

FIZIKĀLĀ UN ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

(III) Daudzdaļiņu efekti kinētikā

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

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Iepriekš $A+B \rightarrow 0$ reakcija tika aplūkota lineārā tuvinājumā (sk. II daļu). Tagad bezgalīgās virknītes (5.1-5.5, II daļa)

$$\frac{\partial \rho_{1,0}}{\partial t} = D_A \nabla_1^2 \rho_{1,0} - \int \sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \rho_{1,1} d\mathbf{r}'_1 \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \rho_{0,1}}{\partial t} = D_B \nabla_1^2 \rho_{0,1} - \int \sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \rho_{1,1} d\mathbf{r}_1 \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \rho_{2,0}}{\partial t} = D_A \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 \rho_{2,0} - \sum_{i=1}^2 \int \sigma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i) \rho_{2,1} d\mathbf{r}'_i \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial \rho_{0,2}}{\partial t} = D_B \sum_{j=1}^2 \nabla_j^2 \rho_{0,2} - \sum_{j=1}^2 \int \sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_j) \rho_{1,2} d\mathbf{r}_1 \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial t} = D_A \nabla_1^2 \rho_{1,1} + D_B \nabla_1^2 \rho_{1,1} - \sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \rho_{1,1} - \int \sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2) \rho_{1,2} d\mathbf{r}'_2 - \int \sigma(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1) \rho_{2,1} d\mathbf{r}_2 \quad (1.5)$$

aprašānai izmantosim pilno Kirkvuda superpozīcijas tuvinājumu (4.4, II daļa)

$$\rho_{2,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1; t) \Rightarrow n_A^2(t) n_B(t) X_A(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, t) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t) Y(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|, t). \quad (1.6)$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Izmantojot daļiņu blīvumus (4.3, II daļa)

$$\begin{aligned}
 \rho_{1,0}(\mathbf{r}_I; t) &= n_A(t), & \rho_{0,1}(\mathbf{r}'_I; t) &= n_B(t), \\
 \rho_{2,0}(\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_2; t) &= n_A^2(t) X_A(|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_2|, t), \\
 \rho_{0,2}(\mathbf{r}'_I, \mathbf{r}'_2; t) &= n_B^2(t) X_B(|\mathbf{r}'_I - \mathbf{r}'_2|, t), \\
 \rho_{1,1}(\mathbf{r}_I; \mathbf{r}'_I; t) &= n_A(t) n_B(t) Y(|\mathbf{r}_I - \mathbf{r}'_I|, t) \quad (1.7)
 \end{aligned}$$

līdzīgi kā iepriekš, sk. (5.6; 5.8, II daļa), iegūstam:

$$\frac{dn_\nu}{dt} = -K(t) n_A(t) n_B(t), \quad \nu = A, B \quad (1.8)$$

$$K(t) = \int \sigma(r) Y(r, t) dr \quad (1.9)$$

Atšķirībā no lineārā tuvinājuma, tagad ir jāizmanto visi vienādojumi (1.3-1.5).

Tādējādi iegūsim divas jaunas korelāciju funkcijas identiskiem daļiņu veidiem, $X_\nu(r, t)$, $n=A, B$.

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Vienādojumos (1.3-1.5), izsakot daļiņu blīvumus ar korelācijas funkcijām un izmantojot relatīvās koordinātes $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1$ un $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ var iegūt sakarības:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (n_A(t)n_B(t)Y(r,t)) \\
 &= n_A(t)n_B(t) \frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} + \left(n_B(t) \frac{dn_A(t)}{dt} + n_A(t) \frac{dn_B(t)}{dt} \right) Y(r,t) \\
 &= n_A(t)n_B(t) \left[\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} - (n_A(t) + n_B(t))K(t)Y(r,t) \right] \quad (1.10)
 \end{aligned}$$

$$D_A \nabla_1^2 \rho_{1,1} + D_B \nabla_1'^2 \rho_{1,1} = n_A(t)n_B(t)(D_A + D_B) \nabla^2 Y(r,t) \quad (1.11)$$

