

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Departamento de Química

Curso de Bacharelado em Química

GABRIEL NASCIMENTO RIOS

**TUNELAMENTO QUÂNTICO NA QUÍMICA:  
DO NÚCLEO ÀS REAÇÕES**

Pato Branco

2019

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Departamento de Química  
Curso de Bacharelado em Química

GABRIEL NASCIMENTO RIOS

**TUNELAMENTO QUÂNTICO NA QUÍMICA:  
DO NÚCLEO ÀS REAÇÕES**

Pato Branco

2019

GABRIEL NASCIMENTO RIOS

# TUNELAMENTO QUÂNTICO NA QUÍMICA: DO NÚCLEO ÀS REAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Angel Akio Tateishi  
Coorientadora: Prof.a Dr.a Mariana de Souza Sikora

Pato Branco

2019

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **TUNELAMENTO QUÂNTICO NA QUÍMICA: DO NÚCLEO ÀS REAÇÕES** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora **Nº14.2.2019-B** de **2019**.

Fizeram parte da banca os professores.

Angel Akio Tateishi

Tiago Kroetz

Péricles Inácio Khalaf

*Timor desinit cum inchoat fides...*

# Agradecimentos

Agradeço à minha família por todo apoio dado desde o início, em especial aos meus pais *Reginaldo* e *Mara*, aos meus irmãos *Guilherme* e *Gustavo*, ao meu pequeno sobrinho *Arthur* e à minhas avós *Edite* e *Yara*. Nada disso teria sido possível sem o apoio de vocês.

Meus pais são meus maiores espelhos. Sempre me ensinaram a ser uma pessoa melhor e a dar meu máximo. Sempre me ensinaram que honestidade, respeito, trabalho e responsabilidade são a base de tudo, mas que também a vida não é só trabalhar, pois a vida também deve ser aproveitada e uma cerveja gelada com um bom samba são sempre bem-vindos. Obrigado por sempre me guiar e apoiar em todos os momentos da minha vida. Obrigado por cada conselho e por cada bronca. Obrigado por sempre lutar por mim. Obrigado por cada colo que me deram quando precisei e por ter o melhor colo que eu poderia ter. Agradeço a vocês por sempre me mostrar que consigo e sou capaz.

Meus irmãos, sou extremamente feliz e grato por tê-los em minha vida. Foi por vocês que aprendi a dividir, foi por vocês que aprendi a brigar e proteger, foi por vocês que aprendi a perdoar e é por vocês que sempre busco ser melhor. Obrigado por cada momento de orgulho que me deram e ainda me dão. Obrigado por serem presentes na minha vida, mesmo que de longe. Obrigado por sempre me apoiarem. Obrigador por tudo. E ao meu irmão mais velho e minha cunhada, *Guilherme* e *Larissa*, obrigado pelo sobrinho, esse pequeno veio no momento certo e mudou tudo nas nossas vidas.

Minhas avós... Minhas velhas. Uma que cuida de mim aqui e outra que olha por mim do céu. Não sei nem como agradecer por tudo que já fizeram por mim, sempre com muito amor e carinho. Vocês têm grande parte no que me tornei, obrigado.

Além da minha família, pessoas que não possuem o laço sanguíneo também foram de grande importância para que tudo isso fosse possível, algumas delas considero como se fossem da minha família. Às família *Mendes* e *Ribeiro*, por confiarem que eu e seus filhos (*Vinny* e *Rafa*) daríamos conta de morar juntos por todos os anos de amizade que temos. Principalmente ao *Jaime Ribeiro Júnior*, por tudo que já fez por mim, por me tratar como se eu fosse um de seus filhos, por sempre me dar conselhos sobre tudo e por sempre confiar e acreditar em mim, você também é um dos meus espelhos.

Agradeço ao *Vinny*, por sua amizade e companheirismo. São quase 20 anos de amizade, o considero como um irmão. Obrigado por cada momento que já vivemos e ainda viveremos, obrigado por cada música compartilhada, obrigado por cada fut, série, filme, Cs e troca de informações (principalmente sobre o *LaTeX*). Obrigado por tudo.

