

ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ И КВАНТОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ПРОТОНОВ И ДЕЙТРОНОВ

С. Г. Христов

Институт физической химии Болгарской Академии наук

Постановка задачи

Ранее [1—7] роль туннельного эффекта при атомных и ионных переходах и, в частности, в электродных процессах исследовалась на основе следующих предположений:

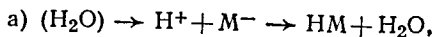
1. Реакция протекает адиабатически и описывается обычным способом как движение конфигурационной точки по определенной поверхности энергии.

2. Многомерный потенциальный барьер может быть аппроксимирован одномерным барьером вдоль координаты реакции.

3. Распределение энергии в начальном состоянии системы, относящееся к движению в направлении координаты реакции, является непрерывным и описывается формулой Больцмана.

Первое предположение лежит в основе теории абсолютных скоростей реакций [8]. На нем основан единственный общий метод исследования кинетики химических реакций не только в газовой фазе, но и в растворах, хотя в последнем случае вследствие сильного взаимодействия реагирующих частиц с молекулами растворителя построение энергетического барьера с определенными геометрическими свойствами встречает возражения.

Второе предположение необходимо для упрощения сложного расчета проницаемости многомерного барьера [9]. Это упрощение вполне оправдано в том случае, когда протекает реакция типа $AB + C \rightarrow A + BC$, причем B — более легкая частица, в то время как A и C являются тяжелыми частицами, которые в процессе перехода B остаются неподвижными; в этом случае координата реакции x совпадает с прямой, соединяющей центры тяжести частиц A и B . По-видимому, к этому типу относится катодная реакция разряда



которая подробно обсуждалась на основе трех изложенных выше предположений [1—3, 6, 7].

Третье предположение позволяет простейшим способом рассмотреть кинетику реакции с учетом туннельного эффекта и, в част-

ности, установить соотношение между плотностью тока и электрическим полем [1—4, 6].

Исследование температурной зависимости скорости реакций с помощью различных одномерных моделей потенциального барьера позволяет определить на основе экспериментальных данных параметры модели барьера [3, 6, 10, 11], которая эквивалентна истинному барьеру, т. е. позволяет вычислить истинные значения кинетических параметров. Если подобная эквивалентность наблюдается в относительно широкой области температур, то это означает, что использованная модель обладает такой же общей проницаемостью, как и истинный (многомерный) барьер. Это имеет место в том случае [3, 6], когда модель достаточно хорошо аппроксимирует по крайней мере проницаемые участки одномерного барьера вдоль координаты реакции. Во всяком случае, с помощью эквивалентной модели барьера можно определить степень участия туннельного эффекта в данном процессе.

Таким образом, при использовании экспериментальных данных Поста и Хиски [12] было показано, что туннельный эффект должен играть существенную роль при выделении водорода и дейтерия на ртутном катоде. Однако возникает вопрос, в какой степени результаты этих расчетов зависят от предположения о непрерывном распределении энергии.

В настоящей работе делается попытка решить эту задачу в случае квантового распределения энергии колебательного движения вдоль координаты реакции в начальном состоянии * системы. При этом не делается особых предположений о свойствах поверхности энергии и о существовании равновесия между начальным и переходным состояниями системы.

Метод расчета

В случае непрерывного распределения энергии результаты упомянутого выше полумэмпирического метода расчета параметров потенциального барьера не зависят от гипотезы, применяемой для объяснения механизма реакции. Однако если описывать дискретное распределение энергии функцией Больцмана

$$\omega(U_n, T) = \frac{e^{-U_n/kT}}{\sum_n e^{-U_n/kT}}, \quad (1)$$

то для энергии U_n надо использовать выражение, которое определяется конкретным колебательным движением.

* Для конечного состояния принимается непрерывное распределение энергии, поскольку частота колебаний связи $\text{Hg} - \text{H}$ меньше частоты колебаний связи $\text{H}^+ - \text{OH}_2$.

