

FIZIKĀLĀ UN ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

(II) Daudzdaļiņu sistēmu statistisks apraksts

B. Zapols, J. Kotomins, V. Kuzovkovs
/G. Zvejnieks/

1. Ievads

Lai aprakstītu rekombinācijas procesu kinētiku ar brīvu daļiņu sākuma sadalījumu, jāizmanto statistisks apraksts. Līdzīgi kā kondensētās vidēs bez tālās kārtības (blīvas gāzes, šķidrums, stikls).

Mikroskopisko stāvokli laika momentā nosaka daļiņu sadalījums. Defektu sistēmā stāvokļa maiņa saistīta ar:

- Defektu radīšanu
- Migrāciju
- Dinamisko mijiedarbību, kura ietekmē migrāciju
- Rekombināciju

Kinētikā daļiņu skaits ir mainīgs.

2. Daļiņu blīvumi un korelācijas

Kā piemēru aplūkosim bināru sistēmu, kura sastāv no:

- daļiņām A un B
- diviem tilpumiem $dV_1 = dV_2 = dV$, $dV \rightarrow 0$, kuri nepārklājas un kuri ir centrēti telpas punktos \mathbf{r}_1 un \mathbf{r}_2

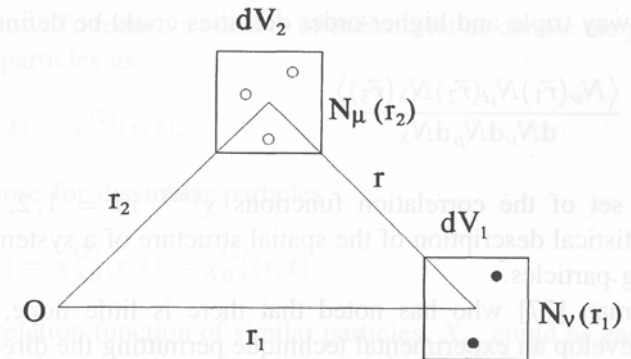
Daļiņu skaits $N_v(\mathbf{r}_i)$ ($v = A, B$) tilpumos dV_1 un dV_2 ir stohastisks mainīgais $N_v(\mathbf{r}_i) = 0, 1, 2, \dots$. Vidējais pa ansambli laika momentā t ir

$$\langle N_v(\mathbf{r}_i) \rangle = dN_v$$

Telpas homogenitātes dēļ tas nav atkarīgs no \mathbf{r}_i un tāpēc var ieviest vienkāršāko struktūras raksturlielumu – makroskopisko daļiņu blīvumu (koncentrāciju)

$$n_v(t) = \frac{dN_v}{dV}$$

Tā kā daļiņu koncentrācijas ir novērojami lielumi, tie nosaka procesu laika struktūru (temporal behaviour)



2. Daļiņu blīvumi un korelācijas

Koncentrācijas neraksturo telpisko daļiņu sadalījumu. Ja daļiņas nav korelētas, tad iegūstam

$$\langle N_\nu(\mathbf{r}_1)N_\mu(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle N_\nu(\mathbf{r}_1) \rangle \langle N_\mu(\mathbf{r}_2) \rangle = dN_\nu dN_\mu$$

Tāpēc lielums

$$\chi_{\nu\mu}^{(2)}(r, t) = \frac{\langle N_\nu(\mathbf{r}_1)N_\mu(\mathbf{r}_2) \rangle}{dN_\nu dN_\mu}$$

raksturo pāru daļiņu korelācijas, kur telpas izotropijas un homogenitātes dēļ funkcija ir atkarīga no relatīvās distances $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Robežnosacījums rodas no korelāciju izzušanas bezgalībā

$$\chi_{\nu\mu}^{(2)}(\infty, t) = 1$$

Pāru daļiņu korelācijas funkciju var interpretēt, kā vidējo ν daļiņu blīvumu attālumā r no μ daļiņas, kura novietota koordinātu sākumpunktā

$$c_\nu(r, t) = n_\nu(t) \chi_{\nu\mu}^{(2)}(r, t)$$

2. Daļiņu blīvumi un korelācijas

Līdzīgi var iegūt trīs- un augstāku kārtu korelācijas funkcijas

$$\chi_{\nu\mu\lambda}^{(3)} = \frac{\langle N_{\nu}(\mathbf{r}_1)N_{\mu}(\mathbf{r}_2)N_{\lambda}(\mathbf{r}_3) \rangle}{dN_{\nu}dN_{\mu}dN_{\lambda}}$$

Pilnīgam statistiskam aprakstam nepieciešama bezgalīga korelācijas funkciju kopa $\chi^{(m)}$, $m = 1, 2, 3, \dots$

Pašlaik nav tiešas eksperimentālas metodes, kura ļautu noteikt korelācijas funkcijas. Izņēmums ir pāru korelācijas funkcija $m = 2$, kuru var noteikt no nehomogēnu sistēmu difrakciju struktūru faktoriem.

