

Química Cuántica I

Potenciales; efecto túnel

Jesús Hernández Trujillo

FQ-UNAM

Potenciales

Dos tipos de potenciales:

Confinante Diverge asintóticamente.

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = \infty$$

No confinante El límite existe en al menos $x = \infty$ o $x = -\infty$:

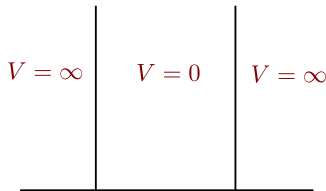
$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = c \stackrel{\text{convención}}{\downarrow} 0$$

$\rightsquigarrow$ Es decir, el potencial es asintótico en una o más coordenadas

Ejemplos de potenciales confinantes

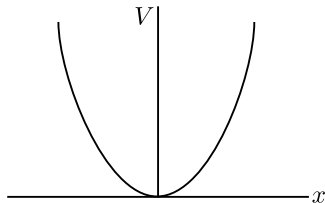
- Partícula en una caja de paredes infinitas

$$V(x) = \begin{cases} 0 & : x \in [0, a] \\ \infty & : x < 0 \text{ o } x > a \end{cases}$$

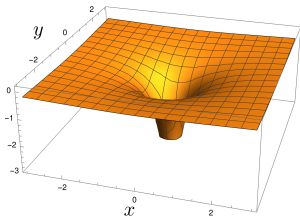
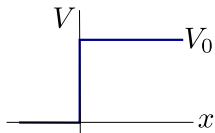
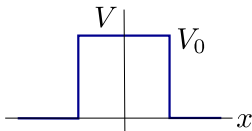
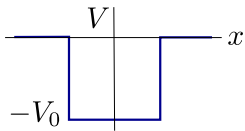
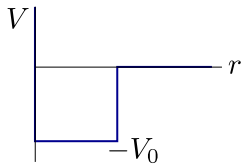
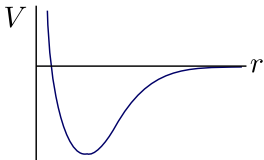


- Oscilador armónico

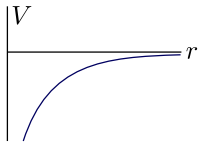
$$V(x) = \frac{1}{2}x^2, \quad x \in (-\infty, \infty)$$



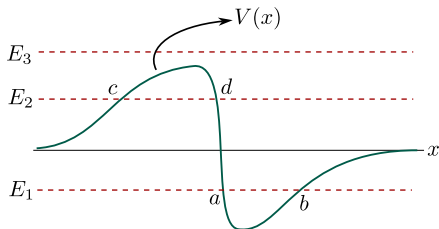
Algunos potenciales no confinantes:



$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$



Un potencial no confinante genérico:



Análisis clásico:

$$v = \pm \sqrt{2[E - V(x)]/m}$$

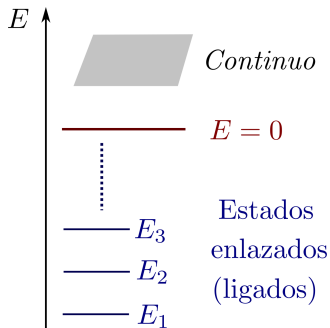
En los puntos de retorno la velocidad vale cero, $v = 0$.

a, b : Puntos de retorno para el estado enlazado con $E = E_1$.

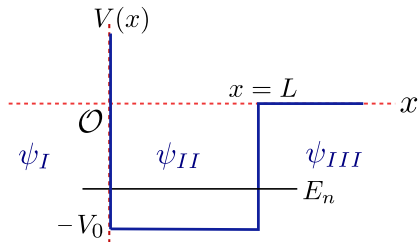
c, d : Puntos de retorno para el estado no enlazado con $E = E_2$.

$E = E_3$: La partícula se alenta y se acelera al pasar sobre la barrera pero sin rebotar.

- Los potenciales no confinantes describen mejor a los sistemas reales.
- Cuando $E > 0$, la partícula es libre (no confinada) en una porción del espacio.