В дальнейшем можно считать, как и большинство исследователей, что скорость реакции и соответственно плотность тока при выделении H_2 на ртутном катоде контролируются реакцией замедленного разряда (а). В качестве вероятной конфигурации системы рассматривают такую конфигурацию, когда направление связи в ионе гидроксония перпендикулярно поверхности металла, т. е. совпадает с направлением координаты реакции. Тогда, используя для энергии линейного гармонического осциллятора * выражение

$$U_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (n=0, 1, 2, 3 \dots \infty), \quad (2)$$

можно подставить в него частоту продольных колебаний [11] $\nu_{\text{OH}} = 1,12 \cdot 10^{14}$ связи $\text{H} - \text{O}$ в молекуле H_2O или соответственно частоту $\nu_{\text{OD}} = \nu_{\text{OH}}/\sqrt{2}$ колебаний связи $\text{D} - \text{O}$ в молекуле D_2O . Так как $h\nu/kT \gg 1$, из уравнений (1) и (2) получают

$$w(U_n, T) = e^{-nh\nu/kT}. \quad (3)$$

Скорость реакции v можно представить обычным образом в форме уравнения Аррениуса

$$v = K' e^{-E'/kT}, \quad (4)$$

в котором эффективная энергия активации равна

$$E' = -k \frac{d \ln v}{d(1/T)}, \quad (5)$$

а эффективный предэкспоненциальный фактор равен

$$K' = v e^{E'/kT}. \quad (6)$$

На основании сделанных выше предположений с помощью функции распределения энергии (3) находят следующие выражения для величин v , E' , K' :

$$v = K \sum_{n=0}^{n=\infty} W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT}, \quad (7)$$

$$E' = \frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} nh\nu W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT}}, \quad (8)$$

$$K' = K \sum_{n=0}^{n=\infty} W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT} \cdot \exp \left[\frac{\sum_{n=0}^{n=\infty} nh\nu W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT}}{kT \sum_{n=0}^{n=\infty} W(nh\nu) e^{-nh\nu/kT}} \right]. \quad (9)$$

* Предположение о гармоническом характере колебаний следует рассматривать как приближение.

Здесь K — фактор частоты, а $W(n\hbar\nu)$ представляет собой проникаемость барьера для частицы с энергией

$$U_n = U_0 - n\hbar\nu, \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots, \infty), \quad (2a)$$

которая отсчитывается от нулевого уровня $U_0 = \hbar\nu/2$.

Делается попытка аппроксимировать барьер в направлении координаты реакции x с помощью введенной ранее [14] обобщенной (симметричной) функции Эккарта

$$V(x) = B \left(\frac{1}{4 \operatorname{ch}^2(ax/b)} - C \right), \quad C = \frac{1}{4 \operatorname{ch}^2 a}, \quad (10)$$

для которой недавно получено [15] приближенное выражение

$$W(U) = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{2\pi^2 \sqrt{2\mu} l}{ah} (\sqrt{B} - 2\sqrt{K_0 + U}) \right] \right\}^{-1}, \quad (11)$$

$$B = \frac{4E}{1-4C}, \quad K_0 = BC.$$

Здесь μ — приведенная масса системы, E — высота барьера, $2l$ — ширина барьера, a — параметр, который определяется формой барьера. В частном случае, когда $a = \pi$, получается барьер Эккарта, а в предельном случае, когда $a = 0$, — параболический барьер.

При подстановке выражения (11) в уравнения (7), (8) и (9) в соответствии с уравнением (2a) принимают, что $U = U_n = n\hbar\nu$, а $\mu = m_H$ и соответственно $\mu = m_D$ (так как $m_H \ll m_{H_2O}$). При этом величины ν , E' и K' оказываются функциями параметров барьера E , l и a . Если бы фактор частоты K был известен, то в принципе можно было бы определить неизвестные величины E , l и a , решив систему уравнений (7) — (9) с использованием опытных значений ν , E' и K' . При этом следует рассматривать высоту E искомого эквивалентного барьера как разность нулевых уровней в переходном и начальном состояниях [6, 14], т. е. как «истинную» энергию активации классического перехода **. Однако можно обойти трудности, связанные с теоретическим расчетом величины K , как это было сделано в прежних работах [3, 6, 7], если использовать экспериментальные данные для следующих шести величин, которые относятся к изотопам H и D: ν_H , ν_D , E'_H , E'_D , K'_H и K'_D . В общем случае в качестве неизвестных следует

* Решение этой задачи однозначно только в том случае, когда туннельный эффект играет заметную роль. В этом легко убедиться, если перейти к предельному случаю $l \rightarrow \infty$ или $m \rightarrow \infty$, когда туннельный эффект исчезает; величины ν , E' и K' совершенно не зависят от l и a (т. е. от ширины и формы барьера).