Tāpēc pāru korelācijas funkcijām ir drīzāk teorētiska nekā eksperimentāla nozīme.

Pāru korelācijas funkcijas $\chi^{(2)}$ un makroskopiskā koncentrācija $n_{\nu}(t)$ veido sistēmu telp-laika struktūru minimālo aprakstu.

2. Daļiņu blīvumi un korelācijas

Lai aprakstītu struktūru korelāciju funkciju $\chi^{(m)}$ vietā var izmantot daļiņu blīvumus. Piemēram, pāru daļiņu blīvums ir

$$\rho_{\nu\mu} = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\langle N_\nu(\mathbf{r}_1) N_\mu(\mathbf{r}_2) \rangle}{dV^2}$$

kuru var izteikt kā

$$\rho_{\nu\mu} = n_\nu(t) n_\mu(t) \chi_{\nu\mu}^{(2)}(r, t)$$

Vispārīgā gadījuma binārai sistēmai, kura sastāv no daļiņām A un B, daudzdaļiņu blīvumu var izteikt kā

$$\rho_{m,m'}(\{\mathbf{r}\}_m; \{\mathbf{r}'\}_{m'}; t) = \lim_{dV \rightarrow 0} \frac{\langle \prod_{i=1}^m N_A(\mathbf{r}_i) \prod_{j=1}^{m'} N_B(\mathbf{r}'_j) \rangle}{dV^{(m+m')}}}$$

kur $\{\mathbf{r}\}_m = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m$ un $\{\mathbf{r}'\}_{m'} = \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_{m'}$, un visi rādiusi \mathbf{r}_i un \mathbf{r}'_j ir dažādi.

3. Vienādojumu hierarhija

Sistēmas struktūru raksturojošie lielumi ir atkarīgi no laika. Kā vispārīgāko modeli daļiņu rekombinācijas (rec), rašanās (cr) un difūzijas (diff) aprakstam aplūkosim *Markova gadījuma procesus*. Pilno vienādojumu sistēmu iegūst, apvienojot visu procesu ieguldījumus:

$$\frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} = \left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{rec} + \left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{cr} + \left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{diff} \quad (3.1)$$

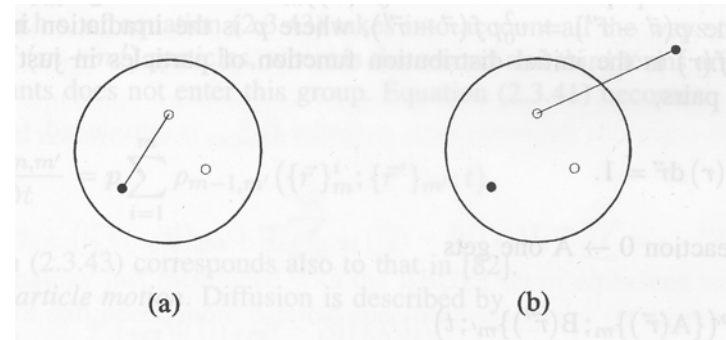
Šī ir bezgalīga vienādojumu virkne. Tās praktiskai izmantošanai ir nepieciešams virkni apraut.

Aplūkosim katru no saskaitāmiem atsevišķi:

3. Vienādojumu hierarhija

(i) Bimolekulārās reakcijas $A + B \rightarrow 0$ gadījumā, rekombinācijas terms ir sekojošā formā:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{rec} &= - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{m'} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m,m'} - \\ &- \sum_{i=1}^m \int \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_{m'+1}|) \rho_{m,m'+1} d\mathbf{r}'_{m'+1} - \\ &- \sum_{j=1}^{m'} \int \sigma(|\mathbf{r}_{m+1} - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m+1,m'} d\mathbf{r}_{m+1} \quad (3.2) \end{aligned}$$



kur $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ ir A un B daļiņu rekombinācijas ātrums punktos \mathbf{r} un \mathbf{r}' .

Pirmais loceklis atbilst A – B rekombinācijai grupā, kurā ir m daļiņas A un m' daļiņas B, zīm. (a).

Otrais un **trešais** loceklis atbilst A (vai B) rekombinācijai ar B (vai A) daļiņām, kuras neietilpst grupā, zīm. (b).

Mijiedarbības dēļ daudzdaļiņu blīvums $\rho_{m,m'}$ ir saistīts ar $\rho_{m+1,m'}$ un $\rho_{m,m'+1}$.

