

01:05

Твердофазные реакции, ограниченные энергетическим барьером

© А.И. Баранов, Н.И. Бояркина, А.В. Васильев

Институт физики полупроводников СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 4 июня 1996 г.)

Проведено теоретическое исследование реакций образования и распада дефектно-примесных комплексов в твердых телах, основанное на использовании обобщенного уравнения Лиувилля в фазовом пространстве. Использование этого уравнения (вместо обычно используемого уравнения диффузии) позволило получить для полной константы скорости реакции образования комплекса выражение, корректно учитывающее оба фактора, ограничивающие в общем случае скорость реакции — диффузионную подвижность исходных компонентов и энергетический барьер реакции. Проведено сопоставление с теорией Вейта, основанной на диффузионном уравнении и учитывающей наличие энергетического барьера реакции посредством радиационного граничного условия на сфере реакции. Показано, что способ Вейта учета энергетического барьера приводит к систематическому и существенному занижению барьерно-ограниченной части полной константы скорости реакции. Обсуждены возможности обобщения развитой теории на случай реакций, в которых наряду с атомами и дефектами решетки участвуют также носители электрического заряда в полупроводниках — электроны и дырки.

Введение

В течение длительного времени при теоретическом исследовании механизма гомогенных твердофазных реакций практически не подвергалось сомнению положение о том, что основным фактором, ограничивающим скорость реакций в объеме твердых тел, является диффузионная подвижность реагентов (см., например, [1–4]). Применительно к реакциям в полупроводниках со структурой алмаза это, безусловно, справедливо в отношении большинства ”нормально” диффундирующих химических примесей. Однако в реакциях с участием высокоподвижных химических примесей, а тем более простейших точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), скорость реакций практически полностью определяется высотой энергетического барьера комплексообразования [5]. Тем не менее в литературе уже давно сложилось убеждение, что все эти случаи можно корректно описать с помощью уравнения диффузии, а эффекты, обусловленные возможным существованием энергетических барьеров, учесть с помощью надлежащего граничного условия, задаваемого на сфере реакции (например, с помощью ”радиационного” граничного условия, как это сделано в работе [3]). Несмотря на огромную практическую и теоретическую важность данного положения строгого его доказательства в настоящее время не существует, хотя желательность и необходимость такого более чем очевидны. Ясно также, что требуемое доказательство, а также границы и условия применимости диффузионного приближения можно получить лишь в рамках теоретической модели, более общей, чем модель, основанная на уравнении диффузии.

Такого рода работы стали появляться в последние годы (см., например, [6–10]). Был получен ряд важных результатов, расширивших и углубивших представления о ми-

кромеханизмах химических реакций, однако ни одна из этих более поздних теорий не дала достаточно простых формул для констант скорости моно- и бимолекулярных реакций, пригодных для практического использования.

Целью настоящей работы является анализ процессов образования и распада двухчастичных комплексов на базе обобщенного уравнения Лиувилля (УЛ) в фазовом пространстве (в той его форме, которая была предложена в работе [11]). Такой подход позволяет снять ограничения, присущие диффузионному приближению.

Прохождение частиц через потенциальный барьер

Будем рассматривать обратимую реакцию типа



где A, B — дефекты (примеси); C — дефектно-примесный комплекс; k_{AB}, \varkappa_C — константы скорости прямой и обратной реакций.

Процесс (1) будем трактовать как эволюцию ансамбля частиц, движущихся без взаимных возмущений в центрально-симметричном потенциальном поле $\tilde{U}_{AB}(r)$, которое создается силами, обусловленными наличием кристаллической решетки (матрицы) и химической природой реагирующих частиц.