** Теперь можно пренебречь различием между значениями энергии активации при различных температурах.

рассматривать шесть величин: E_H , E_D , l , a , K_H и K_D , для которых имеется соответствующая система уравнений. Эта система решается методом подбора. Практически задача упрощается, поскольку считают [3, 6, 7, 10], что $K_H/K_D = v_{OH}/v_{OD} = \sqrt{2}$. Тогда для определения четырех параметров E_H , E_D , l и a можно использовать систему уравнений для экспериментальных значений v_H/v_D , E'_H , E'_D и K'_D/K'_H . Делается попытка решить задачу на основании упрощающего предположения $E_H = E_D$, хотя в общем случае это равенство не имеет места. Для каждого данного значения a используется система двух уравнений (например, для v_H/v_D и E'_H) с двумя неизвестными (E и l). Решение приближенного уравнения удовлетворительно в том случае, если с теми же самыми значениями для E , l и a можно правильно рассчитать остальные опытные величины (E'_D и K'_D/K'_H).

Результаты расчета

Используя экспериментальные данные Поста и Хиски [12]

$$\begin{aligned} E'_H &= 1,50 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}, \quad E'_D = 1,56 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}, \\ K'_D/K'_H &= 2,1, \quad v_H/v_D = 3,1, \end{aligned} \quad (12)$$

получают описанным выше путем следующие значения параметров эквивалентного барьера:

$$\left. \begin{aligned} a &= 0; \quad l = 0,82 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ a &= \pi; \quad l = 2,4 \pm 0,2 \text{ \AA} \\ a &= 1; \quad l = 1,05 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} E_H = E_D = (1,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-12} \text{ эрг}. \quad (13)$$

В этом случае решение не является единственным. Это указывает на то, что при обычных температурах (выше 0°C) лишь участки вблизи вершины истинного барьера проницаемы для частиц. Три приведенных равнозначных решения, вообще говоря, относятся к трем различным барьерам, верхние (проницаемые) участки которых практически совпадают, в то время как нижние (непроницаемые) — различаются.

Точность расчета в рассматриваемом случае квантового распределения энергии существенно меньше, чем в ранее рассмотренном случае непрерывного распределения энергии. Это связано с тем, что вследствие большой частоты колебаний протонов в $\text{H}^+ - \text{OH}_2$ лишь два уровня энергии ($n = 1$ и $n = 2$) пересекают барьер с высотой $E_H = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$, для дейтронов соответственно имеются лишь три уровня энергии ($n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$). Поэтому общая проницаемость барьера и, следовательно, величины v , E' и K' не столь чувствительны к изменениям параметров барьера, как это наблюдается в случае непрерывного распределения энергии.

Далее оказывается, что при приведенных выше размерах барьера уравнения (7) — (9) значительно упрощаются:

$$v = KW (mh\nu) e^{-mh\nu/kT}, \quad (14)$$

$$E' = mh\nu, \quad (15)$$

$$K' = KW (mh\nu), \quad (16)$$

где для протонов $m = 2$, а для дейтронов $m = 3$. Отсюда прежде всего следует [на основании уравнения (15)], что эффективные энергии активации

$$\begin{aligned} E'_H &= 2h\nu_{OH} = 1,486 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}, \\ E'_D &= 3h\nu_{OD} = 1,575 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \end{aligned} \quad (17)$$

зависят практически только от соответствующих частот колебаний протонов (или дейтронов) в растворе и не зависят непосредственно от свойств барьера. Приведенные выше значения достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами Поста и Хиски [12]. Этот факт заслуживает особого внимания, так как его вряд ли можно рассматривать как простое совпадение. Но при сделанных выше предположениях эти соотношения оказываются непосредственным следствием особых свойств барьера, который практически проницаем для протонов лишь на квантовом уровне $n = 2$, а для дейтронов — только на уровне $n = 3$.

Из уравнений (14) и (15) при использовании сделанного выше предположения $K_H/K_D = \nu_{OH}/\nu_{OD}$ получают

$$\begin{aligned} \frac{v_H}{v_D} &= \frac{\nu_{OH}}{\nu_{OD}} \frac{W_H (2h\nu_{OH})}{W_D (3h\nu_{OD})} \exp \left(\frac{3h\nu_{OD} - 2h\nu_{OH}}{kT} \right), \\ \frac{K'_D}{K'_H} &= \frac{\nu_{OD}}{\nu_{OH}} \frac{W_D (3h\nu_{OD})}{W_H (2h\nu_{OH})}. \end{aligned} \quad (18)$$

В эти соотношения необходимо подставить $\nu_{OH}/\nu_{OD} = \sqrt{2}$, а для вычисления W_H и W_D следует использовать значения параметров из уравнения (13). В результате находят численные значения

$$K'_D/K'_H = 2,4 \pm 0,2, \quad v_H/v_D = 3,4 \pm 0,2, \quad (19)$$

которые соответствуют экспериментальным данным Поста и Хиски. Правда, соответствие это менее выражено, чем в разобранный ранее случае непрерывного распределения энергии. Это является следствием уже обсуждавшейся выше меньшей точности расчета для квантового распределения энергии. Однако и в этом случае можно определить, по крайней мере, порядок величины параметров барьера, поскольку барьеры в обоих случаях оказываются тождественными.

