, mit dem die auf konventionelle Weise gewonnenen Lösungen des Reaktionssystems systematisiert wurden. Das von A. Endler [2] angegebene Rechenprogramm für die Xenonvergiftung eines Reaktors verwendet ausschließlich Näherungslösungen ohne Benutzung einer Matrixdarstellung. Analog zu den im folgenden dargelegten Beispielen kann aber mit Hilfe der Matrizen-Rechenprogramme eine exakte Lösung erhalten werden.

Zur Aufstellung der Algorithmen für die numerische Rechnung wird das allgemeine Umwandlungsproblem durch eine Differentialgleichung in Matrizenform beschrieben. Die Lösung ergibt sich als Matrix-Exponentialfunktion (Neumannsche Reihe), die aus der iterativen Lösung der äquivalenten Integralgleichung folgt. Hierbei spielen im Unterschied zur Laplace-Transformation Eigenwertprobleme keine Rolle, was sich u. a. für numerische Berechnungen als vorteilhaft erweist.

[1] Wiss. Ztschr. Päd. Hochsch. Erfurt-Mühlhausen **9** (1973) 21-30.
Abstract – attached at the end of this article (page 20).

# 2 Gesetz einer unverzweigten Umwandlungsreihe in Matrixdarstellung

Die einzelnen Glieder der Konzentration $c_i$ einer Umwandlungsreihe sind in Form einer Kette angeordnet, bei der jeweils ein Glied mit den beiden benachbarten Gliedern zusammenhängt (Bild 1).

In der geordneten Aufeinanderfolge der einzelnen Nuklidarten gibt es nur Übergänge zwischen benachbarten Zuständen. Da es sich um Folgereaktionen handelt, sind die Übergänge einseitig gerichtet. Eine derartige Folge von Zuständen eines Systems, bei der die Übergänge zwischen den Zuständen zwar der Reihe nach streng geordnet sind, im Einzelfall aber zufällig (stochastisch) erfolgen, erfüllt die Bedingungen einer MARKOWschen Kette.

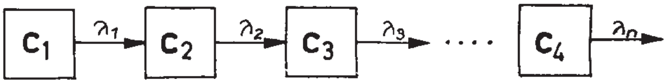



Bild 1: Folgereaktionen als MARKOW-Kette

Die Theorie der MARKOWschen Ketten liefert die Wahrscheinlichkeiten für die zufälligen Einzelprozesse. Für die Gesamtheit aller unabhängig voneinander nach der gleichen Kette verlaufenden Prozesse kann man aus den Wahrscheinlichkeiten Mittelwerte, d. h. „Erwartungswerte“, herleiten. Die Nuklidkonzentrationen sind derartige Erwartungswerte, mit denen im folgenden gerechnet werden soll.

Aus dem Reaktionsschema Bild 1 entnimmt man folgendes System linearer Differentialgleichungen:

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} &= -\lambda_1 c_1 \\
\frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} &= \lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2 \\
\frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} &= \lambda_2 c_2 - \lambda_3 c_3 \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\frac{\mathrm{d}c_n}{\mathrm{d}t} &= \lambda_{n-1} c_{n-1} - \lambda_n c_n
\end{aligned} \tag{1}
$$

Das System lässt sich zu einer Matrizengleichung zusammenfassen:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{L}\mathbf{c}. \tag{2}$$

Hierin ist $\mathbf{c}$ der Vektor der Nuklidkonzentrationen

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}, \tag{3}$$

und $\mathbf{L}$ ist die konstante quadratische Matrix der Übergangskoeffizienten

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \lambda_1 & -\lambda_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & -\lambda_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & -\lambda_4 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\lambda_n \end{pmatrix}. \tag{4}$$

$\mathbf{L}$ stellt eine untere Dreiecksmatrix dar.

