

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

Электролиз и поверхностные явления.

К двухсотлетию публикации Вольты
о первом источнике постоянного тока

А.Я. Гохштейн

Дан краткий обзор развития представлений о токе, потенциале и преобразовании энергии на границе фаз с ионной и электронной проводимостями. Вскоре после открытия тока он стал рассматриваться как движение заряженных частиц. Однако поле двойного слоя, содействующее переносу зарядов через границу, долгое время считалось однородным, как в конденсаторе. Одномерная теория разряда иона не смогла объяснить наблюдаемую зависимость тока от перепада потенциала на границе. Пространственная сегментация энергии в двойном слое, связанная с квантовой эволюцией его периферии, ограничивает локальную работу поля по переносу заряда и создает условия для спонтанного сжатия ионной атмосферы по достижении критического перепада потенциала. Дискретная смена состояний происходит также при адсорбции разрядившихся частиц и соответствует последовательному исключению узлов волновой d -функции атома металла, что регистрируется как увеличение ее длины и уменьшение ее поперечного размера. Упругое растяжение поверхности, снижающее перекрытие d -функций, усиливает адсорбцию. Обнаружению этих и ряда других эффектов способствовали новые технические возможности эксперимента, в частности регистрация переменного поверхностного натяжения твердых тел.

PACS numbers: 01.65. + g, 61.20.Qg, 73.20. – r

Содержание

1. Введение (779).
 2. Парадокс di circolazione perpetua (779).
 3. Переменное натяжение жидкостей и твердых тел (783).
 4. Двойные ячейки границы фаз (786).
 5. Квантовая изоляция разряда (788).
 6. Фотоперенос вторичных электронов (790).
 7. Спонтанная конденсация ионной атмосферы (790).
 8. Ступени адсорбции при исключении узлов волновой функции (794).
 9. Необратимое покрытие с памятью (799).
 10. Мембраны и их предшественники (801).
 11. Заключение (803).
- Список литературы (803).

1. Введение

О новом источнике тока А. Вольты сообщил в письме от 20 марта 1800 г. президенту Королевского общества Англии Ж. Бэнксу. Материал, изложенный на француз-

ском языке, был прочитан 26 июня и опубликован в *Philosophical Transactions* (Vol. 90, 1800, p. 403–431). В письме не было заглавия. Оно дано Бэнксом: "On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds in a letter from Mr. Alexander Volta F.R.S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia..." [1].

200 лет, которые прошли с тех пор, были временем ускоренного развития науки и техники, причем начало этого периода совпадает с открытием Вольты. Трудно найти более универсальное в практических приложениях физическое явление. Преобразования энергии и информации — не только в технике, но и в живой природе — в значительной мере связаны с электрическим током, и перспективы исследований в данном направлении далеко не исчерпаны.

На фоне технологического прорыва наука становится менее заметной, чем в прошлые времена, однако необходимость в новых ориентирах не уменьшилась. Преодоление инерции известного остается основной задачей этого рода деятельности, опирающегося на исторические традиции.

2. Парадокс di circolazione perpetua

Вошло в обычай вспоминать об электрическом токе тогда, когда его нет. В те не очень отдаленные времена казались необычными даже мысли о возможности постоянного кругового течения электрической жидко-

А.Я. Гохштейн. Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 117071 Москва, Ленинский просп. 31, Российская Федерация
Тел. (095) 938-16-42, 952-04-28
Факс (095) 952-08-46

Статья поступила 30 декабря 1999 г.,
после доработки 27 марта 2000 г.

сти. Они были подсказаны особым вкусом этой жидкости при замыкании цепи из двух металлов языком. В первых опытах Вольта ток был замкнут накоротко и не доступен контролю. Реальностью он стал после изобретения регулируемого устройства, способного питать внешнюю цепь.

В первой четверти XIX века батарея Вольта была единственным и широко используемым источником тока. Электролизом в 1807 г. Х. Дэви выделил калий и натрий (пострадал от взрыва). С августа 1812 г. у него в качестве лаборанта работал М. Фарадей.

Вольтов столб стал микроскопом времени для наблюдения электрических явлений, которые ранее были скрыты из-за их импульсного характера. Несложный опыт, в котором проводник был нагрет током для проверки теплового воздействия на магнитную стрелку, привел Г. Эрстеда летом 1820 г. к открытию электромагнетизма. Упругая подвеска превратила стрелку в прибор для определения силы тока. Соленоид А. Ампера был прообразом элементарного магнита. В 1821 г. Фарадей изобрел электродвигатель, в 1831 г. открыл электромагнитную индукцию, в 1834 г. — законы электролиза, которые установили пропорцию между количествами вещества и переносимого им электричества. Без создания батареи прогресс надолго бы задержался.

Термоэлектрические эффекты были обнаружены в 1821 г. Т. Зеебеком и в 1834 г. Ж. Пельтье на основе уже имеющихся сведений о токе. Электрогенераторы конструкции В. Сименса появились в 1857 г. Свинцово-кислотный аккумулятор был предложен Г. Плантэ в 1859 г.

Не последнее место изобретения занимали в творчестве Дж. Максвелла. В 1858 г. он создал первую цветную фотокамеру. Его теория собственных колебаний колец Сатурна с порядками волн типа квантовых чисел была иллюстрирована механической моделью. Как признак волнового процесса было воспринято магнитное поле вокруг конденсатора при зарядении его током. В письме Фарадею от 10 октября 1861 г. Максвелл сообщил о новой теории электромагнетизма. В полном виде она была опубликована в 1865 г., однако только через 20 лет привлекла к себе внимание, несмотря на то, что вновь была изложена в энциклопедическом двухтомном сочинении "A Treatise on Electricity and Magnetism", которое Максвелл опубликовал в 1873 г. [2].

Будучи президентом физико-математической секции Британской научной ассоциации (British Association for the Advancement of Science), Максвелл, открывая в 1870 г. ее ежегодное собрание, сделал подробный обзор последних достижений, среди которых особо (и, по-видимому, с некоторым чувством юмора) отметил гипотезу В. Томсона (Кельвина) о распространении вихрей в несжимаемом эфире. Противоположную точку зрения, которая исходила из сжимаемости эфира, Максвелл, чтобы не смущать аудиторию, только кратко упомянул, не указав автора: "Another theory of electricity which I prefer denies action at a distance and attributes electric action to tensions and pressures in an all-pervading medium, these stresses being the same in kind with those familiar to engineers, and the medium being identical with that in which light is supposed to be propagated" [3].

До некоторой степени смысл слов "...denies action at a distance" созвучен причине разрыва во времени между публикацией и признанием теории электромагнитных

волн. Дистанцией, которая не могла быть преодолена мгновенно, был скачок в развитии физических представлений. Аналогии в работах Вольта и Максвелла служили "механическим эквивалентом истины" (подобно введенному Дж. Джоулем механическому эквиваленту теплоты).

Изобретенный Вольта источник тока прост по конструкции — столб из цинковых и серебряных дисков, проложенных влажной материей. Работает так же (но вдвое слабее) столб из оловянных и медных дисков. Олово и медь — металлы бронзового века. Диски из них в виде монет были в ходу тысячелетия. По уровню техники — в "равновесных" условиях — столб мог появиться 5000 лет назад и так же реагировал бы на прикосновение.

Развитие науки, однако, — неравновесный процесс и потому несколько запаздывающий. Потребовалось стечение обстоятельств. В широком смысле — это упразднение инквизиции, научное общение и свободное распространение информации. Конкретно — это опубликованные в 1791 г. "Комментарии" Л. Гальвани "О силах электричества в мышечном движении" [4].

В разделе 3 "Комментариев" подробно и с иллюстрациями описано сокращение мышцы лягушки как элемента *замкнутой цепи*, включающей разнородные проводники: *два металла либо один металл и жидкость*, куда погружена мышца. Одинаковые металлы эффекта не дают, пара железо — медь вызывает сокращения, пара железо — серебро более эффективна, т.е. указана *определенная последовательность металлов*. Замена проводников изоляторами (воды — маслом, металла — стеклом) прекращала движение мышцы. Это показывало, что в цепи *течет электрическая жидкость*, и проблема состояла в том, чтобы найти *место разобщения противоположных электричеств*, движение которых навстречу друг другу могло бы объяснить явление — "...enim electricitatis excursus, atque circuitus demonstrantibus Physicis haberi, nisi in equilibrii reparat one, atque vel solum, vel potissimum inter contrarias electricitates. In uno autem eodemque metallo latere illas omnino a natura alienum..."

"... ибо перемещение электричества, как и описанное физиками круговое движение, совершается не иначе как при восстановлении равновесия — только или главным образом — между противоположными электричествами. Их присутствие в одном и том же металле совершенно не свойственно природе". (В английском переводе [4] — "between two opposite charges".)

Гальвани считал, что разобщение электричеств происходит внутри мышцы. Это было интуитивным предсказанием роли клеточных мембран. Однако в данном случае они работали как усилитель электрического сигнала, имевшего независимое происхождение.

Труд был опубликован в журнале Академии Болоньи, а также отпечатан как брошюра в 12 экземплярах. Один из них автор передал Вольта, который был уже известен работами в области электричества, изобрел электрофор (1775 г.) и плоский конденсатор (1780 г.). В электрофоре заряд создавался трением на *диске из диэлектрика* и индуцировался на *металлическом диске*. В конденсаторе использовались *два металлических диска* с возможностью *сближения*. Принцип *контакта по площади* определил направление поисков.

Вольта повторил опыты Гальвани и обсудил их в статьях, написанных в первой половине 1792 г. В ноябре того же года появилось первое сообщение о роли

контактов в замкнутой цепи из разнородных проводников — металлов и водного раствора:

"È dunque fin qui tutto effetto di un tal combaciamento di metalli, nelle quali circostanze non sono già essi semplici *deferenti*, come in altre, ma veri *motori ed eccitatori* di elettricità: e questa è una scoperta capitale".

"Следовательно, весь эффект состоит в указанном контакте металлов, которые в данных условиях являются не только простыми *проводниками*, как в других случаях, но также истинными *двигателями* и *возбудителями* электричества: и это — главное открытие".

Ряд металлов, расположенных по их взаимной активности, приведен Вольта в письме к Кавалло (Англия) от 20 мая 1793 г. (цинк, олово, свинец, железо, серебро) и затем, с дополнениями, в письме к Вассали (Италия) от 10 февраля 1794 г. [1]. Указана аналогия между движением мышцы и ощущением языка в контакте с парами металлов. По-видимому, вначале экспериментальной основой для порядка в ряду послужили опыты Гальвани и затем Вольта с мышцей, которая значительно превосходила по чувствительности электрометры того времени.

Сейчас ту же последовательность можно получить, измеряя разности потенциалов между металлическими стержнями, опущенными в подсоленную воду (0,1 М NaCl). Например, 0,7 В для пары (+)серебро–свинец(–), 0,4 В для пары (+)серебро–железо(–). Это — *ряд электродных потенциалов в растворе*, но не контактных разностей между металлами (неточность, которая часто встречается в литературе). Он связан с "работой выхода иона в раствор", но не электрона в вакуум.

Вольта установил, что для тока нужны *три* разных проводника — два металла и один раствор либо два раствора и один металл. Наряду с металлом и раствором — двигатель электричества. Этой универсальностью подход Вольта отличается от "биметаллической контактной теории тока", стихийно распространившейся в XIX веке. У Гальвани и Вольта определяющая роль границы металла с раствором видна из опытов с *одним* металлом. Свой вариант такого опыта Вольта описал в письме от 1 августа 1796 г.:

"Riempite una tazza di stagno con acqua di sapone, ...indì avendo impugnata codesta tazza con ...ambidue le mani umettate d'acqua semplice, intigete l'apice della lingua nel liquore: vi farà sorpresa l'inaspettata sensazione, che proverà la vostra lingua di un *sapore acido* al contatto del *liquore alcalino*. Un tal sapore...cagionata dalla corrente di fluido elettrico, che va dall'intiore della tazza di stagno al liquore contenuto, entra per la punta della lingua, ed attraversando questa e parte della persona, ritorna al medesimo metallo, ripassa nel liquore ecc. e mantiene per tal guisa una circolazione perpetua".

"Наполните оловянную чашу мыльной водой, затем возьмите эту чашу обеими руками, смоченными обычной водой, погрузите в жидкость конец языка: у вас появится внезапное ощущение, что в контакте с *щелочной жидкостью* ваш язык чувствует *кислый вкус*. Этот вкус вызван током электрического флюида, который выходит из оловянной чаши в заполняющую ее жидкость, входит в кончик языка и, проходя через части тела, возвращается в тот же металл, вновь проходит через жидкость и поддерживает таким образом постоянное круговое движение".

Воспроизвести опыт легко. Трудности с языком не возникают. Оловянную чашу можно заменить алюминиевой емкостью на 2 литра, заполненной доверху водой с растворенной столовой ложкой стиральной соды. В цепи "алюминий–раствор соды–язык и рука–вода–алюминий" возникает э.д.с. 0,6–0,8 В, что так же значительно, как и в цепи с двумя разными металлами. Ток через язык 20–50 мкА.

В той же статье приведены варианты цепей и есть один, где два элемента "цинк–раствор–серебро" соединены последовательно. Может показаться непонятной задержка на 3 года в создании столба с 20 элементами. Дело в том, что Вольта чувствовал неполноту своего объяснения и стремился к упрощению условий опыта. Естественно было вначале исследовать отдельно границу между двумя проводниками.

В продолжении письма, тоже от августа 1796 г., приведена серия опытов по определению полярности металлических пластин после их замыкания. На цинке был обнаружен положительный заряд, на серебре — отрицательный. В письме от 23 марта 1799 г. описан конденсаторный электроскоп, позволивший проводить такие опыты (рис. 1) [5]. К нижней пластине, покрытой слоем сургуча, заряд подводился многократно. Лежащая на ней верхняя пластина была заземлена. Конденсатор накапливал заряды. После разведения пластин наблюдалось усиленное отклонение подвешенных снизу нитей. Исследуемые проводники имели вид двух дисков. Заряд создавался на верхнем диске (из цинка) путем краткого опускания его на нижний (из серебра).

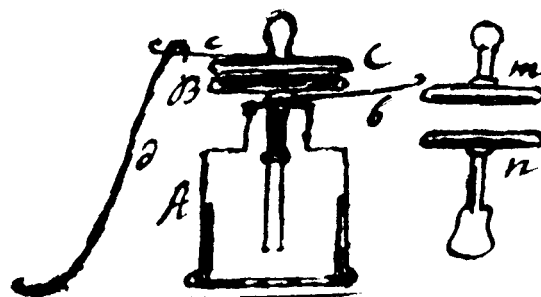


Рис. 1. Опыт с конденсаторным электроскопом и дисками из неодинаковых металлов (эскиз Вольта): *A* — электромметр, *B* и *C* — нижняя и верхняя пластины конденсатора, *b* и *c* — клеммы пластин, *d* — проводник для заземления верхней пластины, *m* и *n* — диски из цинка и серебра с рукоятками.

Смыкание дисков — решающий, но не последний шаг к измерению контактной разности потенциалов. Увеличение зазора от нуля трудно контролировать, а при расчете возникает проблема бесконечного исходного заряда. Впоследствии конденсаторный метод Вольта был усовершенствован (Ф. Кольрауш, В. Томсон, В. Зисман).

В декабре 1799 г. Вольта использовал электроскоп в цепи из трех проводников. Последовательное соединение элементов усилило сигнал и выявило уникальные качества столба. После подробного письма от 20 марта 1800 г. с описанием конструкции столба Вольта спустя 10 дней отправил в Лондон краткое второе письмо. Он поделился планами о продолжении работы и предложил членам Королевского общества Кавалло, Беннету и

Messieurs

à Comé
en Milanois ce 2.^e Avril 1800.

Je vous ai écrit, Messieurs, et envoyé par le moyen de la Poste une longue lettre en date du 20.^e Mars, dans laquelle je vous fais part des découvertes, que j'ai fait dernièrement en continuant mes expériences sur l'électricité excitée par le contact mutuel des conducteurs d'électricités de différents espèces, surtout dans la classe des métaux. Cette lettre n'étoit qu'une partie d'un Mémoire beaucoup plus étendu sur ce sujet, que j'avois ébauché, et que je n'ai pu encore finir, elle contenoit pourtant la principale découverte. J'espérois que vous l'auroz reçue cette lettre, que je vous priois de communiquer à la Société Royale. Mais je me dispençois d'écrire une seconde fois ce qu'elle contient, et de lui en présent écrit, que je vous envoie par le moyen de Mr. Gravallio, apothicaire de cette ville de Comé, qui va partir pour Londres, et veut bien se charger de cette commission. Je vous avois promis d'envoyer par cette occasion le Mémoire entier; mais la matière s'étant trop accrue entre mes mains, et Mr. Gravallio étant pressé de partir, j'ai pris le parti de supprimer quelques articles de ce Mémoire, non seulement sur la fin, mais dans le corps même. Comme donc que des fragments détachés que je vous envoie, qui contiennent pourtant les choses principales, et qui n'exigent de votre part que peu de peine pour être mis en ordre, et former un ensemble.

Après que mes découvertes, et mon appareil seront fortifiés dans ce pays-ci. Je suis impatient d'entendre qu'on ait répété mes expériences ^{avec succès}, qu'on ait même construit des appareils tels en particulier à Mrs. Cavalle, Pannet, et Dricholson, sur la théorie mystérieuse que la pratique de l'électricité doit beaucoup de ses succès.

Je suis l'honneur d'être avec les sentiments d'estime et de respect
Vos très-humble très-obéissant
serviteur Alexandre Volta.

Никольсону повторить опыты, изготовив столб более крупного размера.

Значение этого краткого письма в том, что рекомендации по использованию столба, адресованные конкретным исследователям, были восприняты. В том же году

В. Никольсон и А. Карлайл электролитически разложили воду на водород и кислород, что стало первым применением постоянного электрического тока, совершавшего определенную работу во внешней цепи, и указывало на электрическую природу связи между частицами веществ.

ва. Дэви продолжил эти исследования, фиксируя количества продуктов реакции. Увидеть закономерность, общую для всех реакций, удалось впоследствии только Фарадею, но началом этому послужили опыты 1800 г.

Здесь приведены факсимиле и перевод письма Вольты от 1 апреля 1800 г.

"Месье,

из Комо

под Миланом от 1 апреля 1800.

Я написал Вам, Месье, и послал по почте длинное письмо от 20 марта, где изложил часть открытий, сделанных мною в продолжение опытов с электричеством, возбуждаемым путем взаимного контакта электрических проводников различного рода, в том числе из класса металлов. Это письмо не что иное, как часть Мемуара, весьма обширного по теме, который я наметил, но не могу еще закончить; тем не менее оно содержит основное открытие. Надеюсь, что Вы получите это письмо, которое я просил бы Вас доложить Королевскому обществу. Это избавляет меня от необходимости излагать второй раз его содержание и присоединять к настоящему тексту, который я посылаю с м-ром Каровалио, аптекарем нашего города Комо. Он собирается уехать в Лондон и выразил доброе желание взять на себя эту миссию. Я обещал Вам послать с этой okazji Мемуар целиком; но материал у меня в руках сильно разрастается, а м-р Каровалио спешит уехать. Я принял решение сократить несколько статей этого Мемуара, не только в конце, но и собственно в центральной части. Это не относится к тем отдельным фрагментам, которые я Вам послал, которые тем не менее содержат основные моменты и которые не составят Вам хлопот по приведению в порядок и оформлению.