$$\int \sigma(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|) \rho_{2,1} d\mathbf{r}_2 = n_A^2(t)n_B(t)Y(r,t) \int \sigma(r')Y(r',t)X_A(r^*,t) d\mathbf{r}' \quad (1.12)$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Ar (1.10-1.12) no vienādojumiem (1.3-1.5) iegūst korelāciju dinamiku:

$$\frac{\partial X_A(r,t)}{\partial t} = 2D_A \nabla^2 X_A(r,t) - 2X_A(r,t)n_B(t)I[Y] \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial X_B(r,t)}{\partial t} = 2D_B \nabla^2 X_B(r,t) - 2X_B(r,t)n_A(t)I[Y] \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 Y(r,t) - \sigma(r)Y(r,t) - Y(r,t) \sum_{v=A,B} n_v(t)I[X_v] \quad (1.15)$$

kur ieviests apzīmējums

$$I[Z] = \int \sigma(r')Y(r',t)[Z(r^*,t) - 1]dr'$$

$$r^* = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad Z = X_v, Y \quad (1.16)$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Funkcionālī $I[Z]$ var izdalīt radiālo un leņķisko daļu. Tilpuma vienību D -dimensionālā telpā var izteikt

$$d\mathbf{r}' = r'^{D-1} dr' d\Omega_D, \quad \int d\Omega_D = \gamma_D \quad (1.17)$$

Tad funkcionāli (1.16) var pārrakstīt

$$I[Z] = \gamma_D \int \sigma(r') Y(r', t) [\tilde{Z}(r^*, t) - 1] r'^{D-1} dr', \quad (1.18)$$

kur

$$\tilde{Z}(r^*, t) = \frac{\int Z(r^*, t) d\Omega_D}{\int d\Omega_D} \quad (1.19)$$

Ievērojot, ka $r^* = (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \vartheta)^{1/2}$, kur ϑ ir leņķis starp r un r' , iegūstam

D1 gadījumā:
$$\tilde{Z}(r^*, t) = \frac{1}{2} \sum_{\cos \vartheta = \pm 1} Z(r^*, t) = \frac{1}{2} [Z(|r - r'|, t) + Z(r + r', t)] \quad (1.20)$$

D2 gadījumā:
$$\tilde{Z}(r^*, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{Z\left(\left[r^2 + r'^2 + 2rr's\right]^{1/2}, t\right)}{(1-s^2)^{1/2}} ds \quad (1.21)$$

D3 gadījumā:
$$\tilde{Z}(r^*, t) = \frac{1}{2rr'} \int_{|r-r'|}^{r+r'} Z(\zeta, t) \zeta d\zeta \quad (1.22)$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Piezīmes:

- Lineāro tuvinājumu var iegūt no pilnā Kirkvuda superpozīcijas tuvinājuma, ja (1.15) ievieto $X_{\nu}(r,t) = I$ katrā laika momentā t . Tādējādi lineārā tuvinājuma pielietojumu ierobežo pieņēmums par identisko daļiņu Puasona sadalījumu, kas kļūst arvien kļūdaināks, pieaugot laikam t .
- Vienādojumi (1.13-1.15) ir nelineāri, tādēļ reakcijas ātruma aprēķināšanai jāizmanto skaitliskas metodes.
- Atšķirībā no lineārā tuvinājuma vienādojumos (1.13-1.15) eksistē atgriezeniskā saikne starp korelācijas un koncentrācijas dinamikām. Tā korelācijas vienādojumos (1.13-1.15) ieiet daļiņu koncentrācijas $n_A(t)$ un $n_B(t)$, kas nosaka reakcijas ātruma $K(t)$ koncentrāciju atkarību. => tādi lineārās teorijas jēdzieni kā rekombinācijas profils, reakcijas ātrums un efektīvais rekombinācijas rādiuss vairs nav izmantojami.
- Kirkvuda superpozīcijas tuvinājuma rezultātu precizitāti var novērtēt tikai no salīdzinājuma ar datoru modelēšanas rezultātiem.

