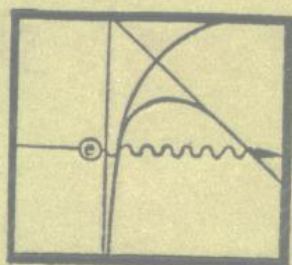


[美] J.O'M. 博克里斯 著  
S.U.M. 卡 恩

# 量子电化学



冯宝义 等 译  
李 笃 校

哈尔滨工业大学出版社

0646  
B82

362792

# 量子电化学

(美) J.O'M. 博克里斯 著  
S.U.M. 卡恩  
冯宝义 等译  
李 笃 校



哈尔滨工业大学出版社

DU 48/27 10  
内 容 简 介

本书译自美国普利南 (Plenum) 出版公司于 1979 年出版的博 克 里 斯 (John O'M. Bockris) 和 卡 恩 (Shahed U.M. Khan) 合著的《量子电化  
学》一书。

本书内容包括三大部分：前两章为与双电层和电极动力学有关的经典理  
论电化学部分，以此作为后面用量子力学理论处理电极过程问题的电化学理  
论准备；第三章到第十一章为电极表面、凝聚介质及二者界面上的有关专题  
的量子力学原理及其应用部分；最后两章，为电极过程动力学的量子理论部  
分，将理论电化学推向了全新的高度，向读者展现了“量子电化学”作为一  
门新兴边缘学科的重要意义及其理论价值。

本书是迄今在电化学量子理论方面唯一的一本专著，其内容理论联系实  
际，行文注重结论及物理图象的阐述，繁复的数学处理大多以附录形式给  
出，各章后均附有大量参考文献。因此，本专著既可供高等学校 电化学及其  
工程、电分析化学、物理化学、量子化学、表面化学、生物化学、环境化学  
和能量研究等有关专业高年级学生，硕士、博士研究生和教师作为教材或教  
学参考书，也可供上述各有关专业的科研工作者和技术人员参考。

量 子 电 化 学

[美] J.O.M. 博 克 里 斯 著  
S.U.M. 卡 恩 著  
冯 宝 义 等 译  
李 筠 校

哈 尔 滨 工 业 大 学 出 版 社 出 版  
新 华 书 店 首 都 发 行 所 发 行  
黑 龙 江 省 教 育 委 员 会 印 刷 厂 印 刷

\*

开 本 850×1168 1/32 印 张 21.25 插 页 2 字 数 554 000  
1988 年 7 月 第 1 版 1988 年 7 月 第 1 次 印 刷  
印 数 1—3 000

ISBN 7-5603-0036-7/O·10 定 价 4.40 元

## 译 者 序

随着生产的发展和科学技术的进步，化学学科作为一个整体正以推理化、量化、微观化的态势向前挺进。电化学作为化学学科的一个重要分支，近十几年来发展迅速。随着人们在科研和生产中认识层次的深入（现已深入到分子、原子的层次）及对微观世界探测手段的进步，使得建立在宏观统计基础之上的经典理论遇到困难，因此，必然导致对电化学过程所及之基本部分进行量子力学处理，以便在同现代手段的结合中对有关过程所涉及到的微观粒子的真实行为得到某些实质性的了解。量子理论与电化学过程的有机结合，宣告了“量子电化学”——一门新兴的边缘学科——的诞生。量子电化学的应运而生，既适应我国量子化学从纯理论研究到用以解决实际课题的发展趋势，同时也必将有力地推动电化学及与此相关的广阔领域在现代理论的指导下向纵深发展。“量子电化学”可谓电化学之理论前沿。紧紧跟上现代理论的发展，抓住前沿，才能把握整个学科。这正是我们将“量子电化学”专著介绍给我国广大读者的出发点和归宿。

原著第一作者博克里斯 (J.O'M. Bockris) 教授已从事电化学研究工作40余年。他1945年获博士学位后，即从事电解质溶液、高温物理化学、双电层理论、有机分子的吸附、表面电子能谱、界面阻抗、氢电极动力学、光电极动力学、电催化、金属电沉积、腐蚀、金属中的氢、生物电化学以及氢能体系等电化学科学中的各种专题研究，培养了大量研究生，并发表了许多专著。自1971年以来，博克里斯教授开始从事量子电化学研究，培养博士研究生（本书第二作者卡恩就是其中之一），并写出本专著。

