

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-16>**Людмила СОЛЯНИК**

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А.В. Думанського Національної академії наук України, Вернадського Академіка бул, 42, м. Київ, Україна, 03142

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2661-9392>

SCOPUS-AUTHOR ID: 36903008700

Бібліографічний опис статті: Соляник, Л. (2022). Аналіз застосування теорії догонадзе-кузнєцова-левича при дослідженні елементарного акту red|ox процесу на міжфазній межі тверде тіло-електроліт. *Фізика та освітні технології*, 1, 124–131, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-16>

АНАЛІЗ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ ДОГОНАДЗЕ-КУЗНЄЦОВА-ЛЕВИЧА ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЕЛЕМЕНТАРНОГО АКТУ RED|OX ПРОЦЕСУ НА МІЖФАЗНІЙ МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО-ЕЛЕКТРОЛІТ

Метою даної роботи було узагальнення теорії Догондзе-Кузнєцова-Левича для розрахунку окислювально-відновлювальних процесів на міжфазній межі діелектрик-електроліт та, на основі проведених розрахунків, обґрунтувати можливість виникнення поверхневої провідності діелектрика у сольових розтопах.

Показано, що перехід поверхневого шару діелектрика в провідний стан полягає у виникненні перерозподілу електронної густини між адсорбентом і адсорбатом, що приводить до відповідних змін величини енергії Фермі електронів поверхні електроду так і енергії граничних молекулярних орбіталей ЕАК. Домінантою цього ефекту є вирівнювання рівнів енергії Фермі матеріалу катода й енергії НВМО ЕАК. Встановлено, що для того, щоб окислювально-відновний процес на твердому тілі проходив активно необхідно, щоб рівень Фермі був розташований усередині зони провідності або валентної зони, причому занурення рівня Фермі на відстань рівну чи більшу, ніж $4kT$ в зону приводить до того, що поверхня твердого тіла проявляє електрохімічну функцію аналогічно металу (металізується), при цьому ширина забороненої зони може бути великою. Виявлено, що змінити положення рівня Фермі щодо країв зони провідності й валентної зони можна зовнішнім електричним полем, направленим перпендикулярно поверхні твердого тіла чи поляризуючою дією молекули або іона, адсорбованого на поверхні твердого тіла. Зовнішнє електричне поле приводить до нахилу енергетичних рівнів у твердому тілі, внаслідок цього виникає поверхневий потенціал, тобто загин зон на поверхні. Знак зовнішнього електричного поля визначає напрямок вигину енергетичних зон. При цьому, якщо тверде тіло використовується як катод, тобто до твердого тіла прикладена катодна перенапруга, то зони вигинаються вниз, що приводить до наближення рівня Фермі до нижнього краю зони провідності й одночасному віддаленню від верхньої межі валентної зони. Відповідно при анодній перенапрузі ситуація змінюється на протилежну. Зовнішнє електричне поле не змінює ширину забороненої зони й положення рівня Фермі. Катодна перенапруга, прикладена до поверхні, приводить до наближення рівня Фермі до краю зони провідності на поверхні кристала, але не змінює ширину забороненої зони (приблизно 5,5 eV). При високих катодних перенапругах рівень Фермі може наблизитися до мінімуму зони провідності, що приведе до виродження електронного газу, а саме тверде тіло (діелектрик) почне проявляти електрохімічну функцію аналогічно металу. Неоднорідність електричного поля приводить до того, що енергетичні рівні на поверхні твердого тіла вигинаються по-різному, що приводить до зміни ширини забороненої зони й відстані від рівня Фермі до межі зони провідності або валентної зони. При цьому характер поляризації поверхні залежить як від адсорбованого іона, так і від самого твердого тіла. Таким чином, один і той же іон може по-різному поляризувати поверхню твердого тіла.

Ключові слова: Квантово-механічна теорія елементарного акту переносу заряду, електрод, діелектрик, напівпровідник.

