

# FIZIKĀLĀ UN ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

## (I) Formālā ķīmiskā kinētika

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

## Ievads

---

**Kondensētā stāvokļa fizika** ir fizikas joma, kas aplūko vielas fizikālās makroskopiskās īpašības, īpaši *kondensētās fāzes*.

**Kondensēta fāze** – vielas šķidrums vai cietais stāvoklis vai arī šo stāvokļu maisījums (pretstatā gāzveida stāvoklim), kurš rodas sistēmas ar lielu daļiņu skaitu un stipru mijiedarbību.

- **Kondensētas fāzes:**

- cietas vielas, šķidrums, kuri rodas atomu elektrisko mijiedarbību rezultātā.

- **Eksotiskas kondensētās fāzes:**

- supraplūstamība, Boze-Einšteina kondensāts, kuri rodas noteiktās atomu sistēmās zemo temperatūru rajonā

- supravadītspējas fāze, kuru rada vadītspējas elektroni noteiktos materiālos

- atomu režģu ferromagnētiskās un antiferromagnētiskās spinu fāzes

## Galvenie reakciju tipi kondensētās vidēs

### *Monomolekulārās reakcijas*



### *Bimolekulārās reakcijas*



3) Daudzpakāpju procesi, kuros ietilpst mono- un bimolekulārās reakcijas (Lotka un Lotka-Volterra stohastiskie modeļi ar difūzijas kontroli)



---

J. Zaķis, L. Kantorovičs, J. Kotomins, u.c., “Procesu modeļi sārmezemju kristālos”, Rīga, Zinātne 1991 (krievu val.)

E. Kotomin, V. Kuzovkov, “Modern aspects of diffusion-controlled reactions”, Elsevier, Comprehensive chemical kinetics, Vol. 34 (angļu val.)

## Reakcijas ātrums

### *Kinētika*

- Kinētika pēta ķīmisko reakciju ātrumus.
- Ātrums ir koncentrācijas izmaiņa laika vienībā:

$$\text{ātrums} = \Delta c / \Delta t$$

### *Reakcijas ātrums:*

- Iekavas [ ] norāda molāro koncentrāciju
- Ātrumu var izteikt kā produkta parādīšanās vai reaģentu izzušanas ātrumu
- Ātrums atkarīgs no reakcijas stohiometrijas:



$$\text{ātrums} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\kappa} \frac{d[D]}{dt}$$

## Darbojošos masu likums

### *Empīrisks likums:*

Atšķaidītos šķīdumos elementāro procesu ātrums ir proporcionāls reaģentu koncentrācijai stohiometrisko koeficientu pakāpē un ir neatkarīgs no citām koncentrācijām un reakcijām.

Stohiometrija:



kur stohiometriskiem faktoriem ir spēkā:  $\alpha + \beta + \chi + \delta = 0$

$$\text{ātrums} = k_f [A]^\alpha [B]^\beta - k_r [C]^\gamma [D]^\kappa$$

kur reakcijas vispārīgā pakāpe ir, piem.,  $\alpha + \beta$

$k_f$ ,  $k_r$  – reakcijas ātruma konstantes

Apvienojot vienādojumus, iegūst:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\kappa} \frac{d[D]}{dt} = k_f [A]^\alpha [B]^\beta - k_r [C]^\gamma [D]^\kappa$$

## Reakciju klasifikācija

### Nulles pakāpes reakcija:

reakcijas ātrums nav atkarīgs no koncentrācijas (ātrums =  $k$ )



$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Mērvienības:

$$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

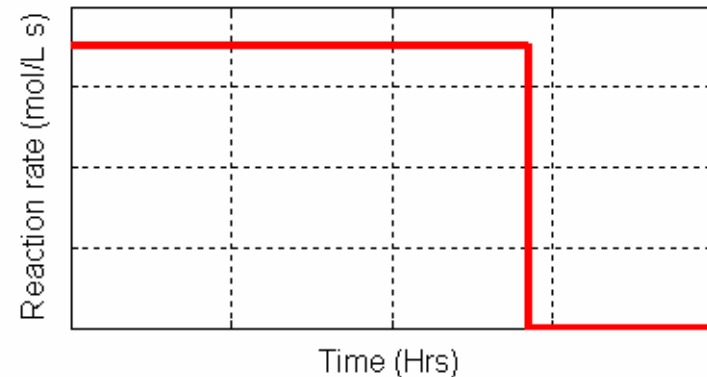
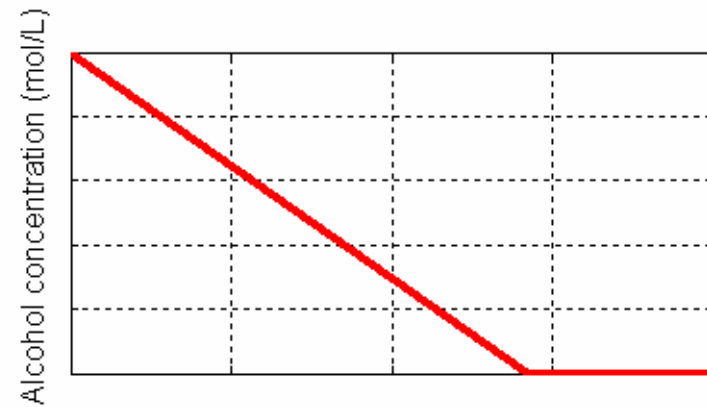
$$[A] = \text{mol L}^{-1}$$