Надеюсь, что мои открытия и мой прибор будут содействовать успеху в этой области. С нетерпением ожидаю услышать, что мои опыты успешно повторены и сконструированы приборы, более крупные, чем построенные мной. В этом я полагаюсь особенно на м-ров Кавалло, Беннета и Никольсона, кому теория и практика электричества во многом обязаны своим прогрессом.

Считаю честью выразить чувства признательности и уважения, Месье.

Ваш смиреннейший и покорнейший слуга Александр Вольт".

В 1801 г. Вольт был приглашен во Францию и выехал из Комо 1 сентября. После остановки в Швейцарии он прибыл в Париж 26 сентября и участвовал в работе научной комиссии по гальванизму. 7, 12 и 22 ноября он выступил в Институте Франции, где демонстрировал опыты и прочел три части своего Мемуара об идентичности флюида электрического флюиду гальваническому. На лекциях Вольты присутствовал Наполеон.

В Германии значительный интерес к новому явлению проявили два молодых человека — А. Гумбольдт и И. Риттер. Гумбольдт посетил Вольту в Комо в 1795 и 1805 гг. Он воспроизвел опыты Вольты и показал их Риттеру. В 1799 г. Риттер осуществил электролиз с помощью элемента Вольты и заметил следы химических изменений на металлах, погруженных в раствор. В 1803 г. он предложил аккумулятор, который в трактате Максвелла указан как Ritter's secondary pile, т.е. вторичный

(вольты) столб. Результаты Риттера опубликованы в период 1800–1805 гг. Нужда и болезнь помешали ему продолжить работу.

Одна из наиболее мощных батарей была изготовлена в 1802 г. в России В.В. Петровым, которому удалось зажечь дугу. Впоследствии дугой занимался также Дэви, разработавший в 1811 г. устройство для освещения. В 1813 г. он побывал у Вольты в Комо. При встрече присутствовал Фарадей, сопровождавший Дэви и его супругу в свадебном путешествии по Европе, которое преследовало также цели научной экспедиции.

Поток сведений о новом явлении был обширным и Вольт не считал целесообразным продолжать свои исследования в этом направлении. Причины, по которым он не использовал в полной мере созданное им же мощное экспериментальное средство, не известны. Для дополнительных опытов было достаточно времени, например, в течение двух месяцев после отсылки писем в Лондон. Вполне возможно, что Вольт много раз наблюдал интенсивное разложение воды, но откладывал его исследование и потому не делал комментариев. Успех был настолько велик, что основное внимание было уделено более подробному описанию источника тока, теоретическому обоснованию явления и совершенствованию конструкции, как это следует из второго письма.

Происхождение тока в батарее долгое время было предметом дискуссии. В работах 1834–1840 гг. М. Фарадей выразил несогласие с контактной теорией тока: без подвода тепла *неизменный* контакт между двумя металлами не может быть источником продолжительного действия, способного разлагать другие вещества [6]. Он показал, что электродвижущая сила возникает в результате преобразования химической энергии в электрическую на границах металлов с раствором. Отсюда следовало, что ток в цепи батареи не может протекать вечно. Металл расходуется и его запас ограничен, чего контактная теория не учитывала.

3. Переменное натяжение жидкостей и твердых тел

Разность потенциалов на клеммах батареи известна. Разложима ли она на отдельные скачки потенциала внутри батареи и как их измерить? В 1853 г. Г. Гельмгольц отождествил пограничную область с плоским конденсатором и ввел представление о двойном электрическом слое, который включает противоположные заряды раствора и металла [7]. Высокая емкость электролитических конденсаторов используется в электронике, а в последнее десятилетие позволила создать двойнослойные аккумуляторы, конкурирующие по габаритам с вторичными источниками тока.

При феноменологическом сходстве с макроскопическим конденсатором, двойной слой на границе металла с электролитом — объект атомной толщины, что создает уникальную возможность исследования элементарных процессов. В наблюдениях за формой ртутной капли была открыта электрокапиллярность — влияние заряда двойного слоя на поверхностное натяжение жидкого металла. В 1875 г. Г. Липпман вывел уравнение

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -q, \quad (3.1)$$

где γ — поверхностное натяжение, E — потенциал электрода относительно электрода сравнения, q —

плотность заряда на электроде, температура T постоянна [8]. При нулевом заряде натяжение достигает максимума, а емкость двойного слоя близка к минимуму, который углубляется при разбавлении раствора.

Исследуя тот же эффект, Б. Кучера в 1903 г. стал измерять натяжение ртути по весу ее капель и периоду капания при вытекании из капилляра. Продолжив по рекомендации Кучеры эти опыты, Я. Гейровский в 1922 г. установил [9], что добавление в раствор ионов металлов вызывает в цепи ртутного капаящего электрода электрический ток при потенциалах, соответствующих месту каждого металла в ряду напряжений. Это привело к созданию нового аналитического метода — полярографии.

Непрерывный рост капельного электрода осложнял снятие вольт-амперных кривых. В настоящее время повсеместно используется прибор для автоматического воспроизведения неподвижных капельных электродов [10]. Шток, запирающий вход в капилляр с ртутью, поднимается электромагнитом на малый дозированный промежуток времени (0,1 с). В частности, такой прибор позволяет осуществить ступенчатый рост поверхности электрода и измерить заряд двойного слоя по импульсу тока.

Можно было полагать, что в отсутствие двойного слоя (при нулевом его заряде) скачок потенциала на границе металла с раствором обращается в нуль. Опыты, поставленные Ж. Гуи в 1906–1908 гг., дали иной результат [11]. Измерение поверхностного натяжения чистой ртути и амальгамы в одном и том же растворе показало, что между двумя находящимися в растворе незаряженными металлами существует разность потенциалов. В работе А. Фрумкина (1928 г.) было найдено, что это явление идентично контактной разности потенциалов между двумя металлами в вакууме [12, 13]. При этом скачки в растворе были равны нулю на границах с обоими металлами. Фрумкину принадлежат представле-

ния о влиянии положения точки нулевого заряда на кинетику поверхностных процессов и многочисленные экспериментальные подтверждения этого эффекта.

Состояние двойного слоя влияет также на поверхностное натяжение твердого тела [14], но с иной закономерностью, чем в случае жидкости,

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = -q - \frac{\partial q}{\partial \Omega}, \quad (3.2)$$

где Ω — относительная упругая деформация поверхности, $\gamma = \gamma(E, \Omega)$. В общем случае уравнение (3.2) справедливо для анизотропного твердого тела (монокристалла); при этом γ и Ω — тензоры натяжения и деформации поверхности, а член q умножен на единичный тензор. При достаточной симметрии, например, на поверхности (100) металла с гранцентрированной кубической решеткой, а также для поликристаллических объектов применима простейшая скалярная запись (3.2).

Из (3.2) следует выражение для наклона кривой $\partial \gamma / \partial q - E$:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial q} \right) = -1 - \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial \Omega} + C^2 \frac{\partial \gamma}{\partial q} \frac{\partial^2 E}{\partial q^2}, \quad (3.3)$$

куда входит только одна неизвестная величина $(\partial C / \partial \Omega) / C$, где $C = C_d = \partial q / \partial E$ — дифференциальная емкость электрода.

Для регистрации переменного поверхностного натяжения использован пьезоэлемент (рис. 2). При исследовании поверхности твердого электрода L-образная пластинка металла верхним концом соединена с пьезоэлементом, а нижней стороной приведена в контакт с раствором [14]. Заданный ток в диапазоне частот от 0,1 до 300 кГц приводит ее в колебания с амплитудой порядка 10^{-11} см, которые в режиме резонанса воспринимаются пьезоэлементом. Эталон — переменный нагрев поверхности металла, например, лучом лазерного диода на той же частоте. Давление света относи-

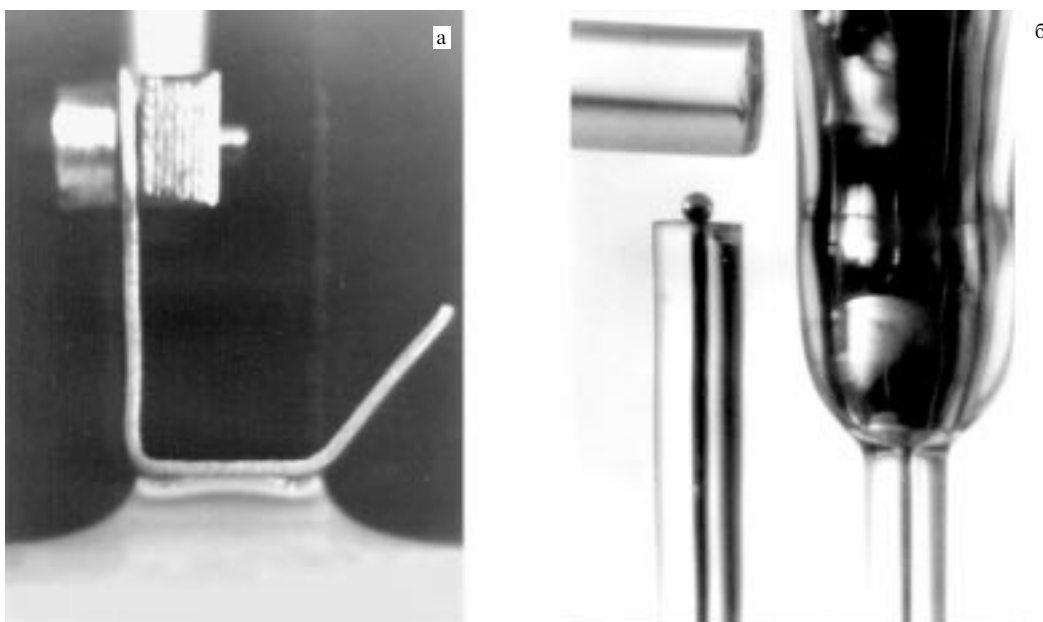


Рис. 2. Способы регистрации колебаний поверхностного натяжения твердого и жидкого электродов в форме пластины (а) и капли на торце U-образного капилляра (б). С пьезоэлементом скреплены держатель пластины и стержень, подведенный сверху к капле. Длина смоченной части пластины 5 мм, наружный диаметр капилляра 3,2 мм.

тельно мало. Диод непосредственно управляется напряжением до частот порядка 1 МГц. Дистанционное действие луча создает дополнительные возможности при регистрации поверхностного натяжения, например, в условиях высоких температур.

Измеряется производная $\partial\gamma/\partial q = (\partial\gamma/\partial E)/(\partial q/\partial E)$, где $\partial q/\partial E > 0$. Величина $\partial\gamma/\partial q$, названная *эстансом* (*estance*), имеет размерность потенциала как частное от деления размерностей энергии (γ) и заряда (q) на единицу поверхности. Поэтому в координатах $\partial\gamma/\partial q - E$ наклон кривой является безразмерной величиной, что в ряде случаев облегчает физическую интерпретацию результатов.

При любых используемых координатах особенностью данного метода является отсутствовавшая ранее возможность регистрировать переменное поверхностное натяжение твердых тел. По простоте, чувствительности, воспроизводимости и диапазону условий (частота) данный метод исследования поверхности совсем не уступает, как будет видно из некоторых примеров, методу переменного тока с определением емкости двойного слоя и вместе с тем дает независимую информацию, существенно дополняющую данные других методов. Одно из элементарных преимуществ состоит в том, что в методе эстанса сигнал на любой частоте поступает непосредственно от поверхности, тогда как импеданс, известный еще в XIX веке и регистрируемый с помощью переменного тока, всегда включает вклад сопротивления в объеме раствора, который подавляет вклад емкости двойного слоя на частотах порядка десятков килогерц.

В простейших системах преобладает первый член (3.2), отражающий электростатику двойного слоя. При этом зависимости $\partial\gamma/\partial q - E$ и $\partial\gamma/\partial\varphi - E$ проходят через нуль вблизи потенциала нулевого заряда (рис. 3). Адсорбция анионов увеличивает работу выхода и соответственно сдвигает точку нулевого заряда в отрицательную сторону. Эффект возрастает в ряду SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- . Второй член (3.2) связан с квантовыми явлениями, в частности с перераспределением электронной плотности на границе раздела. При адсорбции водорода он больше первого, что выражается в множественности нулей $\partial\gamma/\partial q$ (см. раздел 8).

Упругое растяжение металла вдоль поверхности уменьшает перекрытие между его атомными уровнями и, как следствие, усиливает связь поверхности с адсорбированными атомами, что отражается на величине $\partial q/\partial\Omega$. Наиболее чувствительны к расстоянию между атомами металла узкие d-зоны переходных металлов. При растяжении платины в условиях постоянного скачка потенциала на ее границе с раствором количество атомов водорода, адсорбированных на единице площади, возрастает. С ростом заполнения увеличение сродства при упругом растяжении достигает величины $\partial G/\partial\Omega = -30$ ккал моль⁻¹, где G — расход энергии на адсорбцию водорода.

При работе с твердыми металлами необходимо учитывать шероховатость их поверхности. Прокатка и отжиг пластин из металлов с кубической структурой позволяют получать однородные поверхности с фактором шероховатости, близким к 1. Гладкую поверхность можно получить также электрополировкой металла. В других случаях плоская равнодействующая поверхностного натяжения может быть определена расчетом, а

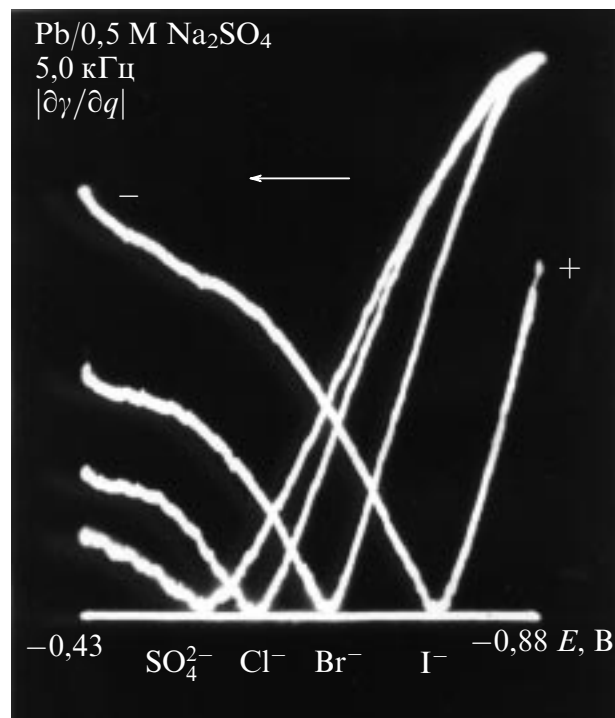


Рис. 3. Сдвиг точки нулевого заряда свинца с усилением способности анионов к адсорбции. К раствору 0,5 M Na_2SO_4 последовательно добавлены NaCl , NaBr , NaI в количестве по 0,15 M каждого. Потенциал свинцового электрода E указан в шкале нормального водородного электрода (НВЭ).

также путем сравнения результатов, полученных на образцах с различными факторами шероховатости, которые определяются по количеству адсорбированного вещества. Отношение натяжения шероховатой поверхности пластины к плоской равнодействующей совпадает с отношением приращений соответствующих площадей при равномерном упругом растяжении пластины.

Тепловое моделирование поверхностного натяжения показывает, что метод эстанса чувствителен также к выделению тепла при адсорбции. Этот эффект является поверхностным аналогом эффекта Пельтье. Принципиальное отличие, однако, в том, что адсорбция представляет собой изменение состава границы фаз — то, чего не должно быть в натуральном эффекте Пельтье, когда ток проходит через неизменную границу между двумя различными металлами.

Тепловое натяжение поверхности $\Delta\gamma_\tau$, вызванное введением тепла ΔW_τ в достаточно тонкий поверхностный слой металла (до утечки в глубину), близко по порядку величины к этому теплу:

$$\Delta\gamma_\tau = -\frac{\alpha_s Y_s}{\zeta_s \rho_s (1-\nu)} \Delta W_\tau, \quad (3.4)$$

где α_s — коэффициент линейного теплового расширения, Y_s — модуль упругости, ζ_s — удельная теплоемкость, ρ_s — плотность, ν — коэффициент Пуассона исследуемого металла. У платины с ориентацией поверхности (100) при 20 °C $\Delta\gamma_\tau \approx -\Delta W_\tau$.

Выделение тепла обнаружено методом эстанса при адсорбции анионов на переходных металлах, а также при зарядении двойного слоя на окисленной поверхности,

например, платины, где $\partial W_\tau / \partial q \approx -0,5$ В. При адсорбции водорода и во многих других случаях вклад тепла в измеряемый сигнал пренебрежимо мал по сравнению с вкладом поверхностного натяжения. В любом случае оба эффекта могут быть разделены за счет разности фаз из-за проникания тепла в глубь металла и влияния толщины металлической пластинки на эту разность. Возможность исключения (если необходимо) вклада поверхностного натяжения видна из рис. 3: он отсутствует в точке оси потенциалов, где эстанс проходит через нуль. Подобное положение может быть создано также искусственно, путем компенсации вклада поверхностного натяжения внешней переменной силой, возникающей в постоянном магнитном поле.

В режиме колебаний, воспринимаемых пьезоэлементом, могут быть получены также обычные электрокапиллярные кривые на границе жидкого металла с раствором, что благодаря дифференциальному режиму регистрации и развертке потенциала повышает их информативность и точность (рис. 4).

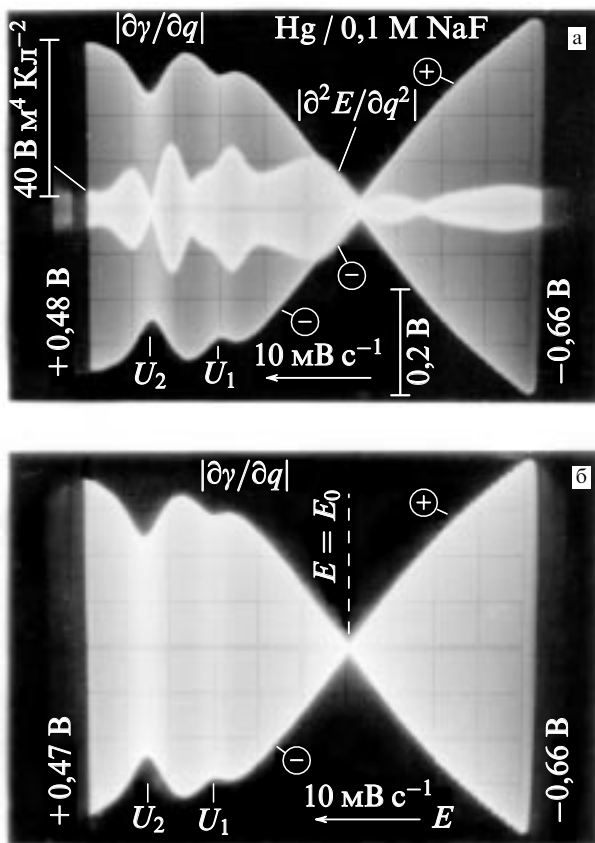
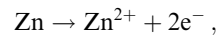


Рис. 4. Дифференциальные электрокапиллярные кривые на ртути в растворе 0,1 М NaF: (а) одновременная съемка $|\partial\gamma/\partial q|$ и $|\partial^2 E/\partial q^2|$, (б) воспроизведение $|\partial\gamma/\partial q|^2$. U_1 и U_2 — волны, соответствующие двум ступеням адсорбции фтора на ртути до образования монослоя. Указаны знаки производных $\partial\gamma/\partial q$ и $|\partial^2 E/\partial q^2|$ при отсчете от нулевой линии (горизонтальная ось симметрии); пределы развертки E — в шкале НВЭ.