Ludmila SOLYANIK

PhD in Chemistry, Senior Researcher, A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, 42 Vernadsky Academician Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2661-9392>,

SCOPUS-AUTHOR ID: 36903008700

To cite this article: Solyanik, L. (2022). Analiz zastosuvannia teorii dohonadze-kuznietsova-levycha pry doslidzhenni elementarnoho aktu red|ox protsesu na mizhfaznii mezhi tverde tilo-elektrolit [Analysis of the application of the doghonadze-kuznetsova-levych theory in the study of the elementary act of

the red|ox process at the solid-electrolyte interphase boundary]. *Physics and Educational Technology*, 1, 124–131, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-16>

ANALYSIS OF THE APPLICATION OF THE DOGHONADZE-KUZNETSOVA-LEVYCH THEORY IN THE STUDY OF THE ELEMENTARY ACT OF THE RED|OX PROCESS AT THE SOLID-ELECTROLYTE INTERPHASE BOUNDARY

The purpose of this work was to generalize the Dogonadze-Kuznetsov-Levich theory for the calculation of oxidation-reduction processes at the dielectric-electrolyte interface and, based on the calculations, to substantiate the possibility of the surface conductivity of the dielectric in salt melts.

It is shown that the transition of the surface layer of the dielectric to the conductive state consists in the redistribution of the electron density between the adsorbent and the adsorbate, which leads to corresponding changes in the Fermi energy of the surface electrons of the electrode and the energies of the marginal molecular orbitals of the EAC. The dominant effect of this effect is the equalization of the Fermi energy levels of the cathode material and the energies of the HOMO EAC. It was established that in order for the redox process on a solid to take place actively, it is necessary for the Fermi level to be located inside the conduction band or the valence band, and the immersion of the Fermi level by a distance equal to or greater than $4kT$ into the band leads to the fact that the surface of a solid body exhibits an electrochemical function similar to that of a metal (metallizes), while the band gap can be large. It was found that the position of the Fermi level relative to the edges of the conduction band and valence band can be changed by an external electric field directed perpendicular to the surface of a solid body or by the polarizing action of a molecule or ion adsorbed on the surface of a solid body. An external electric field leads to a tilt of energy levels in a solid body, as a result of which a surface potential arises, that is, a bending of zones on the surface. The sign of the external electric field determines the direction of bending of energy zones. At the same time, if a solid body is used as a cathode, that is, a cathodic overvoltage is applied to the solid body, then the zones bend downward, which leads to the Fermi level approaching the lower edge of the conduction band and simultaneously moving away from the upper border of the valence band. Accordingly, with anodic overvoltage, the situation changes to the opposite. The external electric field does not change the width of the band gap and the position of the Fermi level. Cathodic overvoltage applied to the surface brings the Fermi level closer to the edge of the conduction band on the crystal surface, but does not change the band gap (about 5.5 eV). At high cathodic overvoltages, the Fermi level can approach the minimum of the conduction zone, which will lead to the degeneration of the electron gas, and the solid body (dielectric) will begin to exhibit an electrochemical function similar to that of a metal. The heterogeneity of the electric field leads to the fact that the energy levels on the surface of the solid body are bent differently, which leads to a change in the width of the band gap and the distance from the Fermi level to the border of the conduction band or valence band. At the same time, the nature of the surface polarization depends on both the adsorbed ion and the solid body itself. Thus, the same ion can polarize the surface of a solid in different ways.

Key words. *Quantum-mechanic theory elementary act of transfer charge, electrode, dielectric, semiconductor.*

1. Актуальність проблеми. Теорія елементарного акту реакції електронного переносу бере свій початок із класичних праць Маркуса, згідно яких, природа енергії активації переносу заряду полягає в необхідності витрати енергії системи на часткову реорганізацію середовища та ядерної конфігурації реагентів у процесі переносу електрона в полярних розчинах. Однак Маркусу не вдалося порахувати передекспоненційний множник у константі швидкості реакції. Тому залишалося незрозумілим якою мірою динамічні властивості розчинника впливають на швидкість елементарного акту реакції переносу електрона. Перший розрахунок передекспоненти було зроблено в роботах Левича, Догонадзе, Кузнєцова методом квантово-механічної теорії збурень, в рамках якої константа швидкості реакції прямо пропорційна до квадрату резонансного інтеграла, що характеризує ступінь перекривання орбіталей донора

