ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

PACS: 05.40.Fb; 02.50.-r; 76.20.-q

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В.П. Шкилев, В.В. Лобанов

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

Обсуждается влияние структуры неупорядоченной среды со статическим беспорядком на кинетику геминальной рекомбинации. Рассматриваются две модели беспорядка: модель случайных ловушек и модель случайных барьеров. Транспорт в обеих моделях описывается одним и тем же субдиффузионным уравнением, но граничные условия отличаются, поэтому результаты оказываются разными. Если реакция происходит при непосредственном контакте частиц, то предельная вероятность выживания в модели случайных барьеров не зависит от степени неупорядоченности среды и остается такой же, как и при обычной диффузии. В модели случайных ловушек она увеличивается с ростом степени неупорядоченности. Скорость рекомбинации отличается в двух моделях существенным образом. Показано, что экспериментальные данные по затуханию фотолюминесценции в неупорядоченных полупроводниках не могут быть объяснены в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем.

Важной стадией многих физических, химических и биологических процессов являются контролируемые диффузией реакции [1 – 3]. Если среда, в которой происходит реакция, неупорядочена, то диффузия реагентов не будет подчиняться классическим закономерностям. Для ее описания вместо стандартного уравнения диффузии нужно использовать обобщенные уравнения. В частности, в средах со статическим беспорядком должно использоваться субдиффузионное уравнение

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = a^2 \int_0^t \Theta(t-\tau)\Delta\rho(\mathbf{r},\tau)d\tau , \tag{1}$$

которое получается из основного кинетического уравнения в результате усреднения по конфигурациям и перехода к континуальному пределу [4 – 6]. Здесь $\rho(\mathbf{r},t)$ – плотность вероятности нахождения частицы в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t; a^2 – средний квадрат длины скачка; $\Theta(t)$ – функция памяти, вид которой определяется структурой неупорядоченной среды; Δ – оператор Лапласа.

Уравнение (1) – общее для всех видов неупорядоченных сред. Но граничные условия к нему могут быть разными, в зависимости от деталей микроскопического строения среды. Это объясняется тем, что для записи уравнения (1) достаточно иметь выражение для результирующего потока

$$\mathbf{J}_{res}(\mathbf{r},t) = -a^2 \int_0^t \Theta(t-\tau) \nabla \rho(\mathbf{r},\tau) d\tau , \tag{2}$$

тогда как постановка некоторых граничных условий требует знаний также об однонаправленном потоке, т.е. потоке, пересекающем поверхность в одном направлении. Для разных видов сред выражение для этого потока будет неодинаковым. Например, для среды, описываемой моделью случайных ловушек, оно выглядит следующим образом [7]:

$$\mathbf{J}_{uni}^{tr}(\mathbf{r},t) = \mathbf{n} b \int_0^t \Theta(t-\tau) \rho(\mathbf{r},\tau) d\tau , \tag{3}$$

где $\mathbf{n}$ – вектор нормали к поверхности, b – константа; для среды, описываемой моделью случайных барьеров, определяется из равенства [7]

$$\mathbf{J}_{uni}^{bar}(\mathbf{r},t) = \mathbf{n} b \overline{\Theta}(\infty) \rho(\mathbf{r},t), \tag{4}$$

где $\overline{\Theta}(s)$ – изображение Лапласа функции $\Theta(t)$. Если среда описывается комбинацией моделей случайных ловушек и случайных барьеров, то функция памяти представляется в виде свертки

$$\Theta(t) = \int_0^t \Theta_1(t-\tau) \Theta_2(\tau) d\tau , \tag{5}$$

где $\Theta_1(t)$ – функция памяти, соответствующая ловушкам, а $\Theta_2(t)$ – функция памяти, соответствующая барьерам. Однонаправленный поток в этом случае имеет вид [7]

$$\mathbf{J}_{uni}^{com}(\mathbf{r},t) = \mathbf{n} b \overline{\Theta}_2(\infty) \int_0^t \Theta_1(t-\tau) \rho(\mathbf{r},\tau) d\tau . \tag{6}$$

К настоящему времени задача о геминальной рекомбинации в неупорядоченных средах со статическим беспорядком рассматривалась в работах [8 – 12] в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ). Поскольку эта модель эквивалентна модели случайных ловушек, результаты указанных работ, в общем, применимы только к средам, описываемым моделью случайных ловушек. Геминальная или близнецовая рекомбинация – это реакция переходных молекулярных субстанций полученных из общего предшественника. Если реакция происходит до диффузионного разделения субстанций, то рекомбинация называется первичной. Если диффузионное разделение уже состоялось и реакция происходит только после повторного диффузионного сближения, то рекомбинацмя называется вторичной или геминальной.

