

УДК 541.1:539.104:537.311.33:621.315.5

П. П. Трохимчук – кандидат фізико-математичних наук,  
доцент кафедри теоретичної та математичної фізики  
Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Моделювання кінетичних та дифузійних процесів у релаксаційній оптиці: фізико-хімічні аспекти

*Роботу виконано на кафедрі теоретичної  
та математичної фізики ВНУ ім. Лесі Українки*

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти кінетичних та дифузійних процесів релаксаційної оптики. При цьому розглядаються як первинні, так і вторинні процеси. Показано доцільне використання модифікованих методів фізичної хімії для пояснення процесів релаксаційної оптики.

**Ключові слова:** кінетичні процеси, дифузійні процеси, релаксаційна оптика, перевипромінювання, рекристалізація, випромінювальна релаксація, безвипромінювальна релаксація.

**Трохимчук П. П. Моделирование кинетических и диффузионных процессов в релаксационной оптике: физико-химические аспекты.** Анализируются физико-химические аспекты кинетических и диффузионных процессов релаксационной оптики. При этом рассматриваются как первичные, так и вторичные процессы. Показывается целесообразность использования модифицированных методов физической химии для объяснения процессов релаксационной оптики.

**Ключевые слова:** кинетические процессы, диффузионные процессы, релаксационная оптика, переизлучение, рекристаллизация, излучательная релаксация, безызлучательная релаксация.

**Trokhymchuck P. P. Modelling of Kinetic and Diffusive Processes in Relaxed Optics: Physical and Chemical Aspects.** Physical and chemical aspects of kinetic and diffusive processes of relaxed optics are analyzed. First-order and second-order processes are represented. An expediency of the use of the modified methods of physical chemistry for explanation of processes of relaxed optics is shown.

**Key words:** kinetic processes, diffusive processes, relaxed optics, reradiation, recrystallization, radiate relaxation, nonradiative relaxation.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Проблема співвідношення кінетичних та дифузійних процесів у релаксаційній оптиці це проблема співвідношення кінетичних та динамічних процесів згідно із класифікацією процесів релаксаційної оптики [10]. У фізичній хімії є кінетична та дифузійна зона хімічних реакцій [7]. Перекликається з цим і радіаційно стимульована дифузія [2], яку можна розглядати як дифузійну область радіаційно стимульованих кристалохімічних реакцій в опроміненому твердому тілі. Саме тому доцільно поставити запитання, що ж можна використати як з радіаційної фізики твердого тіла, так і з фізичної хімії для опису процесів релаксаційної оптики?

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Співвідношення кінетичних та динамічних процесів релаксаційної оптики можна розглядати як співвідношення квантових (близькодійючих) та хвильових (далекодійючих колективних) процесів. Розглянемо вплив дифузійних процесів на формування незворотних змін у лазерно опроміненому твердому тілі. При розгляді теплової дифузії ми враховуємо вплив колективних коливань іонної підсистеми кристалу на формування незворотних змін. Фотостимуляція полягає у частковій іонізації опроміненого матеріалу, при цьому змінюються його фізичні характеристики, включаючи й коефіцієнти дифузії. Останні, як правило, зменшуються, так як більш іонізовані атоми мають більш високу рухливість.

Дифузійна область в хімічній кінетиці [3; 7] відповідає динамічним вторинним явищам релаксаційної оптики [10]. Для цього випадку розглянемо умову квазістаціонарності. Це відповідає «дифузійному» наближенню релаксаційної оптики. Слід зазначити, що використання хімічних представлень для іонізації (іонізація розглядається як хімічна реакція) дає змогу досить просто вивести формулу Саха [8], яка дозволяє встановити ступінь іонізованості відповідного газу, зокрема водню та гелію, що так важливо в фізиці зір.

Умова квазістаціонарності проходження хімічних реакцій у нерухомому середовищі для випадку декількох дифундуючих компонент має вигляд [7]:

$$\frac{D_i C_i}{n_i} = const, \quad (1)$$

де  $D_i$  – коефіцієнт дифузії,  $C_i$  – концентрація,  $n_i$  – стехіометричний коефіцієнт  $i$ -го компонента.

При наявності конвекції співвідношення (1) набуває вигляду [7]:

$$\frac{D_i^{1-n} C_i}{n_i} = const, \quad (2)$$

де  $n$  – натуральне число.

Умови (1) та (2) називаються умовами дифузійної стехіометрії. Ці умови вимагають, щоб швидкості дифузій реагуючих компонент були пропорційні їхнім стехіометричним коефіцієнтам [7].

