

КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Т.Г.ШЕВЧЕНКО

на правах рукописи

КАРАСЕВСКИЙ АНАТОЛИЙ ИЛЬИЧ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СРЕДАХ С ЛОКАЛЬНЫМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ  
ВНУТРЕННИХ ПАРАМЕТРОВ

Специальности: 01.04.02 - теоретическая физика  
01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Киев - 1993

702010

Диссертация представлена в виде рукописи

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
АН Украины

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор ГОЛОВКО МИРОСЛАВ ФЕДОРОВИЧ

доктор физико-математических наук,  
профессор ПИНКЕВИЧ ИГОРЬ ПАВЛОВИЧ

доктор химических наук,  
профессор МАЛЕТИН ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ

Ведущая организация - Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится "30" ноября 1993 года в  
14<sup>00</sup> час. на заседании специализированного совета Д 068. 1822 по  
защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-  
математических наук при Киевском университете им. Т.Г.Шевченко  
по адресу: 252022, Киев - 22, ГСП, проспект Глушкова, 6,  
физический факультет Киевского университета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КУ  
Автореферат разослан "25" октября 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета  
кандидат физико-математических наук

*Вертин* ВЕРЛАН Э.М.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00814006 (J)

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В работе представлены результаты исследований по теории электронных состояний в жидкостях, жидких смесях и полупроводниковых системах, в которых флуктуации внутренних параметров среды могут приводить к значительному изменению энергии электронов.

Актуальность темы работы. Взаимодействие зарядов со средой лежит в основе многих физических явлений, протекающих в конденсированных средах. В особенности это относится к взаимодействию со средой легкой квантовой частицы - электрона, когда под влиянием эффективного поля электрона кардинальным образом изменяется как состояние среды так и состояние электрона. Например происходит автолокализация электронов на флуктуациях внутренних параметров среды: плотности или концентрации в жидкости, намагнитченности в магнетиках, фазового состава вблизи точек фазового перехода первого рода, поляризации в диэлектриках и т.п. С взаимодействием между донорными и акцепторными состояниями электронов и тепловыми флуктуациями внутренних параметров среды связаны безызлучательные переходы электронов между реagentами, которые составляют основу окислительно-восстановительных реакций - одного из наиболее распространенных процессов в химии и биологии. Под влиянием неоднородно распределенного электронного газа на поверхности металла формируется межфазная граница между металлом и растворителем, а также определяется перенос заряда через эту границу при адиабатических гетерогенных реакциях.

Основные задачи и цель данной работы Жидкости и полупроводниковые системы обладают большим набором внутренних параметров (локальная плотность, концентрация в растворах, микроструктура, поляризация среды и др.), тепловые флуктуации которых могут заметно влиять на энергию свободных и локализованных электронов. Поэтому целью данной работы является: построение последовательной теории взаимодействия электронов с флуктуациями внутренних параметров в жидкостях и

полупроводниковых растворах и исследование на ее основе процессов автолокализации, гетерогенизации, формирования межфазной границы и безызлучательных переходов электронов. В связи с этим возникают следующие основные задачи:

1. Развить теорию автолокализованных состояний электронов в молекулярных жидкостях и жидких смесях.

2. Теоретически изучить возможность образования термодинамически равновесных гетерогенных состояний в полупроводниковых растворах, в полупроводниковых системах вблизи точек фазового перехода первого рода, металл-аммиачных растворах и определить основные характеристики, возникающих дисперсных структур.

3. Описать механизм формирования межфазной границы металл-молекулярная жидкость.

4. Разработать теоретическую модель неадиабатического переноса электрона в жидкостях с крупномасштабными флуктуациями поляризации и локальными флуктуациями внутренних параметров.

5. Развить теорию адиабатического гетерогенного переноса заряда.

6. Исследовать механизм плавления твердых тел с целью определения структуры расплавов.

Научная новизна. В диссертации впервые описан механизм взаимодействия электрона с флуктуациями внутренних параметров в простой и полярной жидкости, который приводит к автолокализации (сольватации) электрона и теоретически исследованы различные типы автолокализованных состояний электронов, образующихся в жидкостях.

Впервые развита теория равновесных гетерогенных состояний в различных полупроводниковых системах, в частности, связанных с поверхностью Ферми в сильно легированных полупроводниках. Определены равновесные характеристики дисперсных структур в зависимости от параметров системы.

Механизм, описывающий автолокализацию электрона в простой и полярной жидкости, обобщен на случай многоэлектронного взаимодействия неоднородно распределенного электронного газа на поверхности металла с молекулярной жидкостью (солевым расплавом), что позволило впервые развить самосогласованную теорию строения границы раздела

металл-растворитель и определить равновесные параметры этой границы.

В диссертации впервые рассматривается влияние локальных флуктуаций в среде на безызлучательный перенос электрона между донором и акцептором. Показано, что учет этих флуктуаций существенно влияет на вероятность переноса электрона и приводит к новым закономерностям в кинетике переноса заряда.

Развита теория адиабатического гетерогенного переноса электрона. Впервые получено точное выражения для свободной энергии системы, константы скорости адиабатического переноса электрона и величины наблюдавшегося ранее предельного перенапряжения, начиная с которого перенос электрона осуществляется безактивационно. Введено представление о пороговом перенапряжении, выше которого адиабатический перенос электрона не происходит вследствие неустойчивости продуктов реакции. Установлено, что в случае адиабатических реакций разряд поливалентных ионов может происходить по многэлектронному механизму. Найдены критерии одно- и много- электронного разряда.

Предложена новая самосогласованная вакансионная модель плавления кристаллов, на основании которой описаны: эффекты предплавления, поверхностного плавления, закономерности фазового перехода твердое тело-жидкость, механизм стабилизации жидкой фазы.

#### Практическая и научная ценность работы.

Развитая модель автолокализованных состояний электронов в жидкости, позволила трактовать различие свойств сольватированных электронов в аммиаке, аминах, воде и жидких смесях. На основе данной модели дано описание электрон-ионной структуры и физических свойств жидких металл-аммиачных растворов в широкой области концентраций щелочного металла, растворенного в аммиаке.

Полученные в работе результаты по теории равновесных гетерогенных состояний, позволили объяснить ряд наблюдаемых эффектов в жидких полупроводниках и металл-аммиачных растворах. Они послужили также основой для дальнейшего изучения самопроизвольной гетерогенизации в сегнетоэлектриках, в магнитных полупроводниках, в упорядочивающихся металлах с особой структурой поверхности Ферми.

Исходя из развитой теории строения границы раздела, были получены аналитические выражения для вычисления интегральной и дифференциальной емкости межфазной границы металл-солевой расплав, при

сравнении которых с экспериментом можно непосредственно находить параметры структуры этой границы.

Полученные в диссертации результаты по кинетике переноса электрона в реальных одно- и много- компонентных растворителях позволили впервые качественно объяснить совокупность кинетических закономерностей, наблюдавшихся в ряде экспериментов - концентрационную зависимость скорости переноса электрона в смесях полярной и неполярной компонент растворителя, неаррениусовскую кинетику переноса заряда, величину энтропии элементарного акта реакции и др.

В теории адиабатических гетерогенных реакций установлен ряд принципиальных и практически важных закономерностей переноса заряда: определены механизмы и критерии многоэлектронного разряда; описан характер достижения электрохимической системой безактивационной области, в которой сопротивление переноса заряда обращается в нуль; введено представление о двух характерных параметрах адиабатического электрохимического разряда - предельном и пороговом перенапряжении.

