

К ВОПРОСУ О ТУННЕЛЬНОМ ЭФФЕКТЕ ПРИ РАЗРЯДЕ ПРОТОНОВ

А. М. Кузнецов

ВЫСТУПЛЕНИЕ ПО ДОКЛАДУ С. Г. ХРИСТОВА

В работе Христова представлено квантовомеханическое рассмотрение электрохимической реакции — разряд иона водорода на электроде. Приведенные в работе потенциальные кривые являются, по-видимому, электронными термами, и акт разряда рассматривается как переход системы из одной потенциальной ямы в другую. Переходы могут происходить двумя путями: над барьером через горб и под барьером. Необходимо отметить, что подбарьерные переходы можно интерпретировать как туннельные переходы тяжелой подсистемы. Тяжелая подсистема включает в себя протон и растворитель. При этом подбарьерный переход можно интерпретировать как туннельный переход протона только в том случае, если частицы растворителя можно считать неподвижными в процессе перехода, а следовательно, слабо взаимодействующими с протоном, что, по-видимому, мало соответствует действительности, так как в сильно полярной среде (например, в воде) взаимодействие протона со средой является сильным. Расчет вероятности в последнем случае требует специальной теории, и такая теория при определенных предположениях была предложена в работах Кубо, Тоёдзава, Левича, Догонадзе.

Рассматривая эти потенциальные кривые как протонные термы, вновь сталкиваются с трудностями. Уже наличие такого понятия, как протонный терм, требует применимости адиабатического приближения. Критерием применимости такого приближения является малость параметра $\epsilon = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ по сравнению с единицей, где m — масса частицы, которая совершает переход (в данном случае масса протона), а M — масса частиц растворителя (в данном случае масса молекулы воды). Если для водорода этот параметр равен 0,49 и еще может считаться малым по сравнению с единицей, то для дейтерия он равен 0,58, а уже для Li и Be $\epsilon = 0,79$ и 0,85 соответственно. В некоторых работах автора указывалось, что могут туннелировать также ионы Li и Be. Но из этих оценок видно, что для Li и Be параметр ϵ не может считаться малым по сравнению

с единиц, и поэтому такое рассмотрение к ним, по-видимому, неприменимо.

Если теперь вернуться к водороду и считать $\epsilon \ll 1$, то можно видеть, что в этом случае существуют обстоятельства, осложняющие задачу. Действительно, ион гидроксония H_3O^+ имеет симметричную структуру и заряд распределен по всему иону, т. е. все три протона являются тождественными. Поэтому это обстоятельство следует учитывать.

В этом смысле переход можно было бы рассматривать в однопротонном приближении только в том случае, когда благодаря сильному полю заряд почти полностью локализован на одном из протонов. Но здесь было бы желательно провести оценки величин электрических полей, необходимых для локализации заряда на одном из протонов, и сравнение их с реально существующими полями.

Далее, структура иона H_3O^+ отличается от структуры молекулы воды в отношении углов между $\text{O} - \text{H}$ -связями. Следовательно, при отрыве одного из протонов заметно изменяется угол между $\text{O} - \text{H}$ -связями. Это изменение происходит быстро вследствие равенства масс всех трех протонов. Последнее указывает на то, что в процессе перехода остающиеся два протона нельзя считать неподвижными, а это позволяет рассматривать задачу как существенно трехпротонную. Между тем это последнее замечание остается в силе независимо от того, является ли взаимодействие протона с растворителем сильным или слабым, т. е. рассматривается ли электронный или протонный терм.

Наконец, следует иметь в виду следующее обстоятельство: поскольку автор для нахождения вероятности туннельного перехода использует обычное квазиклассическое выражение для проницаемости барьера, то для применимости такого рассмотрения необходимо, чтобы уровни энергии в начальном и в конечном состояниях были одинаковыми, что практически никогда не наблюдается. Автор обходит эту трудность, считая энергетический спектр в одной из ям (конечное состояние) непрерывным и применяя в качестве критерия условие $\nu_{\text{адс}} < \nu_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Ясно, что это условие не может определять спектр как непрерывный.