3. Vienādojumu hierarhija

(ii) Ja aplūkojam neatkarīgu A vai B daļiņu, kā arī AB pāru rašanos (radiācijas gadījumā Frenkeļa defektu pāri: $0 \rightarrow A + B$), tad iegūstam:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{cr} &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{m'} pf(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m-1,m'-1}(\{\mathbf{r}\}_m^i; \{\mathbf{r}'\}_{m'}^j; t) + \\ &+ p \sum_{i=1}^m \rho_{m-1,m'}(\{\mathbf{r}\}_m^i; \{\mathbf{r}'\}_{m'}; t) + \\ &+ p \sum_{j=1}^{m'} \rho_{m,m'-1}(\{\mathbf{r}\}_m; \{\mathbf{r}'\}_{m'}^j; t) \quad (3.3) \end{aligned}$$

kur p – daļiņu rašanās ātrums tilpuma vienībā, $f(r)$ – pāru telpiskā korelācija, $\{\mathbf{r}\}_m^i$ – nozīmē, ka $\{\mathbf{r}\}_m$ kopā ir izlaists vektors \mathbf{r}_i .

Pirmais loceklis ietver visus veidus kā iegūt m daļiņas A un m' daļiņas B no $m-1$ A un $m'-1$ B daļiņām, pievienojot vienu ģenētisko pāri.

Otrais un **trešais** loceklis ietver gadījumus, kad viena no ģenētiskā pāra komponentēm rodas ārpus izdalītās grupas.

3. Vienādojumu hierarhija

(iii) Daļiņu difūziju apraksta:

$$\left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{diff} = D_A \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 \rho_{m,m'} + D_B \sum_{j=1}^{m'} \nabla_j'^2 \rho_{m,m'} \quad (3.4)$$

kur D_A, D_B – difūzijas koeficienti \mathbf{r} .

Daļiņu A-A, B-B un A-B mijiedarbības gadījumā, jāievēro pāru potenciāli $U_{AA}(\mathbf{r}), U_{BB}(\mathbf{r})$ un $U_{AB}(\mathbf{r})$:

$$\left. \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} \right|_{diff} = - \sum_{i=1}^m \nabla_i \vec{J}_{m,m'}^{A_i} - \sum_{j=1}^{m'} \nabla_j'^2 \vec{J}_{m,m'}^{B_j} \quad (3.5)$$

kur difūzijas plūsma definēta:

$$\vec{J}_{m,m'}^{A_i} = -D_A \left(\nabla_i \rho_{m,m'} + \frac{\rho_{m,m'}}{k_B T} \nabla_i W_{m,m'}^i \right) \quad (3.6)$$

ar vidējo

potenciālu $W_{m,m'}^i$:

$$\nabla_i W_{m,m'}^i = \sum_{i' \neq i}^m \nabla_{i'} U_{AA}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|) + \sum_{j=1}^{m'} \nabla_j U_{AB}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|) +$$

$$\int \frac{\rho_{m+1,m'}}{\rho_{m,m'}} \nabla_i U_{AA}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_{m+1}|) d\mathbf{r}_{m+1} + \int \frac{\rho_{m,m'+1}}{\rho_{m,m'}} \nabla_i U_{AB}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_{m'+1}|) d\mathbf{r}'_{m'+1} \quad (3.7)$$

4. Kirkvuda superpozīcijas tuvinājums

Superpozīcijas tuvinājumi balstās uz multiplikatīvo izvirzījumu, kad m -daļiņu blīvumus izsaka ar korelācijas formām $a^{(m)}$:

$$\begin{aligned}\ln \rho_1(1) &= a^1(1), \\ \ln \rho_2(1,2) &= a^1(1) + a^1(2) + a^2(1,2), \\ \ln \rho_3(1,2,3) &= a^1(1) + a^1(2) + a^1(3) + \\ &+ a^2(1,2) + a^2(2,3) + a^2(3,1) + a^3(1,2,3), \\ &\dots \quad (4.1)\end{aligned}$$

kur katra izteiksme definē jaunu korelācijas formu $a^{(m)}$. Superpozīcijas tuvinājumus iegūst, izslēdzot korelācijas formas $a^{(m)}$ ar $m > m_0$, un izsakot ρ_m daļiņu blīvumus ar $\rho_{m'}$ blīvumiem, $m' \leq m_0$. Pieņem, ka $a^{(m)} \ll a^{(m')}$.

Kirkvuda superpozīcijas tuvinājums ($m_0 = 2$) :

$$\rho_3(1,2,3) \Rightarrow \frac{\rho_2(1,2)\rho_2(2,3)\rho_2(3,1)}{\rho_1(1)\rho_1(2)\rho_1(3)} \quad (4.2)$$

Superpozīcijas tuvinājums ļauj iegūt precīzus (vai asimptotiski precīzus) atrisinājumus modeļiem ar kritiskiem punktiem, bet ne fāzu pārejas!!!

4. Kirkvuda superpozīcijas tuvinājums

Daļiņu blīvumi bimolekulārās reakcijas gadījumā:

$$\begin{aligned}\rho_{1,0}(\mathbf{r}_1; t) &= n_A(t), & \rho_{0,1}(\mathbf{r}'_1; t) &= n_B(t), \\ \rho_{2,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) &= n_A^2(t) X_A(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, t), \\ \rho_{0,2}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; t) &= n_B^2(t) X_B(|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|, t), \\ \rho_{1,1}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1; t) &= n_A(t) n_B(t) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t).\end{aligned}\quad (4.3)$$

kur ieviesti saīsinājumi X_v un Y korelāciju funkciju $\chi_{v\mu}^{(2)}$ un $\chi_{v\nu}^{(2)}$ pierakstam.