Результаты, следующие из предложенной в диссертации новой модели плавления кристаллов, позволяют в рамках единого подхода описывать экспериментально измеряемые эффекты предплавления и поверхностного плавления, дают обоснование эмпирического критерия Линдемманна, устанавливают физический механизм зависимости температуры плавления кристаллов от внешнего давления и описывают механизм стабилизации жидкой фазы. Развитый подход в теории плавления кристаллов может быть использован при описании структурных переходов в других системах, например конформационных переходов в больших молекулах.

Основные новые результаты включены в положения выносимые на защиту:

1. Теория и механизм автолокализации электронов в одно- и много- компонентных молекулярных жидкостях.
2. Теория самопроизвольной гетерогенизации в полупроводниковых растворах и полупроводниках, находящихся вблизи точки фазового перехода первого рода.
3. Механизм формирования и микроструктура межфазной границы металл-растворитель.
4. Теоретическая модель неадиабатического переноса электрона в

средах с крупномасштабными флуктуациями поляризации и локальными флуктуациями плотности или состава среды вблизи реагента.

5. Теория адиабатического гетерогенного переноса электрона.

6. Механизм плавления кристаллов.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов работы определяется прежде всего экспериментальным подтверждением предсказанных в работе эффектов. Результаты, которые не проверены экспериментально, обоснованы использованием апробированных моделей и методов, корректностью математических решений.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертации представлялись и обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и школах-семинарах:

на международной конференции по физике ионной сольватации (Львов, 1983); на международной конференции по электродинамике межфазной границы (Телави, 1984); на IV международной летней школе по квантовомеханическим аспектам электрохимии (Югославия, Охрид, 1985); на VI советско-японском семинаре по электрохимии (Москва, - 1986); на VII ежегодной EMLG конференции по статистической механике химически реагирующих жидкостей (Новосибирск, 1989); на III международном симпозиуме по расплавленным солям (Франция, Париж, 1991); на VII международном конгрессе по квантовой химии (Франция, Марсель, - 1991); на всесоюзной конференции по современным проблемам статистической физики (Львов, 1987); на IX всесоюзной конференции по физической химии (Свердловск, 1987); на III всесоюзной конференции по физике и химии элементарных химических процессов (Москва, 1987); на VII всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988); на II всесоюзном симпозиуме по кинетике процессов переноса заряда в гомогенных и гетерогенных системах (Батуми, 1989); на X всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов (Екатеринбург, - 1992); на научных семинарах и конференциях ИМФ АН Украины, ИОНХ АН Украины, ИЯИ АН Украины, ИФКС АН Украины, ИЭ РАН, ИВЭ Уральского отд. РАН и др.

Основные результаты диссертации отражены в 30 статьях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 252 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка, 263

наименования списка литературы.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены основные задачи и цели исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, кратко описана структура работы

### ГЛАВА I. Автолокализованные состояния электронов в жидкости.

В первой главе диссертации исследуется образование автолокализованных (сольватированных) состояний электронов (АСЭ) в различного рода жидкостях и жидких смесях. В отличие от твердых тел в жидкостях под воздействием эффективного поля электрона может легко изменяться плотность среды в области локализации электрона. Поэтому основной задачей в разделе I.2 было построение функционала свободной энергии  $\delta\Phi[\psi(r), \rho(r)]$ , который описывает взаимодействие электрона с волновой функцией  $\psi(r)$  с флуктуацией плотности жидкости  $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0$  и реакцию среды на образование этой флуктуации.

Функционал  $\delta\Phi[\psi(r), \rho(r)]$  наряду с обычными слагаемыми теории АСЭ, учитывающими возрастание кинетической энергии электрона  $\delta K[\psi]$ , работу по реорганизации среды  $\delta R[\rho]$ , изменение энергии, связанное с изменением локального взаимодействия электрона на флуктуации плотности  $\delta U_c[\rho, \psi]$  и пекаровское взаимодействие с инерционной частью поляризации среды  $\delta U_p[\rho, \psi]$  (в случае полярных сред) впервые включает специфическое для АСЭ в жидкости нелокальное взаимодействие электрона  $\delta U_b[\rho, \psi]$  со связанным зарядом  $\rho_b[\rho, r] = -\text{div } P_b[\rho, r]$ , который индуцируется им в области неоднородного распределения  $\rho(r)$ , где  $P_b[\rho, r]$  - вектор электронной поляризации, безынерционно следующий за движением электрона в жидкости ( $\rho_b = 0$  при  $\rho(r) = \text{const}$ )

Минимизация  $\delta\Phi[\psi(r), \rho(r)]$  по  $\rho$  и  $\psi$  приводит к уравнениям, описывающим самосогласованное распределение плотности жидкости и электронной плотности. Из анализа этих уравнений следует, что при локализации электрона в молекулярных жидкостях с достаточно высокой электронной поляризуемостью молекул  $\alpha$ , когда  $\gamma_0 = 4\pi\alpha\rho_0/3 > 0.1$ , в среде вокруг локализованного электрона под влиянием эффективного поля электрона, обусловленного безынерционным поляризационным взаимодействием легкой квантовой частицы электрона с тяжелыми молекулами среды, формируется полость с резкой границей и поверхностным натяже-

нием  $\sigma(R)$ , зависящим в общем случае от радиуса полости  $R$ . Равновесные параметры сольватированных электронов (обратный радиус волновой функции  $\beta^{1/2}$ , приведенный радиус полости  $\delta = \beta^{1/2}R$  и изменение свободной энергии  $\delta\Phi_0$ ) зависят от величины трех характерных энергий: энергии поляризационного взаимодействия  $E_0 = \gamma_0^* e^2/a_0$ , где  $\gamma_0^* = \gamma_0/(1 + 1.5r_0)$ ,  $a_0$  - борковский радиус; поверхностной энергии  $\sigma(R)$  и работы выхода электрона со дна зоны проводимости в вакуум  $V_0$ .

$$\beta^{1/2} = \frac{8}{a_0^{1/2} e} E_0^{1/2} f_1(\delta) \zeta(\sigma); \quad \delta = \delta_0 + \frac{0.17}{\zeta} \frac{V_0}{E_0} - \frac{16.4}{\zeta^3} \frac{\sigma a_0^2}{E_0 \gamma_0^*};$$

$$\delta\Phi_0 = -192 f_1^2(\delta) E_0 \zeta(1.5 - \zeta) - 8 \sqrt{2/\pi} V_0 f_2(\delta). \quad (1)$$

Примечательно, что средняя величина поляризационного взаимодействия электрона с безынерционной поляризацией среды  $E_p = -24e^2 f_1(\delta) \gamma_0^*$   $\beta^{1/2}$  имеет резкий минимум при  $\delta = \delta_0 = 1.06$  ( $f_1(\delta_0) = 0.08$ ), что указывает на важную роль этого взаимодействия в формировании полости вокруг локализованного электрона в жидкости.