Apzīmējumi:

M = mol weight ( $\text{g mole}^{-1}$ )

L – litrs; 1L = 1000mL = 1000  $\text{cm}^3$

d=m/v – blīvums;  $\text{g/cm}^3$ ,  $\text{g/mL}$ ,  $\text{g/L}$



## Reakciju klasifikācija

### Pirmās pakāpes reakcija:

reakcijas ātrums ir proporcionāls koncentrācijas pirmajai pakāpei  
(ātrums =  $k[A]$ )

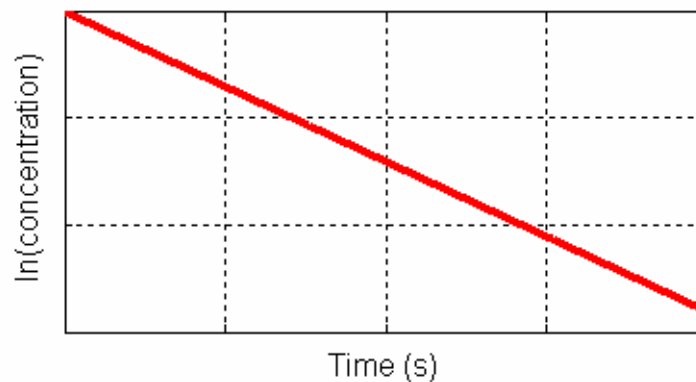
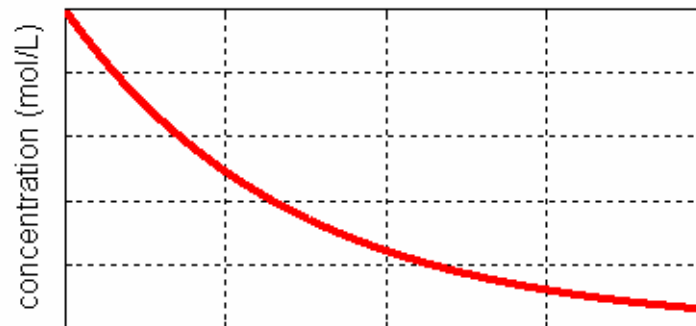
$A \rightarrow 0$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Mērvienības:

$$[k] = \text{s}^{-1}$$



Pussabrukšanas periods  $t_{1/2}$  ir laiks, kurā sākotnējā koncentrācija  $[A]_0$  samazinās divas reizes,  $[A]_0/2$

$$kt_{1/2} = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

*Pirmās pakāpes reakcijai  $t_{1/2}$  nav atkarīgs no koncentrācijas!*

## Reakciju klasifikācija

### Otrās pakāpes reakcija:

reakcijas ātrums ir proporcionāls koncentrācijas kvadrātam

(ātrums =  $k[A]^2$  vai ātrums =  $k[A][B]$ )

Piem.  $A + A \rightarrow C$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

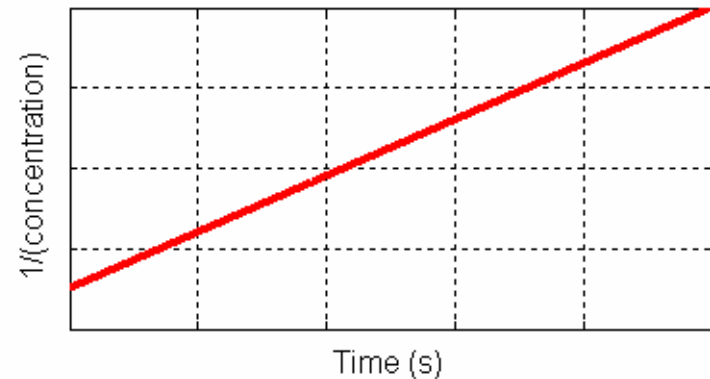
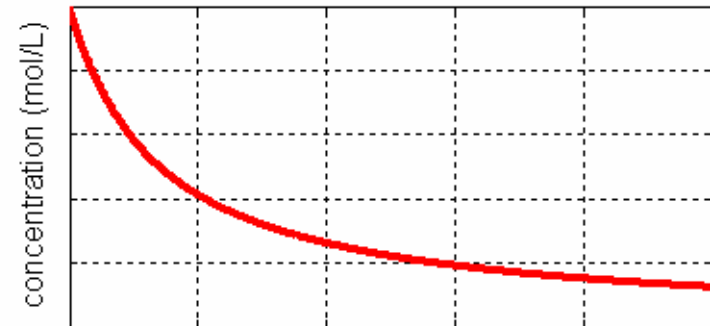
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Mērvienības:

$$[k] = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Piem.  $A + B \rightarrow C$