Ao meu melhor amigo, *Rafa*, agradeço demais. Você é uma pessoa que sempre vou querer por perto, já passamos por tantas coisas juntos nesses anos de amizade que não consigo lembrar de nada da minha vida que você não esteja presente, desde a época da escola, até o cursinho e a vinda para Pato. Obrigado por cada momento, você é muito importante para mim e sempre serei grato por ter sua amizade, meu irmão. Obrigado por cada desabafo, cada palavra, abraço, risada e por sempre se fazer presente na minha vida.

À minha melhor amiga, *Gi*. Mesmo estando em Guarulhos você sempre dá um jeito de estar presente na minha vida, seja perguntando como foi meu dia, se comi direito, ou se dormi bem. Obrigado por sempre me dar apoio, sempre acreditar em mim e no meu potencial, obrigado por sempre me encher de orgulho. Sou grato por tê-la em minha vida.

Aos meus amigos de Guarulhos que sempre me apoiaram, desde minha mudança até a minha volta, obrigado por sempre me receberem com festas e alegria. Obrigado por me deixarem bem mesmo que de longe, vocês foram muito importantes na minha trajetória.

Aos amigos que conheci em Pato Branco. Obrigado por deixarem esses 4 anos mais felizes, com os momentos que passamos juntos. Levarei muitos de vocês para sempre comigo e sentirei muita falta das resenhas. Aqui conheci pessoas de muitos Estados do Brasil, até pessoas de outros países. Obrigado por deixarem esses anos mais leves, aqui conheci pessoas incríveis e sempre me lembrarei disso, pois sou grato a vocês por tudo.

Agradeço também a todos os professores que passaram na minha vida, desde meu começo na vida escolar até a faculdade, todos foram de extrema importância na minha carreira acadêmica. Agradeço principalmente ao meu orientador, professor *Angel*, desde as aulas de Física 2 com seu jeito único de ensinar, até suas orientações para a realização desse trabalho. Você ganhou um admirador do seu trabalho e da pessoa que é. Obrigado por cada conselho, por cada palavra, por cada orientação e por ter mandado aquele e-mail quando fiz física com você, pois até hoje me lembro do que escreveu e isso me motivou a cada dia, você fez diferença na minha vida e sempre serei grato a você por isso. Agradeço a minha coorientadora, professora *Mariana*, por toda colaboração com o trabalho e por tudo que me ensinou. Agradeço também ao professor *Jorge Jamhour* por toda ajuda com o *LaTeX*.

Ser grato aquece o coração e alivia a alma, por isso sempre agradeça por tudo que tem e pelas pessoas que lutam por você.

***"Nós somos quem escolhemos ser... Por isso, escolha!"***

(Homem-Aranha)



# Resumo

RIOS, Gabriel. TUNELAMENTO QUÂNTICO NA QUÍMICA: DO NÚCLEO ÀS REAÇÕES. 2019. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Uma parte significativa da tecnologia atual apenas foi possível devido ao desenvolvimento da mecânica quântica. Com a base estrutural na quantização do comportamento da matéria, surgindo com a ideia do *quantum* de Planck, a mecânica quântica descreve o comportamento da matéria em uma escala atômica. Nessa escala a natureza se comporta de maneira distinta do que seria esperado pelo senso comum. Existem *fenômenos quânticos* que apenas acontecem nessa escala. Tais eventos são a base teórica para muitos experimentos e aplicações que antes não possuíam explicações satisfatórias. Este trabalho propôs estudar um desses fenômenos quânticos, que é o *tunelamento quântico*. Nosso estudo consiste na análise de seu desenvolvimento no decorrer dos anos, desde seu surgimento até alguns estudos atuais, com o enfoque em algumas de suas aplicações e ocorrências na química, além de abordar os diferentes potenciais de interação  $V$  para as aplicações através da física-matemática como ferramenta de resolução.

**Palavras-chave:** Efeito Túnel na Química. Tunelamento Quântico. Mecânica Quântica. Equação de Schrödinger. Química Nuclear. Reações Químicas.

# Abstract

RIOS, Gabriel. CHEMICAL TUNNELING IN CHEMISTRY: FROM NUCLEUS TO REACTIONS. 2019. 70 f. Graduation Final Work – Academic Department of Chemistry, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

A significant part of current technology was only possible due to the development of quantum mechanics. Based on the structural quantification of the behavior of matter, that coming up with an idea of Planck's quantum, a described quantum mechanics, or the behavior of matter on an atomic scale. On this scale, nature behaves differently than would be expected by common sense. There are quantum phenomena that only happen on this scale. These events are the theoretical basis for many experiments and applications that previously had no satisfactory explanation. In this work we study one of these quantum phenomena, which is quantum tunneling. Our study consists of analyzing its development over the years, from its inception to some current studies. We focus on some of its applications and occurrences in chemistry. Moreover, we solve and study the most straightforward analytical case for interaction potential  $V$ .