4. Двойные ячейки границы фаз

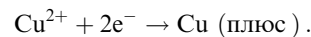
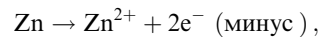
Элемент батареи Вольта "цинк–раствор серной кислоты–серебро" имел э.д.с. до 1 В (в современных

единицах). При замыкании цепи цинк растворялся:



на серебре происходил разряд гидратированных ионов водорода с выделением газа. При растворении цинка выделяется энергия. Часть этой энергии затрачивается на разряд ионов водорода и сопротивление раствора. Остальная часть используется во внешней цепи.

Выделение водорода — характерная особенность элементов Вольта при различных сочетаниях металлов. Изменение было внесено в 1836 г., когда Дж. Даниэль предложил расположить цинковый и медный электроды в растворах их солей, разделенных перегородкой:



При разомкнутой цепи между металлом и его ионами устанавливается равновесие. Концентрация ионов влияет на равновесный потенциал, что было обосновано В. Нернстом. Если металл один (как в опыте с чашей), должны быть различны концентрации или даже составы двух растворов. Разложить э.д.с. на отдельные скачки, доступные измерению, не представляется возможным. Однако скачок потенциала в ионном двойном слое может быть измерен и изменен. В частности, его изменением создается перенапряжение — отклонение от равновесного потенциала, необходимое для увеличения плотности тока.

Проблема сохранения энергии. При выделении водорода на серебре, меди, ртути перенапряжение особенно велико. В 1900–1905 гг. Ю. Тафель исследовал выделение водорода при электролизе водных растворов и получил логарифмическую зависимость между плотностью тока j и перенапряжением η с постоянным наклоном, близким к $1/2$ [15]. Это эквивалентно уравнению

$$j = j_0 \exp \frac{\alpha e \eta}{kT}, \quad (4.1)$$

где j_0 — плотность тока обмена при равновесии, T — температура, k — постоянная Больцмана, e — элементарный заряд, $\alpha \approx 1/2$ — экспериментальный коэффициент; здесь по определению $\eta > 0$. В координатах $\lg j - \eta$ результаты имеют форму прямых линий в интервале η , превышающем 1 В. Данное явление описано в ряде монографий, в частности в [16–19].

Обычно скорость реакции экспоненциально зависит от затраты энергии. Энергия, расходуемая внешним источником тока на элементарный акт разряда, доступна измерению и составляет $W_s = e\eta$. В экспериментальной зависимости (4.1) под знаком экспоненты стоит только половина этой величины: $e\eta/2$. Поиски объяснения продолжались до последнего времени — почти 100 лет.

Нарушение плоской эквипотенциальности. Трудности классической теории разряда в двойном слое связаны с ее аксиоматическим началом. Считалось, что разряд иона электроном совершается в неизменном поле всего двойного слоя как неограниченного плоского конденсатора, — преодолевая постоянную разность потенциалов η , электрон приобретает энергию $W_s = e\eta$. При этом повторялось (в иной форме) слабое место контактной теории тока. *Не может отдавать энергию то, что не*

меняется. Влияя на разряд, двойной слой должен испытывать обратное влияние. В том месте, где произошел разряд, образуется двойнослойная вакансия с локальным спадом разности потенциалов (практически до нуля) — в противоположность аксиоме о постоянстве этой величины. Диаметр вакансии соответствует среднему расстоянию между *избыточными* ионами, составляющими заряд ионной атмосферы. Заряжение вакансии как конденсатора сопровождается значительным рассеянием энергии, которое ранее не учитывалось. За вычетом потери запасенная часть энергии образует "тафельскую половину".

Основным источником энергии при разряде является не двойной слой в целом, а его автономный элемент — двойная ячейка, сохраняющая запасенную энергию (рис. 5) [20–22]. Ячейка содержит минимальное число избыточных противоположных зарядов (в простейшем случае — два) и обладает свойствами микроконденсатора. В условиях теплового движения ионов ячейки различны по размерам, но имеют одинаковый перепад потенциала и сохраняют энергетическую независимость.

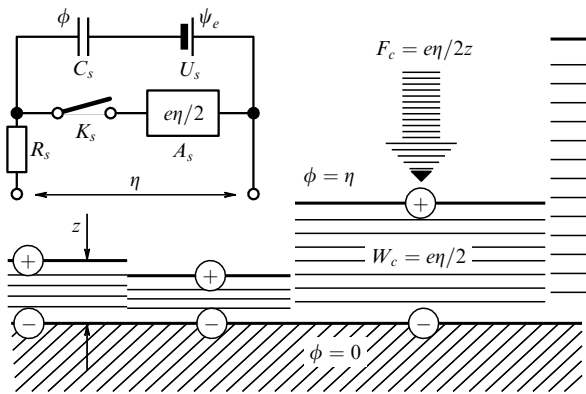


Рис. 5. Автономные ячейки ионного двойного слоя при общем для всех ячеек перепаде η потенциала ϕ , отсчитываемого от металлического электрода; случай одновалентных ионов; W_c — запасенная в ячейке энергия, F_c — сила притяжения иона к электроду, z — расстояние от центра иона до электрода. Слева сверху — эквивалентная схема ячейки при малом влиянии поля периферии: C_s — конденсатор с зарядом e и емкостью e/η , U_s — источник э.д.с. ψ_e (разность между равновесным потенциалом электрода и его потенциалом нулевого заряда; на основном рисунке $\psi_e = 0$); A_s — потребитель энергии (перенос электрона), K_s — ключ, R_s — сопротивление среды, отделяющее данную ячейку от других. При замыкании ключа в A_s поступает энергия $e\eta/2$, которая не зависит от R_s и ψ_e .

При выделении водорода на серебре (как в элементе Вольта), ртути и подобных им достаточно инертных металлах лимитирующей стадией, определяющей ток, является разряд иона. Вопрос о том, какой заряд — протон или электрон — пересекает при этом двойной слой, не решен. Излагаемые представления справедливы в обоих случаях. Приведенные ниже данные указывают на перенос электрона, что позволяет записать стадию разряда в виде $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ с последующей адсорбцией и рекомбинацией водорода, в частности $\text{H}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2$. Двойная ячейка $\{\text{H}_3\text{O}^+, e^-\}$ образована путем заряжения свободного участка границы фаз. Такой участок возникает как двойная вакансия после предыдущего разряда — локальный дефицит заряда в ионной атмосфере и в электронном

облаке поверхности металла. Заряжение вакансии происходит за счет токов от периферии двойного слоя и занимает время примерно 10^{-10} с, что много больше времени переноса электрона при разряде иона, которое имеет порядок 10^{-15} с.

Из-за относительно большого расстояния между ионами двойного слоя локальный потенциал определяется присутствием иона (как пластины эквивалентного микроконденсатора). Микропотенциал следует за ионом при его диффузии и падает (в предельном случае до нуля) при его разряде, тогда как у соседних ионов сохраняет прежнее значение. Поэтому на границе металла с раствором нет единого, общего для всех ионов распределения потенциала как функции расстояния от границы (и как решения одномерного уравнения Пуассона). Макроскопический аналог — волнообразная эквипотенциальная поверхность раствора, отделенного от металла неровной изолирующей пленкой. Движение заряда в ионном двойном слое — многочастичная задача. Полностью изолированная двойная ячейка — ее предельный случай.

Собственная энергия. Ячейки, образованные одинаковыми ионами, *полностью вытесняют* из своей области поля соседних ячеек. Носителем энергии в области одной ячейки остается только поле, созданное ее собственными зарядами. Может показаться, что это — всего лишь результат суперпозиции полей всех зарядов двойного слоя. Однако влияние зарядов периферии распространяется с задержкой во времени, не только релятивистской, но, главным образом, квантовой. Поэтому в течение достаточно малого промежутка времени (*в период разряда*) собственная энергия ячейки W_c *реально используется* и расходуется на перенос электрона *без одновременного участия других зарядов* (достаточно удаленных при малых η) или *с ограниченным их участием*.

При разряде одновалентного иона электрон приобретает в поле двойного слоя энергию $W_a = \alpha(e\eta) < e\eta$,

$$\alpha = \vartheta + \chi, \tag{4.2}$$

где ϑ — фактор независимости (вклад собственной энергии ячейки), χ — фактор перекрытия (вклад энергии остальной части двойного слоя), возрастающий с η ; $\chi = 0$ при $\eta = 0$, $\chi \ll \vartheta$. Естественное разделение энергии на две составляющих — внутреннюю и внешнюю — является основой излагаемого подхода.

Случай одноэлектронного переноса может быть обобщен на систему типа $A^{n+}/A^{(n-m)+}$, где n — максимальная валентность иона при изменении его заряда, m — число переносимых электронов, $n \geq m > 0$; $W_a = W_c + W_r$, $W_a = \alpha(m\eta)$, $W_c = \vartheta(m\eta)$, $W_r = \chi(m\eta)$. Двойная ячейка $\{A^{n+}, ne^-\}$ содержит избыточный ион A^{n+} , диффундирующий в растворе на произвольном расстоянии от электрода, и заряд ne^- поверхности металла.

Элементарный акт включает две стадии: 1) образование ячейки — заряжение двойной вакансии как емкости, 2) разряд ячейки, тоже как емкости. Полная энергия, расходуемая внешним источником на обе стадии, составляет $W_s = m\eta$. Разряд имеет вид реакции



Электрическая емкость ячейки $C = ne/\eta$ не успевает измениться за время переноса электрона. Заряд Q ячейки

снижается от ne до $(n-m)e$. При этом освобождается энергия

$$W_c = \frac{1}{C} \int_{(n-m)e}^{ne} Q dQ = me\eta \frac{2n-m}{2n}, \quad (4.4)$$

которая передается всем переносимым электронам. Таким образом,

$$\vartheta = \frac{W_c}{W_s} = 1 - \frac{m}{2n}. \quad (4.5)$$

При $m = 1$ и $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ отсюда следует ряд значений ϑ :

$$\vartheta = 0,500; 0,750; 0,833; 0,875; \dots \quad (4.6)$$

Независимо от направления переноса электрона (катодного либо анодного) двойная ячейка, заряженная перенапряжением, только отдает энергию. Для внешней цепи перенос электрона в ячейке всегда является разрядом и к нему применима формула (4.5), даже если в эквивалентной цепи ячейки последовательно с микроконденсатором включен микроисточник э.д.с., моделирующий различие между равновесным потенциалом электрода и потенциалом нулевого заряда (см. рис. 5).

Разность энергий $W_s - W_a \approx W_s - W_c = (m/2n)me\eta$ в реакции не используется и отводится от границы фаз (главным образом, в виде тепла) до либо после разряда. Локальные токи и электрострикция являются подходящими, но не единственными способами превращения избыточной разности энергий в тепло. Величина потерь $W_s - W_a$ не зависит от их конкретного механизма. Выделившееся тепло не может быть использовано при следующем разряде, в первую очередь, из-за относительно большого интервала между разрядами во времени и пространстве. Тепло не накапливается в системе. Металл, на котором происходит разряд, поддерживает температуру двойного слоя постоянной.

Элементарность переноса. Параметр α совпадает с кажущимся "коэффициентом переноса" ζ (измеряемым на опыте) только в *одностадийном процессе*, который удовлетворяет условиям: 1) скорость переноса заряда определяется *одной* стадией (разряд либо ионизация), 2) продуктом этой стадии является автономная частица (энергия образования которой не зависит от η , вследствие чего снижение энергии активации совпадает с приращением энергии электрона; при выделении водорода такой частицей является H_3O). Влияние χ устранимо уменьшением η ; тогда $\zeta = \vartheta$.

В общем случае n — эффективная валентность комплексного иона (катиона либо аниона) до разряда либо после ионизации. Сразу после ионизации эта валентность может быть больше, чем перед разрядом, из-за образования ионных пар в период релаксации. В реакциях с многозарядными ионами пути прямого и обратного процессов, как правило, не совпадают. Соответствующие им коэффициенты α (α_d и α_b) вблизи равновесия должны удовлетворять условию $\alpha_d + \alpha_b = 1$, которое вытекает из уравнения Нернста для равновесного потенциала. При частичном разряде многозарядного иона, протекающем в одну стадию, должно быть $\alpha_d > 0,5$ (при равновесии $\alpha = \vartheta$). Тогда $\alpha_b < 0,5$, что невозможно в случае одностадийного процесса. Таким образом, при

определенных, достаточно общих условиях процесс, обратный одностадийному разряду иона, является многостадийным. Последнее необходимо для рассеяния избыточной энергии.

Ввиду неравенства $m[1 - (m/2n)] \leq n/2$ энергия $W_c = m\vartheta e\eta$, отдаваемая ячейкой, максимальна при $n = m$: $W_{cm} = \max W_c = ne\eta/2$. До разряда энергия W_{cm} локализована в ячейке, как в емкости, и определяет силу притяжения иона к металлу F_c . Постоянство эффективной емкости ячейки в период разряда — результат исключения низкочастотных составляющих диэлектрической проницаемости среды. За время переноса электрона положение молекул растворителя не успевает существенно измениться.

Рассеяние энергии при заряджении двойнослойной вакансии после разряда иона — явление общее для всех электролитических реакций и определяющее их кинетику. Долгое время оно оставалось незамеченным.

Им обусловлены следующие закономерности электролиза:

- 1) энергия двойного слоя распределена между автономными элементами — двойными ячейками; 2) при пересечении двойного слоя заряженной частицей их взаимодействие ограничено ресурсом ячейки и поступлением энергии от периферии; 3) расход энергии на элементарный акт разряда иона поделен между стадиями изменения валентности и стадий заряджения двойнослойной вакансии; 4) при разряде одновалентного иона стадия заряджения забирает до половины подводимой извне энергии.

5. Квантовая изоляция разряда

При разряде иона водорода собственный вклад разряжающейся ячейки (при полной ее изоляции) составляет $\vartheta = 1/2$. Вклад периферии χ приводит к отклонению α от $1/2$:

$$\alpha = \vartheta + \chi, \quad \chi \rightarrow 0 \text{ при } \eta \rightarrow 0.$$

Поскольку ϑ известно, из опыта путем определения α может быть найдено χ .

Измерения выполнены наложением прямоугольных импульсов тока на постоянный фоновый ток (рис. 6). Разница между импульсными потенциалами электрода $\varphi_B(10)$ и $\varphi_B(1)$ измерена сразу после прекращения импульсов с максимальными значениями токов $10j_s$ и $1j_s$, включающими фон $0,1j_s$, где $j_s \approx 0,1 \text{ А см}^{-2}$. Измеренная разность равна приращению $\Delta_{10\eta}$ перенапряжения со средним значением $\eta = 1,2 \text{ В}$. Из уравнения (4.1): $\alpha = (kT/e\Delta_{10\eta}) \ln 10$. Данные опыта приводят к значению $\alpha = 0,56 \pm 0,02$. Отсюда $\chi = \alpha - 1/2 = 0,06 \pm 0,02$ при $\eta = 1,2 \text{ В}$.

Дискретность периферии двойного слоя. В рассматриваемой системе при большом заряде электрода ($\eta > 1 \text{ В}$) ионная атмосфера имеет плотное строение. Она образована монослоем катионов H_3O^+ , которые отделены от металла сольватными оболочками и образуют двойные ячейки одинакового размера (рис. 7). Существенна для кинетики (и показана на рис. 7а) только та совокупность ионов, которая сдвигает потенциал электрода от равновесного значения. Для нее η — полный скачок потенциала в ионной атмосфере. Каждый момент времени в разряде участвует *ничтожная часть ионов* двойного слоя

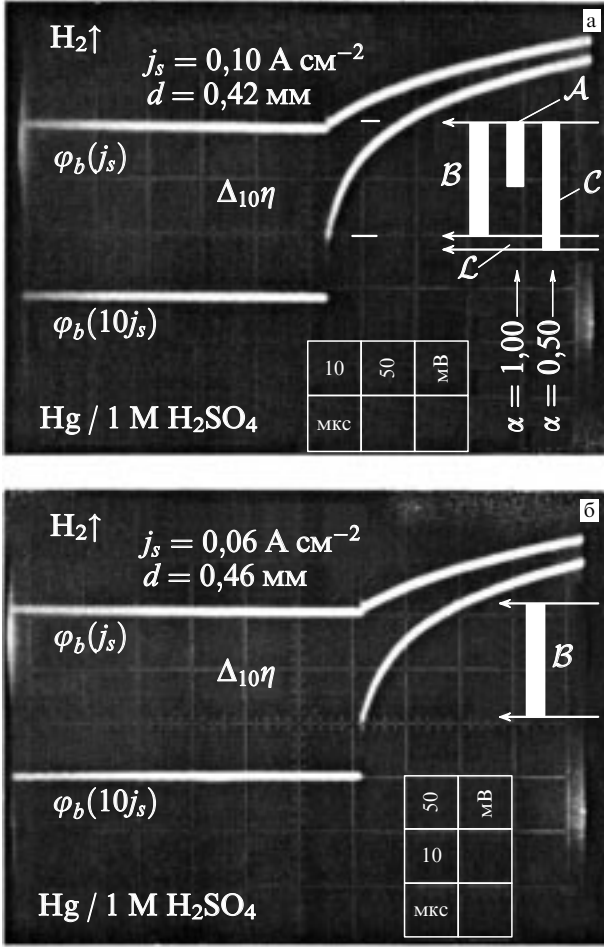


Рис. 6. Вклад периферии двойного слоя в энергию переносимого электрона при разряде иона водорода на ртути из водного раствора серной кислоты: (а) влияние степени изоляции ячейки на величину дифференциального перенапряжения $\Delta_{10}\eta$. Высота белых прямоугольников — приращение η при десятикратном увеличении импульсного тока, с 1 до $10 j_s$; A — рассчитанное при $\alpha = 1,0$ (макроскопический конденсатор), C — рассчитанное при $\alpha = 0,5$ (полностью изолированная двойная ячейка), B — измеренное как разность импульсов потенциала ϕ_b вспомогательного электрода на участке их спада после выключения импульсов тока, $B = 104$ мВ, чему соответствует $\alpha = 0,56$. Приход энергии от периферии снижает $\Delta_{10}\eta$ на величину $L = C - B = 12$ мВ; (б) воспроизводимость измеренного $\Delta_{10}\eta$. Осциллограммы получены на двух последовательно воспроизведенных менисках ртути диаметром d на торце капилляра с диаметром канала 0,3 мм в атмосфере водорода.

(порядка 10^{-10} при плотности тока 1 A cm^{-2}). Вытекающая отсюда практически полная взаимная *независимость элементарных разрядов* лежит в основе уравнения (4.1) как распределения Больцмана (которое, однако, не может быть применено ко *всем* ионам двойного слоя из-за их значительного взаимного влияния).