Общий вид потенциала $\tilde{U}_{AB}(r)$ схематически представлен на рисунке. Его точная зависимость от r для наших целей несущественна, важно лишь, чтобы в окрестностях экстремальных точек $r = R_C^*, R_{AB}^*, R_{AB}$ он допускал

разложения вида

$$\tilde{U}_{AB}(r) = \begin{cases} -Q_C + \frac{1}{2}\mu_{AB}\omega_C^2 \cdot (r - R_C^*)^2 - \dots, & r \simeq R_C^*, \\ U_{AB} - \frac{1}{2}\mu_{AB}\omega_{AB}^2 \cdot (r - R_{AB}^*)^2 + \dots, & r \simeq R_{AB}^*, \\ \frac{1}{2}\mu_{AB}\omega_T^2 \cdot (r - R_{AB})^2 - \dots, & r \simeq R_{AB}, \end{cases} \quad (2)$$

где μ_{AB} — приведенная эффективная масса частиц A и B ¹; ω_C — частота колебаний частиц, связанных в комплексе; ω_T — частота колебаний свободных частиц, которую можно отождествить с частотой тепловых колебаний решетки; ω_{AB}^* — параметр с размерностью частоты, характеризующий кривизну изоэнергетической поверхности реакции в седловой точке $r = R_{AB}^*$; остальные обозначения расшифрованы в подписи к рисунку.

Следуя [11], будем исходить из обобщенного уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla_r f - \frac{1}{\mu_{AB}} \nabla_r \tilde{U}_{AB} \nabla_u f = \eta_{AB} \left[\nabla_u (f \mathbf{u}) + \frac{kT}{\mu_{AB}} \nabla_u^2 f \right] \quad (3)$$

для функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$, определенной в фазовом пространстве (\mathbf{r}, \mathbf{u}) , где \mathbf{r} — координата частицы; \mathbf{u} — ее скорость в момент времени t ; $\nabla_{r,u}$ — оператор векторного дифференцирования, действующий в подпространстве, символ которого указан внизу справа; η_{AB} — коэффициент динамического трения, имеющий размерность частоты (c^{-1}) и по определению равный

$$\eta_{AB} = kT / \mu_{AB} D_{AB}, \quad (4)$$

где

$$D_{AB} = D_A + D_B \quad (5)$$

— сумма коэффициентов диффузии частиц A и B в рассматриваемой кристаллической решетке, T — температура кристалла, k — постоянная Больцмана.

Функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ определяет плотность вероятности найти, скажем, частицу A находящейся в промежутке времени от t до $t + dt$ на расстояниях от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ до ближайшей частицы B и обладающей скоростью (относительно частицы B) в интервале от \mathbf{u} до $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$. Очевидно, что сказанное остается полностью справедливым, если частицы A и B поменять местами.

Объемная плотность $n(\mathbf{r}, t)$ и плотность потока $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ частиц выражаются через $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ обычным образом как интегралы от f и $\mathbf{u}f$ по подпространству скоростей

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3 \mathbf{u}, \quad (6)$$

¹ Для реальных частиц (атомов кристалла и химических примесей) μ_{AB} определяется обычным образом. Для вакансий и комплексов, содержащих вакансию, определение μ_{AB} составляет проблему, до некоторой степени аналогичную проблеме эффективной массы электронов и дырок в полупроводниках, однако в отличие от последней еще не решенную. В качестве оценки по порядку величины для массы вакансии можно брать массу атома решетки.

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{u} f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3 \mathbf{u}, \quad (7)$$

где $d^3 \mathbf{u} = du_x du_y du_z$ — элемент объема в подпространстве скоростей.

Решение УЛ (3) в общей форме связано со значительными математическими трудностями. Однако физически наиболее интересен частный случай, когда высота потенциального барьера U_{AB} , равно как и энергия связи Q_C частиц, в комплексе намного превосходят энергию теплового движения