Формулы (1) определяют равновесные параметры АСЭ в простой жидкости. Однако, как показано в 1.3 переход к полярной жидкости сводиться к замене в (1)

$$\gamma_0^* + \gamma_0^* + \frac{c_0}{24\sqrt{\pi} f_1(\delta)}, \quad (2)$$

где  $c_0 = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$ ;  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_s$  - высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости среды. Так, в качестве примера, для жидкого аммиака ( $V_0 = 0.2$  эв,  $\sigma = 20$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\gamma_0 = 0.2$ ,  $c_0 = 0.52$ ) получаем  $2R = 6.2$  А,  $\delta\Phi_0 = -1.15$  эв, что близко к экспериментальным значениям  $2R = 6.3$  А,  $\delta\Phi_0 = -1.2$  эв.

На основании развитой в 1.2-1.3 модели АСЭ в 1.4 исследованы особенности локализации электронов вблизи критических точек простых жидкостей и предложен механизм, описывающий резкое уменьшение подвижности термализованных электронов в Хе в критической области.

В разделах 1.5 - 1.6 рассматривается образование АСЭ в смесях простых молекулярных жидкостей, где энергия электрона может понижаться как на флуктуациях плотности так и на флуктуациях концентрации жидкого раствора. При этом в зависимости от параметров среды струк-

тура АСЭ может претерпевать существенные изменения. Так в бинарной смеси в случае близких значений электронных поляризуемостей компонент и величины хартри-фоковского отталкивания электрона от заполненных оболочек молекул, электрон может локализоваться в полости практически не изменяя концентрации раствора в окружающей среде. Различие поляризуемостей компонент приводит к увеличению концентрации компоненты с большей поляризуемостью вокруг полости, в которой локализован электрон. И, наконец, различие в величине контактного потенциала приводит к локализации электрона на кластере, состоящем только из атомов одного сорта без образования полости, как и в полупроводниковых растворах. В разделах 1.5-1.6 для всех рассмотренных выше случаев получены аналитические выражения, описывающие равновесные параметры АСЭ.

Раздел 1.7 посвящен исследованию АСЭ в жидкостях с сильными водородными связями. Многочисленные эксперименты указывают на кардинальное отличие структуры и свойств АСЭ в гидроксисоединениях (спирты, вода) от свойств сольватированных электронов в аммиаке или аминах, где, как установлено, электрон локализуется в полости размером 3-4 Å. В 1.7 показано, что в гидроксисоединениях электрону энергетически выгодно локализоваться между ориентированными навстречу  $-OH \dots HO-$  группами двух соседних молекул воды или спиртов. Значительное понижение потенциальной энергии электрона достигается при этом при растяжении  $-O \dots H \dots e^- \dots H \dots O-$  связей ближайших молекул, причем последующая локализация электрона стабилизирует неравновесный в отсутствие электрона сдвиг протонов на связях. Возникающее АСЭ (гидратированный электрон) напоминает  $H_2^+$  ион молекулы водорода, сильно взаимодействующий со средой.

В разделе 1.8 основное внимание уделено описанию свойств жидких металл-аммиачных растворов (МАР), в которых концентрация АСЭ может достигать значительной величины и взаимодействие между ними, а также между АСЭ и сольватированными ионами ( $M^+$ ) щелочных металлов определяет уникальные свойства этих систем. Показано, что, в отличие от твердых тел, где могут возникать устойчивые биполярные и бифлуктуонные состояния, в жидкостях ассоциаты, состоящие только из сольватированных электронов ( $e^-_s - e^-_s$ ) не образуются. Однако в области концентраций  $\leq 10^{-4} - 10^{-3}$  молярных процента в МАР начинается активное формирование комплексов из сольватированных электронов и

сольватированных ионов ( $e_{\alpha}^{-} - i_{\alpha}^{+}$ ), ( $e_{\alpha}^{-} - i_{\alpha}^{+} - e_{\alpha}^{-}$ ), существованием которых объясняются физические свойства этих растворов в области концентраций металла  $10^{-4} - 10^{-1}$  МПМ. Установлено также, что вблизи кривой расслаивания в МАР образуются частицы металлического типа, состоящие из плотноупакованных сольватированных электронов и ионов. Область гетерогенной фазы опоясывает кривую расслаивания на диаграмме состояний в МАР.

## ГЛАВА II. Теория равновесных гетерогенных состояний в полупроводниковых системах.

Во второй главе диссертации развита теория самопроизвольной гетерогенизации в полупроводниковых системах. Показано, что при определенных условиях на флуктуацию внутреннего параметра переходит большое число электронов, которые своим полем стабилизируют оптимальное макроскопическое распределение параметра среды. Если переход ионов на эту флуктуацию не выгоден, либо подвижность ионов низка и они "заморожены" в среде, то в исходной гомогенной системе до возникновения отдельных АСЭ образуются макроскопические дисперсные частицы, обогащенные электронами, избыточная поверхностная и объемная энергия которых компенсируется понижением энергии электронов, перешедших на частицы. Такая структура будет термодинамически выгодна и будет иметь макроскопические размеры, если кулоновская энергия, возникающая вследствие перераспределения заряда, будет относительно невелика, что возможно в средах с достаточно большой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \gg 1$ . Вследствие макроскопичности размера частицы для описания распределения электронного газа на частицах в работе используется квазиклассическое приближение и приближение эффективной массы, а для потенциальной энергии электрона справедлив линейный закон взаимодействия с изменением внутреннего параметра  $\delta\alpha(r) = \alpha(r) - \alpha_0$ .

$$U(r) = AkT [\alpha(r) - \alpha_0], \quad (3)$$

где  $AkT$  - константа взаимодействия. Образование гетерогенной фазы исследуется в двух предельных случаях: полного равновесия, когда одновременно с переходом электронов перераспределяются и ионы, экранируя заряд частицы, и неполного, когда диффузия ионов не происходит и устанавливается равновесие только по плотности элект-

ронов и изменению внутреннего параметра.

Изменение термодинамического потенциала (ТП) при возникновении гетерогенного состояния (ГС) в исходно однородной системе имеет вид:

$$\delta\Phi[c(r), n(r), n'(r)] = kT \{ R[c(r)] + A \int n(r) \delta c(r) dr + \int n'(r) \Gamma(c(r)) dr + K[n(r)] + f'[n'(r)] + E_c[n(r), n'(r)] \} \quad (4)$$

Здесь  $R[c(r)]$  - работа по созданию области измененного внутреннего параметра;  $K[n(r)] + f'[n'(r)]$  - изменение конфигурационной части ТП при перераспределении во всей системе электронов и ионов;  $E_c[n(r), n'(r)]$  - кулоновская энергия, возникающая вследствие перераспределения заряда. Второе и третье слагаемые определяют энергию взаимодействия электронов и ионов с изменением внутреннего параметра. Для конкретного вида  $R[c(r)]$  определяется минимум (4) по  $\delta c(r)$  после чего (4) сводится к функционалу от электронной плотности  $n(r)$  и плотности ионов  $n'(r)$ .