Рост η уменьшает расстояние между ионами λ . При гексагональном расположении ионов

$$\lambda = \left| \frac{2z_0e}{\sqrt{3}\eta\epsilon_0\epsilon_s} \right|^{1/2}. \tag{5.1}$$

Здесь ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_s — стационарная относительная диэлектрическая проницаемость раствора при $0 < z < z_0$, где z — расстояние до металла, z_0 — положение центра иона. Для рассматриваемой

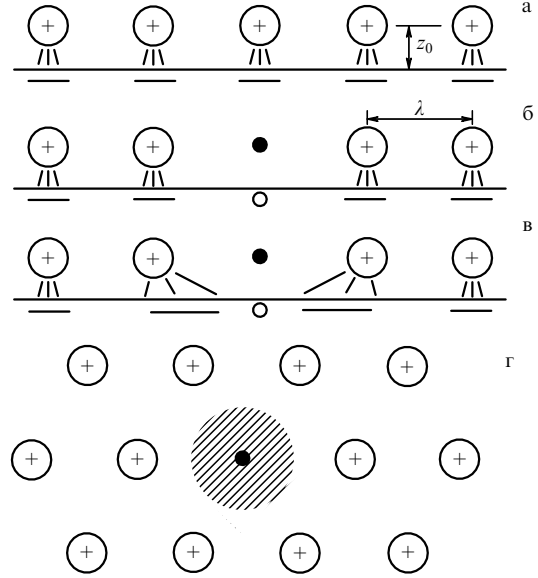


Рис. 7. Двойной электрический слой на границе металла с раствором электролита: (а) перед разрядом иона, (б, в) сразу после разряда, который совершается без поступления (б) и с поступлением (в) кванта энергии от периферии, (г) область двойной вакансии (заштрихована) в окружении ионов периферии. Компоненты двойной вакансии (места иона (●) и электрона (○)), а также силовые линии поля показаны схематически.

системы $z_0 \approx 3 \text{ \AA}$, $\epsilon_s \approx 7$ в соответствии с данными о емкости двойного слоя ($0,2 \text{ Ф м}^{-2}$). Из (5.1) следует, что $\lambda \approx 9 \text{ \AA}$ при $\eta = 1,2 \text{ В}$.

Классическое значение χ_0 вклада χ зависит от локального скачка потенциала η_r , который возник бы после разряда на вакантном месте иона в случае мгновенного влияния периферии, $\chi_0 = \eta_r/2\eta$. Для расчета η_r система "ионы–металл" заменена эквивалентной системой "ионы–изображения" в однородной среде (мало время разряда). Суммирование выполнено для достаточно большого числа ионов при их гексагональном расположении (в круге радиусом 100λ). Отношение η_r/η рассчитано как функция параметра $\theta = \lambda/z_0$. В частности, $[\theta, \eta_r/\eta]$ принимает значения

- [1, 0,733115], [2, 0,551015], [3, 0,425301], [4, 0,340666],
- [5, 0,282016], [6, 0,239708], [7, 0,208022], [8, 0,183523],
- [9, 0,164169], [10, 0,148276], [11, 0,135214], [12, 0,12424].

В интервале $0 < \eta < 2$ результат с точностью 2% может быть аппроксимирован выражением

$$\chi_0(\eta) = bc\sqrt{\eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{a}{c\sqrt{\eta}}\right) \right], \tag{5.2}$$

где $a = 0,680$, $b = 0,741$, $c = |\sqrt{3}\epsilon_0\epsilon_s z_0/2e|^{1/2}$, η и c измеряются соответственно в единицах В и $\text{В}^{-1/2}$. Расчет $\chi_0(\eta)$ по уравнению (5.2) дает $\chi_0(1,2 \text{ В}) = 0,22$, что значительно больше (почти в 4 раза) измеренного значения 0,06.

Дискретность переноса энергии. Согласно классическому расчету среднее время переноса заряда в двойной ячейке составляет

$$\tau_r = z_0 \sqrt{\frac{2m_0}{(\vartheta + \chi_0)e\eta}}, \tag{5.3}$$

где m_0 — масса покоя заряда. При $\eta = 1,2$ В электрон перемещается за время $\tau_r = 1,09 \times 10^{-15}$ с, а классический приток энергии от периферии равен $W_{r,0} = \chi_0 e \eta = 0,264$ эВ. Произведение этих величин приводит к неравенству

$$W_{r,0} \tau_r \approx 2,9 \times 10^{-16} \text{ эВ с} < \hbar = 6,5822 \times 10^{-16} \text{ эВ с}. \quad (5.4)$$

Оно противоположно условию $W_{r,0} \tau_r \gg \hbar$, при котором классическое значение $W_{r,0}$ совпадает с истинным притоком энергии. Существенны квантовые эффекты. Влияние релятивистского запаздывания мало.

Регистрируемый электрический ток создают только разряжающиеся ячейки. Как и разряд ячейки, освобождение собственной энергии W_c является здесь *достоверным* событием. Приход энергии $W_{r,0}$ от периферии — событие *случайное*. Оно может произойти (рис. 7в) или не произойти (рис. 7б). В квантовом отношении оба события не интерферируют (их амплитуды не складываются). Отсюда следует, что выделение двойной ячейки как автономного элемента и разделение энергии на внутреннюю и внешнюю — объективная необходимость. Взаимодействие ячейки с периферией может рассматриваться как переход из нестабильного изолированного состояния в стабильное с поглощением кванта энергии $W_{r,0} = \chi_0 e \eta$. В согласии с [23] среднее время жизни изолированного состояния может быть представлено как

$$\tau_c \approx \frac{\hbar}{W_{r,0}} = \frac{\hbar}{\chi_0 e \eta}. \quad (5.5)$$

Сопоставление с временем τ_r переноса заряда дает

$$\frac{\tau_r}{\tau_c} = \chi_0 \frac{z_0}{\hbar} \sqrt{\frac{2m_0 e \eta}{\vartheta + \chi_0}}. \quad (5.6)$$

Вероятность Ξ того, что ячейка до конца разряда останется изолированной, может быть найдена из распределения Пуассона [24]: $\Xi = \exp(-\tau_r/\tau_c)$. Соответственно вероятность прихода энергии от периферии за время τ_r составляет $\Theta = 1 - \Xi$, или

$$\Theta = 1 - \exp\left(-\frac{\tau_r}{\tau_c}\right). \quad (5.7)$$

Средний вклад периферии

$$\chi = \chi_0 \Theta = \chi_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_r}{\tau_c}\right)\right]. \quad (5.8)$$

В описанном опыте $\tau_r/\tau_c = 0,44$, $\Theta = 0,36$ при $\eta = 1,2$ В. Расчет дает $\chi = 0,08$, что близко к значению $\chi = 0,06$, найденному экспериментально. Одно из следствий — установление природы переносимого заряда. Им является электрон, а не протон, который на три порядка тяжелее. При переносе протона $\tau_r/\tau_c = 19$ и эффект квантовой изоляции практически отсутствует.

В более общем случае, когда катион с валентностью n принимает m электронов,

$$\chi_0 = \frac{m}{2n} \frac{\eta_r}{\eta}$$

для классического притока энергии от периферии $W_{r,0} = m \chi_0 e \eta$.

6. Фотоэмиссия вторичных электронов

Понятие работы выхода, введенное в 1905 г. А. Эйнштейном [25] для объяснения фотоэффекта, стало основным и в теории контактной разности потенциалов. В вакууме измерения порога фотоэмиссии согласуются с данными конденсаторного метода. Разность работ выхода цинка и меди (0,2 эВ) мала по сравнению с разностью их потенциалов в растворах собственных ионов (1,1 В).

Исследования фотоэмиссии из металла в раствор связаны с влиянием скачка потенциала в двойном слое на работу выхода электрона [26]. Для учета этого влияния в уравнение Эйнштейна был добавлен член $e\eta$:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \hbar\omega_0 + e\eta, \quad (6.1)$$

где E_{kin} — кинетическая энергия эмитированного электрона, ω — круговая частота излучения, ω_0 — порог частоты. При заданном ω измеряется зависимость фототока от потенциала. Пороговый потенциал η_r определяется экстраполяцией фототока к нулю. Он соответствует условию $E_{\text{kin}} = 0$. Из (6.1) следует равенство

$$\frac{\partial(\hbar\omega)}{\partial(e\eta_r)} = -1. \quad (6.2)$$

Приблизительное согласие (6.2) с опытом рассматривается [26] как подтверждение теории. Однако равенство (6.2) удовлетворяет также более общему уравнению

$$E_{\text{kin}} = v(\hbar\omega - \hbar\omega_0) + \alpha e\eta \quad (6.3)$$

с $v \approx \alpha$. Длина и время пробега электрона в двойном слое того же порядка, что и при разряде иона (несколько ангстрем, 10^{-15} с). За это время электрону не доступна классическая энергия периферии. Потери ее не меньше, чем при обычном разряде ячейки (см. раздел 5). В таких условиях максимальную энергию от двойного слоя электрон может получить, покидая металл через двойную ячейку, — путем разряда иона. При этом работа выхода уменьшается на $\alpha e\eta \approx e\eta/2$ и $v \approx \alpha \approx 1/2$. Из уравнения (6.3), таким образом, следует, что фототок создается вторичными электронами, которые получают часть (v) энергии фотона в столкновениях с первичными электронами [27].

Различие между макроскопическим скачком потенциала в двойном слое η и локальным скачком в месте переноса заряда имеет отдаленную аналогию в гидродинамике. Скорость истечения жидкости через отверстие в плоском дне сосуда определяется общим уровнем жидкости в сосуде, но до тех пор, пока высота уровня много больше диаметра отверстия. При истечении из тонкого слоя влияет локальный уровень, который значительно ниже общего или вообще равен нулю.

7. Спонтанная конденсация ионной атмосферы

Зависимость электрического потенциала φ от пространственной плотности заряда ρ принято описывать уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho. \quad (7.1)$$

Первоначально это уравнение было найдено С. Пуассоном в 1813 г. при решении задач тяготения на основе

закона Ньютона. Тогда в уравнение Лапласа был введен дополнительный член с распределенной массой ρ .

В 1824 и 1826 гг. Пуассон опубликовал две формы этого уравнения: $\Delta\varphi = -2\pi\rho$ и $\Delta\varphi = -4\pi\rho$, где первое относится к границе притягивающего тела A , а второе — к внутренней его области [28]. Эти соотношения справедливы при условии, что тело "le corps A " может быть представлено как "un très-grand nombre de parties, dont les dimensions extrêmement petites eu égard à celles de ce corps..." — весьма большое число частей, размеры которых бесконечно малы по сравнению с размерами самого тела ([28], р. 450). Последующие применения уравнения Пуассона к электрическим явлениям опираются на аналогию между законами Ньютона и Кулона.

Выражение для силы F_a , действующей вдоль оси z на элементарный заряд e в поле с потенциалом φ ,

$$F_a = \frac{e\partial\varphi}{\partial z} \quad (7.2)$$

эквивалентно второму закону Ньютона, где в данном случае масса умножается на ускорение силы тяжести $g = \partial\varphi/\partial z$. Уравнение диффузии иона с концентрацией c_i имеет вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{F_a c_i}{kT} = 0.$$

Подстановка в него (7.2) приводит к соотношению, похожему на распределение Больцмана,

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (7.3)$$

где c_{i0} — концентрация иона в объеме раствора. Уравнения (7.1)–(7.3) — основа классического подхода к теории ионного двойного слоя на границе металла с раствором.

В уравнении Пуассона (7.1) потенциал φ определяется всеми зарядами, в число которых входит и рассматриваемый ион. В уравнении (7.2) этот ион испытывает действие потенциала φ , создаваемого в *значительной степени им самим*. В отличие от камня, ничтожно малого по сравнению с Землей и не влияющего поэтому на ускорение силы тяжести, вклад иона дискретного двойного слоя в перепад потенциала близок к половине этого перепада — примерно так же, как вклад одной пластины конденсатора в общий перепад, создаваемый двумя пластинами. Уравнения (7.2), (7.3) в данных условиях не применимы, но тем не менее используются.

При малых токах разряда двойной слой ведет себя как конденсатор без утечки и имеет диффузную структуру. Теория диффузного двойного слоя предложена Ж. Гуи в 1910 г. [29] и независимо Д. Чапменом в 1913 г. [30] на основе уравнений (7.1) и (7.3), из которых последнее трактовалось как распределение Больцмана. Дальнейшие модификации теории [31] не коснулись ее основы. Теория дает эффективную толщину ионной атмосферы — зазор плоского конденсатора, который по емкости эквивалентен двойному слою. Впоследствии, в 1923 г., такое же выражение было получено П. Дебаем и Э. Гюккелем [32] для заряженной атмосферы вокруг одного иона в их теории электропроводности растворов. Оно известно как дебаевский радиус экранирования.

Непрерывность заряда и разбавление. Различие между теориями Гуи и Дебая — в геометрии. В первой теории рассматривается заряженная плоскость (электрод), во второй — точечный заряд (ион). Потенциал центрального иона быстро *спадает с расстоянием* до величины, малой на фоне теплового движения окружающих ионов. Это позволило Дебаю применить распределение Больцмана в качестве первого приближения (экспонента раскладывается в ряд).

На границе металла с раствором условия противоположны. Потенциал электрода как заряженной плоскости линейно *возрастает с расстоянием*. Потенциальная энергия ионов велика по сравнению с энергией их теплового движения. Гуи не рассмотрел вопрос о применимости распределения Больцмана к такой границе. В дальнейшем этот вопрос не ставился. Вероятно, из-за отсутствия другого пути решения.

Проследим за двойным слоем в процессе разбавления раствора. Пусть двойной слой вначале заряжен через внешнюю цепь, затем цепь разомкнута (фиксированы по величине заряды металла и ионной атмосферы), после чего металл с пленкой исходного раствора перенесен в чистый растворитель и происходит естественное разбавление раствора путем диффузии. Согласно классической теории снижение концентрации раствора до нуля увеличивает толщину двойного слоя (как и дебаевский радиус) до бесконечности. В данном опыте это означает *удаление всех ионов* путем диффузии на бесконечность *против постоянной* (для ближайших ионов) *силы притяжения* к заряженному металлу, создающему однородное поле. Такое заведомо невозможно. Уход ионов от заряженного металла навязан уравнением (7.3): при любых конечных φ и z из $c_{i0} \rightarrow 0$ следует $c_i(\varphi, z) \rightarrow 0$. Противоречие указывает на необходимость иного подхода к теории двойного слоя.

Критический потенциал. Поскольку классическая теория удаляет ионы на бесконечность, должно существовать неучтенное явление, возвращающее их к заряженному металлу. Расчеты, исходящие из *первых принципов*, показывают, что такой возврат действительно происходит по достижении определенного критического перепада потенциала в двойном слое. Критический перепад потенциала не зависит от концентрации раствора, что позволяет рассматривать это явление как спонтанную конденсацию ионной атмосферы.

Ключевой момент нового подхода — выражение для силы притяжения иона. Оно следует (без строгого вывода) из свойств двойных ячеек, и критерием его правильности является опыт. Максимальная энергия $W_{cm} = ne\eta/2$, запасенная в ячейке $\{A^{n+}, ne^{-}\}$ ($n > 0$, $\eta > 0$), соответствует силе взаимодействия между ее зарядами

$$F_c = n \frac{e\eta}{2z}, \quad (7.4)$$

т.е. средней силе, с которой избыточный ион притягивается к заряженной поверхности металла на расстоянии z от нее. Подстановка этой силы в систему уравнений диффузии приводит к искомому распределению зарядов в дискретной ионной атмосфере и далее — к емкости двойного слоя как функции скачка потенциала [33]. Диффундирующими компонентами считаются: 1) избыточные катионы (например, Na^+ вблизи отрицательно заряженного металла), 2) нейт-

ральные группы катион-анион (например, диссоциированная соль $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$), на которые поле металла в среднем не действует. При расчете нет необходимости указывать, какие конкретно катионы избыточны. Поэтому уравнение (7.4) сохраняет смысл независимо от концентрации раствора.

Уравнения дискретной ионной атмосферы. В случае, когда избыточен (для определенности) катион, система в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + x \frac{u}{y} \right) - vu = 0, \quad (7.5)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{n_-}{n_- - n_+} vu = 0, \quad (7.6)$$

где u и v — молярные концентрации избыточных катионов и нейтральных групп, отнесенные к молярной концентрации электролита в объеме раствора c_0 , $x = ne\eta/2kT$ — перепад потенциала в ионной атмосфере, $y = a(z/\zeta z_0 + 1 - 1/\zeta)$ — расстояние от поверхности металла ($y = a$ при $z = z_0$), $\zeta = \epsilon_v/\epsilon_c \geq 1$ при $x = 0$, ϵ_c и ϵ_v — диэлектрические проницаемости раствора в областях $0 < z < z_0$ и $z_0 < z < \infty$, $n_- < 0$ и $n_+ = n > 0$ — валентности аниона и катиона с наибольшим общим

делителем $\rho_m \geq 1$,

$$a = \zeta z_0 e \sqrt{\frac{n_- n_+ (n_- - n_+) N c_0}{\rho_m \epsilon_0 \epsilon_{vm} k T}}, \quad (7.7)$$

где N — число Авогадро, $\epsilon_{vm} = \max \epsilon_v$ (в объеме раствора). При достаточном потенциале $x \geq x_v$ выполнено условие $u(x, a) \gg v(x, a)$, т.е. условие преобладания избыточных катионов у поверхности электрода. Тогда в уравнении (7.5) можно считать $v = \text{const} = v(\infty, a)$ и решать его отдельно. Найденное таким путем распределение избыточного заряда $u = u(x, y)$ приводит к выражению для безразмерной интегральной емкости двойного слоя G_i как функции потенциала x при разных концентрациях раствора (рис. 8а):

$$G_i(x, a) = \frac{a \int_a^\infty y^{(1-x)/2} K_{(1+x)/2}(y) dy}{\int_a^\infty y^{(3-x)/2} K_{(1+x)/2}(y) \Phi(sax/y) dy}, \quad (7.8)$$

где $K_\nu(y)$ — бesselова функция порядка ν , функция $\Phi(sax/y)$ описывает влияние поля на диэлектрическую проницаемость раствора; $\Phi \approx 1$, если это влияние мало (что обычно выполнено при $x < 3$), s — параметр, обратный пороговой напряженности поля E_m , при кото-