Medio pozo cuadrado



Condiciones a la frontera:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) = 0$$

$$\psi_{II}(L) = \psi_{III}(L)$$

$$\left. \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \right|_L = \left. \frac{d\psi_{III}(x)}{dx} \right|_L$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi_{III}(x) = 0$$

La función de energía potencial es

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x \leq 0 & \text{Región I} \\ -V_0 & 0 \leq x \leq L & \text{Región II} \\ 0 & x \geq L & \text{Región III} \end{cases}$$

Estados enlazados: $E_n < 0$.

Región I: $\psi_I(x) = 0$

Región II: Ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} - V_0\psi_{II} = -|E|\psi_{II}$$

pues $E = -|E|$ cuando $E < 0$.

Al reacomodar:

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \gamma^2\psi_{II} = 0, \quad \gamma^2 = \frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}$$

La solución es:

$$\psi_{II}(x) = A \sin \gamma x$$

Región III: Ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_{III}}{dx^2} = -|E|\psi_{III}$$

O bien:

$$\frac{d^2\psi_{III}}{dx^2} - \alpha^2\psi_{III} = 0, \quad \alpha^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$$

La solución es:

$$\psi_{III}(x) = De^{-\alpha x}$$

Por las condiciones a la frontera, se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$A \sin \gamma L = De^{-\alpha L}$$

$$\gamma A \cos \gamma L = -\alpha De^{-\alpha L}$$

A partir de estas ecs, se obtiene:

$$\alpha L = -\gamma L \cot \gamma L$$

 *Ecuación trascendente
para E*

Las energías de los estados enlazados son:

$$E_n = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2mL^2}\rho_n^2, \quad n = 1, 2, \dots, n_{\max}$$

donde los valores ρ_n son las soluciones de

$$\sqrt{2mL^2V_0/\hbar^2 - \rho^2} = -\rho \cot \rho$$

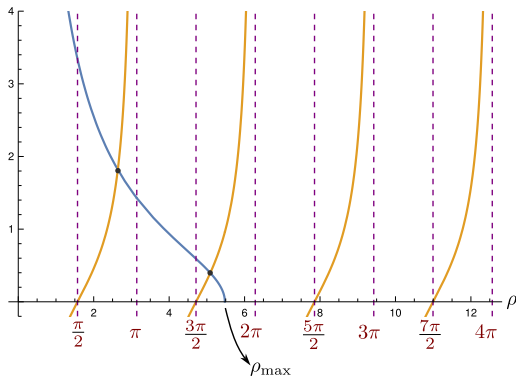
tales que

$$\rho_n = \gamma_n L, \quad \rho_{\max} = \sqrt{2mL^2V_0/\hbar^2}.$$

Las soluciones de la ec. transcendente son las intersecciones de $f(\rho)$ y $g(\rho)$:

$$f(\rho) = \frac{1}{\rho} \sqrt{2mL^2 V_0 / \hbar^2 - \rho^2}$$

$$g(\rho) = -\cot \rho$$



$\Rightarrow n_{\max}$ depende de m, L, V_0 ; debe satisfacer:

$$V_0 \leq (2n_{\max} + 1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

Las funciones de onda normalizadas son:

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 & \text{Región I} \\ A_n \sin \gamma_n x & 0 \leq x \leq L & \text{Región II} \\ D_n e^{-\alpha_n x} & x \geq L & \text{Región III} \end{cases}$$

donde

$$A_n = \left[\left(\frac{L}{2} + \frac{1}{4\alpha_n} \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\sin(2\gamma_n L)}{\gamma_n} + \frac{\cos(2\gamma_n L)}{\alpha_n} \right) \right]^{-1/2}$$

