на контакті з електролітом, c_{ox}, c_{red} – концентрації відповідно окисленої та відновленої форм ЕАЧ в об'ємній фазі електроліту, l_{ef} – товщина ефективної реакційної області, $\Delta_{p,e}$ – відстані від рівня Фермі до відповідно вершини валентної зони та від дна зони провідності до рівня Фермі в глибині електрода, λ – повна енергія реорганізації системи, L_{sf} – інтеграл обміну, $D_{-1/2}(x)$ – функція Вебера–Ерміта.

У отриманих виразах для $j_{sn}^{(p)}$ та $j_{ns}^{(e)}$ величини β_p та β_e, які є коефіцієнтами пропорційності між зміною енергії активації та теплоти реакції мають такий вигляд:

$$\beta_{p,e} = \frac{1}{2} \pm \frac{\Delta_{p,e} \mp e(\varphi_n^0 - \varphi_k^0)}{2\lambda}.$$

Аналіз отриманих результатів

Головним результатом роботи є формули для діркової $j_{sn}^{(p)}$ та електронної $j_{sn}^{(e)}$ складових катодного струму, що протікає у досліджуваній системі. Порівняння цих формул з результатами, отриманими раніше у [2, 3], свідчить, що формально вони співпадають. Однак вирази для відповідних струмів обміну $j_0^{(p)}$ та $j_0^{(e)}$, є суттєво відмінними від отриманих раніше Р.Р. Догонадзе та ін. для межі «напівпровідник – електроліт».

В асимптотичному наближенні $\lambda >> kT$ та $\lambda >> \Delta_{p,e}$ було проведено порівняння отриманих нами результатів з результатами роботи [3]. Показано, що середня густина квантових станів у валентній зоні та зоні провідності електрода при гетерогенному перенесенні заряду в рамках використаної нами моделі ізотропної сферично-симетричної зони прямо пропорційна ефективній густині квантових станів у відповідній зоні з коефіцієнтом пропорційності $\frac{\sqrt{2}}{kT}$.

Висновки

У статті в рамках квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичних електрохімічних реакцій проведено розрахунок струмів розряду ЕАЧ на твердотільному електроді. На відміну від більш ранніх робіт з квантово-механічного моделювання фізико-хімічних властивостей речовини твердотільного електрода, де не враховувалась залежність від енергії квантових станів у валентній зоні та зоні провідності електрода, проведені обчислення базувалися на моделі сферично-симетричної ізотропної зони з кореневим законом залежності густини квантових станів від енергії. Зауважимо, що така модель адекватно описує особливості зонної структури електрода з низькою концентрацією дірок поблизу верхньої межі валентної зони та електронів на дні зони провідності.

У подальшому теорію, що розвивається у цій роботі планується поширити на випадок електрода з виродженим газом основних носіїв заряду з використанням більш складних моделей структури дна зони провідності або верхньої межі валентної зони.

Список літератури:

1. Догонадзе Р.Р. Кинетика некоторых электрохимических - окислительно-восстановительных реакций на металлах / Р.Р. Догонадзе, Ю.А. Чизмаджев // Докл. АН. – 1962. – Т. 145, № 4. – С. 849 – 852. 2. Догонадзе Р.Р. Кинетика некоторых электрохимических окислительно-восстановительных реакций на полупроводниках / Р.Р. Догонадзе, Ю.А. Чизмаджев // Докл. АН. – 1963. – Т. 150, № 2. – С. 333 – 336. 3. Догонадзе Р.Р. Кинетика некоторых гетерогенных реакций на границе полупроводник – электролит / Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов, Ю.А. Чизмаджев // Журн. физ. хим. – 1964. – Т. 38, № 5. – С. 1195 – 1202. 4. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта / Л.И. Кришталик. – Москва: Наука, 1979. – 224 с.

ACCOUNT PECULIARITIES OF THE BAND STRUCTURE OF SOLIDS ON THE KINETICS OF THE ELEMENTARY ACT OF HETEROGENEOUS ELECTROCHEMICAL REACTIONS

V.V. Soloviev, S.S. Kovalenko

Within the framework of the quantum-mechanical theory of elementary acts of non-adiabatic electrochemical reactions and using the model of isotropic spherically symmetric band, the calculation of the discharge current of ions at the "solid – electrolyte" interface is carried out. It is shown that our results generalize the analogical formulae, which are available in the literature. The average densities of states in the valence band and the conduction band of the solid electrode in the heterogeneous charge transfer are found.

Key words: elementary act of red-ox reactions, quantum-mechanical theory, density of states.