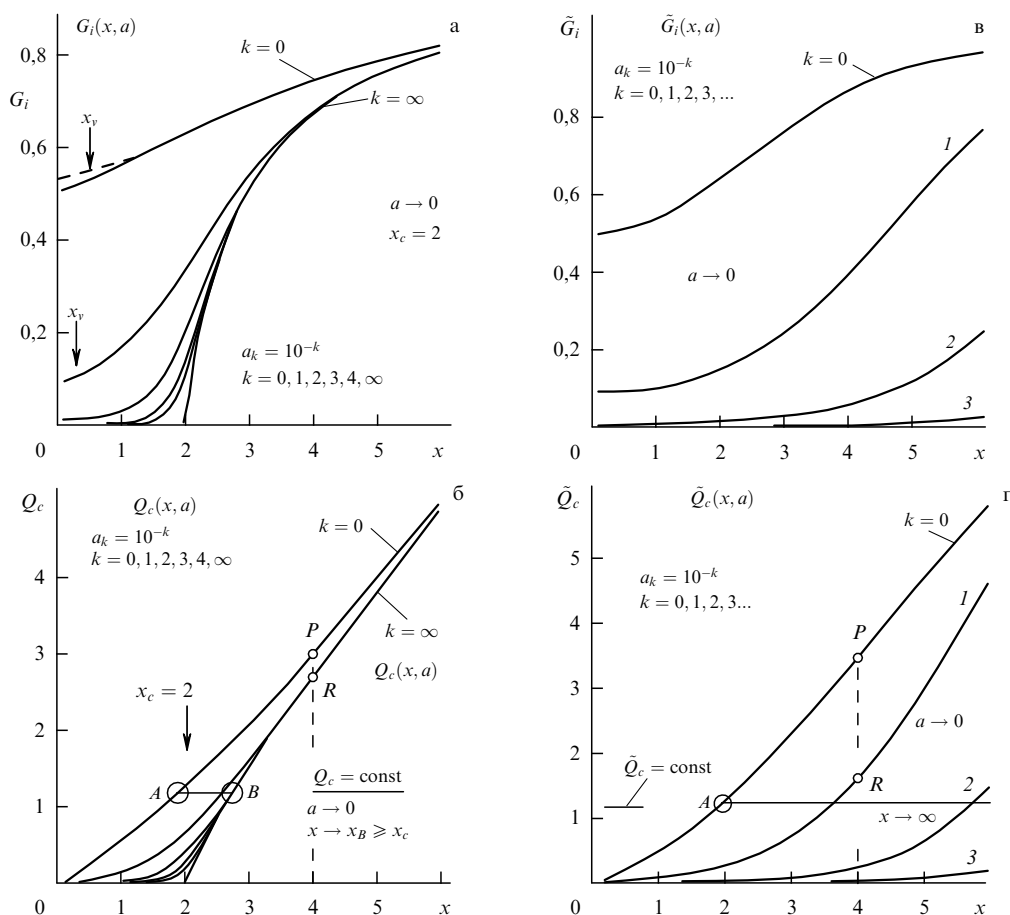


Рис. 8. Интегральная емкость G_i и плотность заряда $Q_c = xG_i$ двойного слоя как функции потенциала x в условиях спонтанной конденсации ионной атмосферы при разных значениях a^2 концентрации раствора (а, б), $C_{i,d} = (\epsilon_0 \epsilon_{v0} / \zeta z_0) G_{i,d}$, $\eta = 2xRT/nF$; $C_{i,d} = (0,24 \text{ Ф м}^{-2}) G_{i,d}$, $\eta = x \times 0,05 \text{ В}$ при $n_+ = -n_- = 1$, $\epsilon_{v0} = 80$, $z_0 = 3 \times 10^{-10} \text{ м}$, $\zeta = 10$, $T = 293 \text{ К}$, $a = a_k$. Для сравнения приведены интегральная емкость \tilde{G}_i и плотность заряда \tilde{Q}_c , рассчитанные для тех же условий по классической теории (в, г). При $Q_c = \tilde{Q}_c = \text{const} = 1,2$ истинный рост потенциала x при разбавлении ($a \rightarrow 0$) ограничен отрезком AB (б), тогда как согласно классической теории такой отрезок, начинающийся от A , не имеет конца, т.е. указывает на бесконечный рост потенциала при разбавлении (г).

рой скорость снижения ε_v с ростом поля максимальна (данным приведенных опытов удовлетворяет значение $E_m = 3,2 \times 10^8 \text{ В м}^{-1}$, чему соответствует $s = 2,5$).

Из представлений, развитых Л. Онзагером [16], следует зависимость

$$\Phi(X) = b \frac{1}{1 + 3(b-1)(1/X)(\coth X - 1/X)},$$

где b — кратность снижения диэлектрической проницаемости при достижении максимального поля в условиях опыта.

Безразмерная дифференциальная емкость двойного слоя определяется равенством $G_d = G_i + x dG_i/dx$. Размерные емкости составляют: $C_i = (\varepsilon_0 \varepsilon_{vm}/\zeta z_0) G_i = |q/\eta|$, $C_d = (\varepsilon_0 \varepsilon_{vm}/\zeta z_0) G_d = |dq/d\eta|$. Предельная кривая $G_i(x, 0)$ с $a = 0$ образует склон, на который ложатся кривые конечных концентраций $a = 1$ (10^{-2} М), $0,1$ (10^{-4} М), ... ($[M] = \text{моль л}^{-1}$). Этот склон ограничивает полуширину минимума емкости критическим потенциалом

$$x_c = 2, \quad \eta_c = 4 \frac{kT}{ne}, \quad (7.9)$$

$$G_i(x, 0) = 1 + (1-x)^{-1} \text{ при } x \geq 2, \quad (7.10)$$

$$G_i(x, 0) \equiv 0 \text{ при } x < 2, \quad (7.11)$$

$\eta_c = 0,1 \text{ В}$ для $n = 1$ и $T = 273 \text{ К}$.

В тех же условиях классическое выражение для интегральной емкости имеет вид (рис. 8в)

$$\tilde{G}_i(x, a) = \left(1 + \frac{x}{a \sinh x}\right)^{-1}. \quad (7.12)$$

В отличие от классической теории и ее модификаций уравнение (7.8) обнаруживает следующие свойства двойного слоя: 1) выше критического потенциала емкость остается конечной при снижении концентрации до нуля, 2) для любого фиксированного заряда приращение потенциала при разбавлении ограничено критической величиной ($x_c = 2$, $\eta_c = 0,1 \text{ В}$ вместо классической бесконечности, рис. 8в, г). В диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^{-4} М классический рост потенциала превосходит действительный в 2 раза и более в зависимости от заряда. При $x = 0$ (точка нулевого заряда) уравнения (7.8) и (7.12) дают одинаковый результат.

В режиме переменного тока измеряется дифференциальная емкость $G_d = G_i + x dG_i/dx$. Рассчитанные кривые пересекаются в точке перегиба вблизи критического значения $x_c = 2$, $\eta_c = 0,1 \text{ В}$ (рис. 9а, б). Отсюда следует, что ширина минимума дифференциальной емкости при разбавлении остается постоянной. Это асимптотическое свойство выполнено при концентрациях ниже $0,1 \text{ М}$.

Опыты с растворами 10^{-2} и 10^{-3} М показывают, что координата точки перегиба емкости (полуширина минимума) равна критическому потенциалу с точностью 20 % при полном отсутствии подгоночных параметров в выводе уравнения $\eta_c = 4kT/ne$.

Согласие этого уравнения с опытом интересно в том отношении, что в правую часть кроме температуры T и целого числа n входят только фундаментальные константы: квант заряда e и постоянная Больцмана k ; слева же стоит один специальный параметр двойного слоя η_c , который может быть с достаточным приближением

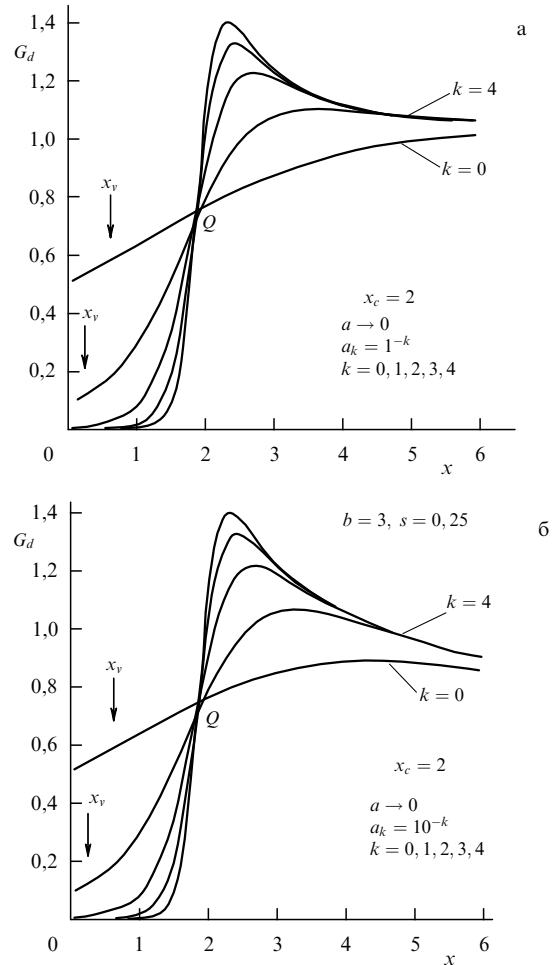


Рис. 9. Дифференциальная емкость G_d двойного слоя как функция потенциала x при разных значениях концентрации a^2 раствора: (а) без влияния поля на диэлектрическую проницаемость раствора ($\Phi \equiv 1$), (б) с влиянием поля. Ниже $0,1 \text{ М}$ независимо от концентрации кривые пересекаются практически в общей точке перегиба, соответствующей критическому потенциалу. Условия — те же, что на рис. 8.

измерен. Отсюда следует квантовое происхождение минимума емкости, а также справедливость уравнения (7.4): в диффузном двойном слое сила притяжения избыточного дискретного заряда к границе раздела убывает обратно пропорционально расстоянию до этой границы.

Практическое значение уравнения (7.4) заключается в том, что оно дает простой и независимый подход к описанию двойного слоя на границе раствора с металлом, с биологической мембраной либо с другой, несмешивающейся, жидкостью. При заданном перепаде потенциала на границе должна существовать определенная связь между средней силой притяжения дискретного заряда и расстоянием. Это утверждение не противоречит принципу сохранения энергии и подтверждается экспериментом. Задание потенциала исключает независимое влияние сил изображения по той же причине, что и между двумя пластинами конденсатора.

Импульсный рост поверхности. Наряду с соответствием между минимумом емкости и критическим потенциалом на опыте может быть проверено также другое следствие эффекта спонтанной конденсации — асимптотическая независимость заряда двойного слоя от концентрации при увеличении потенциала в надкри-

тической области ($x > 2$, $\eta > 0,1$ В). Это осуществимо, например, для концентраций 10^{-2} и 10^{-4} М, чему на рис. 8 соответствуют кривые с параметрами $a = 1$ и $a = 0,1$.

Для указанных концентраций новая и классическая теории дают сильно различающиеся отношения зарядов при потенциале $x = 4$ ($\eta = 0,2$ В). На кривых заряд–потенциал (рис. 8б,г) точки с $x = 4$ обозначены как $P(a = 1, c = 10^{-2}$ М) и $R(a = 0,1, c = 10^{-4}$ М). Отношение $Q_c(R)/Q_c(P)$ составляет 0,91 по новой теории и 0,46 по классической. В литературе, однако, нет прямых экспериментальных данных о заряде двойного слоя в сильно разбавленных растворах (10^{-4} М и ниже) из-за трудности их получения традиционными методами.

Простое решение данной проблемы состоит в использовании импульсного роста поверхности раздела фаз. При инъекции дозированного количества ртути ее мениск из канала капилляра за 0,1 с расширяется до стационарной капли (рис. 2б). В период роста и после него регистрируется ток заряжения капли до заданного исходного потенциала (рис. 10). Искомый заряд равен площади под кривой ток–время (за вычетом относительно малого остаточного тока, определенного по разности ординат начала и конца осциллограммы).

Найденное из представленных данных отношение зарядов для растворов 10^{-4} и 10^{-2} М при $\eta = 0,2$ В равно 0,8. Эта величина указывает на существование эффекта спонтанной конденсации, сильно ослабляющего и в пределе устраняющего влияние концентрации.

Она заведомо больше отношения зарядов, предсказываемого классической теорией. При более высоком потенциале $\eta = 0,5$ В заряды электрода, измеренные в растворах 10^{-4} и 10^{-2} М, практически одинаковы (9 мкКл см $^{-2}$).

8. Ступени адсорбции при исключении узлов волновой функции

Проблема водорода в элементе Вольта интересовала многих исследователей. В 1797 г., после посещения лаборатории Вольта, Гумбольдт описал опыт с контактом двух металлов в водном растворе и выделением газа на одном из них. При длительном использовании батарей накопление газообразного водорода повышало внутреннее сопротивление источника. Для исключения этого эффекта Джоуль предложил вращающийся электрод.

В развитие работы Риттера 1803 г. о возможности аккумулировать электричество путем электролиза

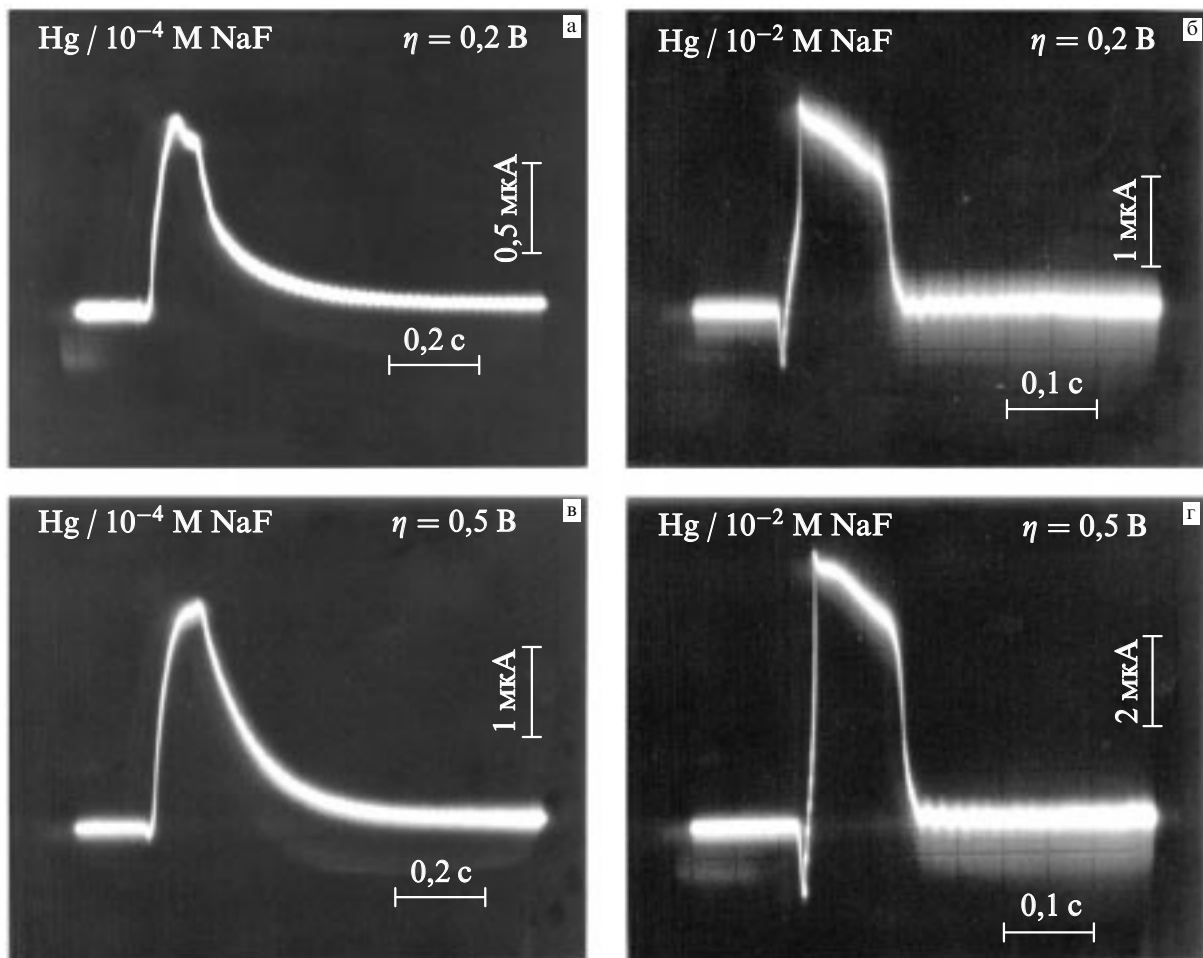


Рис. 10. Осциллограммы ток–время при импульсном росте поверхности ртутного электрода в водных растворах 10^{-4} (а, в) и 10^{-2} М (б, г) NaF на удалении 0,2 и 0,5 В от потенциала нулевого заряда в катодном направлении. Противоположные двукратные изменения масштабов тока и времени оставляют масштаб площади без изменения, что обеспечивает прямое сравнение зарядов. Рост происходит от мениска в канале капилляра с диаметром 0,4 мм до капли в форме шарового сегмента высотой 1,2 мм, диаметром 1,5 мм и открытой площадью $5,8 \pm 0,1$ мм 2 ; 20°C, атмосфера аргона. Отрицательный всплеск тока вызван начальным сокращением мениска.

В. Гров [34] в 1839 г. исследовал обратный ток после электролиза с выделением водорода и кислорода в сосуде с платиновыми электродами. Аккумулятор замкнут по отношению к реагирующим веществам. Особенность системы Грова — возможность подачи газообразных или иных реагентов извне. Это подсказывало новый принцип получения электроэнергии — за счет непосредственного контакта топлива с электродами. Вместо сгорания водорода в кислороде они взаимодействовали более экономично. Аналогичен принцип преобразования энергии в живых организмах. Топливные элементы стали предметом исследований в начале XX века и в настоящее время это одна из основных перспектив энергетики (к.п.д. 70 % и экологическая чистота). Основное требование к материалу электрода — способность адсорбировать атомарный водород, так как распад молекулы H_2 облегчает ее ионизацию при протекании обратного тока.

Указание на роль адсорбции при электролизе есть в трактате Максвелла: "Ясно, что эти пузырьки не дают жидкости соприкасаться с металлом и увеличивают сопротивление цепи. Но кроме видимых пузырьков определенно существует также тонкий слой водорода, по-видимому, не в свободном состоянии, прилегающий к металлу. Мы видели, что это покрытие может создавать электродвижущую силу, действующую в противоположном направлении" [2, § 272].

Модель неоднородного монослоя из двух сортов атомов. При исследовании адсорбции проще использовать переход ионов водорода из раствора в состояние адсорбированных атомов. Такое заряджение поверхности происходит до начала выделения газообразного водорода и обнаруживает немонотонность. На платине при линейном изменении потенциала ток заряджения проходит через два последовательных максимума [35] при любой кристаллографической ориентации поверхности.

За последние 50 лет интерпретация этого явления не изменилась [36]: "It is well known that H-atom electroadsorption on Pt results mainly in the formation of two different adsorbates, namely, the weakly and strongly adsorbed H-atom" (1996 г.). Согласно принятой интерпретации на поверхности металла существует два сорта мест. Сначала заполняются места одного сорта (партер), потом другого (бельэтаж). При покрытии всей поверхности ("театр полон...") на ней присутствуют и различимы оба сорта адсорбированных атомов. В работе [36] состав монослоя H на Pt (100) рассчитан методом молекулярных орбиталей и представлен следующей пропорцией: только около половины (7/16) внешних атомов платины покрыты атомами H, тогда как остальные атомы H расположены в углублениях и связаны с внутренними атомами платины, оставляя соответствующие им внешние атомы платины свободными.

По-видимому, как это нередко бывает, результат данной теории был предопределен общепринятой точкой зрения. Экспериментальные факты, однако, показывают, что не половина, а все внешние атомы платины одинаково покрыты атомами водорода при монослойном их количестве.

