

УДК 541.138;54—12 : 541.124

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

P. P. Догонадзе, Л. И. Кришталик

Дан краткий обзор современной квантовомеханической теории элементарного акта электродных процессов, которая учитывает необходимость реорганизации полярной среды и качественное различие в поведении классических и квантовых степеней свободы. Экспериментальное исследование влияния различных факторов на предэкспоненциальный множитель, кинетический изотопный эффект и энергию активации реакции выделения водорода показало хорошее согласие с предсказаниями квантовой теории и качественное противоречие с моделью Хориучи — Поляни, предполагающей растяжение связи О — Н в процессе активации.

Библиография — 50 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1987
II. Квантовая теория элементарного акта электродных реакций	1987
III. Экспериментальное исследование элементарного акта электродных реакций	1993

I. ВВЕДЕНИЕ

10 лет назад в номере этого журнала, посвященном 70-летию академика А. Н. Фрумкина, были опубликованы статьи, посвященные теории элементарного акта электродных реакций¹ и некоторым экспериментальным исследованиям в этой области². С тех пор вся проблема в целом получила весьма существенное развитие, были выдвинуты, получили теоретическое обоснование и подвергнуты экспериментальной проверке новые представления, сделавшие в принципе возможным теоретический анализ любых весьма сложных реакций с переносом заряда.

II. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА
ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

В начале 60-х годов теоретическому рассмотрению удавалось подвергнуть только простейшие реакции электронного переноса, не сопровождающиеся разрывом, образованием или перестройкой ковалентных связей. Эти исследования выявили определяющую роль процесса реорганизации полярной среды, переориентации диполей растворителя в ходе таких реакций. Электронный перенос происходит после достижения, в результате тепловых флуктуаций, такой конфигурации молекул среды (промежуточной между равновесными начальной и конечной конфигурациями), при которой энергии начального и конечного состояний становятся равными. Эти представления были затем обобщены на любые реакции с переносом заряда, в ходе которых реорганизации подвергаются не только среда, но и реагирующие частицы.

Основные идеи квантовой теории элементарного акта электрохимической реакции мы изложим на примере процесса разряда ионов водорода. Выбор этой реакции обусловлен, во-первых, тем, что она является, по-видимому, одной из наиболее подробно изученных экспериментально реакций в электрохимии. Во-вторых, эта реакция представляет простейший случай, когда в ходе элементарного акта происходит разрыв

одной ковалентной связи и образование другой ковалентной связи. Наконец, как мы увидим ниже, в процессах переноса протона наиболее ярко проявляется различие между квантовой теорией и теорией абсолютных скоростей реакций при трактовке механизма элементарного акта.

Одна из первых микроскопических моделей для описания элементарного акта электрохимического процесса переноса протона предложена в работе Хориучи и Поляни³. Эта работа сыграла большую роль в развитии теории кинетики элементарного акта химических реакций, поскольку она впервые правильно объяснила ряд феноменологических закономерностей. Согласно этой теории, перенос протона от частицы AH^+ к электроду осуществляется путем постепенного растяжения химической связи $\text{A}-\text{H}^+$, что соответствует возбуждению высоких колебательных уровней в молекуле AH^+ . В дальнейшем для объяснения изотопического эффекта было предположено, что вблизи вершины барьера может иметь место некоторое туннелирование (см., например, обзор⁴). Важно подчеркнуть, что как в первоначальной работе Хориучи и Поляни, так и в последующих работах, основанных на идеях теории абсолютных скоростей реакций, полностью игнорировалась динамическая роль полярной среды в протекании элементарного акта.

Первая попытка в рамках весьма упрощенной модели рассмотреть процесс переноса протона на основе полностью квантовомеханического расчета без каких-либо априорных предположений относительно пути реакции на поверхности потенциальной энергии была предпринята в работах^{5, 6}. В дальнейшем удалось, с одной стороны, существенно улучшить количественную модель для описания полярной среды⁷⁻⁹ и, с другой стороны, рассмотреть более реалистическую модель разряжающегося иона с учетом возможных изменений внутримолекулярных конфигураций реагентов¹⁰. Разработанная в этих работах методика расчета скорости протекания элементарного акта в принципе применима не только к реакциям переноса протона, но практически и к реакциям произвольного типа. Обзор современной квантовой теории химических и электрохимических реакций, протекающих в конденсированной фазе, можно найти в работах¹¹⁻¹⁵. В настоящей статье мы изложим лишь некоторые результаты этой теории и обсудим качественно общую картину элементарного акта.

В химической кинетике механизм протекания элементарного акта реакции принято трактовать с помощью поверхностей потенциальной энергии начального состояния $U_i(Q)$ и конечного состояния $U_f(Q)$. Здесь символом Q мы обозначили весь набор координат тех степеней свободы, которые претерпевают изменение в ходе реакции, динамически влияя на протекание элементарного акта. Таким образом, в Q включен набор координат R , определяющих конфигурацию молекул (диполей) среды, и набор координат r , определяющих внутримолекулярную конфигурацию реагентов.

Как показывает квантовомеханический расчет (см., например,¹⁴), вероятность перехода в единицу времени с начальной поверхности потенциальной энергии $U_i(Q)$ на поверхность потенциальной энергии конечного состояния $U_f(Q)$ может быть записана в виде*

$$w_{if} = \text{const} \cdot L_{if}(Q^*) \cdot \Phi_i(Q^*, 1 - \Theta^*) \cdot \Phi_f(Q^*, \Theta^*), \quad (1)$$

* Формула (1) справедлива для неадиабатических процессов, когда трансмиссионный коэффициент κ меньше единицы. Адиабатические процессы были рассмотрены в работах¹⁶⁻¹⁸. Поскольку для реакций переноса протона $\kappa \ll 1$, как это следует из данных по изотопическому эффекту, в настоящей работе мы ограничимся рассмотрением только неадиабатических реакций.

