

напуск паров адсорбата—двухчасовой прогрев в вакууме при температуре 350 К. Предварительное вакуумирование пленки  $\text{VO}_2$  при повышенной температуре (420 К) в течение двух часов сопровождалось повышением  $T_n$  на 1 К, очевидно, в результате удаления с поверхности прочносорбированных молекул воды.

Адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  на атомах переходных элементов протекает по координационному механизму [2]. В случае ионов ванадия на инертной подложке это подтверждается спектроскопическими данными [3]. Небольшие по размерам молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  входят в первую координационную сферу атомов ванадия, что сопровождается возникновением локальных деформаций на поверхности<sup>2</sup> и образованием новых дипольных медленных электронных состояний. Захват на эти состояния дырок приведет к изменению электронной подсистемы  $\text{VO}_2$  и к рождению дополнительных фононных возбуждений. Все это может стимулировать ФП [4].

В отличие от молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  адсорбция акцепторных молекул  $\text{O}_2$  и ТЦЭ не изменяла заряд поверхности и температуру ФП. Адсорбция этих молекул обычно протекает на кислородных вакансиях [2], не вызывая дополнительного смещения атомов ванадия. Отсутствие такого взаимодействия акцепторных молекул с ионами  $\text{V}^{4+}$  подтверждается и спектроскопическими измерениями [3]. Адсорбционные воздействия могут оказаться удобным инструментом управления температурой ФП и открыть новые области применения  $\text{VO}_2$ .

Авторы выражают благодарность В. Г. Мокерову за предоставление образцов для исследования.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—диэлектрик и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Kiselev V. F., Krylov O. V. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Springer Ser. in Chemical Phys., vol. 32. Berlin—Heidelberg—N. Y.: Springer—Verlag, 1986. 285 p.
- [3] Грицков А. М., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 1062—1064.
- [4] Гуфан Ю. М., Дмитриев В. П., Рошаль С. Б., Чернер Я. Е. ФТТ, 1985, т. 27, № 6, с. 1742—1746.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
6 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
20 октября 1987 г.

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАРЯДОВ В ПОЛЯРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

М. А. Кожушнер

В жидкостях с большой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_l$ , таких как вода и спирты, значительная доля поляризации обязана ориентации в электрическом поле постоянных дипольных моментов молекул жидкости. В твердой фазе (кристалле или стекле) повороты молекул сильно заторможены, проницаемость  $\epsilon_s$  связана главным образом со сдвигом зарядов в молекуле, т. е. молекулярной поляризуемостью и поэтому  $\epsilon_s < \epsilon_l$ . В [1] была высказана мысль, что если заряд  $q_1$  был в жидкости до замораживания, то конфигурация постоянных диполей среды, созданная вблизи за-

<sup>2</sup> В литературе [2] отмечалось расширение ряда дисперсных твердых тел при образовании на их поверхности координационно-связанных адсорбционных комплексов.

ряда, после замораживания может остаться почти неизменной. В то же время заряд  $q_2$ , внесенный в твердое тело, не создает такой ориентационной поляризации и частичная экранировка его заряда определяется величиной  $\epsilon_s$ . Поэтому возникает вопрос, как описывать взаимодействие таких двух зарядов. Естественно, такая зависимость взаимодействия зарядов в среде от истории их приготовления связана с неравновесностью состояния такого твердого тела с зарядами, так как время достижения равновесной ориентационной поляризации больше времени эксперимента.

В [1] поляризация была разделена на замораживаемую и незамораживаемую, и для потенциальной энергии  $\mathcal{E}(R)$  взаимодействия зарядов  $q_1$  и  $q_2$  получено выражение  $\mathcal{E}(R) = q_1 q_2 / \epsilon R$ , где  $R$  — расстояние между зарядами, а

$$\epsilon^{-1} = \epsilon_s^{-1} (1 + \epsilon_l^{-1} - \epsilon_s^{-1}). \quad (1)$$

Как отмечено в [2], при выводе формулы (1) не было учтено влияние замораживаемой поляризации на незамораживаемую, и поэтому (1) неверно. В свою очередь в [2] был предложен вывод  $\mathcal{E}(R)$ , основанный на общем выражении для плотности энергии электростатического поля в твердом теле  $w = \epsilon_s E^2 / 8\pi$ , где  $E$  — средняя напряженность электрического поля. Предположение, что поле  $E_1$ , созданное зарядом  $q_1$ , не изменяется при замораживании, сделанное в [2], некорректно. Дело в том, что если в жидкости только заряд  $q_1$  по отношению к диэлектрику внешний и  $E_1(r) = q_1 / \epsilon_l r^2$ , то после замораживания внешними по отношению к среде являются как  $q_1$ , так и замороженная ориентационная поляризация  $p_0$  или, что то же самое, соответствующий эффективный заряд  $q_1'$ . Поэтому на самом деле электрическое поле  $E_1$  изменяется после замораживания, и полученный в [2] результат

$$\mathcal{E}(R) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_l R} \quad (2)$$

некорректен.

