

УДК 541.13

**ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА  
ЭЛЕКТРОННО-НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ**

А. В. Городыский, В. Г. Двали, Р. Р. Догондзе, Т. А. Марсагишвили

Общая теория элементарного акта внешнесферных реакций электронного переноса [1—3] не охватывает случаев реорганизации внутримолекулярных степеней свободы. Из реакций, сопровождающихся разрывом химических связей, теоретически относительно хорошо изучена реакция переноса электрона в электрохимических системах. Однако получение конечных аналитических выражений существенно затруднено вследствие влияния непрерывного энергетического спектра электронов в металле. В настоящей работе развивается общая теория элементарного акта электронно-неадиабатических электродных процессов с учетом квазинепрерывного энергетического спектра электронов в металле.

В случае, когда электрон переносится с поверхности электрода на частицу в растворе, общее выражение для катодного тока электронно-неадиабатических процессов имеет вид

$$i_c = \frac{eN}{S} \int d\epsilon \rho(\epsilon) n_F(\epsilon) W_c(\epsilon), \tag{1}$$

где  $e$  — заряд электрона;  $N$  — число ионов приэлектродного слоя;  $S$  — площадь электрода;  $\rho(\epsilon)$  — плотность одноэлектронных состояний в электроде;  $n_F$  — фермиевская функция распределения;  $W_c$  — вероятность переноса электрона в единицу времени с поверхности электрода на частицу в растворе. Согласно общей квантовомеханической теории элементарного акта, вероятность перехода можно записать в таком виде:

$$W_c(\epsilon) = \frac{\beta}{i\hbar} e^{\beta F(\epsilon)} \int d\Theta Sp \{ e^{-\beta(1-\Theta)H^{(i)}} L e^{-\beta\Theta H^{(f)}} L \}, \tag{2}$$

где  $F^{(i)}$  — свободная энергия системы в начальном состоянии;  $H^{(i)}$  и  $H^{(f)}$  — гамильтонианы начального и конечного состояний;  $L$  — электронно-резонансный интеграл. Интегрирование ведется по  $\Theta$  вдоль оси в интервале  $0 < Re\Theta < 1$ . Поскольку энергия электрона  $\epsilon$  входит линейно в  $F^{(i)}$  и  $H^{(i)}$ , то

$$F_i = \epsilon - \epsilon_F + F_F^{(i)}; \quad H_i = \epsilon - \epsilon_F + H_F^{(i)}, \tag{3}$$

где  $\epsilon_F$  — уровень Ферми. После подстановки этих формул в уравнение (1) получим

$$i = \frac{eN}{S} \int d\Theta \rho(\epsilon^*) \frac{\beta}{i\hbar} e^{\beta F_F^{(i)}} Sp \{ e^{-\beta(1-\Theta)H_F^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\Theta H} L(\epsilon^*) \} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \exp[\beta\Theta(\epsilon - \epsilon_F)] n(\epsilon). \tag{4}$$

При написании этого выражения были учтены электронно-резонансный интеграл и плотность уровней  $\rho(\epsilon)$  — медленно меняющихся функций от  $\epsilon$ . Поэтому их можно вынести за знак интеграла в точке  $\epsilon^*$ ,

которая, согласно формуле (4), определяется из выражения

$$\epsilon^* = \epsilon_F + kT \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (5)$$

Принтегрировав выражение (4) по  $\epsilon$ , получим

$$i_c = \frac{\pi e N}{S \beta} \int d\Theta \rho(\epsilon^*) \frac{\beta e^{\beta F_F^{(i)}}}{i\hbar} Sp \{ e^{-\beta(1-\Theta)H_F^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\Theta H^{(f)}} L(\epsilon^*) \} \frac{1}{\sin \pi\Theta}. \quad (6)$$

Эта формула по структуре совпадает с выражением для константы скорости гомогенной реакции. Однако благодаря наличию непрерывного энергетического спектра электронов в металле здесь возник новый множитель  $\frac{1}{\sin \pi\Theta}$ , который является существенным лишь для безактивационных и безбарьерных процессов [4]. Действительно, если для шпура, входящего в формулу (6),

$$Sp e^{\beta[F_F^i - H_F^i]} e^{\beta\Theta[H_F^i - J_F^i]} e^{-\beta\Theta(H^f - J^f)} \equiv e^{-\beta\Delta J_F - \Psi(\Theta)}, \quad (7)$$

где  $J_F^i$  и  $J^f$  энергии основного начального и конечного состояния, уравнение для перевальной точки  $\Theta^*$  будет иметь вид

$$\beta\Delta J_F + \Psi'(\Theta) + \pi \operatorname{ctg} \pi\Theta = 0, \quad (8)$$

функция  $\Psi(\Theta)$  пропорциональна энергии реорганизации системы; в модели гармоничного осциллятора

$$\Psi'(\Theta) = \beta E_r \frac{\operatorname{sh} \frac{\beta' \omega}{2} (1 - 2\Theta)}{\operatorname{sh} \frac{\beta' \omega}{2}}. \quad (9)$$

Последним слагаемым в уравнении (8) можно пренебречь, если  $\Theta \gg \gg \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Delta J_F \beta}{\pi}$  (безактивационная область) и  $1 \gg \Theta$  (безбарьерная область).

