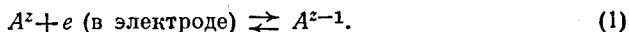


СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАСТВОРАХ

В. Г. Левич, Р. Р. Догондзе

Институт электрохимии АН СССР, Москва

С точки зрения теоретического изучения электродных реакций особый интерес представляют реакции электронного обмена — окислительно-восстановительные электродные реакции вида



Здесь A^z и A^{z-1} — ионы зарядности z и $z-1$ соответственно. Реакции типа (1) являются простейшими электродными реакциями. Реакции электронного обмена несколько условно можно разбить на три класса.

I. Реакции, идущие с образованием или разрывом химических связей, а также со значительным изменением длины и энергии связей. К таким реакциям относятся, в частности, электродные реакции, протекающие через адсорбционную стадию, как, например, реакция ионизации водорода:



При этой реакции происходит не только переход электрона из атома $H_{\text{адс}}$ в электрод, но также и разрыв хемосорбционной связи этого атома с электродом и соответствующая перестройка гидратной сферы. Реакции типа I имеют наибольшее значение в электрохимии, но являются вместе с тем наиболее трудными с точки зрения построения их количественной теории.

II. Реакции, сопровождающиеся незначительным изменением внутренней координационной сферы, и как предельный случай реакции типа III, в ходе которых внутреннюю координационную сферу можно считать вовсе недеформируемой.

Уже из самой классификации окислительно-восстановительных реакций видно, что деление на классы II и III является весьма условным и практически далеко не всегда удается провести границу между ними. Как будет показано ниже, различие между реакциями этих двух типов связано не с механизмом, а с подходом к вычислению или оценке интересующих физических величин.

Реакции последнего типа являются простейшими с точки зрения развития их теории. Действительно, в реакциях типа III конкретные свойства ионов или атомов проявляются в наименьшей степени. Поэтому реакции типа III можно рассматривать как некоторую простейшую модель реакций электронного обмена в растворе. С электродными реакциями электронного обмена целесообразно сопоставить соответствующие гомогенные реакции. Между гомогенными и гетерогенными реакциями имеется как тесная связь, так и существенное различие.

Связь заключается прежде всего в том, что как при гомогенной, так и при гетерогенной реакции происходит перенос электрона в дипольной среде.

Если, например, было бы твердо установлено, что в случае гомогенных реакций этот перенос происходит через некоторую толщу воды, то с большой степенью вероятности можно было бы считать, что аналогичный процесс имеет место и в ходе электродной реакции.

Наиболее существенным различием между гомогенной и гетерогенной реакциями является наличие в последнем случае характерного энергетического спектра электронов в твердом теле, а также сильного электрического поля в двойном электрическом слое.

Попытки построения количественной теории окислительно-восстановительных электродных реакций типа I были даны в работах Рендлса [1] и позднее Хаша [2]. В основу работы Хаша был положен расчет по теории абсолютных скоростей реакций. Поскольку реакции разряда Хаш считал всегда протекающими адиабатическим образом (в квантовомеханическом смысле), то, естественно, он не пользовался принципом Франка — Кондона и трансмиссионный коэффициент полагал равным единице. Как показал Хаш, для электрохимической кинетики очень важную роль играет конкретное распределение плотности электронного заряда в активированном состоянии. Этот результат является малообнадешивающим, поскольку в настоящее время не существует методов расчета электронной плотности в таких сложных системах, как активированные ионы, окруженные дипольной гидратной оболочкой. Именно по этой причине в интересных с принципиальной стороны работах Геришера [3], в которых рассматривались гетерогенные реакции типа II, не удалось получить конкретных количественных результатов, допускающих сравнение с опытом. Изучая окислительно-восстановительные реакции, протекающие на металлическом и полупроводниковом электродах, Геришер считал, что энергия активации, связанная с франк-кондоновским барьером, главным образом обусловлена смещением атомов, находящихся в первой координационной сфере иона. Хотя это представление правильно передает физическую картину, оно не привело к количественным результатам. По этой причине следует более подробно остано-