В разделе II.2 рассматривается предельный случай малой энергии Ферми  $\mu_0 \ll kT$  исходного однородного состояния по сравнению с константой взаимодействия ( $\mu_0 \ll |A|$  или  $\mu_0 \leq 0$ ). Для конкретности изложение раздела II.2 проводится на примере растворов. Однако, полученные результаты являются значительно более общими и при помощи простого преобразования они применяются к магнитным полупроводникам ( $A$  - константа, характеризующая s-d или s-f обмен,  $\delta c$  - относительное изменение намагниченности) и системам, находящимся вблизи точки фазового перехода первого рода ( $U = -A c_0$  - изменение энергии электрона при переходе его на участок новой фазы)

На основании анализа самосогласованных уравнений для распределения электронной плотности и концентрации раствора, которые получены из минимизации (4) по  $c(r)$ , установлено, что при переходе системы в ГС в среде под воздействием эффективного поля электронов возникают небольшие участки с максимальным изменением концентрации и резкой границей, на которые переходят практически все электроны из зоны проводимости полупроводника. В связи с этим можно говорить о частицах с избыточной объемной плотностью ТП среды  $\approx kT$  и поверхностной энергией  $\approx kT$ , в которую, помимо прямого межатомного взаимодействия, определенный вклад вносят электроны из-за квантования их плотности состояний, связанного с конечностью размера частицы.

Равновесные параметры гетерогенной структуры, например размер частицы  $2R$ ; средняя плотность электронов на частице  $\bar{n}$  и равновесное значение ТП  $\delta\Phi_0$  зависят от величины параметра  $\zeta = \frac{\sigma}{\varphi} \frac{1}{\beta} \left( \frac{\sigma}{E} \right)^{1/2}$ , характеризующего отношение избыточных поверхностной и объемной энергий, где  $E = \epsilon_1 kT / 8\pi e^2 \beta$ ,  $\epsilon_1$  и  $\beta$ , соответственно, диэлектрическая проницаемость и радиус Томаса-Ферми внутри частицы.

Условия гетерогенизации облегчаются с увеличением параметра  $\zeta$ , например вследствие приближения системы к кривой расслаивания или точке фазового перехода, когда  $\varphi \rightarrow 0$ . С увеличением  $\zeta$  возрастает также размер частиц. В качестве примера: при  $\zeta=1$ ,  $\epsilon_1 m / m_0 = 10$ ,  $2R = 5v^{1/3} 15\text{А}$ ,  $\bar{n} = 4 \cdot 10^{-7} v^{-1} 10^{21} \text{см}^{-3}$ , концентрация частиц  $\rho = 30v n_0$  ( $v$  - объем элементарной ячейки,  $n_0$  - первоначальная концентрация электронов). Увеличение  $\zeta = 6$  приводит  $2R = 10v^{1/3} 30\text{А}$ ,  $\bar{n} = 2 \cdot 10^{-7} v^{-1} 5 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ . От подвижности ионов в среде, экранирующих заряд частицы, зависит форма дисперсных частиц. При подвижных ионах минимальному значению ТП отвечают частицы плоской формы, тогда как "замораживание" ионов приводит к дисперсной структуре со сферической или цилиндрической геометрией частиц.

Переход раствора в термодинамически равновесное ГС в модели, учитывающей лишь кулоновское взаимодействие между частицами, происходит с понижением температуры как несколько размытый фазовый переход первого рода. При этом в узком интервале температур  $\delta T / T_0 \ll 1 / |A| \epsilon_0 \ll 1$  практически все электроны переходят на частицы, что приводит к резкому изменению электрических, оптических и других свойств системы. В магнитных полупроводниках должен появиться суперпарамагнетизм или ферромагнетизм. Заметим, что наиболее благоприятной для диспергирования является область на диаграмме состояний вблизи кривых расслаивания или кривых фазового перехода первого рода, причем увеличение первоначальной плотности электронов  $n_0$  также способствует гетерогенизации.

В разделе II.3 рассмотрено образование равновесной ГС в вырожденных полупроводниках в области фазового перехода первого рода, когда  $\mu_0 > 0$ . В этом случае при возникновении ГС перераспределение электронной плотности в системе, стабилизирующее гетерофазную структуру,  $\delta n(r) = n(r) - n_0$  невелико  $|\delta n| / n_0 \ll 1$  и в (4) в выражении для электронной и кулоновской энергии можно ограничиться слагаемыми второго порядка по взаимодействию электронов с изменением внутрен-

ного параметра и кулоновским потенциалом.

В модели, учитывающей только кулоновское взаимодействие между гетерогенными частицами, переход в ГС происходит как фазовый переход второго рода с логарифмической особенностью в точке перехода. В точке перехода возникают бесконечно удаленные частицы, концентрации которых  $\rho$  быстро нарастает и на кривой  $\varphi(T_0) = 0$ ,  $\rho = 0$ . Гетерогенная область на диаграмме состояния в координатах  $T, n_0$  появляется, когда плотность электронов  $n_0$  превышает критическое значения (рис. I)

$$n_0 \geq n_c = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8\pi\sigma a_0^2 E_0}{U^2} \right)^{\sigma} a_0^{-3\sigma}$$

где  $E_0$  - энергия основного состояния электрона донорной примеси. Характерные параметры гетерогенной структуры при  $\epsilon n_0/m = 30$ ,  $T = 300$  К,  $\sigma_{\text{КТ}} = 30$  эрг/см<sup>2</sup>,  $U = 0.8 \mu_0 = 0.5$  эВ,  $n_c = 1.5 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $n_0 = 2.5 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> равны  $|T_1^0 - T_0| = |T_2^0 - T_0| = 3$  К,  $2R = 30$  А.

При небольших  $\sigma_{\text{КТ}}$ , когда  $2R \leq \pi / k_0$  ( $k_0$  - фермиевский импульс), период дисперсной структуры связан с коновской особенностью диэлектрической проницаемости электронного газа  $\epsilon(k)$  и слабо зависит от  $\sigma$ , а переход в ГС происходит как фазовый переход первого рода со скачком концентрации частиц в точке перехода ( $\rho = 1/2$ ).

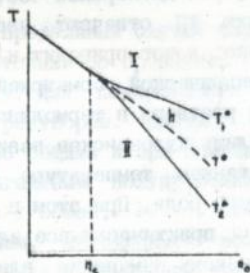


Рис. I

Если в области фазового перехода первого рода изменение потенциальной энергии электрона задается скачкообразным изменением параметра среды, то сильно легированные полупроводниковые растворы допускают возможность возникновения относительно плавного самосогласованного распределения концентрации и электронной плотности. Исследование такого типа равновесных неоднородных структур проведено в разделе II.4.

Как и в предыдущем случае переход в неоднородное состояние в полупроводниковом растворе происходит при достаточно высокой концентрации электронов ( $n_0 > n_c$ ), причем термодинамически более выгодной оказывается не квазиодномерная модулированная структура, а

двумерная треугольная структура, состоящая из трех волн  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , где  $k_1 + k_2 + k_3 = 0$  и  $|k_1| = |k_2| = |k_3|$ . Переход в такое неоднородное состояние происходит как фазовый переход первого рода со скачком амплитуды концентрации в точке перехода и появления двухфазной области на диаграмме состояния. Однако с понижением температуры происходит еще один фазовый переход первого рода, при котором двумерная структура превращается в одномерную и вырабатывается прямоугольное распределение  $c(r)$ . При определенных параметрах системы (мал градиентный член в разложении  $R[c]$  по  $\delta c$ ) в сильно легированных полупроводниковых растворах возникает модулированная структура период которой также связан с диаметром поверхности Ферми.