**Keywords:** Tunnel Effect on Chemistry. Quantum Tunneling. Quantum Mechanics. Schrödinger Equation. Nuclear Chemistry. Chemical Reactions.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Fluxograma da metodologia. . . . .	19
Figura 2 – Representação do problema. . . . .	28
Figura 3 – Variação do coeficiente de tunelamento $T$ em função da largura da barreira $a$ . . . . .	36
Figura 4 – Variação do coeficiente de tunelamento $T$ em função da altura da barreira $V$ . . . . .	36
Figura 5 – Variação do coeficiente de tunelamento $T$ em função da energia da partícula $E_c$ . . . . .	37
Figura 6 – Diferentes tipos de possíveis barreiras energéticas. . . . .	37
Figura 7 – A barreira parabólica infinita. . . . .	39
Figura 8 – Barreiras de Eckart assimétrica (a) e simétrica (b). . . . .	41
Figura 9 – Barreiras triangulares. . . . .	42
Figura 10 – Barreira formada pela interseção de duas curvas de energia potencial. . . . .	42
Figura 11 – Representação da energia potencial pela distância. . . . .	43
Figura 12 – Representação do problema para duas barreiras simétricas em potencial. . . . .	45
Figura 13 – Emissão de partículas $\alpha$ do núcleo. . . . .	45
Figura 14 – Emissão assistida em campo de elétrons de metais. . . . .	47
Figura 15 – Um diagrama esquemático dos processos nucleares pelos quais a síntese dos elementos nas estrelas ocorre. . . . .	50
Figura 16 – Princípio de operação do $STM$ (sem escala). Os piezodrives $P_X$ e $P_Y$ escaneiam a ponta do metal sobre a superfície. A unidade de controle (CU) aplica a tensão necessária $V_p$ ao piezodrive $P_Z$ para manter a corrente constante do túnel $J_T$ na tensão de polarização $V_T$ . A linha tracejada indica o deslocamento $z$ em uma varredura sobre uma etapa de superfície (A) e uma heterogeneidade química (B). . . . .	51
Figura 17 – Tunelamento do átomo de $H$ na molécula de malonaldeído. . . . .	53
Figura 18 – Divisão dos níveis de energia em um potencial de duplo mínimo. . . . .	54
Figura 19 – Em experimento liderado por Peter Schreiner, um átomo de hidrogênio, diante de duas "montanhas" de energia, escolheu a mais energética, surpreendendo os pesquisadores e anunciando uma grande mudança nas teorias da química. . . . .	57
Figura 20 – Representação do trifluoroacetil-nitreno formando isocianato de trifluorometil. . . . .	59

# Lista de abreviaturas e siglas

STM	Microscopia de Corrente de Tunelamento
STS	Espectroscopia de Tunelamento por Varredura
PSTM	Microscopia de Varredura de Fótons
STP	Potenciometria de Tunelamento de Varredura
SPSTM	Microscopia de Tunelamento de Varredura Polarizada por Rotação
DOS	Densidade de Estados
LDOS	Densidade Local de Estados
TST	Teoria do Estado de Transição
ESR	Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

# Lista de símbolos

$H$	Hidrogênio
$He$	Hélio
$C$	Carbono
$N$	Nitrogênio
$F$	Flúor
$O_2$	Oxigênio molecular
$e$	Carga do elétron
$Z$	Número atômico
$\Psi/\psi$	Função de onda
$\phi$	Função trabalho
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Dirac
$\nu$	Frequência
$\lambda$	Comprimento de onda
$V$	Energia potencial
$T$	Coefficiente de transmissão
$E_c$	Energia cinética
$\nabla^2$	Operador Laplaciano
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\text{Å}$	Ångström

