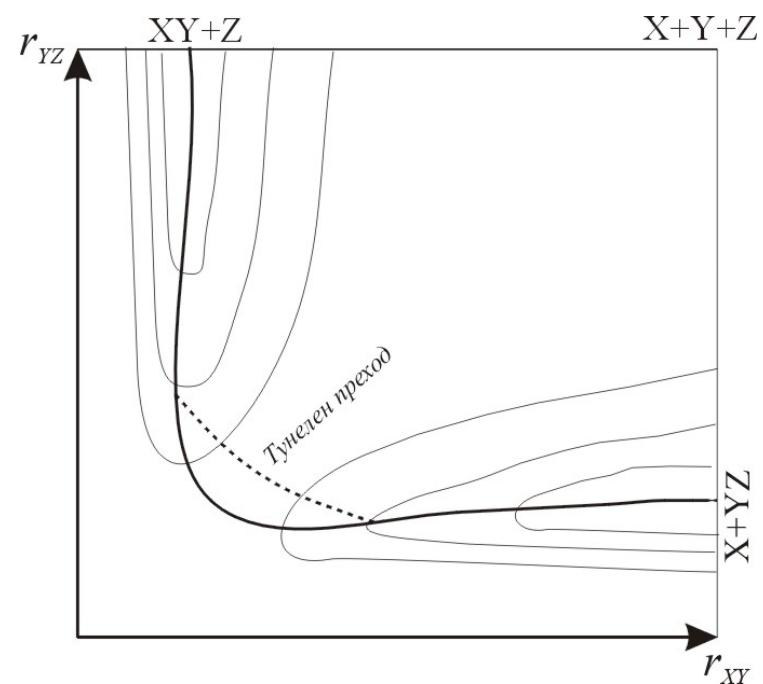


Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 20

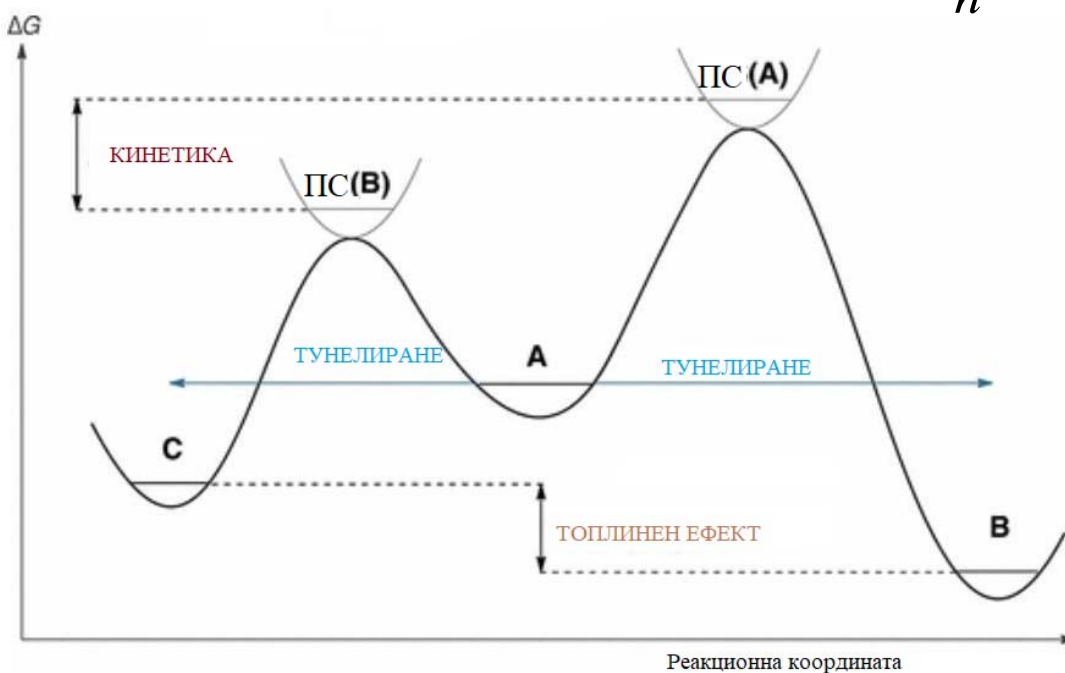
Тунелен ефект. Коефициент на прозрачност.



Квантовата механика позволява да се установи и изучи потенциалната бариера не само по класическия („корпускулния“) преход над нея, но и посредством тунелно („вълново“) проникване през бариерата (**тунелен ефект** или **тунелиране**).