Обсуждение результатов

Изложенные выше расчеты в случае квантового распределения энергии дают несколько большую высоту барьера ($E \approx 1,7 \times 10^{-12}$ эрг), чем в случае непрерывного распределения энергии ($E = 1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг). Тем не менее значения ширины барьера для трех исследованных вариантов барьера ($a = 0$, $a = \pi$ и $a = 1$) в обоих случаях почти одинаковы. При этом ширина $2l \approx 4,8$ Å барьера Эккарта ($a = \pi$) значительно больше, чем толщина двойного слоя (1,5—2,5 Å). Параболический барьер ($a = 0$) имеет ширину такого же порядка величины ($2l \approx 1,65$ Å), что и толщина участка истинного барьера. Промежуточный барьер ($a = 1$) имеет ширину ($2l \approx 2,1$ Å), которая сравнима с вероятной толщиной двойного слоя — приблизительно 2,5 Å. Итак, можно принять, что эта модель аппроксимирует истинный барьер значительно лучше, чем две другие. К аналогичному заключению автор пришел еще раньше [7].

Основной результат проведенного теоретического исследования заключается в том, что вид распределения энергии протонов или дейтронов в растворе не оказывает существенного влияния на вычисление параметров барьера для реакции разряда (a) с помощью рассмотренного полуэмпирического метода.

В изложенных выше рассуждениях предполагалось, что статистическое равновесие существует только в начальном состоянии системы, так что частица с энергией U_n переходит из начального состояния в конечное с той же самой энергией. Если в случае квантового распределения [см. уравнение (8)] выполняется следующее неравенство:

$$(m+1)hv > E > m\hbar v, \quad (m=2, m=3), \quad (20)$$

то можно пренебречь надбарьерными переходами ($n = m + 1$) по сравнению с подбарьерными ($n = m$).

Если бы туннельный эффект не играл никакой роли, то можно было бы принимать во внимание лишь переходы, происходящие на уровне $m + 1$, т. е. энергия активации и скорость реакции соответственно определялись бы уравнениями

$$\begin{aligned} E' &= (m+1)hv > E, \\ v &= Ke^{-(m+1)hv/kT}. \end{aligned} \quad (21)$$

Однако, как известно, если пренебречь туннельным эффектом и предположить, что между начальным и переходным состояниями существует равновесие, то получаются другие соотношения. Тогда $E' = E$, и вместо уравнения (21) имеют

$$v = Ke^{-E/kT}. \quad (22)$$

Если электродный потенциал изменяется от равновесного значения φ_r до некоторого другого значения φ , то высота барьера равна $E = E_r - \alpha e \eta$, где $\eta = \varphi_r - \varphi$ — перенапряжение, и $0 < \alpha < 1$. При этом по уравнению (21) скорость реакции должна оставаться неизменной до тех пор, пока справедливо уравнение (20) *. Для того чтобы произошло скачкообразное изменение энергии активации от значения $E' = (m + 1) h\nu$ до значения $E' \leq m h\nu$ или $E' = (m + 2) h\nu$, должно выполняться условие $E < m h\nu$ или $E > (m + 1) h\nu$.

Напротив, уравнение (22) переходит в известное уравнение

$$v = K e^{-(E_r - \alpha e \eta)/kT} = \text{const} \cdot e^{\alpha e \eta/kT}, \quad (23)$$

которое было подтверждено экспериментально. Если пренебречь туннельным эффектом в случае квантового распределения энергии, то предположение о существовании равновесия между начальным и переходным состояниями необходимо для обоснования этого уравнения. Если, как и выше, учитывать туннельный эффект, то в случае, когда равновесное распределение существует лишь в начальном состоянии, можно получить уравнение (14). В этом уравнении величина v , зависящая от поля только через функцию W , слабо изменяется с изменением поля, пока справедливо уравнение (20). Следовательно, этим способом также нельзя вывести основное уравнение (23).

Случай равновесия между начальным и переходным состояниями с учетом туннельного эффекта заслуживает особого исследования. Можно вывести уравнения (22) и (23), не используя этого предположения о равновесии, если принять непрерывное распределение энергии для движения в направлении координаты реакции. Такой вывод можно осуществить не только без учета туннельного эффекта, но и тогда, когда он играет существенную роль [2, 6].