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>3</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>18</b>
3.1	1ª FASE: CONTEXTUALIZAÇÃO CIENTÍFICA	18
3.2	2ª FASE: TUNELAMENTO NA QUÍMICA	18
3.3	3ª FASE: RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE ONDA	19
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>20</b>
4.1	MECÂNICA QUÂNTICA	20
<b>5</b>	<b>DESENVOLVIMENTO</b>	<b>26</b>
<b>5.1</b>	<b>TUNELAMENTO</b>	<b>26</b>
5.1.1	Equação de Schrödinger em 1 dimensão - Barreiras de Potencial	27
5.1.2	Tunelamento no Núcleo	43
5.1.3	Tunelamento de Prótons e de Elétrons	47
5.1.4	Tunelamento de Átomos	53
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A química, como ciência, surgiu no século XVII a partir de estudos populares entre muitos cientistas da época, conhecida anteriormente como alquimia<sup>1</sup>. Considera-se que os princípios básicos da química são encontrados pela primeira vez na obra de Robert Boyle, "*The Sceptical Chymist*" de 1661. Nessa obra, Boyle apresenta a hipótese de que a matéria consistia de átomos e grupos de átomos em movimento, também mostra que os elementos químicos não se limitavam apenas aos quatro elementos clássicos (terra, fogo, ar e água). Boyle também aborda a experimentação científica, já mencionando que todas as teorias deveriam ser testadas experimentalmente antes de serem tomadas como verdade (PRINCIPE, 2011). O sucesso da mecânica de Newton e do método científico, juntamente com o desenvolvimento do *cálculo*, influenciaram diversas áreas do conhecimento. Na química, esse caráter experimental e analítico foi estabelecido a partir dos trabalhos de Antoine Lavoisier (suas descobertas em relação ao oxigênio e à lei da conservação da massa, além da refutação do flogisto como teoria da combustão). Assim, tendo Lavoisier como um de seus pilares fundamentais, por volta do século XVIII a química é definitivamente reconhecida como uma ciência experimental. Métodos experimentais começaram a ser desenvolvidos, possibilitando medições mais precisas e um controle maior dos parâmetros dos sistemas estudados.

Dois séculos depois, após a mecânica clássica estabelecer o paradigma do método científico, a física contribui novamente para o desenvolvimento da química. A química teórica obteve um grande impulso com o surgimento da *mecânica quântica*, pois, a teoria quântica explicaria diversos conhecimentos já estabelecidos e utilizados na química e que ainda não possuíam modelos teóricos satisfatórios, tais como o desenvolvimento da tabela periódica, com Dmitri Mendeleiev, e a espectroscopia de Bunsen e Kirchhoff (ASIMOV, 1965). É importante ressaltar esse caráter simbiótico entre ciência e tecnologia. Conforme novos aparelhos de medida eram desenvolvidos com novas tecnologias, as medidas ficavam cada vez mais precisas e novos aspectos conseguiam ser detectados. Muitas vezes não era possível descrever tais resultados experimentais com as teorias vigentes. Como uma das *ironias* da ciência, a física clássica promoveu um grande desenvolvimento tecnológico, e esse próprio desenvolvimento mostrou que a física clássica era limitada em suas explicações dos fenômenos da natureza. É nesse contexto, que a mecânica quântica tem suas origens.

A quântica tem seu início em 1900 com Max Planck e seu estudo sobre a radiação de corpo negro, quando surge a ideia do "*quantum*" (PLANCK, 1900). Planck, através da solução matemática para ajustar os dados experimentais, propôs considerar que a energia

---

<sup>1</sup>Alquimia é, por definição, a química da Idade Média, que procurava descobrir a panaceia universal, ou remédio contra todos os males físicos e morais, e a pedra filosofal, que deveria transformar os metais em ouro; espagíria, espagírica

não era contínua, mas sim discretizada, ou seja, a energia seria quantizada por um valor mínimo e qualquer outro valor seria um múltiplo inteiro desse valor mínimo. Isso causou uma grande revolução na ciência, fazendo que toda uma nova base conceitual fosse desenvolvida para compreender essa “nova física”. Com os avanços nos estudos da mecânica quântica, muitos fenômenos foram percebidos, o que contribuiu para muitos avanços na ciência e suas tecnologias. Com uma base mais consistente sobre o assunto, hoje em dia têm-se muitas aplicações embasadas na mecânica quântica<sup>2</sup>, mas ainda há muito o que se estudar sobre o assunto e suas aplicações (GRIFFITHS, 1994).