где $\Phi_i(Q, 1 - \Theta)$ — квантовостатистическая функция распределения координат в начальном состоянии, вычисленная при эффективной температуре $T/(1 - \Theta)$; аналогично $\Phi_f(Q, \Theta)$ — функция распределения координат в конечном состоянии, вычисленная при температуре T/Θ ; Θ — вспомогательная переменная, физический смысл которой будет пояснен ниже; $2L_{if}$ — величина резонансного расщепления поверхностей U_i и U_f в окрестности их пересечения, определяемая электронным обменным интегралом; Q^* — координаты «переходной» конфигурации; Θ^* — величина Θ в переходном состоянии; она оказывается тождественной α — коэффициенту переноса или фактору симметрии в соотношении Бренстеда.

Переходная конфигурация Q^* и коэффициент переноса Θ^* определяются, согласно квантовой теории^{10, 11}, следующим образом. Сначала при произвольном фиксированном значении Θ ищем максимум функции $L_{if}(Q) \cdot \Phi_i(Q, 1 - \Theta) \cdot \Phi_f(Q, \Theta)$ по Q ; затем, найдя $Q^*(\Theta)$, определяем Θ^* из условия максимума функции $L_{if}[Q^*(\Theta)] \cdot \Phi_i[Q^*(\Theta), 1 - \Theta] \cdot \Phi_f[Q^*(\Theta), \Theta]$ по Θ . Найдя Θ^* , находим переходную конфигурацию $Q^* = Q^*(\Theta^*)$.

Из формулы (1) нетрудно получить формулу теории абсолютных скоростей реакций.

Для этого достаточно предположить, что движение вдоль всех степеней свободы имеет классический характер. В этом случае в качестве функции распределения по координатам следует использовать классическую Больцмановскую функцию распределения^{19, 20}.

$$\omega_{if}^{kl} = \text{const} \cdot L_{if}(Q^*) \cdot \exp \left[-(1 - \Theta^*) \frac{U_i(Q^*)}{kT} - \Theta^* \frac{U_f(Q^*)}{kT} \right]. \quad (2)$$

Система уравнений для определения Q^* и Θ^* при этом принимает вид

$$(1 - \Theta) \frac{\partial U_i(Q)}{\partial Q_k} + \Theta \frac{\partial U_f(Q)}{\partial Q_k} = kT \frac{\partial \ln L_{if}(Q)}{\partial Q_k}, \quad (3)$$

$$U_i[Q^*(\Theta)] = U_f[Q^*(\Theta)]. \quad (3')$$

Условие (3') означает, что переход с поверхности U_i на U_f происходит через поверхность пересечения, где U_i равняется U_f . Это условие полностью отвечает классической картине перехода, принятой в теории абсолютных скоростей реакций.

При анализе уравнения (3) следует учесть, что обменный интеграл L_{if} практически зависит лишь от межмолекулярных координат реагентов R . По этой причине при определении переходной конфигурации по внутримолекулярным координатам r^* и координатам молекул среды q^* правую часть уравнения (3) можно заменить нулем. Другими словами, при фиксированных межмолекулярных координатах R переходной конфигурации r^* и q^* соответствует седловая точка на поверхности пересечения U_i и U_f . Уравнение (3) для координат R^* дает возможность найти оптимальное расстояние между реагентами и оптимальную взаимную ориентацию. Существование такого оптимума есть следствие того факта, что L_{if} резко убывает с ростом расстояния между реагентами, в то время как на малых расстояниях резко убывает вероятность сближения реагентов $e^{-U_i/kT}$.

Учитывая условие (3'), формулу (2) можно переписать в виде

$$\omega_{if} = \text{const} L_{if}(Q^*) \exp \left[-\frac{U_i(Q^*)}{kT} \right]. \quad (4)$$

В этой формуле $U_i(Q^*)$ играет роль энергии активации, а const содержит

жит ряд факторов, определяющих трансмиссионный коэффициент, и частоты флуктуаций, приводящих к образованию переходного состояния (энтропийный член).

Наряду с классическим пределом, который формально реализуется, если рассматривать достаточно высокие температуры ($T \rightarrow \infty$), представляет интерес рассмотреть обратный предельный случай низких температур ($T \rightarrow 0$). В этом случае поведение системы будет чисто квантовым и функция распределения координат будет совпадать с квадратом модуля волновой функции системы, находящейся в основном невозбужденном состоянии Ψ_0 ^{19, 20}. Выше мы указали формальный критерий классического ($T \rightarrow \infty$) и квантового ($T \rightarrow 0$) поведения системы. Чтобы получить реальный количественный критерий для температуры, рассмотрим практически интересный случай, когда система описывается набором гармонически колеблющихся осцилляторов. Обозначив через $Q_k^{(i)}$ и $\omega_k^{(i)}$ нормальные координаты и частоты в начальном состоянии, а через $Q_k^{(f)}$ и $\omega_k^{(f)}$ нормальные координаты и частоты в конечном состоянии, формулу (1) перепишем в виде¹⁹:

$$w_{if} = \text{const } L_{if}(Q^*) \prod^k \exp \left[- (Q_k^{*(i)})^2 \operatorname{th} \frac{\hbar \omega_k^{(i)} (1 - \Theta^*)}{2kT} - (Q_k^{*(f)})^2 \operatorname{th} \frac{\hbar \omega_k^{(f)} \Theta^*}{2kT} \right]. \quad (5)$$

Формула (5) обращается в формулу (2), соответствующую классическому пределу, если заменить все гиперболические тангенсы на их аргументы, что возможно при значениях аргументов $\ll 1$. Таким образом, мы приходим к следующему критерию классического поведения системы *:

$$\begin{aligned} \hbar \omega_k^{(i)} (1 - \Theta^*) &\ll 2kT, \\ \hbar \omega_k^{(f)} \Theta^* &\ll 2kT. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку коэффициент переноса $\alpha = \Theta^*$ лежит в интервале от нуля до единицы^{2, 11, 12}, для классического поведения системы достаточно, чтобы энергия колебательного кванта $\hbar \omega$ была мала по сравнению с энергией теплового движения $2kT$.