Trīs daļiņu blīvumu $\rho_{m,m'}$, ar $m+m' = 3$ izsaka ar Kirkvuda tuvinājumu:

$$\rho_{2,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1; t) \Rightarrow n_A^2(t) n_B(t) X_A(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, t) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t) Y(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|, t). \quad (4.4)$$

Var ieviest *saīsinātu superpozīcijas* tuvinājumu:

$$\rho_{2,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1; t) \Rightarrow n_A^2(t) n_B(t) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t) Y(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|, t). \quad (4.5)$$

kurā neievēro vienādu daļiņu korelācijas $X_v(\mathbf{r}, t) = 1$ ($v = A, B$).

5. Lineārais tuvinājums

Aplūkosim $A + B \rightarrow 0$ reakciju bez daļiņu radīšanas un mijiedarbības. No bezgalīgās virknītes vien. (3.1) ar vien. (3.2) un (3.4), iegūst:

$$\frac{\partial \rho_{1,0}}{\partial t} = D_A \nabla_1^2 \rho_{1,0} - \int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{1,1} d\mathbf{r}'_1 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \rho_{0,1}}{\partial t} = D_B \nabla_1^2 \rho_{0,1} - \int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{1,1} d\mathbf{r}_1 \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \rho_{2,0}}{\partial t} = D_A \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 \rho_{2,0} - \sum_{i=1}^2 \int \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) \rho_{2,1} d\mathbf{r}'_i \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial \rho_{0,2}}{\partial t} = D_B \sum_{j=1}^2 \nabla_j^2 \rho_{0,2} - \sum_{j=1}^2 \int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_j|) \rho_{1,2} d\mathbf{r}_1 \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial t} = D_A \nabla_1^2 \rho_{1,1} + D_B \nabla_1^2 \rho_{1,1} - \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{1,1} - \int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2|) \rho_{1,2} d\mathbf{r}'_2 - \int \sigma(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{2,1} d\mathbf{r}_2 \quad (5.5)$$

5. Lineārais tuvinājums

Ievērojot vien- un pāru daļiņu blīvumu definīcijas vien. (4.3), vienādojumus (5.1-5.2) var pārrakstīt:

$$\frac{dn_\nu}{dt} = -K(t)n_A(t)n_B(t), \quad \nu = A, B \quad (5.6)$$

kur, izmantojot sakarību

$$\int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{1,1} d\mathbf{r}'_1 = n_A(t)n_B(t) \int \sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t) d\mathbf{r}'_1 \quad (5.7)$$

un mainot integrēšanas mainīgo $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|$, iegūst

$$K(t) = \int \sigma(r) Y(r, t) dr \quad (5.8)$$

Lai aprēķinātu no laika atkarīgo *reakcijas ātrumu* $K(t)$, ir jāzina vai nu pāru daļiņu blīvums $\rho_{1,1}$ vai korelācijas funkcija $Y(r, t)$, kuri savukārt ir saistīti ar trīsdaļiņu blīvumu.

Izmantojot saīsināto superpozīcijas tuvinājumu (4.5) priekš $\rho_{1,2}$ un $\rho_{2,1}$ vien. (5.5), iegūstam lineāru vienādojumu attiecībā pret $Y(r, t)$ (sk. nākamo slaidu). Tādēļ vienādojumi (5.3-5.4) vairs nav nepieciešami.

5. Lineārais tuvinājums

Izsakot daļiņu blīvumus ar korelācijas funkcijām un izmantojot relatīvo koordināti $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1$, var iegūt sakarības:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (n_A(t)n_B(t)Y(r,t)) \\
 &= n_A(t)n_B(t) \frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} + \left(n_B(t) \frac{dn_A(t)}{dt} + n_A(t) \frac{dn_B(t)}{dt} \right) Y(r,t) \\
 &= n_A(t)n_B(t) \left[\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} - (n_A(t) + n_B(t))K(t)Y(r,t) \right] \quad (5.9)
 \end{aligned}$$

$$D_A \nabla_1^2 \rho_{1,1} + D_B \nabla_1'^2 \rho_{1,1} = n_A(t)n_B(t)(D_A + D_B) \nabla^2 Y(r,t) \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned}
 \int \sigma(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{2,1} d\mathbf{r}_2 &= n_A^2(t)n_B(t)Y(r,t) \int \sigma(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|) Y(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|, t) d\mathbf{r}_2 \\
 &= n_A^2(t)n_B(t)Y(r,t)K(t) \quad (5.11)
 \end{aligned}$$

5. Lineārais tuvinājums

Ievietojot sakarības (5.9-5.11) vienādojumā (5.5), korelācijas funkcijai iegūstam:

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 Y(r,t) - \sigma(r)Y(r,t) \quad (5.12)$$

Ievērojot daļiņu mijiedarbību, vienādojumi kļūst nelineāri. Taču tos var linearizēt mazu koncentrāciju gadījumā:

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = D\nabla \left(\nabla Y(r,t) + \frac{Y(r,t)}{k_B T} \nabla U(r) \right) - \sigma(r)Y(r,t) \quad (5.13)$$

kur $U(r) = U_{AB}(r)$ ir pāru daļiņu mijiedarbības potenciāls.