Влияние структуры среды на кинетику геминальной рекомбинации до настоящего времени не рассматривалось. В данной работе обсуждается этот вопрос. Рассматривается упрощенная модель рекомбинации, в которой взаимодействие между частицами не учитывается, а скорость реакции предполагается постоянной внутри реакционной зоны, имеющей вид сферического слоя (пространства, заключенного между двумя концентрическими сферами). Показывается, что кинетика рекомбинации в моделях случайных ловушек и случайных барьеров отличается существенным образом.

Рассмотрим необратимую реакцию между двумя частицами, одна из которых (А) находится в начале координат, а вторая (В) совершает блуждания в соответствии с уравнением (1). В начальный момент времени частица В с равной вероятностью может находиться в любой точке сферы радиуса r_0. Реакция может происходить, если частица В находится внутри сферического слоя $r_{in} < r < r_{out}$. Внутрь шара $r < r_{in}$ частица В проникать не может. Предполагается, что $r_0 > r_{out}$.

Для решения рассматриваемой задачи необходимо иметь уравнение субдиффузии-реакции, а также выражение для однонаправленного потока, учитывающее наличие реакции. Из основного кинетического уравнения следует, что, если в отсутствие реакции плотность вероятности удовлетворяет уравнению (1), то при протекании реакции первого порядка она будет удовлетворять уравнению [13]

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = a^2 \int_0^t \exp[-k(t-\tau)]\Theta(t-\tau)\Delta\rho(\mathbf{r},\tau)d\tau - k\rho(\mathbf{r},t). \tag{7}$$

Если в отсутствие реакции однонаправленный поток имеет вид (6), то при ее протекании он задается соотношением [13]

$$\mathbf{J}_{uni}^{com}(\mathbf{r},t) = \mathbf{n}b\overline{\Theta}_2(\infty)\int_0^t \exp[-k(t-\tau)]\Theta_1(t-\tau)\rho(\mathbf{r},\tau)d\tau . \tag{8}$$

Сформулируем задачу в терминах изображений Лапласа. Плотность вероятности нахождения частицы В на расстоянии r от частицы А $\overline{\rho}(r,s)$ в области $r > r_{out}$ удовлетворяет уравнению

$$s\overline{\rho}(r,s) - \frac{\delta(r-r_0)}{4\pi r_0^2} = \frac{a^2\overline{\Theta}(s)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\overline{\rho}(r,s), \tag{9}$$

а в области $r_{in} < r < r_{out}$ – уравнению

$$(s+k)\overline{\rho}(r,s) = \frac{a^2\overline{\Theta}(s+k)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\overline{\rho}(r,s). \tag{10}$$

На бесконечности она равна нулю, а при $r = r_{in}$ удовлетворяет условию непроницания

$$\left.\frac{\partial\overline{\rho}(r,s)}{\partial r}\right|_{r=r_{in}} = 0 . \tag{11}$$

На стыке двух областей удовлетворяются условия равенства результирующих потоков [7]:

$$\overline{J}(s) = -4\pi r_{\text{out}}^2 a^2\overline{\Theta}(s+k)\left.\frac{\partial\overline{\rho}(r,s)}{\partial r}\right|_{r=r_{\text{out}}-0} = -4\pi r_{\text{out}}^2 a^2\overline{\Theta}(s)\left.\frac{\partial\overline{\rho}(r,s)}{\partial r}\right|_{r=r_{\text{out}}+0} \tag{12}$$

и однонаправленных потоков [7]:

$$4\pi r_{\text{out}}^2 b\overline{\Theta}_2(\infty)\overline{\Theta}_1(s+k)\overline{\rho}(r_{\text{out}}-0,s) = 4\pi r_{\text{out}}^2 b\overline{\Theta}_2(\infty)\overline{\Theta}_1(s)\overline{\rho}(r_{\text{out}}+0,s). \tag{13}$$

Требуется найти вероятность выживания частицы В

$$\overline{Q}(s) = 4\pi \int_{r_{in}}^{\infty} r^2 \overline{\rho}(r,s) dr \,. \qquad (14)$$