Якщо ж умова дифузійної стехіометрії не виконується, то для всіх компонент, за виключенням тієї, для якої величина  $\frac{D_i C_i}{n_i}$  або  $\frac{D_i^{1-n} C_i}{n_i}$  має мінімальне значення, концентрації біля поверхні  $C_{is}$  не

будуть малими порівняно з об'ємними концентраціями [7]. Компонента з  $\left(\frac{D C}{n}\right)_{\min}$  або  $\left(\frac{D^{1-n} C}{n}\right)_{\min}$  називається обмежуючою, лімітуючою.

Розглянемо випадок найпростішої зворотної реакції, в якій сполука  $A$  переходить у сполуку  $B$  та навпаки:



Позначимо об'ємну концентрацію сполук  $A$  та  $B$ , як  $C_A$  та  $C_B$ , і їхні концентрації біля поверхні як  $C_{As}$  та  $C_{Bs}$ . Якщо пряма та обернена реакції проходять у дифузійній області, то біля поверхні повинна встановитися рівновага згідно із законом взаємодіючих мас [7]:

$$\frac{C_{Bs}}{C_{As}} = K, \quad (4)$$

де  $K$  – стала рівноваги. З іншого боку, при квазістаціонарному протіканні процесу швидкості дифузії вихідної речовини до поверхні повинна бути рівною швидкості оберненої дифузії продукту реакції від поверхні в об'єм [7].

Якщо позначити коефіцієнт масовіддачі вихідної сполуки як  $b_A$ , а результат реакції як  $b_B$ , то ми отримаємо:

$$b_A (C_A - C_{As}) = b_B (C_{Bs} - C_B). \quad (5)$$

Із рівнянь (4) та (5) маємо значення відповідних поверхневих концентрацій:

$$C_{As} = \frac{b_A C_A + b_B C_B}{b_A + b_B K}; \quad C_{Bs} = \frac{b_A C_A + b_B C_B}{\left(\frac{b_A}{K}\right) + b_B}. \quad (6)$$

Швидкість реакції в цьому випадку рівна швидкості дифузії:

$$j = b_A (C_A - C_{As}) = b_B (C_{Bs} - C_B) = \frac{b_A}{K + \left(\frac{b_A}{b_B}\right)} (K C_A - C_B). \quad (7)$$

Цей вираз можна звести до більш простого вигляду [7], якщо ввести максимальну роботу реакції:

$$U = kT \ln K - kT \ln \frac{C_B}{C_A} = kT \ln \frac{K C_A}{C_B}, \quad (8)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура.

Величина  $U$  рівна затраті потенціалу Гельмгольца (вільної енергії) системи  $-\Delta F$  під час проходження реакції:

$$U = -\Delta F. \quad (9)$$

Необхідною умовою проходження реакції є  $U > 0$ .

Підставляючи співвідношення (8) у (7), отримаємо:

$$j = \frac{b_A C_A (1 - e^{-U/kT})}{1 + \left( \frac{b_A C_A}{b_B C_B} \right) e^{-U/kT}}. \quad (10)$$

Розглянемо граничні випадки, якщо система знаходиться далеко та поблизу положення рівноваги.

Далеко від положення рівноваги  $U \gg kT$ ;  $e^{-U/kT} \ll 1$ , і формула (10) буде мати вигляд:

$$j \cong b_A C_A, \quad (11)$$

тобто швидкість процесу визначається дифузиею вихідної речовини, як і повинно бути для незворотної реакції в дифузійній області [7].

Поблизу положення рівноваги  $U \ll kT$ ;  $e^{-U/kT} U \approx 1 - \frac{U}{kT}$  формула (7) набуває вигляду:

$$j = \frac{b_A C_A b_B C_B}{b_A C_A + b_B C_B} \cdot \frac{U}{kT}. \quad (12)$$

У цьому випадку швидкість реакції пропорційна зміні вільної енергії системи.

Цей метод можна з успіхом використовувати для пояснення явищ релаксаційної оптики.

Так, для процесів незворотної взаємодії імпульсного випромінювання рубінового лазера з кристалічним антимонідом індію (тривалість імпульсу 20 нс, довжина хвилі опромінення 0,6943 мкм) для інтенсивностей опромінення 0,07–0,1 Дж/см<sup>2</sup>, швидкість утворення незворотних змін в опроміненій області може бути оцінена за допомогою співвідношення (12). Для інтенсивностей опромінення 0,16 Дж/см<sup>2</sup> варто використовувати співвідношення (11). Ці співвідношення для просторового розподілу в приповерхневій області варто домножити на множник  $e^{-\alpha x}$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання оптичного випромінювання,  $x$  – глибина «поглинання»; в дифузійній області ми повинні домножити відповідне співвідношення на множник  $x e^{-x/L}$ , де  $L$  – дифузійна довжина пробігу відповідного атома, дефекту чи іона [10].