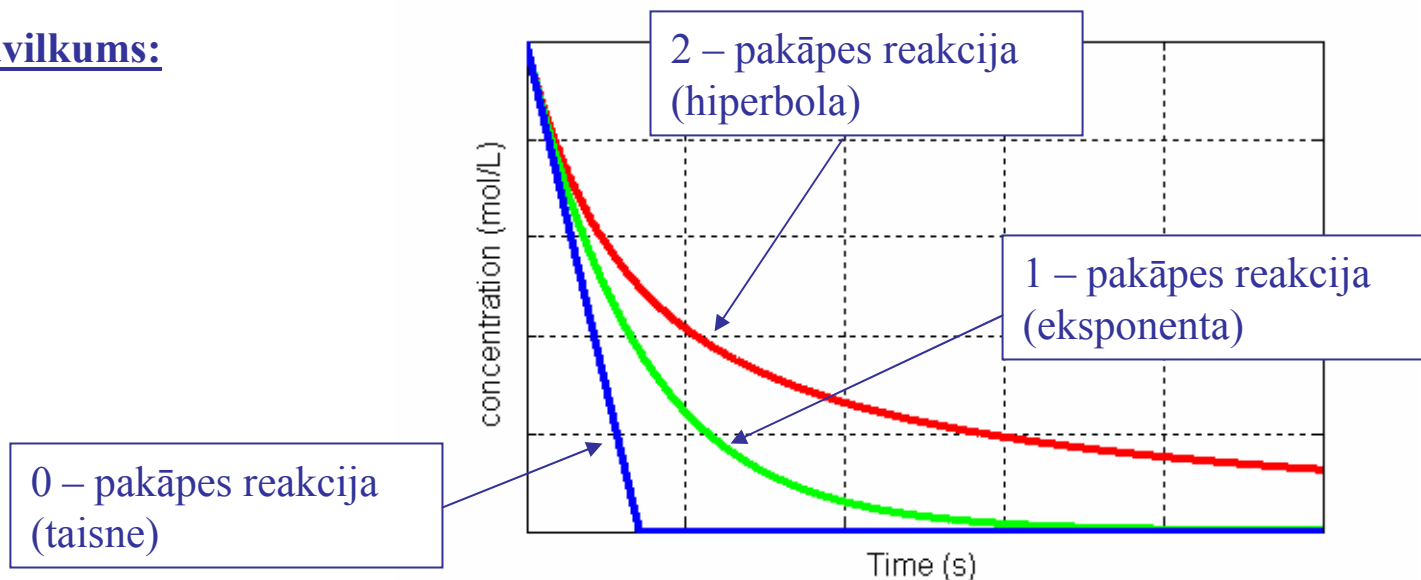
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$





# Reakciju klasifikācija

## Kopsavilkums:



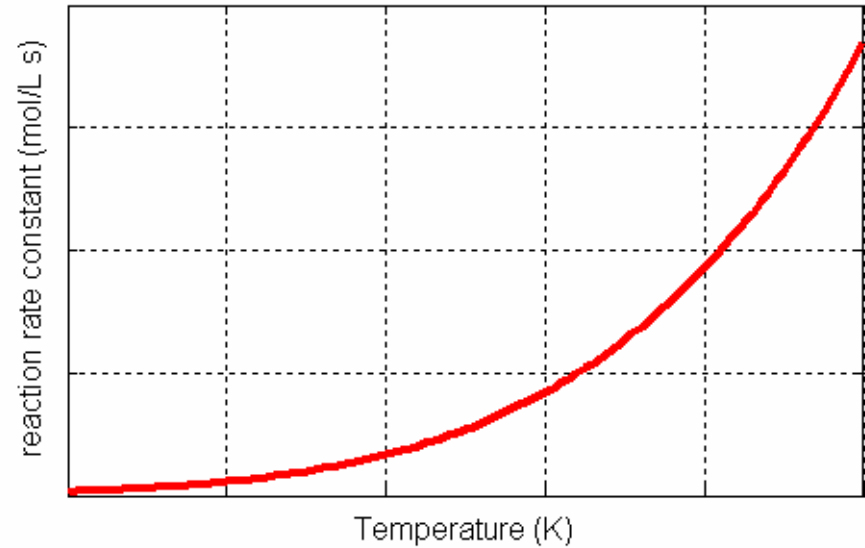
Reakcijas pakāpe	Diferenciālais ātruma likums	Integrētais ātruma likums	Lineārais grafiks	Ātruma konstantes mērvienības
0	$-dA/dt = k$	$[A]=[A]_0-kt$	$[A]$ vs $t$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	$-dA/dt = k[A]$	$[A]=[A]_0\exp(-kt)$	$\ln[A]$ vs $t$	$\text{s}^{-1}$
2	$-dA/dt = k[A]^2$	$1/[A]=1/[A]_0+kt$	$1/[A]$ vs $t$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

# Reakcijas ātrums

## Eksperimentāli novēro:

- Reakcijas ātruma konstante ir atkarīga no temperatūras, sk. Grafiku
- Reakcijas ātrums ir proporcionāls sadursmju frekvencei **Z** (molekulu sadursmju skaits sekundē)
- **Z** ir *vāji* atkarīgs no temperatūras **T** un reaģentu koncentrācijas **C**.
- Reakcijas ātrums ir proporcionāls steriskajam faktoram **p** (molekulu orientācijai)

Tādējādi  $A = Z \cdot p$  – frekvences faktors ir *konstants* un specifisks katrai reakcijai.



