

УДК 541.124/128

## ТЕОРИЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ

*Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов и А. А. Черненко*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1779
II. Теория гомогенных реакций	1781
1. Модель жидкости	1781
2. Адиабатическая теория возмущений	1784
3. Теория окислительно-восстановительных реакций	1788
4. Поглощение света анионами	1791
5. Теория подвижности электронов	1791
III. Теория окислительно-восстановительных реакций	1797
1. Расчет элементарного акта разряда ионов на электроде и общие кинетические соотношения	1797
2. Кинетика на металлических электродах	1801
3. Кинетика на полупроводниковых электродах	1803
4. Кинетика электрохимических реакций в системе металл — полупроводниковая пленка — раствор электролита	1806
5. Стационарный фотоэффект в системе полупроводник — раствор электролита	1808

### I. ВВЕДЕНИЕ

Теория электронных процессов в жидкостях занимает весьма специфическое место в общей теории химической кинетики. Дело в том, что при сравнении различных электронных процессов, протекающих в жидкой фазе и в твердых телах, обнаруживается большое сходство физических механизмов. В то же время такая аналогия между реакциями в газовой фазе и жидкостях, как правило, отсутствует. В качестве примера можно указать на реакции электронного обмена между одноионно заряженными ионами. Если сравнить скорость перезарядки ионов в газах со скоростью аналогичных окислительно-восстановительных реакций в воде, то оказывается, что перезарядка в газовой фазе протекает не только значительно быстрее, чем в растворах, но, что менее тривиально, в растворах вообще отсутствует явление резонансной перезарядки. Хорошо известно, что перезарядка одинаковых ионов, отличающихся только валентным состоянием, в газовой фазе протекает гораздо быстрее, чем реакции между разными ионами<sup>1</sup>. В то же время реакция  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{*3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{*2+}$  в растворе протекает значительно медленнее, чем, например, реакция  $\text{Fe}^{2+} + \text{FeOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{FeOH}^{+}$ . С другой стороны, при изучении спектров поглощения и электропроводности металл-аммиачных растворов оказалось<sup>2-7</sup> возможным полностью применить теорию F-центров и поляронов, развитой для кристаллов<sup>4</sup>.

Отсутствие аналогии между газовыми реакциями и электронными процессами в жидкостях приводит к тому, что фактическое использование теории переходного состояния в последнем случае оказывается весь-

ма затруднительным. Действительно, в этом легко убедиться, если заметить, что в случае электронных реакций в конденсированной фазе поверхности потенциальной энергии будут многомерными, поскольку мы предполагаем, что электрон сильно взаимодействует с очень большим числом молекул растворителя. Это, конечно, не означает, что скорость процесса уже не будет иметь активационный характер, который фактически связан, с одной стороны, с принципом Франка — Кондона (т. е. с квазиклассическим движением тяжелых атомов) и с теорией флуктуаций (формула Больцмана), — с другой стороны. Здесь речь идет лишь о конкретном вычислении величины энергии активации с помощью теории переходного состояния. Кроме того, в случае неадиабатических реакций для многомерных электронных термов (т. е. поверхностей потенциальной энергии) не существует метода расчета предэкспоненциального множителя (так называемого трансмиссионного коэффициента), аналогичного методу Ландау — Зинера для одномерных термов, используемых для расчета скоростей газовых реакций. В этом смысле теория переходного состояния как теория абсолютных скоростей реакций вряд ли оправдывает свое название.

Наконец, еще одна причина, которая заставляет нас отказаться от формального использования теории переходного состояния, состоит в том, что в настоящее время отсутствуют какие-либо критерии применимости этой теории, что тем самым создает иллюзию универсальности этого метода. В то же время, как это следует из самых общих соображений, такие критерии должны существовать. На конкретном примере ниже (см. II, 2 и II, 3) мы действительно покажем, что теория абсолютных скоростей реакций применима, например, лишь при достаточно высоких температурах. Формально этот недостаток связан с тем, что отсутствует достаточно строгий вывод формул теории переходного состояния. Дело не только в том, что количественный критерий необходим для строгости теоретического рассмотрения; наличие такого рода критерия вместе с использованием экспериментальных данных может обеспечить выяснение механизма той или иной реакции.

Наличие физической аналогии между некоторыми электронными процессами, протекающими в жидкостях и твердых телах, наводит на мысль использовать математический аппарат, применяемый при рассмотрении различных кинетических явлений в твердых телах (полярные кристаллы, примесные полупроводники, сплавы и т. д.). В настоящее время существует очень большой круг конкретных химических, электрохимических и биологических задач, которые могут быть решены с помощью различных методов квантовой теории необратимых процессов. Существует, однако, ряд задач в которых отличие жидкости от упорядоченного кристалла может оказаться существенным (см. напр. II, 5). Прежде всего это касается вычисления подвижности. В идеальном кристалле, как известно, в отсутствие тепловых колебаний электропроводность бесконечно велика, в то время как в жидкости (так же как и в любой неупорядоченной системе) даже при пренебрежении тепловым движением атомов электронная электропроводность будет конечна. В II, 5 мы покажем, что в этом случае удается воспользоваться несколько модифицированным аппаратом квантовой статистики, применяемым при рассмотрении неупорядоченных твердых тел (сплавы, примесные полупроводники).

При составлении настоящего обзора мы главным образом использовали теоретические результаты, ранее полученные нами, которые сопоставили с результатами других авторов. Это ограничение связано с тем, что излагаемый ниже метод значительно отличается от теоретических работ других авторов и, как нам кажется, такое объединение было бы

нецелесообразно. Однако в списке литературы можно найти достаточное количество обзорных<sup>5-8</sup> и оригинальных работ, выполненных как экспериментаторами, так и теоретиками.

## II. ТЕОРИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИИ

### 1. Модель жидкости

Поскольку в настоящем обзоре нас главным образом будут интересовать полярные жидкости, данный раздел мы целиком посвятим именно таким жидкостям. Что касается неполярных жидкостей, они будут частично рассмотрены в II, 5 в связи с исследованием электронных спектров.

Полярную жидкость можно полностью описать заданием координат всех диполей среды. Для обсуждения удобно несколько схематизировать картину; а именно, будем считать, что положение диполя характеризуется координатой центра тяжести  $R_i(t)$  и углом  $\theta_i(t)$ , определяющим ориентацию диполя. Здесь индекс  $i$  означает номер диполя, а  $t$  указывает на зависимость  $R_i$  и  $\theta_i$  от времени. В соответствии с современными представлениями о жидкости зависимость  $R_i$  и  $\theta_i$  от времени можно представить следующим образом: диполь довольно значительное время находится в некотором временном равновесном положении  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ , около которого совершает малые колебания. Среднее время  $\tau_g$  между скачкообразными изменениями  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$  можно оценить на основе диффузионных данных. Например, для воды  $\tau_g \sim 10^{-9}$  сек., в то время как либрационная частота колебаний диполя (т. е. изменение угла  $\theta_i$  вблизи  $\theta_i^0$ ) приблизительно равняется  $10^{11}$  сек. Одно из самых важных предположений теории состоит в том, что основная динамическая роль приписывается именно либрационным колебанием диполя, а не диффузионным перескокам. Принятое предположение можно пояснить следующим образом. Достаточно корректное описание можно было бы получить, если искомую физическую величину (например, вероятность электронного перехода) находить при фиксированных  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ , а потом полученную величину усреднять по  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ . К сожалению, такая процедура далеко не всегда выполнима. Например, при сильном взаимодействии электрона с раствором, очевидно, функция распределения  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ , т. е. вероятность нахождения диполя в положении  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ , сама зависит от распределения плотности электронного заряда или от квантового состояния электрона. Фактически это означает, что если мы интересуемся вероятностью лишь электронного перехода из начального состояния в конечное, мы должны сначала вычислить вероятность при условии, что вначале  $R_i^0 = (R_i^0)_{\text{нач}}$  и в конце перехода  $R_i^0 = (R_i^0)_{\text{кон}}$ , а после этого следует произвести суммирование вероятности по всем возможным  $(R_i^0)_{\text{кон}}$  и усреднение по  $(R_i^0)_{\text{нач}}$ . Предположим, теперь, что переход из произвольного состояния  $R_i^0$  в термодинамически равновесное состояние происходит быстрее, чем время между электронными переходами  $\tau_e$ . В этом случае необходимость усреднения по  $R_i^0$  уже отпадает. Таким образом, при  $\tau_e \gg \tau_g$  можно пренебречь влиянием скачкообразного изменения равновесных координат  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$  и учитывать только либрационные колебания диполя как целого или внутримолекулярные колебания жидкости. Наконец, сделаем еще одно замечание, которое нам впоследствии понадобится. Если вычислить статическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_s$  для системы колеблющихся диполей, то оказывается, что она не зависит от температуры. Таким образом, в качестве еще одного критерия

применимости принятой нами модели можно считать требование слабой зависимости  $\epsilon_s$  от температуры. В частности, для воды  $\epsilon_s = \frac{a}{T}$ , т. е. отно-

сительное изменение  $\epsilon_s \left( \left| \frac{\Delta \epsilon_s}{\epsilon_s} \right| = \left| \frac{\Delta T}{T} \right| \right)$  при обычных температурах невелико. Что же касается выполнения основного критерия —  $\tau_e \gg \tau_g$ , здесь мы скажем лишь, что фактически он всегда выполняется для интересующих нас проблем, а более подробное обсуждение, хотя и с несколько другой точки зрения, будет дано в II, 3.

Строго говоря, колебания диполей жидкости не имеют гармонического характера. Однако только в гармоническом приближении проблема электронных процессов приобретает вполне количественный характер и может быть решена квантовомеханическим способом. В этом приближении в качестве модели жидкости можно использовать набор гармонических осцилляторов (фононов), гамильтониан которых, выраженный в нормальных координатах, имеет вид

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k \left( q_{k*}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right). \quad (2.1)$$

В этой формуле нормальные частоты  $\omega_k$  должны рассматриваться как эмпирические. Вообще говоря, электрон может взаимодействовать как с оптическими фононами, так и с акустическими, однако для полярных систем наиболее важную роль играют только продольные фононы оптической ветви<sup>4</sup> с малой дисперсией (т. е.  $\omega_k \approx \omega_0$ ). Физически этим ветвям могут соответствовать либо внутримолекулярные колебания диполей, либо либрационные колебания. Например, для воды — колебания О—Н-связи, или Н—Н-связи, водородной связи, а также либрационные колебания всей молекулы как целого. Как будет видно из дальнейшего, наиболее разумно выбрать именно последний, либрационный, вид колебаний для воды с  $\omega_0 \sim 10^{11}$  сек.<sup>-1</sup>. Если в задаче существенную роль играют комплексные или гидратированные ионы, необходимо учитывать несколько оптических ветвей колебаний. Наличие малой дисперсии оптической ветви физически не оказывает никакого влияния на конечные результаты, однако из чисто вычислительных соображений<sup>9</sup> бывает удобно вводить на промежуточном этапе конечную дисперсию, которую можно устремить к нулю в конечных результатах.

Особенно наглядный вид принимает теория в случае, если для описания жидкости использовать континуальную модель с макроскопической удельной поляризацией  $\vec{P}$ . Строго говоря, такая модель хорошо описывает реальную систему лишь вдали от электрона (или иона), зато полученные в рамках этой модели формулы позволяют получить численные результаты, что очень важно для оценок. Гамильтониан фононов для этого случая впервые был получен Пекаром<sup>4</sup> и Фрелихом<sup>10</sup>, поэтому на его выводе мы не будем останавливаться (см. также<sup>6</sup>), отметим лишь, что он имеет такой же вид как (2.1), причем там следует положить  $\omega_k = \omega_0$ , а нормальные координаты  $q$  оказываются связанными с Фурье-амплитудами  $\vec{P}$  с помощью соотношения

$$\vec{P}(\vec{r}) = \left( \frac{c\hbar\omega_0}{4\pi V} \right)^{1/2} \sum_k \vec{Q}_k e^{i\vec{k}\vec{r}}; \quad q_k = \frac{1}{2} \begin{cases} i(Q_k - Q_k^*), & k > 0; \\ Q_k + Q_k^*, & k \leq 0, \end{cases} \quad (2.2)$$

где  $V(\rightarrow \infty)$  — объем основной области периодичности  $\vec{P}$ , а

$$c = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}. \quad (2.3)$$

$\epsilon_0$  — оптическая диэлектрическая постоянная (равная, например, для воды 1,78). Параметр  $c$  является основным в поляризационной модели. Его введение можно пояснить следующим образом: при нахождении потенциальной энергии жидкости следует учитывать лишь ту часть, которая связана с движением тяжелых частиц, так как электронная часть поляризации безинерционно следует за их движением и дает постоянный вклад в энергию. С другой стороны, взаимодействие медленного электрона в гомогенных реакциях с электронной частью поляризации также можно считать постоянным, если предположить, что электроны молекул жидкости движутся гораздо быстрее, чем внешний электрон, участвующий в реакции. Поэтому и этот член также может быть опущен, если электрон не покидает жидкость. Случай гетерогенных реакций, когда электрон переходит из жидкости в электрод, будет рассмотрен отдельно (см. III, 1). Идея вычисления потенциальной энергии инерционной части неравновесной поляризации  $\vec{P}_{\text{инерц.}}$  состоит в том, что вычисляется работа, необходимая для образования  $\vec{P}_{\text{инерц.}}$  путем медленного включения фиктивной электрической индукции  $\vec{D}$  с последующим мгновенным выключением:

$$U_{P_{\text{инерц.}}} = -\frac{1}{4\pi} \int_0^D D dE - \frac{1}{4\pi} \int_D^0 D dE = -\frac{1}{4\pi\epsilon_s} \int_0^D D dD - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_D^0 D dD = \frac{c}{8\pi} D^2 \quad (2.4)$$

Величину  $D$ , естественно, нужно выбрать так, чтобы в конечном состоянии поляризация равнялась  $P_{\text{инерц.}}$ . Поскольку на первом этапе включения процесс проводился медленно, мы можем воспользоваться равновесной формулой

$$\vec{P}_{\text{инерц.}} = \vec{P} - \vec{P}_{\text{электр.}} = \frac{\epsilon_s - 1}{4\pi\epsilon_s} \vec{D} - \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi\epsilon_0} \vec{D} = \frac{c}{4\pi} \vec{D}. \quad (2.5)$$

Подставляя формулу (2.5) в (2.4), получим

$$U_{P_{\text{инерц.}}} = \frac{2\pi}{c} P_{\text{инерц.}}^2. \quad (2.6)$$

Это выражение впервые было получено Пекаром<sup>4</sup> и, независимо от него, несколько более сложным путем Маркусом<sup>11</sup>. Этот вывод, основанный на использовании неравновесной термодинамики, обладает одним существенным недостатком: квантовомеханический гамильтониан оказывается зависящим от температуры через  $\epsilon_s(T)$ . Фактически это соответствует тому, что вместо единого статистического усреднения конечных результатов, мы произвели частичное усреднение уже в гамильтониане. Оправдать такую процедуру можно, если воспользоваться соображениями, высказанными в начале этого параграфа. Действительно, требование о медленности включения  $D$  означает, что можно произвести предварительное усреднение по  $R_i^0$  и  $\theta_i^0$ . Отсюда видно, что формула (2.6) также справедлива только при выполнении условия  $\tau_e \gg \tau_g$ . Иначе говоря, при всех формальных термодинамических вычислениях  $\epsilon_s$  следует рассматривать как независимый от температуры параметр.

