

Туннельный эффект в химии и нанотехнологии

Решение.

1. Рассчитаем вероятность переноса ($1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $m(e) = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$).

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-10}}{1.05 \cdot 10^{-34}} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}\right) = \exp(-1.02) \approx 0.36 = 36\%$$

Рассчитаем разность энергий, для которой вероятность туннелирования равна 1 %

$$U-E = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar \ln p}{2l} \right)^2$$

$$U-E = \frac{1}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{1.05 \cdot 10^{-34} \ln 0.01}{2 \cdot 10^{-9}} \right)^2 = 3.2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,2 \text{ эВ}$$

Выразим эту энергию из расчета на 1 моль

$$(U-E)N_A = 3.2 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.93 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 19.3 \text{ кДж/моль}$$

2. Если проанализировать данные приведенные в таблице, то можно заметить, что при переходе от 273 К к 200 К скорость реакции падает почти на 3 порядка, а при переходе от 200 К к 78 К всего на одну четверть. Из этого можно сделать вывод, что активационная часть затухает быстро, и при 78 К практически равна 0:

$$k(T_1) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right) + pA \approx pA$$

Зная величину туннельной составляющей в скорости реакции, можем найти активационную:

$$k(T) - k(T_1) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Тогда энергия активации будет равна:

$$E_A = \frac{RT_2 T_3}{T_2 - T_3} \ln\left(\frac{k(T_2) - k(T_1)}{k(T_3) - k(T_1)}\right)$$
$$E_A = 46.1 \text{ кДж/моль}$$

Найдем вероятность туннелирования:

$$A = (k(T_3) - k(T_1)) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) \approx k(T_3) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) = 4.5 \cdot 10^9$$
$$p = \frac{k(T_1)}{A} = 1.0 \cdot 10^{-12}$$

3. Для резонансного случая вероятность переноса будет равна произведению вероятностей переноса через два отдельных барьера, то есть можно говорить, что происходит туннелирование через барьер, ширина которого равна суммарной ширине двух барьеров: $l_1 + l_3 = 1 \text{ нм}$.

$$p = p_1 p_2 = \exp\left(-\frac{2l_1}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) \exp\left(-\frac{2l_3}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2(l_1 + l_3)}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) =$$
$$= \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-9}}{1.05 \cdot 10^{-34}} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 0.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}\right) = \exp(-7.27) \approx 7.0 \cdot 10^{-4} = 0.07\%$$

Для случая нерезонансного туннелирования толщина общего барьера будет больше в три раза: $l = l_1 + l_2 + l_3 = 3 \text{ нм}$, поэтому предыдущая вероятность возводится в куб:

$$p = \exp\left(-\frac{2(l_1 + l_2 + l_3)}{\hbar}\sqrt{2m(U - E)}\right) = \left[\exp\left(-\frac{2(l_1 + l_3)}{\hbar}\sqrt{2m(U - E)}\right)\right]^3 = 3.4 \cdot 10^{-10}.$$

Вероятность нерезонансного туннелирования практически равна 0.

Ответы.

1. 36%; 0.2 эВ = 19.3 кДж/моль.
2. $1.0 \cdot 10^{-12}$.
3. 0.07%; $3.4 \cdot 10^{-10}$.

Автор – асп. И.О.Глебов