виться на теоретических работах, посвященных реакциям типа III — гетерогенных и гомогенных. Ниже будет показано, что основную роль в этих реакциях играет поведение растворителя. Это обстоятельство позволяет на начальных этапах проводить расчет для гетерогенных и гомогенных реакций одновременно. Впервые количественная теория гомогенных реакций класса III дана Маркусом [4]. В основе его теории лежит предположение, что энергия активации целиком обусловлена франк-кондоновским барьером. Эта идея впервые была высказана в работе Либби [5] в 1952 г. и физически означает, что изменение электронного состояния происходит при такой конфигурации атомов растворителя, когда электронные термы начального и конечного состояний пересекаются. Поскольку, согласно определению, для реакций класса III существенную роль играют лишь атомы растворителя, находящиеся вне первой координационной сферы, для описания среды с удовлетворительной точностью можно использовать модель диэлектрического континуума. Пользуясь методами термодинамики неравновесных состояний, Маркус вычислил свободную энергию активации; оказалось, что она соответствует экспериментальной величине. Для количественной оценки удельной константы скорости реакции Маркус полагал, что практически все окислительно-восстановительные реакции протекают адиабатически. Физически это означает, что в точке «пересечения» электронные термы раздвинуты достаточно сильно (количественный критерий в работе Маркуса не получен). Полученные в первых работах результаты Маркус в дальнейшем обобщил на случай гетерогенных окислительно-восстановительных реакций класса III [6]. Используемый Маркусом термодинамический метод наряду с некоторыми достоинствами обладает тем дефектом, что он не позволяет вычислить ток обмена; в рамках этого метода нельзя учесть различия между реакциями на металлах и полупроводниках. В одной из более поздних работ [7] Маркус обобщил свою теорию для реакций класса II. Хотя полученные там результаты правильно описывают физическую сторону вопроса, однако естественно, что это происходит в ущерб количественной части теории.

Все рассмотренные выше теории в качестве исходного пункта принимали теорию абсолютных скоростей реакций; кроме того, в большинстве работ [3—7] предполагалось, что выполняется принцип Франка — Кондона. Однако ни в одной из вышеуказанных работ не приводится количественный анализ возможности такого рассмотрения. И дело не только в том, что количественный критерий необходим для строгости теоретического рассмотрения; наличие такого рода критерия может значительно облегчить выяснение механизма той или иной реакции. Естественно, выполнение этой программы требует строгого квантостатистического

подхода. Такая теория для гомогенных [8—11] и гетерогенных [12—16] реакций классов II и III была создана в работах Левича, Догонадзе и Чизмаджева. В основе этой теории лежит предположение, что жидкость (растворитель) можно рассматривать как набор атомов, совершающих малые колебания около фиксированных положений равновесия. Строго говоря, колебания атомов жидкости не имеют гармонического характера, однако только в гармоническом приближении проблема электронных переходов приобретает вполне количественный характер и может быть решена квантовомеханическим способом. Расчет проводится в адиабатическом приближении (приближение Борна — Оппенгеймера), причем за медленную подсистему принимались атомы растворителя, а за быструю — электрон. Гамильтониан полной системы (для определенности ниже рассматривается только гомогенная реакция)

$$H(x, q) = H(x) + H(q) + V(x, q) \quad (3)$$

состоит из электронной части $H(x)$, гамильтониана колеблющихся атомов (приведенного к нормальному виду)

$$H(q) = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k \left(q_k^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right) \quad (4)$$

и энергии взаимодействия между электроном и фононами

$$V(x, q) = \sum_k v_k(x) q_k. \quad (5)$$

Поставленная таким образом задача соответствует рассмотрению реакций типов II и III и допускает строгое квантовомеханическое решение в рамках теории возмущений. Однако для того, чтобы довести теорию до численных оценок, необходимо связать нормальные координаты q_k и величины $v_k(x)$ с макроскопическими характеристиками системы. В настоящее время, по-видимому, единственная возможность такого перехода состоит в введении удельной поляризации $\vec{P}(\vec{r})$. Строго говоря, макроскопическое понятие поляризации приобретает смысл лишь за пределами первой координационной сферы иона, вследствие чего из рассмотрения выпадают реакции класса II. Идея такого перехода заключается в замене потенциальной энергии $\frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_k^2$ на работу,

необходимую для образования неравновесной поляризации $\vec{P}(\vec{r})$ путем медленного повышения некоторой фиктивной индукции $\vec{D}'$ до величины $\vec{D}$, которая связана с $\vec{P}(\vec{r})$ равновесной формулой. Как показывают вычисления (см., например, формулы (32) и (34)

в работе [10] или вывод формулы (5) в работе [12]), такая замена сводится к следующей:

$$U_q = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k q_k^2 \rightarrow U_p = \frac{2\pi}{c} \int \vec{p}^2 dv, \quad (6)$$

где величина c связана со статической диэлектрической постоянной ϵ_s и показателем преломления света $n = \sqrt{\epsilon_0}$ соотношением $c = \frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}$. Чтобы подчеркнуть приближенный характер замены (6), можно отметить, что U_q (истинная потенциальная энергия) в отличие от U_p не зависит от температуры. Отсюда следует, что при термодинамических преобразованиях параметр c должен рассматриваться как не зависящая от температуры величина.