$$U_{AB}, Q_C \gg kT. \quad (8)$$

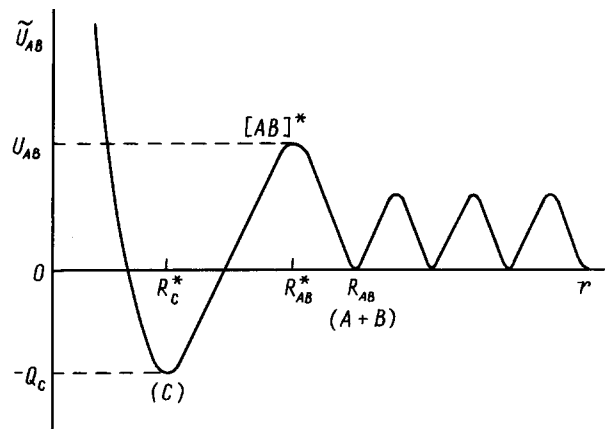
Этот случай можно рассматривать как задачу с квазистационарными условиями ($\partial f / \partial t \cong 0$).

Равновесным решением уравнения (3) является, как нетрудно проверить, распределение Максвелла–Больцмана

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) |_{t \rightarrow \infty} \equiv w(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = C \exp \left\{ - \left[\frac{1}{2} \mu_{AB} u^2 + \tilde{U}_{AB}(\mathbf{r}) \right] / kT \right\}, \quad (9)$$

где C — нормировочная постоянная.

В силу условий (8) можно считать, что в окрестностях точек (C) и $(A+B)$ (см. рисунок) распределение $w(\mathbf{r}, \mathbf{u})$



Потенциальная энергия взаимодействия частиц A и B (с образованием конечного комплекса C) как функция их взаимного расстояния (координаты реакции). Масштаб произволен; R_C^* — равновесное расстояние между частицами A и B , связанными в стабильном комплексе C ($\equiv [AB]$); R_{AB}^* — расстояние между частицами A и B в промежуточном комплексе $[AB]^*$ (в седловой точке изоэнергетической поверхности реакции); R_{AB} — радиус сферы реакции (нижняя граница расстояний, на которых частицы A и B свободны и независимы друг от друга); Q_C — абсолютная величина энергии связи комплекса C ; U_{AB} — высота потенциального барьера при взаимодействии частиц A и B друг с другом (энергетический барьер реакции).

осуществляется с большой точностью, а именно

$$w_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{\omega_C}{2\pi} \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kTR_C^*} \right)^2 \exp \left\{ -\mu_{AB} [u^2 + \omega_C^2 (r - R_C^*)^2 / 2kT] \right\}, \quad r \simeq R_C^*, \quad (10)$$

$$w_2(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = n_A^0 \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\mu_{AB} [u^2 + \omega_T^2 (r - R_{AB})^2 / 2kT] \right\}, \quad r \simeq R_{AB}. \quad (11)$$

В распределении w_1 (10) нормировочная постоянная выбрана так, чтобы оно соответствовало одной частице в потенциальной яме (C), а распределение w_2 (11) нормировано так, что оно соответствует равновесной средней концентрации частиц n_A^0 на сфере реакции $r = R_{AB}$, окружающей частицу B.

Однако вдали от этих точек, в области барьера $[AB]^*$, плотность частиц намного меньше, чем того требуют равновесные распределения (10) и (11). Вследствие этого через барьер проходит медленная диффузия (из ямы (C) — в область ямы (AB), а из ямы (AB) — в обратном направлении), стремящаяся восстановить повсюду равновесные условия. В случае выполнения условий (8) диффузия будет проходить так, как если бы преобладали стационарные условия.

Для определения быстроты прохождения частиц через барьер $[AB]^*$ необходимо найти функцию $f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ в окрестности точки $r = R_{AB}^*$.