### Глава III. Микроструктура межфазной границы металл - растворитель

В данной главе описан механизм взаимодействия между неоднородно распределенными электронами поверхностного слоя металла и молекулярной жидкостью или соевым расплавом. Как и в случае АСЭ в жидкости, рассмотренном в первой главе, основными типами взаимодействия электронов со средой являются поляризационное взаимодействие между электронами и индуцированными ими же электронными диполями молекул жидкости, которые безынерционно следуют за индивидуальным движением каждого электрона, а также хартри-фоковское выталкивание электронов из заполненных оболочек молекул. Главное различие в механизмах формирующих структуру АСЭ в жидкости и межфазную границу металла со средой заключается во влиянии среды на многочастичное электрон-электронное и электрон-ионное взаимодействие в приповерхностном слое металла.

В разделе III.2 записан функционал  $\delta F_{[n, \rho]}^*$  от электронной плотности и плотности среды, в котором учитывается перенормировка кулоновской, обменной и корреляционной энергии электронов приповерхностного слоя металла из-за присутствия среды, а также поляризационное взаимодействие зарядов металла с жидкостью. Анализ уравнений, полученных после минимизации  $\delta F_{[n, \rho]}^*$  по  $\rho$  и  $n$ , позволяет утверждать, что под влиянием эффективного поля электронов металла формируется резкая граница жидкости, отстоящая на расстоянии  $l$  от ионного остова металла. Определенный вклад в  $l$  связан с изменением кулоновской, обменной и корреляционной энергии электронов

из-за наличия среды. Однако основным фактором, определяющим величину  $I$ , как и в случае сольватированных электронов, является взаимодействие электронов с индуцированными ими же электронными диполями молекул в области неоднородного распределения  $\rho(r)$ . Величина  $I$  изменяется при зарядении поверхности металла, что сказывается на значении интегральной  $k$  и дифференциальной  $C_m$  емкости межфазной границы металл-электролит. В разделе III.3 получены аналитические выражения для  $k$  и  $C_m$  в случае границы раздела металл-солевой расплав, которые хорошо описывают экспериментальные данные.

Анализ распределения электронной плотности в среде у поверхности металла (раздел III.2) позволил заключить, что в ряде случаев (высокая диэлектрическая проницаемость приэлектродной области  $\epsilon^*$ , большая величина работы выхода электрона со дна зоны проводимости жидкости в вакуум  $V_0$ ) часть электронов приповерхностного слоя металла переходит в среду и у границы с металлом в среде образуется протяженный (3-8 Å) квазиметаллический слой, заряд которого компенсируется ионным остовом металла. Распределение электронов в слое описывается уравнением Томаса - Ферми - Дирака. Условия образования и природа квазиметаллического слоя существенно отличаются от двойного электрического слоя, который образуется на границе металл - полупроводник. Наличие же этого слоя на межфазной границе позволяет объяснить ряд экспериментов по электрохимической кинетике и структуре приэлектродной области.

#### Глава IV Самосогласованная вакансионная модель плавления кристаллов

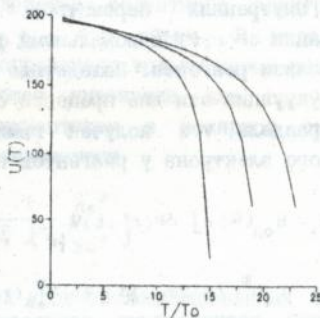
Плавление твердых тел сопровождается разупорядочением кристаллической решетки, физический механизм которого до настоящего времени не ясен. Однако без понимания механизма плавления невозможно ответить на вопрос о структуре жидкой фазы, в которую превращается твердое тело при достижении температуры плавления  $T_m$ . В работе за основу взята известная вакансионная модель плавления, в которой дополнительно учтены два эффекта: изменение энергии образования вакансий  $U(T, P)$  с температурой и давлением и взаимодействие между вакансиями через колебательную подсистему кристалла. Вычисления проведены на примере кристаллов инертных газов с известным потенциалом межатомного взаимодействия и структурой кристаллической решетки.

ки.

В разделе IV.2 в рамках локального квазигармонического приближения из неравенства Гиббса - Боголюбова определена свободная энергия твердого тела

$$F \leq F_0 + \langle U_p - U_p^0 \rangle_0, \quad (6)$$

где  $F_0$  и  $U_p^0$  - свободная энергия и суммарная потенциальная энергия гармонического кристалла,  $\langle \dots \rangle_0$  - среднее на функциях гармонического осциллятора,  $U_p$  - полная потенциальная энергия рассматриваемой системы. Для ленард-джонсовского потенциала межатомного взаимодействия из (6) и соответствующего уравнения состояния найдена энергия образования вакансий  $u(T, P)$  и установлена ее зависимость от температуры и давления. Из рис.2 видно, что вблизи  $T_m$   $u(T, P)$  резко уменьшается, причем с ростом давления это уменьшение происходит при более высокой температуре ( $P=0$  кривая 1;  $P=115 \text{ МПа}$  - кривая 2;  $P=225 \text{ МПа}$  - кривая 3). Интересно отметить, что функционально  $u(T, P)$  зависит от  $T$  и  $P$  только через параметр, который с точностью до числового множителя равен параметру Линдемманна, что обеспечивает автоматическое выполнение критерия Линдемманна в данной модели.



В разделе IV.3 качественно исследована перенормировка длинноволновой части колебательного спектра кристалла, связанного с вакансиями. Наличие вакансий приводит к ослаблению упругого взаимодействия между атомами, разделенными вакансией, а, следовательно, к размягчению мод колебаний с длиной волн, превышающих среднее расстояние между дефектами. Вычисление изменения свободной энергии колебаний изотропного дефектного кристалла, обусловленного вакансиями, приводит к появлению в выражении для свободной энергии дефектного кристалла дополнительного слагаемого, пропорционального  $T$ , которое является полиномом третьей степени от концентрации вакансий и определяет фазовый переход первого рода со скачком концентрации вакансий в точке перехода. Проведенные расчеты показывают хорошее

соответствие между теоретической и экспериментальной зависимостью температуры плавления от давления для всех типов кристаллов инертных газов. В рамках предложенной в диссертации модели плавления естественным образом возникает поверхностное плавление, которое обусловлено изменением параметров кристаллической структуры вблизи поверхности.

#### Глава V Перенос электрона в средах с локальными флуктуациями

В последних двух главах диссертации рассматривается влияние тепловых флуктуаций внутренних параметров на кинетику безызлучательного переноса электрона в различного рода гомогенных и гетерогенных процессах.

В пятой главе развита теория неадиабатического переноса электрона между донором и акцептором во флуктуирующей среде с двумя типами внутренних параметров: крупномасштабными флуктуациями поляризации  $\delta P(r, t)$  и локальными флуктуациями плотности или состава среды вблизи реагента. Вследствие различного характера и масштаба этих флуктуаций эти два процесса считаются независимыми.

В разделе V.2 получен гамильтониан, описывающий состояние валентного электрона у реагентов во флуктуирующей среде

$$H_1 = H_{0,1} - e \int \delta P(r', t) \nabla \frac{1}{|r - r'|} dr' + \delta \psi_1(r, t), \quad (7)$$

где  $H_{0,1} = -(\hbar^2 / 2m) \Delta + V_{0,1}^0(r)$  — невозмущенный гамильтониан, отвечающий равновесному распределению внутренних параметров: поляризации, микроскопической плотности и состава среды;  $\delta \psi_1(r, t)$  — флуктуации локального потенциала, обусловленные тепловым броуновским движением молекул жидкости. Для нахождения вероятности безызлучательного переноса электрона  $w_{12}$  необходимо провести усреднение по этим двум типам случайных процессов в среде. Для этого в работе использован метод функционального интегрирования по стохастическим траекториям. Так как дебаевскому спектру релаксации полярной жидкости соответствует стохастический процесс Орнштейна — Уленбека, приводящий к гауссову функциональному интегралу по  $\delta P(r, t)$ , то вычисление среднего по флуктуациям инерционной поляризации (раздел V.3) выполняется точно. В результате найдено общее выражение для вероятности переноса электрона в полярной среде, которое в случае высоких и

низких температур сводится к известным результатам теории Маркуса и Кривоглаза-Кубо-Тоедзавы.