Var izdalīt divas dinamikas: koncentrāciju un korelāciju. Lineārā tuvinājuma iezīme ir tā, ka korelācijas dinamika (5.12-5.13) nosaka koncentrācijas dinamiku (5.6) caur reakcijas ātrumu $K(t)$, taču koncentrācijas dinamika neietekmē korelācijas dinamiku, t.i., trūkst atgriezeniskās saites.

5. Lineārais tuvinājums

Tā kā lineārajā tuvinājumā nav atgriezeniskās saites, tad koncentrāciju laika atkarību no (5.6) var iegūt triviāli. Aplūkosim trīs gadījumus.

1) $n_A(t) \neq n_B(t)$ un, pieņemsim, ka $n_B(t) > n_A(t)$. Tā kā $A + B \rightarrow 0$ reakcijā daļiņas reaģē pa pāriem, tad $n_B(t) - n_A(t)$ saglabājas. Apzīmējot $\delta n = n_B(0) - n_A(0) = \text{const}$, iegūstam:

$$n_A(t) = \frac{\delta n}{\{1 + \delta n / n_A(0)\} \exp\left[\delta n \int_0^t K(t') dt'\right] - 1} \quad (5.14)$$

2) Robežgadījumā, kad $n_B(t) \gg n_A(t)$, $n_B(t) \approx \text{const}$, no šī vienādojuma iegūst:

$$n_A(t) \approx n_A(0) \exp\left[-n_B(0) \int_0^t K(t') dt'\right] \quad (5.15)$$

3) Ja koncentrācijas ir vienādas $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$, tad iegūstam:

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n(0)} + \int_0^t K(t') dt' \quad (5.16)$$

Tātad, ja zināms reakcijas ātrums $K(t)$, tad rekombinācijas $A + B \rightarrow 0$ kinētika ir viennozīmīgi definēta.

6. Statiskās reakcijas

Aplūkosim zemo temperatūru rajonu, kad daļiņas ir nekustīgas ($D = 0$), taču pastāv rekombinācijas iespējas lielos attālumos (tunelrekombinācija, enerģijas pārnese). Tad korelācijas vienādojumu lineārā tuvinājumā (5.12) var uzrakstīt kā

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = -\sigma(r)Y(r,t) \quad (6.1)$$

Atrisinājums ar haotisku daļiņu sākuma sadalījumu $Y(r,0) = 1$ ir:

$$Y(r,t) = \exp[-\sigma(r)t] \quad (6.2)$$

Reakcijas ātruma integrāli vienādojumos (5.14-5.16) var izteikt kā

$$F(t) = \int_0^t K(t')dt' = \int_0^t \int \sigma(r)Y(r,t')drdt' = \int [1 - \exp(-\sigma(r)t)]dr \quad (6.3)$$

Tādējādi asimptotisko koncentrāciju samazināšanās kinētiku var izteikt kā

$$n_A(t) \approx n_A(0)\exp[-n_B(0)F(t)]$$

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n(0)} + F(t) \quad (6.4)$$

attiecīgi $n_B \gg n_A$ (5.15) un $n_B = n_A = n$ (5.16) gadījumos. $F(t)$ atkarība no laika ir atkarīga no $\sigma(r)$ izvēles.

7. Reakcijas konstantes atkarība no laika

Melnās rekombinācijas sfēras modelis ļauj iegūt visvienkāršākos rezultātus difūzijas kontrolētās reakcijas kinētikai. Attālumos $r \leq r_0$ rekombinācija nosaka negatīvu korelāciju $Y(r,t) = 0$, kas savukārt nosaka Smoluhovska (pilnīgas adsorpcijas) robežnosacījumu:

$$Y(r_0, t) = 0 \quad (7.1)$$

Šinī gadījumā lineārā tuvinājumā no (5.12-5.13) iegūstam korelācijas dinamikas vienādojumus

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 Y(r, t) \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = D \nabla \left(\nabla Y(r, t) + \frac{Y(r, t)}{k_B T} \nabla U(r) \right) \quad (7.3)$$

$U(r) = 0$ gadījumā atrisinājums ar haotisku daļiņu sākuma sadalījumu $Y(r > r_0, 0) = 1$ ir:

$$Y(r, t) = 1 - \frac{r_0}{r} + \frac{2r_0}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (7.4)$$

kur pieņemts, ka bezgalīgā attālumā no centra korelācija ir $Y(r \rightarrow \infty, t) = 1$.