В соответствии с (10) и (11) искомое решение удобнее искать в двух формах, соответствующих областям слева и справа от точки перевала $r = R_{AB}^*$ (см. рисунок)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = \begin{cases} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = w_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}) F_1(\mathbf{u}, \mathbf{r}), & r < R_{AB}^*, \\ f_2(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = w_2(\mathbf{r}, \mathbf{u}) F_2(\mathbf{u}, \mathbf{r}), & r > R_{AB}^*, \end{cases} \quad (12, 13)$$

где F_1 и F_2 — искомые функции, которые весьма мало отличаются от единицы соответственно в окрестностях точек $r = R_C^*$ и $r = R_{AB}$, а вдали от них подчинены условиям

$$F_1(\mathbf{u}, \mathbf{r}) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \quad (14)$$

$$F_2(\mathbf{u}, \mathbf{r}) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow 0. \quad (15)$$

Опуская достаточно громоздкие промежуточные выкладки, приведем окончательные выражения для функций f_1 (12) и f_2 (13)

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{\omega_C}{2\pi} \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kTR_C^*} \right)^2 \exp \left\{ - \left[W_C + \frac{1}{2} \mu_{AB} \times (u^2 - x^2) \right] / kT \right\} [1 - \Phi(z)], \quad r < R_{AB}^*, \quad (16)$$

$$f_2(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = n_A^0 \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \left[U_{AB} + \frac{1}{2} \mu_{AB} \times (u^2 - x^2) \right] / kT \right\} \Phi(z), \quad r > R_{AB}^*. \quad (17)$$

В (16) и (17) введены следующие обозначения

$$W_C \equiv Q_C + U_{AB}, \quad x \equiv \omega_{AB}^* (r - R_{AB}^*), \quad (18, 19)$$

$$z \equiv \left(\frac{\mu_{AB}}{(\alpha_{AB}^2 - 1)kT} \right)^{1/2} [x \cdot \sqrt{\alpha_{AB}} - (\mathbf{ur})/r], \quad (20)$$

$$\alpha_{AB} \equiv \left(\sqrt{\eta_{AB}^2 + 4\omega_{AB}^{*2}} + \eta_{AB} \right) / 2\omega_{AB}^*, \quad (21)$$

$$\Phi(z) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z \exp(-\xi^2/2) d\xi. \quad (22)$$

Константы скорости реакций

Используя выражение (16) для $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{u})$, найдем интегральный поток частиц из потенциальной ямы (C) через барьер $[AB]^*$. В силу сферической симметрии достаточно учесть лишь радиальную компоненту потока, поэтому

$$J_1 \equiv \oint dS \int \frac{(\mathbf{ur})}{r} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \Big|_{x=0} d^3\mathbf{u} = \frac{\omega_C}{2\pi\alpha_{AB}} \left(\frac{R_{AB}^*}{R_C^*} \right)^2 \exp(-W_C/kT), \quad (S : r = R_{AB}^*). \quad (23)$$

Это дает отнесенную к единице времени вероятность того, что частица, будучи первоначально в состоянии (C), попадает в состояние (A + B), пройдя через барьер $[AB]^*$, и, по определению, равна константе скорости κ_C реакции распада комплекса C на составляющие (т.е. "обратной" реакции (1))

$$\kappa_C \equiv J_1 = \nu_C \exp(-W_C/kT), \quad (24)$$

где

$$\nu_C \equiv \frac{\omega_C}{2\pi\alpha_A} \left(\frac{R_{AB}^*}{R_C^*} \right)^2, \quad (25)$$

а энергия активации W_C и безразмерный параметр α_{AB} определены выше соответственно формулами (18) и (21).

Формула (24) совпадает со стандартным выражением, известным в теории мономолекулярных газофазных реакций (см., например, [12]). Для частотного фактора, однако, там берут так называемую "частоту попыток" $\nu_C' \equiv \omega_C/2\pi$.

Полученное здесь выражение (25) содержит два дополнительных множителя α_{AB}^{-1} и $(R_{AB}^*/R_C^*)^2$. Первый из них отражает влияние среды (кристаллической матрицы), второй учитывает конечную ширину энергетического барьера реакции. Легко видеть, что в отсутствие динамического трения ($\eta_{AB} \rightarrow 0$) и в пределе бесконечно узкой ширины потенциального барьера ($R_C^* \rightarrow R_{AB}^*$) оба множителя обращаются в единицу и выражение (24) приобретает стандартный вид.