Использование непрерывного распределения энергии вместо квантового оправдано до тех пор, пока размыт дискретный энергетический спектр колебательного движения вследствие сильного взаимодействия частиц в растворе, так что вместо определенной частоты появляется широкая непрерывная полоса частот. Но изменение частоты означает изменение потенциальной кривой колеблющегося протона, а следовательно, и барьера, который, согласно Гориучи и Поланьи [16], образуется в результате пересечения этой кривой с потенциальной кривой адсорбированного атома водорода.

* Это будет иметь место, по крайней мере, при действии однородного электрического поля в двойном слое. Тогда силовая постоянная $f = (d^2V/dx^2)_{x_m}$ гармонического колебания протона вокруг состояния равновесия $x = x_m$,

а следовательно, и частота колебаний $\nu_{\text{OH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_H}}$ остаются неизменными.

В результате теплового движения ионов H_3O^+ изменяется и расстояние между минимумами обеих потенциальных кривых, следствием чего должны быть непрерывные колебания высоты и ширины барьера. Эти соображения приводят к окончательному выводу о том, что форма барьера должна быть неодинаковой для различных протонных переходов. Однако статистически можно определить скорость реакций, как результат этих элементарных процессов, вводя эффективный потенциальный барьер определенной формы и определенных размеров. Следует отметить, что более правильным оказывается расчет для непрерывного, а не для квантового распределения энергии. Если такое толкование справедливо, то приведенные выше значения энергий активации следует рассматривать как статистические средние значения энергий всех протонов (соответственно, дейтронов), которые взаимодействуют с эффективным потенциальным барьером. С другой стороны, найденные здесь параметры барьера следует рассматривать как параметры некоторого эквивалентного барьера, который аппроксимирует вероятную форму эффективного барьера, т. е. позволяет статистически определить средние значения колеблющихся параметров истинного барьера.

Из расчета, проведенного в этой работе, вытекает, что в рассмотренном случае разряда на Hg-катоде вероятность перехода $W(U) e^{-U/kT}$, как функция энергии, имеет резко выраженный максимум вблизи определенного квантового уровня ($n = 2$ или $n = 3$), соответствующего продольным колебаниям протонов в ионе H_3O^+ (соответственно, дейтронов в ионе D_3O^+). Но эти следствия относятся лишь к случаю равновесия на ртутном электроде ($\eta \approx 0$), которое не всегда реализуется. Поэтому найденные соотношения относятся только к одному частному случаю. При реальном состоянии необратимого ртутного электрода, т. е. при сильной катодной поляризации, параметры эффективного барьера значительно отличаются от равновесных значений. Следствием этого является совершенно иная проницаемость барьера. В результате сильно измененное распределение энергии проникающих частиц приводит к совершенно другой величине эффективной энергии активации $E' = E_r - \alpha \eta$ [2, 6], которая уже не соответствует определенному квантовому уровню.

Л и т е р а т у р а

1. Christov S. G., Ann. Univ. Sofia, Fac. Phys.-Math., 42, 69 (1945—1946); 43, 63 (1946—1947); C. R. Acad. Bulg. Sci., 1, 43 (1948).
2. Christov S. G., Z. Elektrochem., 62, 567 (1958).
3. Христов С. Г., ДАН СССР, 125, 143 (1959); Z. phys. Chem., 214, 40 (1960).
4. Christov S. G., Z. Elektrochem., 64, 840 (1960).

5. Христов С. Г., ДАН СССР, 136, 663 (1961).
6. Christov S. G., Electrochim. Acta, 4, 194 (1961); 4, 306 (1961).
7. Christov S. G., 1st Australian Conference on Electrochemistry (1963).
8. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
9. Johnston H. S., Rapp D., J. Am. Chem. Soc., 83, 1 (1961).
10. Bell R. P., Fendley J., Hulett J. R., Proc. Roy. Soc., 235, 834 (1956).
11. Белл Р. П., Доклады VIII Менделеевского съезда, М., 1959.
12. Post B., Hiskey C. F., J. Am. Chem. Soc., 72, 42033 (1950); 73, 161 (1951).
13. Frendenberg K., Mecke R., Z. Physik, 81, 465 (1933).
14. Christov S. G., Z. Elektrochem., 67, 117 (1963).
15. Christov S. G., Ann. Physik, 62, 20 (1963).
16. Horiuti J., Polanyi M., Acta Physicochim. URSS, 2, 505 (1935)