В разделе v.4 проводится усреднение в  $W_{12}$  по координатам компонент растворителя. В работе рассмотрены две модели, приводящие к флуктуациям состава или структуры среды вблизи реагентов. В первой модели (основываясь на результатах гл.IV) предполагается, что в сплошной полярной среде броуновским образом движется некоторое число дефектов, например, неполярных молекул, дырок Френкеля и т.п., стохастический характер движения которых приводит к флуктуациям состава или плотности вблизи реагента. При этом локализованный электрон взаимодействует с дефектом локальным образом, т.е. в (7)

$$\delta w_1(r, t) = A v_0 \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j(t)), \quad (8)$$

где  $A$  - константа локального взаимодействия валентного электрона с дефектом, находящимся в точке  $r_j(t)$ ,  $v_0$  - его объем. В модели, в которой свободное движение дефекта ограничено только кором реагента, усреднение в  $W_{12}$  по  $r_j(t)$  дает общее выражение для вероятности переноса электрона между донором и акцептором в полярной среде с флуктуациями двух типов внутренних параметров

$$W_{12} = \frac{|V_{12}|^2}{h} \left( \frac{2\pi}{\sigma^2} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\Delta \epsilon^2}{2\sigma^2} \right) \quad (9)$$

где дисперсия  $\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_d^2$  электронных уровней локализованных состояний электрона складывается из дисперсии созданной макроскопическими флуктуациями поляризации среды  $\sigma_p^2 = 2E_r kT$  и дисперсии, обусловленной броуновским движением дефектов жидкости

$$\sigma_d^2 = \sigma_{d,1}^2 + \sigma_{d,2}^2, \quad \sigma_{d,i}^2 = c \frac{A^2 \gamma_i^3 v_0}{16\pi}, \quad (10)$$

Неаррениусовская зависимость (9) от температуры связана с идеальностью раствора дефектов. Поэтому при возникновении флуктуации изменяется лишь конфигурационная энтропия системы  $\Delta S$ , вследствие чего вероятность образования такой флуктуации  $w \exp(\Delta S)$  не зависит от температуры.

Так как в условиях неадиабатического переноса электрона случайный процесс, обусловленный микроскопическим движением молекул раст-

ворителя вблизи реагента можно рассматривать как стационарный, в разделе V.5 усреднение в  $W_{12}$  по координатам молекул растворителя проводится на равновесных функциях распределения этих молекул и представлено через соответствующий ряд кумулянтов. В частности показано, что дисперсия электронных уровней реагентов  $\sigma_d^2$ , обусловленная тепловым движением молекул в жидкости может быть представлена в виде

$$\sigma_d^2 = |V(0)| \sqrt{\Delta Z^2},$$

где  $\Delta Z^2$  - средний квадрат флуктуаций числа молекул в первой координационной сфере реагента,  $V(0)$  - потенциал взаимодействия валентного электрона с молекулами первой координационной сферы реагента. Взаимодействие между молекулами жидкости и реагентом приводит к температурной зависимости  $\sigma_d^2 \propto T^\alpha$ , где  $\alpha \leq 1$ .

Показана возможность сильного каталитического эффекта в жидкой смеси полярной и неполярной компонент, который проявляется в узкой области концентраций полярного компонента.

На основании развитой теории в диссертации предложена интерпретация результатов экспериментов по кинетике переноса электрона в смесях полярных и неполярных жидкостей.

#### Глава VI Адиабатический перенос электрона через границу металл-электролит

В случае адиабатических реакций скорость определяющим процессом переноса заряда является не тунелирование электрона в привершинной области (Гл.V), а выход системы на вершину потенциального барьера, разделяющего окисленное и восстановленное состояние реагентов. При этом задача о вычислении константы скорости переноса заряда сводится к нахождению профиля поверхности свободной энергии вдоль соответствующих координат реакции и описания стохастической динамики движения системы по данной поверхности. Такая задача решается в главе VI применительно к гетерогенным внешнесферным реакциям переноса электрона из металла на реагент, находящийся в полярной среде на расстоянии  $r$  от поверхности электрода. Рассмотрение проводится в рамках традиционных представлений теории безызлучательных переходов, согласно которой динамика акцепторного уровня реагента обусловлена крупномасштабными флуктуациями инерционной части поляризации среды.

В разделах VI.2-VI.3 определен гамильтониан, описывающий

динамику системы электрод - реагент - полярная среда

$$H = E_a[\delta P]c^+c + \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_k V_k (a_k^+ c + c^+ a_k) + H_s[\delta P], \quad (11)$$

где  $c^+$ ,  $c$ , и  $a_k^+$ ,  $a_k$  - операторы рождения и уничтожения электронов в акцепторном состоянии и в металле с импульсом  $\hbar k$ ;

$\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$  - энергия электрона металла,  $V_k$  - интеграл перекрывания;  $H_s[\delta P]$  - гамильтониан, определяющий динамику полярной среды;

$$E_a[X, R] = \varepsilon_a(R) - \int_{\Omega_a} \delta P(r, t) D_a[r, \Phi] dr \quad (12)$$

- энергия акцепторного состояния реагента, где второе слагаемое, равное координате реакции  $X$ , определяет сдвиг электронного уровня реагента из-за флуктуаций поляризации среды,

Изменение свободной энергии системы (10) по координате энергии  $X$  записывается в функционально-интегральной форме

$$\exp(-\beta F(X)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\xi X) d\xi \int D\delta P D\exp(S_{\beta}^{(\omega)} + S_{\beta}^{(P)} - \frac{i\xi}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} dt \int \delta P(r, t) D_a(r) dr), \quad (13)$$

где  $S_{\beta}^{(\omega)}$ ,  $S_{\beta}^{(P)}$  - термодинамические действия, описывающее электронную подсистему и флуктуации поляризации в среде. Функциональное интегрирование в (13) по  $\delta P$  и элементом грассмановой алгебры  $c^+$ ,  $c$ , и  $a_k^+$ ,  $a_k$  выполняется точно и выражение для изменения свободной энергии вдоль координаты реакции  $X$  равно

$$F(X, R) = X^2/4E_r + E_a(X, R)/2 + \beta^{-1} \ln \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{\beta\Delta}{2\pi}\right) - i \frac{\beta E_a(X, R)}{2\pi} \right] \Gamma\left[\left(\frac{1}{2} + \frac{\beta\Delta}{2\pi}\right) + i \frac{\beta E_a(X, R)}{2\pi}\right], \quad (14)$$

где  $\Delta = \pi |V_{\mu}|^2 \rho(\mu)$  - параметр, характеризующий перекрытие волновых функций металла и реагента,  $\rho(\mu)$  - плотность состояний на уровне Ферми металла,  $E_r$  - энергия реорганизации поляризации в среде,  $\beta = 1/kT$ . На рис.3 представлена зависимость  $\Delta F(X)/E_r$  от координаты реакции  $X/E_r$  при различных перенапряжениях электрода и величинах  $\Delta$  (при  $\Delta=0$ , кривые 1, 2, 3, 4, 5; при  $\Delta=0.2$  эВ, кривые 2', 3', 4';  $e\hbar=0$