Независимые сведения об адсорбции водорода были получены на основе данных о влиянии этого процесса на поверхностное натяжение платины, иридия и родия [14, 37, 38]. Использованы прокатанные и подвергнутые отжигу листы и фольга из платины и родия с ориентацией поверхности (100), что согласуется с количеством

водорода, адсорбированным в монослой, и воспроизводимостью поверхности после анодного окисления с рекристаллизацией при катодном восстановлении оксида. В опытах (рис. 11–13) регистрировались осциллограммы: $\partial\gamma/\partial q - E$, $|\partial\gamma/\partial q| - E$, $\partial\delta/\partial q - E$, где γ — поверхностное натяжение твердого электрода (платина), $\delta = V/S_e$ — эффективная толщина электрода, включающая переменную толщину адсорбированного слоя, V — объем системы электрод–раствор, S_e — истинная площадь электрода, $q = Q/S_e$, Q — заряд, сообщенный электроду, E — потенциал электрода относительно равновесного водородного электрода.

Однородное ступенчатое удлинение адсорбционной связи. Два максимума плотности тока j адсорбции водорода на платине совпадают по оси потенциалов с двумя минимумами производной поверхностного натяжения $\partial\gamma/\partial q$ (рис. 11, T_{21} и T_{10} при $E_{21} = 0,25$ В и $E_{10} = 0,13$ В). Реакция $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ может быть заторможена повышением частоты тока и охлаждением. При 10 кГц и -29°C (рис. 11б) переменная составляющая притока атомов водорода из раствора на поверхность многократно снижена, что эквивалентно ее практическому исключению. Однако оба минимума на осциллограмме поверхностного натяжения остаются. Отсюда следует, что они выражают переходы между состояниями водорода в пределах самой поверхности. Два перехода, T_{21} и T_{10} , совершаются между тремя состояниями адсорбированного атома водорода: H(2), H(1), H(0) в порядке роста заполнения. Аналогичные процессы наблюдаются на иридии (два перехода) и родии (один переход T_{10} , рис. 11в). Данные поверхностного натяжения не укладываются в "модель двух сортов".

Методом электрокапиллярного расширения [37] зарегистрирован ультразвук, излучаемый поверхностью платины с адсорбированным на ней водородом (см. рис. 13). Переменный ток пропускается между двумя электродами, расположенными в смежных узлах смещения. Удвоенные колебания давления воспринимаются пьезоэлементом под дном сосуда. Эталон — тепловое расширение раствора при пропускании переменного тока между двумя электродами в одном узле смещения. Таким путем измерены колебания объема адсорбированного слоя атомов водорода. Будучи отнесены к части поверхности, заполненной при потенциале пика каждого перехода (E_{21} и E_{10}), они дают ступени удлинения электронного облака, обеспечивающего связь Pt–H. Обе ступени оказались приблизительно одинаковыми — по 0,2 А.

Вид кривых поверхностного натяжения в области адсорбции водорода не меняется при увеличении концентрации H_2SO_4 от 1 до 18 М (практически без воды), что указывает на отсутствие искажений со стороны раствора.

Ступени без перекрытия. Выразительно влияние частоты тока (см. рис. 12). На кривых $\partial\gamma/\partial q - E$, снятых одновременно на двух частотах (при 2,9 и 25,0 кГц), интервалы независимости от частоты чередуются с интервалами сильной зависимости. Это важный экспериментальный факт. Из него однозначно следует отсутствие перекрытия между переходами H(2)–H(1) и H(1)–H(0): они разделены интервалами независимости от частоты. Это доказывает, что переходы завершены в пределах интервалов зависимости. Из завершенности переходов следует однородность состояния всех адсорби-

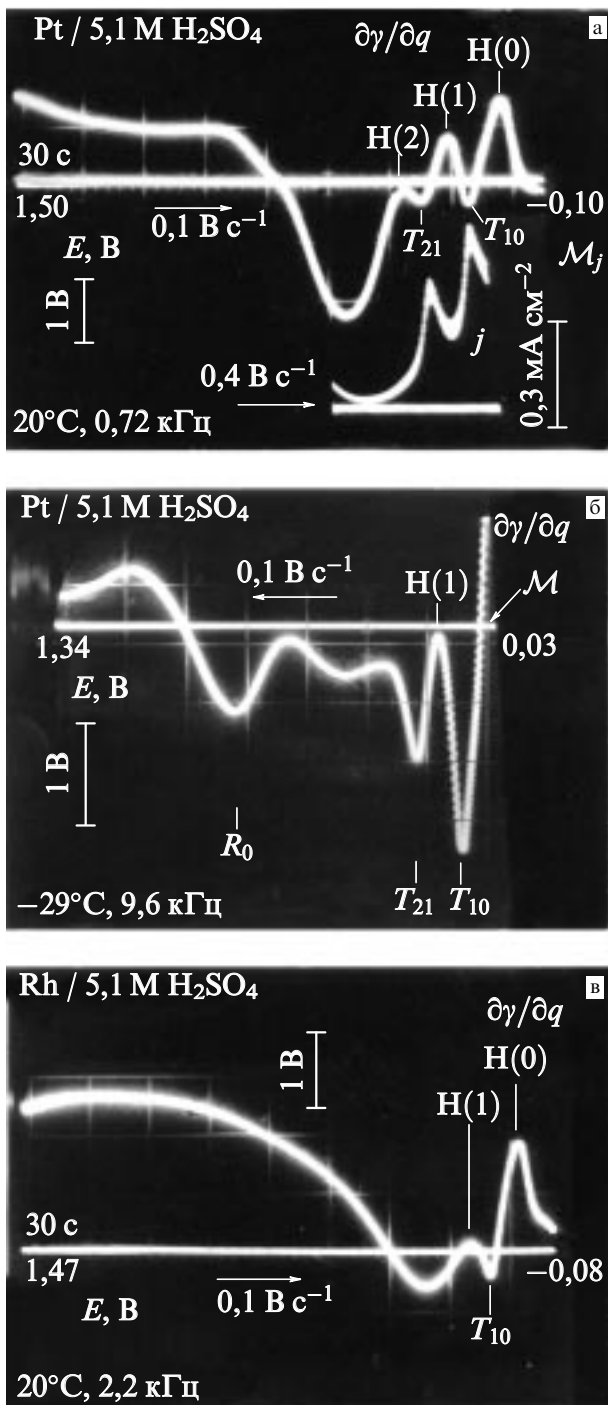


Рис. 11. Эффект ступенчатого сужения волновой d -функции металла с ростом поля двойного слоя при адсорбции водорода. Соответствие между числом внутренних узлов функции (два на платине и один на родии) и числом минимумов производной поверхностного натяжения $\partial\gamma/\partial q$ (T_{21} и T_{10}) при адсорбции водорода из раствора серной кислоты (100); линейное изменение потенциала E электрода (относительно равновесного водородного электрода (РВЭ)), j — плотность тока разряда ионов водорода. Колебания плотности заряда q электрода заданы переменным током с указанными частотами; выдержка 30 с при начальном потенциале (а, в). M — место изменения наклона при достижении монослоя.

рованных атомов до и после переходов: на первом интервале независимости (в окрестности $E = 0,45$ В) возможно только состояние $H(2)$, на втором интервале

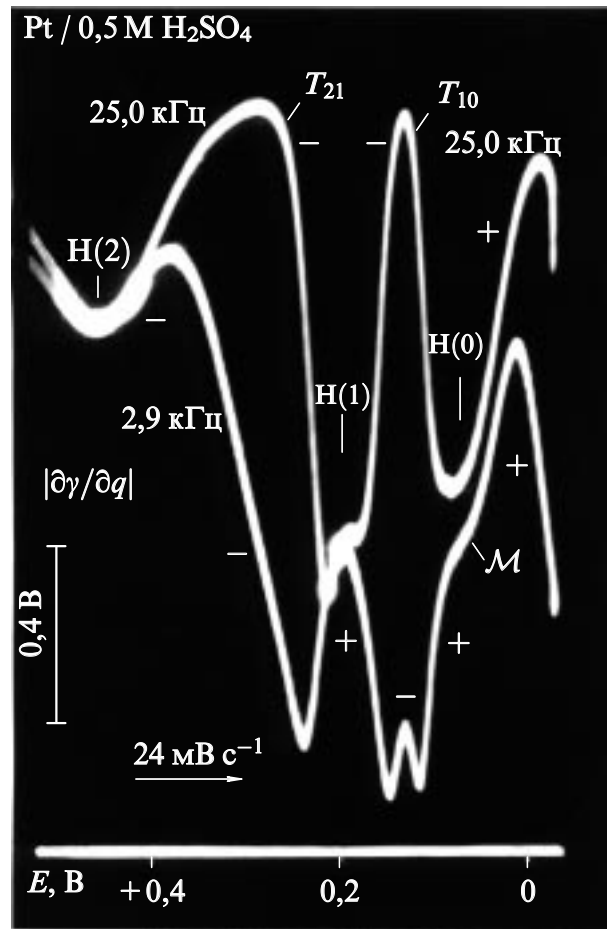


Рис. 12. Производная поверхностного натяжения платины $|\partial\gamma/\partial q|$ на двух частотах переменного тока одновременно при одной развертке потенциала E платинового электрода в области адсорбции водорода из раствора серной кислоты; ориентация поверхности (100). Чередование участков зависимости и независимости от частоты: $H(2)$, $H(1)$, $H(0)$ — независимость, T_{21} , T_{10} — зависимость; E — в шкале РВЭ. Показаны знаки и место M достижения монослоя.

(в окрестности $E = 0,20$ В) — только состояние $H(1)$, на третьем интервале, включающем образование монослоя при $E = 0,05$ В, — только состояние $H(0)$.

В опыте фиксирован переменный ток и вместе с ним амплитуда плотности заряда электрода Δq , которая определяет в электрических единицах количество водорода, поступающего из раствора в одно из состояний, если потенциал соответствует участку независимости, $H^+ + e^- \rightarrow H(0)$, $H(1)$, $H(2)$. При переходах, т.е. с ростом заполнения, отталкивание, создаваемое вдоль поверхности одним атомом водорода, резко падает. На участках переходов поверхностное натяжение твердой платины аномально увеличивается с ростом поверхностной концентрации водорода (обычной считается обратная зависимость). Вклад водорода в поверхностное натяжение может быть представлен в электрических единицах как функция $\Gamma(E)$ со ступенчатыми спадами в окрестности потенциалов перехода $E_{21} = 0,25$ В и $E_{10} = 0,12$ В. При этом

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} \approx -\Gamma - q \frac{\partial E}{\partial q} \frac{\partial \Gamma}{\partial E}. \quad (8.1)$$

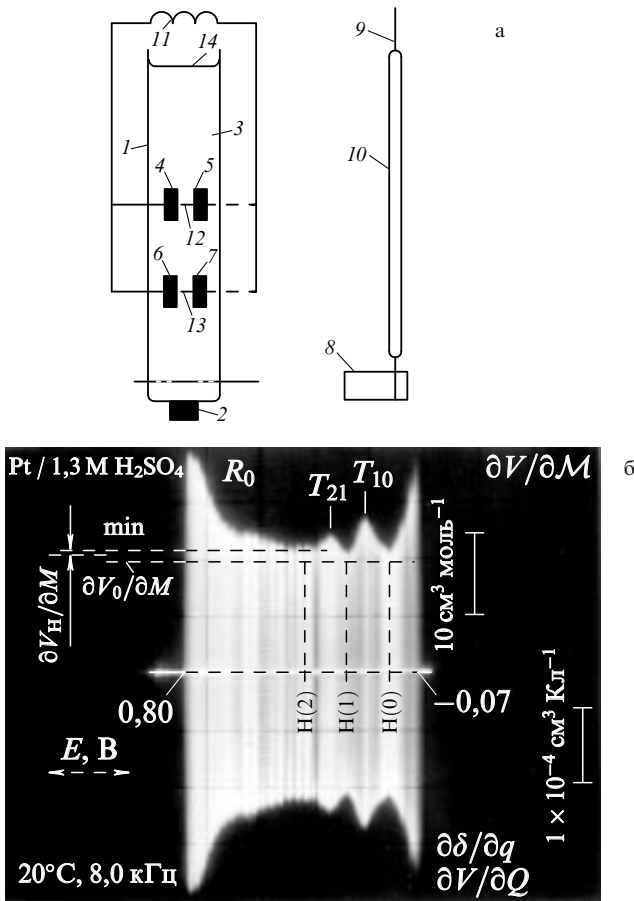


Рис. 13. Эффект ступенчатого удлинения волновой d-функции металла: (а) прибор для регистрации эффекта, (б) удлинение волновой функции по мере адсорбции водорода на платине в виде экстремумов производной толщины межфазного слоя по плотности заряда $\partial\delta/\partial q$ как функции потенциала E (шкала РВЭ); ориентация поверхности (100); 1 — сосуд, 2 — пьезоэлемент, 3 — раствор, 4, 5 и 6, 7 — пары электродов из исследуемого металла (платина), 8 — пластина каждого электрода, 9 — токовывод, 10 — стеклянная трубка, 11 — вторичная обмотка трансформатора, 12, 13 — узлы смещения раствора, 14 — уровень раствора в сосуде. $\partial\delta/\partial q = -\partial V/\partial Q \approx -(\partial V/\partial M)/F$, где M — количество адсорбированного водорода, F — число Фарадея; $\partial V_0/\partial M \approx \text{const}$ — фон смещения центра масс раствора при пропускании переменного тока, $\partial V_H/\partial M \approx \text{const}$ — вклад приращения объема при разряде иона водорода.

На удалении от потенциалов перехода член $\partial\Gamma/\partial E$ мали

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} \approx -\Gamma \tag{8.2}$$

независимо от частоты, которая не влияет на вклад атома водорода в γ . В окрестности потенциалов перехода величина $\partial\Gamma/\partial E$ становится значительной, а $\partial E/\partial q$ возрастает с частотой из-за падения емкости $\partial q/\partial E$ (при фиксированной амплитуде потенциала ΔE успевало бы разрядиться меньше ионов). Поэтому на высоких частотах

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} \approx -q \frac{\partial E}{\partial q} \frac{\partial\Gamma}{\partial E}, \tag{8.3}$$

что выражается экстремумами, высота которых увеличивается с ростом частоты (минимумы $\partial\gamma/\partial q$ либо

максимумы $|\partial\gamma/\partial q|$). При разряде ионов водорода до адсорбированного состояния электроду сообщается отрицательный заряд. Множитель q (с обратным знаком) выражает количество водорода, который находится на поверхности при потенциале перехода. Интервал адсорбции находится между $E = 0,5$ В (нет водорода) и $E = 0,05$ В (монослой).

В условиях, когда две ступени изменения размеров электронного облака приблизительно равны, должны быть одинаковы изменения вкладов: $(\partial\Gamma/\partial E)_{21} \approx (\partial\Gamma/\partial E)_{10}$, где индексы соответствуют потенциалам E_{21} и E_{10} минимумов. При этом отношение глубин минимумов составляет

$$\frac{(\partial\gamma/\partial q)_{10}}{(\partial\gamma/\partial q)_{21}} = \frac{q_{10}(\partial q/\partial E)_{21}}{q_{21}(\partial q/\partial E)_{10}}. \tag{8.4}$$

Из данных о плотности тока заряжения j (рис. 11а) $q_{10}/q_{21} = 2,8$ (по площади под кривой тока) и $(\partial q/\partial E)_{21}/(\partial q/\partial E)_{10} = 0,66$ (отношение максимальных емкостей, приблизительно сохраняющееся с ростом частоты). Отсюда $(\partial\gamma/\partial q)_{10}/(\partial\gamma/\partial q)_{21} = 1,9$, тогда как в опыте с заторможенной адсорбцией (рис. 11б) это отношение равно 1,70.

В условиях практически полного торможения разряда ионов водорода (рис. 11б, частота + охлаждение) экстремумы T_{21} и T_{10} разделены участком Н(1), доходящим почти до нуля (поступление новых атомов на поверхность мало). Это дополнительное свидетельство того, что переходы не перекрываются и завершены (каждый по отдельности) всеми присутствующими на поверхности атомами водорода.

Оба перехода выражаются в удлинении связывающего электронного облака по нормали к поверхности металла, что в случае водорода близко к увеличению расстояния между центрами атомов водорода и платины. В монослой все атомы водорода занимают одинаковые положения на поверхности металла.

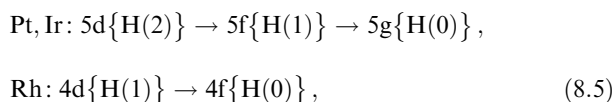
Достижение монослоя при покрытии внешних атомов металла выражено на осциллограммах (в частности, крутой подъем, начало которого указано стрелкой M на рис. 11 и 12). При дальнейшем катодном сдвиге потенциала адсорбция водорода продолжается, но с участием атомов следующего по глубине слоя металла.

В сочетании с уравнением (3.2) данные о поверхностном натяжении, полученные до монослойного заполнения, показывают, что в каждом из состояний (участки независимости от частоты) при упругом растяжении поверхности количество атомов водорода на единицу площади увеличивается ($\partial q/\partial\Omega < 0$): связь Pt–H усиливается при удалении атомов платины друг от друга. Это возможно, если атом Н связан непосредственно только с одним атомом Pt и расположен соответственно над ним.

Изменение числа узлов волновой функции. Свойство всех адсорбированных атомов находиться в одинаковом состоянии при частичном заполнении поверхности и коллективно менять это состояние указывает на их взаимную связь через d-зону поверхности металла. Ввиду относительно слабого перекрытия d-функций они, в основном, сохраняют ту же форму, что и в изолированных атомах металла, если отсутствуют значительные внешние возмущения.

Примечательно совпадение между числом адсорбционных переходов и числом конечных узлов радиальной

компоненты волновой d -функции металла: на родии — один переход и один узел $4d$ -функции, на платине, а также иридии — два перехода и два узла $5d$ -функции. В сочетании с экспериментальными данными это указывает на следующий механизм адсорбции водорода. Начальное состояние образовано перекрытием $1s$ -функции атома водорода с d -функцией поверхностного атома металла, имеющей один (Rh) либо два (Pt, Ir) узла. С ростом заполнения и скачка потенциала узлы связывающей волновой функции металла последовательно исчезают и она принимает формы:



где в круглых скобках указано число конечных радиальных узлов, соответствующее определенному состоянию адсорбированного водорода (рис. 14). Радиальный узел на бесконечности, обязательный для всех волновых функций, остается неприкосновенным. Состояние без внутренних узлов является естественным пределом, так как дальнейшая эволюция волновой функции с сохранением ее симметрии потребовала бы увеличения главного квантового числа.

Для основного состояния изолированного атома металла указанные формы волновой функции не характерны и возникают здесь как результат влияния поля двойного слоя на связывающую электронную пару, включающую s -электрон водорода. Опыт (рис. 11б), в котором переходы совершаются при неизменном общем количестве адсорбированных атомов, указывает на определяющую роль поля двойного слоя. Дискретное удлинение связи происходило бы с ростом поля даже при наличии на поверхности металла только одного адсорбированного атома водорода. От заполнения поверхности зависит соотношение вкладов ионной атмосферы и диполей Pt–H в поле двойного слоя. При адсорбции

водорода из газовой среды вклад диполей является основным.

Рассматриваемое явление отличается от расщепления термов в поле лигандов при образовании комплексов металлов. Поле лиганда воздействует на ион металла, снимает вырождение уровней, но не является внешним фактором, способным дискретно изменить состояние образовавшегося комплексного соединения. Электронные переходы между уровнями термина возможны при воздействии дополнительного фактора — излучения. Аналогичную роль выполняют поля взаимодействующих частиц при образовании кластерных ионов [39].