За зміну вільної енергії ми повинні взяти ту частину енергії лазерного випромінювання, яка витрачається на процеси як випромінювальної, так і безвипромінювальної релаксації, тобто обумовлює оптичні ефекти, включаючи нелінійні і фазові зміни в опроміненних матеріалах. При цьому слід розглядати цілий каскад можливих процесів. Швидкість зміни вільної енергії задається режимами опромінення, тобто швидкістю підводу енергії. Розглянемо можливі механізми дифузії.

Так, при опроміненні мілісекундними імпульсами рубінового лазера (тривалість імпульсу 5–6 мс) кристалів того ж антимоніду індію при густині енергії опромінення 40 Дж/см<sup>2</sup> профіль розподілу донорних центрів має два специфічних нахили: в приповерхневій області нахил відповідає коефіцієнту поглинання з довжиною хвилі 0,6943 мкм (довжина хвилі рубінового лазера), а «хвостова» частина профілю відповідає коефіцієнту поглинання з довжиною хвилі 6,89 мкм (довжина хвилі перевипромінювання, яка рівна ширині забороненої зони кристалу антимоніду індію в кристалографічній модифікації сфалериту). В цьому випадку ми маємо променевий перенос енергії опромінення в об'єм опроміненого матеріалу.

При опроміненні наносекундними імпульсами схожий ефект спостерігається при опроміненні серіями імпульсів неодимового лазера того ж антимоніду індію (тривалість одиночного імпульсу 10 нс, довжина хвилі опромінення 1,064 мкм, частота слідування імпульсів 12,5 Гц). У такому разі виникає перевипромінювання. А при опроміненні більш потужними одиничними імпульсами рубінового лазера є дифузійна область кристалохімічних реакцій завдяки збільшенню числа іонів стібію та індію з трьома розірваними зв'язками, що призводить до «гідродинамізації» опроміненого матеріалу. При цьому великий вклад дає і радіаційно стимульована дифузія, яка може бути як у твердотільній, так і в рідкій фазі [10]. При опроміненні одиночними мілісекундними лазерами та серіями малопотужних наносекундних лазерів більший вклад дають ефекти, що обумовлені двома розірваними зв'язками в двовимірному представленні кристалічної ґратки сфалериту [10]. Як правило, вони обумовлені багатофотонним поглинанням.

Для нестационарного випадку нам потрібно розв'язувати рівняння дифузії:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - an^2, \quad (13)$$

де  $n$  – концентрація відповідних генерованих змін при налітанні відповідної частинки (фотона),  $a$  – коефіцієнт рекомбінації. Наближений розв'язок такого рівняння був отриманий в 1913 р. Яффе [7]. Розв'язок шукається у вигляді:

$$n = N(t)\Psi(r, t), \quad (14)$$

де функція  $\Psi(r, t)$  є розв'язком однорідного рівняння:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D\Delta \Psi. \quad (15)$$

Розглянемо циліндричний випадок. Це впливає з тих міркувань, що лазерний промінь для моди  $TEM_{00}$  має вигляд циліндра з гаусовим розподілом інтенсивності в основі. У такому разі на функцію  $\Psi(r, t)$  накладемо умову нормування:

$$\int \Psi(r, t) dw = 1. \quad (16)$$

Для визначення залежності  $N(t)$  найпростіше скористатися тим, що в силу прийнятого нормування  $N$  є повним числом генерованих змін у всьому об'ємі, залежність якого від часу визначається повним числом актів рекомбінації:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\int an^2 dw = -\bar{\Psi}^2 a N^2, \quad (17)$$

де

$$\bar{\Psi}^2 = \int \Psi^2 dw. \quad (18)$$

Для циліндричного випадку нормований розв'язок рівняння (15) має вигляд:

$$\Psi = \frac{1}{p(4Dt + b^2)} e^{-\frac{r^2}{4Dt + b^2}}. \quad (19)$$

Константа інтегрування  $b$  характеризує розмитість початкового розподілу. В цьому випадку:

$$\bar{\Psi}^2 = \int_0^\infty \frac{2rdr}{p(4Dt + b^2)} e^{-\frac{r^2}{4Dt + b^2}} = \int_0^\infty \frac{e^{-x} dx}{2p(4Dt + b^2)} = \frac{1}{2p(4Dt + b^2)}. \quad (20)$$