# Reakcijas ātrums



Gustavs Arēniuss

## Arēniusa vienādojums:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

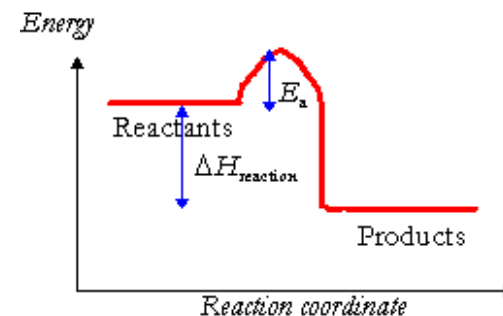
$E_a$  – aktivācijas enerģija ir minimāli nepieciešamā sadursmes enerģija, lai notiktu reakcija (eV)

$k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$  eV/K Bolcmaņa konstante

$T$  – temperatūra (K)

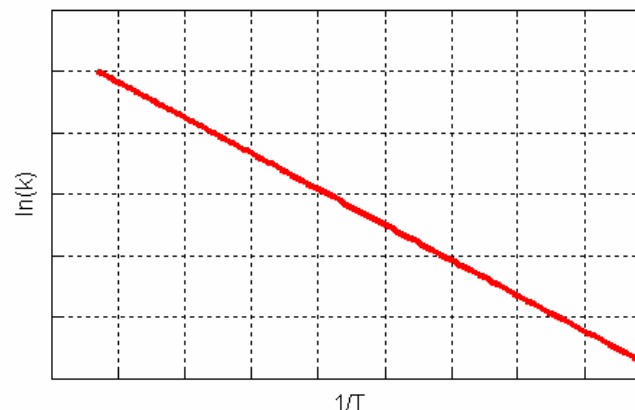
$A$  – frekvences faktors

## Activation Energy and Enthalpy of Reaction



Grafiks  $\ln(k)$  pret  $1/T$  ir taisne, kuras leņķis nosaka  $E_a$ , bet krustpunkts ar y asi ( $1/T \rightarrow 0$ ) nosaka  $\ln(A)$ .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T}\right)$$



## Defektu veidi

### Frenkeļa defekti:

- vakances  $v$  (□)
- starpmezglu atomi  $i$   
(rodas apstarojot cietvielas,  
piem., metālus pusvadītājus, izolatorus)

Bināros kristālos, piem., jonu NaCl kristālos, var būt anjonu  $v_a + i_a$  Frenkeļa pāri.

F – anjonu vakance ar elektronu (◻)

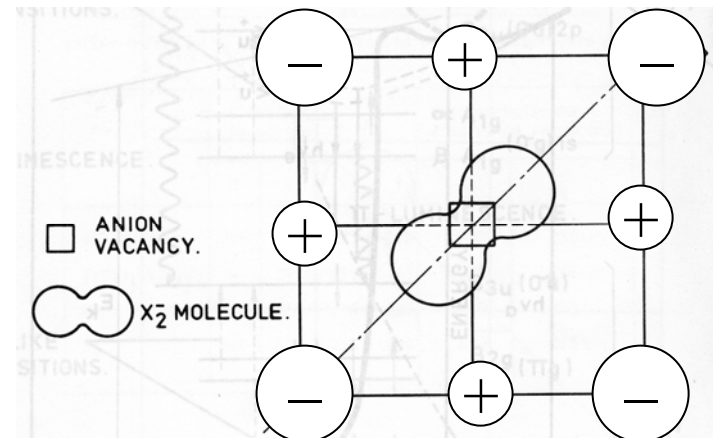
V – katjonu vakance ar caurumu

I – starpmezglu atoms

H – halogēnu starpmezglu atoms, kurš apvienojies ar režģa anjonu, veidojot  $X_2^-$  molekulu anjona vakancē.

*H – centra termiski aktivētā migrācija:*

- a)  $X_2^-$  molekulas rotācija mezglā
- b) Starpmezglu halogēna atoma  $X^0$  lēciens uz nākamo anjona mezglu



# Defektu apzīmējumi

## (A) Individuālie defekti

Defekta efektīvais lādiņš

Apraksts	Apzīmējums	Vecais apz.
Anjonu vakance $v_a^+$	$F^+$	$\alpha$
Anjonu vakance ar vienu elektronu $v_a^+e = v_a^0$	$F$	$F$
Anjonu vakance ar diviem elektroniem $v_a^+e_2 = v_a^-$	$F^-$	$F'$
Katjonu vakance $v_c^-$	$V^-$	
Katjonu vakance ar caurumu NN $v_c^-e^+$	$V$	
Starpmezglu anjons $i_a^- = X_i^-$	$I$	
Starpmezglu halogēnu atoms ( $(X_2^-)_a$ molekula anjona vakancē)	$H, [X_2^-]^0_-$	