Умножая уравнение (10) на $4\pi r^2$ и интегрируя от r_{in} до r_{out}, получаем

$$(s+k)\overline{Q}_{in}(s) = -\overline{J}(s), \qquad (15)$$

где

$$\overline{Q}_{in}(s) = 4\pi \int_{r_{in}}^{r_{out}} r^2 \overline{\rho}(r,s) dr \,. \qquad (16)$$

Выразим $\overline{Q}_{in}(s)$ через $\overline{\rho}(r_{\rm out}-0,s)$. После решения уравнения (10) с граничными условиями (11) и

$$\overline{\rho}(r_{\rm out},s) = \overline{\rho}(r_{\rm out}-0,s) \qquad (17)$$

и подстановки полученного решения в (16) получаем

$$\overline{Q}_{in}(s) = \kappa \overline{\rho}(r_{\rm out}-0,s), \qquad (18)$$

где

$$\kappa = \frac{4\pi r_{out}}{\sigma^2}\left[\sigma r_{out}\frac{(1+\sigma r_{in})\exp\{2\sigma(r_{out}-r_{in})\}+1-\sigma r_{in}}{(1+\sigma r_{in})\exp\{2\sigma(r_{out}-r_{in})\}-1+\sigma r_{in}}-1\right], \qquad (19)$$

$$\sigma = \left(\frac{s+k}{a^2\overline{\Theta}(s+k)}\right)^{0.5}. \qquad (20)$$

Из (12), (13), (15) и (18) следует соотношение

$$D\left.\frac{\partial \overline{\rho}(r,s)}{\partial r}\right|_{r=r_{\rm out}+0} = \frac{k_{eff}}{4\pi r_{\rm out}^2}\overline{\rho}(r_{\rm out}+0,s), \qquad (21)$$

которое может рассматриваться как граничное условие к уравнению (9) в точке $r = r_{\rm out}$; при этом

$$D = a^2\overline{\Theta}(s), \qquad (22)$$

$$k_{eff} = \frac{(s+k)\kappa\overline{\Theta}_1(s)}{\overline{\Theta}_1(s+k)}. \qquad (23)$$

Решение уравнения (9), равное нулю на бесконечности и удовлетворяющее условию (21), выглядит следующим образом:

$$\overline{\rho}(r,s) = \begin{cases} \dfrac{A}{r}\exp(-\lambda r) + \dfrac{B}{r}\exp(\lambda r), r_{out} < r < r_0 \\ \dfrac{C}{r}\exp(-\lambda r), r > r_0 \end{cases}, \qquad (24)$$

где

$$A = \frac{\exp\left(2\lambda r_{\text{out}} - \lambda r_0\right)}{8\pi\lambda r_0 D}\frac{\lambda r_{\text{out}} - 1 - K}{\lambda r_{\text{out}} + 1 + K}, \tag{25}$$

$$B = \frac{\exp\left(-\lambda r_0\right)}{8\pi\lambda r_0 D}, \tag{26}$$

$$C = A + B\exp\left(2\lambda r_0\right), \tag{27}$$

$$K = \frac{k_{eff}}{4\pi D r_{\text{out}}}, \tag{28}$$

$$\lambda = \left(\frac{s}{a^2\overline{\Theta}(s)}\right)^{0.5}. \tag{29}$$

Подставляя это решение в формулу

$$\overline{Q}_{out}(s) = 4\pi\int_{r_{out}}^{\infty} r^2\overline{\rho}(r,s)dr, \tag{30}$$

находим

$$\overline{Q}_{out}(s) = \frac{1}{s}\left[1 - \frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{k_{eff}\exp\left(\lambda r_{\text{out}} - \lambda r_0\right)}{k_{eff} + 4\pi D r_{\text{out}}\left(1 + \lambda r_{\text{out}}\right)}\right]. \tag{31}$$