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Statisko reakciju gadījumā $D_A = D_B = 0$ no (1.13-1.15) iegūstam:

$$\frac{\partial \ln X_A(r, t)}{\partial t} = -2n_B(t)I[Y] \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial \ln X_B(r, t)}{\partial t} = -2n_A(t)I[Y] \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial \ln Y(r, t)}{\partial t} = -\sigma(r) - \sum_{\nu=A, B} n_\nu(t)I[X_\nu] \quad (1.25)$$

Šos vienādojumus var noreducēt uz

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = -q(r, t; \{g\}) \quad (1.26)$$

kur $g(r, t)$ ir logaritms no kādas korelāciju funkcijas. Sākumnosacījumiem $X_\nu(r, 0) = 1$ un $Y(r, 0) = 1$ atbilst $g(r, 0) = 0$.

Vienādojumu veidu (1.26) tālāk risina skaitliski.

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Difūzijas kontrolējamo reakciju gadījumā (1.13-1.15) var vienkāršot melnās rekombināciju sfēras gadījumā. Momentānās reakcijas gadījumā $\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_0 - r)$, kur $\sigma_0 \rightarrow \infty$. Pareizinām (1.15) ar $\theta(r_0 - r)$ un apzīmējam $h(r, t) = \sigma(r)Y(r, t)$

$$\sigma_0^{-1} \frac{\partial h(r, t)}{\partial t} = \theta(r_0 - r) D \nabla^2 Y(r, t) - h(r, t) - \sigma_0^{-1} h(r, t) \sum_{v=A, B} n_v(t) I[X_v] \quad (1.27)$$

Deģenerētā vienādojuma ($\sigma_0^{-1} = 0$) atrisinājums ir

$$h(r, t) = \theta(r_0 - r) D \nabla^2 Y(r, t) \quad (1.28)$$

Momentānās rekombinācijas dēļ attālumos $r \leq r_0$ iegūstam Smoluhovska robežnosacījumu $Y(r, t) = 0$. Izmantojot deģenerēto vienādojumu var vienkāršot reakcijas ātrumu (1.9)

$$\begin{aligned} K(t) &= \int \sigma(r) Y(r, t) d\mathbf{r} = \int h(r, t) d\mathbf{r} \\ &= \int_{V(r_0)} D \nabla^2 Y(r, t) d\mathbf{r} = \oint D \nabla Y(r, t) d\mathbf{S} \\ &= \gamma_D D r_0^{D-1} \left. \frac{\partial Y(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (1.29) \end{aligned}$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Lai aprēķinātu funkcionāli $I[Z]$, izmantosim (1.18) ar $q(r, r', t) = (Z(r^*, t) - 1)$ un (1.28)

$$\begin{aligned}
 I[Z] &= \gamma_D \int h(r', t) q(r, r', t) r'^{D-1} dr' \\
 &= \gamma_D \int_0^{r_0} D r'^{1-D} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^{D-1} \frac{\partial}{\partial r'} \right) Y(r', t) q(r, r', t) r'^{D-1} dr' \\
 &= \gamma_D D \left\{ q(r, r', t) \frac{\partial Y(r', t)}{\partial r'} - Y(r', t) \frac{\partial q(r, r', t)}{\partial r'} \right\} r'^{D-1} \Big|_{r=r_0} + \\
 &+ \gamma_D \int_0^{r_0} D Y(r', t) \nabla'^2 q(r, r', t) r'^{D-1} dr' \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

Ar Smoluhovska robežnosacījumu iegūstam šādas alternatīvas izteiksmes

$$I[Z] = \gamma_D D r_0^{D-1} q(r, r_0, t) \frac{\partial Y(r', t)}{\partial r'} \Big|_{r=r_0} = K(t) q(r, r_0, t) = K(t) (\tilde{Z}(r^*, t) - 1) \Big|_{r=r_0} \quad (1.31)$$