кривые 3, 3') Как видно из рис. 3 существует три характерные области адиабатического электрохимического разряда. В области относительно малых перенапряжений  $\eta$  имеются два хорошо выделенных минимума, отвечающих окисленной ( $X=0$ ) и восстановленной ( $X=2$ ) формам реагентов. С ростом отрицательного перенапряжения на электроде снижается высота активационного барьера и положение его вершины сдвигается в сторону окисленного состояния. При достижении на электроде перенапряжения  $\eta = -\eta_{lim}$  исчезает активационный барьер реакции и сопротивление переноса заряда обращается в нуль. С увеличением положительного перенапряжения на электроде при  $\eta = \eta_{th} = -\eta_{lim}$  исчезает минимум, отвечающий устойчивому состоянию восстановленной формы реагента. В работе получены аналитические выражения для предельного  $\eta_{lim}$  и порогового  $\eta_{th}$  перенапряжений, которые являются важной характеристикой электрохимической кинетики.

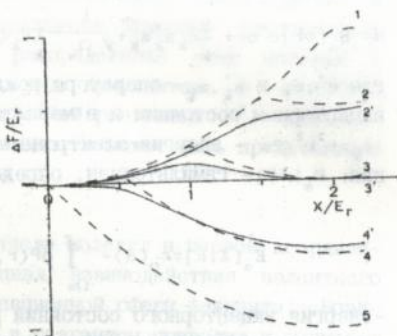


Рис. 3

Движение системы по координате реакции является стохастическим процессом, для описания которого в работе используется уравнение Фоккера-Планка. Из решения этого уравнения получено точное выражение для константы скорости реакции  $K_x$ , которая в случае высоких активационных барьеров ( $|\eta| \ll |\eta_{lim}|$ ) имеет тафелевский вид, а при  $\eta \rightarrow \eta_{lim}$  величина  $K_x$   $(\eta - \eta_{lim})^{-1/2}$ .

В разделе VI.5 рассматривается возможность многоэлектронного электрохимического разряда в случае адиабатических электрохимических реакций. Для описания электронных состояний металла и реагента использовался гамильтониан Андерсона-Ньюнса, который, в отличие от одноэлектронного случая (11), включает также кулоновское взаимодействие между электронами с противоположными спинами на акцепторном уровне реагента

$$H = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + E_a [X] \sum_{\sigma} c_{\sigma}^+ c_{\sigma} + \sum_{k, \sigma} (V_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + h.c.) + \sum_{\uparrow \downarrow} U n_{\uparrow} n_{\downarrow} \quad (15)$$

$\sigma$ -проекция спина;  $U$  — константа кулоновского взаимодействия электронов с противоположными спинами, локализованных на реагенте. Из анализа аналитического выражения для  $F(x)$ , отвечающего (15), следует, что если кулоновская энергия  $U$  велика

$$U \geq 2E_r + \beta^{-1} \ln(2\beta E_r), \quad (16)$$

на кривой  $F(x)$  отсутствует минимум, отвечающий полностью восстановленному состоянию реагента и электрохимическая реакция протекает с переносом только одного электрона. Однако, если кулоновская энергия относительно невелика

$$U \leq 2E_r + \beta^{-1} \ln(2\beta E_r), \quad (17)$$

в электрохимической системе устанавливается равновесие между окисленной и полностью восстановленной формами реагента, т.е. восстановительный процесс протекает с переносом двух и более электронов без образования ионов промежуточной валентности. Найдено выражение для константы скорости в этом случае.

#### Основные результаты работы

1. Показано, что взаимодействие электронов с локальными флуктуациями внутренних параметров молекулярной жидкости может приводить к автолокализации электронов в среде. В качестве таких внутренних параметров могут быть:

- а) плотность жидкости, при этом локализация электрона происходит в вакуумной полости размером 3-5А, которая формируется под влиянием эффективного поля электрона;
- б) концентрация раствора в жидких смесях, в этом случае электрон локализуется в области, обогащенной энергетически выгодной ему компонентой раствора, стабилизируя своим полем неравновесное распределение концентрации в среде;
- в) смещение протонов на  $no$ - связях соседних молекул, когда локализация электрона стабилизирует неравновесный в отсутствие электрона сдвиг протонов на связях.

2. Установлено, что своеобразие свойств жидких металл-аммиачных растворов определяется взаимодействием между автолокализованными (сольватированными) электронами и растворенными ионами

щелочного металла. С ростом концентрации электрон-ионных пар в среде образуют кластеры различной структуры - от спин-спаренных биелектрон-ионных ассоциатов до частиц металлического типа в области вблизи кривой расслаивания.

3. Показано, что в полупроводниках с высокой диэлектрической проницаемостью и малой эффективной массой ( $\epsilon m_0/m \approx 10$ ) взаимодействие электронов проводимости с флуктуациями внутренних параметров может приводить к фазовому переходу системы в гетерогенное состояние, которое стабилизируется перераспределением заряда в среде.

4. Переход в гетерогенное состояние происходит при относительно высокой плотности электронов проводимости в гомогенной фазе и протекает как размытый концентрационный фазовый переход первого рода. Благоприятными для гетерогенизации являются области вблизи точек фазового перехода первого рода и у кривой расслаивания полупроводникового раствора.

5. Установлено, что характер гетерогенизации зависит от соотношения между энергией взаимодействия электронов с изменением внутреннего параметра и фермиевской энергией исходного гомогенного состояния. Параметры гетерогенной структуры определяются величиной отношения избыточной поверхностной и объемной энергий частиц гетерогенной фазы, и зависят также от особенностей экранирования заряда частиц в среде. Это приводит к тому, что в сильно легированных полупроводниках период дисперсной структуры может иметь величину порядка обратного диаметра поверхности Ферми.

6. Межфазная граница металла с молекулярной жидкостью и солевым расплавом формируется под влиянием неоднородно распределенного электронного газа поверхности металла. Это взаимодействие приводит к резкой границе жидкости, которая фиксируется на некотором расстоянии от ионного остова металла, зависящего от заряда поверхности. Механизм формирования межфазной границы подобен механизму образования вакуумной полости при автолокализации электрона в жидкости.

В ряде случаев в среде у границы с металлом образуется квазиметаллический слой электронов, протяженность которого определяется диэлектрической проницаемостью приэлектродной области.

7. Показано, что взаимодействие электронных состояний донора и акцептора с локальными флуктуациями плотности или концентрации в жидкости может приводить к значительной дисперсии их электронных уровней, которая в ряде случаев превосходит дисперсию, обусловленную крупномасштабными флуктуациями поляризации растворителя. Это приводит к тому, что вероятность безызлучательного переноса электрона во флуктуирующей жидкости имеет неаррениусовский вид.

8. В условиях адиабатического обмена электроном между металлом и реагентом электрохимической системе присущи два характерных значения перенапряжения – предельное и пороговое. Достижение предельного перенапряжения соответствует переходу системы в безактивационный режим переноса заряда, тогда как пороговое перенапряжение отвечает неустойчивому состоянию продуктов реакции. Достижению безактивационного режима переноса заряда соответствует переход от экспоненциальной к степенной зависимости от потенциала для вероятности переноса электрона.