Далее будем рассматривать большие времена, соответствующие малым частотам, удовлетворяющим условию $s \ll k$. Кроме того, чтобы упростить анализ полученных формул, будем предполагать, что ширина реакционной зоны $h = r_{out} - r_{in}$ достаточно мала, для того чтобы выполнялись условия $\overline{Q}_{in}(s) \ll \overline{Q}_{out}(s)$ и $2\sigma(r_{out} - r_{in}) \ll 1$ (это означает, что реакция фактически происходит только при непосредственном контакте частиц). В этом случае, во-первых, вероятность выживания $\overline{Q}(s)$ становится равной $\overline{Q}_{out}(s)$, во-вторых, переменная к превращается в постоянную, не зависящую от s:

$$\kappa = 4\pi h r_{\text{out}}^2. \tag{32}$$

Из формулы (31) следует, что предельная вероятность выживания ($Q(\infty) = \lim_{s\to 0} s\overline{Q}_{out}(s)$) равна

$$1 - \frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{khr_{out}\overline{\Theta}_1(0)}{khr_{out}\overline{\Theta}_1(0) + a^2\overline{\Theta}(0)\overline{\Theta}_1(k)}. \tag{33}$$

В модели случайных барьеров функция $\overline{\Theta}_1(s)$ равна единице, поэтому выражение (33) сводится к следующему:

$$1 - \frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{khr_{out}}{khr_{out} + a^2\overline{\Theta}(0)}. \tag{34}$$

Точно такое же выражение получается в случае нормальной диффузии с коэффициентом диффузии, равным $a^2\overline{\Theta}(0)$. В случае замедляющейся диффузии это значение коэффициента диффузии является предельным, достигаемым при больших временах. Следовательно, в модели случайных барьеров предельная вероятность выживания определяется величиной предельного коэффициента диффузии и не зависит от степени неупорядоченности среды, т.е. от конкретного вида функции $\overline{\Theta}(s)$.

В модели случайных ловушек функция $\overline{\Theta}_1(s)$ равна $\overline{\Theta}(s)$, поэтому выражение (33) сводится к следующему:

$$1-\frac{r_{\mathrm{out}}}{r_0}\frac{khr_{out}}{khr_{out}+a^2\overline{\Theta}(k)}. \tag{35}$$

Функция $\overline{\Theta}(s)$ монотонно возрастающая, поэтому из (35) следует, что предельная вероятность выживания в модели случайных ловушек всегда выше, чем при нормальной диффузии с коэффициентом диффузии, равным предельному значению $a^2\overline{\Theta}(0)$. При этом она тем выше, чем быстрее растет функция $\overline{\Theta}(s)$, т.е. чем выше степень неупорядоченности среды. Объяснить это явление можно тем, что в модели случайных ловушек подвижность частиц в реакционной зоне (где она пропорциональна $\overline{\Theta}(s+k)$) выше, чем в остальном объеме (где она пропорциональна $\overline{\Theta}(s)$), поэтому частицы проводят относительно меньше времени в этой зоне и, следовательно, с меньшей вероятностью вступают в реакцию. В модели случайных барьеров подвижность частиц, хотя и выше, чем при нормальной диффузии с коэффициентом диффузии $a^2\overline{\Theta}(0)$, но она одинакова в реакционной зоне и в остальном объеме, поэтому относительное время пребывания в реакционной зоне остается таким же, как и при нормальной диффузии.

Если среда проявляет аномальные диффузионные свойства, то функция $\overline{\Theta}(s)$ в окрестности нуля резко возрастает, поэтому отношение $\dfrac{\overline{\Theta}(k)}{\overline{\Theta}(0)}$ может быть большим. Отсюда следует, что различие между предельными значениями вероятности выживания в моделях случайных ловушек и случайных барьеров может быть существенным.

Чтобы найти зависимость вероятности выживания от времени, необходимо определить вид функции $\overline{\Theta}(s)$. Реалистичным выражением для этой функции при малых s является следующее:

$$\overline{\Theta}(s)=\overline{\Theta}(0)+As^{1-\alpha}, \tag{36}$$

где A – положительная константа и $0<\alpha<1$. Это выражение соответствует выражению для среднеквадратичного смещения, полученному в работе [14] на основе многократно экспериментально подтвержденной зависимости проводимости от частоты в неупорядоченных твердых телах, предложенной Джоншером (Jonscher) [15]. Следует отметить, что наличие в неупорядоченной среде ловушек не сказывается на зависимости проводимости от частоты, но влияет на вид функции $\overline{\Theta}(s)$. Поэтому выражение (36) справедливо только для сред, не содержащих ловушек, т.е. для сред, описываемых моделью случайных барьеров [16]. В общем случае, когда присутствуют и барьеры и ловушки, выражение для функции $\overline{\Theta}(s)$ при малых s должно быть следующим:

$$\overline{\Theta}(s)=\overline{\Theta}_1(s)\left[\overline{\Theta}_2(0)+As^{1-\alpha}\right]. \tag{37}$$

Относительно функции $\overline{\Theta}_1(s)$ можно с уверенностью утверждать только то, что при $s=0$ она отлична от нуля. Это следует из того, что проводимость неупорядоченных полупроводников на постоянном токе, которая пропорциональна произведению $\overline{\Theta}_1(0)\overline{\Theta}_2(0)$, отлична от нуля.