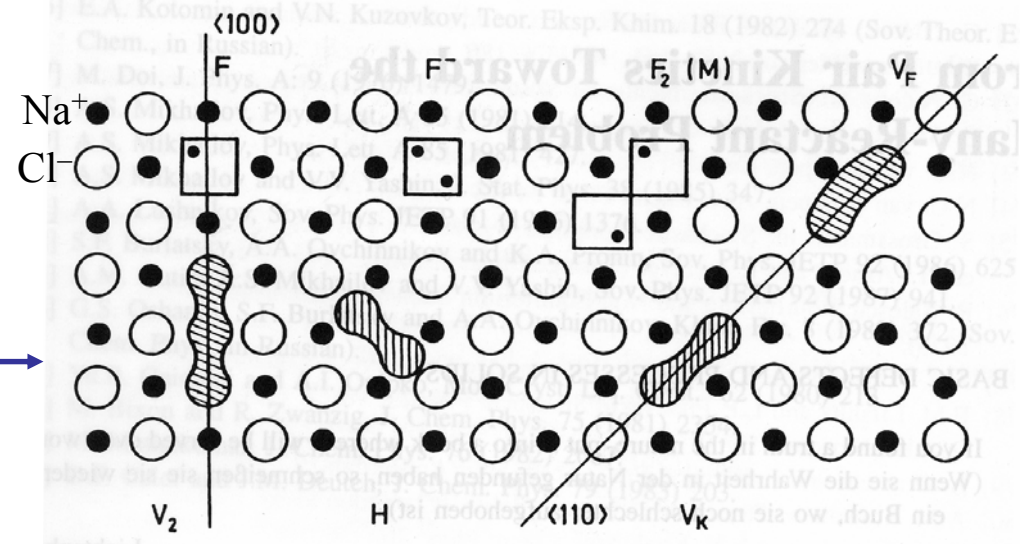
Daļiņu skaits agregātā

# Defektu apzīmējumi

## (B) Salikti (kompozīti) defekti

Apraksts	Apzīmējums	Vecais apz.
Di-F centri	$F_2$	M
Tri-F centri	$F_3$	R
Jonizēts Di-F centrs	$F_2^+$	$M^+$
Di-H centrs	$H_2$	$H', H_M$

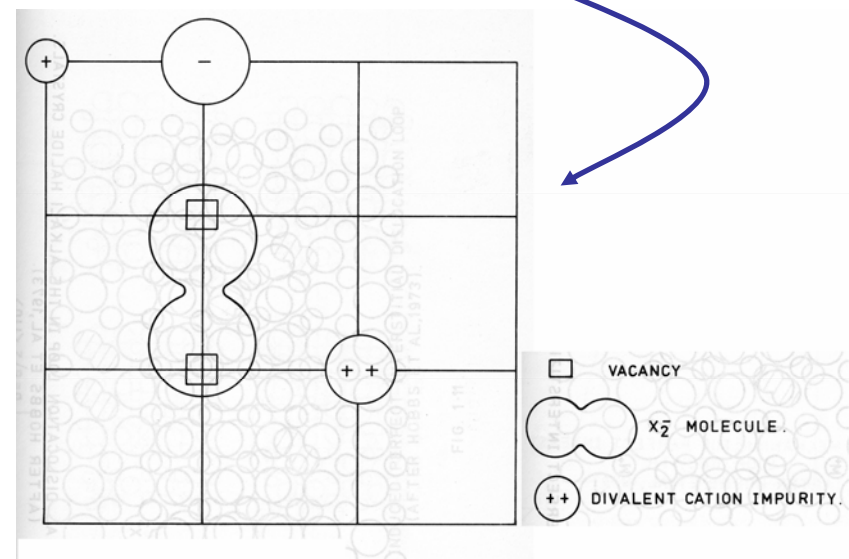
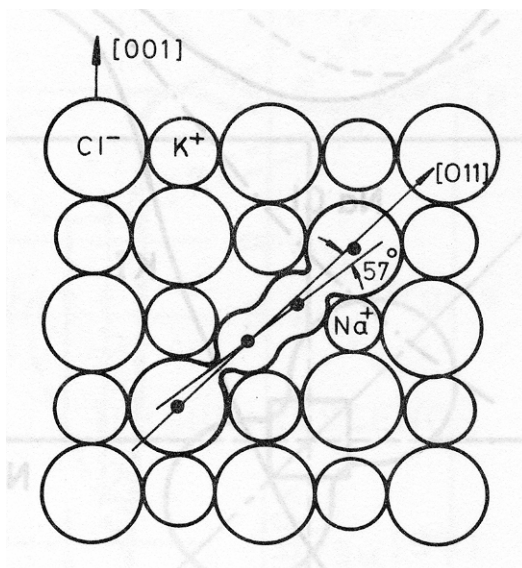
Pamata radiācijas defektu shematisks attēlojums jonu kristālos.