7. Reakcijas konstantes atkarība no laika

Integrējot korelācijas vienādojumu (7.2) 3D gadījumā pa sfērisku slāni $r > r_0$, iegūst vienādojumu reakcijas ātrumam kā daļiņu plūsmu caur rekombinācijas sfēras virsmu:

$$K(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial Y(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (7.5)$$

kur ievietojot korelācijas funkciju $Y(r)$ no (7.4), iegūst

$$K(t) = 4\pi D r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (7.6)$$

Stacionārā robežgadījumā, kad $t \rightarrow \infty$, iegūst:

$$Y(r) = Y(r, \infty) = 1 - \frac{r_0}{r} \quad (7.7)$$

$$K(\infty) = 4\pi D r_0 \quad (7.8)$$

7. Reakcijas konstantes atkarība no laika

Stacionārs rekombinācijas profils (7.7) izveidojas tikai 3D gadījumā. Lai noskaidrotu dimensijas ietekmi, ērtības labad, ievieš difūzijas attālumu

$$l_D = \sqrt{Dt}$$

tad 3D gadījumā (7.6) var pārrakstīt

$$K(t) = 4\pi D r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi l_D}} \right)$$

2D gadījumā iegūst:

$$K(t) = \frac{8D}{\pi} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{l_D^2}{r_0^2} \zeta^2\right] \frac{d\zeta}{\{J_0(\zeta) + Y_0(\zeta)\}\zeta} \approx \begin{cases} \pi D \left(1 + \frac{2r_0}{\sqrt{\pi l_D}} \right), & l_D < r_0 \\ \frac{2\pi D}{\ln(cl_D/r_0)}, & l_D > r_0 \end{cases}$$

kur $c \approx 1.125$. Konkurence starp diviem attālumiem: l_D un r_0 .

1D gadījumā iegūst:

$$K(t) = \frac{2D}{\sqrt{\pi l_D}}$$

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Smoluhovska vienādojums

Mazu radiācijas dozu radītie frenkeļa defekti rodas ģenētiskos pāros ar vidējo attālumu l (starp vakanci un starpmezglu), kur $l \ll l_0 \approx n_0^{-1/3}$ (n_0 – ir A un B daļiņu sākuma koncentrācija).

Dažādie attālumi l un l_0 nosaka dažādas rekombināciju kinētikas: *monomolekulāro* un *bimolekulāro*. Defekti, kuri izdzīvo ģenētiskos pāros, difundē un sāk reaģēt ar citu ģenētisko pāru komponentēm.

Ieviešam varbūtību $\omega(t)$ atrast vienu korelētu pāri AB kā funkciju no pāru sākotnējās sadalījuma funkcijas $f(r)$, rekombinācijas $\sigma(r)$ un mijiedarbības $U_{AB}(r)$.

Monomolekulāro kinētiku – līdz korelētie pāri sāk sajaukties $\tau \ll l_0^2/D$, kur $D = D_A + D_B$ apraksta

$$n(t) = n(0)\omega(t), \text{ kur } n(0) = n_A(0) = n_B(0).$$

$n(t)$ ir lineārs atkarībā pret $n(0)$ – sākuma starojuma dozu.

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

$W(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) d\mathbf{r}_A d\mathbf{r}_B$ – ir varbūtība laika momentā t atrast daļiņu A tilpumā $d\mathbf{r}_A$, \mathbf{r}_A tuvumā, un daļiņu B tilpumā $d\mathbf{r}_B$, \mathbf{r}_B tuvumā.

Korelēto pāru kinētiku apraksta kustības vienādojums varbūtības blīvumam $W(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t)$:

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t)}{\partial t} = (D_A \nabla_A^2 + D_B \nabla_B^2 - \sigma(r)) W(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) \quad (8.1)$$

kur D_A un D_B difūzijas koeficienti un $r = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$.

Izotropiskā vidē rekombinācijas kinētiku nosaka relatīvais attālums $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$. Tāpēc ieviešam jaunas koordinātes \mathbf{r} un \mathbf{R} , kur masas centra koordināte

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_A / D_A + \mathbf{r}_B / D_B}{1/D_A + 1/D_B}$$

Pārrakstot (8.1), iegūst

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = (D^* \nabla_R^2 + D \nabla_r^2 - \sigma(r)) W(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (8.2)$$

kur $D^* = D_A D_B / D$ masas centra difūzijas koeficients.