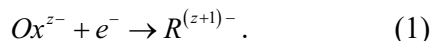
і акцептора. У рамках цієї теорії динамічні властивості розчинника не мають істотного впливу на швидкість реакції. Однак, при оцінці характеристик і параметрів процесу переносу заряду на міжфазній границі електрод–розтоп, дана теорія не може дати повну та всебічну інформацію кінетичні особливості електрохімічної поведінки частинок на міжфазній межі.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. Квантово-механічна теорія елементарного акту окислювально-відновного процесу, наприклад, (Ponseca, 2017; Wu, 2016; Adams, 2003) інтенсивно вивчається в літературі (Adams, 2003; Zhu, 2016; Ihly, 2016; Hong, 2014; Tisdale, 2010; Robel, 2007; Harris, 2016). Перенос електрона був представлений ними, як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з певними електронними станами. В роботах (Marcus, 1956; Marcus, 1985) розкриті теорії адиабатичних і неадиабатичних електронних

переходів, виявлена роль атомних і електронних коливань та височастотних флуктуацій при поляризації розчинника, в (Miller, 1984; Closs, 1986; Closs, 1988; Han, 2021; Atxabal, 2019; Yuan, 2018; Parada, 2019; Scholes, 2007; Tarafder, 2014) досліджені електродні реакції різної природи на межі метал/електроліт. Разом з тим, окислювально-відновні реакції на межі неметалевий електрод/електроліт були досліджені в низці робіт, наприклад в (Tvrdu, K., 2011; Zhu, 2014; Olshansky, 2015). Однак стосовно до red|ox процесів на межі неметалевий електрод/електроліт питання залишається відкритим. Тому доцільно вивчити можливість застосування теорії Догондзе-Кузнецова-Левича, стосовно до red|ox процесів на межі неметалевий електрод/електроліт та можливість її застосування до розрахунків струмів обміну електрохімічних реакцій.

Тому метою даної роботи було узагальнення теорії Догондзе-Кузнецова-Левича для розрахунку окислювально-відновлювальних процесів на міжфазній межі діелектрик-електроліт та, на основі проведених розрахунків, обґрунтувати можливість виникнення поверхневої провідності діелектрика у сольових розтопах.

3. Основні результати. Для конкретності, розглянемо елементарний акт відновного процесу на межі тверде тіло/електроліт:



Припустимо, що електрон переходить з інтервалу енергетичних рівнів $E - (E + dE)$ електрода на реагент, що перебуває на відстані $x - (x + dx)$ від електрода. Густина струму такого процесу буде визначатися наступним виразом [13]:

$$j(E, x) = e[c] \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \kappa(x) f(E) g(E) \exp\left(-\frac{(\Delta G(E, x) + E_r)^2}{4kT \cdot E_r}\right) dE dx \quad (2)$$

Тут $[c]$ – концентрація реагуючих іонів на відстані x від електрода, $f(E)$ – функція розподілу Фермі електронів по енергіях, $g(E)$ – густина квантових рівнів в електроді, $\kappa(x)$ – трансмісійний коефіцієнт, що визначає ступінь адиабатичності процесу переносу електрона, ω_{eff} – ефективна частота флуктуації всіх класичних ступенів вільності, E_r – загальна енергія реорганізації, $\Delta G(E, x)$ – енергія Гібса реакції.

Надалі обмежимося розглядом області нормального розряду, коли вільна енергія Гібса

менша від енергії реорганізації: $|\Delta G| < E_r$. Інтервал ΔG реакцій, при яких $|\Delta G| \geq E_r$, відповідає областям безбар'єрного й безактиваційного розрядів.

Для неметалевого електрода перенос електрона може відбуватися як із зони провідності, так і з валентної зони. Відповідно до цього, струм $j(E, x)$ розділяється на дві складові $j_p(E, x)$ та $j_v(E, x)$. Записавши в явному вигляді $\Delta G(E, x)$, струми через зону провідності й валентну зону матимуть такий вигляд:

$$j_p(E, x) = e[c] \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \kappa(x) g(E) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_p + E}{kT}\right)} \times \exp\left(-\frac{(E_r + \chi - I + W_R - W_o - E)^2}{4kT \cdot E_r}\right) dE dx \quad (3)$$

$$j_v(E, x) = e[c] \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \kappa(x) g(E) \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta_v + E}{kT}\right)} \times \exp\left(-\frac{(E_r + \chi - I + E_g + W_R - W_o + E)^2}{4kT \cdot E_r}\right) dE dx \quad (4)$$

У цих формулах χ – енергія електронної спорідненості електрода, I – енергія іонізації реагента в газовій фазі, $g(E)$ – густина квантових рівнів в електроді, E_g – ширина забороненої зони електрода, Δ_p (Δ_v) – відстань від рівня Фермі до мінімуму зони провідності, W – енергія реагента поблизу поверхні електрода, E – енергія електрона.