De fato, um fenômeno de natureza exclusivamente quântico<sup>3</sup> é o *tunelamento quântico* ou *efeito túnel*. Como veremos esse efeito é estudado desde o início da “nova” mecânica quântica nas décadas de 1920 e 1930. Desde então, continua sendo investigado e tem sido reportado na física, química e até mesmo na biologia. Além de ter aplicações tecnológicas, cujo exemplo mais notável é o microscópio de corrente de tunelamento. O *efeito túnel* pode ser definido, como um fenômeno no qual partículas transpõe uma “barreira” de energia, cuja energia dessa barreira é maior que a energia da partícula.

Sendo exclusivamente quântico, o tunelamento é um fenômeno difícil de se acreditar que aconteça, já que desde sempre é ensinado que se uma partícula não possui energia maior que a energia potencial da barreira sua passagem será bloqueada e/ou refletida, mas isso só será totalmente verdade caso se pense classicamente. Ao contrário da mecânica clássica, na qual o conhecimento exato das posições e velocidades de uma partícula permitem conhecer o movimento em qualquer tempo (sistema determinístico), na mecânica quântica tudo o que se pode obter é a probabilidade do sistema estar em um dado estado (HOLLAUER, 2008). Ou seja, não é possível saber a localização ou a energia exata de uma partícula, mas apenas a probabilidade dessa partícula estar em tal localização ou a probabilidade dela ter tal energia. Evidentemente, cada estado do sistema dependerá dos tipos de interações consideradas; as interações são dadas em termos da energia potencial<sup>4</sup>  $V$ . Como exemplo de uma aplicação do tunelamento como modelo teórico, pode-se citar o decaimento  $\alpha$ , que foi estudado por George Gamow em 1928. Nesse trabalho sobre o decaimento  $\alpha$ , Gamow também abordou as forças, tanto coulombianas como as não-coulombianas, que atuam no núcleo atômico (GAMOW, 1928).

Além disso, no contexto de reações químicas, o tunelamento também pode ser considerado como um dos “paradigmas” da química, juntamente com a teoria cinética e a termodinâmica. A compreensão da teoria cinética e da termodinâmica possibilitaram um maior

---

<sup>2</sup>Alguns exemplos básicos são: qualquer coisa que possua um circuito integrado (computadores), lâmpadas de LED e células fotovoltaicas, além de outros.

<sup>3</sup>Não há um fenômeno clássico análogo, ou uma teoria clássica que descrevia anteriormente tal fenômeno.

<sup>4</sup>Repare que ao contrário da mecânica newtoniana que aprendemos na graduação, a teoria quântica é baseada nos conceitos de energia ao invés do conceito de força. Isso não é exclusivo da teoria quântica. Existem outras “mecânicas” além da de Newton, entre elas destacam-se a mecânica Lagrangiana e mecânica Hamiltoniana. Ambas usam o conceito de energia ao invés do conceito de força.



controle dos parâmetros das reações químicas. Ou seja, conhecer e compreender esses dois primeiros paradigmas foi de extrema importância na química, tornando a literatura mais rica em relação às reações, desde as melhores condições para que ocorram, às equações envolvidas e suas aplicações práticas. O tunelamento pode ser considerado como um terceiro paradigma, pois estudos mostram que se ele conseguir ser controlado poderá ser um tipo de catalisador, ou até mesmo ter seu próprio mecanismo de reação (SCHREINER, 2017). Os catalisadores diminuem a barreira da energia de ativação de modo a acelerar o processo reacional sem participar da reação, já o *efeito túnel* funciona transpondo essa barreira, ou seja, caso se consiga controlar esse efeito, essas transposições poderão ocorrer com uma maior probabilidade de modo a gerar o produto esperado. Até então parece que não muda nada da catálise, porém, o *efeito túnel* não precisaria de um catalisador, o que seria um gasto a menos, para controlar o efeito será necessário estudar suas condições de contorno para estudar sua possibilidade de ocorrência. Ainda no contexto de reações químicas, esse fenômeno quântico engloba um modelo teórico muito satisfatório para explicar as reações químicas que ocorrem no espaço sideral, que são muito estudadas por astroquímicos (SIMS, 2013). Tendo em vista que as fusões nucleares que ocorrem nas estrelas só acontecem por causa do *tunelamento quântico*, como exemplo pode-se citar a fusão do átomo de  $H$  no Sol, gerando  $H_e$  + energia, sendo que essa energia gerada é essencial para a vida na Terra (BETHE, 1939).