Отсылая за деталями вычислений к работам [8—11], здесь можно остановиться лишь на основных физических результатах этой теории. Было показано, что при достаточно высоких температурах ($kT > \hbar\omega$) скорость реакции характеризуется активационной зависимостью от температуры. Отсюда следует, что в этой области температур с хорошей точностью можно пользоваться полуклассическим приближением, когда электрон описывается квантовым способом, а растворитель — классическим. Последовательный полуклассический расчет был проведен в работе [11б]. Вероятность электронного перехода была вычислена в двух предельных случаях: а) $\kappa \approx 1$ и б) $\kappa \ll 1$, где $\kappa = \frac{L^2}{L^2 + L_c^2}$; L — обменный

интеграл; $L_c = \hbar\omega \sqrt{\frac{kTE_a}{\pi^3}}$; E_a — энергия активации.

Вероятность переходов в этих двух случаях имеет вид

$$\omega_a = \frac{\omega}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}}; \quad \omega_b = \kappa \omega_a. \quad (7)$$

Полученные формулы можно интерпретировать следующим образом: в случае когда вероятность «собственно электронного перехода» мала ($\kappa \ll 1$; L — мало), электронные термы будут пересекаться, поэтому электронный переход следует рассматривать как неадиабатический переход системы с одного терма на другой. Если же $\kappa \approx 1$ (L — велико), то пересечение термов будет невозможно и кривые разойдутся («резонансное» расталкивание). В этом случае электронный переход следует рассматривать как адиабатический переход системы из одной потенциальной ямы в другую, причем система все время остается на нижнем терме.

Развитые в работах [8—11] физические представления были в дальнейшем использованы для исследования электрохимических

окислительно-восстановительных реакций классов II и III на металлах и полупроводниках [12—16]. Ниже будут изложены результаты этих работ.

Рассматривается реакция (класса II или III), протекающая по схеме $A^{z_1} \rightarrow A^{z_2} + e$ (в электроде). Потенциальная энергия системы (в точке минимума) в начальном и конечном состояниях соответственно записывается в виде

$$I_s = -\varepsilon_I + z_1 e \varphi(x) - \alpha_1, \quad (8)$$

$$I_f = \varepsilon_f - U_0 - e \varphi_e + z_2 e \varphi(x) - \alpha_2. \quad (9)$$

Здесь ε_I — энергия ионизации A^{z_1} (в газовой фазе); α — энергия гидратации; $\varphi(x)$ — потенциал в точке, где находится ион A^{z_2} ; φ_e — внутренний (гальвани-) потенциал электрода; ε_f — уровень энергии электрона, на который происходит переход, и U_0 — глубина «потенциальной ямы» для электронов в электроде. Результирующий ток, текущий в системе, представляется в виде разности

$$i = i_a - i_k, \quad (10)$$

где i_a — ток, текущий из электрода в раствор (т. е. связанный с переходом электрона от A^{z_1} в электрод), а i_k — обратный ток:

$$i_a = e \int_0^\infty c_1(x) dx \int w_{sf}(x) [1 - n(\varepsilon_f)] Q_f d\varepsilon_f, \quad (11)$$

$$i_k = e \int_0^\infty c_2(x) dx \int w_{fs}(x) n(\varepsilon_f) Q_f d\varepsilon_f, \quad (12)$$

где $c_{1,2}(x)$ — концентрация ионов $A^{z_{1,2}}$ в электролите на расстоянии x от электрода; $n(\varepsilon_f)$ — фермиевская функция распределения; Q_f — плотность электронных уровней электрода; w_{sf} — вероятность электронного перехода от иона A^{z_1} к электроду. Согласно формуле (47) работы [10],

$$w_{fs} = w_{sf} \exp \left\{ \frac{I_f - I_s}{kT} \right\}. \quad (13)$$

Если в уравнение (10) подставить (11) и (12) и воспользоваться соотношениями (13), (8) и (9), то можно получить

$$i = i_k \left[\exp \left\{ \frac{e(\varphi_e - \varphi_s) - (\alpha_1 - \alpha_2) - \varepsilon_I - (\varepsilon_F - U_0) - kT \ln \frac{c_2}{c_1}}{kT} \right\} - 1 \right], \quad (14)$$