Найдем плотность замороженной ориентационной поляризации  $p_0$  вблизи заряда  $q_1$ . Для равновесной плотности поляризации в жидкости имеем

$$p(r) = \frac{\epsilon_l - 1}{4\pi} E_1 = \frac{\epsilon_l - 1}{4\pi \epsilon_l} \frac{q_1 r}{r^3} = \alpha E_a = (\alpha_0 + \alpha_m) E_a. \quad (3)$$

Здесь полная объемная поляризуемость  $\alpha$  представлена в виде суммы ориентационной  $\alpha_0$  и молекулярной  $\alpha_m$  поляризуемостей, что можно делать, так как ориентационные и внутримолекулярные движения хорошо разделяются. Кроме того, молекулярную поляризуемость  $\alpha_m$  мы будем считать одинаковой в жидкости и в твердом теле. Последнее предположение оправдано тем, что ближний порядок, от которого только и зависит изменение спектра и характера внутримолекулярных движений, мало изменяется при замораживании. Действующее значение электрического поля  $E_a$  для изотропного распределения молекул (жидкости или стекла) для кристаллов кубической симметрии равно [3]

$$E_a = \frac{1}{3} (\epsilon_l + 2) E_1, \quad (4)$$

где  $E_1$  — среднее значение электрического поля. Как известно, из (3) и (4) следует формула Клаузиуса—Мосотти

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}. \quad (5)$$

Заметим, что в рамках линейной электродинамики в веществе (т. е. пока поляризуемость не зависит от поля) формула (5) является точной. Хорошо известная приближенность или даже неправильность соотношения Клаузиуса—Мосотти [3] возникает, если связывать поляризуемость  $\alpha$  с по-

ляризуемостью  $\alpha_g$ , отнесенной к отдельной молекуле в разреженном газе,  $\alpha = n\alpha_g$ , где  $n$  — плотность молекул.

Из (3) следует:

$$p_0(r) = \alpha_0 E_a = \frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_m} p(r). \quad (9)$$

Предполагая, что плотность вещества мало меняется при замораживании, имеем из (5)

$$\alpha_0 + \alpha_m = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_l - 1}{\epsilon_l + 2}, \quad \alpha_m = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2}. \quad (7)$$

Окончательно из (3), (6), (7) получаем

$$p_0(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_l - 1}{\epsilon_l} \left[ 1 - \frac{(\epsilon_s - 1)(\epsilon_l + 2)}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_l - 1)} \right] \frac{q_1}{r^3} r. \quad (8)$$

Заметим, что использование соотношения Онзагера между поляризуемостью  $\alpha_g$  и  $\epsilon_l$  в случае дипольных молекул [3] дает то же выражение (8) для  $p_0$ . После внесения заряда  $q_2$  в твердое тело внешними зарядами являются  $q_1$ ,  $q_2$  и поляризация  $p_0$ . Энергия взаимодействия внешних зарядов в среде задается обычным выражением  $\mathcal{E} = \sum_{i>j} q_i q_j / \epsilon_s |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . В нашем случае часть энергии взаимодействия, зависящая от расстояния  $R$  между  $q_1$  и  $q_2$  есть

$$\mathcal{E}(R) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_s R} - \int E_z(r') p_0(r') dr' = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_s R} - \frac{1}{\epsilon_s} \int dr_2 \frac{q_2}{r_2^3} r_2 p_0(r_2 - R). \quad (9)$$

Интеграл в (9) после подстановки (8) берется элементарно, и мы получаем окончательно

$$\mathcal{E}(R) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_s R} = \frac{q_1 q_2}{R} \frac{1}{\epsilon_l \epsilon_s} \left[ 1 + \frac{(\epsilon_s - 1)(\epsilon_l + 2)}{\epsilon_s + 2} \right]. \quad (10)$$

При туннелировании электрона ( $q_2 = -e$ ), внесенного в стекло, к заряженному акцептору ( $q_1$ ) выражение (10) определяет зависимость теплового эффекта реакции от расстояния между донором — ловушкой электрона и акцептором. Вероятность  $W$  туннельного переноса дается выражением [4]  $W(R) \sim R^{2(n-1)} \exp(-2\kappa R)$ ,  $\kappa = \frac{1}{\hbar} (2mE_{ef})^{1/2}$ , где  $E_{ef}$  — эффективная энергия туннелирования,  $m$  — эффективная масса электрона, а эффективное главное квантовое число

$$n = q_1 e (\hbar \epsilon_{ef})^{-1} (m/2E_{ef})^{1/2}. \quad (11)$$

Изложенные выше соображения можно приложить и к замороженному полярону в полярной жидкости. В случае, если в жидкости полярон был малого радиуса, то мы можем считать заряд  $q_1 = -e$  точечным. Тогда после замораживания потенциальная энергия взаимодействия электрона с созданной им и замороженной ориентационной поляризацией дается выражением

$$U(r) = \frac{e^2}{r} \frac{\epsilon_l - 1}{\epsilon_l \epsilon_s} \left[ 1 - \frac{(\epsilon_s - 1)(\epsilon_l + 2)}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_l - 1)} \right]. \quad (12)$$

Это выражение для  $U(r)$  и надо использовать при расчете состояния такого электрона в твердом теле.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Van Lewen J. W., Levine Y. K. Chem. Phys., 1982, vol. 69, N 1, p. 89—98.  
 [2] Жданов В. П. Хим. физика, 1985, т. 4, № 1, с. 146—148.  
 [3] Браун В. Диэлектрики. М.: ИЛ, 1961. 326 с.  
 [4] Иванов Г. К., Кожушнер М. А. ФТТ. 1978, т. 20, № 1, с. 9—16.

Институт химической физики АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
8 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
20 октября 1987 г.