Воспользуемся критерием (6) для выяснения вопроса о квантовом или классическом поведении протона в химических и электрохимических реакциях. Предположим сначала, что реакция протекает в нормальной области тепловых эффектов, когда $\alpha \approx 0,5$. Согласно (6), в этом случае следует оценить параметр $\gamma \approx \hbar \omega / 4kT$. Если в качестве чистоты колебания протона взять $\omega \approx 6 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹, то для γ при комнатной температуре получим значение $\gamma \approx 3,75$. Поскольку $\operatorname{th} 3,75 \approx 0,999 \approx 1$, то для функции распределения координаты протона получим

$$\Phi(Q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Q^2} \equiv |\Psi_0(Q)|^2, \quad (7)$$

где $\Psi(Q)$ — волновая функция основного невозбужденного колебательного уровня протона. Таким образом, функция распределения координат протона при комнатной температуре определяется чисто квантовыми законами. В частности, значения координат $Q > 1$, которые находятся в классически недоступной области, могут быть реализованы лишь благодаря туннельному эффекту. Наконец, заметим, что, согласно (7),

* Наряду с условием (6) из формулы (5) возникает еще одно условие, требующее малости следующих членов разложения тангенса. Как показано в¹⁰, это условие обычно не изменяет существенно формулу (6).

функция распределения координаты протона, так же как и для любой квантовой частицы, не зависит от температуры.

Рассмотрим теперь область безбарьерного протекания реакции, т. е. сильно эндотермические процессы^{2, 11-15}. В этом случае коэффициент переноса Θ^* близок к единице и, согласно (6), если $\hbar\omega(1-\Theta^*) \ll 2kT$, поведение протона в начальном состоянии имеет классический характер. Физический смысл этого результата состоит в том, что при сильно эндотермических процессах требуется предварительное возбуждение протона на такой высокий колебательный уровень, когда его поведение уже становится практически классическим. В частности, можно говорить, что при образовании переходного состояния происходит предварительное классическое «растяжение» химической связи протона. Очевидно (это следует также и из формулы (6), согласно которой для протона $\hbar\omega\Theta^* \gg 2kT$ в безбарьерной области), что после перестройки электронного состояния в переходной области протон окажется в основном невозбужденном колебательном состоянии. В этом смысле можно говорить, что в ходе реакции происходит превращение классической степени свободы протона в квантовую. Совершенно аналогичное рассмотрение показывает, что при безактивационном протекании реакции, т. е. для сильно экзотермических процессов, когда Θ^* близко к нулю, протон из основного колебательного состояния будет переходить в высоковозбужденное колебательное состояние.

Следует подчеркнуть, что вывод о практически классическом поведении протона при безбарьерном разряде справедлив только при очень больших энергиях активации, т. е. далеко от области перехода обычного разряда в безбарьерный. Существующая теория, качественно правильно описывая изменение α в пределах от 1/2 до 1, не дает количественного описания переходной области. В частности, до сих пор не удалось объяснить экспериментальный факт резкого изменения α в очень узком интервале потенциалов². Некоторые оценки, выполненные с использованием потенциалов Морзе, показывают, что в переходной области заметный вклад наряду с основным колебательным уровнем протона вносят и его низшие возбужденные уровни, однако поведение протонов остается еще существенно квантовым¹¹.

Описанная выше схема приводит к следующей физической картине: перехода из начального состояния в конечное. На поверхности потенциальной энергии начального состояния сначала происходит классическая флуктуация по закону Больцмана вдоль тех степеней свободы, для которых выполняется первое из условий (6). Величина растяжения длин этих классических степеней свободы существенно зависит от поведения данной степени свободы после реакции: если она остается классической и после реакции, то переходная конфигурация определяется уравнением (3), если же в результате реакции происходит превращение классической степени свободы в квантовую, то растяжение будет практически максимальным, так как в конечном состоянии система должна оказаться на нулевом уровне, т. е. быть локализованной вблизи равновесной конфигурации конечного состояния.

В результате классической флуктуации на первом этапе происходит выравнивание всех нулевых (основных) энергетических уровней квантовой подсистемы, удовлетворяющей, как в начальном, так и в конечном состоянии, условиям, обратным (6). Фактически мы здесь имеем дело с обобщенным принципом Франка — Кондона, согласно которому перестройка состояния быстрой подсистемы (в нашем случае квантовой) может произойти лишь при равенстве энергий начального и конечного состояний, так как медленная подсистема (в нашем случае классиче-

ская) в силу большой инерционности не может изменить свои координаты и импульсы, чтобы скомпенсировать разницу энергий быстрой подсистемы.

На втором этапе при фиксированных координатах классической подсистемы начинается квантовая флуктуация, т. е. туннелирование квантовых степеней свободы. При некоторой конфигурации квантовых степеней свободы, соответствующей классически недоступной области, произойдет выравнивание энергий начального и конечного состояний электронной подсистемы. Таким образом, на этом этапе происходит выполнение условия обычного принципа Франка — Кондона, согласно которому перестройка состояния электронной (быстрой) подсистемы происходит при фиксированных координатах и импульсах ядерной (медленной) подсистемы. После того как на второй стадии будет снят франк-кондоновский барьер для электронной подсистемы, на третьем этапе будет происходить туннелирование электронов из начального состояния в конечное, после чего сначала произойдет релаксация квантовых, а потом и классических степеней свободы системы.

В принципе возможен (и, по всей вероятности, весьма распространен) случай, когда электронная подсистема адиабатически следует за движением остальных квантовых подсистем, например протонов. В этом случае описанные выше второй и третий этапы фактически сольются в один, и единственным подбарьерным переходом будет переход, совершающий квантовой подсистемой ядер. Для таких процессов, адиабатических по электронам и неадиабатических по другим квантовым степеням свободы, под L_i , в уравнении (1) следует понимать уже не электронный, а, например, протонный обменный интеграл.