Die charakteristische Determinante mit der Einheitsmatrix $\mathbf{1}$

$$|\mathbf{1}s - \mathbf{L}| = 0 \tag{5}$$

liefert als Lösung die Eigenwerte $s_1 = -\lambda_1$, $s_2 = -\lambda_2$, $\cdots$, $s_n = -\lambda_n$, die mit den Elementen der Hauptdiagonale der Matrix übereinstimmen. Die Lösung nach dem allgemein bekannten Verfahren über Eigenwerte und Eigenvektoren ist aber nur anwendbar, wenn alle Eigenwerte reell und verschieden sind. Als Lösung von (2) erhält man – siehe GANTMACHER [8] –

$$\mathbf{c}(t) = \mathrm{e}^{\mathbf{L}t}\mathbf{c}(0). \tag{6}$$

Das ist das allgemeine Umwandlungsgesetz für Radionuklide, worin das einfache Umwandlungsgesetz für eine einzige instabile Kernart als Spezialfall enthalten ist,

$$c(t) = \mathrm{e}^{-\lambda t}c(0). \tag{7}$$

Dieses Gesetz (7) gilt z. B., wenn das Folgeprodukt nicht weiter zerfällt, d. h. stabil ist, oder wenn $c$ die Konzentration der Muttersubstanz ist, die keinerlei Zuflüsse hat und die in der Reihe der Umwandlungsfolge allein betrachtet wird.

# 3 Lösungsverfahren mit Hilfe der *Laplace*-Transformation

Ein Auffinden der Lösung von (2) ist mit Hilfe der LAPLACE-Transformation möglich, die generell zur Lösung eines linearen Differentialgleichungssystems geeignet ist. In der Ausgangsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{c} = \mathbf{L}\mathbf{c}(t) \tag{8}$$

wird $\mathbf{L}$ zunächst als konstant vorausgesetzt. Diese Voraussetzung trifft für die Umwandlungsreihen, in denen ja die „Umwandlungskonstanten“ (Übergangskoefflzienten) konstant sind, zu. Die zeitliche Abhängigkeit $\mathbf{L}(t)$ hingegen spielt eine Rolle bei der Erzeugung „künstlicher“ Radionuklide im Neutronenstrom eines Reaktors (siehe unter 5.).

Die LAPLACE-Transformation ermöglicht eine einfache Rechnung im Bildraum. Aus der Differentiation einer Funktion im Originalraum wird bekanntlich eine Multiplikation mit der unabhängigen komplexen Variablen $s$ im Bildraum. Man erhält dann

$$s\,\mathbf{c}(s) - \mathbf{c}(0) = \mathbf{L}\,\mathbf{c}(s). \tag{9}$$

Hierin ist $\mathbf{c}(0)$ die Integrationskonstante, die sofort die Anfangsbedingung liefert und nicht erst aus einem Bestimmungs-Gleichungssystem ermittelt zu werden braucht. Die Anfangsbedingungen sind die Konzentrationen der einzelnen Nuklide in den verschiedenen Zuständen (Stufen), die durch den Vektor $\mathbf{c}(0)$ gegeben sind.

Die Integraltransformation gestattet es, die konstante Matrix vorzuziehen. Aus der Funktion im Originalraum wird durch die Transformation eine entsprechende Funktion im Bildraum. Durch Umstellen und Ausklammern gelangt man von (9) zur linearen Vektortransformation im Bildraum

$$(\mathbf{1}s - \mathbf{L})\,\mathbf{c}(s) = \mathbf{c}(0). \tag{10}$$

Der Vektor, der sich im Bildraum ergibt, wird mit Hilfe der charakteristischen Matrix in den Anfangsvektor transformiert. Die Gleichung wird invertiert:

$$\mathbf{c}(s) = (\mathbf{1}s - \mathbf{L})^{-1}\,\mathbf{c}(0). \tag{10a}$$

Nun ergibt sich aus dem Anfangsvektor der Endvektor im Bildraum. Die inverse charakteristische Matrix, die von $s$ abhängt, ist die Reaktionsmatrix $\mathbf{R}(s)$ im Bildraum der Transformation. Um die Gleichung im Originalraum zu erhalten, muss man zurücktransformieren:

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{R}(t)\,\mathbf{c}(0). \tag{11}$$