Além dos campos de estudos da física e da química, o tunelamento também aparece na biologia. Estudos mostram que há a ocorrência do *efeito túnel* em reações enzimáticas, com a principal ocorrência em reações que envolvem a transferência do átomo de hidrogênio (GUTFREUND, 1971). Tendo em vista que esse fenômeno vem ganhando cada vez mais espaço na área denominada *biologia quântica*, para explicar processos que envolvem reações químicas, absorção de luz, formação de estados eletrônicos excitados, transferência de energia de excitação e transferência de elétrons e prótons (íons de hidrogênio) em processos químicos, como fotossíntese, ações enzimáticas e respiração celular. Todos esses processos ocorrem de uma forma organizada, onde as partículas envolvidas fazem uma "dança coreografada" (AL-KHALILI; MCFADDEN, 2016).

Dito isto, é possível perceber que o tunelamento tem grande importância na ciência e tem muito potencial para explicar muitos fenômenos de diversas áreas, além dos que já explica. A partir disso, esse trabalho teve como objetivo propor um estudo sobre o fenômeno de tunelamento, com enfoque em suas aplicações e ocorrências na química, além do estudo dos modelos físico-matemáticos utilizados para a resolução da equação de Schrödinger referentes aos potenciais de interação que descrevem sistemas em que ocorrem o *efeito túnel*. Sendo que os métodos físico-matemáticos são essenciais como ferramenta de resolução, uma vez que o tunelamento é um fenômeno estritamente quântico e, de acordo com Linus Pauling e E. Bright Wilson: '*Quantum mechanics is essentially mathematical in character, and an understanding of the subject without a thorough knowledge of the mathematical methods involved and the*

*results of their application cannot be obtained.*<sup>5</sup> (PAULING; WILSON, 1935).

---

<sup>5</sup>Tradução: 'A mecânica quântica é essencialmente matemática em caráter, e os resultados de sua aplicação não poderão ser obtidos sem um conhecimento aprofundado dos métodos matemáticos envolvidos'

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o fenômeno de tunelamento quântico na química

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender o contexto científico e o desenvolvimento do conceito de tunelamento quântico por meio de revisão bibliográfica;
- Pesquisar e compreender as ocorrências e algumas aplicações do fenômeno de tunelamento na química;
- Resolver a equação de Schrödinger para o modelo analítico mais simples do tunelamento, e identificar alguns potenciais de interações e condições que descrevem matematicamente o efeito de tunelamento quântico na química.

## 3 MÉTODOS

Para a realização do trabalho, a metodologia foi separada em três fases, onde foram considerados os passos necessários para que se conseguisse finalizar o estudo. Tais separações descrevem os métodos de estudo e abaixo há um resumo esquemático da metodologia, representado pela figura 1. Cada fase foi representada por uma cor, sendo o azul para a primeira fase, amarelo para a segunda e vermelho para a terceira, e cada retângulo descreve o resumo de sua respectiva fase, recebendo a mesma cor da fase em que foi realizado. Essa imagem teve como objetivo ajudar na compreensão do texto descrito abaixo, representando a linha de raciocínio e a sequência cronológica que foi usada para executar o trabalho.

### 3.1 1ª FASE: CONTEXTUALIZAÇÃO CIENTÍFICA

Com o objetivo de compreender o fenômeno de *tunelamento quântico*, uma busca sobre o tema foi feita na literatura, de modo a se obter informações como, por exemplo, sua data de descoberta, cientistas envolvidos nas pesquisas, equações de onda, modelos físico-matemáticos, ocorrências na química, condições de contorno e aplicações, ou seja, o tema foi abordado de uma forma geral. Para isso, tanto a literatura primordial e a atual sobre o assunto foram estudadas, de modo que se conseguiu uma contextualização como um todo.

Essa contextualização científica foi fundamental para o entendimento do *efeito túnel* e para a elaboração do trabalho, visto que foram estudados os artigos publicados, sobre o fenômeno, pelos principais cientistas, comparando-os em termos de avanço nos estudos e a influência que o tunelamento teve na ciência. Além disso, foi feita uma contextualização com a física clássica, já que tal efeito seria classicamente impossível.