## 2. Адиабатическая теория возмущений

Как уже отмечалось выше специфика полярной среды заключается в том, что взаимодействие электрона с жидкостью, т. е. фононами, не является слабым, поэтому обычные методы теории малых возмущений здесь непригодны для расчета вероятности электронного перехода, если искать решение в виде разложения по степеням константы электрон-фононного взаимодействия. Физически это означает, что в процессе электронного перехода излучается не один фонон, а много фононов. Один из методов расчета таких задач состоит в использовании так называемой адиабатической теории возмущений. Ниже мы изложим физические идеи этой теории.

Гамильтониан полной системы удобно записать в виде

$$H(x, q) = H_e(x) + H_s(q) + V(x, q) + H'(x, q) = H(x, q) + H'(x, q) \quad (2.7)$$

Здесь  $H_e(x)$  — полная энергия электрона, взаимодействующего с заданным внешним полем (например, с ионами, со светом и т. д.);  $H_s(q)$  — полная энергия жидкости (в принятой нами модели фононов);  $V(x, q)$  — энергия электрон-фононного взаимодействия. Для общности мы здесь добавили член  $H'(x, q)$ , который является малым по сравнению с  $H(x, q)$  в смысле теории возмущений. В каком-то смысле этот член может описывать влияние, например, соседних ионов на электрон, находящийся у некоторого выделенного иона. Поскольку  $H'(x, q)$  с точки зрения расчета особых затруднений не вызывает, временно займемся гамильтонианом  $H(x, q)$ . Основная идея, которую мы собираемся использовать, состоит в том, что скорость движения электрона значительно превосходит скорость тяжелых атомов жидкости, т. е. фононов. В результате с «точки зрения» быстрого электрона атомы жидкости можно считать неподвижными и решать задачу об электроном в заданном поле:

$$\{H_e(x) + V(x, q)\} \psi_\alpha(x, q) = \varepsilon_\alpha(q) \psi_\alpha(x, q), \quad (2.8)$$

где  $\alpha$  — номер электронного уровня, а энергия  $\varepsilon_\alpha(q)$  и  $\psi$  — функция электрона зависят от  $q$  как от параметра. Если бы  $H_s(q)$  равнялся нулю, т. е. атомы жидкости не двигались,  $\psi_\alpha(x, q)$  было бы точным решением задачи. Однако учет медленного движения атомов приводит к тому, что электрон может переходить из одного состояния  $\alpha$  в другое —  $\alpha'$ . Поэтому точное решение задачи будет иметь вид суперпозиции всех состояний  $\psi_\alpha(x, q)$  с некоторыми «весовыми» множителями  $\chi_\alpha(q)$ , которые, естественно, зависят от  $q$ . Говоря математически, мы производим разложение точной  $\psi$ -функции в ряд по полному набору ортонормированных функций  $\psi_\alpha(x, q)$ :

$$\psi(x, q) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(q) \psi_{\alpha}(x, q). \quad (2.9)$$

Подставив это выражение в волновое уравнение для  $H(x, q)$  после умножения слева на  $\psi_{\beta}^*(x, q)$  и интегрирования по  $x$  получается следующее уравнение для определения  $\chi_{\alpha}(q)$ :

$$\{H_s(q) + \varepsilon_{\beta}(q) - E\} \chi_{\beta}(q) = \sum_{\alpha} L_{\beta\alpha}(q) \chi_{\alpha}(q), \quad (2.10)$$

где

$$L_{\beta\alpha}(q) = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k \left\{ \int \psi_{\beta}^* \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial q_k} dx \cdot \frac{\partial}{\partial q_k} + \int \psi_{\beta}^* \frac{\partial^2 \psi_{\alpha}}{\partial q_k^2} dx \right\}. \quad (2.11)$$

Учитывая, что  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}$  представляет оператор скорости движения тяжелых частиц, первый член в (2.11) можно интерпретировать, в некотором смысле, как среднюю скорость, а второй — как средний квадрат скорости. Поэтому в адиабатическом приближении оператор  $L$  следует рассматривать как малый (иногда  $L$  называют оператором неадиабатичности). Если для электрона воспользоваться квазиклассическим приближением, можно показать, что  $L \sim \sqrt{\frac{m}{M}}$ , где  $m$  — масса электрона, а  $M$  — масса тяжелых частиц. В нулевом приближении, считая  $L = 0$ , получим

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_k^2 + \varepsilon_{\beta}(q) \right\} \chi_{\beta n}(q) = E_n \chi_{\beta n}(q), \quad (2.12)$$

где индекс  $n$  нумерует различные квантовые уровни медленной подсистемы. Если электрон находился в начале в состоянии  $\alpha$ ,  $\chi_{\beta n}(q) \sim \delta_{\beta\alpha}$ , т. е. электронное состояние  $\alpha$  при  $L = H' = 0$  в дальнейшем не будет изменяться. Величина

$$U_{\beta}(q) = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_k^2 + \varepsilon_{\beta}(q) \quad (2.13)$$

играет роль потенциальной энергии для тяжелой подсистемы и допускает следующую простую интерпретацию: первый член есть непосредственное взаимодействие тяжелых частиц; второй — есть взаимодействие тяжелых частиц с размазанным электронным облаком (т. е. тяжелые частицы «воспринимают» электрон, движущийся быстро, лишь в размазанном виде). Причем последнее, очевидно, зависит от электронного состояния  $\beta$ .  $U_{\beta}(q)$  обычно называют электронным термом, или поверхностью потенциальной энергии.

Если  $L$  или  $H'$  отлично от нуля, между различными состояниями  $\Psi_{\alpha,n}^{\text{мед}} = \psi_{\alpha} \chi_{\alpha n}$  и  $\Psi_{\alpha',n'}$  могут происходить переходы с вероятностью  $\omega_{\alpha n \rightarrow \alpha' n'}$ . Причем в случае, когда мы интересуемся лишь изменением электронного состояния,  $\omega_{\alpha n \rightarrow \alpha' n'}$  следует просуммировать по  $n'$  и статистически усреднить по  $n$  (считаем, что тяжелая подсистема вначале находится в статистическом равновесии):

$$\omega_{\alpha \rightarrow \alpha'} = \sum_{n'} \langle \omega_{\alpha n \rightarrow \alpha' n'} \rangle_n. \quad (2.14)$$

Для расчета  $\omega$  необходимо знать  $\chi_{\alpha n}$ , т. е. уметь решать уравнение (2.12). Приближенные решения можно получить, если  $\varepsilon_{\alpha}(q)$  разложить в ряд по степеням  $q$  вблизи равновесного значения  $q_0^{\alpha}$  и удерживать лишь первые два члена:

$$\varepsilon_{\alpha}(q) \approx \varepsilon_{\alpha}(q_0^{\alpha}) + \sum_k u^{\alpha}(q_k - q_{k0}^{\alpha}). \quad (2.15)$$

При этом электронный терм запишется в виде:

$$U_{\alpha}(q) = \varepsilon_{\alpha}(q_0^{\alpha}) - \sum_k u_k^{\alpha} \left( q_{k0}^{\alpha} + \frac{u_k^{\alpha}}{2\hbar\omega_k} \right) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k \left( q_k + \frac{u_k^{\alpha}}{\hbar\omega_k} \right)^2.$$

Поскольку по определению  $q_0^{\alpha}$  соответствует минимальному значению  $U_{\alpha}(q)$ ,

то  $q_{k0}^{\alpha} = -\frac{u_k^{\alpha}}{\hbar\omega_k}$  и

$$U_{\alpha}(q) = \varepsilon_{\alpha}(q_0^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k q_{k0}^2 + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k (q_k - q_{k0}^{\alpha})^2 = J_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k (q_k - q_{k0}^{\alpha})^2. \quad (2.16)$$

Полученное выражение допускает простую физическую интерпретацию: до введения электрона жидкость совершает малые колебания вблизи неполяризованного состояния  $q = 0$  (см. кривую  $a$  на рис. 1); после введения электрона в состоянии  $\alpha$  жидкость поляризуется до величины  $q_0^{\alpha}$ , а полная потенциальная энергия системы складывается из энергии поляризации жидкости  $-\frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k q_{k0}^2$ , энергии эле-

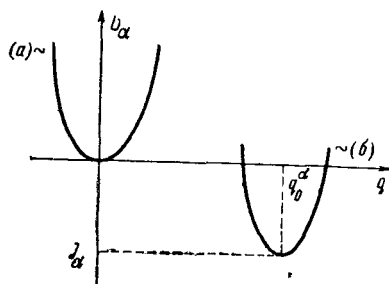


Рис. 1

ктрона в поляризованной жидкости  $-\varepsilon_{\alpha}(q_0^{\alpha})$  и энергии колебательного движения жидкости вблизи равновесного состояния  $-\frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k (q_k - q_{k0}^{\alpha})^2$ . Из этой картины видно,

что принятое нами приближение (2.15) соответствует такому случаю, когда можно не учитывать изменение частот колебаний диполей за счет взаимодействия электрона с жидкостью.

Для того, чтобы воспользоваться теорией возмущений для непрерывного спектра, будем считать, что  $\omega_k = p_k \Omega_0$ , где  $p_k$  — целые числа, а  $\Omega_0 \rightarrow 0$ . Опуская длинные вычисления<sup>12-14</sup>, приведем выражение для вероятности электронного перехода в единицу времени:

$$w_{\alpha \rightarrow \alpha'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\alpha'\alpha}|^2 e^{\frac{J_{\alpha} - J_{\alpha'}}{2kT} - \sum_k z_k \operatorname{ch} \frac{\hbar\omega_k}{2kT}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin m\Omega_0 t}{\pi \hbar m \Omega_0} e^{-\frac{m\hbar\Omega_0}{2kT}} \sum_{l_k}' \prod_k I_{l_k}(z_k). \quad (2.17)$$

Здесь мы ввели следующие обозначения:  $V_{\alpha'\alpha}$  — матричный элемент возмущения, т. е. либо  $L_{\alpha'\alpha}$ , либо  $H'_{\alpha'\alpha}$ , в зависимости от того, что из них существеннее;  $z_k = \frac{1}{2} (q_{k0}^{\alpha} - q_{k0}^{\alpha'})^2 \operatorname{csch} \frac{\hbar\omega_k}{2kT}$ ;  $I_l(z)$  — функция Бесселя мнимого аргумента порядка  $l$ ; наконец, штрих при суммировании означает отбор таких  $l_k$  из всех целочисленных значений, чтобы  $\sum_k \hbar\omega_k l_k = J_{\alpha'} - J_{\alpha} + m\hbar\Omega_0$ .

При выводе этой формулы было использовано единственное предположение



$t < \frac{1}{\Omega_0} \rightarrow \infty$ . Физический смысл этого условия состоит в том, что рассматриваются достаточно малые времена, чтобы согласно соотношению неопределенности  $\Delta E \sim \frac{\hbar}{t} \gg \hbar\Omega_0$ , т. е. чтобы не чувствовалась дискретность энергетического спектра. Из точной формулы (2.17) можно получить асимптотическое выражение для случая, когда дисперсия спектра частот очень мала ( $p_k \approx p_0 = \frac{\omega_k}{\Omega_0} \rightarrow \infty$ ). Поскольку мы предполагаем, что вид дисперсии не играет роли, выберем  $p_{k_1} = p_0$  и  $p_{k_2} = p_0 + 1$  ( $k_1 \neq k_2$ ). При этом деление всех  $k$  на  $k_1$  и  $k_2$  практически произвольное. Если воспользоваться асимптотическими свойствами  $I_m(z)$ , можно показать, что

$$\omega_{\alpha \rightarrow \alpha'} \approx \frac{2\pi |V_{\alpha'\alpha}|^2}{\hbar^2 \omega_0} e^{\frac{J_{\alpha} - J_{\alpha'}}{2kT} - \frac{E_s}{\hbar\omega_0} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_0}{2kT}} I_{m_0} \left( \frac{E_s}{\hbar\omega_0} \operatorname{csch} \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right); \quad \hbar\omega_0 \ll \sqrt{kTE_s}. \quad (2.18)$$

Введенный здесь параметр  $E_s = \frac{1}{2} \sum \hbar\omega_0 (q_{k_0}^{\alpha} - q_{k_0}^{\alpha'})^2$  имеет смысл энергии «реорганизации» (или «переполаризации») жидкости в результате электронного перехода, а  $m_0 = \frac{J_{\alpha} - J_{\alpha'}}{\hbar\omega_0}$ .

Особенно простой вид принимает эта формула в случае высоких температур, когда  $\hbar\omega_0 < kT$ :

$$\omega_{\alpha \rightarrow \alpha'} = \left( \frac{\pi}{\hbar^2 kTE_s} \right)^{1/2} |V_{\alpha'\alpha}|^2 e^{-\frac{E_a}{kT}}; \quad kT > \hbar\omega_0, \quad (2.19)$$

где энергия активации  $E_a$  дается формулой:

$$E_a = \frac{(J_{\alpha'} - J_{\alpha} + E_s)^2}{4E_s}. \quad (2.20)$$

Таким образом формула типа теории переходного состояния у нас действительно получается, но только при условии  $kT > \hbar\omega_0$ .