Выражение (37) позволяет проанализировать поведение вероятности выживания на больших временах. Это удобнее сделать в терминах скорости рекомбинации $R(t)=-dQ/dt$. В пространстве изображений Лапласа будем иметь

$$\overline{R}(s)=\frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{khr_{out}\exp(\lambda r_{\text{out}}-\lambda r_0)}{khr_{out}+a^2\overline{\Theta}_1(k)\overline{\Theta}_2(s)(1+\lambda r_{\text{out}})}. \tag{38}$$

Переменная $\lambda(s)$ при малых s ведет себя как $\left(\frac{s}{a^2\overline{\Theta}(0)}\right)^{0.5}$, независимо от вида функции $\overline{\Theta}(s)$, поэтому различие между моделями будет определяться произведением $\overline{\Theta}_1(k)\overline{\Theta}_2(s)$, фигурирующим в знаменателе формулы (38). В модели случайных ловушек ($\overline{\Theta}_2(s)=1$) два первых члена разложения $\overline{R}(s)$ в окрестности $s=0$ будут выглядеть следующим образом:

$$\overline{R}(s)\approx\frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{1}{1+B}\left(1-Cs^{0.5}\right), \tag{39}$$

где

$$B=\frac{a^2\overline{\Theta}(k)}{khr_{out}}, \tag{40}$$

$$C=r_0-r_{out}+\frac{Br_{out}}{1+B}. \tag{41}$$

Отсюда, используя теорему Таубера, находим скорость рекомбинации на больших временах:

$$R(t)\approx\frac{1}{2\pi^{0.5}}\frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{C}{1+B}t^{-1.5}. \tag{42}$$

В модели случайных барьеров ($\overline{\Theta}_1(s)=1$) при $\alpha<0.5$ главные члены разложения имеют такой же вид, как и в модели случайных ловушек, за исключением того, что $\overline{\Theta}(k)$ заменяется на $\overline{\Theta}(0)$. Но при $\alpha>0.5$ основную роль начинает играть член $As^{1-\alpha}$. Вместо (39) в этом случае будем иметь

$$\overline{R}(s)\approx\frac{r_{\text{out}}}{r_0}\frac{1}{1+B}\left(1-\frac{A}{1+B}s^{1-\alpha}\right), \tag{43}$$

где

$$B=\frac{a^2\overline{\Theta}(0)}{khr_{out}}, \tag{44}$$

а вместо (42) –

$$R(t) \approx \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)} \frac{r_{\text{out}}}{r_0} \frac{A}{(1+B)^2} t^{-(2-\alpha)}. \tag{45}$$

Как видно, в отличие от модели случайных ловушек, в которой показатель степени в зависимости $R(t) \sim t^{-\gamma}$ всегда равен 1.5, в модели случайных барьеров он может быть меньше этого значения.

Затухание фотолюминесценции в неупорядоченных полупроводниках на больших временах описывается зависимостью $R(t) \sim t^{-\gamma}$ с показателем γ, меньшим предсказываемого моделью рекомбинации, предполагающей нормальную диффузию носителей заряда γ=1.5. Из вышеизложенного следует, что такое снижение показателя нельзя объяснить наличием в полупроводниках ловушек. Настоящая причина заключается в наличии в полупроводниках барьеров разной высоты. Объяснение, предложенное в работе [9] в рамках модели СБНВ, нельзя считать достаточно аргументированным, поскольку оно использует нереалистичное предположение, что функция $\overline{\Theta}(s)$ при малых s стремится к нулю.