# Defektu apzīmējumi

## (C) Piemaisījumu-defektu centri

Apraksts	Apzīmējums	Vecais apz.
F centrs pie monovalentam katjona (A) piemaisījuma	$F_A$	$F_A$
F centrs pie di-valentam katjona (Z) piemaisījuma	$F_Z$	$Z_1$
V centrs pie monovalenta katjona piemaisījuma	$V_A$	
H centrs pie monovalenta katjona piemaisījuma	$H_A$	
H centrs pie di-valenta katjona piemaisījuma	$H_Z$	



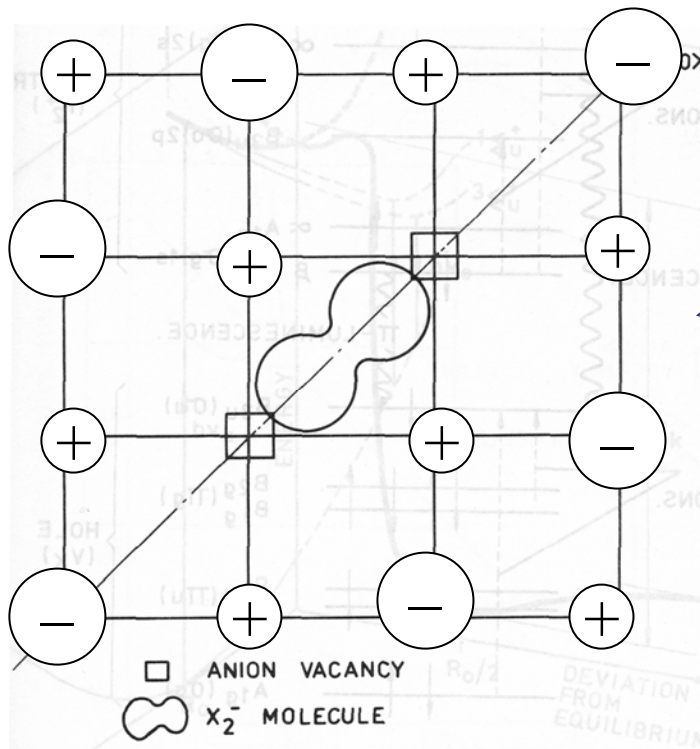
# Defektu apzīmējumi

## (D) Vienkārši lādiņu defekti bez trūkstošiem vai papildus joniem

Apraksts	Apz.	Vecais apz.
Autolokalizēts caurums – $X_2^-$ molekula, kura aizņem divas anjonu vakances	$V_K, [X_2^-]^{+--}$	$V_K$

Lādiņš  
(net charge)

Divi trūkstoši joni

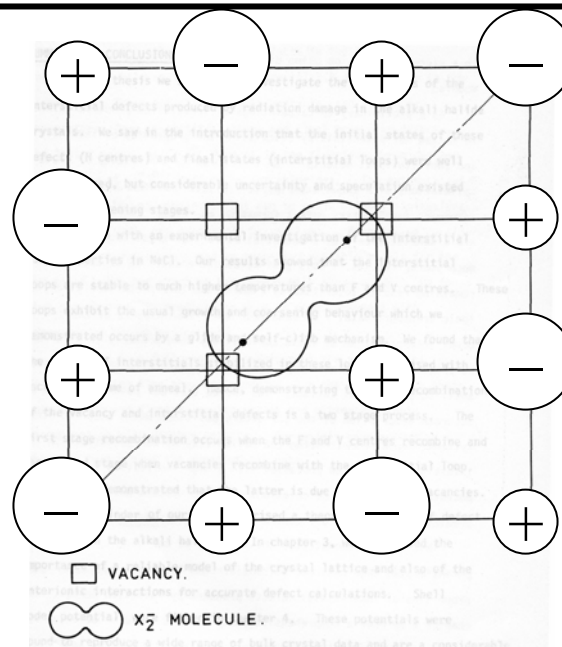




# Defektu apzīmējumi

## (E) Molekulārie defekti

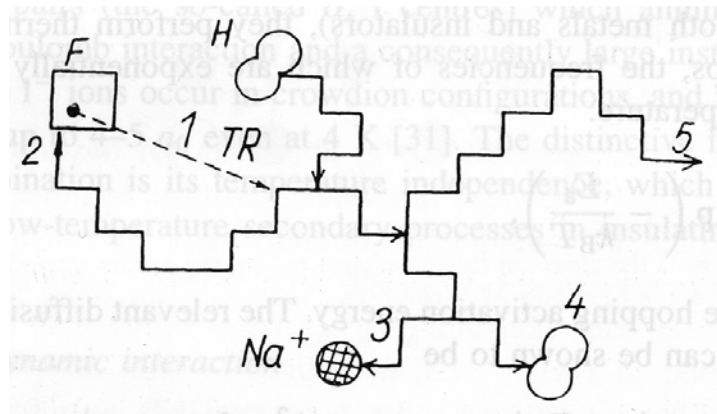
Apraksts	Apzīmējums	Vecais apz.
Starpmezglu halogēna molekula	$[X_2]^0$	
Halogēna molekula di-vakancē	$[X_2]^0_{+-}$	
$X_2^-$ molekula tri-vakancē	$[X_2^-]^0_{+--}$	$V_F$
$X_3^-$ molekula anjona vakancē	$[X_3^-]^0_-$	
$X_3^-$ molekula tri-vakancē	$[X_3^-]^0_{+--}$	