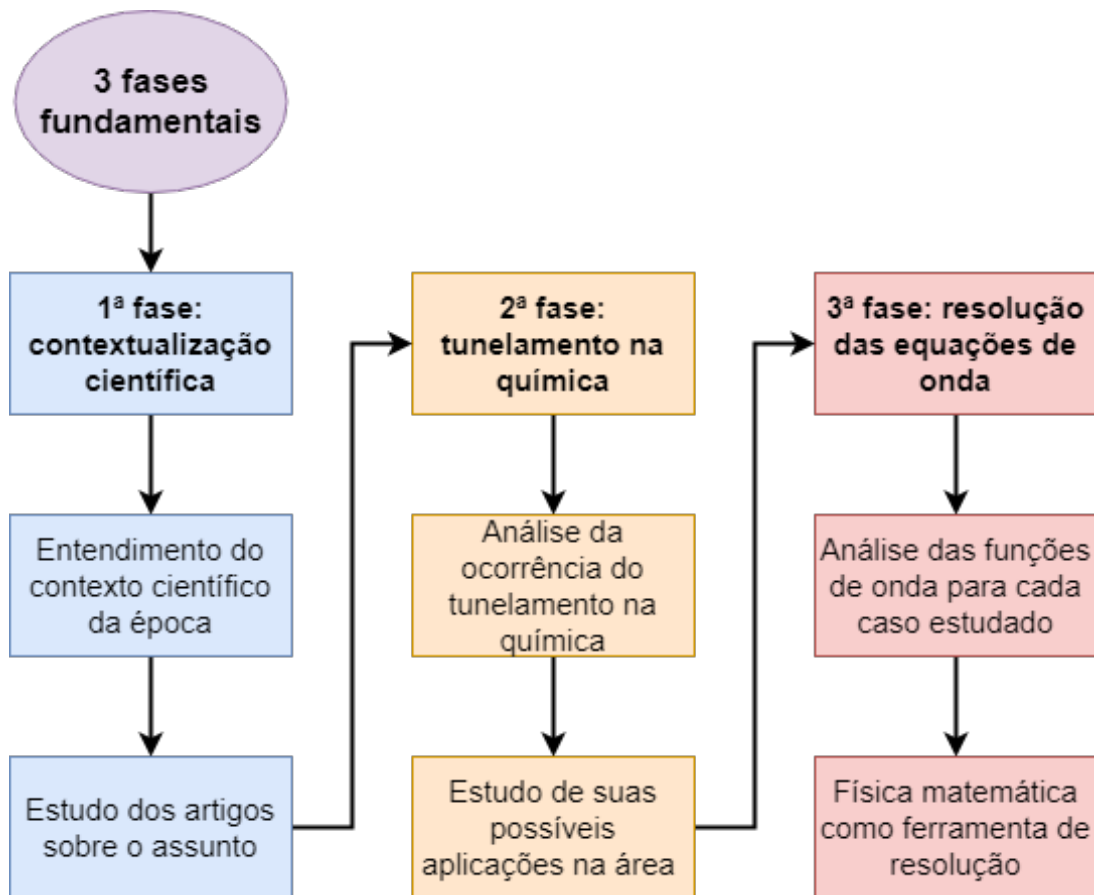
### 3.2 2ª FASE: TUNELAMENTO NA QUÍMICA

Tendo um melhor entendimento sobre o *tunelamento quântico*, foram estudadas suas ocorrências na química. Esse estudo consistiu em pesquisar e compreender os acontecimentos do efeito túnel na química, onde se buscou entender suas aplicações, condições de contorno, eventos, e, por consequência, o porquê foi importante estudar esse fenômeno da mecânica quântica.

### 3.3 3ª FASE: RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE ONDA

Nesse último terço, após ter realizado os estudos das duas primeiras fases, a próxima etapa foi resolver a equação de Schrödinger para que se obtivesse as respectivas funções de onda, em seus diferentes potenciais de interação  $V$ , com o objetivo de se ter uma melhor compreensão dos modelos matemáticos do *efeito túnel*. A física-matemática foi utilizada como ferramenta de resolução, de modo que o modelo de solução analítica mais simples foi resolvido passo a passo, sendo ele o potencial representado pela figura 2, para que se tenha uma forma mais detalhada de descrever o acontecimento na linguagem escrita e na linguagem matemática.