Преимущество модели  $\omega_k = \omega_0$ , т. е. когда движение диполей можно характеризовать единственной частотой, состоит в том, что в этом случае вместо многих координат  $q_k$  удается ввести одну эффективную координату  $q$  (строгое математическое доказательство этого можно найти в работе<sup>15</sup>). При этом мы уже имеем дело лишь с одномерными потенциальными кривыми  $U_{\alpha}(q)$  и поэтому можно воспользоваться теорией Ландау — Зинера для адиабатических электронных переходов, если движение тяжелых частиц (диполей) описывать классически. Опуская несложные математические выводы, изложим физические результаты, которые получаются в интересующем нас случае. На рис. 2 пунктиром изображены два электронных терма, соответствующих двум электронным состояниям  $\alpha$  и  $\alpha'$ , между которыми происходит переход. В точке пересечения термов  $q^*$  электронное состояние двукратно вырождено, т. е. двум различным состояниям  $\alpha$  и  $\alpha'$  соответствует одна и та же энергия  $\varepsilon_{\alpha}(q^*) = \varepsilon_{\alpha'}(q^*)$  [это следует из (2.13)]. Однако, при учете возмущения  $V_{\alpha'\alpha}$  это вырождение снимается и возникает резонансное расталкивание термов в точке  $q^*$ . (См. сплошную кривую на рис. 2). Если возмущение  $|V_{\alpha'\alpha}|^2$  мало по сравнению с некоторым критическим значением

$|V_{кр}|^2 = \hbar\omega_0 \left( \frac{kTE_s}{\pi^3} \right)^{1/2}$ , то можно полагать, что система, первоначально находящаяся на терме  $U_\alpha$ , неадиабатически перескакивает на терм  $U_{\alpha'}$ , лишь после многократного прохождения через точку пересечения. Если же  $|V_{\alpha'\alpha}| \gg |V_{кр}|$ , раздвижение термов в точке  $q^*$  будет велико и переход с терма  $U_\alpha$  на терм  $U_{\alpha'}$  будет происходить таким образом, чтобы система

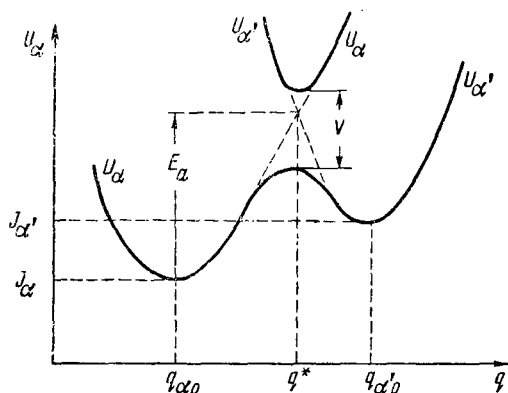


Рис. 2

все время оставалась на нижнем терме — это так называемые адиабатические переходы. Расчет вероятности перехода в единицу времени квазиклассическим методом Ландау — Зинера приводит для неадиабатических переходов к формуле высокотемпературного приближения (2.19); в случае адиабатических переходов получается формула:

$$\omega_{\alpha \rightarrow \alpha'} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2.21)$$

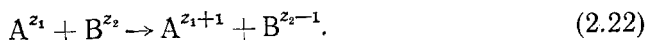
где энергия активации  $E_a$  приблизительно та же, что и в

(2.20), т. е. равняется расстоянию от точки «пересечения» термов до минимума исходного терма (см. рис. 2).

В последующих изложениях мы воспользуемся развитой выше теорией для исследования ряда конкретных задач.

### 3. Теория окислительно-восстановительных реакций

Здесь мы рассмотрим окислительно-восстановительные реакции, протекающие в жидкости по электронному механизму, т. е. когда в элементарном акте не происходит разрыв или образование каких-либо химических связей. Схематически такую реакцию можно записать в виде:



Все реакции мы будем делить на быстрые и медленные. Чтобы понять смысл такой классификации, рассмотрим два иона, участвующих в реакции типа (2.22). Прежде всего введем понятие о реакционном объеме, как об области, внутри которой должны находиться ионы  $A^{z_1}$  и  $B^{z_2}$ , для того чтобы мог произойти электронный переход от  $A^{z_1}$  к  $B^{z_2}$ . Если время пребывания ионов в реакционной области  $\tau_g$  значительно больше времени между электронными переходами  $\tau_e$ , то такие реакции будем называть быстрыми, или протекающими по диффузионному механизму. Поскольку при каждом «столкновении» ионов (т. е. попадании в реакционную область) успевает установиться электронное равновесие между ионами, определяющей скоростью стадией действительно будет диффузия. При этом мы предполагаем, что реакционный объем настолько мал, что по порядку величины время пребывания в нем ионов равняется времени между диффузионными перескоками  $\tau_g$ .

В настоящей работе ниже мы будем рассматривать только медленные реакции, т. е. случай, когда  $\tau_e \gg \tau_g$ . Такие реакции характеризуются тем, что электронный переход происходит лишь после многократных «столкновений» ионов. С другой стороны, именно в этом случае можно использовать

формулы теории возмущений, которые справедливы на временах  $t \ll \frac{1}{\omega_{\alpha\alpha'}} = \tau_e$ .

Действительно, поскольку ионы находятся в реакционном объеме в течение времени  $\tau_g \ll \tau_e$ , на таких временах можно считать, что вероятность электронного перехода прямо пропорциональна времени, т. е. можно не учитывать за время  $\tau_g$  обратные электронные переходы. Можно показать<sup>16</sup>, что удельная константа скорости бимолекулярной реакции (2.22) имеет вид

$$K_{AB} = \int \omega_e(R) \omega_{AB}(R) dv, \quad (2.23)$$

где  $\omega_{AB}(R)$  — вероятность нахождения ионов  $A^{z_1}$  и  $B^{z_2}$  на расстоянии  $R$ ,  $\omega_e(R)$  — вероятность электронного перехода от  $A^{z_1}$  к  $B^{z_2}$ . Благодаря условию  $\tau_g \gg \tau_e$  в качестве  $\omega_{AB}$  можно использовать равновесную функцию

распределения ионов, которая на малых расстояниях имеет вид  $e^{-\frac{z_1 z_2 e^2}{e_s k T R}}$ . Любопытно отметить, что условие медленности реакции, полученное здесь, совпадает с предположением  $\tau_g \ll \tau_e$ , сделанным в параграфе II.1, если коэффициенты диффузии ионов  $A^{z_1}$  и  $B^{z_2}$  того же порядка, что и коэффициенты самодиффузии молекул жидкости.

Все медленные реакции можно разбить на два класса: адиабатические и неадиабатические. Для первых в качестве  $\omega_e$  следует использовать формулу (2.21). В результате для константы скорости получим:

$$K_{AB} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{kT}} \cdot v_r, \quad (2.24)$$

где  $v_r$  — объем реакционной области, а  $\Delta F^\ddagger$  — свободная энергия активации, которая связана с энергией активации соотношением

$$\Delta F^\ddagger = \Delta E^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (2.25)$$

$$\Delta E^\ddagger = E_a + \frac{z_1 z_2 e^2}{e_s R_r} \quad (2.26)$$

$$\Delta S^\ddagger = k \ln \frac{\hbar \omega_0}{kT}. \quad (2.27)$$

Здесь  $E_a$  дается формулой (2.20), а  $R_r$  — среднее расстояние между ионами в реакционной области.

Для неадиабатических реакций в качестве  $\omega_e$  нужно использовать выражение (2.19), причем под  $V_{\alpha'\alpha}$  следует понимать обменный интеграл<sup>13</sup>. В результате для  $K_{AB}$  получается формула:

$$K_{AB} = \kappa \cdot \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{kT}} V_r, \quad (2.28)$$

где трансмиссионный коэффициент  $\kappa$  имеет вид:

$$\kappa = |V_{\alpha'\alpha}|^2 \left( \frac{4\pi^3}{\hbar^3 \omega_0^2 k T E_s} \right)^{1/2} = \frac{|V_{\alpha'\alpha}|^2}{|V_{кр}|^2}. \quad (2.29)$$

В таблице приведены экспериментальные данные для удельных констант скоростей различных реакций, которые обработаны с помощью формулы (2.28) и вычислены соответствующие трансмиссионные коэф-

ТАБЛИЦА

Система	Константа скорости, л/моль·сек	Энергия активации ( $E^\ddagger$ ), ккал/моль	Температура, °С	Трансмиссионный коэффициент, %
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,87	9,9	0	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	8,1	9,9	25	$4,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	1010	7,4	0	$2,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	9,7	9,1	0	$5,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{FeF}_2^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	2,5	9,5	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{FeCl}_2^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	9,7	8,8	0	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{F}(\text{SCN})_2^{2+}/\text{Fe}^{2+}$	41,5	7,9	25	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}(\text{SCN})_2^{+}/\text{Fe}^{2+}$	7,6	8,6	25	$0,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{EuCl}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$	$6,5 \cdot 10^{11} e^{-\frac{E^\ddagger}{kT}}$	20,8	25	$\sim 1$
$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	20,8	25	$\sim 1$
$\text{NpO}_2^{+}/\text{NpO}_2^{2+}$	29	8,3	0	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{MnO}_4^{-}/\text{MnO}_4^{2-}$	710	10,5	0	$\sim 1$
$\text{VOH}^{2+}/\text{VO}^{2+}$	$10^6 \cdot e^{-\frac{E^\ddagger}{kT}}$	10,7		$7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$1,9 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{E^\ddagger}{kT}}$	16,8		$\sim 1$

фициенты  $\kappa$ . Как видно из этой таблицы, большинство реакций является неадиабатическим с  $\kappa \sim 10^{-3}$ ; исключение составляют лишь 4 реакции, которые протекают по адиабатическому механизму.

В работе <sup>15</sup> была сделана попытка численной оценки  $K_{AB}$  для системы  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . В качестве  $R_r$  было использовано  $6,8 \text{ \AA}$  <sup>17</sup>;  $\omega_0$  полагалось равным  $10^{11} \text{ сек.}^{-1}$ , а для вычисления  $E_s$  была использована борновская модель. В предположении адиабатичности этой реакции было получено:  $K_{AB} = 50 \text{ л/моль·сек}$ ,  $\Delta F^\ddagger = 15,1 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta E^\ddagger = 11,5 \text{ ккал/моль}$ . Сравнение с опытными данными показывает, что эти результаты находятся в разумном согласии с экспериментом, несмотря на грубость приближения.

В заключение этого параграфа мы приведем количественную формулировку критерия медленности реакций. Согласно (2.23) и (2.28) константу скорости можно связать с  $\tau_e = \frac{1}{\omega_e}$ :

$$K_{AB} = \frac{1}{\tau_e} v_r e^{-\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_r kT}}. \quad (2.30)$$

Условие  $\tau_g \ll \tau_e$  приводит к следующему неравенству:

$$K_{AB} \ll \tau_g^{-1} \cdot v_r e^{-\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon_s R_r kT}}. \quad (2.31)$$

Зная радиус реагирующих ионов, легко оценить радиус реакционного объема  $v_r$ . В частности, если для  $R_r$  взять  $7 \text{ \AA}$ , а для  $\tau_g$  подставить в (2.31)  $10^{-9} \text{ сек.}$ , получим  $K_{AB} \ll 2 \cdot 10^6 \text{ л/моль·сек.}$

#### 4. Поглощение света анионами

Развитая выше теория может быть применена к изучению поглощения света галоидными ионами. Согласно принципу Франка — Кондона поглощаемая энергия света  $\hbar\omega_a$  равняется расстоянию между термами при фиксированной поляризации. Для вычисления среднего значения  $\hbar\omega_a$  следует усреднить  $U_\beta(q) - U_\alpha(q)$  с помощью квантовой функции распределения для одномерного осциллятора <sup>18</sup>:

$$d\omega(q) = \left( \frac{1}{\pi} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right)^{1/2} e^{-q^2 \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2kT}} dq. \quad (2.32)$$

В результате получается

$$\hbar\bar{\omega}_\beta = J_\beta - J_\alpha + E_s = \varepsilon_\beta(q_0^\alpha) - \varepsilon_\alpha(q_0^\alpha). \quad (2.33)$$

Физически это означает, что для нахождения  $\hbar\bar{\omega}_a$  следует найти основной и первый возбужденный уровень электрона при фиксированной начальной равновесной поляризации, определяемой координатой  $q_0^\alpha$ . Разность этих энергий дает среднюю энергию света, поглощаемую ионом галоида. Аналогично находится средняя энергия испускаемого света:

$$\hbar\bar{\omega}_e = J_\beta - J_\alpha - E_s = \varepsilon_\beta(q_0^\beta) - \varepsilon_\alpha(q_0^\beta). \quad (2.34)$$

Кроме  $\hbar\bar{\omega}_a$  интересно определить также ширину полосы поглощения, т. е. среднее квадратичное отклонение поглощаемой энергии света:

$$D^2 = (\hbar\bar{\omega}_a)^2 - (\hbar\omega_a)^2 = \hbar\omega_0 \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \cdot E_s, \quad (2.35)$$

или в высокотемпературном приближении

$$D^2 = (2kTE_s)^{1/2}. \quad (2.36)$$

Ширина полосы поглощения зависит от температуры как  $T^{1/2}$ . При изменении температуры от 10 до 50° ширина полосы поглощения увеличивается, как это можно вычислить из (2.36), на 7%, что довольно хорошо согласуется с экспериментальной величиной 5% <sup>19</sup>.

#### 5. Теория подвижности электронов

За последнее время в научной литературе большое внимание уделяется проблеме медленных электронов в различных жидкостях. В частности, этот вопрос широко обсуждается в радиационно-химических <sup>27</sup> и биологических <sup>28</sup> задачах. Появляются первые работы в области электрохимии, где указывается на возможность участия сольватированных электронов в кинетике. Естественно, особый интерес представляет случай, когда в качестве жидкости используется вода. Поэтому в первой части этого параграфа мы рассмотрим случай полярной среды, а в конце — приведем ряд результатов для неполярной жидкости.