где ε_F — уровень Ферми; $c_{1,2} = c_{1,2}(\infty)$ и $\varphi_s = \varphi(\infty)$. Из уравнения (14) можно получить выражение для равновесной разности

гальвани-потенциалов

$$e(\varphi_e^0 - \varphi_s) = \varepsilon_I + (\varepsilon_F - U_0) + (\alpha_1 - \alpha_2) + kT \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (15)$$

Вводя перенапряжение η по формуле $\varphi_e = \varphi_e^0 + \eta$ уравнение (14) окончательно можно записать в виде

$$i = i_k (e^{\frac{e\eta}{kT}} - 1); \quad i_a = i_k e^{\frac{e\eta}{kT}}. \quad (16)$$

Формулы (15) и (16) имеют вполне общий характер и справедливы как для металлического, так и для полупроводникового электродов. Различие связано с выбором пределов интегрирования в формулах (11) и (12). В случае металлического электрода интегрирование ведется по всей зоне проводимости. В полупроводнике «дырочный» ток i^p получают при интегрировании по валентной зоне, а «электронный» i^e — при интегрировании по зоне проводимости. Очевидно, что формулы (16) справедливы для каждого компонента i^p и i^e . Для вычисления тока по формулам (11) и (12) необходимо сделать ряд упрощающих предположений. Ввиду того что вероятность электронного перехода $w(x)$ резко убывает с увеличением расстояния между ионом и электродом, целесообразно ввести понятие об эффективной реакционной области толщиной $l_{эфф}$, в которой происходит разряд. В этом приближении

$$i_k = e \Gamma_2 \int w_{fs}(\delta) n(\varepsilon_f) q_f d\varepsilon_f, \quad (17)$$

где $\Gamma_2 = c_2(\delta) l_{эфф}$, а δ имеет смысл наиболее вероятного расстояния, с которого происходит разряд. По-видимому, величину δ можно отождествить с толщиной гельмгольцевского слоя, а величину Γ_2 при этом следует рассматривать как поверхностную концентрацию ионов A^{2+} на внешней обкладке слоя Гельмгольца.

Интеграл, входящий в формулу (17), можно вычислить методом Лапласа (аналогичным методу «перевала» для функций действительной переменной). Опуская вычисления, можно привести результат для металлического электрода

$$i_k = \frac{2\pi e Q}{h} L^2 \sqrt{\frac{2kT}{E_s}} \sqrt{\frac{c_1}{c_2}} \Gamma_2 \exp \left\{ -\frac{[E_s + e\eta + e(\varphi_s - \varphi_\delta)]^2}{4E_s kT} \right\}. \quad (18)$$

Входящая в это соотношение величина E_s является основным параметром теории и определяется из формулы

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_k (q_{ks}^0 - q_{kM}^0)^2 \rightarrow \frac{c}{8\pi} \int (\vec{D}_{20} - \vec{D}_{10})^2 dv, \quad (19)$$

где q_{ks}^0 — равновесные координаты атомов растворителя, когда электрон находится у иона; q_{kM}^0 имеет аналогичный смысл для случая,

когда электрон находится в металле; $\vec{D}_{10,20}$ — значение индукции поля иона $A^{z_{1,2}}$. Следует напомнить, что последний переход в формуле (19) соответствует исключению из рассмотрения реакций класса II. В работе [15] было показано, что формула (18) справедлива и для случая «металлизированного» полупроводника ($e|\varphi_{\pi} - \varphi_k| - \Delta_0 > 4kT$; φ_{π} — потенциал в объеме полупроводника, φ_k — потенциал на контакте и Δ_0 — полуширина запрещенной зоны). Впрочем, это совпадение чисто формальное, так как распределение потенциала в этих двух случаях, вообще говоря, различно. Ограничиваясь областью не слишком больших перенапряжений $e\eta < 2\sqrt{kTE_s}$ (~ 1 эВ для реакций класса III) и полагая, что при $i \neq 0$ для I справедлива равновесная функция распределения Больцмана, из уравнения (18) можно получить

$$i = i_0 \left(e^{\frac{e\eta}{2kT}} - e^{\frac{-e\eta}{2kT}} \right) \exp \left\{ \frac{e(z_1 + z_2)(\varphi_s - \varphi_0^s)}{2kT} \right\}, \quad (20)$$