$$D_n = A_n e^{\alpha_n L} \sin(\gamma_n L)$$

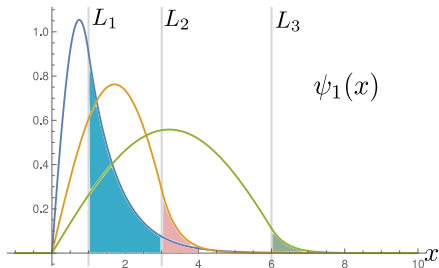
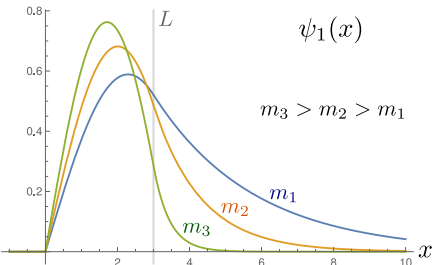
$$\alpha_n = \sqrt{2m|E_n|/\hbar^2}$$

La probabilidad de que la partícula esté en la región clásicamente prohibida es:

$$P_n(x > L) = \int_L^\infty |\psi_{III}(x)|^2 dx = \int_L^\infty D_n^2 e^{-2\alpha_n x} dx$$

• $P_n \sim e^{-\sqrt{m}}$; disminuye al aumentar m .

• P_n disminuye al aumentar L .



Actividad opcional:

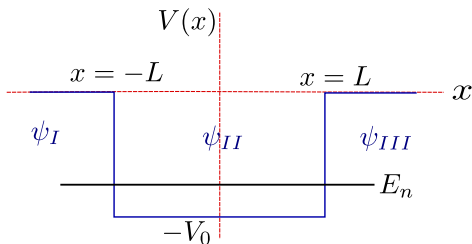
Rutina de Mathematica para el medio pozo:

```
psi[x_, m_, v0_, Ll_] := Module[{hbar = 1, a, alpha, gamma, d, l},
  | rho = r /. FindRoot[r Cot[r] + Sqrt[2 m Ll^2 v0 / hbar^2 - r^2], {r, 0.75 Pi}];
  e = -v0 + (hbar^2) rho^2 / (2 m Ll^2); If[Abs[e] > v0, Print["E=", e]];
  alpha = Sqrt[-2 * m * e / (hbar^2)];
  gamma = rho / Ll;
  aa[l_, alph_, gg_] := 1 / Sqrt[0.5 l + 0.25 (1 / alph - Sin[2 gg l] / gg - Cos[2 gg l] / alph)];
  a = aa[Ll, alpha, gamma];
  d = a Exp[alpha Ll] Sin[gamma Ll];
  Piecewise[{{0, x < 0}, {a Sin[gamma x], x >= 0 && x <= Ll}, {
    d Exp[-alpha x], x > Ll}}]]
```

Pozo cuadrado

Considerar los estados ligados de una partícula bajo la acción del potencial confinante:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0: & -L \leq x \leq L \\ 0: & |x| > L \end{cases}$$



La función de onda satisface:

Región I:	$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k^2\psi = 0$	solución: ψ_I
Región II:	$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = 0$	solución: ψ_{II}
Región III:	$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k^2\psi = 0$	solución: ψ_{III}

donde

$$k = \frac{-\sqrt{-2mE}}{\hbar}$$
$$\alpha = \frac{-\sqrt{-2m(V_o + E)}}{\hbar}$$

Condiciones a la frontera:

- ψ finita cuando $x \rightarrow \pm\infty$ (cuadrático – integrable)
- ψ debe ser continua:

$$\psi_I(-L) = \psi_{II}(-L)$$

$$\psi_{II}(L) = \psi_{III}(-L)$$

- ψ debe tener primeras derivadas continuas:

$$\left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=-L} = \left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=-L}$$

$$\left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=L} = \left. \frac{d\psi_{III}}{dx} \right|_{x=L}$$

Solución par: $\psi_p(-x) = \psi_p(x)$

$$\psi_p(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ne^{kx} & \text{Región I} \\ \psi_{II}(x) = N \frac{e^{-kL}}{\cos \alpha L} \cos \alpha x & \text{Región II} \\ \psi_{III}(x) = Ne^{-kx} & \text{Región III} \end{cases}$$

donde

$$k = \alpha \tan(\alpha L) \quad (1)$$

- Se trata de una ecuación trascendente para E .
- N es la constante de normalización.