З формул (3–4) видно, що густина мікроскопічного струму є складною функцією багатьох параметрів, які, крім того, ще й взаємозалежні між собою. Тому прямий аналіз цих співвідношень ускладнений.

Проведемо якісний аналіз залежності густини струму через зону провідності від енергії E перенесеного електрона й відстані Δ_p від рівня Фермі до мінімуму зони. Для аналізу необхідно знати густину квантових рівнів $g(E)$. Залежно від обраної моделі мінімуму зони провідності, $g(E)$ буде мати різний вигляд. В роботі представлено найпростіший випадок, коли $g(E) \sim \sqrt{E}$. Якісний графік залежності густини струму $j_p(E, x)$ від енергії E перенесеного електрона й відстані рівня Фермі до мінімуму зони провідності наведено на рис. 1.

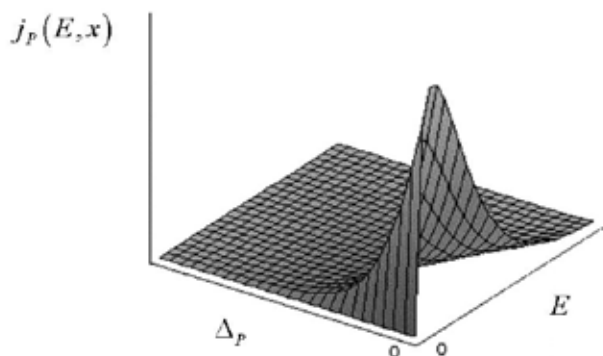


Рис. 1. Графік залежності мікроскопічної густини струму через зону провідності від енергії електрона і відстані рівня Фермі до мінімуму зони провідності

Із цього графіка можна зробити такі висновки:

- переважний перенос електронів відбувається з енергетичних рівнів, розташованих поблизу мінімуму зони провідності;
- мікроскопічна густина струму різко збуває зі зростанням відстані рівня Фермі до мінімуму зони провідності. При великій відстані ($\Delta_p \gg kT$) струм асимптотично прагне до нуля, внаслідок чого відновний процес на такому електроді йти не буде.

На рис. 2. зображений графік залежності густини струму через валентну зону при постійній ширині забороненої зони. Із цього малюнка видно, що:

- як й у випадку зони провідності, основний внесок у струм вносять електрони, розташовані у валентній зоні, поблизу забороненої;
- густина струму слабо залежить від відстані рівня Фермі до валентної зони.

Ці висновки можна легко пояснити, взявши до уваги різний характер поведінки розподілу Фермі $f(E)$ для зони провідності й валентної зони: розподіл Фермі різко збуває, наближаючись до нуля для значень енергій $E > E_F$; у випадку ж валентної зони, коли $E < E_F$, розподіл Фермі наближається до одиниці. Дуже важливою обставиною є те, що у виразі для густини струму через валентну зону використовується величина ширини забороненої зони. Для електрода із широкою забороненою зоною (широкозонний напівпровідник або діелектрик) густина струму через валентну зону на багато порядків менша від густини струму через зону провідності. Це означає, що для

таких електродів відновний процес може протікати тільки через зону провідності, коли рівень Фермі розташований близько до мінімуму зони провідності.

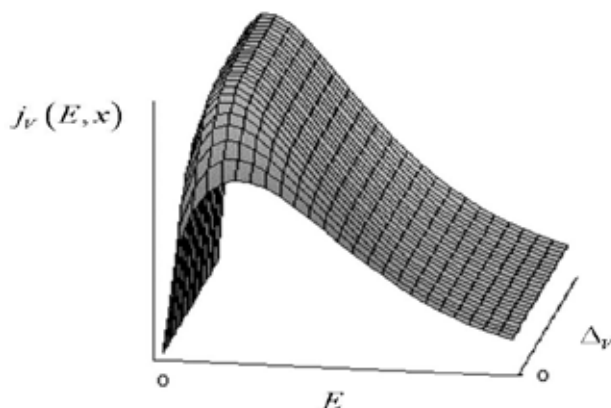


Рис. 2. Графік залежності мікроскопічної густини струму через валентну зону від енергії електрона і відстані рівня Фермі до валентної зони при сталій ширині забороненої зони