Основная задача, которую мы ставим перед собой при рассмотрении полярных жидкостей, состоит в вычислении подвижности. Чтобы яснее представить физический механизм электропроводности в жидкостях, мы начнем с изложения теории подвижности электронов в полярных кристаллах.

Существует широкий класс полупроводников, свойства которых не могут быть описаны обычной зонной теорией. Эти полупроводники характеризуются активационной зависимостью подвижности от температуры:

$\mu \sim e^{-\frac{E_a}{kT}}$ . Это явление невозможно объяснить в рамках обычной зонной теории, так как тепловое движение решетки кристалла увеличивает вероятность рассеяния носителей, тем самым уменьшая подвижность. Рост подвижности с температурой наблюдается в веществах с минимальным значением подвижности. Например, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$   $\mu \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Всек}$ , а длина свободного пробега носителей тока  $\lambda$  оказывается намного меньше постоянной решетки. В противоположность зонной теории, где электропроводность связана с изменением скорости свободного электрона при рассеянии на колебаниях решетки, Иоффе<sup>20</sup> предложил рассматривать процесс переноса в указанных полупроводниках как переход электрона из данной ячейки кристалла в соседнюю. Поскольку к этому случаю заведомо применима теория, развитая в II, 2, то очевидно, что при достаточно высоких температурах, согласно формуле (2.19), мы, действительно, получим нужную температурную зависимость. Сложность, однако, состоит в том, что зонные решения являются следствием трансляционной симметрии кристалла, которая не нарушается и в рассматриваемых полупроводниках. Выяснению вопроса, каким образом происходит изменение механизма электропроводности, т. е. каким образом можно совершить корректный переход от зонных (делокализованных) электронов к локализованным состояниям, был посвящен ряд работ<sup>9, 21-26</sup>. К сожалению, за неимением места мы здесь не можем дать строгий вывод результатов теории, отметим лишь, что в этих работах был получен критерий применимости зонного и перескокочного механизмов подвижности. Как показывает расчет, при достаточно низких температурах подвижность убывает с ростом температуры, но при дальнейшем повышении температуры подвижность начинает расти экспоненциально, что в известном смысле соответствует переходу от зонного механизма к перескокочному. Описанная здесь картина справедлива лишь в случае так называемой сильной связи, когда электрон сильно взаимодействует лишь с тем атомом кристалла, у которого он находится в данный момент; иначе говоря, когда обменный интеграл для двух ближайших соседних атомов достаточно мал. По этой причине вся теория получила название теории полярона малого радиуса. (Под поляроном, как обычно, мы понимаем электрон, окруженный поляризационной «шубой» диполей.) В случае же, когда электрон слабо взаимодействует с каждым атомом кристалла (но сильно взаимодействует с поляризацией) справедлива теория полярона большого радиуса, развития Пекаром<sup>4</sup>.

Возникающая в полярных жидкостях картина значительно сложнее, чем описанная выше. Здесь возможны следующие случаи.

1. Подвижность осуществляется по механизму большого полярона, т. е. электрон слабо взаимодействует с одной молекулой растворителя. Поскольку радиус большого полярона значительно больше среднего расстояния между соседними молекулами жидкости, то можно воспользоваться континуальной моделью жидкости и никакого отличия от обычной теории Пекара мы не получим.

2. Подвижность определяется зонным поляроном малого радиуса. Такая ситуация может возникнуть в случае, если длина корреляции между молекулами жидкости (т. е. расстояние ближнего порядка) будет больше длины свободного пробега полярона.

3. И, наконец, возможен вариант, когда справедлив перескокочный механизм для поляронов малого радиуса. В этом случае различие между жидкостью и кристаллом, естественно, исчезает. В виду простоты можно привести выражение для подвижности:

$$u = \frac{ea^2 |V|^2}{\hbar kT} \left( \frac{\pi}{kTE_s} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_s}{4kT}}, \quad (2.37)$$

где  $a$  — среднее расстояние между молекулами жидкости,  $V$  — обменный интеграл, а  $E_s$  — по-прежнему является энергией «переполаризации». Если перескок электрона происходит адиабатически, то

$$u = \frac{ea^2}{kT} \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_s}{4kT}}. \quad (2.38)$$

Формулы (2.37) и (2.38) легко интерпретируются с помощью соотношения Эйнштейна  $u = \frac{eD}{kT}$ , если ввести коэффициент диффузии электрона

$$D_{\text{адиаб}} = \frac{a^2}{\tau_e}; \quad D_{\text{неадиаб}} = \kappa \frac{a^2}{\tau_e}. \quad (2.39)$$

Интересно отметить, что окислительно-восстановительные реакции, протекающие в жидкости, могут привести к возникновению электронной компоненты электропроводности наряду с ионной компонентой. На это обстоятельство впервые обратил внимание А. Н. Фрумкин. Поскольку в II, 3 мы рассматривали лишь медленные реакции ( $\tau_e \gg \tau_g$ ), очевидно, что вклад электронной компоненты в полную электропроводность будет мал. Как показывает несложный расчет удельная электропроводность равна

$$\sigma_e = \frac{e^2 c^2 R_r^2 K_{AB}}{6 kT} \quad (2.40)$$

В заключение этой главы мы рассмотрим поведение электронов в неполярных жидкостях. Расчет подвижности в такой системе представляет очень большую трудность, поэтому в настоящем обзоре мы ограничимся лишь исследованием структуры энергетического спектра электрона. Как это будет показано ниже, знание спектра качественно объясняет и механизм электропроводности в неполярных жидкостях.

Для удобства расчета мы будем рассматривать одномерную модель жидкости<sup>29</sup>, т. е. цепочку из тождественных атомов, расположенных практически неупорядоченно. Поскольку концентрация электронов предполагается очень малой, расчет можно производить в одноэлектронном приближении. Гамильтониан задачи записывается в виде:

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + \sum_i u(x - R_i), \quad (2.41)$$

где первый член есть кинетическая энергия электрона, а  $u(x - R_i)$  — энергия взаимодействия электрона с  $i$ -тым атомом жидкости. Величины  $R_i$  мы будем рассматривать как случайные, распределенные по известной функции распределения  $\Phi(R_1, \dots, R_N)$ . На самом деле, конечно, вид  $\Phi$  не известен, поскольку теории жидкости в настоящее время не существует. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением лишь некоторых правдоподобных моделей жидкости, позволяющих получить обозримый результат. Таким образом, наша задача состоит в определе-

нии усредненного по  $\Phi$  спектра гамильтониана (2.41) со случайными параметрами  $R$ . Наиболее удобным математическим аппаратом для решения этой проблемы является метод функций Грина, хорошо известный в квантовой теории поля и статистике. Известно<sup>30</sup>, что средняя плотность уровней связана с функцией Грина соотношением

$$\left\langle \frac{dn}{dE} \right\rangle = \frac{1}{\pi} \text{Im} S p \langle G \rangle \quad (2.42)$$

Под  $\text{Im}$  здесь понимается мнимая часть от шпура  $\langle G \rangle$  (угловые скобки означают усреднение по случайным  $R_i$ ). Гамильтониан (2.41) удобно представить в виде  $H = \langle H \rangle + V$ , где  $V = H - \langle H \rangle$  есть отклонение  $H$  от  $\langle H \rangle$ . При определенных условиях  $V$  можно рассматривать

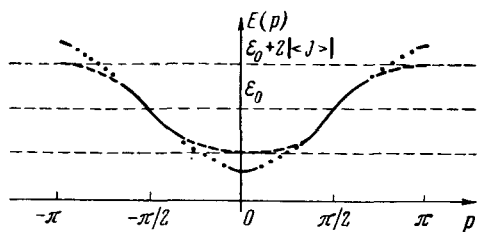


Рис. 3

как малое и решать задачу по теории возмущений. В нулевом приближении по  $V$  получается обычный спектр для одномерного кристалла в приближении сильной связи:

$$E_0(p) = \varepsilon_0 + 2 \langle J \rangle \cos p, \quad (2.43)$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия электрона в изолированном атоме жидкости;  $\langle J \rangle$  — среднее значение обменного интеграла и  $p$  — квазиимпульс электрона. Зависимость  $E_0(p)$  показана на рис. 3 пунктирной кривой. Учет возмущения  $V$  в первом приближении приводит к двум эффектам. Во-первых, к изменению вида спектра внутри старой зоны (см. рис. 3 — сплошная кривая):

$$E(p) \approx \varepsilon_0 + 2 \langle J \rangle \left( 1 - \frac{\langle I^2 \rangle}{2 \langle J \rangle^2} \right) \cos p, \quad (2.44)$$

где  $\langle I^2 \rangle = \langle (J - \langle J \rangle)^2 \rangle$  представляет дисперсию обменного интеграла. Во-вторых, состояние с квазиимпульсом  $p$  начинает затухать во времени, причем время затухания  $\tau$  оказывается равным

$$\tau_p^{-1} = \gamma_p = \frac{\langle I^2 \rangle}{|\langle J \rangle \sin p|} (1 + \cos^2 p) \quad (2.45)$$

Анализ формулы (2.45) показывает, что полученные по теории возмущений результаты справедливы при достаточно малых дисперсиях:

$$\langle I^2 \rangle \ll \langle J \rangle^2. \quad (2.46)$$

Для того, чтобы условию (2.46) придать более реальный смысл, можно произвести оценку, полагая, что  $J(R) \sim e^{-R/R_0}$ . Кроме того будем считать, что корреляция существует лишь между положениями двух ближайших атомов жидкости. Не выбирая конкретный вид  $\Phi(R)$ , будем считать, что отклонение  $R$  от среднего значения мало и порядка  $l$ . Тогда условие (2.46) сводится к требованию

$$l \ll R_0. \quad (2.47)$$

Кроме этого условия на самом деле возникает еще одно

$$p^2 \gg \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle J \rangle^2}. \quad (2.48)$$



Неравенство (2.48) непосредственно вытекает из сравнения (2.43) и (2.45). Это условие означает, что теория возмущений не справедлива вблизи края зоны<sup>30</sup>. Используя улучшенную теорию возмущений можно показать, что на самом деле происходит смещение старого края зоны в сторону расширения, причем вид спектра у нового края зоны имеет вид (см. рис. 3 пунктирную кривую вблизи нового края зоны):

$$E(p) \approx \varepsilon_0 + 2 \langle J \rangle \left\{ 1 + \left( \frac{\langle I^2 \rangle}{\sqrt{2} \langle J \rangle^2} \right)^{2/3} - \frac{p^2}{3} \right\}, p^3 \ll \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle J \rangle^2} \quad (2.49)$$

Из этой формулы вытекает, что благодаря наличию дисперсии средняя ширина зоны возрастает на величину порядка  $\left( \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle J \rangle^2} \right)^{2/3}$  и что эффек-

тивная масса в новой зоне отличается от таковой, вычисленной в старой зоне по формуле (2.43):

$$m_{\text{эфф}} = \frac{3}{2} m_{\text{эфф}}^0 \quad (2.50)$$

Наличие множителя  $3/2$  в этой формуле связано с неаналитической зависимостью  $E(p)$  от малого параметра  $\varepsilon = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle J \rangle^2}$  ( $E(p) \sim \varepsilon^{1/3}$ )

Естественно, наибольший интерес представляет случай, когда дисперсия обменного интеграла велика, т. е. выполняется условие [см. (2.47)]:

$$l \gg R_0 \quad (2.51)$$

В этом случае метод теории возмущений уже неприменим, но оказалось возможным произвести частичное суммирование в выражении для функции Грина. После отбора главных членов получилось уравнение для определения электронного спектра:

$$\begin{aligned} E(p) - \varepsilon_0 = 2(E(p) - \varepsilon_0) & \left\langle \frac{J^2(R)}{(E(p) - \varepsilon_0)^2 - J^2(R)} \right\rangle + \\ + 2(E(p) - \varepsilon_0)^2 & \left\langle \frac{J(R)}{(E(p) - \varepsilon_0)^2 - J^2(R)} \right\rangle \cos p \end{aligned} \quad (2.52)$$

Это уравнение также получено в предположении, что все обменные интегралы некоррелированы, но параметр  $\varepsilon = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle J \rangle^2}$  уже считался много

больше единицы. Решить уравнение (2.52) можно только в случае, если известна бинарная функция распределения атомов жидкости. Для получения конечных выражений мы воспользовались простой моделью:

$$\Phi(R) = \begin{cases} 0, & |R - a| > l, \\ \frac{1}{2l}, & |R - a| < l \end{cases}$$

где  $a$  — среднее расстояние между атомами жидкости. В результате для спектра получили следующую формулу:

$$\begin{aligned} E_{\text{в}}(p) &= \varepsilon_0 + |J_m| \left( 1 \pm e^{-\frac{R_0}{2l(1-\cos p)}} \right) \\ E_{\text{н}}(p) &= \varepsilon_0 - |J_m| \left( 1 \pm e^{-\frac{R_0}{2l(1+\cos p)}} \right) \end{aligned} \quad (2.53)$$

где  $E_v$  и  $E_n$  относятся к верхней и нижней зоне (см. сплошную кривую на рис 4), а  $J_m$  обозначает максимальное значение обменного интеграла, соответствующее минимальному расстоянию между атомами  $R_{\min} = a - l$ . При выводе (2.53) полагалось, что  $J(R) \sim e^{-R/R_0}$ .