Solución impar: $\psi_i(-x) = -\psi_i(x)$

$$\psi_i(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ne^{kx} & \text{Región I} \\ \psi_{II}(x) = -N \frac{e^{-kL}}{\sin \alpha L} \sin \alpha x & \text{Región II} \\ \psi_{III}(x) = -Ne^{-kx} & \text{Región III} \end{cases}$$

donde

$$k = -\alpha \cot(\alpha L) \quad (2)$$

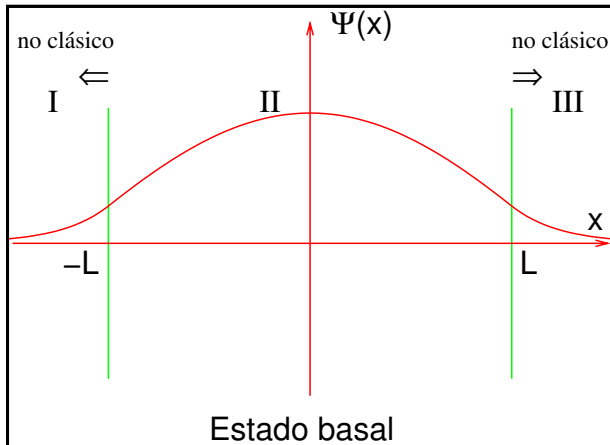
⇒ Ésta también es una ecuación trascendente para E .

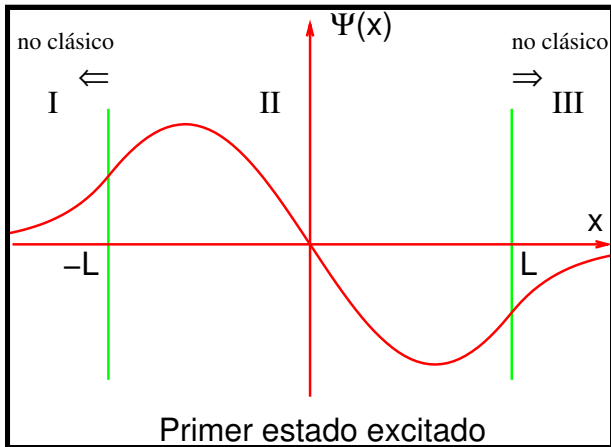
Sólo E que satisfacen (1) u (2) son permitidas (cuantización).

Además:

$$n - 1 < \frac{b}{\pi} < n,$$

donde $b = L\sqrt{2mV_o}/\hbar$.



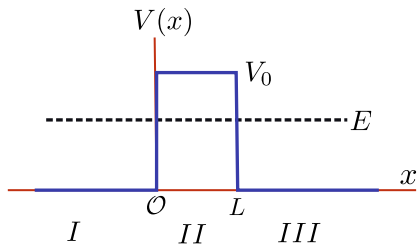


- La densidad de probabilidad en las regiones clásicamente prohibidas decae exponencialmente con la distancia al pozo:

$$|\psi_I(x)|^2 = |N|^2 e^{2kx} \qquad |\psi_{III}(x)|^2 = |N|^2 e^{-2kx}$$

- Cuando la masa de la partícula aumenta, disminuye la probabilidad de encontrarla fuera del pozo.

Barrera cuadrada



$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 & \text{I} \\ V_0 > 0, & 0 \leq x \leq L & \text{II} \\ 0, & x > 0 & \text{III} \end{cases}$$

Región:

+

Condiciones a la frontera

La función de onda:

$$\psi_I(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\psi_{II}(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_2 e^{-k_2 x} \neq 0$$

$$\psi_{III}(x) = C e^{ik_1 x}$$

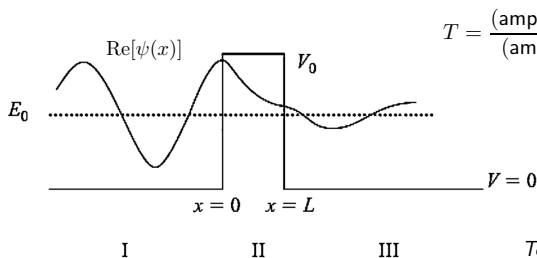
donde:

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

- Las condiciones a la frontera proporcionan información sobre las constantes.