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Homogēnā vidē var izslēgt informāciju par masas centru

$$\omega(r, t) = \int W(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \quad (8.3)$$

Varbūtība atrast korelētu daļiņu pāri ir

$$\omega(t) = \int \omega(r, t) dr \quad (8.4)$$

Atvasinot (8.3) un izmantojot (8.2), iegūst *Smoluhovska vienādojumu*

$$\frac{\partial \omega(r, t)}{\partial t} = (D\nabla^2 - \sigma(r))\omega(r, t) \quad (8.5)$$

Savukārt atvasinot (8.4) un izmantojot (8.5), iegūst

$$\frac{d\omega(t)}{dt} = -P(t) \quad (8.6)$$

$$P(t) = -\int [D\nabla^2 - \sigma(r)]\omega(r, t) dr = \int \sigma(r)\omega(r, t) dr \quad (8.7)$$

kur izvedot (8.7), pieņemts, ka nav daļiņu plūsmas caur bezgalīgi lielu sfēru (daļiņu pāri izzūd tikai rekombinācijas procesā).

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Aplūkosim (8.5) melnās rekombinācijas sfēras gadījumā:

$$\sigma(r) = \begin{cases} \sigma_0, & \sigma_0 \rightarrow \infty \quad (r \leq r_0) \\ 0 & (r > r_0) \end{cases} \quad (8.8)$$

Šinī robežgadījumā $\omega(r, t) = 0$, ja $r \leq r_0$, no kurienes seko *Smoluhovska robežnosacījums*

$$\omega(r_0, t) = 0 \quad (8.9)$$

Integrējot (8.5) pa sfērisku slāni $r \geq r_0$, iegūst

$$P(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \omega(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (8.10)$$

Vienādojuma (8.5) atrisinājums ar sākumnosacījumu $\omega(r, 0) = \delta(r-l)/(4\pi l^2)$ ir

$$\omega(r, t) = \frac{1}{4\pi l r (4\pi D t)^{1/2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-l)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(r+l-2r_0)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (8.11)$$

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Izmantojot (8.10) un integrējot (8.6) pa t , iegūst daļiņu pāra izdzīvošanas varbūtību

$$\omega(t) = 1 - \frac{r_0}{l} \operatorname{erfc}\left(\frac{l - r_0}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (8.12)$$

kur

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (8.13)$$

īsu laika intervālu gadījumā $(4Dt)^{1/2} \ll l - r_0$, $\operatorname{erfc}(x)$ var novērtēt

$$\operatorname{erfc}(x) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi x}} \exp(-x^2) \quad (8.14)$$

taču jau pie laikiem $(4Dt)^{1/2} \approx l - r_0$, (8.12) maz atšķiras no robežgadījuma $t \rightarrow \infty$

$$\omega(\infty) = 1 - \frac{r_0}{l} \quad (8.15)$$

Rezultāts (8.15) demonstrē, ka monomolekulārās kinētikas rezultātā reaģē tikai daļa no ģenētiskiem pāriem. Pilnīga rekombinācija iespējama tikai $l \rightarrow r_0$ robežgadījumā (daļiņas tiek radītas pie rekombinācijas sfēras virsmas) vai arī stipru defektu mijiedarbību gadījumā.

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

2. Lineārais tuvinājums

Sākumnosacījumi

Aplūkosim daļiņu radīšanu (3.3) bez difūzijas un rekombinācijas. Uzrakstīsim dažus no bezgalīgās virknītes vienādojumiem:

$$\frac{\partial \rho_{1,0}(\mathbf{r}_1; t)}{\partial t} = p \quad (8.2.1) \quad \frac{\partial \rho_{0,1}(\mathbf{r}'_1; t)}{\partial t} = p \quad (8.2.2)$$

$$\frac{\partial \rho_{2,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)}{\partial t} = p\rho_{1,0}(\mathbf{r}_1; t) + p\rho_{1,0}(\mathbf{r}_2; t) \quad (8.2.3)$$

$$\frac{\partial \rho_{0,2}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; t)}{\partial t} = p\rho_{0,1}(\mathbf{r}'_1; t) + p\rho_{0,1}(\mathbf{r}'_2; t) \quad (8.2.4)$$

$$\frac{\partial \rho_{1,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; t)}{\partial t} = p\rho_{1,0}(\mathbf{r}_1; t) + p\rho_{0,1}(\mathbf{r}'_1; t) + pf(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \quad (8.2.5)$$

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Tā kā laikā $t=0$, $\rho_{m,m'}=0$, tad integrējot (8.2.1-8.2.2), laikā t_0 iegūstam:

$$\rho_{1,0} = n_A(t_0) = \rho_{0,1} = n_B(t_0) = n_0(t_0) = n_0 = pt_0 \quad (8.2.6)$$

Integrējot (8.2.3-8.2.5), iegūstam:

$$\rho_{2,0} = \rho_{0,2} = n_0^2 \quad (8.2.7)$$

$$\rho_{1,1} = n_0^2 + n_0 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|) \quad (8.2.8)$$