Найдем теперь интегральный поток частиц в обратном направлении — из состояния $(A + B)$ в состояние (C) . Используя выражение (17) для $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{u})$, получаем

$$J_2 \equiv - \oint dS \int \frac{(\mathbf{ur})}{r} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{u})|_{x=0} d^3\mathbf{u} \\ = n_A^0 (k_{AB})_{\text{Barr}}, \quad (S : r = R_{AB}^*). \quad (26)$$

Здесь введены обозначения

$$(k_{AB})_{\text{Barr}} \equiv \pi R_{AB}^{*2} (u_{AB}/\alpha_{AB}) \exp(-U_{AB}/kT), \quad (27)$$

где

$$\bar{u}_{AB} \equiv \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu_{AB}}} \quad (28)$$

— средняя скорость теплового движения частиц.

Величина $(k_{AB})_{\text{Barr}}$ (27) определяет часть константы скорости "прямой" реакции (1), ограниченную активационным энергетическим барьером U_{AB} . Полная же константа скорости k_{AB} равна, по определению,

$$k_{AB} = J_2 \cdot [B]/([A] \cdot [B]), \quad (29)$$

где $[A]$, $[B]$ — средние объемные концентрации частиц соответственно типа A и типа B вдали от сфер радиуса $r = R_{AB}$, окружающих частицы B , A .²

В силу (26) и (29)

$$k_{AB} = (k_{AB})_{\text{Barr}} (n_A^0/[A]). \quad (30)$$

Напомним, что n_A^0 и $[A]$ — объемные концентрации частиц A соответственно на сфере реакции $r = R_{AB}$ и вдали от нее ($r \rightarrow \infty$). Отношение $n_A^0/[A]$ найдем из условия, что в стационарном состоянии поток частиц через барьер $[AB]^*$ должен быть скомпенсирован их диффузионным притоком к сфере $r = R_{AB}$ из объема, т.е.

$$J_2 = 4\pi D_{AB} r^2 \frac{dn_A}{dr} = \text{const}, \quad (31)$$

где радиус r в отсутствие посторонних стоков для частиц A (отличных от B) может быть взят произвольно.

Уравнение (31) можно рассматривать как обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, определяющее радиальное распределение частиц A относительно частиц B . Интегрируя его при граничных условиях

$$n_A|_{r=R_{AB}} = n_A^0, \quad n_A|_{r \rightarrow \infty} = [A], \quad (32)$$

получим

$$J_2 = (k_{AB})_{\text{Diff}} ([A] - n_A^0), \quad (33)$$

² Заметим, что необходимые для этого условия $R_{AB}^3 \cdot [A]$, $R_{AB}^3 \cdot [B] \ll 1$ хорошо выполняются в большинстве случаев, представляющих реальный интерес.

где

$$(k_{AB})_{\text{Diff}} \equiv 4\pi R_{AB} D_{AB} \quad (34)$$

— диффузионно-ограниченная часть полной константы скорости реакции k_{AB} .³

Из сопоставления уравнений (26), (30) и (33) находим окончательное выражение для полной константы скорости k_{AB} бимолекулярной реакции (1)

$$\frac{1}{k_{AB}} = \frac{1}{(k_{AB})_{\text{Diff}}} + \frac{1}{(k_{AB})_{\text{Barr}}}. \quad (35)$$

Формулы (27), (34) и (35) решают основную часть задачи, поставленной в настоящей работе.

Сравнение с диффузионным приближением

Возможно, лучшим представителем работ "диффузионного" направления является работа Вейта [3], основанная на диффузионном уравнении с использованием радиационного граничного условия на сфере реакции $r = R_{AB}$. Как показано в [13], основной результат [3] можно представить в виде (35), причем полученное нами выражение (34) для диффузионно-ограниченной части полной константы скорости реакции в точности совпадает с соответствующим выражением Вейта. Это выражение вообще является стандартным для любой теории, использующей диффузионное приближение (см., например, [4]), в этом смысле теория, основанная на УЛ, явным образом "включает" в себя диффузионное приближение в качестве частного случая, когда высота активационного барьера становится равной (или ниже!) энергии активации диффузии хотя бы одного из реагентов (не нарушая при этом условия (8)).