# Defektu rekombinācijas mehānismi

## Kinētiskos procesus cietvielās var iedalīt:

- Elektronu – caurumu rekombinācijā  $e + e^+$ .
- Jonu rekombinācijā:
  1.  $F + H \rightarrow \alpha + I$ , tuneļrekombinācija
  2.  $F + H \rightarrow 0$ , spontāna korelēta rekombinācija tuviem centriem



# Defektu rekombinācijas mehānismi

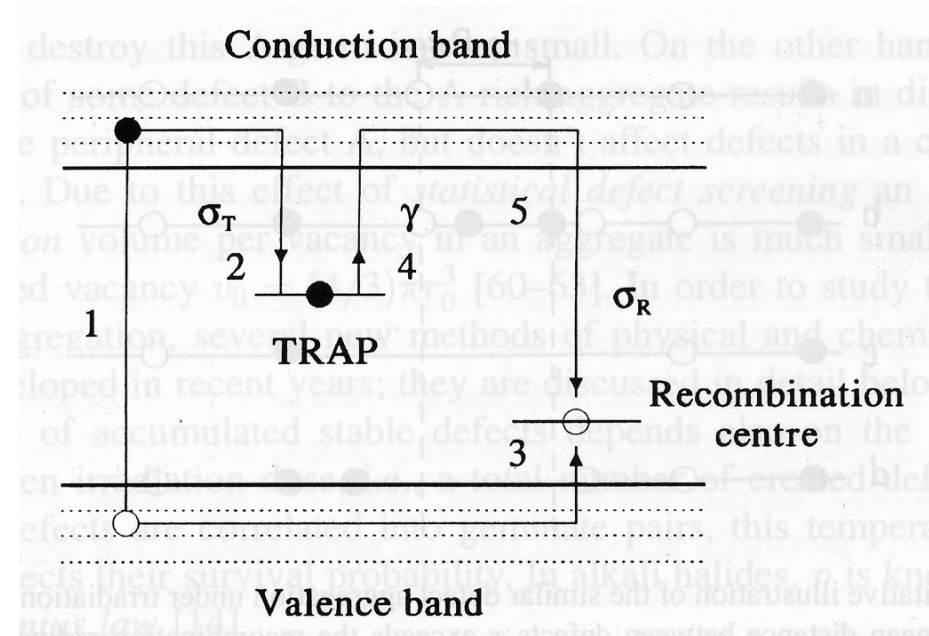
## Elektronu – caurumu rekombinācija $e + e^+$

Balansa vienādojumi:

$$\frac{dn_T}{dt} = -\gamma n_T + \sigma_T (N - n_T) n$$

$$\frac{dn_R}{dt} = -\sigma_R n_R n$$

$$\frac{dn}{dt} = \gamma n_T - \sigma_T (N - n_T) n - \sigma_R n_R n$$



Elektronu un caurumu skaits ir vienāds:

$$\frac{d(n_T + n)}{dt} = \frac{dn_R}{dt}$$

# Defektu rekombinācijas mehānismi

Parasti  $n$  koncentrācija līdzsvara gadījumā ir  $n \ll n_T$

$$\left| \frac{dn}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn_T}{dt} \right|$$

=> Rekombinācijas intensitāte (luminiscence):

$$I = -\frac{dn_R}{dt} = -\frac{dn_T}{dt} = \gamma \frac{\sigma_R n_R}{\sigma_T (N - n_T) + \sigma_R n_R} n_T$$

Aplūkojam dažādus  $n_T$  un  $n_R$  gadījumus:

- ir tikai viena veida ķērājcentri,  $n_T = n_R$
- ir daudzi ķērājcentru veidi  $\sum n_{Ti} = n_T = n_R$

Turpmāk pieņemam:  $n_T = n_R$

## 1) Bez atkārtotas satveršanas:

$$\sigma_R n_R \gg \sigma_T (N - n_R)$$

$$I = -\frac{dn_R}{dt} = \gamma n_R$$

$$n_R = n_R^0 \exp(-\gamma t)$$

I pakāpes kinētika

## 2) Ar atkārtotu satveršanu:

$$\sigma_R n_R \ll \sigma_T (N - n_R)$$

$$I = -\frac{dn_R}{dt} \approx \gamma \frac{\sigma_R n_R^2}{\sigma_T N}$$

$$n_R = \frac{n_R^0}{1 + \frac{\gamma \sigma_R n_R^0}{\sigma_T N} t} \sim t^{-1}$$

II pakāpes kinētika

+ Vispārīgā gadījumā šādu analīzi var veikt daudziem satveršanas un rekombinācijas centriem.