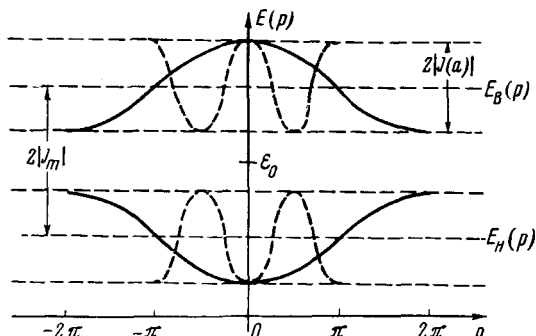


Рис. 4

Из (2.53) следует, что расстояние между центрами верхней и нижней зоны равняется  $2|J_m|$ , а ширина каждой из зон  $E_v$  и  $E_n$  равна  $2|J(a)|$ , т. е. обменному интегралу, вычисленному для среднего расстояния  $a$ . Чтобы выяснить физический смысл полученного результата, сравним формулы (2.53) со спектром, вычисленным для периодической цепочки, которая изображена на рис. 5. Эта задача решается точно и оказывается, что спектр имеет вид (см. пунктирную кривую на рис. 4):

$$E_v^0 = \epsilon_0 + \sqrt{(J_1 + J_0)^2 - 4J_1J_0 \cos^2 p}, \quad (2.54)$$

$$E_n^0 = \epsilon_0 - \sqrt{(J_1 + J_0)^2 - 4J_1J_0 \cos^2 p}.$$

Здесь  $J_1$  соответствует обменному интегралу для 1 и 2 частицы, а  $J_0$  — для 2 и 3 частиц (см. рис. 5). Расстояние между центрами зон  $E_v^0$  и  $E_n^0$  равняется  $2\sqrt{J_1^2 + J_0^2} \approx 2|J_1|$ , т. к.  $|J_1| \gg |J_0|$ , а ширина каждой из зон есть  $2|J_0|$ . Сравнение формул (2.53) и (2.54) показывает, что в средний спектр электрона при больших дисперсиях

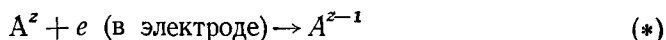


Рис. 5

дают главный вклад такие конфигурации атомов, когда происходит максимальное сближение двух атомов жидкости. Такая картина наводит на мысль, что и при расчете подвижности тоже будут существенны такие конфигурации атомов. Это в каком-то смысле соответствует электронным перескокам между двумя атомами. Нетрудно видеть, что и температурная зависимость подвижности имеет качественное соответствие с рассмотренным в начале этого параграфа случаем поляронов малого радиуса. Действительно, согласно (2.45), при низких температурах с ростом температуры дисперсия растет, а  $\tau_p$  уменьшается; следовательно подвижность  $u \sim \frac{e\tau_p}{m_{\text{эфф}}}$  также убывает. С другой стороны, при больших дисперсиях рост температуры, по-видимому, должен приводить к увеличению перескоков, т. е. подвижности.

### III. ТЕОРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

С точки зрения теоретического изучения простейшими электродными реакциями являются реакции вида



где  $A^z$  и  $A^{z-1}$  — ионы зарядности  $z$  и  $z-1$ , соответственно.

Электродный процесс имеет несколько стадий. Ниже всюду рассматриваются только такие процессы, для которых замедленной и, следовательно, скоростью определяющей стадией является разряд иона на электроде. Феноменологическая теория замедленного разряда для реакций типа (\*) на металлическом электроде была построена Фрумкиным<sup>31</sup>.

В работах Левича, Вдовина и Мямлина<sup>32, 33</sup> феноменологическая теория замедленного разряда была распространена на реакции на полупроводниковом электроде. Первые попытки построения количественной микроскопической теории окислительно-восстановительных реакций типа (\*) были даны в работах Рендлеса<sup>35</sup> и Хаша<sup>36</sup>. В работах Геришера<sup>37</sup> рассматривались гетерогенные реакции, сопровождающиеся незначительным изменением внутренней координационной сферы иона. Изучая окислительно-восстановительные реакции, протекающие на металлическом и полупроводниковом электродах, Геришер полагал, что энергия активации главным образом обусловлена смещением атомов, находящихся в первой координационной сфере иона. Хотя это представление правильно передает физическую картину, оно не привело к количественным результатам.

Значительно больше количественных результатов было получено при рассмотрении гетерогенных окислительно-восстановительных реакций, которые не сопровождаются адсорбцией реагентов, образованием или разрывом каких-либо химических связей и в процессе которых не происходит изменений в первой координационной сфере иона. Только такие реакции и будут рассматриваться ниже. Теория этих реакций была развита в работах Маркуса<sup>38-40</sup> и Догонадзе, Чизмаджева и Кузнецова<sup>41-49</sup>. Как было отмечено в начале этой статьи, Маркус использовал термодинамический метод. Наряду с некоторыми достоинствами этот метод в применении к гетерогенным реакциям обладает тем дефектом, что не позволяет вычислить ток обмена.

В работах<sup>41-49</sup> был использован тот же метод, что и при рассмотрении гомогенных реакций (см. гл. II). Ниже будут изложены основные результаты этих работ.

#### 1. Расчет элементарного акта разряда ионов на электроде и общие кинетические соотношения

Рассмотрим систему, состоящую из электрода, полярного растворителя, иона  $A^z$  и электрона, который может принадлежать либо иону, либо электроду. Вероятность электронного перехода в этой задаче определяется формулой (2.19), причем в этой формуле под  $V$  следует понимать обменный интеграл, а  $J_s$  и  $J_f$  определяются из следующих выражений

$$J_s = \varepsilon_{z-1} - e\varphi(R) - \frac{\varepsilon_s - 1}{8\pi e_s} \int D_{0z-1}^2 dv, \quad (3.1)$$

$$J_f = \varepsilon_f - e\varphi_s - U_0 - \frac{\varepsilon_s - 1}{8\pi\varepsilon_s} \int D_{0z}^2 dv, \quad (3.2)$$

где  $\varepsilon_{z-1}$  — энергия электрона в изолированном ионе  $A^{z-1}$ ,  $\varphi(R)$  — потенциал в точке, где расположен разряжающийся ион,  $\varphi_s$  — потенциал электрода,  $U_0$  — глубина потенциальной ямы электрона в электроде (см. рис. 6),

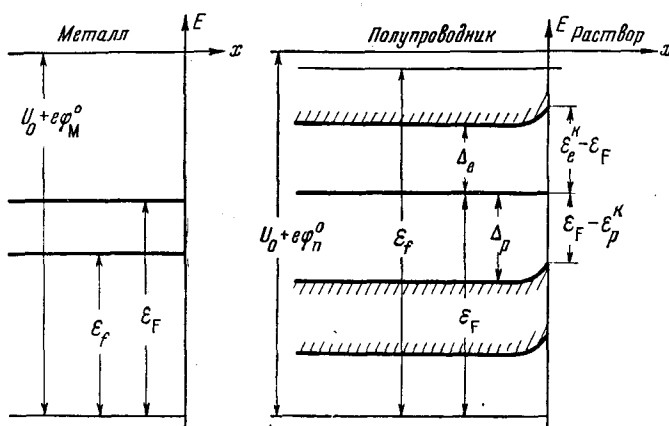


Рис. 6

$J_f$  — уровень электрона в электроде,  $D_{0z}$  ( $D_{0z-1}$ ) индукции ионов  $A^z$  ( $A^{z-1}$ ).  $\varepsilon_s$  и  $J_f$  имеют тот же смысл, что и в случае гомогенных реакций (гл. II), однако в случае гетерогенных реакций необходимо включить в  $J_s$  энергию взаимодействия электрона с электронной поляризацией растворителя, поскольку эта величина отсутствует в  $J_f$  и, следовательно, не сохраняется в процессе электронного перехода. В (3.1) — (3.2) индекс  $s$  соответствует случаю, когда электрон находится в растворе, а  $f$  — случаю, когда электрон находится в электроде на энергетическом уровне  $\varepsilon_f$ .

Полученные выражения для вероятности электронного перехода позволяют перейти к вычислению тока, протекающего в системе электрод — раствор. Плотность тока можно написать в виде

$$i = i_a - i_k,$$

где  $i_a$  — анодный ток, связанный с переходом электрона из раствора на электрод,  $i_k$  — катодный ток. Всюду в дальнейшем будем считать, что все ионы разряжаются на электроде независимо друг от друга. Это значит, что выражение, скажем, для анодного тока можно получить следующим образом. Нужно вероятность электронного перехода из раствора на энергетический уровень электрода  $\varepsilon_f$  умножить на концентрацию соответствующих ионов в данной точке раствора  $c_{z-1}(x)$  и на вероятность того, что соответствующий энергетический уровень электрода не занят  $1 - n(\varepsilon_f)$ . Полученное выражение нужно затем проинтегрировать по всем возможным состояниям электрона в электроде и по всем координатам иона в растворе. Аналогично можно получить выражение и для  $i_k$

$$i_a = e \int_0^\infty c_{z-1}(x) dx \int \omega_{sf}(x) [1 - n(\varepsilon_f)] \rho_f d\varepsilon_f, \quad (3.3)$$

$$i_k = e \int_0^{\infty} c_z(x) dx \int w_{fs} n(\epsilon_f) \rho_f d\epsilon_f, \quad (3.4)$$

где  $n(\epsilon_f)$  — функция распределения электронов по энергиям в электроде,  $\rho_f$  — плотность энергетических состояний в электроде. Здесь следует отметить, что задача нахождения тока распадается фактически на две: первая задача состоит в нахождении вероятности того, что ион находится на расстоянии  $x$  от электрода, т. е. нахождение величин  $c_z(x)$  и  $c_{z-1}(x)$ ; вторая задача состоит в отыскании  $w_{sf}(w_{fs})$ . Решение второй задачи было рассмотрено выше. Нахождение вероятности подхода иона на данное расстояние к электроду представляет собой сложную статистическую проблему, которая в настоящее время до конца еще не решена. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться какой-либо приближенной теорией, скажем теорией Гуи — Штерна. В рамках теории, развитой в II, 2, можно показать, что вероятность прямого и обратного перехода связаны соотношением

$w_{sf} = w_{fs} e^{\frac{J_s - J_f}{kT}}$ . Воспользовавшись этим соотношением, запишем результирующий ток в виде<sup>44</sup>

$$i = e \int_0^{\infty} dx \int d\epsilon_f \rho_f n(\epsilon_f) c_z w_{fs}(x) \left\{ \frac{c_{z-1}(x)}{c_z(x)} \cdot \frac{1 - n(\epsilon_f)}{n(\epsilon_f)} \cdot e^{\frac{J_s - J_f}{kT}} - 1 \right\} \quad (3.5)$$

Для упрощения дальнейших расчетов будем считать, что токи невелики, так чтобы для  $c_{z-1}$  и  $c_z$  можно было бы пользоваться равновесным распределением Больцмана. Кроме того будем для простоты пренебрегать отклонением от равновесия в электроде так, чтобы для  $n(\epsilon_f)$  можно было пользоваться обычной функцией распределения Ферми. При небольших токах это всегда можно сделать для металлов и собственных полупроводников, а также для примесных полупроводников в том случае, если ток неосновных носителей через границу полупроводника мал по сравнению с их предельным диффузионным током. Формулы легко обобщаются на случай отклонения от равновесия в полупроводнике<sup>45,49</sup>, которое становится существенным при больших токах и особенно при облучении полупроводника светом (см. также III, 5). При указанных предположениях выражение (3.5) можно переписать в виде

$$i = i_k \left( \exp \left\{ \frac{e\varphi_s - (\alpha_{z-1} - \alpha_z) + \epsilon_{z-1} - (\epsilon_F - U_0) - kT \ln \frac{c_z}{c_{z-1}}}{kT} \right\} - 1 \right), \quad (3.6)$$

где  $\epsilon_F$  — уровень Ферми в электроде,  $c_z(c_{z-1})$  — концентрация ионов  $A^z(A^{z-1})$  в объеме раствора при  $x \rightarrow \infty$ ; потенциал раствора принят за нуль. Величины  $\alpha_{z,z-1} = \frac{\epsilon_s - 1}{8\pi\epsilon_s} \int D_{0z,z-1}^2 dv$  есть энергии гидратации ионов

$A^{z,z-1}$  в борновском приближении<sup>50</sup>.

С помощью (3.6) из условия равенства нулю полного тока легко получить выражение для равновесной разности гальвани-потенциалов на границе полупроводник — раствор<sup>44</sup>

$$e\varphi_s^0 = (\alpha_{z-1} - \alpha_z) - \epsilon_{z-1} + (\epsilon_F - U_0) + kT \ln \frac{c_z}{c_{z-1}}. \quad (3.7)$$

Как видно из (3.7) равновесный гальвани-потенциал зависит от свойств электрода ( $e_F - U_0$ ), от свойств ионов ( $e_{z-1}$ ,  $\Delta\alpha$ ) и их концентрации и от свойств растворителя ( $\Delta\alpha$ ).

Выражение для  $\varphi_s^0$  можно получить также и из термодинамического цикла<sup>42</sup>. На рис. 7 изображены все этапы цикла. В условиях равновесия работа на этапах 1, 5 и 7 равна нулю. Работа на этапах 2 и 4 равна:

$$\bar{\mu}_{z-1} = \psi_{z-1} + kT \ln c_{z-1}; \quad \bar{\mu}_z = \psi_z + kT \ln c_z, \quad (3.8)$$

где  $\psi_{z-1} = kT \ln N + \alpha_{z-1}$ ;  $\psi_z = kT \ln N + \alpha_z$ ;  $N$  — число частиц растворителя.

Обозначая через  $\alpha_m^e = e_s \varphi_0 + U_0 - e_F$  работу выхода электрона из электрода и приравнявая нулю работу замкнутого цикла, получим

$$-\bar{\mu}_{z-1} - e_{z-1} + \bar{\mu}_z - e \varphi_s^0 - \alpha_m^e = 0 \quad (3.9)$$

где  $e_s \varphi_0$  — скачок потенциала на границе электрод — газ, а  $\varphi_s^0$  равновесный вольта-потенциал электрода. Равновесный гальвани-потенциал на границе электрод — раствор равен

$$\varphi_s^0 = \varphi_v^0 - e_s \varphi_0. \quad (3.10)$$

Используя формулы (3.8) — (3.10), придем к выражению (3.7).

Введем перенапряжение  $\eta$  согласно формуле

$$\eta = \varphi_s - \varphi_s^0 \quad (3.11)$$

Тогда (3.6) можно переписать в виде

$$i = i_k (e^{\frac{e\eta}{kT}} - 1). \quad (3.12)$$

Кроме того из (3.12) следует, что

$$i_a = i_k e^{\frac{e\eta}{kT}} \quad (3.13)$$

Из самого вывода формул (3.7), (3.12) и (3.13) следует, что они справедливы как для металлического, так и для полупроводникового электродов.