При адсорбции водорода ион металла экранирован от воздействия поля двойного слоя, а дискретная смена состояния адсорбированного атома является реакцией на изменение поля как внешнего фактора, сообщающего поверхностному соединению металл–водород (Pt–H, Rh–H) дополнительную энергию. В интервале потенциалов между переходами энергия поверхностного соединения увеличивается с ростом поля непрерывно. Интервалы между дискретными энергетическими уровнями, найденные по ширине основания наблюдаемых пиков, близки к 0,1 эВ. Соответствующие линии оптического спектра данных металлов лежат в далекой инфракрасной области (волновое число порядка 1000 см^{-1}) и, по-видимому, трудно различимы среди сотен других линий.

О пространственной деформации волновых функций в ряду d – f – g можно качественно судить по их угловой составляющей $Y_{l0}(\theta)$ (при нулевом магнитном квантовом числе), известной для атома водорода [40]. С ростом орбитального квантового числа $l = 2, 3, 4$ возрастает ее длина $Y_{l0}(0)$ вдоль оси $\theta = 0$ и уменьшается угол $2\theta_{l0}$, образуемый основным лепестком в начале полярных координат (в центре атома): d — $Y_{20}(0) = 0,631$, $\theta_{20} = 55^\circ$; f — $Y_{30}(0) = 0,746$, $\theta_{30} = 39^\circ$; g — $Y_{40} = 0,846$, $\theta_{40} = 30^\circ$. При определенном виде радиальной составляющей данный ряд значений эквивалентен удлинению

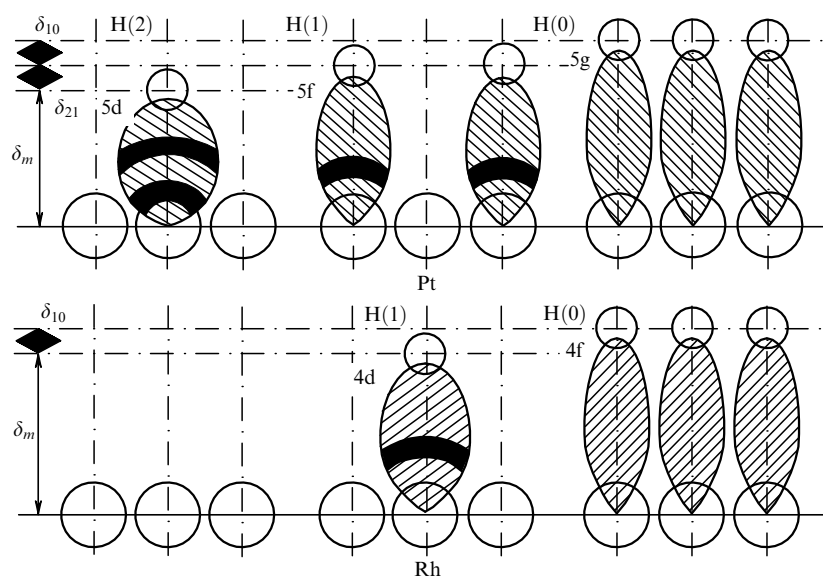


Рис. 14. Схема последовательного исключения узлов волновой функции поверхностных атомов металла по мере роста количества адсорбированных атомов водорода и поля двойного слоя. Две ступени удлинения связи металл–водород $\delta_{21} \approx \delta_{10} \approx 0,2 \text{ \AA}$ на платине и одна ступень δ_{10} на родии; δ_m — исходные длины связи. Показана эволюция центральных лепестков волновых функций (для равного нулю магнитного квантового числа) при допущении о малости перекрытия этих функций) у смежных атомов металла.

связывающей орбитали и сокращению ее поперечных размеров с ростом орбитального момента.

У платины и родия с количеством d-электронов более пяти поле, создаваемое атомным остатком, можно считать близким к сферически симметричному и использовать водородоподобную форму угловой составляющей d-функции. Значительное сходство приведенных здесь осциллограмм двух металлов подтверждает существенную роль формы угловой составляющей в расматриваемом явлении.

В отношении радиальной составляющей могут быть сделаны только качественные оценки для иллюстрации физического смысла наблюдаемой деформации волновых функций. Они основаны на представлениях об экранировочном заряде внутренних электронов σ_{nl} и квантовом дефекте δ_{nl} [41]. В состоянии с главным квантовым числом n среднее расстояние электрона от ядра с зарядом Z может быть представлено в виде

$$r_{nl} = \frac{a_1 [3(n - \delta_{nl})^2 - l(l + 1)]}{2(Z - \sigma_{nl})}, \quad (8.6)$$

где a_1 — борковский радиус. У водорода $\delta_{nl} = \sigma_{nl} = 0$, $Z = 1$, вследствие чего r_{nl} при $n = \text{const}$ уменьшается с ростом l , т.е. в ряду s–p–d–f–g. В случае более тяжелых атомов положение меняется. С ростом орбитального момента снижается вероятность нахождения электрона в области атомного остатка, что приводит к уменьшению квантового дефекта δ_{nl} и увеличению экранирующего заряда σ_{nl} . При $n = \text{const}$ оба эти фактора содействуют увеличению r_{nl} с ростом l и оказываются сильнее влияния члена $l(l + 1)$.

Оба вида деформации волновой функции достоверно обнаружены в опытах. Удлинение адсорбционной связи двумя ступенями по 0,2 А увеличивает объем электрода и дает два отрицательных пика на осциллограммах $\partial\delta/\partial q$ (см. рис. 13). Сокращение поперечного размера связывающей орбитали уменьшает взаимное отталкивание электронных пар смежных орбиталей и увеличивает этим поверхностное натяжение твердого металла, что выражается в двух отрицательных пиках на осциллограммах $\partial\gamma/\partial q$ (см. рис. 11а, б, а также рис. 12, где дано $|\partial\gamma/\partial q|$). Из совпадения знаков $\partial\delta/\partial q < 0$ и $\partial\gamma/\partial q < 0$, наблюдаемого при каждом переходе, следует соответствие

$$\{\Delta\delta > 0\} \rightarrow \{\Delta\gamma > 0\}, \quad (8.7)$$

согласно которому удлинение связывающего электронного облака сопровождается его поперечным сжатием (см. рис. 14).

Близость величин последовательных деформаций волновой функции — причина приблизительно одинакового вклада переходов Н(2)–Н(1) и Н(1)–Н(0) в уменьшение поверхностного натяжения и в увеличение объема (удлинение связи $\delta_{21} \approx \delta_{10} \approx 0,2$ А в каждом переходе на платине). Для оценки относительного удлинения d-орбитали может быть приближенно использован известный атомный радиус платины $r_0 = 1,387$ А. Тогда из опыта $\delta_{21}/r_{52} \approx \delta_{21}/r_0 \approx 0,144$. Соответствующая деформация угловой компоненты $[Y_{30}(0) - Y_{20}(0)]/Y_{20}(0) = 0,182$. На следующей ступени удлинения $[Y_{40}(0) - Y_{30}(0)]/Y_{30}(0) = 0,134$.

Ввиду близости ступеней удлинения отдельной связи Pt–Н высоты последовательных пиков на осциллограммах определяются, главным образом, числом атомов водорода, присутствующих на поверхности при потенциале соответствующего пика. Обусловленное ростом заполнения превосходство второго пика над первым является еще одним подтверждением излагаемого механизма адсорбции. Экспериментальные факты, в том числе прямые измерения деформации независимыми методами, указывают на дискретное изменение геометрии волновой функции, и нет ни одного аргумента, который бы противоречил этому.

Аналогия с театром как моделью двух сортов мест может быть использована здесь для иллюстрации коллективного характера адсорбционных переходов и сопоставления возможностей экспериментальных средств. Метод тока регистрирует разряд ионов водорода, т.е. их *поступление из раствора на поверхность*. Он как бы стоит у входа в театр и считает вошедших. Если никто не входит (или входящих мало), ему не известно, что происходит внутри театра. Метод натяжения на любой частоте регистрирует *состояние поверхности*. Он находится внутри театра и видит, что доступен только партер в виде ровной площадки. Те, кто вошел вначале, ложатся на пол. В какой-то момент становится тесно и все усаживаются. Когда опять становится тесно, все одновременно встают, давая место вновь прибывшим, которые тоже стоят. К началу спектакля все одинаково стоят в партере и невозможно определить, кто пришел раньше.

Чтобы все встали, достаточно прихода одного зрителя, для которого не осталось места. Ток замечает проход одного зрителя и не отличает этого малозначительного в его представлении события от прохода предыдущего зрителя. Для натяжения и всех, кто находится внутри театра, приход второго зрителя — крупное событие и не идет ни в какое сравнение с приходом первого.

Описанная аналогия сильно упрощена. В реальных условиях наступление тесноты и ее устранение являются следствием происходящего. Причиной поперечного сужения каждой орбитали служит не столько ощущение тесноты, сколько переход в возбужденное состояние при поглощении определенной доли возрастающей энергии двойного слоя. Вместе с тем теснота регистрируется. Ее устранение проявляется как ступенчатый подъем поверхностного натяжения, производная от которого имеет вид изолированного пика.

Из разобшенности пиков следует, в конечном счете, однородность монослоя. Методы поверхностного натяжения и электрокапиллярного расширения дополняют друг друга в том, что отражают изменение волновой функции в двух проекциях — вдоль поверхности металла и по нормали к ней. В совокупности они дают абстрактный стереографический портрет этого квантового объекта, разделенного узлами.

9. Необратимое покрытие с памятью

Дискретные явления, наблюдаемые при адсорбции водорода, имеют отношение также к более общей проблеме, касающейся электронных конфигураций тяжелых атомов в их соединениях. Эффекты, аналогичные описанным, могут оказаться существенными при адсорбции других веществ.

Адсорбция водорода делает их непосредственно наблюдаемыми благодаря динамике последовательных превращений. В более сложных случаях динамика может быть скрыта от наблюдения по той причине, что изменение числа узлов волновой функции происходит сразу при образовании соединения, в гомогенной фазе или на поверхности раздела. По сравнению с объемом конденсированной фазы поверхность имеет определенные преимущества для деформации волновой функции ввиду возможности свободного перемещения по нормали. Признаки двухступенчатого изменения длины связи обнаружены при адсорбции атома фтора на ртути из водного раствора NaF: две волны емкости и $\partial\gamma/\partial q$ до достижения монослоя (см. рис. 4). При этом может идти речь о переходе $6p \rightarrow 6d \rightarrow 6f$ в поверхностном соединении Hg–F.

Другим примером возможного исключения узлов волновых функций служит адсорбция кислорода на металлах. Кислородные участки осциллограмм поверхностного натяжения платины и родия близки по форме (рис. 15а, б). Адсорбция кислорода дает две особенности R_0 и R_a на платине и одну, R_0 , на родии. Это похоже на рассмотренное выше различие в области адсорбции водорода: два перехода T_{21} и T_{10} у платины и один переход T_{10} у родия. Из-за относительно большого размера атома кислорода его адсорбция на металлах более сложна, чем адсорбция водорода, и более подвержена влиянию среды. В этом смысле водород больше подходит для зондирования поверхности металла. Сравнение с кислородом дает дополнительные сведения.

Адсорбция водорода полностью обратима: ее область на осциллограммах платины и родия выделяется совпадением прямого и обратного хода луча на зависимости $|\partial\gamma/\partial q| - E$ (см. рис. 15). Адсорбция кислорода обратима только до определенного потенциала E_R (0,8 В у платины и 0,7 В у родия), соответствующего экстремуму R_0 . Он является односторонним и достигается только при возрастании E . В этих условиях приращение заряда электрода (Pt, Rh) $\Delta Q > 0$ ($\Delta q > 0$) соответствует неравенствам $\Delta\gamma < 0$ (усиление отталкивания) и $\Delta V < 0$ (уменьшение объема системы за счет уменьшения толщины межфазного слоя, см. рис. 13).

Таким образом, из опытов следует, что по мере увеличения положительного заряда поверхности металла атом кислорода обратимо вклинивается между поверхностными атомами металла. По достижении наиболее узкого места (максимум отталкивания) атом кислорода проникает в поверхностный слой металла и выходит из зоны влияния поля двойного слоя. Дальнейшее окисление металла развивается во времени, зависимость от потенциала становится слабой и необратимой, пока $E > E_R$.

Каким бы глубоким ни было окисление поверхности при высоких анодных потенциалах, возврат в катодную область $E < E_R$ воспроизводит исходное состояние поверхности. Кривые, сильно различающиеся в анодной области по степени окисления, полностью сливаются при возврате в катодную область (рис. 15а, б). Поверхность обнаруживает свойство памяти. Оно нетривиально, поскольку при достаточном окислении изменение структуры металла распространяется на глубину, превышающую монослой.

Катодное восстановление слоя оксида создает условия для рекристаллизации поверхности. Совпадение

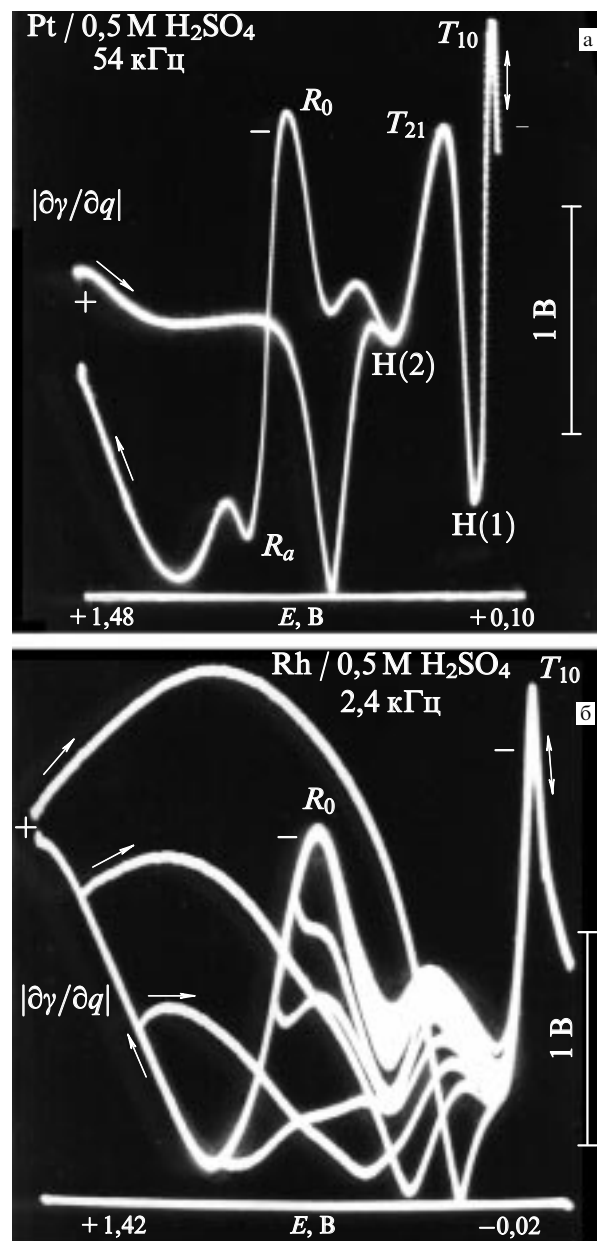


Рис. 15. Эффект памяти окисленной поверхности на осциллограммах поверхностного натяжения платины (а) и родия (б); ориентация поверхности (100). Обращает на себя внимание сходство формы обратимых пиков T_{10} и близость их положений на оси потенциалов у обоих металлов.

последовательных осциллограмм в катодной области показывает, что рекристаллизация завершена. На прокатанных и отожженных пластинах платины и родия катодные осциллограммы совпадают с первой развертки, что указывает на упорядоченность поверхности, которая сохраняется после анодной обработки.

Описанные явления показывают, что степень обратимости состояния поверхности зависит от поля двойного слоя. Необратимое анодное состояние платины и родия поддерживается полем ($E > E_R$) и разрушается при его снятии. При определенных условиях необратимость по отношению к потенциалу может быть следствием экранировки адсорбированного атома электронами металла.

10. Мембраны и их предшественники

Жизнедеятельность организмов во многом определяется электрическим током через клеточные мембраны (толщиной 50–100 Å). Он обеспечивает обмен веществ и распространение закодированных серий импульсов вдоль нервного волокна. В статье Вольта от 1800 г. есть сравнение батареи с органом электрических рыб. Угорь *Electrophorus* способен вырабатывать импульсы с напряжением 1000 В при токе 1 А. В его органе длиной более метра соединены последовательно тысячи плоских управляемых элементов с мембранами. Сложное устройство требовало специальной эволюции, которая начиналась с малых напряжений. Первоначально электрический орган не был предназначен для поражения током и служил, возможно, для ориентации.

У некоторых видов рыб обнаружена высокая чувствительность к электрическому полю в воде — с порогом 1 мкВ см^{-1} [42]. Наряду с электрорецепторами, расположенными на голове, эти рыбы имеют органы для посылки электрических сигналов, что используется для локации и общения с рыбами того же вида. Характеристики принимаемого сигнала (величина, форма и запаздывание) кодируются рецепторной клеткой в виде последовательности одинаковых по высоте импульсов потенциала.

Мембранная разность потенциалов (50–100 мВ) создается в животных клетках путем переноса ионов натрия с внутренней стороны мембраны на внешнюю. Присутствуют оба качества, которые Вольта считал основными: "la fanno un tempo stesso da *motori* e da *condensatori*" ("в данном случае это происходит благодаря *двигателям* и *конденсаторам*" — из письма, написанного в августе 1796 г.). Двигатель — "натриевый насос", конденсатор — два раствора, разделенные мембраной.

Мембрана образована двумя слоями молекул липидов, фосфатные группы которых обращены внутрь и наружу клетки. В мембрану встроены белки ферментов, нормальная работа которых возможна только при наличии определенного перепада, создаваемого избыточными ионами в растворах. Кроме того, 20 % фосфатных групп на обеих поверхностях мембраны несут отрицательный заряд, который координирует положение ферментов и влияет на концентрацию избыточных ионов. Расстояние между локализованными зарядами на поверхности мембраны близко к 20 Å. Таким образом, существенны три перепада потенциала: в самой мембране и в диффузных двойных слоях у ее поверхностей [43].

Спиральный канал липида может быть использован для свободного пролета протона, энергия которого при последующем столкновении выделяется в форме ультрафиолетового излучения [44].

Как и в случае разряда на металле (см. разделы 4, 5), энергия, приобретаемая протоном в поле мембраны, ограничена дискретностью избыточных зарядов по обе стороны мембраны. Толщина δ_m мембраны на порядок превосходит толщину двойного слоя на границе металл – раствор. Однако она по-прежнему меньше среднего расстояния λ между избыточными зарядами ионной атмосферы. При гексагональном расположении ионов оценка приводит к значению $\lambda = 145 \text{ Å}$ при обычных для мембраны параметрах $\delta_m = 50 \text{ Å}$, $\varepsilon_s = 5$ (среднее для

внутреннего и наружного участков), $C_i = 1 \text{ мкФ см}^{-2}$, $\eta = 0,1 \text{ В}$. Отсюда на основании данных раздела 5: $\theta = \lambda/\delta_m = 2,9$, $\eta_r/\eta = 0,44$, $\chi_0 = \eta_r/2\eta = 0,22$ для переноса элементарного заряда через мембрану, достаточно быстрого по сравнению с релаксацией ионной атмосферы.