– Dotajā temperatūrā delokalizējas tikai viena veida satveršanas centri

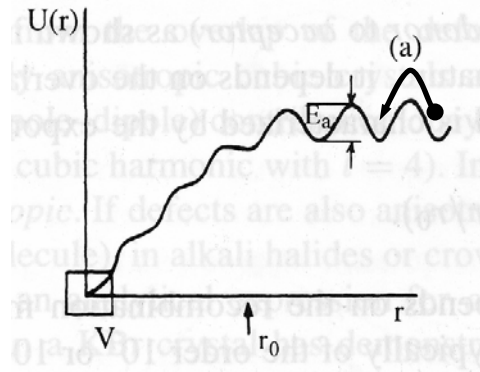
# Defektu rekombinācijas mehānismi

## Jonu rekombinācijas mehānismi:

### *(a) Ar defektu difūziju saistītā rekombinācija*

Piem.  $F+H \rightarrow 0$

Vispārīgā gadījumā  $A+B \rightarrow 0$



$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Melnās sfēras modelis – nevienādu defektu ( $v$ ,  $i$ ) momentāna izzušana, ja tie nokļūst vai tiek radīti melnās sfēras rekombinācijas rādiusā  $r_0$ . Metāliem  $r_0 \sim 3-5 a_0$ , bet sārmezemju metāliem  $r_0 \sim NN$ , taču pusvadītājos rekombinācijas rādiuss var būt ļoti liels.

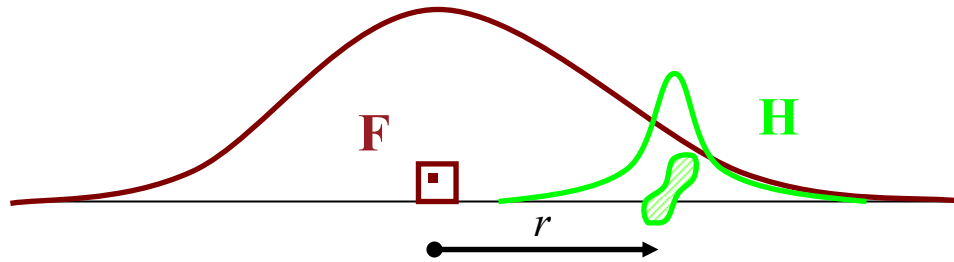
Fenomenoloģiski var uzrakstīt rekombinācijas varbūtību laika vienībā:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_0 - r), \quad \sigma_0 \rightarrow \infty$$

Kur  $\theta(x)$  ir Hevisaida pakāpju funkcija.

## Defektu rekombinācijas mehānismi

(b) *Spontānā elektronu tunelēšanās* no elektronu centra uz tā cauruma partneri (pusvadītājos – elektrona tunelēšanās no donora uz akceptoru). Šai rekombinācijai ir kvantu mehānikas daba. Tā ir atkarīga no defektu viļņu funkciju pārklāšanās lieluma:



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

kur  $\sigma_0$  ir atkarīgs no rekombinācijas mehānisma. Tipiskas vērtības ir  $10^7 - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Rekombinācijas parametrs  $r_0$  ir puse no elektronu centra viļņu funkcijas Bora rādiusa, e.g., 1-2 Å – jonu kristālos; 20 Å – pusvadītājos

**Tunelrekombinācija nav atkarīga no temperatūras!!!**

## Defektu dinamiskā mijiedarbība

I) *Kulona mijiedarbība*. Piem. Starp pretēji ladētiem  $v+$  un  $i-$  centriem jonu kristālos:

$$U(r) = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r}$$

II) *Elastiskā mijiedarbība*. Tā darbojas arī starp neitrāliem defektiem metālos un izolatoros. Asimptotiski lielos attālumos  $r$  mijiedarbības enerģija:

$$U(r) = -\frac{\alpha(\mathcal{G}, \varphi)}{r^3}$$

Elastiskā mijiedarbība ir anizotropa.

III) *Kvantu mehāniskā mijiedarbība*.

Divi NN F defekti kļūst kā viens M centrs.



## Defektu migrācijas mehānismi

a) *Termiski aktivēti nekoherenti lēcieni*. Starpmezglu atomi un joni kļūst mobili metālos un izolatoros virs 20-30 K. Lēcienu frekvence ir eksponenciāli atkarīga no apgrieztās temperatūras

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

kur  $E_a$  ir lēcienu aktivācijas enerģija.  
Atbilstošais difūzijas koeficients:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad D_0 = \frac{\lambda^2 \nu_0}{2d}$$

kur  $\lambda$  ir lēciena garums,  $d$  ir dimensija. Aprieztais  $\nu$  lielums ir gaidīšanas laiks  $\tau_0 = \nu^{-1}$  – laiks, kuru defekts pavada režģa vietā pirms nākamā lēciena. Anizotropiskā gadījuma  $D$  no skalāra lieluma kļūst par tenzoru.

b) *Brīva kustība* – novērojama brīviem lādiņnesējiem gāzēs un stipri leģētos pusvadītājos. Praktiski tā nav atkarīga no temperatūras. Lielāko laika daļu daļiņas atrodas kustībā ar lēciena garumu, kurš ievērojami pārsniedz režģa konstantes lielumu, un retām izkliedēm uz fononiem.