Полученные выше формулы являются весьма общими. Для получения более конкретных выражений сделаем следующее приближение: вероятность перехода очень быстро убывает с увеличением расстояния от иона до электрода. Поэтому естественно ввести понятие эффективной реакционной области толщиной  $l$ , в которой происходит разряд. Тогда интеграл по координате в формулах (3.3) — (3.4) будет приближенно равен произведению  $l$  на значение подынтегральной функции в некоторой промежуточной точке  $x = \delta$ , которая имеет смысл наиболее вероятного расстояния, с которого происходит разряд. Практически величина  $\delta$  должна быть, по-видимому, отождествлена с толщиной слоя Гельмгольца.

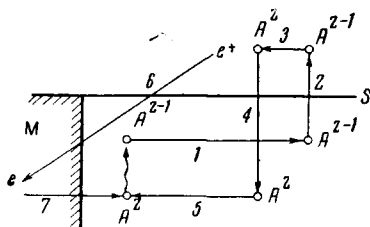


Рис. 7

## 2. Кинетика на металлических электродах

Для получения конкретных выражений для тока на металлическом электроде нужно в выражениях (3.3) — (3.4) произвести интегрирование по состояниям электрона в металле. Поскольку в металле все состояния, лежащие ниже уровня Ферми заняты, а все состояния, лежащие выше уровня Ферми, свободны, то интегрирование в (3.3) нужно вести в пределах от  $\epsilon_F$  до  $U_0$ , а в (3.4) от 0 до  $\epsilon_F$ . Вчисления приводят<sup>42</sup> к следующему выражению для анодного тока

$$i_a = \left( \frac{\pi e^2 k T}{\hbar^2 E_s} \right)^{1/2} \cdot \rho_f c_{z-1}(\delta) l |V|^2 \exp \left\{ - \frac{\left( e\varphi(\delta) + kT \ln \frac{c_{z-1}}{c_z} + E_s - e\eta \right)^2}{4E_s k T} \right\}, \quad (3.14)$$

где  $\varphi(\delta)$  — потенциал в растворе в точке  $\delta$  (практически  $\psi_1$  — потенциал). Аналогично вычисляется  $i_k$ .

Как видно из (3.14), зависимость  $\ln i_a$  от  $\eta$ , вообще говоря, не является тафелевской. Однако, если  $e\eta$  мало по сравнению с  $E_s$ , то квадратную скобку можно раскрыть и пренебречь малыми квадратичными членами (величина  $e\varphi'(\delta) + kT \ln \frac{c_{z-1}}{c_z}$  обычно значительно меньше  $E_s$ ). Тогда выражение для полного тока будет иметь тафелевский вид (при условии что скачок потенциала  $\varphi'(\delta)$  равен равновесному)

$$i = i_0 \left( e^{\frac{e\eta}{2kT}} - e^{-\frac{e\eta}{2kT}} \right), \quad (3.15)$$

где ток обмена равен

$$i_0 = \left( \frac{\pi e^2 k T}{\hbar^2 E_s} \right)^{1/2} \rho_f l |V|^2 \sqrt{c_{z-1}(\infty) c_z(\infty)} e^{-\frac{E_s}{4kT} - \frac{(2z-1)e\varphi'(\delta)}{2kT}}. \quad (3.16)$$

В этом случае коэффициент переноса  $\alpha$ , определяемый соотношением

$$\alpha = - \frac{kT}{e} \frac{d \ln i_k}{d\eta} \quad (3.17)$$

равен  $1/2$ .

**Правило Бренстеда.** При выводе формулы Тафеля обычно используется полуэмпирическое правило Бренстеда<sup>31</sup>, согласно которому

$$E^\ddagger(\eta) - E^\ddagger(\eta = 0) = -\beta [\Delta J(\eta) - \Delta J(\eta = 0)]$$

где  $E^\ddagger$  — энергия активации, а  $\Delta J$  — теплота реакции (в нашем случае  $\Delta J$  равно разности минимумов потенциальных кривых системы в начальном и в конечном состояниях). Это соотношение эквивалентно правилу Поляны<sup>34</sup>, сформулированному им для газовых реакций. В рассматриваемой здесь теории правило Бренстеда действительно имеет место<sup>44, 47, 49</sup>, для  $e\eta < \sqrt{4E_s k T}$ , причем для металлического электрода величина  $\beta$  равна  $1/2$ . Отметим, однако, что правило Бренстеда выполняется здесь лишь при достаточно малых перенапряжениях. При значительных перенапряжениях это правило нарушается, что является следствием отклонения вольтамперной характеристики от тафелевской зависимости.

В этой связи представляет интерес сопоставить результаты теории с экспериментальными данными, полученными относительно недавно в работах Фрумкина и его сотрудников<sup>63</sup>. В этих работах было проведено исследование реакций электровосстановления анионов на металлических электродах. При этом было обнаружено отклонение от тафелевской зависимости. Из исследованных реакций требованиям теории, по-

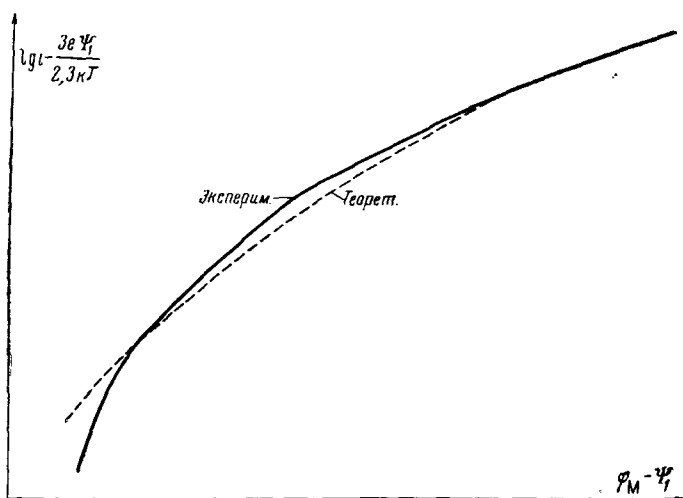


Рис. 8

видимому, удовлетворяет лишь реакция электровосстановления ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Сравнение теоретической и экспериментальной кривых (рис. 8) показывает качественное согласие теории с опытом. Теоретическая кривая является более плавной чем экспериментальная. Наибольшее расхождение теоретической и экспериментальной кривых имеет место в области таких потенциалов, когда могут вступать в силу другие эффекты (например, образование ионных пар). Особенностью этой реакции является то, что ион  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  довольно большой, и величина  $E_s$  относительно невелика. Поэтому, согласно предсказаниям теории, уже при не очень больших перенапряжениях должно наблюдаться отклонение от формулы Тафеля, что в действительности имеет место на опыте.

Следует отметить, что в полученные выражения для тока не входит равновесный потенциал, а входит лишь отклонение от равновесного потенциала. Иными словами в формулы для токов не входят величины, зависящие от работы выхода электрона из металла, и, следовательно, скорость реакции в этом смысле не зависит от работы выхода электрона из металла. Специфика различных электродов проявляется не через работу выхода, а через плотность состояний и через обменный интеграл  $V$ .

Выражения для токов (3.14) — (3.16) написаны для случая неадиабатического протекания реакции. Рассмотрение адиабатических реакций на электродах связано с некоторыми трудностями, вследствие того, что в твердом теле имеется непрерывный спектр состояний. Однако мы полагаем (хотя это пока и не доказано), что, по-видимому в адиабатическом случае эти формулы будут все же справедливы с обычной заменой  $V$  на  $V_{\text{кр}}$  (см. например (2.21)).



### 3. Кинетика на полупроводниковых электродах

Принципиально физический механизм прохождения тока на полупроводниковом электроде такой же, как и на металлическом электроде. Главная особенность полупроводника состоит в том, что уровень Ферми в полупроводнике расположен в запрещенной зоне, и заполнение энергетических уровней электронами сильно зависит от температуры и от распределения потенциала в системе. Следствие первого обстоятельства — то, что интегрирование в (3.3) — (3.4) нужно вести по зоне проводимости полупроводника и по валентной зоне. Соответствующие выражения мы будем называть электронным  $i^e$  и дырочным  $i^p$  токами. Следствие второго обстоятельства — то, что зависимость тока от потенциала и от температуры в случае полупроводника будет определяться не только (и не столько) зависимостью вероятности перехода от указанных параметров, но и зависимостью концентрации свободных носителей от указанных параметров.

Сразу отметим, что из самого вывода формул (3.12) — (3.13) следует, что они справедливы для каждой компоненты (электронной и дырочной) полного тока<sup>44, 49</sup>. Поэтому в дальнейшем мы будем приводить выражения только для катодных токов. Выражения для анодных токов легко получить, воспользовавшись указанными выше формулами.

*Полупроводник с невырожденной поверхностью.* Будем считать, что уровень Ферми не пересекается ни с одной из зон, т. е. что выполняется условие (см. рис. 6).

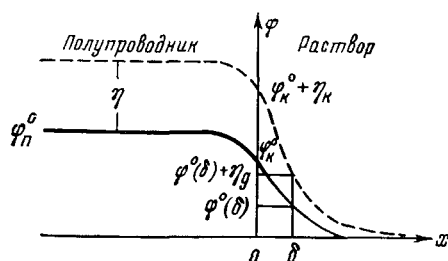


Рис. 9

$$\Delta_{e,p} - e|\varphi_n - \varphi_k| > 4kT. \quad (3.18)$$

В этом случае интегрирование в (3.4) дает<sup>47, 49</sup>

$$i_k^p = i_0^p \exp \left\{ -\beta_p \frac{e(\eta_k - \eta_d)}{kT} \right\} \exp \left\{ -\frac{ze\eta_d}{kT} \right\}; \quad (3.19)$$

$$i_k^e = i_0^e \exp \left\{ -\beta_e \frac{e(\eta_k - \eta_d)}{kT} \right\} \exp \left\{ -\frac{ze\eta_d}{kT} \right\} \exp \left\{ -\frac{e(\eta - \eta_k)}{kT} \right\}. \quad (3.20)$$

где  $i_0^e$  и  $i_0^p$  — электронный и дырочный токи обмена,

$$\beta_p = \frac{1}{2} - \frac{\epsilon_p^k - \epsilon_F}{2E_s}; \quad \epsilon_p^k - \epsilon_F = -(\Delta_p - e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)); \quad (3.21)$$

$$\beta_e = \frac{1}{2} - \frac{\epsilon_e^k - \epsilon_F}{2E_s}; \quad \epsilon_e^k - \epsilon_F = \Delta_e + e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0). \quad (3.22)$$

Остальные обозначения показаны на рис. 6, 9.

Вторые множители в (3.19) — (3.20) описывают зависимость от потенциала вероятности электронного перехода. Естественно, эта величина зависит лишь от падения потенциала между поверхностью электрода и точкой, в которой находится разряжающийся ион. Третьи множители описывают зависимость концентрации ионов в реакционной области от

потенциала ( $\psi_1$ -эффект). Наконец последний множитель в (3.20) описывает зависимость концентрации электронов вблизи поверхности полупроводника от потенциала.

**Правило Бренстеда.** Можно показать<sup>44,47,49</sup>, что в случае полупроводникового электрода правило Бренстеда выполняется, вообще говоря, только в отдельности для электронного и дырочного токов. Коэффициенты  $\beta$

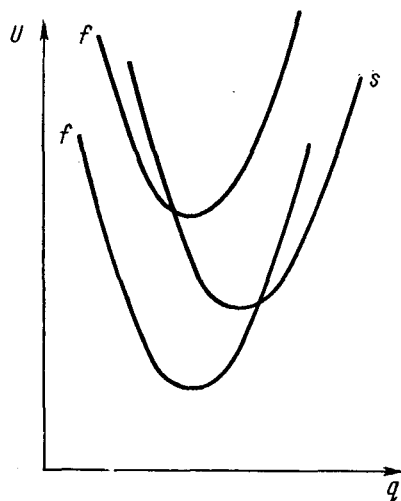


Рис. 10

даются формулами (3.21) — (3.22) и вообще говоря не совпадают друг с другом. Для полупроводника с невырожденной поверхностью всегда выполняются неравенства  $\beta_e \leq \frac{1}{2} \leq \beta_p$ . Лишь в том случае, если  $E^s$  достаточно велика,  $\beta_e = \beta_p = \frac{1}{2}$  (т. е. так же, как и для металлического электрода).

Интересно отметить, что в принципе возможны значения  $\beta_p \geq 1$  и  $\beta_e \leq 0$ . Случаи строгого неравенства отвечают расположению термов, изображенному на рис. 10. Случаи равенства означают, что соответствующий терм является безактивационным. Указанные случаи, по-видимому, могут иметь место при разряде больших ионов, для которых энергия перепolarизации  $E_s$  относительно невелика, и при больших равновесных изгибах зон. Рассмотрим более подробно выражения для токов  $i^e$  и  $i^p$ .

При этом для простоты будем считать, что  $\psi_1$ -эффект отсутствует ( $\eta_g = 0$ ). Величина  $\eta_k$  зависит от свойств поверхности полупроводника. Однако при большой концентрации поверхностных состояний  $\eta_k \approx \eta^{44,50}$ . Именно последний случай представляет интерес, если имеет место ситуация, рассмотренная выше ( $\beta_p > 1$  или  $\beta_e < 0$ ), так как при этом появляется необычная зависимость токов от потенциала. Действительно, при  $\eta_e = \eta$ , скажем, выражение для  $i^p$  примет вид

$$i^p = i_0^p \left\{ e^{\frac{e(1-\beta_p)\eta}{kT}} - e^{-\frac{e\beta_p\eta}{kT}} \right\} \quad (3.23)$$

и при  $\beta_p > 1$  ток  $i^p$  сначала растет с ростом  $\eta$ , а затем достигает максимума и начинает падать. Следует, однако, отметить, что такую кривую с максимумом можно получить только, если по каким-либо причинам электронный ток равен нулю или очень мал. В противном случае электронный ток может замаскировать этот эффект, так как он будет иметь обычную зависимость от потенциала (одновременное выполнение неравенств  $\beta_p > 1$  и  $\beta_e < 0$  маловероятно). Аналогичный эффект может иметь место и при  $\beta_e < 0$ . То обстоятельство, что электронный или дырочный токи могут иметь максимум, было получено из качественных рассуждений Геришером<sup>51</sup>. Однако Геришер считал, что это может иметь место лишь при вырождении поверхности полупроводника. В<sup>51</sup> даны лишь качественные рассуждения. Коэффициенты  $\beta$  Геришером получены не были.