本书是目前世界上该领域中第一本专著。由于著者博克里斯

教授的博学、多能与崇高声望，本专著的权威性是显然的。它是自1931年格尼 (R. W. Gurney) 的开创性工作以来的理论概括和总结。本书结构严谨，理论联系实际，内容展开循序渐进，注重结论和理论模型之物理图象的阐述。图文并茂，书后附有大量文献。书中行文以量子力学理论为主线，评介了电化学所及之广阔论题。原著者以其渊博的学识和高深的理论造诣，结合自己的研究工作，在相互比较中评述了各学派的理论方法，并在同实验结果的对照中展现了量子电化学对理论电化学、应用电化学以及有关各领域的深入发展与突破的重要意义和美好前景。

当然，如此庞然的专著，存在某些不足之处是难免的。在阅读此书时，可能会遇到个别交待不够清楚的地方。此时，可查阅原始文献予以弥补。另外，原著中有个别明显的笔误、疏漏或印刷上的错误，翻译时一经发现并确认者，均予改正（其中只对极个别问题加了注释）。

参加本书翻译工作的有卢国琦（第一、二章）、冯宝义（第三、四、八、九、十、十一、十二、十三章及序言、前言等）、郭侣瑜（第五、六、七章）等同志，全书由李笃校订。由于本书所涉及的领域颇为广阔，加之时间匆促，翻译上的错误或不妥之处在所难免，恳请读者不吝指正。

## 译 者

1987年3月于哈尔滨工业大学应用化学系

## 作者为中译本所写前言的简序

我们的工作受到了中国电化学家的重视，我们十分高兴。基础（量子）电化学能在象中国这样一个大而又富有创造性的国家里传播有重大意义。

电化学是自然界许多真实过程（例如光合作用）和技术领域中众多实际事件（能量转换，材料的稳定性等）的核心科学。

由于没有把现代物理化学思想应用于上述过程，使得对这些过程的认识受到了限制。电化学已日益成为表面电化学，而对一些表面体系，包括固-液界面，按照统计力学和量子力学观点来应用先进的现代思想至关重要。我们希望我们的书对于中国有关领域的发展能够成为一种电催化剂。

德克萨斯农机大学化学系（美国，德克萨斯）

J.O'M. 博克里斯

杜坎大学化学系（美国，匹兹堡）

S.U.M. 卡 恩

1987.10.30

## 作者为中译本写的前言

量子力学在处理多体问题方面是有困难的。然而，量子化学已经给我们提供了一些技巧，使我们可以利用近似方法对相当复杂的自然现象有所了解。甚至已经有了一些关于量子药理学的书，其中所涉及的体系比本专著中所论述的还要复杂得多。

在本书中，我们试图论及量子力学方法得以应用的表面化学和电化学的各个部分，并尽力对30年代以来就已出现的资料加以说明。我们首先按经典观点简洁而全面地陈述了在双电层和电极动力学方面的有关状况，进而论述了我们认为对于理解量子电极动力学是必需的各种专题。例如，在接触到主要内容以前，即在处理氧化还原反应和键断裂反应以前，对表面量子理论和远程能量传递所做的某些说明。作为本书的结束，我们处理了包含溶剂化电子的反应。最后，则是我们自己的成果，这就是在处理电子转移时，我们利用可计算两态间跃迁几率的费米 (Fermi) 黄金规则所做的工作。

应该指出的是，正因为许多研究人员都试图把连续介质理论（与玻恩方程的应用有关）用于研究离子近旁的情形，就使得电化学因进展方向上的偏差而蒙受了损失。这种近似方法之所以得到这样的偏爱，多半是由于人们易于使用其中所涉及到的高深的数学处理方法的缘故。然而，现已证实，与玻恩方程和电介质理论的应用有关的这些方法，就氧化还原反应的活化来说，只起很次要的作用。氧化还原反应中活化过程的最重要作用乃是内配位层的振动运动，亦即同有关离子相接触的水分子的振动运动。

长期以来，许多苏联与美国工作人员热衷于研究玻恩方程，这就使得格尼于1931年开始的，并在巴特勒 (Butler)、艾辛 (Essin) 与柯茹罗夫 (Kozhurov) 以及其他人的工作中得到继续的真正量子力学研究的进程中断了。