Esquemáticamente:



- Probabilidad de transmisión por la barrera:

$$T = \frac{(\text{amplitud transmitida})^2}{(\text{amplitud incidente})^2} = \frac{C^2}{A_1^2}$$

- Probabilidad de reflexión en la barrera:

$$R = \frac{(\text{amplitud reflejada})^2}{(\text{amplitud incidente})^2} = \frac{B_1^2}{A_1^2}$$

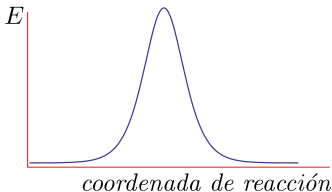
Tomado de:

F. S. Levin, An Introduction to Quantum Theory, Oxford University Press, 2002

Otra posibilidad:

$$V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2\left(\frac{x}{2b}\right)$$

Potencial simétrico de Eckart.



La probabilidad de transmisión es

$$T = \left[1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\varepsilon(1 - \varepsilon)} \right]^{-1}$$

donde

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad \varepsilon = E/V_0$$

Cuando $\kappa L \gg 1$:

$$T \approx 16\varepsilon(1 - \varepsilon)e^{-2\kappa L}$$

Ver:

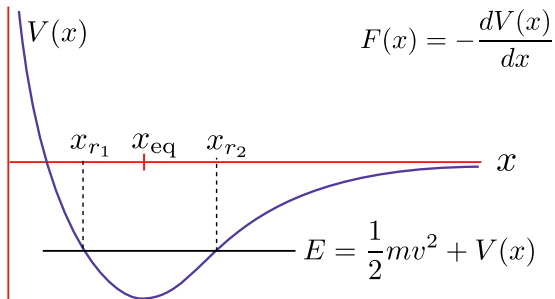
*P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry,
9th edn., W. H. Freeman & Co. 2010*

Efecto túnel

Penetración de una partícula en una región clásicamente prohibida o su paso a través de una barrera de potencial.

- Es relevante en física y química.
- Hay evidencia experimental de su existencia.
- Se explica con la mecánica cuántica.

Análisis clásico:

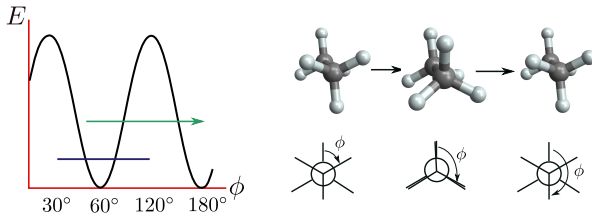


$$v(x) = \pm \sqrt{2[E - V(x)]/m}$$

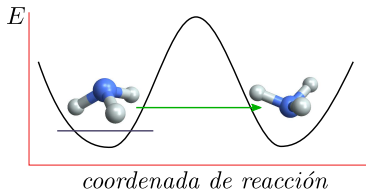
- En los puntos de retorno: $v(x_r) = 0$.
- Valores permitidos: $x \in [x_{r1}, x_{r2}]$.

Ejemplos

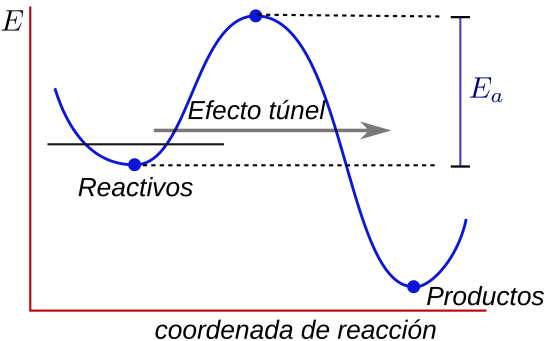
1. Rotación interna en una molécula



2. Inversión de amoníaco.



3. Cinética química

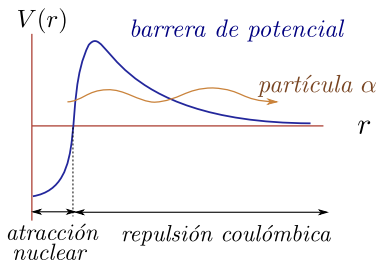


- Modificación a la ecuación de Arrhenius:

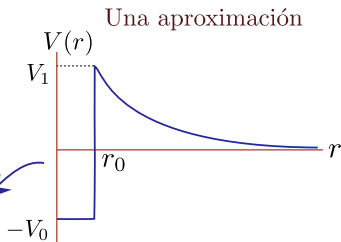
$$k = \sigma A e^{-E_a/RT}$$

σ : Factor de tunelaje; importante para transferencia de H

4. Decaimiento radiactivo



Dimensiones nucleares:
desde experimento + modelo



Por ejemplo, para ^{238}U :

$$r_0 = 3 \times 10^{-14} \text{ m}, \quad V_1 = 1.4 \times 10^{-12} \text{ J}, \quad E_\alpha = 6.7 \times 10^{-13} \text{ J}.$$

Microscopía de efecto túnel

- Sirve para caracterizar materiales.
 - Consiste en la aplicación práctica del efecto túnel para el estudio de superficies.
 - Proporciona evidencia directa del fenómeno.

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY - FROM BIRTH TO ADOLESCENCE

Nobel lecture, December 8, 1986

by

GERD BINNIG AND HEINRICH ROHRER

IBM Research Division, Zurich Research Laboratory, 8803 Rüschlikon,
Switzerland

Conferencia Nóbel:

<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/binnig/lecture/>

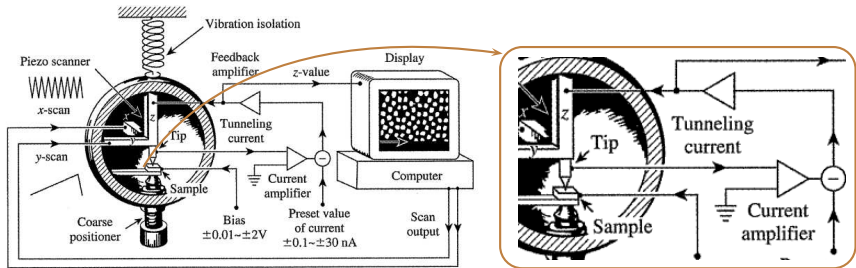


Fig. 1.1. The scanning tunneling microscope in a nutshell. The scanning waveforms, applying on the x and y piezos, make the tip raster scan on the sample surface. A bias voltage is applied between the sample and the tip to induce a tunneling current. The z piezo is controlled by a feedback system to maintain the tunneling current constant. The voltage on the z piezo represents the local height of the topography. To ensure stable operation, vibration isolation is essential.

Introduction to Scanning Tunnelling Microscopy

C. Julian Chen.

2nd. edn., Oxford University Press, New York, 2007.

$$I \sim e^{-kz}$$

Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope

D. M. Eigler & E. K. Schweizer*

NATURE · VOL 344 · 5 APRIL 1990

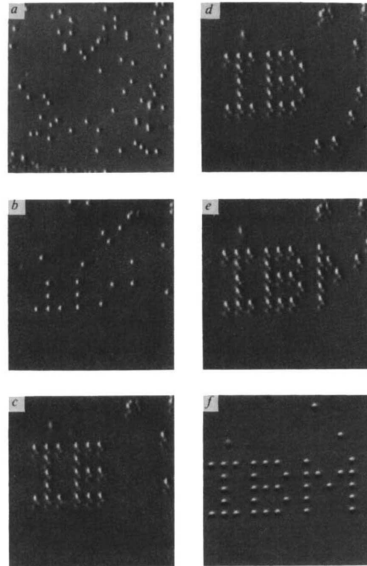


FIG. 1 A sequence of STM images taken during the construction of a patterned array of xenon atoms on a nickel (110) surface. Grey scale is assigned according to the slope of the surface. The atomic structure of the nickel surface is not resolved. The (110) direction runs vertically. *a*, The surface after xenon dosing. *b-f*, Various stages during the construction. Each letter is 50 Å from top to bottom.