Интересно обратить внимание на одну особенность реакций, в ходе которых происходит превращение какой-либо классической степени свободы в квантовую. Если в системе будут выполняться условия

$$\frac{2kT}{\hbar\omega(t)} \ll \Theta^* \ll 1, \quad (8)$$

то правая часть неравенства будет обеспечивать практически безактивационный характер протекания реакции, в то время как левая часть неравенства означает, что данную степень свободы в конечном состоянии можно считать квантовой (см.⁶). Это означает, что хотя процесс в целом является почти безактивационным (в смысле близости Θ^* к нулю), но, как следует из описанной выше картины перехода, вдоль данной степени свободы будет происходить предварительная активация из начальной равновесной конфигурации в конечную равновесную конфигурацию. Такие процессы, в которых $\Theta^* \approx 0$, но энергия активации отлична от нуля и постоянна (не зависит от теплового эффекта), принято называть квазибезактивационными. Аналогично могут быть рассмотрены и квазибезбарьерные процессы, когда $\Theta^* \approx 1$, но энергия активации отличается от теплового эффекта на постоянную величину^{21,22}.

При переходе от простых поверхностей потенциальной энергии, имеющих форму многомерных параболоидов, к более сложным поверхностям качественная картина перехода, естественно, не меняется. Меняется лишь форма критерия квантового или классического поведения данной степени свободы: вместо (6) получим более сложное условие. Новое, что может привносить в качественную картину негармоничность кривых потенциальной энергии, состоит в том, что на разных участках кривой потенциальной энергии движение может менять классический характер на квантовый (туннельный) или наоборот. Например, если частота колебания вблизи минимума удовлетворяет условию классич-

ности ($\hbar\omega \ll 2kT$), поведение системы вдали от минимума тем не менее может иметь квантовый характер, если кривая потенциальной энергии будет возрастать очень круто вследствие резкого отталкивания от другой частицы. Может возникнуть и обратная ситуация, когда частота колебания вблизи минимума удовлетворяет условию квантовости ($\hbar\omega \gg 2kT$), однако достаточно далеко от минимума, где кривая потенциальной энергии становится плавной, движение частицы оказывается классическим.

Следует, однако, помнить, что движение частицы приобретет классический характер в состоянии, весьма близком к диссоциации. Например, как показывает численный расчет квантовостатистической функции распределения координат для протона с использованием потенциальной кривой Морзе с параметрами D (энергия диссоциации) = = 172,5 ккал/моль и ω (частота вблизи минимума) = $4 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹, классическим становится движение протона, когда он отклоняется от минимума на расстояние $\sim 4\text{\AA}$. Для такого растяжения связи требуется затраты энергии порядка 100 ккал/моль, т. е. много больше экспериментальных энергий активации (<20 ккал/моль). Поэтому в реальных условиях эксперимента классическое поведение протона в высшей степени мало вероятно.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим возможности экспериментального сравнения двух принципиально разных моделей элементарного акта разряда донора протона — модели постепенного растяжения связи O—H и модели реорганизации растворителя с последующим квантовым перескоком протона из начального в конечное состояние. Обе они дают практически одинаковые объяснения большинству известных экспериментальных фактов. Это неудивительно, поскольку для полуколичественной трактовки большинства закономерностей достаточно соблюдения некоторых простых феноменологических соотношений, связанных с существованием энергетического барьера, вне зависимости от причин, его вызывающих. Поэтому для выбора между двумя моделями было необходимо отыскать такие зависимости, для которых они приводили бы к качественно различным предсказаниям.

Первая группа явлений, для которых можно было ожидать существенного различия в выводах двух теорий, связана с величиной предэкспоненциального множителя, а именно с влиянием на нее вероятности подбарьерного туннельного перехода протона. Поправка на туннелирование в рамках модели растяжения связи оценивалась в ряде работ. Не вдаваясь в их анализ, отметим общую и наиболее существенную черту всех работ этого типа — в данной модели туннелирование определяется тем же барьером, что и величина энергии активации — барьером по координате протона. В рамках же квантовомеханической теории энергия активации определяется барьером по классической координате, описывающей характер ориентации диполей растворителя, а вероятность подбарьерного перехода — энергетическим профилем вдоль координаты протона. Таким образом, в первой модели энергия активации и предэкспоненты определенным образом связаны, а во второй могут в принципе меняться независимо одна от другой.

Ранее было показано существование безбарьерных электродных процессов, в частности безбарьерного разряда иона водорода, для которого энергия активации равна теплоте элементарного акта (см. обзор²). В модели растяжения связи безбарьерный процесс — это отсут-

ствие барьера на пути движения протона и, следовательно, отсутствие эффекта туннелирования. Значит, в этой модели для безбарьерного разряда κ должно быть равно единице, тогда как для обычного разряда $\kappa < 1$. В квантовомеханической модели безбарьерным является энергетический профиль вдоль координаты растворителя, барьер же по координате протона сохраняется. Таким образом, эта теория приводит к выводу о близких по порядку значениях $\kappa < 1$ как для безбарьерного, так и для обычного разряда *.

Как известно, теоретический расчет предэкспоненциального множителя, особенно для электродных процессов, методом теории абсолютных скоростей реакций связан с определенными трудностями, касающимися оценки энтропии активированного состояния^{24, 25}. Однако для безбарьерного разряда все эти трудности исчезают, ибо в этом случае активированное состояние совпадает с конечным. Это позволяет достаточно строго рассчитать теоретическое значение реальной предэкспоненты для безбарьерного разряда²⁶. Теоретическая величина $\lg k = 5,7$ (предэкспоненциальный множитель k выражен в a/cm^2) значительно больше экспериментального значения $\lg k = 3,0$. Это расхождение свидетельствует о существенной неадиабатичности процесса ($\kappa = 10^{-2,7}$), т. е. о довольно низкой вероятности подбарьерного переноса протона. Как было показано выше, значение $\kappa \ll 1$ для безбарьерного разряда вряд ли можно объяснить, считая растяжение связи O—H определяющим процесс активации, но оно вполне естественно объясняется в рамках квантовомеханической теории.