克里斯托夫的工作堪称是真正量子力学方面的贡献。

面对过分热衷于研究电极过程的玻恩近似方法而不去试图将量子力学应用于真实体系的作法，应该指出：不可仅仅局限于考虑氧化还原反应，即那些不涉及电极与原子间成键的反应。实际上99%的电极反应的确都有这种键的形成，在这种情况下，玻恩连续介质方法的用处就极其有限了。

目前本学科的发展仍处在初级阶段，而将本书译成中文也许会产生一种可能，即借助于中国学者的数学技巧，我们可以学到他们对于界面电子转移课题所作出的日益成熟的处理方法。

**特级化学教授**

博克里斯

1984.3.21 于美国德克萨斯

## 作 者 序

本书是由作者之一——博克里斯 (J.O'M. Bockris) 在从宾州大学去夫林德斯大学任教之前着手编写的。那时, 他同马修斯 (D.B. Matthews) 合作, 为电极过程的量子理论提供了独特的实验资料, 即分离因数随电位的变化关系, 这种关系只能用电极动力学的量子理论来解释。本书的两位作者, 是藉作者之一——卡恩 (S.U.M. Khan) 以撰写电极过程的量子力学和光学形态的研究生论文为契机而开始携手合作的, 而本书的完成则是在卡恩取得博士学位并任夫林德斯大学研究员职位之后了。

本书的缘起已如上述。下面再来谈谈作者撰写本书的意图。从历史上看, 就量子理论在化学中的应用来说, 电化学中的量子化研究早已开始了 (1931年, 见12~14页的历史年表)。其后, 电化学量子理论方面的工作曾一度中断。而到五十年代却又开始形成了以溶剂化能的玻恩 (M. Born) 方程为基础的连续电介质观点, 这种观点在六十年得到迅速发展。

本书主要讨论电化学理论发展中的另一个侧面, 这就是在认识到体系的复杂性后所提出的电极动力学的分子模型观点。当然, 书中也仍述及到连续介质观点的贡献, 因为其中一部分内容还是有用的。在书中, 我们一方面试图弥补早期电化学研究中所缺少的量子化观点, 同时也照顾到另外一些人, 在他们看来, 尽管连续介质观点在数学表达上已发展到如此细致的程度, 但仍同大多数研究小组中流行的电极与溶液模型概念有着一定的联系。

编写这样一本书还有第二个原因。六十年代, 在化学系的物理化学与无机化学课程中, 时髦的是不再把化学作为唯象地描述

复杂体系的广阔领域来讲授，而是由光谱数据出发去个别处理那些较适合于量子化学处理的体系。这种尝试在严格而精确这一点上是好的，但也招致了消极的副作用，例如使人觉得化学学科与习知的实用化学领域的联系更少了。这样，随着大学化学所及范围趋于狭窄，学生也就少了，当时若能多接触些实际内容（与物理学相比，这正是化学的诱人之处），则学生减少的程度也许就不会那么大。一些实用的化学课题，由于它们过于复杂而不适于做严格的量子力学处理，故而几乎已被排挤出了化学系的课程表。现在，我们用量子力学来处理电极过程的这种尝试，虽然往往非常粗糙，但仍可作为一个范例，以便把这些实用课题重新引进大学化学系的课程中来。电极过程的实用性和重要性是显而易见的，例如，在燃料电池等问题中就是如此。

本书面对哪些人呢？当然是面向化学系的高年级学生。然而，这本书也必将引起广大读者的兴趣，因为从事实践活动的电化学家都工作于跨学科的研究组中，这些学科包括物理学，化学，工程学，生物学，能量研究以及偶尔还涉及到更偏远的领域，诸如地质学和土壤科学。对于那些想了解一般唯象上的电化学研究与更基础的量子化学之间联系的人，本书也是有用的。