Turpmāk, izmantojot bezdimensionālos parametrus, bez apostrofa

$$\begin{aligned}
 r' &= r / r_0, \quad t' = Dt / r_0^2, \quad D'_v = 2D_v / D, \\
 n'_v &= \gamma_D n_v r_0^D, \quad K'(t) = K(t) / (\gamma_D D r_0^{D-2}) \quad (1.32)
 \end{aligned}$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Ar (1.32) iegūstam no (1.8; 1.29; 1.13-1.15):

$$\frac{dn_\nu}{dt} = -K(t)n_A(t)n_B(t), \quad \nu = A, B \quad (1.33)$$

$$K(t) = \left. \frac{\partial Y(r, t)}{\partial r} \right|_{r=1} \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial X_A(r, t)}{\partial t} = D_A \Delta X_A(r, t) - 2K(t)X_A(t)n_B(t)J[Y] \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial X_B(r, t)}{\partial t} = D_B \Delta X_B(r, t) - 2K(t)X_B(r, t)n_A(t)J[Y] \quad (1.36)$$

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = \Delta Y(r, t) - Y(r, t) \sum_{\nu=A, B} n_\nu(t)J[X_\nu] \quad (1.37)$$

1. Hierarhijas vienādojumu izvedums

Funkcionāli $J[Z]$ vienādojumos (1.35-1.37) var izteikt:

$$J[Z] = \frac{1}{2} [Z(|r-1|, t) + Z(r+1, t) - 2] \quad (1.38)$$

$$J[Z] = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{Z\left(\left[r^2 + 1 + 2rs\right]^{1/2}, t\right) - 1}{(1-s^2)^{1/2}} ds \quad (1.39)$$

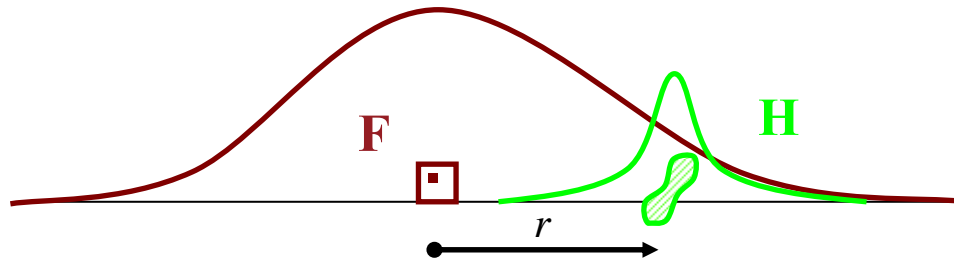
$$J[Z] = \frac{1}{2r} \int_{|r-1|}^{r+1} Z(\zeta, t) \zeta d\zeta \quad (1.40)$$

Skaitliski tālāk risina vispārīgu difūzijas vienādojumu ar nelineāru avotu:

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 g(r, t) - q(r, t; \{g\}) g(r, t) \quad (1.41)$$

2. Tunelrekombinācija

Aplūkosim statisko tunelrekombināciju, kuru apraksta rekombinācijas ātrums



$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-r/r_0) \quad (2.1)$$

kur σ_0 ir atkarīgs no rekombinācijas mehānisma. Tipiskas vērtības ir $10^7 - 10^{15} \text{ s}^{-1}$.
 Rekombinācijas parametrs r_0 ir puse no elektrona centra viļņu funkcijas Bora rādiusa, e.g., 1-2 Å – jonu kristālos; 20 Å – pusvadītājos