Ver además:

A Boy And His Atom:

The World's Smallest Movie:

<https://www.youtube.com/watch?v=oSCX78-8-q0>



Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of rubrene on clean and graphene-covered metal surfaces

Karl Rothe, Alexander Mehler, Nicolas Néel* and Jörg Kröger

Beilstein J. Nanotechnol. **2020**, *11*, 1157–1167.

Abstract

Rubrene ($\text{C}_{42}\text{H}_{28}$) was adsorbed with submonolayer coverage on Pt(111), Au(111), and graphene-covered Pt(111). Adsorption phases and vibronic properties of $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$ consistently reflect the progressive reduction of the molecule–substrate hybridization. Separate $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$ clusters are observed on Pt(111) as well as broad molecular resonances. On Au(111) and graphene-covered Pt(111) compact molecular islands with similar unit cells of the superstructure characterize the adsorption phase. The highest occupied molecular orbital of $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$ on Au(111) exhibits weak vibronic progression while unoccupied molecular resonances appear with a broad line shape. In contrast, vibronic subbands are present for both frontier orbitals of $\text{C}_{42}\text{H}_{28}$ on graphene. They are due to different molecular vibrational quanta with distinct Huang–Rhys factors.

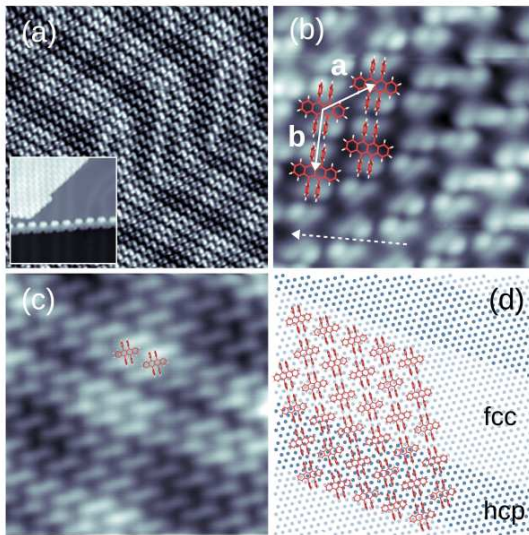


Figure 4: (a) STM image of $C_{42}H_{28}$ molecules on Au(111) (-0.8 V, 50 pA, 30×30 nm 2). Inset: STM image of a Au(111) step edge decorated in a zig-zag manner with $C_{42}H_{28}$ molecules on the top and bottom terrace (-2 V, 50 pA, 19×19 nm 2). (b) Close-up view of a molecular island (-0.65 V, 100 pA, 5×5 nm 2). Sketches of $C_{42}H_{28}$ (to scale) are superimposed to facilitate the identification of individual molecules. The unit cell vectors **a** and **b** of the $C_{42}H_{28}$ lattice are indicated as arrows. The dashed arrow marks a $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ compact direction of Au(111). (c) Close-up STM image, which emphasizes the Au(111) reconstruction lines together with an additional periodic modulation of the apparent height along these lines (1 V, 50 pA, 10×10 nm 2). (d) Sketch of suggested $C_{42}H_{28}$ adsorption on Au(111) with molecular rows being aligned with the separation of the fcc (bright dots) and hcp (dark dots) stacking domains of the surface reconstruction.

Bibliografía

- F. S. Levin, An Introduction to Quantum Theory, Oxford University Press, 2002.

Referencias adicionales:

- R. P. Bell, The Tunnel Effect in Chemistry, Springer-Science+Business Media, B.Y., University Press, Cambridge, 1980.
- P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 9th. edn., W. H. Freeman & Co. New York, 2010.