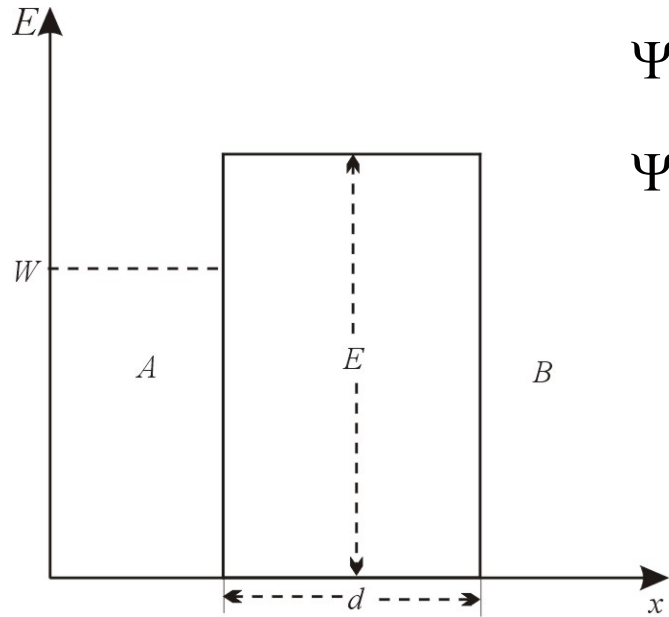
Реакциите, проявяващи тунелен ефект имат трансмисионен коефициент $\chi \geq 1$

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_p^\#$$



Квантовохимични методи

Тунелен преход през правоъгълна потенциална бариера:


 Ψ_A
 Ψ_B

Функции, които описват състоянието на преминаващата през бариерата частица (с енергия W) в зона А и В съответно.

$$k = \frac{|\overline{\Psi}_B|^2}{|\overline{\Psi}_A|^2}$$

отношение на вероятностите за намиране на частицата в зона В и зона А

коэффициент на прозрачност : вероятност за преминаване през бариерата.

$$k = \frac{16W(E-W)}{E^2} e^{-\frac{2d}{h} \sqrt{2m(E-W)}}$$

маса на преминаващата частица

Тунелен преход през триъгълна потенциална бариера:

$$k = e^{-\frac{8\pi d}{h} \sqrt{2m(E-W)}}$$

Квантовохимични методи

Изводи от уравненията:

- ⇒ С увеличаване на разликата $E-W$ коефициентът на прозрачност намалява.
- ⇒ Вероятността за тунелиране е обратнопропорционална на ширината на бариерата.
- ⇒ Вероятността за тунелиране е обратнопропорционална на масата на частицата.



Тунелен ефект се наблюдава най-често при реакции с пренос на електрони и протони.

За да се наблюдава тунелен ефект височината на бариерата E трябва съществено да превишава произведението $k_B \cdot T$

Условия за тунелиране:

Дължина на вълната

$$\frac{\lambda}{d} > \frac{k_B T}{E}$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}$$

Уравнение на Де Бройл

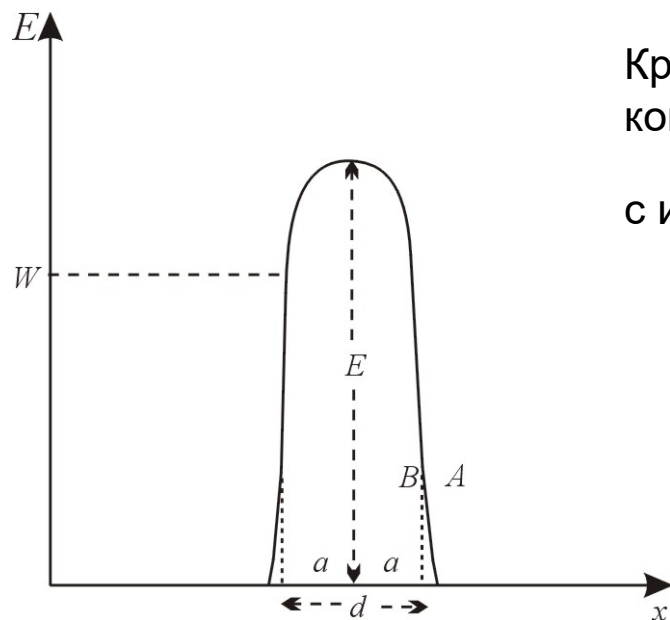
$$T < \frac{\hbar}{k_B \sqrt{2d}} \sqrt{\frac{E}{m}}$$

Температурата трябва да е по-ниска от граничната ѝ стойност:

$$T_t = \frac{\hbar}{k_B \pi d} \sqrt{\frac{E}{m}}$$

Квантовохимични методи

Тунелен преход през параболична потенциална бариера:



Кривината на върха съответства на отрицателна силова константа: $(-2E/a^2)$

с имагинерна честота:

$$v_t = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2E/a^2}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{\pi a} \left(\frac{E}{2m} \right)^{1/2}$$

Вероятност за тунелиране:

$$P = v_t \cdot e^{-\frac{2}{h} \int_a^b |p| dx}$$

a и b - координати на потенциалната бариера

импулс на тунелиращата частица

Почти всички електродни процеси са съпроводени с тунелиране на електрон. Към това число спадат реакциите на електронен трансфер. За реакциите на йонен трансфер вероятността за тунелиране е пренебрежимо малка, тъй като средно масата на йоните е 10^5 по-голяма от тази на електрона. Обаче, реакциите на протонен трансфер протичат с голяма вероятност за тунелен ефект.