2. Tunelrekombinācija

Gadījums: $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$

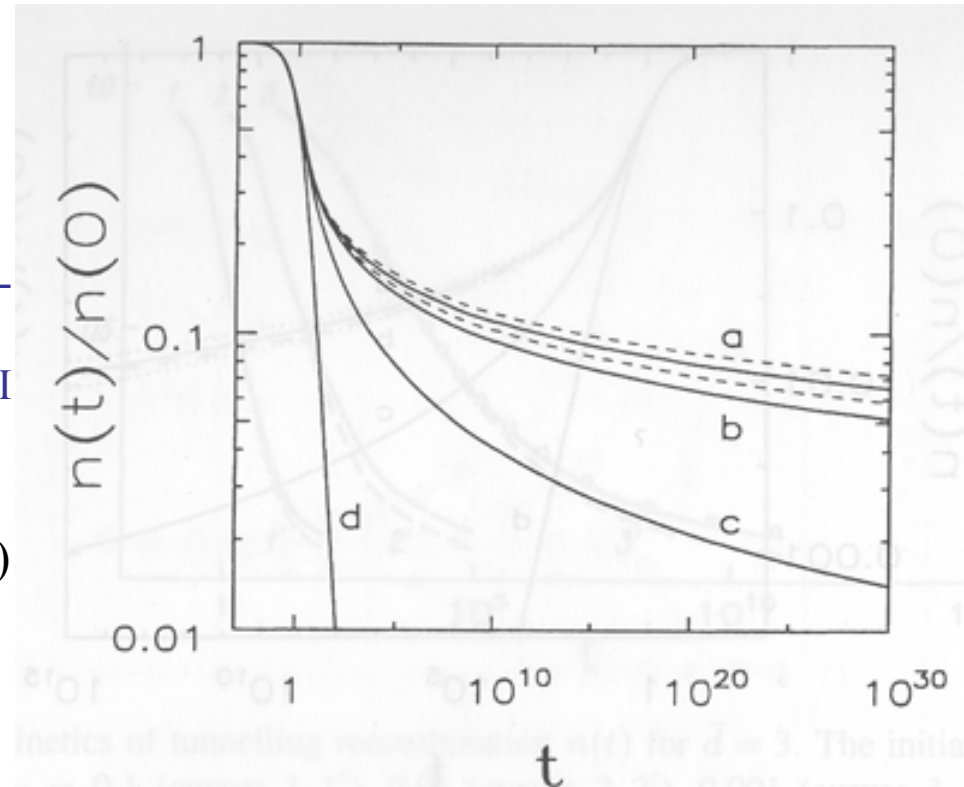
- (a) Datormodelēšana
- (b) Superpozīcijas tuvinājums
(skaitliski aprēķini (1.8-1.9; 1.23-1.25))
- (c) Lineārais tuvinājums (6.3-6.4, II daļa), $X(r,t) = 1$,

$$F(t) = \int [1 - \exp(-\sigma(r)t)] dr \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n(0)} + F(t) \quad (2.3)$$

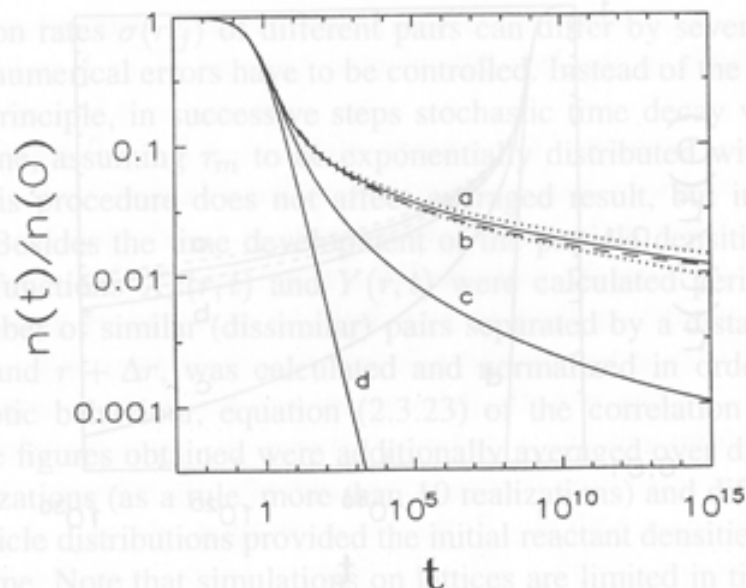
- (d) Korelāciju pilnīga ignorēšana,
 $X(r,t) = Y(r,t) = 1$,

$$F(t) = \int_0^t K(t') dt' = \int_0^t \int \sigma(r) dr dt' = \gamma_D r_0^D \sigma_0 \Gamma(D) t \quad (2.4)$$