9. Адиабатические электрохимические реакции могут протекать по многоэлектронному механизму. Возможность многоэлектронного процесса определяется соотношением между кулоновской энергией взаимодействия электронов на акцепторном уровне реагента и энергией реорганизации среды.

10. Показано, что вблизи температуры плавления кристаллов инертных газов в твердом теле резко снижается энергия образования точечных дефектов (вакансий), концентрация которых, вследствие взаимодействия между дефектами через колебательную подсистему кристалла, возрастает скачком в точке перехода, что обуславливает возникновение неупорядоченного состояния – расплава. Стабилизация неупорядоченной фазы происходит вследствие релаксации (сжатия) среды вокруг дефектов.

11. Влияние давления на переход твердого тела в жидкость сводится к увеличению энергии образования дефектов при сжатии кристалла.

12. Вблизи свободной поверхности кристалла энергия образования точечных дефектов снижается, что является основной причиной поверхностного плавления кристаллов инертных газов.

### Список литературы

1. Кривоглаз М.А., Карасевский А.И. // О самопроизвольном диспергировании в электронных проводниках с легко изменяющимися внутренними параметрами. / Физика твердого тела. -1974. -16, №5, с.1458-1471.
2. Кривоглаз М.А., Карасевский А.И. // Конденсация в системе поляронов или флуктуонов с образованием неоднородного состояния и особенности проводимости. / Письма в Журн. exper. и теор. физики. -1974. -19, №7, с.454-456.
3. Кривоглаз М.А., Карасевский А.И. // Гетерогенные состояния вырожденных полупроводников в области фазового перехода первого рода. / Журн. exper. и теор. физики. -1975. -69, №7, с.297-310.
4. Кривоглаз М.А., Карасевский А.И. // Особенности гетерогенных состояний в вырожденных полупроводниковых растворах и ферромагнитных полупроводниках. / Физ. твердого тела. -1975. -17, №9, с.2565-2577.
5. Карасевский А.И. // Автолокализованное состояние электронов в жидкости. / Укр. физ. журнал. -1979. -24, №9, с.1326-1336.
6. Карасевский А.И. // О флуктуонном (сольватированном) состоянии электронов в жидкости. / Укр. физ. журнал. -1981. -26, №2, с.1126-1134.
7. Евтушенко Н.Е., Карасевский А.И. // Автолокализация электрона у нейтральной примеси в жидкости. / Укр. физ. журнал. -1982. -27, №9, с.1325-1332.
8. Евтушенко Н.Е., Карасевский А.В. // О флуктуонном автолокализованном состоянии электронов в жидких смесях. Неполлярная жидкость. / Хим. физика. -1984. -3, №11, с.1497-1506.
9. Городынский А.В., Карасевский А.И., Панов Э.В. // О возможности электронной проводимости в расплавах щелочногалогидных кристаллов. / Докл. АН СССР. -1984. -278, №6, с.1389-1392.
10. Изотов В.Ю., Карасевский А.И., Городынский А.В. // О сольватации поверхности металла растворителем / Докл. СССР. -1986. -289, №2, с.363-366

11. Карасевский А.И., Карнауков И.Н. // Образование равновесной гетерогенной структуры при фазовых переходах с изменением упругих постоянных. / Труды Всесоюзной конференции "Современные проблемы статистической физики". - Львов. - 1987. т. II, с. 411-416.
12. Городынский А.В., Карасевский А.И., Панов Э.В. // Стохастическая модель электрохимического разряда ионов. Предельное перенапряжение. / Укр. хим. журнал. - 1987. - 53, №1, с. 32-35.
13. Карасевский А.И., Матюшов Д.В., Городынский А.В. // Безызлучательные переходы в системах с подвижными дефектами и протекание окислительно-восстановительных реакций. / Докл. АН СССР. - 1987. - 277, №5, с. 1156-1158.
14. Городынский А.В., Карасевский А.И., Матюшов Д.В., Панов Э.В. // Закономерности переноса заряда через границу металл-электролит под влиянием тепловых флуктуаций растворителя. / Расплавы. - 1988. - 2, №5, с. 67-72.
15. Карасевский А.И., Карнауков И.Н. // Автолокализованные состояния электронов в системах с водородными связями. / Хим. физика. - 1988. - 7, №8, с. 1155-1158.
16. Городынский А.В., Карасевский А.И., Панов Э.В. // Дифференциальная емкость границы раздела металл-солевой расплав. / Расплавы. - 1988. - 2, №4, с. 113-116.
17. Карасевский А.И., Матюшов Д.В. // Неадиабатические электрохимические реакции переноса электрона в солевых расплавах. / Расплавы. - 1989. - 3, №5, с. 52-61.
18. Городынский А.В., Карасевский А.И., Матюшов Д.В. // Адиабатические электродные процессы. / Сб. "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах". - 1989. с. 99-101.
19. Karnaukhov I.N., Karasevskii A.I., Ivanova N.D., Gorodyskii A.V. and Boldyrev Y.I. // Self-organization phenomena in polyvalent metal electroreduction processes. Experiment and theory. / J. Electroanal. Chem. - 1990. - 288, p. 35-44.
20. Карасевский А.И., Матюшов Д.В. // Перенос электрона в концентрированных средах с подвижными дефектами. / Теорет. и эксперим. химия. - 1990. - №4. с. 406-413.

21. Karasevskii A.I., Matjushov D.V., Gorodyskii A.V.//Elektron transfer in media with local fluctuation/. Chemical Physics. -1990. -142, p.1-15.
22. Карасевский А.И., Матюшов Д.В.// Влияние молекулярного движения в жидкости на неадиабатический перенос электрона./ Укр. хим. журн. -1990. -56, №8. с.799-806.
23. Gorodyskii A.V., Karasevskii A.I., Matyushov D.V.//Adiabatic outer sphere elektron transfer through the metal-electrolyte./ J.Electroanal. Chem. -1991. -315, p.9-28.
24. Karasevskii A.I., Kris R.E., Panov E.V.// Microstructure of the metal-molten salt interface/ Material Science Forum. - 1991, 73-75 - 109-114
25. Karasevskii A.I., Kris R.E., Panov E.V. and Gorodyskii A.V.// Microstructure of the metal-solvent interface./ J. Elektroanal. Chem. -1992. -325, p.45-63.
26. Карасевский А.И., Крис Р.Е., Панов Э.В.// Колебательно- вакансионный механизм плавления./ Расплавы. -1992. -6, №5, с.51-59.
27. Карасевский А.И., Крис Р.Е., Панов Э.В.// Фазовая структура границы ионного расплава с металлом и вакуумом // Укр.хим.журн.- 1992-56, №10.- с.862-863
28. Карасевский А.И. // Флуктуонные состояния электронов и электрон-ионная структура жидких металл-аммиачных растворов. / Кн. "Физика реальных кристаллов".-"Наукова думка".-1992. с.200-223.
29. Karasevskii A.I., Karnaukhov I.N.// Many-electron electrochemical reactions./ J. Electroanal. Chem.- 1993.-348, p.49-58





Подписано в печать 21.10.93. Формат 60x84/16  
Бумага писчая. Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 2031

---

Отпечатано ЦУОП ГНПП "Плодвянконсерв" г.Киев, Саксаганского, 1.

464160

AB 28.373