Такой же вывод может быть сделан и из сравнения предэкспоненциальных множителей для безбарьерного и обычного разряда. Для со-поставления вероятностей туннелирования следует сравнить не реальные, а идеальные предэкспоненты, т. е. внести поправку на изменение энтропии электродного процесса и учесть концентрационную зависимость предэкспоненты. Такой расчет был сделан в²⁷; он показал, что вероятности туннелирования для безбарьерного и обычного разряда близки (разница между ними лежит в пределах ошибки опыта). Этот результат также согласуется с квантовомеханической теорией, но его трудно объяснить, исходя из модели растяжения связи.

Рассмотрим влияние природы металла на вероятность туннелирования протона²⁸. С точки зрения модели растяжения связи (см. рис. 1) чем больше энергия связи M—H (E_{M-H}), тем меньше высота барьера для туннелирования и тем он уже (для более жесткой связи потенциальная кривая возрастает круче). Следовательно, из рис. 1 можно заключить, что при большей E_{M-H} туннелирование протона облегчается. В квантовомеханической модели вероятность подбарьерного перехода растет с ростом перекрывания волновых функций протона в начальном и конечном состоянии. Чем жестче связь, тем более локализован протон и тем хуже перекрывание волновых функций (см. рис. 2). Поэтому в рамках данной модели следует ожидать снижения вероятности туннелирования при увеличении E_{M-H} . Как видно из рис. 3, эксперимент согласуется с этим выводом.

Вероятность туннелирования протона существенно влияет на другую доступную измерению величину — коэффициент разделения изотопов S . Экспериментально измеряемая величина определяется кинетическими

* Эксперимент проводится при потенциалах, близких к переходной области, поэтому обсуждавшаяся выше возможность превращения движения протона из квантового в классическое здесь не должна учитываться. Участие в безбарьерном процессе наряду с основным первых возбужденных колебательных уровней может привести к некоторому повышению значения κ .

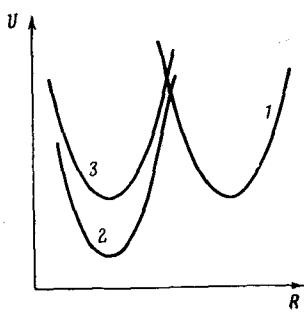


Рис. 1

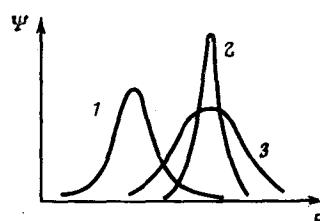


Рис. 2

Рис. 1. Схема потенциальной энергии:
1 — терм, описывающий связь OH;
2, 3 — термы, описывающие связь MN,
 $E_{MN_2} > E_{MN_3}$

Рис. 2. Волновые функции протона в OH (1) и MN (2 и 3), $E_{MN_2} > E_{MN_3}$

Рис. 3. Зависимость предэкспоненциального множителя реакции выделения водорода в кислых растворах от энергии связи MN: 1 — амальгама Tl 40,6 at.%²⁹; 2 — Pb³⁰; 3 — Hg^{25 26 31}; 4 — амальгама In 60,3 at.%³²; 5 — Ga — 16,4 at.% In³¹; 6 — Ga³¹; 7 — Ag (0,1 N HCl)³³; 8 — Ag (0,1 N H₂SO₄)³³; 9 — In³⁴

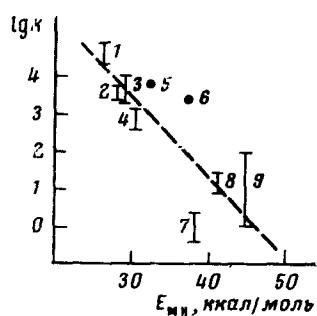


Рис. 3

изотопными эффектами для двух необратимых стадий — разряда (S_d) и электрохимической десорбции (S_{ed})^{35, 36}:

$$S = \frac{2S_d S_{ed}}{S_d + S_{ed}}. \quad (9)$$

Процесс электрохимической десорбции на ртутном и подобных ему катодах является в высшей степени экзотермичным, так что его энергия активации должна обратиться в нуль^{2, 22, 37*}). Если процесс активации состоит в растяжении связи, то безактивационная электрохимическая десорбция должна протекать с одинаковой скоростью для всех изотопов водорода, поскольку отсутствует барьер для туннелирования протона и поскольку, ввиду равенства нулю энергии активации, исчезает влияние разницы нулевых энергий. Иными словами, в этой модели $S_{ed}=1$. Но отсюда следует, что $S=2S_d/(S_d+1)\leqslant 2$. Этот вывод полностью противоречит экспериментальным данным — как видно из дальнейшего, на ртути и аналогичных металлах удается наблюдать значительно большие эффекты ($S_{H/T}$ от 3 до 17). С другой стороны, в новой квантовомеханической теории эта трудность отсутствует, поскольку безактивационный процесс связан лишь с отсутствием барьера по координате диполей растворителя, но по координате протона барьер сохраняется²⁸.

В рамках модели растяжения связи природа катода оказывает влияние на величину S в основном благодаря ее влиянию на изотопный эффект на стадии разряда, поскольку на S_{ed} она сказывается

* Вывод о безактивационном характере процесса электрохимической десорбции водорода на металлах типа ртути подтверждается данными Ротенберга, Плескова и сотр.³⁸ (см. ниже).