Zīm.1 $D=1$, $n(0)=0.5$, $L = 10^5$, sk. [1]

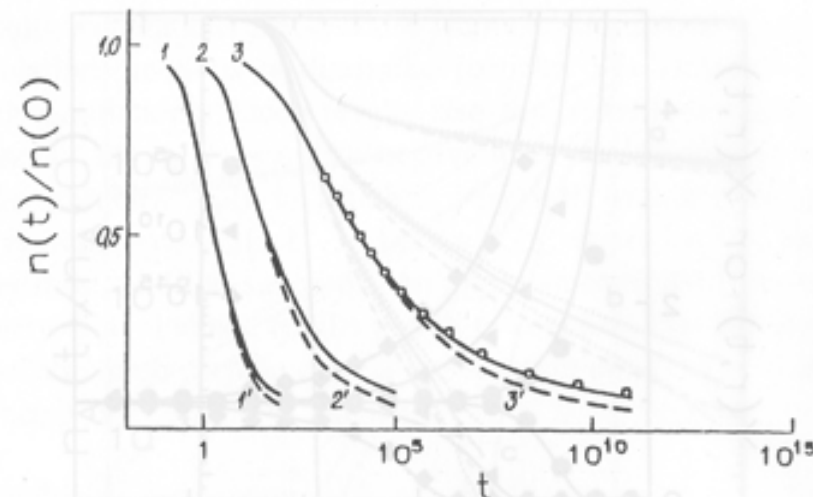
2. Tunelrekombinācija



Zīm.2 $D=2$, $n(0)=0.25$, $L \times L$, $L = 10^3$, sk. [1]

D=1,2:

- 1) (2.4) derīgs līdz $t[\sigma_0^{-1}] < 1$, jeb reakcijas dziļumiem $\Gamma = -\log[n(t)/n(0)] < 0.5$
- 2) Lineārais tuvinājums derīgs $\Gamma \leq 1$
- 3) Superpozīcijas tuvinājums $D=1$ novērtē kinētiku no apakšas, bet $D=2$ gadījumā sakrīt ar (a)



Zīm.3 $D=3$, $(1,1')$: $n(0)=0.1$; $(2,2')$: $n(0)=0.01$; $(3,3')$: $n(0)=0.001$.

- 1-3 – superpozīcijas tuvinājums
 1'-3' – lineārais tuvinājums sk. [2]
 o – datormodelēšana [3]

D=3:

Superpozīcijas tuvinājums labi sakrīt ar modelēšanas rezultātiem, $\Gamma < 1$.

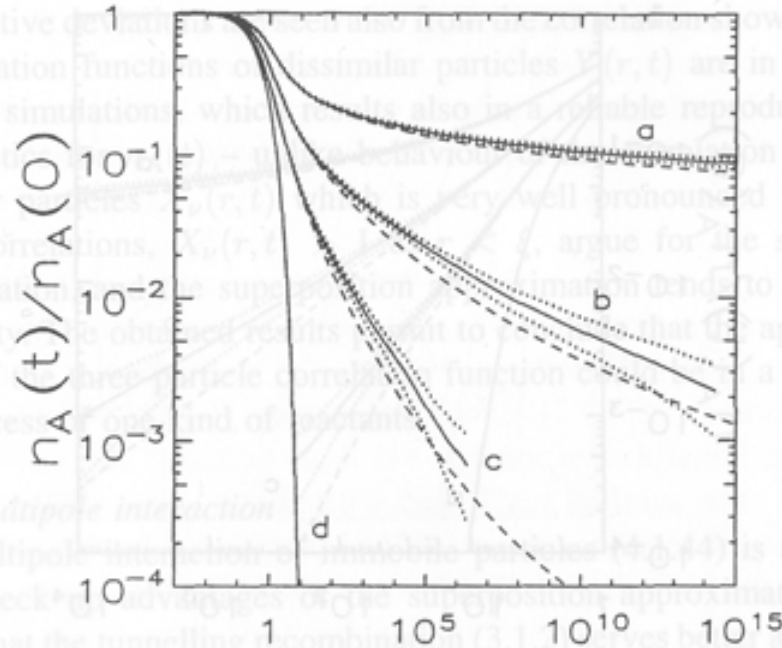
¹H. Schnörer, V. Kuzovkov, A. Blumen, Phys.Rev.Lett. 63 (1989) 805