Šos daļiņu blīvumus var izmantot kā sākuma nosacījumus difūzijas kontrolētos procesos bez daļiņu radīšanas. Ar korelāciju funkcijām (8.2.7-8.2.8) var pārrakstīt:

$$X_v(r,0) = 1 \quad (8.2.9)$$

$$Y(r,0) = 1 + f(r)/n_0 \quad (8.2.10)$$

(8.2.9) apraksta identisku daļiņu gadījuma sadalījumu, bet (8.2.10) apraksta korelācijas starp dažādiem daļiņu veidiem. Ja ģenētiskie pāri ir nekorelēti, tad

$$X_v(r,0) = 1, \quad Y(r,0) = 1 \quad (8.2.11)$$

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Pāru problēma

Apskatīsim sistēmu mazu koncentrāciju gadījumā $n(0)=n_0 \rightarrow 0$, ($n_A(t)=n_B(t)=n(t)$) ar sākumnosacījumu (8.2.10)

$$Y(r,0) = 1 + f(r)/n_0 \quad (8.2.12)$$

Tad vienādojumiem (5.6, 5.8, 5.12):

$$\frac{dn(t)}{dt} = -K(t)n^2(t), \quad (8.2.13)$$

$$K(t) = \int \sigma(r)Y(r,t)dr \quad (8.2.14)$$

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 Y(r,t) - \sigma(r)Y(r,t) \quad (8.2.15)$$

būtu jāatbilst ģenētisko pāru problēmai, kura aplūkota 8.1 nodaļā.

Tā kā

(a) $n_0 \rightarrow 0$ gadījumā (8.2.12) dominē $f(r)/n_0$ terms

(b) laikā t izdzīvojušās daļiņas apraksta normalizētā sadalījuma funkcija, sk. (8.1.3, 8.1.4) $f(r,t) = \omega(r,t)/\omega(t) \quad (8.2.16)$

Tad atrisinājumu meklēsim formā:

kur $n(t) = n_0 \omega(t)$

$$Y(r,t) = \frac{\tilde{f}(r,t)}{n_0} + O = \frac{\omega(r,t)}{n_0 \omega^2(t)} + O \quad (8.2.17)$$

8. Korelēto daļiņu pāru rekombinācija

Ievietojot (8.2.17) vienādojumos (8.2.13-8.2.15), iegūstam

$$\frac{d\omega(t)}{dt} = -K(t)n_0\omega^2(t) = -\int \sigma(r)\omega(r,t)dr \quad (8.2.18)$$

kas atbilst vienādojumiem (8.1.6-8.1.7). Taču vienādojuma (8.1.5) vietā iegūstam

$$\frac{\partial \omega(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 \omega(r,t) - \sigma(r)\omega(r,t) + 2\omega(r,t)\frac{d \ln \omega(t)}{dt} \quad (8.2.19)$$

Tātad, lineāro tuvinājumu nevar izmantot mazu koncentrāciju $n_0 \rightarrow 0$ korelēto daļiņu pāru aprakstam!

9. Reaģentu mijiedarbība

Mijiedarbības gadījuma lineārā tuvinājumā $Y(r,t)$ nosaka no (7.3), kur izmantots melnās rekombinācijas sfēras tuvinājums

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = D \nabla \left(\nabla Y(r,t) + \frac{Y(r,t)}{k_B T} \nabla U(r) \right) \quad (9.1)$$

ar robežnosacījumiem

$$Y(r_0, t) = 0 \quad (9.2)$$

$$Y(\infty, t) = 1 \quad (9.3)$$

Mijiedarbību izvēlamies Kulona potenciāla formā

$$U(r) = \frac{e_A e_B}{\epsilon r} \quad (9.4)$$

$$\frac{U(r)}{k_B T} = \pm \frac{L}{r}, \quad L = \frac{|e_A e_B|}{\epsilon k_B T} \quad (9.5)$$

un ieviešam jaunu parametru L , kur $+$ un $-$ zīmes atbilst atgrūšanai un pievilkšanai. L ir Onsagera rādiuss, kad mijiedarbības enerģija ir vienāda ar termisko enerģiju $k_B T$.

9. Reaģentu mijiedarbība

Aplūkosim 3D kvazistacionāru gadījumu ($t \rightarrow \infty$ un $y(r) = Y(r, \infty)$) un ievērosim, ka Kulona potenciālam $\nabla^2 U(r) = 0$:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \frac{dy(r)}{dr} = 0 \quad (9.6)$$

Atrisinot (9.6) ar robežnosacījumiem (9.2-9.3), pievilkšanās gadījumā ($U < 0$) iegūstam

$$y^{(-)}(r) = \frac{\exp(L/r_0) - \exp(L/r)}{\exp(L/r_0) - 1} \quad (9.7)$$

bet atgrūšanās gadījumā

$$y^{(+)}(r) = \frac{\exp(-L/r) - \exp(-L/r_0)}{1 - \exp(-L/r_0)} \quad (9.8)$$

Reakcijas ātrums ir

$$K^{(\pm)}(\infty) = 4\pi D R_{eff}^{(\pm)} \quad (9.9)$$

kur

$$R_{eff}^{(-)} = L / (1 - \exp(-L/r_0)) \quad (9.10)$$

$$R_{eff}^{(+)} = L / (\exp(L/r_0) - 1) \quad (9.11)$$