где ток обмена i_0 определяется из формулы

$$i_0 = \frac{2\pi e Q l_{\text{эфф.}}}{\hbar} L^2 \sqrt{\frac{2kT}{E_s}} V_{c_1 c_2} e^{-\frac{E_s}{4kT}} \exp \left\{ \frac{e(z_1 + z_2)(\varphi_s - \varphi_0^s)}{2kT} \right\}. \quad (21)$$

Случай «неметаллизированного» полупроводника ($\Delta_0 - e|\varphi_{\pi} - \varphi_k| > 4kT$) был исследован в работах [14, 15], где рассчитывалось распределение потенциала в системе полупроводник — раствор электролита. Результаты этих работ показывают, что ток обмена на полупроводниках меньше соответствующей величины

для металлов приблизительно в $e^{\frac{\Delta_0}{kT}}$ раз. Особо следует остановиться на величине коэффициента переноса α . Как известно, при выводе формулы Тафеля обычно используется эмпирическое соотношение Бренстеда [17]. В излагаемой теории это правило действительно имеет место, причем, как следует из работы [15], для металлов и для полупроводников $\alpha = 1/2$. Однако оказалось, что если для металлов величина α практически совпадает с $\beta = \frac{d \ln i_k}{d \frac{e\eta}{kT}}$

(с точностью до ψ_1 -эффекта), то для полупроводников это не так. В последнем случае $\beta_a^e = \frac{d \ln i_a^e}{d \frac{e\eta}{kT}} \approx 0$, $\beta_a^p \approx 1$, $\beta_k^e \approx 1$ и $\beta_k^p \approx 0$.

Этот результат получен из предположения, что все падение потенциала сосредоточено в полупроводнике [14], а в работе [15], где рассматривался более общий случай, было показано, что учет падения потенциала в электролите приводит к отклонению β от 0 и 1. Кроме того, было рассчитано отношение «дырочного» тока к «электронному» току [14, 15]. При отсутствии перенапряжения

это отношение имеет вид

$$\frac{i_p^0}{i_0^0} = \exp \left\{ \frac{e(\varphi_{\pi}^0 - \varphi_k^0)}{kT} \left(1 + \frac{\Delta_0}{E_s} \right) \right\}. \quad (22)$$

Наконец, следует привести физические результаты, полученные в работе [16] для системы металл — тонкий слой полупроводника — раствор электролита. При толщине пленки $d \gg x_d$ (x_d — толщина дебаевского слоя в полупроводнике) такая система практически ведет себя так же, как полупроводниковый электрод. Однако при уменьшении d приблизительно до 15 Å происходит «металлизация» электрода, и постоянная β стремится к $1/2$.

Л и т е р а т у р а

1. Randles F. E. B., Trans. Faraday Soc., 48, 828 (1952).
2. Hush N. S., J. Chem. Phys., 28, 962 (1958).
3. Gerischer H., Z. Phys. Chem., N. F., 26, 223, 325 (1960).
4. Marcus R. A., J. Chem. Phys., 24, 966, 979 (1956); 26, 867, 872 (1957).
5. Libby W. F., J. Phys. Chem., 56, 863 (1952).
6. Marcus R. A., Transactions of the Symposium on Electrode Processes, ed. E. Yeager, McGraw-Hill Book Co., New York, 1960.
7. Marcus R. A., Trans. Faraday Soc., 56, 21 (1960).
8. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р., ДАН СССР, 124, 123 (1959).
9. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р., ДАН СССР, 133, 158 (1960).
10. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 193 (1961).
- 11а. Догонадзе Р. Р., ДАН СССР, 133, 1368 (1960).
- б. Догонадзе Р. Р., ДАН СССР, 142, 1108 (1962).
12. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А., ДАН СССР, 144, 1077 (1962).
13. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А., ДАН СССР, 145, 849 (1962).
14. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А., ДАН СССР, 150, 333 (1963).
15. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Чизмаджев Ю. А., ЖФХ, 38, вып. 5 (1964).
16. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Чизмаджев Ю. А., ЖФХ, 38, 1195 (1964).
17. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов, М., 1952.