²V.N. Kuzovkov, E.A. Kotomin, Rep.Prog.Phys. 51 (1988) 1479

³V.P. Zhdanov, Sov.Phys.Solid State 27 (1985) 733

2. Tunelrekombinācija

Gadījums: $n_A(t) < n_B(t)$



Zīm.4 $D=1$, $n_A(0)=0.50$

(a) $n_B(0)=0.50$

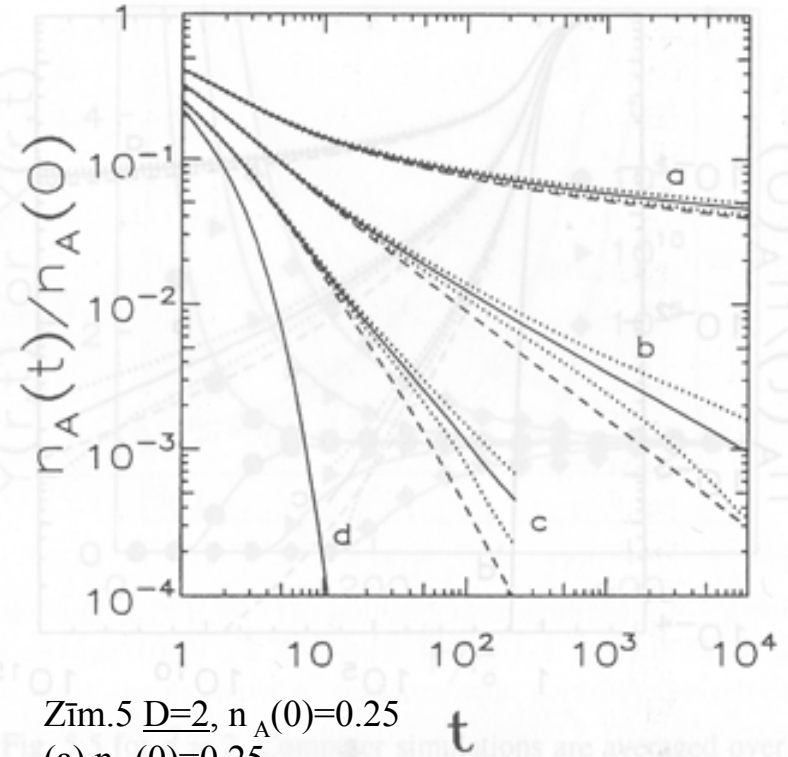
(b) $n_B(0)=0.75$

(c) $n_B(0)=1.00$

— (a)-(c) datormodelēšana

— (d) lineārais tuvinājums (c) līknei

-- superpozīcijas tuvinājums



Zīm.5 $D=2$, $n_A(0)=0.25$

(a) $n_B(0)=0.25$

(b) $n_B(0)=0.3125$

(c) $n_B(0)=0.375$

- Superpozīcijas tuvinājums novērtē kinētiku no apakšas $D=1$, bet ievērojami atšķiras $D=2$ gadījumā.
- Lineārais tuvinājums strādā līdz $\Gamma < 1$.

3. Multipolu mijiedarbība

Aplūkosim multipolu mijiedarbību, kuru novēro daudzās cietvielās un šķidrumos. Mijiedarbojoties elektroniski ierosinātam donoram D^* ar akceptoru A , novēro enerģijas pārnēsi: $D^*+A \rightarrow D+A^* \rightarrow D+A+h\nu$. Varbūtību (laika vienībā) nosaka

$$\sigma(r) = \sigma_0 / r^m, \quad m = 6, 8, 10, \dots \quad (3.1)$$

$m = 6$ nosaka dipola-dipola mijiedarbību.