Трансляционное и вращательное движение частицы в растворе имеет классический характер, поэтому из гамильтониана выделен оператор кинетической энергии ядер  $T_{TR}$ :

$$\begin{aligned} H_F^{(i)} &= T_{TR} + \kappa_F^{(i)}(\xi; \vec{R}, \psi) + J_F^i; \\ H^{(f)} &= T_{TR} + \kappa^{(f)}(\xi; \vec{R}, \psi) + J^f, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\kappa_F^{(i)}$  и  $\kappa^{(f)}$  описывают чисто колебательное движение системы при фиксированной координате центра тяжести  $R$  и углов  $\psi$ , определяющих ориентацию частицы. При классическом рассмотрении трансляционного движения можно считать, что оператор  $T_{TR}$  коммутирует с гамильтонианом  $\kappa^{(i)}$  и  $\kappa^{(f)}$ . В этом приближении формулу (6) можно переписать в таком виде:

$$i_c = \frac{e\pi}{\beta} \int dx d\psi C_0(x, \psi) \int \frac{\rho d\Theta}{\sin \pi\Theta} \cdot \frac{\beta/L(x, \psi)^2}{i\hbar} e^{-\beta\Theta J_F - \Psi(\Theta; x, \psi)}, \quad (11)$$

где  $C_0(x, \psi)$  — концентрация частиц, разряжающихся на расстоянии от электрода и имеющих ориентацию  $\psi$ , функция  $\Psi(\Theta; \vec{R}, \psi)$  определяется аналогично формуле (7):

$$e^{-\Psi(\Theta; \vec{R}, \psi)} = Sp e^{\beta[F_F(\vec{R}, \psi) - J_F^{(i)} - \kappa_F^{(i)}(\vec{R}, \psi)]} e^{\beta\Theta \kappa_F^{(i)}(\vec{R}, \psi)} e^{-\beta\Theta \kappa^{(f)}(\vec{R}, \psi)}. \quad (12)$$

В формуле (11)  $\Delta J_F$  и  $\psi$  удобно разбить на две составляющие:

$$\Delta J_F = \Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0} + e\eta; \quad \psi = \psi^{(m)}(x, \psi) + \psi^v, \quad (13)$$

где  $\Delta F^{(m)}$  — изменение электростатической свободной энергии среды;  $\eta$  — перенапряжение;  $\psi^{(m)}$  относится к растворителю, а  $\psi^v$  — к внутримолекулярным колебаниям частицы. Величина  $\psi^{(m)}(x, \psi)$  была вычислена в модели линейного отклика среды:

$$\psi^{(m)}(\Theta) = \frac{2}{\hbar} E_r^{(m)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} f(\omega) \frac{\text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} (1 - \Theta) \text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \Theta}{\text{sh} \frac{\beta \hbar \omega}{2}}, \quad (14)$$

где  $E_r^{(m)}$  — энергия реорганизации среды;  $f(\omega)$  определяется видом спектра флуктуации поляризации среды. Функция  $\psi^v$  точно вычисляется в гармоническом приближении.

Приближенные методы расчета описаны в работе [1]. После вычисления интеграла по  $\Theta$  методом перевала можно записать окончательное выражение для катодного тока:

$$i_c = \int dx d\psi C_0(x, \psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\varphi^{(m)}(\Theta^*)|} \frac{e\pi\rho^* |L(x^*, \psi)|^2}{\hbar \sin \pi\Theta^*(e\eta)}} \exp\{-\beta\Theta^*(e\eta)[e\eta + \Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0}] - \psi^{(m)}(x, \psi, \Theta^*(e\eta)) - \psi^v(\Theta^*(e\eta))\}, \quad (15)$$

где

$$\varphi(\Theta) = \ln \sin \pi\Theta + \psi^{(m)}(\Theta) + \psi^v(\Theta). \quad (16)$$

Перевальную точку  $\Theta^*(e\eta)$  определяли из уравнения

$$\pi c \hbar \Delta \Theta + \beta [\Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{F_0} + e\eta] + \frac{d\psi^{(m)}(\Theta)}{d\Theta} + \frac{d\psi^v(\Theta)}{d\Theta} = 0. \quad (17)$$

Учитывая формулу (17), из (15) получаем выражение для катодной ветви поляризационной кривой при электронно-адиабатических реакциях произвольной внутримолекулярной реорганизацией. Дальнейшее уточнение этой формулы требует использования конкретной модели двойного электрического слоя.

1. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Кинетика и катализ.— М.: ВИНТИ, 1978.— Т. 5. 223 с.
2. Городыский А. В., Двали В. Г. Учет квантовых эффектов в реакциях переноса электрона между комплексными соединениями.— Изв. АН СССР. Сер. Химия, 1975, № 3, с. 259—263.
3. Двали В. Г., Марсагишвили Т. А., Евтушенко Н. Е. Роль эффектов структуры жидкости в реакциях электронного переноса.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 7, с. 667—668.
4. Кристаллик Л. И. Механизм элементарного акта.— М.: Наука, 1979.— 224 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
06.08.82

УДК 541.133.138.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Н. Д. Иванова

Нами высказано предположение, что разряд ионов переходных металлов до металла в нулевой валентности происходит из вещества, образующегося в приэлектродном слое пленки, наиболее точной моделью