Формули (5.7-5.8) дають можливість провести точний чисельний розрахунок густини струму на межі "неметалевий електрод/ електроді". Для цього треба знати ряд параметрів: величини внутрішньо і зовнішньосферної енергій реорганізації, трансмісійний коефіцієнт, енергію іона поблизу електрода тощо. У достатньому наближенні для розрахунку цих величин необхідно враховувати реальну будову реагентів. Ефект реальної будови проявляється в першу чергу залежно від орієнтації реагента та електрода. Для врахування такого роду ефектів необхідно залучати методи квантової хімії, у першу чергу для розрахунку геометрії й зарядового розподілу в молекулах реагентів.

В експериментальних умовах для розрахунку повної густини струму необхідно враховувати участь всіх електронних рівнів твердого тіла та реагентів, розташованих на всіх відстанях:

$$j = e \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \int_{x_{max}}^{+\infty} [c] \kappa(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) g(E) \exp\left(-\frac{(\Delta G(E, x) + E_r)^2}{4kT \cdot E_r}\right) dE \quad (5)$$

Для розрахунку цього інтеграла були використані наступні припущення:

- окислювально-відновна реакція перебігає на відстані максимального наближення іона, що розряджається, до електрода. Внаслідок цього у формулі (5) зникає інтегрування по координаті;

– розглядається випадок невідродженого електронного газу в електроді ($E - E_F \gg kT$). У такому

$$\text{випадку розподіл Фермі } f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

можна апроксимувати розподілом Максвелла-Больцмана $f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$. Це припущення значно спрощує обчислення інтеграла, але звужує застосування одержаної формули. Відповідно до проведеного аналізу, при $E - E_F \gg kT$ ймовірність електронного переходу практично дорівнює нулю, а для розрахунку струмів обміну у випадку $E - E_F \sim kT$ одержані співвідношення будуть непридатні;

– передбачається, що густина квантових рівнів $g(E)$ слабо залежить від енергії електрона й тому її можна винести за знак інтеграла. Це припущення є справедливим для металевого електрода, коли $g(E) \approx g(E_F)$, але у випадку неметалевого електрода $g(E)$ значно залежить від енергії поблизу краю зони, а саме із цих рівнів і відбувається найбільш імовірний електронний перехід. Тому це припущення для неметалічного твердотілого електрода може привести до істотної помилки при розрахунку струмів обміну через відповідну зону.

Проведений аналіз показує, що розрахункові формули для струмів обміну, одержані в рамках теорії Догондзе-Кузнецова-Левича можна використати лише для якісного аналізу конкретних redox реакцій на неметалевому електроді, а інтеграл (5) має потребу в подальшому теоретичному аналізі.

Для більшої конкретизації проведено аналіз енергетичної діаграми з теорії Догондзе-Кузнецова-Левича. Розглянемо випадок неметалізованої поверхні. У цьому випадку, $\Delta_0 - e|\phi_n - \phi_k| > 4kT$

У цій формулі Δ_0 – напівширина забороненої зони, ϕ_n – внутрішній потенціал твердого тіла, ϕ_k – потенціал твердого тіла на поверхні. Тоді $\phi_n - \phi_k$ – падіння потенціалу на поверхні твердого тіла (поверхневий потенціал). Таким чином, за загин енергетичних зон на поверхні відповідає поверхневий потенціал (його знак). У випадку позитивного поверхневого потенціалу вигин енергетичних зон відбувається нагору, у протилежному випадку – вниз.

Тоді вираз $|\phi_n - \phi_k|$ має фізичний зміст абсолютного значення поверхневого потенціалу й дорівнює

$$|\phi_n - \phi_k| = \begin{cases} \phi_n - \phi_k, \text{ якщо } \phi_n - \phi_k > 0 \\ -(\phi_n - \phi_k), \text{ якщо } \phi_n - \phi_k < 0. \end{cases} \quad (6)$$

З іншого боку, вираз $\Delta = \Delta_0 - e|\phi_n - \phi_k|$ має зміст відстані від рівня Фермі, розташованого усередині забороненої зони, до межі валентної зони або зони провідності.