Vienādojums (2.1) bez tuneļrekombinācijas apraksta tripleta-tripleta enerģijas apmaiņas mijiedarbību.

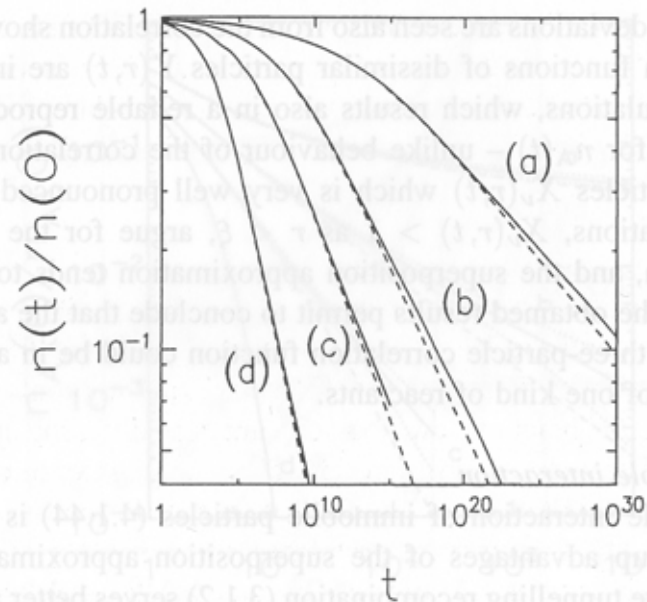
(2.1) ir piemērs ierobežotai reakcijai, kad r_0 – kas raksturo tālo (bez kontakta) mijiedarbību, var definēt kā

$$r_0^{-1} = -\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\ln \sigma(r)}{r} \quad (3.2)$$

Multipolu mijiedarbībai (3.1), $r_0 = \infty$.

3. Multipolu mijiedarbība

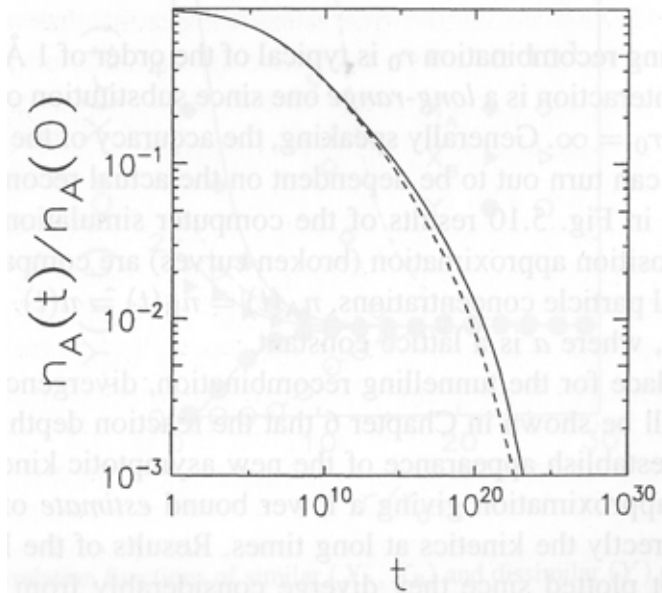
$$\underline{n_A(t) = n_B(t) = n(t)}$$



Zīm.1 $\underline{D=1}$: (a)-(b); $\underline{D=2}$: (c)-(d)
 $m=10$: (a),(c); $m=6$: (b),(d)
 $n(0)=0.01$, $L=10^6$.

— datormodelēšana
 -- superpozīcijas tuvinājums

$$\underline{n_A(t) < n_B(t)}$$



Zīm.2 $\underline{D=1}$, $m=6$
 $n_A(0)=0.018$, $n_B(0)=0.020$, $L=10^6$.

Superpozīcijas tuvinājums labi sakrīt ar datormodelēšanas rezultātiem!

- t dots $[a^m/\sigma_0]$ vienībās, kur a ir režģa konstante
- Lineārais tuvinājums nav parādīts diverģences dēļ.