При переносе протона эффект квантовой изоляции мал и $\chi \approx \chi_0$. При этом $\alpha = \vartheta + \chi \approx 0,50 + 0,22 = 0,72$, т.е. при свободном пробеге в поле мембраны протон приобретает энергию $\alpha e\eta \approx 0,072 \text{ эВ}$.

Время пролета протона $\tau_p = 2,7 \times 10^{-12} \text{ с}$, что на порядок меньше времени заполнения вакансии $\tau_v = \lambda(\rho_m + \rho_n)C_i$, где ρ_m и ρ_n — удельные сопротивления растворов внутри клетки и вне ее, превышающие 20 Ом см (при точном расчете необходимо также учесть поверхностную проводимость мембраны).

В расчетах биологических двойных слоев используются обычно распределение Больцмана и теория Гуи. Из результатов раздела 7 следует, что этот путь приводит к заниженным значениям концентрации ионов у поверхности мембраны, причем погрешность возрастает при разбавлении раствора. Последнее существенно в опытах с электрокинетическими явлениями при оценке поверхностного заряда мембраны. В растворах 10^{-3} М погрешность может достигать 100 % при определении концентрации ионов вблизи мембраны. Для более точных расчетов могли бы быть использованы уравнения раздела 7.

Наряду с мембранами специализированные цепи для переноса тока есть и внутри клеток. Распространены анаэробные бактерии, вырабатывающие водород с помощью фермента гидрогеназы. Согласно данным рентгено-структурных исследований [45] фермент наряду с белком содержит шесть кластеров сернистого железа FeS, которые объединены в цепь из четырех последовательно соединенных групп. В цепи 20 атомов железа, ее длина 50 Å. Один из концов цепи имеет в качестве лигандов молекулу H_2O и пять молекул CO. На этом конце происходит реакция $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Протоны поставляются из окружающего раствора (ионы водорода) через белковый канал. Противоположный конец цепи периодически соединяется с ферментом ферредоксином, который поставляет электроны, забирая их у глюкозы. По принципу действия аппарат бактерии похож на элемент Вольта с одним металлом и двумя растворами. Частота повторения циклов 10^6 с^{-1} , что эквивалентно плотности тока порядка 1 А см^{-2} . Одним из эффективных способов изучения каталитических свойств ферментов является их адсорбция на электродах [46].

Получение водорода было основной задачей простейших организмов на ранних этапах развития жизни. Технология этого процесса совершенствовалась в течение 2 млрд лет — от образования Земли и до конца архейской эры 2,5 млрд лет назад. Первая атмосфера Земли представляла собой смесь CO_2 , N_2 и H_2O со следами водорода [47]. Только в позднем протерозое, около 1 млрд лет назад, содержание кислорода достигло 1 % от современного и появились простейшие многоклеточные организмы.

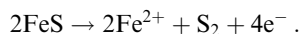
Водород всегда использовался (при участии специальных ферментов) как сильный восстановитель — в первую очередь для перевода CO_2 в углеводный фрагмент (CH_2O), а также для фиксации азота. По мере

развития организмов стадия потребления водорода последовательно сочеталась с различными методами его получения. Наиболее совершенным оказался процесс, в котором за счет энергии излучения Солнца происходит разложение воды на водород и кислород. Способные к фотосинтезу клетки — сине-зеленые водоросли — появились 3 млрд лет назад. Им предшествовали серные бактерии, добывавшие водород из газа H_2S , который выделялся вблизи вулканов.

Хотя связь водорода в H_2S значительно слабее, чем в H_2O (4,8 и 68,3 ккал \cdot моль $^{-1}$), в обоих случаях нужны специальные ферменты, которые в условиях архея разрабатывались с постоянной времени порядка 1 млн лет. Поэтому естественно предполагать, что до появления серных бактерий использовался еще один источник водорода, более доступный и непосредственный, чем вулканический газ.

В начале архея сформировалась земная кора, преобладающая часть которой находилась под океаном. Частыми были падения метеоритов, землетрясения и извержения магмы. В архейских породах известны месторождения сульфидов железа, меди, свинца, цинка с включениями золота, серебра, никеля и некоторых других металлов. Сульфиды обладают высокой проводимостью: металлической (CuS_2) либо примесной (FeS_2). Массивы различных электронных проводников, находившиеся в контакте друг с другом, залегали на дне океана, заполненного раствором 0,1 М NaCl, и время от времени обновлялись. Условия опытов Вольта были воспроизведены с достаточной полнотой и уже в то время могли привести к положительным последствиям.

Среди сульфидов наиболее распространены пирит FeS_2 (крупные золотистые кристаллы с сильным металлическим блеском) и пирротин FeS (кристаллы темно-коричневого цвета). Будучи соединены в водной среде (0,1 М NaCl), они создают э.д.с., равную 0,3 В, что близко к э.д.с. 0,4 В между железом и серебром. В ряду напряжений они занимают относительно железа следующие места: $\text{Fe}-(0,1 \text{ В})-\text{FeS}-(0,3 \text{ В})-\text{FeS}_2$ (в скобках указаны разности потенциалов), причем пирит при малых плотностях тока (до 10 мА см $^{-2}$) стоит в ряду на одном уровне с серебром. В паре FeS_2/FeS на пирите выделяется водород, который частично абсорбируется и насыщает поверхностный слой минерала, из пирротина растворяется железо:



Плотность тока невелика (от 0,1 до 1 мА см $^{-2}$ в зависимости от конвекции раствора), но достаточна, чтобы за 1 ч выделился весь водород, содержащийся в монослое клеток толщиной 1 мкм на поверхности пирита при условии, что клетки проницаемы или оставляют свободные места. Включения металлов в виде жил или вкрапленный участвовали в образовании более интенсивных источников тока. В больших массивах типа скал из различных электропроводных минералов ток мог идти через толщу воды на значительные расстояния, что приводило к накоплению водорода в порах и в абсорбированном состоянии.

Землетрясения сопровождалась быстрыми перемещениями воды в первобытном океане. Каменистое дно было наиболее защищенным местом для развития жизни. На пути образования замкнутой клетки первые

мембраны могли иметь вид оболочек, скрепленных по периметру с электропроводным минералом. При достаточном числе соседей, что снижало эффект шунтирования, каждая оболочка испытывала разность потенциалов (по схеме рис. 16), могла ее регулировать своим сопротивлением и использовать для транспорта ионов, а также соединенных с ними молекул.

В данной модели покрытие большей части поверхности минерала создавало преимущество в использовании тока. Это содействовало развитию способности мембраны к росту вдоль поверхности и к делению — для механической прочности — на отдельные участки. Полимерные цепи, имевшие наибольшую скорость роста, преобладали и совершенствовались, возобновляя покрытие после его разрушения или создавая новые покрытия в местах, куда их занесло течение...

Электрический ток был открыт на стыке физики с биологией. Современная молекулярная биология располагает обширным экспериментальным материалом о строении белков и нуклеиновых кислот. Они являются суммой атомов, и возникает надежда, что "молекулярная логика живого" может быть объяснена на основе известных законов.

Основная трудность — в поиске физических условий, при которых объединение абиогенных слагаемых дает живой объект, имеющий абстрактное содержание. В определенных пределах это содержание инвариантно, т.е. не зависит от использованного алфавита и, следовательно, первично, что существенно для устойчивости жизни.

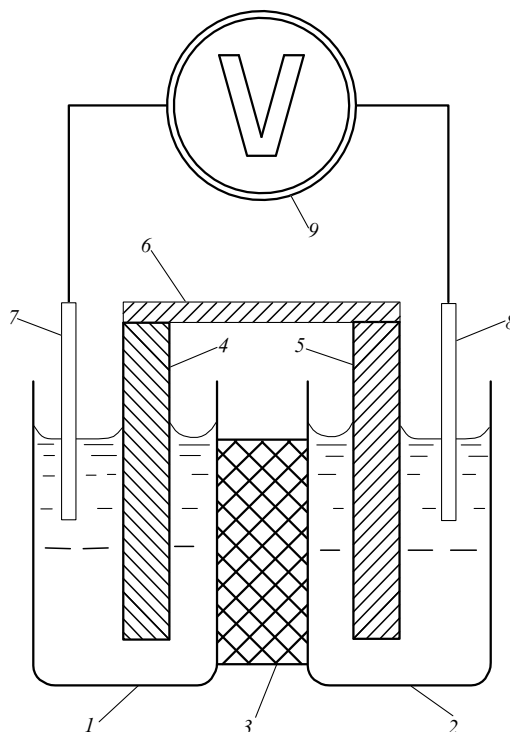


Рис. 16. Механизм образования трансмембранного потенциала в системе с контактом двух разных проводников: 1, 2 — сосуды с раствором, 3 — перегородка, имитирующая мембрану, 4, 5 — различающиеся электронные проводники (FeS_2 и FeS), 6 — шунт (любой из проводников), 7, 8 — одинаковые зонды, 9 — вольтметр, указывающий перепад потенциала в перегородке.

За 4 млрд лет эволюция живых организмов преодолела значительное расстояние, которое просматривается по размеру современных геномов [48, 49]: от 5×10^3 нуклеотидов в одноцепочечной ДНК бактериофага до 3×10^9 пар нуклеотидов в двухцепочечных ДНК лягушки и человека, 5×10^9 пар у кукурузы. Очевидно, что предел скорости эволюции, одинаково достигнутый у лягушки, человека и кукурузы, не связан с естественным отбором и определяется, следовательно, общими физическими закономерностями.

К объектам, где могут быть найдены следы этих закономерностей, относятся поверхности раздела. Помимо научного этот вопрос приобретает техническое значение. Исследование биологических систем обнаруживает перспективные направления для развития производства без ущерба для окружающей среды. Ферментативный катализ способен на несколько порядков повысить скорость реакций при снижении расхода энергии. Действие гидрогеназы — один из многих примеров.

Механизм работы подобных агрегатов труден для воспроизведения, но главным образом потому, что в него заложены неизвестные физические принципы. Структура белка поддерживается областью пространственного заряда, простейшим примером и носителем свойств которой является двойной электрический слой. Из описанных опытов со ступенчатой адсорбцией следует, что суммарное электрическое поле является существенным коллективным фактором, который способствует занятию вакантных орбиталей системы и таким путем влияет на ее конформацию.

Свойства поверхностей раздела связаны с дискретностью заряда и с пространственной локализацией энергии. Природа располагает секретами этих явлений и применяет их в максимально возможной степени. Использование всех доступных физических законов и накопление сведений о них — основной принцип логики живого, действующий сотни миллионов лет. Если в отношениях физики с биологией ситуация типа открытия тока вновь повторится, то, как можно полагать, она будет столь же неожиданной и полезной.

11. Заключение

Известные физические явления можно рассматривать как элементы некоторого пространства с установившимся базисом и свободным местом для построения новых теоретических конструкций. К концу XIX века идеалом представлялась полнота базиса, которая казалась почти достигнутой. В настоящее время расширение базиса так же актуально, как в XVIII веке, и так же нуждается в независимых экспериментальных подходах.

Спустя 200 лет открытие Вольта продолжает оставаться ярким достижением на этом пути. Выход за пределы известного базиса и увеличение размерности пространства явлений настолько очевидны, что приобретают буквальный смысл. Сила тока и ее размерность в исходном базисе отсутствовали. Сочетание металлов с раствором создало условия для исследования границы фаз. Разложение вещества током на поверхности раздела послужило основанием для далеко идущего представления о роли электрических сил в строении материи.

С прохождением тока через границу фаз всегда были связаны два круга проблем: механизм переноса заряда и состояние поверхности раздела. При анализе этих вопро-

сов в настоящей работе учтены два достаточно общих явления, обнаруженных в последнее время: квантовая изоляция разряда и спонтанная конденсация ионной атмосферы.

Доступное наблюдению квантовое запаздывание переноса энергии вдоль двойного слоя дает независимые сведения для изучения пространственно-временной структуры границы фаз и определения сорта частицы, переносящей ток. Средняя сила притяжения иона использована как альтернативный подход к теории двойного слоя, позволяющий учесть дискретность зарядов ионной атмосферы и найти критический потенциал, ограничивающий ширину минимума емкости. Сосредоточенные силы в области пространственного заряда существенны также для поддержания конформации белковых молекул.

Ввиду разнообразия и сложности поверхностных явлений их изучение все еще сталкивается с дефицитом экспериментальных средств. Изложенные результаты получены благодаря разработке новых методов, приборов, которые, по-видимому, найдут и другие применения. К методам, не имеющим аналогов, относится регистрация переменного поверхностного натяжения твердого тела. Таким путем, в частности, обнаружена ступенчатая деформация волновой функции атома металла в соединении с адсорбированным водородом.

Дискретный рост орбитального момента сопровождается вытягиванием волновой функции в направлении связи и сокращением поперечного размера, что благоприятно для увеличения количества адсорбированных на металле частиц. При дальнейших исследованиях обнаруженное явление, непосредственно наблюдаемое в двух проекциях, способно дать новые независимые сведения о природе связи на поверхности и в объеме вещества, а также о влиянии орбитального момента на геометрию волновых функций тяжелых атомов.

С развитием физики поверхностных явлений связаны перспективные исследования в области новых технологий, в частности поиск поверхностных структур для ферментативного катализа.

Автор благодарит Б.М. Смирнова за интересное обсуждение материала статьи и полезные замечания.

Список литературы

1. Volta A *Le Opere di Alessandro Volta* Vol. 1–7 (Milano: U. Hoepli, 1918–1929)
2. Максвелл Дж К *Трактат об электричестве и магнетизме* (М.: Наука, 1989)
3. *James Clerk Maxwell Commemorative Booklet* (Edinburgh: J.C.M. Foundation, 1999)
4. Galvani L *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Comentaribus* (Prag: J.G. Calve, 1973; Norwood, Conn.: Burndy Library, 1953)
5. Polvani G *Alessandro Volta* (Pisa: Domus Galileana, 1942)
6. Faraday M *Experimental Researches in Electricity* Vol. 2 (London: R. and J.E. Taylor, 1844)
7. Helmholtz H *Pogg. Ann. Phys.* **89** 228 (1853)
8. Lippman G *Ann. Chim. Phys.* **5** 494 (1875)
9. Гейровский Я, Кута Я *Основы полярографии* (М.: Мир, 1965)
10. Гохштейн А Я, Гохштейн Я П *Журн. физич. хими* **36** 651 (1962)
11. Gouy G C. *R. Acad. Sci.* **146** 612 (1908)
12. Frumkin A, Gorodetskaya A Z. *Phys. Chem.* **136** 451 (1928)
13. Фрумкин А Н *Потенциалы нулевого заряда* (М.: Наука, 1979)
14. Гохштейн А Я *Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция* (М.: Наука, 1976)
15. Tafel J Z. *Phys. Chem.* **50** 641 (1905)

16. Bockris J O'M, Khan S U M *Quantum Electrochemistry* (New York: Plenum Press, 1979)
17. Vetter K J *Elektrochemische Kinetik* (Berlin: Springer, 1961)
18. Koryta J, Dvořák J, Kavan L *Principles of Electrochemistry* (Chichester: Wiley, 1993)
19. Kuznetsov A M, in *Charge Transfer in Chemical Reaction Kinetics* (Lausanne: Presses Polytechniques, 1997) p. 73
20. Гохштейн А Я *Письма в ЖЭТФ* **57** 69 (1993)
21. Гохштейн А Я *Доклады РАН* **345** 57 (1995)
22. Гохштейн А Я *Доклады РАН* **350** 632 (1996)
23. Мессиа А *Квантовая механика* (М.: Наука, 1978)
24. Feller W *An Introduction to Probability Theory and its Applications* 3d ed. (New York: Wiley, 1967)
25. Einstein A *Ann. Phys.* (Leipzig) **17** 132 (1905)
26. Sass J K, Gerischer H, in *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces* (Eds B Feuerbacher, B Fitton, R F Willis) (London: Wiley, 1978) p. 469
27. Gokhshtein A Y *Spectroscopy Lett.* **32** 205 (1999)
28. Poisson S D *Memoires Acad. Sci.* **6** 441 (1827)
29. Gouy G J. *Phys. Radium* **9** 457 (1910)
30. Chapman D *Philos. Mag. Sixth Ser.* **25** 475 (1913)
31. Воротынцева М А, Корнышев А А, в кн. *Электростатика сред с пространственной дисперсией* (М.: Наука, 1993) с. 89, 94, 103
32. Debye P, Huckel E *Phys. Z.* **24** 185 (1923)
33. Гохштейн А Я *Доклады РАН* **355** 58 (1997)
34. Grove W R *Philos. Mag. Third Ser.* **14** 127 (1839)
35. Breiter M W *J. Phys. Chem.* **68** 2250 (1964)
36. Zinola C F, Arvia A J *Electrochimica Acta* **41** 2267 (1996)
37. Гохштейн А Я *Доклады РАН* **349** 768 (1996)
38. Гохштейн А Я *Доклады РАН* **351** 59 (1996)
39. Смирнов Б М *Комплексные ионы* (М.: Наука, 1983)
40. Шпольский Э В *Атомная физика* (М.: Наука, 1984)
41. Смирнов Б М *Физика атома и иона* (М.: Энергоатомиздат, 1986)
42. Шеперд Г *Нейробиология* (М.: Мир, 1987)
43. Геннис Р *Биомембраны. Молекулярная структура и функции* (М.: Мир, 1997)
44. Коварский В А *УФН* **169** 889 (1999)
45. Adams M W W, Stiefel E I *Science* **282** 1842 (1998)
46. Богдановская В А, Кузнецова Л Н, Тарасевич М Р *Электрохимия* **35** 692 (1999)
47. Huber C, Wachtershauser G *Science* **276** 245 (1997)
48. Волькенштейн М В *Общая биофизика* (М.: Наука, 1989)
49. Сингер М, Берг П *Гены и геномы* (М.: Мир, 1998)

Electrolysis and surface phenomena. To the bicentenary of Volta's publication on the first direct-current source

A.Ya. Gokhshtein

*A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry, RAS
117071 Moscow, Leninskii prosp. 31, Russian Federation
Tel. (7-095) 938-16 42, (7-095) 952-04 28
Fax (7-095) 952-08 46*

The history of the development of knowledge about current, potential, and the conversion of energy at the interface between electronic-conductivity and ionic-conductivity phases is briefly reviewed. Although it was realized soon after its discovery that electric current is the motion of charged particles, the double layer field promoting charge transfer through the interface was for a long time considered to be as uniform as it is in the capacitor. One-dimensional ion discharge theory failed to explain the observed dependence of the current on the potential jump across the interface. The space segmentation of energy in the double layer, due to the quantum evolution of the layer's periphery, puts a limit on the charge transfer work the field may perform locally, and creates conditions for the ionic atmosphere being spontaneously compressed after the critical potential jump has been reached. The discrete interchange of states also occurs due to the adsorption of discharged particles and corresponds to the consecutive exclusion of the nodes of the d wave functions of metal surface atoms, the exclusion manifesting itself in a larger extent and smaller width of the wave function. The elastic extension of the metal surface reduces the d function overlap thus intensifying adsorption. Advances in experimentation, in particular new techniques capable of detecting alternating surface tension in solids, enabled these and some other phenomena to be observed.

PACS numbers: **01.65. + g**, **61.20.Qg**, **73.20. – r**

Bibliography — 49 references

Received 30 December 1999, revised 27 March 2000