Таким чином, умова $\Delta_0 - e|\phi_n - \phi_k| > 4kT$, відповідає стану, що рівень Фермі розташований у глибині забороненої зони твердого тіла, на відстані, більшій $4kT$ від межі зони провідності або валентної зони.

Відповідно до загальної теорії твердого тіла, якщо рівень Фермі розташований усередині забороненої зони й відстань між ним і краєм кожної із зон більше ніж $4kT$, то тверде тіло називається невідродженим, а для опису статистики електронно-діркового газу можна користуватися функцією розподілу Максвелла-Больцмана:

$$f(E) = -\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right). \quad (7)$$

Таким чином, неметалізована поверхня – це поверхня невідродженого твердого тіла, до якого відносяться власні напівпровідники й діелектрики.

Аналогічно можна провести аналіз для випадку металізованої поверхні:

$$e|\phi_n - \phi_k| - \Delta_0 > 4kT.$$

Тут $|\phi_n - \phi_k|$ також має зміст абсолютного значення поверхневого потенціалу, а вираз $e|\phi_n - \phi_k| - \Delta_0 > 4kT$ означає, що рівень Фермі на поверхні твердого тіла розташований у зоні провідності або валентній зоні на відстані, більшій $4kT$ від межі зони.

У теорії твердого тіла вводиться припущення, що газ вільних носіїв у твердому тілі стає виродженим, якщо рівень Фермі розташований усередині зони провідності або валентної зони, причому глибина занурення рівня Фермі в зону визначає ступінь виродження цього газу:

– *слабовироджений газ вільних носіїв* – рівень Фермі розташований у безпосередній близькості від краю відповідної зони, на відстані, меншій $(4-5) kT$ і занурюється в зону

не більше ніж на $4kT$. Аналіз цього випадку в роботах Догонадзе відсутній.

– *сильновироджений газ вільних носіїв* – рівень Фермі розташований у глибині зони провідності або валентної зони на відстані $(4-5)kT$ і більше від краю зони. У цьому випадку тверде тіло поводить себе як звичайний метал.

Таким чином, умова металізації твердого тіла означає, що розглядається випадок, коли на поверхні твердого тіла газ вільних носіїв сильно вироджений, тобто поверхня поводить себе як нормальний метал (проводить електричний струм, проявляє електрохімічну функцію тощо).

Розглянемо формули для струмів обміну у випадку металізованої (сильно вироджений газ вільних носіїв струму на поверхні твердого тіла) і неметалізованої (невироджений газ вільних носіїв) поверхні твердого тіла. Для конкретності, розглянемо випадок валентної зони.

Формула для струму обміну на невірродженій поверхні через валентну зону:

$$j_0^n = \frac{epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} \cdot e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \exp\left\{-\frac{[E_s + \Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)]^2}{4E_s kT}\right\} \quad (8)$$

Формула для струму обміну на сильно виродженій поверхні через валентну зону:

$$j_0^g = \frac{2\pi epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{2kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} \cdot e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \exp\left\{-\frac{E_s}{4kT}\right\}. \quad (9)$$

Для кращого порівняння цих формул, спростимо перший вираз:

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} \cdot e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \exp\left\{-\frac{[E_s + \Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)]^2}{4E_s kT}\right\} = \\ &= \frac{epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} \times \\ &\times e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \exp\left\{-\frac{E_s^2 + 2E_s(\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)) + (\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0))^2}{4E_s kT}\right\} = \\ &= \frac{epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} \times \\ &\times e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \exp\left\{-\frac{E_s}{4kT}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)}{2kT}\right\} \exp\left\{-\frac{(\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0))^2}{4E_s kT}\right\} \quad (10) \end{aligned}$$

Очевидно, що останньою експонентою можна знехтувати. Тому формула для струму обміну через валентну зону у випадку виродженої поверхні твердого тіла має такий вигляд:

$$j_0^n = \frac{epl_{ef}}{\hbar} |L|^2 \sqrt{\frac{4\pi kT}{E_s}} \sqrt{c_2 c_3} e^{\frac{5e(\phi_s - \phi^0(\delta))}{2kT}} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{E_s}{4kT}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)}{2kT}\right\} \quad (11)$$