**Коэффициенты переноса.** Коэффициент  $\alpha$ , введенный по формуле (3.17), для металлического электрода (при отсутствии  $\psi_1$ -эффекта) совпадает с величиной  $\beta$ . Для полупроводника такое совпадение не имеет места. Для системы с полупроводниковым электродом выполняются следующие соотношения

$$\alpha^e = 1 - (1 - \beta_e) d\eta_k/d\eta \quad (3.24)$$

$$\alpha^p = \beta_p \cdot d\eta_k/d\eta \quad (3.25)$$

При отсутствии поверхностных состояний  $d\eta_k/d\eta \ll 1$  и  $\alpha^e$  и  $\alpha^p$  равны 1 и 0, соответственно<sup>43,44</sup>. Поверхностные состояния могут, во-первых, изменять распределение потенциала в системе и, таким образом, влиять на электронный обмен между раствором и зонами полупроводника, и во-вторых, сами могут обмениваться электронами с раствором и давать вклад в ток. Первое обстоятельство приводит к тому, что коэффициенты переноса могут заметно отличаться от 1 и 0 и могут зависеть от перенапряжения. В последнем случае должно наблюдаться отклонение от тафелевской зависимости<sup>47,49</sup>. Второе обстоятельство приводит к тому, что при большой концентрации поверхностных состояний по мере их заполнения может происходить изменение характера зависимости тока от потенциала<sup>47,49</sup> (от электронного к дырочному).

**Токи обмена.** Выражения для токов обмена в общем случае имеют весьма громоздкий вид<sup>44,47,49</sup>, и в общем случае между  $i_0^p$  и  $i_0^e$  нет какого-либо простого соотношения. Однако, если выполняется условие  $|\Delta_{p,e} \pm \pm e(\varphi_{\pi} - \varphi_{\kappa})| \ll E_s$ , то между  $i_0^p$  и  $i_0^e$  имеется простая связь<sup>47</sup>

$$i_0^e = i_0^p \exp \left\{ -(1 + \Delta_0/E_s) \frac{e(\varphi_{\pi}^0 - \varphi_{\kappa}^0) - (\Delta_p - \Delta e)/2}{kT} \right\} \quad (3.26)$$

где  $\Delta_0$  — полуширина запрещенной зоны. Это выражение совпадает с формулой, полученной в<sup>52</sup>. Из (3.26) видно, что при отсутствии поверхностных состояний отношение токов обмена в широком интервале не зависит от концентрации примесей в полупроводнике. При наличии большой концентрации поверхностных состояний величина  $\varphi_{\pi}^0 - \varphi_{\kappa}^0$  является почти постоянной, и это отношение зависит от концентрации примесей.

**Вырожденная поверхность.** Если уровень Ферми пересекается с одной из зон, то поверхность полупроводника металлизирована. В этом случае выражение для тока аналогично соответствующему выражению для металлического электрода, и главную роль в протекании тока играют электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми<sup>44, 49</sup>.

В заключение следует отметить, что для исследования электронных переходов между электродом и раствором использование полупроводников в качестве электродов в определенном смысле имеет значительные преимущества по сравнению с металлическими электродами. Действительно, ток на полупроводниковом электроде зависит от таких характеристик полупроводника как положение уровня Ферми в запрещенной зоне, равновесный изгиб зон, ширина запрещенной зоны. Эти параметры могут изменяться в широких пределах как при переходе от одного полупроводника к другому, так и для одного и того же полупроводника (изгиб зон). Поэтому полупроводник в этом отношении предоставляет больше возможностей для исследования. Однако существенным недостатком полупроводников является то, что не всегда удается однозначно определить некоторые характеристики полупроводников, что затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

#### 4. Кинетика электрохимических реакций в системе металл — полупроводниковая пленка — раствор электролита

При исследовании различных процессов, происходящих на поверхности металлов, весьма часто имеют дело с металлами, поверхность которых покрыта естественной пленкой окисла. В настоящее время имеется значительное количество экспериментальных и теоретических работ<sup>53—59</sup>, посвященных изучению окисных пленок на поверхности металлов. Интерес к изучению таких систем связан с тем, что окисные пленки оказывают большое влияние на протекание ряда процессов: каталитических, коррозионных, электрохимических. В настоящее время большинство исследователей считает, что при

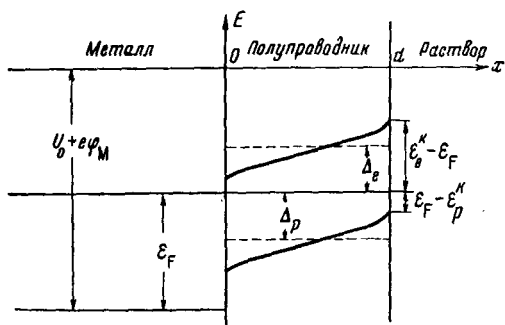


Рис. 11

объяснении влияния окисных пленок на указанные выше процессы необходимо принимать во внимание полупроводниковую природу этих пленок. Именно с этой точки зрения в<sup>46, 49</sup> рассмотрено протекание некоторых электрохимических реакций в системе металл — полупроводниковая пленка — раствор электролита.

При рассмотрении кинетики на чистом металлическом электроде (III, 2) и на чистом полупроводниковом электроде

(III, 3), было выяснено, что электрохимическое поведение этих систем весьма существенно отличается друг от друга. Можно ожидать, что в смешанной системе металл — полупроводник — раствор будут проявляться свойства как металлического, так и полупроводникового электродов. Реальные пленки окислов являются очень сложными образованиями и представляют значительные трудности для теоретического рассмотрения. Поэтому в<sup>46, 49</sup> рассмотрена весьма идеализированная модель, которая, однако, позволяет качественно исследовать некоторые свойства таких систем.

Считается, что пленка представляет собой однородный полупроводник, к которому применима обычная зонная теория. Это ограничение приводит к тому, что не рассматриваются слишком тонкие пленки. На поверхности пленки протекает окислительно-восстановительная реакция типа (\*), удовлетворяющая всем условиям, изложенным в начале этой главы. Считается, что состав пленки не меняется в процессе реакции, т. е. что материал пленки в реакции участия не принимает.

Непосредственное рассмотрение кинетики протекания реакции (\*) показало<sup>46</sup>, что соотношения, полученные для полупроводникового электрода, являются общими и переносятся на рассматриваемую систему с учетом того, что энергетическая схема данной системы (рис. 11) отличается от оной для системы полупроводник — раствор. Распределение потенциала в этих системах также не одинаково, поэтому количественные результаты естественно будут различными.

Выражения для дырочного и электронного тока по-прежнему определяются формулами (3.19) — (3.20) с той лишь разницей, что величины  $\epsilon_F - \epsilon_p^K$  и  $\epsilon_e^K - \epsilon_F$  теперь имеют вид

$$\epsilon_F - \epsilon_p^K = \Delta_p - e(\varphi_M^0 - \varphi_K^0) + \chi_n^0 - \chi_M^0 \quad (3.27)$$

$$\epsilon_e^K - \epsilon_F = \Delta_e + e(\varphi_M^0 - \varphi_K^0) - \chi_n^0 + \chi_M^0 \quad (3.28)$$

где  $\chi_n^0$  и  $\chi_m^0$  — работы выхода изолированного металла и изолированного полупроводника,  $\varphi_k^0$  — равновесный потенциал на контакте пленки с раствором.

Из (3.27) — (3.28) следует, что свойства системы зависят от распределения потенциала (величины  $\varphi_m^0$  —  $\varphi_k^0$ ,  $\eta_k$ ,  $\eta_g$ ) и от работ выхода металла и полупроводника ( $\chi_m^0$  и  $\chi_n^0$ ). Все вышеизложенное справедливо для однородного полупроводника при условии, что отклонение от равновесия в полупроводнике мало. Формулы можно обобщить и на случай значительного отклонения в полупроводнике<sup>48,49</sup>. Для слабо неоднородного полупроводника общие выражения остаются в силе, однако положение зон на контакте с раствором относительно уровня Ферми ( $\varepsilon_{p,e}^k$  —  $\varepsilon_F$ ) уже не определяется формулами (3.27) — (3.28) и зависит от конкретной структуры пленки.

Особенностью данной системы является то, что параметры, определяющие вольт-амперную характеристику (токи обмена и коэффициенты переноса), зависят от толщины пленки. Действительно, коэффициенты переноса [см. (3.21) — (3.22)] и токи обмена зависят от  $\varepsilon_{p,e}^k$  —  $\varepsilon_F$ . Последняя величина зависит от распределения потенциала в системе и, следовательно, от толщины пленки. Для однородного полупроводника можно в общем виде исследовать зависимость токов обмена от толщины пленки<sup>48,49</sup>. Из полученных в<sup>48,49</sup> выражений для токов обмена следует, что с ростом потенциала  $\varphi_k^0$  дырочный ток обмена уменьшается, а электронный растет. Следовательно задача сводится к определению зависимости  $\varphi_k^0$  от толщины пленки при фиксированном значении  $\varphi_m^0$ . Эта зависимость была исследована в<sup>53</sup>, где были рассмотрены различные случаи распределения потенциала в пленке.

1. Рассмотрим случай монотонного падения потенциала в пленке, причем для определенности будем считать, что  $\varphi_k^0 < \varphi_m^0$ . В этом случае при уменьшении толщины пленки  $\varphi_k^0$  растет, приближаясь к  $\varphi_m^0$ , и следовательно, дырочный ток обмена уменьшается, а электронный растет. Если  $\varphi_k^0 > \varphi_m^0$  то имеет место обратная зависимость.

2. В случае немонотонного падения потенциала в пленке зависимость  $\varphi_k^0$ , а следовательно, и  $i_o^p$  и  $i_o^e$ , от толщины пленки может быть как монотонной, так и немонотонной<sup>49</sup>. Естественно, что поведение полного тока обмена  $i_o = i_o^p + i_o^e$  будет весьма сложным в зависимости от соотношения между токами обмена. Необходимо отметить, что все указанные выше изменения будут сколько-нибудь заметными лишь при толщинах пленки меньших дебаевской длины в полупроводнике.

Зависимость токов обмена и коэффициентов переноса от толщины пленки является особенно простой в случае линейного падения потенциала в пленке. Пусть для определенности  $\varphi_m^0 > \varphi_k^0$  и, кроме того, пусть  $|\varepsilon_{p,e}^k - \varepsilon_F| \ll 2 \sqrt{E_s \cdot kT}$ . Тогда для токов обмена и коэффициентов переноса получим<sup>46</sup>

$$\ln i_o^{p,e} = (\text{const})^{p,e} \mp (\chi_n^0 - \chi_m^0) \pm e\varphi_m^0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{\delta}{d} \cdot \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_r}} \quad (3.29)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{d}{\delta} \cdot \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_n}}; \alpha_e = 1 - \alpha_p \quad (3.30)$$

где  $d$  — толщина пленки,  $\delta$  — толщина слоя Гельмгольца,  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_r$  — диэлектрические проницаемости полупроводника и слоя Гельмгольца. Отсюда видно, что при больших толщинах пленки  $\left(d \gg \delta \cdot \frac{\epsilon_n}{\epsilon_r}\right)$   $\alpha_p$  и  $\alpha_e$  близки к 0 и 1, т. е. пленка ведет себя как обычный полупроводник. С уменьшением толщины  $\alpha_p$  растет, а  $\alpha_e$  уменьшается. В пределе  $d = 0$  получим  $\alpha_{p,e} = \frac{1}{2}$ , т. е. так же как и для металлического электрода. Условие линейного падения потенциала в пленке для небольших  $\varphi_M$  ( $e\varphi_M \ll kT$ ) сводится к  $\kappa d \ll 1$ , где  $\kappa$  — дебаевская длина экранирования в полупроводнике. Для больших  $\varphi_M$  это условие оказывается недостаточным и в этом случае нужно проявлять некоторую осторожность.

Из сказанного выше следует, что вольтамперные характеристики таких систем определяются энергетической схемой системы и распределением потенциала. Поэтому для нахождения зависимости токов от потенциала для каждой системы нужно знать ее энергетическую схему и распределение потенциала. С другой стороны, сравнивая теоретические зависимости, полученные, исходя из определенной модели системы, с экспериментальными данными, по-видимому, можно судить об электронной структуре пленки.

### 5. Стационарный фотоэффект в системе полупроводник — раствор электролита

При исследовании электрохимических процессов, происходящих на границе полупроводник — раствор, широко используются методы, связанные с облучением электрода светом. Имеются и теоретические работы, посвященные изучению фотоэффекта на границе полупроводник — раствор. Влияние освещения на потенциал полупроводникового электрода рассмотрено в работах <sup>60, 61</sup>, в которых проведено термодинамическое рассмотрение с использованием формулы Тафеля. Этот метод позволяет получить ряд соотношений, в которые, однако, входят параметры, определяемые из опыта. В этой связи представляет интерес стационарный фотоэффект на основе изложенной выше адиабатической теории реакций электронного обмена.