Полученное нами выражение (27) для части полной константы скорости реакции, ограниченной актом (квазихимического взаимодействия) $(k_{AB})_{\text{Barr}}$, скорее характерно для газофазных реакций и в точности совпадает с выражением, которое получается, когда константа скорости реакции рассчитывается по газокинетическому числу столкновений (см., например, [12]). Для этого в выражении (27) надо формально положить $\alpha_{AB} \equiv 1$, $\pi R_{AB}^{*2} \equiv \sigma$, где σ — газокинетическое сечение столкновений. Физически именно эти условия реализуются в газовой фазе, поскольку в силу определения (21) предел $\alpha_{AB} \rightarrow 1$ соответствует пределу $\eta_{AB} \rightarrow 0$, т.е. случаю неограниченно высокой диффузионной подвижности реагентов, возможному лишь в газовой фазе.

³ Нетрудно показать, что, если в кристалле помимо частиц B имеются дополнительные стоки для частиц A и при условии что именно эти последние определяют время жизни τ_A частиц A в свободном состоянии, выражение (34) принимает вид

$$(k_{AB})_{\text{Diff}} = 4\pi R_{AB} D_{AB} \left(1 + R_{AB}/\sqrt{D_{AB}\tau_A}\right).$$

Интересно отметить, что в реальном для твердых тел случае, когда $\alpha_{AB} \gg 1$, любой процесс, лимитируемый актом химического взаимодействия (будь то бимолекулярный процесс образования комплексов, характеризуемый константой скорости $(k_{AB})_{\text{Barr}}$ (27), либо мономолекулярный процесс его распада с константой скорости κ_C (24)), протекает существенно медленнее, чем аналогичный процесс в газовой среде.

С формальной стороны это несколько неожиданно, так как на первый взгляд кажется, что акт химического взаимодействия должен определяться лишь параметрами, характеризующими закон взаимодействия частиц в моменты их непосредственного контакта, но никак не свойствами среды, в которой данный контакт происходит. Но с физической стороны это вполне очевидно и понятно.

В данном обстоятельстве мы усматриваем определенное преимущество развиваемой теории, основанной на УЛ, перед теориями, основанными на уравнении диффузии, которые не "улавливают" отмеченной выше связи между локальными (закон взаимодействия) и глобальными (объемная диффузионная подвижность) характеристиками реагирующих частиц.

Действительно, в теории [3] соответствующее выражение зависит лишь от локальных параметров и имеет вид

$$(k_{AB})_{\text{Barr}}^{\text{Waite}} = 4\pi R_{AB}^2 \Delta R_{AB} / \tau, \quad (36)$$

где ΔR_{AB} — интервал расстояний внутри сферы реакции, в котором скорость реакции определяется только (квази)химическими силами, однако сама реакция идет по кинетике первого порядка; τ — среднее время пребывания частицы в интервале ΔR_{AB} [3].

В нашем случае (см. рисунок) мы можем отождествить величину ΔR_{AB} с внешней полушириной потенциального барьера

$$\Delta R_{AB} \equiv R_{AB} - R_{AB}^*. \quad (37)$$

Если N^* — число частиц в сферическом слое $R_{AB}^* \leq r \leq R_{AB}$, то время τ определяется по очевидному соотношению

$$\tau = N^* / J_2, \quad (38)$$

где J_2 — определенный выше (см. (31), (33)) поток частиц через барьер $[AB]^*$ в яму (C).