Звідси безпосередньо видно, що між струмами обміну на невірродженій і значно виродженій поверхні можна записати таке співвідношення:

$$\frac{j_0^n}{j_0^g} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\Delta_0 - e(\phi_n^0 - \phi_k^0)}{2kT}\right\}. \quad (12)$$

Так як, $\Delta_0 - e(\phi_n - \phi_k)$ – відстань від рівня Фермі, локалізованого в забороненій зоні, до валентної зони, то у випадку, коли ця відстань дорівнює нулю (рівень Фермі збігається із краєм валентної зони), струм від процесу на неметалі з точністю до числового множника описується формулою для струму на металі. Дуже важливо, що у формулу для струмів обміну на виродженій поверхні ширина забороненої зони явно не входить, їй відповідає відстань від рівня Фермі до межі зони. Це значить, що у випадку, коли ширина забороненої зони більша, але рівень Фермі розташований поблизу краю відповідної зони або в самій зоні, то на такому електроді окислювально-відновні процеси будуть проходити як на металевому електроді.

Тобто для того, щоб окислювально-відновний процес на твердому тілі проходив активно необхідно, щоб рівень Фермі був розташований усередині зони провідності або валентної зони, причому занурення рівня Фермі на відстань рівну чи більшу, ніж $4kT$ в зону приводить до того, що поверхня твердого тіла проявляє електрохімічну функцію аналогічно металу (металізується), при цьому ширина забороненої зони може бути великою.

4. Підсумки результатів

Таким чином, для того, щоб тверде тіло із широкою забороненою зоною почало проявляти електрохімічну активність, необхідно, щоб рівень Фермі перебував від краю однієї із зон на відстані, меншій ніж $4kT$, причому подальше наближення рівня Фермі до зони, з наступним зануренням його в саму зону на поверхні твердого тіла, приводить до виродження газу вільних носіїв струму, а саме тверде тіло поводить себе, як метал.

Змінити положення рівня Фермі щодо країв зони провідності й валентної зони можна такими двома способами:

- зовнішнім електричним полем, направленим перпендикулярно поверхні твердого тіла;
- поляризуючою дією молекули або іона, адсорбованого на поверхні твердого тіла.

5. Висновки

Виходячи із проведеного аналізу, можна запропонувати наступні варіанти виникнення електрохімічної функції у твердому тілі із широкою забороненою зоною:

1. *Адсорбція реагуючого іона на поверхні електрода.* Наслідком цього є поляризація поверхні твердого тіла, тобто в межах невеликого кластера поверхні відбувається зміна його енергетичної структури. Змінюється ширина забороненої зони і, що особливо важливо, положення рівня Фермі щодо країв зони провідності й валентної зони. У випадку слабкої поляризуючої дії іона, кластер з адсорбованим іоном практично не відрізняється від іншої (чистої) поверхні; у цьому випадку тверде тіло залишається діелектриком без появи електрохімічної функції. Якщо ж іон значно поляризує кластер поверхні, то рівень Фермі різко наближається до межі однієї із зон і такий кластер потенційно може набути властивостей напівметалу або навіть металу.

2. *Прикладання зовнішнього електричного поля до електрода.* Внаслідок ефекту впливу електричного поля, вся поверхня твердого тіла

поляризується залежно від знака прикладеного поля. Нехай адсорбований іон поляризує кластер поверхні у бік зони провідності (тобто рівень Фермі й дно зони провідності різко зближуються). У цьому випадку, приклавши до електрода катодну перенапругу, енергетичні зони будуть вигинатися вниз, що призведе до наближення мінімуму зони провідності до рівня Фермі по всій поверхні твердого тіла, а значить в усьому обсязі виділеного кластера, причому в самому кластері рівень Фермі і край зони провідності можуть наблизитися на відстань, менше $4kT$. Наслідком цього є вродження електронного газу в кластері, а значить такий кластер набуває напівпровідникові властивості. Подальше збільшення катодної напруги приводить до перетинання рівнем Фермі зони провідності, внаслідок чого кластер поверхні матиме енергетичну структуру класичного металу, а виходить, такий кластер стає провідним і здатним до окислювально-відновних процесів.