значительно слабее (а в случае безактивационной десорбции вообще не сказывается). Если рассматривать характер перекрывания волновых функций протона в начальном и конечном состояниях, то можно видеть, что изменение энергии связи $M-H$ действует в одинаковом направлении на вероятность туннелирования как при разряде, так и при электрохимической десорбции, т. е. как на S_d так и на S_{ed} . Влияние природы металла на вероятность туннелирования рассматривалось выше с позиций обеих обсуждаемых моделей. В согласии с квантовомеханической моделью и с экспериментальными данными о предэкспоненциальных множителях реакции было найдено²⁸, что повышение энергии связи

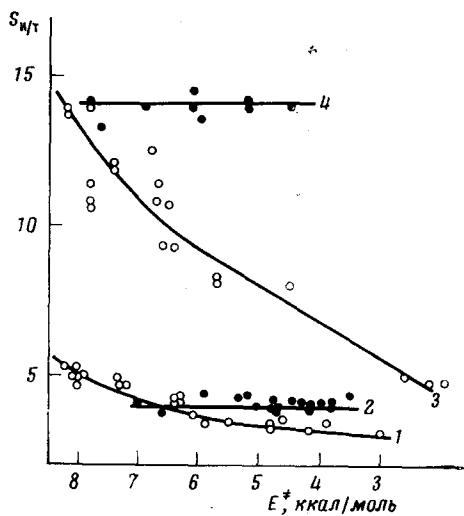


Рис. 4

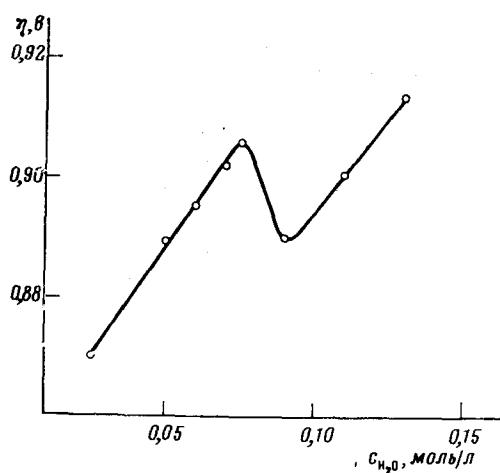


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения H и T от энергии активации: 1 — Hg , кислота^{28, 42}; 2 — Hg , щелочь^{28, 42}; 3 — Ga , кислота^{28, 41}; 4 — Ga , щелочь⁴¹

Рис. 5. Зависимость перенапряжения водорода (при $\lg i = -4,0$) в ацетонитриле в 0,01 N $HClO_4$ от концентрации H_2O

$M-H$, затрудняющее подбарьерный переход протона, вызывает увеличение кинетического изотопного эффекта.

Опытные данные указывают на существенное снижение коэффициента разделения изотопов по мере повышения потенциала^{28, 39}. В рамках модели растяжения связи такой характер зависимости объясняется уменьшением активационного барьера по мере роста потенциала и, в соответствии с этим, облегчением туннелирования протона⁴⁰. Новая теория приводит к заключению об отсутствии прямой связи между энергией активации (барьер по координате диполей растворителя) и вероятностью туннелирования протона. Уменьшение S с ростом потенциала объясняется с этой точки зрения лучшим перекрыванием волновых функций начального и конечного состояния из-за приближения иона гидроксония к электроду под действием электрического поля. Справедливость такого объяснения видна из сравнения изотопного эффекта в кислых и щелочных растворах. В последних донором протона является незаряженная молекула воды, которая, естественно, притягивается к электроду значительно слабее, чем ион H_3O^+ . Ее расстояние от электрода практически не меняется с потенциалом и поэтому не наблюдается зависимости изотопного эффекта от потенциала (рис. 4)^{28, 41}.

С точки зрения модели растяжения связи $O-H$ нет принципиальной разницы между разрядом H_3O^+ и H_2O — в обоих случаях с ростом перенапряжения потенциальный барьер снижается и следует ожидать облегчения туннелирования. Как видно из рис. 4, при одних и тех же величинах энергии активации в кислых и щелочных растворах наблюдаются существенно разные зависимости S от потенциала. Это показывает, что, в полном согласии с новой квантовомеханической теорией, отсутствует прямая связь между энергией активации и вероятностью туннелирования протона*.

Данное выше объяснение зависимости S от потенциала предполагает, что с ростом электрического поля предэкспоненциальный фактор для разряда иона водорода должен возрастать. При исследовании температурной зависимости скорости этой реакции в обычном, довольно узком интервале потенциалов, этот эффект лежит на границе ошибки опыта (слабая тенденция к изменению наблюдалась в³¹), однако в³⁴ удалось показать, что на серебряном катоде в интервале потенциалов 1 в предэкспоненциальный фактор возрастает по меньшей мере на 2 порядка.

Значительно более слабое по сравнению с ионом H_3O^+ притяжение молекул воды к электроду должно привести к большему расстоянию между начальным и конечным положениями протона и, как следствие, к меньшей вероятности туннелирования. Этот вывод полностью подтверждается экспериментально — отношение вероятностей туннелирования для H_3O^+ и H_2O , найденное из величин предэкспоненциальных факторов, составляют для Ga $10^{5,6}$, для сплава $In-Ga$ $10^{4,831}$.

Другой подход к исследованию механизма элементарного акта выделения водорода состоит в использовании среды с существенно отличными от воды свойствами. В качестве такой среды нами был выбран аprotонный слабоосновной растворитель — ацетонитрил⁴⁵. В безводном ацетонитриле перенапряжение водорода на ртутном катоде в кислом растворе на ~ 150 мв ниже, чем в воде. При добавлении небольших количеств воды, являющейся значительно более сильным основанием, чем ацетонитрил, образуются ионы гидроксония и концентрация ионов ацетилнитрилония, являющихся основным донором протонов, уменьшается. Это приводит к соответствующему росту перенапряжения (см. рис. 5). При достаточно высокой концентрации воды доля ионов H^+ , связанных с растворителем, становится исчезающе малой, и основным источником протонов становятся ионы гидроксония. Начиная с этого момента, дальнейшая добавка воды приводит к снижению перенапряжения, ибо концентрация ионов H^+ , связанных с водой, становится практически постоянной, концентрация же продукта электродной реакции — свободной воды — увеличивается. Благодаря этому наблюдается максимум на кривой рис. 5.