编写这种书的难点之一在于把握住应该给出多少基础知识。本书既是一种专论，以便引起专门领域中工作人员的兴趣，同时又是一本教科书，应该让任何自然科学工作者都能看懂。我们曾经对几位同事试讲了一些章节，而关于这一点我们尤其要感谢麦卡恩(J. McCann)和罗斯(D. Rose)的帮助，二者都是夫林德斯大学研究量子电化学的研究生。每当他们表示困惑不解时，我们就修改素材，直至他们和帮助过我们的其他研究生都能理解为止。看来，读懂本书必先具备一些量子力学基本知识和大学的物理化学基础。唯象的电极过程化学的必要基础，已在本书中给出（但有的地方超出了大学教科书的现有水平）。

我们的同事，夫林德斯的麦科伊(E. McCoy)帮助讨论了量

子力学观点。夫林德斯物理学家喀希尔 (R. Cahill) 审定了与时间有关的微扰理论一章 (第四章)。格泽莱 (U. Gösele) 博士 (普朗克学院, 司徒加) 关于液体中能量传递的福斯特 (Forster) 理论的意见, 使我们从中受益。凯温 (L. Kevan) (维尼州立大学) 阐明了他发表的关于溶剂化电子的某些细节。施密克勒 (W. Schmickler) 博士 (波恩) 目前正与本书作者之一——卡恩积极合作, 他对几个章节的坦率的批评和讨论是非常主动而热情的。乌尔斯特鲁普 (J. Ulstrup) 博士 (丹麦大学) 用通信和讨论的方式, 对我们理解连续介质观点做出了贡献。克里斯托夫 (St. G. Christov) 教授 (保加利亚科学院) 纠正了我们对连续介质概念的某些误解。舒尔策 (J. W. Schulze) 教授 (柏林) 对于在界面上隧道式通过氧化物的解释给了我们以有益的帮助。莱特 (P. Wright) 博士 (莫尔本大学) 为本书的某些附录提供了数学上的帮助。

我们非常感谢普利南 (Plenum) 出版公司的耐心等待, 因本书比最初预期的延迟了较长时间。我们也十分感谢汉普顿 (D. Hampton) 女士, 感谢她在领会作者意图并将其从手稿转至打字稿当中所表现的耐心和心灵手巧。

德克萨斯农机大学 博克里斯  
波恩大学 卡恩

对于量子电化学动力学的最重要贡献年表

分子理论		连续介绍			物理理论	
十年	姓名与年份	成果的国家	贡献的要点	十年	姓名与年份	成果的国家
1930—1940	Oliphant和Moon, 1930 Gurney, 1931 Fowler, 1931 Bawn和Ogden, 1934 Horiuti和Polanyi, 1935 Batler, 1936	英国 英国 英国 英国 英国 英国	电极上气态离子中和条件的第一个公式 将电极溶液界面上的量子力学跃迁公式化的创造性贡献。 $ic \iint P_T N_{ef}(E) dE dx$ 金属-真空界面上光激电子发射的量子理论 试图解释分离因数的最早的量子方法 基团键合作用对电极产生影响的决定性理论, 电催化将金属-氢键追加到 Gurney公式中去	1930—1940		无重大发展
1940—1950 1950—1960	Gerischer, 1960	无重大进展 德国	Gurney理论的新表述	1940—1950 1950—1960	Libby, 1952	无重大发展 美国
						无重大发展 电极过程中的“Franck-Condon跃迁”; Born方程的引进

续表

分子理论			连续介绍			理论	
十年	姓名与年份	出成果的国家	贡献的要点	十年	姓名与年份	出成果的国家	贡献的要点
1960—1970	Christov, 1964	保加利亚	同位素比的计算	1960—1970	Levich和 Dagonadze, 1960 Levich, 1970	苏联	适用于电动力学的Born-Landau方程, 光学介电常数 $\epsilon_{op}$ 和用 $\epsilon_p$ 表示的活化能
1970—1977	Schulze和Vetter, 1972 Schmickler, 1976 Christov, 1977	德国 德国 保加利亚	穿过薄膜的动力学 改组能量的模型理论 指出LDK质子放电理论与事实不符	1970—1977	George和Griffith 1959 Bockris, Khan和Matthews, 1974	英国 苏联 澳大利亚	电子转移前溶剂的改组 贯穿Libby型势垒的隧道效应 与活化能有关的、氧化还原反应中的键伸缩 用介电极化理论所表述的哈密顿算符 关于电极反应活化作用的极化子模型 按连续介质理论进行的理论计算, 若非强调键伸缩, 则计算同实验数据不符
1970—1977	Khan, Bockris和Wright, 1977	澳大利亚	与时间有关的微扰理论的计算				