У випадку, якщо іон поляризує кластер поверхні в бік валентної зони, то катодна напруга, прикладена до такого електрода, призводить до віддалення рівня Фермі від валентної зони, а значить, на такому електроді окислювально-відновлювані процеси не зможуть реалізуватися.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ponseca C. S., Chábera P., Uhlig J., Persson P. & Sundström V. Ultrafast electron dynamics in solar energy conversion. *Chem. Rev.* 2017. № 117. P. 10940–11024.
2. Wu K. & Lian T. Quantum confined colloidal nanorod heterostructures for solar-to-fuel conversion. *Chem. Soc. Rev.* 2016. № 45. P.3781–3810.
3. Adams, D. M. et al. Charge transfer on the nanoscale: current status. *J. Phys. Chem.* 2003. № 107. P. 6668–6697.
4. Adams, D. M. et al. Charge transfer on the nanoscale: current status. *J. Phys. Chem.* 2003. № 107. P. 6668–6697.
5. Zhu, H., Yang, Y., Wu, K. & Lian, T. Charge transfer dynamics from photoexcited semiconductor quantum dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2016. № 67. P. 259–281.
6. Ihly, R. et al. Tuning the driving force for exciton dissociation in single-walled carbon nanotube heterojunctions. *Nat. Chem.* 2016. № 8. P. 603–609.
7. Hong, X. et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* 2014. № 9. P. 682–686.
8. Tisdale, W. A. et al. Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals. *Science.* 2010. № 328. P. 1543–1547.
9. Robel, I., Kuno, M. & Kamat, P. V. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. № 129. P. 4136–4137.
10. Harris, R. D. et al. Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. *Chem. Rev.* 2016. № 116. P. 12865–12919.
11. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *J. Chem. Phys.* 1956. № 24. P. 966–978.
12. Marcus, R. & Sutin, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim. Biophys. Acta.* 1985 № 811. P. 265–322.

13. Miller, J. R., Calcaterra, L. T. & Closs, G. L. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.* 1984. № 106. P. 3047–3049.
14. Closs, G. L., Calcaterra, L. T., Green, N. J., Penfield, K. W. & Miller, J. R. Distance, stereoelectronic effects, and the Marcus inverted region in intramolecular electron transfer in organic radical anions. *J. Phys. Chem.* 1986. № 90. P. 3673–3683.
15. Closs, G. L. & Miller, J. R. Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules. *Science* 1988. № 240. P. 440–447.
16. Han, Y. et al. Bias-polarity-dependent direct and inverted Marcus charge transport affecting rectification in a redox-active molecular junction. *Adv. Sci.* 2021 № 8. P. 210-255.
17. Atxabal, A. et al. Tuning the charge flow between Marcus regimes in an organic thin-film device. *Nat. Commun.* 2019. № 10. P. 2089.
18. Yuan, L. et al. Transition from direct to inverted charge transport Marcus regions in molecular junctions via molecular orbital gating. *Nat. Nanotechnol.* 2018. № 13. P. 322–329.
19. Parada, G. A. et al. Concerted proton-electron transfer reactions in the Marcus inverted region. *Science.* 2019. № 364. P. 471–475.
20. Scholes, G. D., Jones, M. & Kumar, S. Energetics of photoinduced electron-transfer reactions decided by Quantum confinement. *J. Phys. Chem.* 2007. № 111. P. 13777–13785.
21. Tarafder, K., Surendranath, Y., Olshansky, J. H., Alivisatos, A. P. & Wang, L.-W. Hole transfer dynamics from a CdSe/CdS quantum rod to a tethered ferrocene derivative. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. № 136. P. 5121–5131.
22. Tvrđy, K., Frantsuzov, P. A. & Kamat, P. V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles. *Proc. Natl Acad. Sci.* 2011. № 108. P. 29–34.
23. Zhu, H. et al. Auger-assisted electron transfer from photoexcited semiconductor quantum dots. *Nano Lett.* 2014. № 14. P. 1263–1269.
24. Olshansky, J. H., Ding, T. X., Lee, Y. V., Leone, S. R. & Alivisatos, A. P. Hole transfer from photoexcited quantum dots: the relationship between driving force and rate. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. № 137. P. 15567–15575.