Ион гидроксония может существовать в ацетонитриле как в форме H_3O^+ , так и в виде ассоциата этого иона с одной, двумя или тремя молекулами воды (последняя форма является доминирующей в водных растворах). Расчет, основанный на данных⁴⁶, показал, что вблизи мак-

* Христов⁴³ обратил внимание на то, что при определенных параметрах барьера по координате протона область, оптимальная для туннелирования, лежит на постоянном расстоянии от вершины барьера и, следовательно, вероятность туннелирования от энергии активации не зависит. Это обстоятельство могло бы объяснить в рамках модели растяжения связи постоянство S в щелочных растворах, однако, с одной стороны, нет никаких доказательств того, что реальные параметры барьера соответствуют необходимым для этого условиям, и, с другой стороны, даже с помощью этих дополнительных предположений все равно не удается объяснить приводившиеся выше данные о безбарьерных и безактивационных процессах и о влиянии природы металла катода.

симума кривой рис. 5 преобладающими формами являются $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$, и H_3O^+ . Это означает, что разряжающийся ион окружен в основном молекулами ацетонитрила. При большей же концентрации воды возрастает доля $\text{H}_3\text{O}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}^+\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, т. е. ближняя координационная сфера H_3O^+ становится все более похожей на ту, которая имеется в водном растворе, что и вызывает новый рост перенапряжения. Хотя мольная доля воды в этих условиях составляет только $7 \cdot 10^{-3}$ и

Разряжающийся ион	Среда	A_0 , ккал/моль	$\lg k$, [$a/\text{см}^2 \text{M}$]
CH_3CNH^+	CH_3CN	18,2	2,1
H_3O^+	CH_3CN	18,2	3,2
H_3O^+	H_2O	21,9	3,4

макроскопические свойства среды еще не могут существенно измениться, благодаря избирательному образованию гидратов микросреда вблизи иона гидроксония становится более «водоподобной», и это существенно сказывается на кинетике его разряда. Таким образом, в этих опытах четко проявляется влияние изменения свойств среды при практически неизменном характере разываемой связи.

Еще более четко влияние среды и природы разываемой связи проявляется при сравнении величин предэкспоненциальных множителей и энергий активации разряда ионов ацетилнитрилония и гидроксония в ацетонитриле и в воде. В приводимой ниже таблице все значения предэкспонент пересчитаны на одинаковую концентрацию ионов H^+ и на одинаковую мольную долю сопряженного им основания, равную единице (эта поправка, необходимая для сравнения данных, введена для H_2O при разряде H_3O^+ в ацетонитриле).

Как видно из таблицы, разряд ионов CH_3CNH^+ и H_3O^+ в ацетонитрильных растворах характеризуется существенно разными значениями предэкспоненциального множителя и практически одинаковыми энергиями активации, а разряд H_3O^+ в двух разных средах — воде и ацетонитриле — практически одинаковыми предэкспонентами и разными энергиями активации. Таким образом, оказалось, что предэкспоненциальный множитель определяется в основном природой разываемой связи ($\text{N}-\text{H}$ или $\text{O}-\text{H}$), а энергия активации — природой растворителя (ацетонитрил или вода). Этот вывод полностью согласуется с предсказаниями теории, согласно которой энергия активации определяется реорганизацией среды, а предэкспонента — вероятностью туннелирования протона. С точки же зрения модели растяжения связи и предэкспонента, и энергия активации определяются характером разываемой связи, так что следовало ожидать иных соотношений — близости энергий активации для разряда H_3O^+ в ацетонитриле и в воде, различия A_0 для разряда CH_3CNH^+ и H_3O^+ в ацетонитриле. Таким образом, разнообразные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу такой картины переноса протона, которая связывает процесс активации только с реорганизацией среды, без существенного растяжения связи протона с его донором.

Другой аспект проблемы элементарного акта выделения водорода, изученный в самые последние годы, — это природа быстрой стадии — удаление адсорбированного водорода. В работах Ротенберга, Плескова и сотр.³⁸, выполненных фотоэмиссионным методом, удалось определить сумму коэффициентов переноса двух реакций удаления адсорбирован-

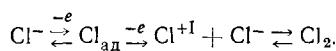
ного водорода — электрохимической десорбции и ионизации. Для ртутного катода в доступном исследованию интервале потенциалов она оказалась равной 0,5, что делало вероятным предположение о безактивационном характере одной из стадий (более вероятно — электрохимической десорбции). Для висмутового же катода удалось достичь потенциалов, при которых эта сумма обратилась в нуль, т. е. была показана возможность безактивационного протекания обеих упомянутых реакций.

Безактивационная электрохимическая десорбция водорода с металлов типа ртути оказалась (по крайней мере при доступных измерению перенапряжениях) полностью необратимой. Это однозначно следует из величины коэффициента разделения изотопов, существенно превышающей константу равновесия изотопного обмена водорода с водой⁴⁷.

Необратимость электрохимической десорбции приводит к появлению нового интересного явления — неравновесного соотношения орто — пара-модификаций водорода в газе, выделенном электролизом при пониженных температурах^{48, 49}. Теория этого явления разработана недавно в рамках общей квантовомеханической теории переноса протона⁴⁹.

В реакции выделения водорода переносимая частица — протон — ведет себя существенно квантовым образом. Другая ситуация имеет место для реакции переноса тяжелых ионов, связанных менее жесткими связями, — их движение может оказаться как классическим, так и квантовым. Как было показано выше, такая особенность систем с тяжелыми атомами приводит к возникновению квазибезбарьерных и квазибезактивационных процессов, характеризующихся соответственно величинами $\alpha=1$ и $\alpha=0$. В этом случае барьер исчезает только для движения по координате растворителя, по координате же тяжелого атома он сохраняется. Однако последний барьер не меняется при изменении потенциала, так что величина α определяется только движением по координате растворителя.