# 目 录

对于量子电动力学的最重要贡献年表·····	(12)
<b>第一章 金属上的双电层</b>	
1.1. 双电层的结构·····	(1)
1.1.1. 分散层·····	(1)
1.1.2. 斯特恩 (Stern)-格来亨 (Grahame)-德瓦纳山 (Devanathan) 模型·····	(2)
1.1.3. 双电层中水的结构·····	(3)
1.2. 研究方法·····	(5)
1.2.1. 双电层研究的对象·····	(5)
1.2.2. 经典电毛细曲线·····	(5)
1.2.3. 电容法·····	(7)
1.2.4. 椭圆光度法 (Ellipsometry)·····	(7)
1.2.5. 放射示踪测量法·····	(8)
1.2.6. 吸附热·····	(9)
1.2.7. 与时间的关系·····	(9)
1.3. 零电荷电位 (p. z. c.)·····	(10)
1.3.1. 零电荷电位的本质·····	(10)
1.3.2. 零电荷电位的重要性·····	(12)
1.3.3. 零电荷电位的测定方法·····	(12)
1.3.4. 对于液态金属·····	(12)
1.3.5. 对于固体·····	(12)
1.3.6. 界面绝对电位差的数值·····	(14)
1.4. 接触吸附的各种力·····	(17)
1.5. 等温线 (方程)·····	(18)

1.6.	双电层中的介电常数	(20)
1.7.	双电层中来自溶剂的弛豫	(22)
1.8.	随电位变化的偶极项对双电层性质的影响	(23)
1.9.	未离解的有机分子的吸附	(24)
1.10.	电极上的原子基团	(28)
1.11.	固体上的双电层	(30)
1.12.	电极上的氧	(32)
1.13.	界面模型的近期发展	(33)
	参考文献	(35)

## 第二章 电极动力学

2.1.	电化学反应的特性	(46)
2.2.	过电位	(47)
2.3.	速率随过电位的变化	(49)
2.4.	交换电流密度	(51)
2.5.	速率常数	(53)
2.6.	对称因子	(53)
2.7.	传递系数	(54)
2.8.	化学计量数	(55)
2.9.	化学计量因子	(56)
2.10.	速率随温度的变化	(56)
2.11.	同位素反应的相对速率	(58)
2.12.	表面化学反应	(59)
2.13.	连续反应速率	(59)
2.14.	均相化学反应	(63)
2.15.	传质过程对电化学反应的影响	(63)
2.16.	双电层结构对电极动力学的影响	(64)
2.17.	反应速率与等温线方程	(65)
2.18.	暂态(扫描)	(66)
2.19.	等效电路	(69)

2.20.	电催化 .....	(70)
2.21.	各种机理 .....	(73)
2.22.	电结晶 .....	(74)
2.23.	晶体生长前的步骤 .....	(75)
2.24.	晶体生长 .....	(76)
2.25.	工程学,冶金学,生物学涉及的相间电荷转移 ...	(77)
2.26.	研究方法 .....	(78)
	参考文献 .....	(79)

### 第三章 量子与表面

3.1.	引言 .....	(97)
3.2.	量子粒子 .....	(98)
3.2.1.	声子 .....	(100)
3.2.2.	等离(子体)激元 .....	(101)
3.2.3.	极化子 .....	(102)
3.2.4.	激子 .....	(103)
3.3.	金属电极中的电子分布 .....	(103)
3.3.1.	费米分布定律 .....	(104)
3.3.2.	态密度 .....	(104)
3.3.3.	费米面 .....	(106)
3.3.4.	回旋共振 .....	(107)
3.4.	表面的量子讨论 .....	(109)
3.5.	表面态理论 .....	(113)
3.6.	表面能 .....	(115)
3.7.	吸附能的量子力学计算 .....	(117)
3.8.	吸附原子光谱 .....	(118)
3.9.	被吸附物种量子力学的进一步研究 .....	(122)
3.9.1.	离子吸附 .....	(123)
3.9.2.	吸附的其他处理 .....	(124)
3.10.	结论 .....	(126)