Рівняння (17) для циліндричного випадку має вигляд:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{aN^2}{2p(4Dt + b^2)}. \quad (21)$$

Це рівняння легко інтегрується і ми отримуємо:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{aN_0}{8pD} \ln\left(1 + \frac{4Dt}{b^2}\right)}. \quad (22)$$

Таким чином, для розподілу концентрації генерованих змін отримуємо кінцевий результат:

$$n = \frac{N_0}{1 + \frac{aN_0}{8pD} \ln\left(1 + \frac{4Dt}{b^2}\right)} \times \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt + b^2}}}{p(4Dt + b^2)}, \quad (23)$$

який справедливий за умови, що початковий розподіл має вигляд:

$$n(0) = \frac{N_0}{pb^2} e^{-\frac{r^2}{b^2}}. \quad (24)$$

Такий підхід дає змогу оцінити макроскопічні релаксаційні зміни в опромінену матеріалі та може бути прекрасним доповненням до методів, що дозволяють пояснити мікроскопічні механізми незворотної взаємодії лазерного випромінювання з твердими тілами [4–6; 10]. Якщо ж врахувати, що в коефіцієнт дифузії окрім термодинамічних входять ще й іонізаційні чинники, то ми повинні врахо-

вувати рухливість атомів та іонів з різним ступенем іонізації. Такий підхід, зокрема, дав змогу розв'язати проблему Хакена [9] в лазерній світлодинаміці (проблема хаотизації лазерного випромінювання) для напівпровідникових лазерів [4–6; 10]. Паралельно з цим розв'язана проблема зриву лазерної генерації в напівпровідникових лазерах та проблема старіння твердотільних лазерів [10].

Для опису більш складних процесів, скажімо утворення наноструктур генерованих лазерним опроміненням та структур, що мають різну кристалографічну модифікацію, слід розвивати методи турбулентної дифузії, яка обумовлена неоднорідністю поглинання оптичного випромінювання різними областями опроміненого матеріалу та неоднорідністю перерозподілу поглинутої енергії (вторинні ефекти релаксаційної оптики) [7].

**Висновки.** Проаналізовано співвідношення кінетичних та дифузійних областей хімічних реакцій і показана їхня принципова можливість використання в релаксаційній оптиці. Методи хімічної кінетики можуть бути використані для моделювання кінетичних і динамічних процесів релаксаційної оптики. Показано зв'язок методів хімічної кінетики та фотостимульованої дифузії. На основі запропонованої моделі пояснено результати незворотної взаємодії лазерного випромінювання з антимонідом індію. Проведено порівняльний аналіз запропонованої моделі з іншими моделями, що використовуються для опису аналогічних ефектів релаксаційної оптики. Наведено аналіз рівняння дифузії для циліндрично-симетричного випадку та показано принципову можливість використання цієї моделі для опису процесів релаксаційної оптики. Висловлено припущення про доцільність використання методів турбулентної дифузії для опису більш складних процесів релаксаційної оптики.

#### *Список використаної літератури*

1. Атомная диффузия в полупроводниках / под ред. Д. Шоу. – М. : Мир, 1975. – 686 с.
2. Джафаров Т. Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках / Т. Д. Джафаров. – М. : Наука, 1991. – 288 с.
3. Зельдович Я. Б. Высшая математика для начинающих и ее применения в физике / Я. Б. Зельдович. – М. : Наука, 1966. – 576 с.
4. Трохимчук П. П. До питання використання методів релаксаційної оптики для отримання основних фаз вуглецю / П. П. Трохимчук // Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2010. – № 30. – С. 55–58.
5. Трохимчук П. П. Проблема насиченості збудження в квантовій електроніці та релаксаційній оптиці / П. П. Трохимчук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2010. – № 18. – С. 72–82.
6. Трохимчук П. П. Проблема насиченості збудження в квантовій електроніці та релаксаційній оптиці. Структурний підхід / П. П. Трохимчук // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2010. – № 29. – С. 56–60.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 492 с.
8. Франк-Каменецкий Д. А. Лекции по физике плазмы / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Атомиздат, 1968. – 288 с.
9. Хакен Г. Лазерная светодинамика / Г. Хакен. – М. : Мир, 1988. – 350 с.
10. Trokhimchuck P. P. Foundations of Relaxed Optics / P. P. Trokhimchuck. – Lutsk, 2011. – 627 p.

Статтю подано до редколегії  
12.10.2011 р.