Опуская промежуточные выкладки, приведем конечное выражение для N^*

$$\begin{aligned} N^* &\equiv \int_{R_{AB}^*}^{R_{AB}} 4\pi r^2 dr \int f_2(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d^3 \mathbf{u} \\ &= 4\pi R_{AB}^2 \Delta R_{AB} \left(\frac{kT}{2U_{AB}} \right) n_A^0. \end{aligned} \quad (39)$$

Отсюда в силу (31), (33), (38)

$$\tau = 4\pi R_{AB}^2 \Delta R_{AB} \left(\frac{kT}{2U_{AB}} \right) / (k_{AB})_{\text{Barr}} \quad (40)$$

и (см. (36), (27))

$$(k_{AB})_{\text{Barr}}^{\text{Waite}} / (k_{AB})_{\text{Barr}} = 2U_{AB} / kT. \quad (41)$$

Из (41) видно, что в силу условия (8) теория Вейта приводит к существенному занижению вклада барьерно-ограниченной части в полную константу скорости реакции, выражаемую общей формулой (35).

Таким образом, описание акта (квази)химического взаимодействия с помощью уравнения диффузии и радиационного граничного условия в общем случае некорректно.

Заключение

На основе обобщенного уравнения Лиувилля в фазовом пространстве проведен анализ (квази)химического взаимодействия в обратимой твердофазной гомогенной реакции образования–распада комплекса C, состоящего из частиц A и B. С формальной стороны задача сводится к определению вероятности преодоления одной из частиц энергетического потенциального барьера, возникающего как за счет сил, обусловленных химической природой частиц, так и из-за наличия твердотельной матрицы. Показано, что подобный анализ на основе уравнения диффузии с учетом барьерных эффектов посредством надлежащих граничных условий на сфере реакции в общем случае неправомерен.

Отказ от диффузионного приближения и использование более общего уравнения в более общем пространстве позволили, во-первых, уточнить известные формулы для констант скорости моно- и бимолекулярных реакций в твердой фазе и установить связь элементарного акта реакции с локальными (параметрами, определяющими закон взаимодействия) и глобальными (диффузионной подвижностью) характеристиками реагирующих частиц, определяющими общую скорость протекания процессов в твердой фазе. Во-вторых, способ учета влияния среды в рамках использованного здесь подхода (через коэффициент динамического трения, отражающий в данном случае связь реагирующих частиц с фоновой подсистемой кристалла) допускает обобщение на другие виды связи реагирующих частиц с окружающей средой, например с электронной подсистемой кристалла. Подобная возможность особенно актуальна для реакций в полупроводниковых кристаллах, в которых, как известно, большинство примесей и дефектов электрически активны.

Наконец, исходное уравнение (3) развиваемой теории открывает возможности корректного учета и других факторов, влияющих на скорость реакций в твердых телах (например, полей механических напряжений и т.п.).

Авторы благодарят В.А. Стучинского за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 93-02-14004.

Список литературы

- [1] Антонов-Романовский В.В. // Тр. ФИАН, 1942. Т. 2. Вып. 2–3.
- [2] Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М., Л.: Гостехиздат, 1951. 256 с.
- [3] Waite T.R. // Phys. Rev. 1957. Vol. 107. N 2. P. 463–470.
- [4] Винецкий В.Л., Ясковец И.И. // Физические процессы в кристаллах с дефектами. Киев: изд-во ИФ АН УССР, 1972. С. 76–110.
- [5] Васильев А.В. // ФТП. 1972. Т. 6. Вып. 4. С. 603–608.
- [6] Theory of Chemical Reaction Dynamics / Ed. M. Baer. CRC, Boca Raton, 1985. Vol. 3. P. 123.
- [7] Sheinkman M.K., Kimerling L.C. // Defect Control in Semiconductors / Ed. K. Sumino. Amsterdam: North-Holland, 1990. P. 97–105.
- [8] Activated Barrier Crossing / Ed. G.R. Fleming P. Hanggi. Singapore: World Scientific, 1993.
- [9] Singh S., Robinson G.W. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 7300–7305.
- [10] Haynes G.R., Voth G.A., Pollak E. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 7811–7817.
- [11] Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Гостехиздат, 1947. 168 с.
- [12] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
- [13] Ленченко В.М. Физико-химические проблемы твердого тела. Красноярск, 1975. С. 3–32.