Литература

1. Calef D.F. Deutch J.M. Diffusion-controlled reactions //Annual Review of Physical Chemistry. – 1983. – Т. 34. – №. 1. – С. 493-524.
2. Rice S.A. Diffusion limited reactions. – Amsterdam: Elsevier, 1985. – 389 c.
3. Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // Reviews of Modern Physics. – 1990. – Т. 62. – №. 2. – С. 251.
4. Schirmacher W. Microscopic theory of dispersive transport in disordered semiconductors // Solid State Communications. – 1981. – Т. 39. – С. 893–897.
5. Movaghar B., Grunewald M., Pohlmann B., Wurtz D., Schirmacher W. Theory of hopping and multiple-trapping in disordered systems // J. Stat. Phys. – 1983. – Т. 30. – С. 315–334.
6. Godzik K., Schirmacher W. Theory of dispersive transport in amorphous semiconductors // J. de Phys. (Paris). – 1981. – Т. 42. – С. 127–131.
7. Шкилев В.П. Граничные условия к субдиффузионным уравнениям // Журн. экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 143, № 4. – С. 804–812.
8. Sung J., Barkai E., Silbey R.J., Lee S. Fractional dynamics approach to diffusion-assisted reactions in disordered media //The Journal of chemical physics. – 2002. – Т. 116, № 6. – С. 2338-2341.
9. Seki K., Murayama K., Tachiya M. Dispersive photoluminescence decay by geminate recombination in amorphous semiconductors //Physical Review B. – 2005. – Т. 71, № 23. – С. 235212.
10. Shushin A.I. Effect of interparticle interaction on kinetics of geminate recombination of subdiffusing particles //The Journal of chemical physics. – 2008. – Т. 129. – №. 11. – С. 114509.
11. Seki K., Shushin A.I., Wojcik M., Tachiya M. Specific features of the kinetics of fractional-diffusion assisted geminate reactions //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – Т. 19, № 6. – С. 065117.
12. Yuste S.B., Abad E. Lindenberg K. Reactions in subdiffusive media and associated fractional equations // in Fractional Dynamics. Recent Advances. Klafter J., Lim S.C., Metzler R. (Eds.). – Singapore: World Scientific, 2011. – С. 77-106.
13. Шкилев В.П. Субдиффузия смешанного происхождения с химическими реакциями // Журн. экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 144, № 12. – С. 2010–2015.

14. Dyre J.C., Maass P., Roling B., Sidebottom S.D. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids //Reports on Progress in Physics. – 2009. – Т. 72. – № 4. – С. 046501.
15. Jonscher A.K. The universal dielectric response // Nature. – 1977. – Т. 267. – С. 673–679.
16. Шкилев В.П. Обобщение модели многократного захвата // Журн. экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т. 142, № 7. – С. 181–189.

ВПЛИВ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНОГО СЕРЕДОВИЩА НА КІНЕТИКУ ГЕМІНАЛЬНОЇ РЕКОМБІНАЦІЇ

В.П. Шкільов, В.В. Лобанов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, email: shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

Обговорюється вплив структури невпорядкованого середовища зі статичним безладом на кінетику гемінальної рекомбінації. Розглядаються дві моделі безладу: модель випадкових пасток і модель випадкових бар'єрів. Транспорт в обох моделях описується одним і тим же субдіффузій ним рівнянням, але граничні умови неоднакові, тому результати виявляються різними. Якщо реакція відбувається при безпосередньому контакті частинок, то гранична ймовірність виживання частинки в моделі випадкових бар'єрів не залежить від ступеня невпорядкованості середовища і залишається такою ж, як і при звичайній дифузії. У моделі випадкових пасток вона збільшується із зростанням ступеня невпорядкованості. Швидкість рекомбінації відрізняється у двох моделях істотно. Показано, що експериментальні дані щодо згасання фотолюмінесценції в невпорядкованих напівпровідниках не можуть бути пояснені в рамках моделі випадкових блукань з безперервним часом.

EFFECT OF STRUCTURE DISORDERED MEDIUM ON THE KINETICS OF *GEMINATE* RECOMBINATION

V.P. Shkilev, V.V. Lobanov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: shkilevv@ukr.net, lobanov@isc.gov.ua

The effect of the structure of a disordered medium with static disorder on the kinetics of geminate recombination. Two models of the disorder: a model of random traps and a model of random barriers. Transport in both models is described by the same equation subdiffusive, but the boundary conditions are different, so the results are different. If the reaction occurs by direct contact of the particles, the marginal probability of survival in a model of random barriers is not dependent on the degree of disorder of the medium and is the same as with the conventional diffusion. In the model of the random traps, it increases with the degree of disorder. The recombination rate in the two models differ significantly. It is shown that the experimental data on the decay of the photoluminescence in the disordered semiconductors can not be explained in terms of random walk model with continuous time.