Рассмотрим реакцию типа (\*) на полупроводниковом электроде. В отсутствие освещения равновесию соответствует отсутствие полного тока в цепи, причем равны нулю электронный и дырочный токи в отдельности. При освещении полупроводника последнее уже не выполняется. Действительно, повышение концентрации электронов и дырок в полупроводнике вследствие освещения приводит к тому, что при данном потенциале увеличиваются токи, связанные с переходом электронов и дырок в раствор. Поэтому потенциалы  $\varphi_p^0$  и  $\varphi_e^0$ , при которых дырочный и электронный токи обращаются в нуль, не совпадают друг с другом и с равновесным потенциалом системы  $\varphi_n^0$ . При освещении полупроводника установится некоторое стационарное состояние, которое мы будем считать квазиравновесным, т. е. будем считать что квазиуровни Ферми электронов  $\Phi_e$  и дырок  $\Phi_p$  постоянны вдоль области пространственного заряда. Аналогично тому, как была выведена формула (3.12), можно получить <sup>45, 47, 49</sup> следующие выражения для токов в случае отклонения от равновесия в полупроводнике с невырожденной поверхностью

$$i^{e,p} = i_k^{e,p} \cdot \left[ \exp \left\{ \frac{e(\varphi - \varphi_n^0) + \epsilon_F - \Phi_{e,p}}{kT} \right\} - 1 \right] \quad (3.31)$$

Отсюда следует, что потенциалы  $\varphi_p^0$  и  $\varphi_e^0$  связаны с квазиуровнями Ферми соотношениями

$$e\varphi_{p,e}^0 = e\varphi_n^0 + \Phi_{p,e} - \varepsilon_F \quad (3.32)$$

Этот результат согласуется с результатом, полученным термодинамическим путем в <sup>60</sup>. Отсутствию полного тока в системе (разомкнутая цепь) соответствует некоторый потенциал  $\varphi_{ст.}$ , при котором (см. рис. 12)

$$i^p = -i^e \quad (3.33)$$

Поскольку при освещении квазиуровень Ферми электронов находится выше уровня Ферми, то  $\varphi_e^0 > \varphi_n^0$ . Для дырок  $\varphi_p^0 < \varphi_n^0$ . Квазиуровни Ферми электронов и дырок связаны между собой соотношением<sup>62</sup>

$$\left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \Phi_p}{kT}\right) - 1 \right] \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \Phi_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} = n_0/p_0 \quad (3.34)$$

где  $n_0$  и  $p_0$  — концентрации электронов и дырок в объеме полупроводника.

Решение электростатической задачи с учетом (3.33) — (3.34) определяет отклонение потенциала от равновесного как функцию положения квазиуровня Ферми электронов и дырок. Для того, чтобы определить зависимость стационарного потенциала  $\varphi_{ст.}$  от интенсивности освещения  $S$ , нужно добавить соотношение, связывающее положение квазиуровня Ферми с  $S$ . Будем считать, что полупроводник освещается светом собственного поглощения, и что свет поглощается на расстоянии малом по сравнению с длиной диффузии неосновных носителей тока, но необязательно малом по сравнению с дебаевской длиной, т. е. будем полагать, что длина диффузии неосновных носителей значительно превосходит дебаевскую длину. Рассмотрим для определенности электронный полупроводник. Тогда можно написать<sup>62</sup>

$$I - i^p = I_s^p \cdot \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \Phi_p}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.35)$$

где  $I$  — число электронно-дырочных пар, создаваемых светом в единицу времени на  $1 \text{ см}^2$  поверхности полупроводника (величина пропорциональная  $S$ ),  $I_s^p = ep_0[D_p/L_p + v_s^p]$ ,  $D_p$  и  $L_p$  — коэффициент диффузии и длина диффузии дырок,  $v_s^p$  — скорость поверхностной рекомбинации.

При малых отклонениях от равновесия решение уравнения (3.33) дает

$$\frac{e(\varphi_{ст.} - \varphi_n^0)}{kT} \simeq \frac{I}{I_s^p} \cdot \left[ \frac{p_0}{n_0} - \exp\left\{\left(1 + \frac{\Delta_0}{E_s}\right) \cdot \frac{e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0) - (\Delta_p - \Delta_e)/2}{kT}\right\}\right]; \text{ для } i_0^p \ll I_s^p \quad (3.36)$$

Из (3.36) видно, что фотоэффект может иметь разный знак в зависимости от соотношения между  $\varphi_n^0 - \varphi_k^0$  и  $\Delta_p - \Delta_e$ . В частности фотоэффект обращается в нуль при  $e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0) \approx (\Delta_e - \Delta_p)/2$  (т. к.  $\Delta_0 \ll E_s$ ). При  $e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0) < (\Delta_e - \Delta_p)/2$  фотоэффект будет положительным. В обратном случае — отрицательным. Аналогичные выражения можно написать и для дырочного полупроводника.

Если пренебречь падением потенциала в растворе, то можно получить выражения для  $\varphi_{ст.}$  и при значительных интенсивностях освещения<sup>48,49</sup>

( $I \sim I_s^p$ ). Будем для простоты считать, что выполнено условие  $i^p \ll I_s^p$ . Здесь могут иметь место несколько случаев:

1.  $(i_0^p/i_0^e)^{1/2} \gg 1$ .

$$e(\varphi_{\text{ст}} - \varphi_n^0)/kT \approx -\ln(1 + I/I_s^p) = (\Phi_p - \varepsilon_F)/kT, \quad (3.37)$$

т. е. потенциал смещается так же, как и квазиуровень Ферми  $\Phi_p$ .

2.  $(i_0^p/i_0^e)^{1/2} \ll 1$ .

$$e(\varphi_{\text{ст}} - \varphi_n^0)/kT \approx \ln(1 + p_0 I/n_0 I_s^p) \approx (\Phi_e - \varepsilon_F)/kT \quad (3.38)$$

т. е. потенциал смещается так же как  $\Phi_e$ .

3.  $i_0^p \sim i_0^e$

$$e(\varphi_{\text{ст}} - \varphi_n^0) \approx [\Phi_e - \varepsilon_F + \Phi_p - \varepsilon_F]/2 \quad (3.39)$$

Эти результаты легко понять, если обратиться к рис. 12. Действительно, токи обмена определяют наклон линий к оси  $\varphi$ . В первом случае левая прямая идет очень круто, а правая — полого. Поэтому их пересечение происходит вблизи  $\varphi_p^0$ . Во втором случае имеет место обратная ситуация и пересечение прямых происходит вблизи  $\varphi_e^0$ . В третьем случае картина симметрична и пересечение происходит посередине.

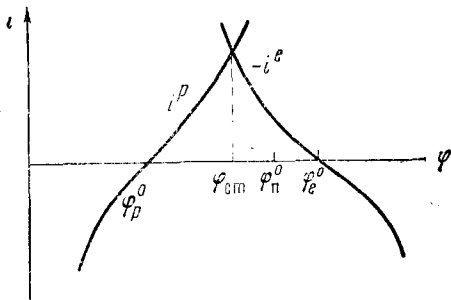


Рис. 12

Рассмотрим теперь в некотором смысле обратную задачу. Найдём как изменяется ток в системе при освещении при заданном потенциале. Легко показать, что для небольших интенсивностей ( $e(\varphi_{\text{ст}} - \varphi_n^0) \ll kT$ ) и неболь-

ших  $\varphi - \varphi_{\text{ст}}$  зависимость тока от  $\varphi - \varphi_{\text{ст}}$  является прямолинейной, причем ток обмена равен своему темновому значению. При значительной интенсивности освещения ( $I \sim I_s^p$ ) выражение для полного тока имеет вид<sup>48,49</sup>

$$i = i_0^{\text{эф}} [\exp \{e(\varphi - \varphi_{\text{ст}})/kT\} - \exp \{-e(\varphi - \varphi_{\text{ст}})/kT\}] \quad (3.40)$$

Это выражение справедливо лишь при небольших отклонениях потенциала от  $\varphi_{\text{ст}}$ . Эффективный ток обмена равен

$$i_0^{\text{эф}} = \sqrt{i_0^p \cdot i_0^e} \cdot \exp [e(\Phi_e - \Phi_p)/2kT] \quad (3.41)$$

Из (3.41) видно, что при значительных интенсивностях ток обмена превосходит темновой ток обмена. Это вполне естественный результат, так как эффективным током обмена является ток, текущий в одну сторону при отсутствии полного тока в цепи. При освещении этот ток может значительно превышать темновой ток обмена.

Стационарный фотоэффект имеет большое сходство с другим стационарным процессом — одновременным протеканием двух окислительно-восстановительных реакций на полупроводниковом электроде при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм первого и



второго вещества в объеме раствора поддерживаются постоянными. Действительно, при освещении полупроводника потенциалы  $\varphi_p^0$  и  $\varphi_e^0$ , при которых электронный и дырочный токи обращаются в нуль, не совпадают друг с другом (вследствие того, что не совпадают друг с другом квазиуровни Ферми электронов и дырок). Поэтому в системе устанавливается стационарное состояние с равным нулю полным током, но с отличными от нуля электронным и дырочным токами. Аналогично и в системе с двумя реакциями потенциалы  $\varphi_1^0$  и  $\varphi_2^0$  (пусть  $\varphi_1^0$  больше  $\varphi_2^0$ ), при которых токи первой и второй реакций обращаются в нуль, не совпадают друг с другом. (Правда, это несовпадение не есть следствие несовпадения квазиуровней Ферми в полупроводнике, а связано с различием в концентрациях и в природе ионов.) Поэтому и в этом случае можно рассматривать состояние с равным нулю полным током, но с отличными от нуля токами первой и второй реакций

$$i_1 = -i_2$$

Решение этого уравнения определяет стационарный потенциал системы  $\varphi_{ст}$ . Мы не будем приводить здесь всех выражений (см. 48, 49). Они аналогичны соответствующим формулам для стационарного фотоэффекта. Для малых  $\varphi_1^0 - \varphi_2^0$  и  $\varphi - \varphi_{ст}$  зависимость тока от  $\varphi - \varphi_{ст}$  является прямолинейной, и ток обмена равен сумме токов обмена первой и второй реакций. При больших  $\varphi_1^0 - \varphi_2^0$  получаются выражения аналогичные (3.40) — (3.41) с заменой  $\Phi_e \rightarrow \varphi_1^0$ ;  $\Phi_p \rightarrow \varphi_2^0$  и  $\sqrt{i_0^p i_0^e} \rightarrow \sqrt{i_{20}^p i_{10}^e}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951.
2. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 18, 913 (1948).
3. М. Ф. Дейген, Труды Ин-та физики АН УССР, 1954, вып. 5, 119.
4. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Физматгиз, 1951.
5. V. G. Levich, *Advances in Electrochemistry, and Electrochemical Engineering*, (ed. Delahay, Tobias), 5, 1965.
6. В. Г. Левич, Р. Р. Догонадзе, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 193 (1961).
7. R. A. Marcus, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1964, № 3, стр. 155.
8. E. Sacher, K. J. Laidler, Там же, стр. 1.
9. T. Holstein, *Ann. of Phys.* 8, 325 (1959).
10. H. Fröhlich, *Advances in Physics*, 3, 325 (1964).
11. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 979 (1956).
12. В. Г. Левич, Р. Р. Догонадзе, ДАН, 124, 123 (1959).
13. В. Г. Левич, Р. Р. Догонадзе, ДАН, 133, 158 (1960).
14. Р. Р. Догонадзе, Кандид. диссертация, МИФИ, М., 1961.
15. Р. Р. Догонадзе, ДАН, 142, 1108 (1962).
16. Р. Р. Догонадзе, ДАН, 133, 1368 (1960).
17. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966 (1956); 26, 867 (1957).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматгиз, М., 1951.
19. G. Stein, A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1091, (1959).
20. А. Ф. Иоффе, *Физ. тв. тела*, 1, 1 (1959).
21. Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, Там же, 3, 3712 (1961).
22. Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, А. А. Черненко, Там же, 3, 3720 (1961).
23. Э. А. Нагаев, Там же, 4, 2201 (1962).
24. М. И. Клингер, Там же, 4, 3075, 3086 (1962).
25. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ, 43, 1843 (1962).
26. L. Friedman, *Phys. Rev.*, 135, A233 (1964).
27. M. Matheson, *Radiation Research Supplement*, 4, 269 (1964).

28. Э. Косовер, Молекулярная биохимия, Изд. «Мир», М., 1964.
29. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкости, Физматгиз, М., 1961.
30. И. М. Лифшиц, Усп. физ. наук, **83**, 617 (1964).
31. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, М., 1952.
32. Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, Некоторые вопросы теоретической физики, Атомиздат, 1958.
33. В. А. Мямлин, ДАН, **126**, 1296 (1959).
34. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей химических реакций, ИЛ, М., 1948.
35. I. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., **48**, 828 (1952).
36. N. S. Hush, J. Chem. Phys., **28**, 962 (1958).
37. H. Gerischer, Zschr. Phys. Chem. N. F., **26**, 223, 325 (1960); **27**, 48 (1961).
38. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., **24**, 966, 979 (1956).
39. R. A. Marcus, Trans. Symp. Electrode Processes, E. Yeager, ed., Mc. Grew-Hill Book Co., N. Y., 1960.
40. R. A. Marcus, Trans. Faraday Soc., **56**, 21 (1960).
41. Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, ДАН, **144**, 1077 (1962).
42. Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, ДАН, **145**, 849 (1962).
43. Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, ДАН, **150**, 333 (1963).
44. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Ю. А. Чизмаджев, ЖФХ, **38**, 1195 (1964).
45. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1885.
46. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Там же, **1964**, 2140.
47. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Электрохимия, **1**, 742 (1965).
48. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Там же, **1**, 1008 (1965).
49. А. М. Кузнецов, Кандид. диссертация, МИФИ, М., 1965.
50. Некоторые проблемы современной электрохимии, Под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, 1958.
51. H. Gerischer, В кн.: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **1**, ed. by P. Delahay, Intersc. Publ., 1961.
52. J. Dewald, Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, Gatos ed., N. Y., 1960.
53. Ф. Ф. Волькенштейн, В. С. Кузнецов, В. Б. Сандомирский, Кинетика и катализ, **3**, 712 (1962).
54. J. N. Butter, J. Chem. Phys., **35**, 636 (1961).
55. L. Young, Anodic oxide films, Acad. press. L. and N. Y., 1961.
56. В. И. Веселовский, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1953.
57. А. А. Яковлева, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, **35**, 426 (1962).
58. J. Dewald, Bell. System. Techn. J., **39**, 3 (1960).
59. И. Л. Розенфельд, Е. К. Оше, ДАН, **125**, 139 (1959); Труды 2-го Всес. совещ. по радиационной химии, 1962.
60. W. Brattain, C. Gerret, Bell. Syst. Techn. J., **34**, 192 (1955).
61. Р. М. Лазоренко-Маневич, ЖФХ, **36**, 2026 (1962).
62. C. Gerret, W. Brattain, Phys. Rev., **99**, 376 (1955).
63. A. N. Frumkin, O. A. Petry, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, Electrochemica Acta, **8**, 177 (1963).
64. О. А. Петрий, Кандид. диссертация, Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1962.

Институт электрохимии  
АН СССР