Существование квазибезбарьерных процессов предполагалось ранее для реакции выделения хлора на графите и окисления азота на платине². В последнее время наличие квазибезбарьерного и обратного ему квазибезактивационного процессов удалось однозначно показать для реакции выделения и ионизации хлора на окиснорутневых титановых анодах (твердый раствор $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$). Этот процесс идет по следующей стадийной схеме:



Медленная стадия отрыва второго электрона может быть как обычной ($\alpha_a = 1/2$), так и квазибезбарьерной ($\alpha_a = 1$), в обратном направлении — квазибезактивационной ($\alpha_a = 0$). Если бы медленная стадия была не квазибезбарьерной, а просто безбарьерной, т. е. если бы после отрыва второго электрона не было бы релаксационного процесса изменения координат тяжелых частиц, то тогда вторая и третья стадии протекали бы как один акт и реакция имела бы второй порядок по иону хлора. Экспериментально установленный первый порядок указывает на квазибезбарьерный характер электродного процесса⁵⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, А. А. Черненко, Усп. химии, 34, 1779 (1965).
2. Л. И. Кришталик, Усп. химии, 34, 1831 (1965).
3. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505 (1935).
4. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Chapman and Hall, L., 1973.
5. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, В. Г. Левич, Электрохимия, 3, 739 (1967).
6. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, V. G. Levich, Electrochim. Acta, 13, 1025 (1968).

7. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Электрохимия, 7, 763 (1971).
8. R. R. Dogonadze, A. A. Kornyshev, Phys. Status Solidi (b), 53, 439 (1972).
9. Р. Р. Догонадзе, А. А. Корнышев, А. М. Кузнецов, Теор. мат. физ., 15, 127 (1973).
10. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotynsev, Phys. Status Solidi (b), 54, 125, 425 (1972).
11. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, Электрохимия — 1967, изд. ВИНИТИ, М., 1969.
12. R. R. Dogonadze, В сб. Reactions of Molecules at Electrodes, Ed. N. S. Hush, Wiley — Intersci., 1971.
13. Р. Р. Догонадзе, Л. И. Кришталик, В. Г. Левич, ЖВХО им. Менделеева, 16, 613 (1971).
14. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники, Физическая химия, Кинетика, т. 2, изд. ВИНИТИ, М., 1973.
15. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, Progress in Surface Science, 6, 1 (1975).
16. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotynsev, J. Electroanal. Chem., 25, 17 (1970).
17. R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotynsev, Croat. Chem. Acta, 44, 257 (1972).
18. А. А. Воротынцев, Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, ДАН, 209, 1135 (1973).
19. Р. Кубо, Статистическая механика, «Мир», М., 1967.
20. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», М., 1971.
21. А. М. Кузнецов, Электрохимия, 5, 479, 742 (1969).
22. L. I. Krishtalik, J. Electroanalyt. Chem., 21, 421 (1969).
23. Л. И. Кришталик, Электрохимия, 6, 507, 1168 (1970).
24. С. Глэстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М., 1948.
25. М. Н. Темкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 181.
26. Л. И. Кришталик, Электрохимия, 2, 1176 (1966).
27. Л. И. Кришталик, Там же, 10, 1862 (1974).
28. В. М. Ционский, Л. И. Кришталик, Там же, 6, 265 (1970); J. Electroanalyt. Chem., 31, 363 (1971).
29. J. M. Butler, E. A. Barron-Apps, M. L. Meehan, Trans. Faraday Soc., 61, 2509 (1965).
30. В. М. Ционский, Электрохимия, 5, 1500 (1969).
31. Е. Н. Потапова, Л. И. Кришталик, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 10, 49, 53 (1974).
32. J. M. Butler, M. L. Meehan, Trans. Faraday Soc., 61, 2521 (1965).
33. В. И. Быстров, Л. И. Кришталик, Электрохимия, 4, 239 (1968).
34. J. M. Butler, M. Dienst, J. Electrochem. Soc., 112, 226 (1965).
35. J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, Там же, 111, 844 (1964).
36. Л. И. Кришталик, Электрохимия, 6, 1456 (1970).
37. Л. И. Кришталик, Там же, 4, 877 (1968).
38. З. А. Ротенберг, Ю. В. Плесков, Усп. химии, 44, 2062 (1975).
39. J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, D. B. Matthews, Disc. Faraday Soc., 39, 239 (1965).
40. J. O'M. Bockris, D. B. Matthews, J. Chem. Phys., 44, 298 (1966).
41. В. М. Ционский, Л. И. Кришталик, Электрохимия, 9, 810 (1973).
42. В. М. Ционский, Л. И. Кришталик, Там же, 5, 1184, 1499 (1969).
43. S. G. Christov, Croat. Chem. Acta, 44, 67 (1972).
44. Д. В. Кокоулина, Л. И. Кришталик, Т. В. Иванова, Электрохимия, 9, 200 (1973).
45. L. I. Krishtalik, V. M. Tsionsky, G. E. Titova, Japan — USSR Seminar on electrochemistry. Extended abstracts, Tokyo, 1974, p. 105.
46. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 90, 3320 (1968); 92, 2236 (1970).
47. В. М. Ционский, Электрохимия, 11, 1145 (1975).
48. В. М. Ционский, Электрохимия, 11, 348 (1975).
49. V. M. Tsionsky, G. Chonishvili, R. R. Dogonadze, L. I. Krishtalik, J. Electroanalyt. Chem., 61, 241 (1975).
50. Р. Г. Эренбург, Л. И. Кришталик, И. П. Ярошевская, Электрохимия, 11, 1072, 1076, 1244 (1975).

Институт электрохимии
Академии наук СССР,
Москва