Figura 1 – Fluxograma da metodologia.



Fonte: Própria

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção apresentaremos uma breve introdução à mecânica quântica. Partiremos da ideia do *quantum*<sup>1</sup>, apresentando seus conceitos estruturais, alguns dos cientistas envolvidos nessa estruturação e sua fundamentação físico-matemática.

### 4.1 MECÂNICA QUÂNTICA

A ideia do *quantum* fez com que se buscasse uma nova base conceitual para a parte da física que falhava em descrever sistemas em escalas atômicas. Max Planck, em 14 de dezembro de 1900, apresentou um trabalho intitulado “Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia no Espectro Normal” (PLANCK, 1900) em uma reunião da Sociedade Alemã de Física. Tal trabalho é considerado o início da mecânica quântica “antiga”. Cronologicamente, a primeira sessão foi feita com a Sociedade Alemã de Física, no dia 19 de outubro de 1900, na qual Planck propôs uma nova fórmula para a distribuição espectral da radiação normal (corpo negro). Em uma segunda sessão feita no dia 14 de dezembro de 1900, Planck introduziu a hipótese de quantização da energia seguindo um método inspirado nas ideias da mecânica estatística de Ludwig Boltzmann. Por esse e outros motivos, Planck é considerado o pai da quântica, ou pelo menos um dos fundadores, recebendo até uma homenagem ao ter seu nome vinculado a uma das constantes universais, que é representada pela letra  $h$  (constante de Planck) (STUDART, 2000).

Além de Planck, muitos outros cientistas contribuíram para desenvolver os conceitos da mecânica quântica. Em 1924, o físico francês Louis-Victor de Broglie apresentou sua teoria sobre dualidade onda-partícula, na qual as partículas podem exibir características de onda e que as ondas podem exibir características de matéria. Tal teoria (para uma partícula simples) era derivada da Teoria do Efeito Fotoelétrico, publicada por Albert Einstein em 1905<sup>2</sup>. Mas a mecânica quântica moderna nasce, baseada na aproximação de de Broglie, em 1925, com o desenvolvimento da *mecânica matricial*, pelos físicos alemães Werner Heisenberg e Max Born; e pelo físico austríaco Erwin Schrödinger com a invenção da *mecânica ondulatória* e a equação de Schrödinger não relativística (HANLE, 1977).

Através do trabalho de de Broglie, vários físicos foram estimulados a “procurar” uma equação de onda para a mecânica quântica. A equação de onda e suas respectivas soluções propostas por Schrödinger foram as que obtiveram maior aceitação, e isso se deve pelo fato de

---

<sup>1</sup>É o menor valor que certas grandezas físicas podem apresentar. São exemplos de grandezas quantizadas a energia e o momento angular de um elétron em um átomo

<sup>2</sup>Em 1905, Einstein publicou um artigo sobre efeito fotoelétrico e por esse trabalho ganhou o Nobel de Física em 1921

que Schrödinger leu o artigo que Einstein publicou em 1925 que menciona os entendimentos de de Broglie, no qual faz o uso de estatística para quanta de luz desenvolvida pelo físico indiano Satyendra Bose. Por ter um conhecimento prévio com problemas de autovalores, Schrödinger conseguiu generalizar as ondas de de Broglie para partículas ligadas<sup>3</sup>. Aplicando seu método para um elétron num átomo de hidrogênio e descrevendo o movimento do elétron de maneira relativística, não obteve bons resultados e isso fez com que desistisse do projeto. Mas, alguns meses depois, o projeto foi retomado após um convite do físico-químico estadunidense Debye para que Schrödinger fizesse uma apresentação de um colóquio sobre o trabalho de de Broglie (JR., 2010).

Para extrair a função  $\psi$  a partir da equação de onda, utiliza-se parte do formalismo hamiltoniano. Portanto,  $\hat{H}$  é o operador *hamiltoniano*, que representa a energia total de um sistema; é a soma da energias cinética e potencial. Na formalismo da mecânica quântica (primeira quantização), os *observáveis* (tais como energia, posição e momento linear) são representados por operadores matemáticos. Nesse contexto  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  representa o operador da energia cinética, e  $V(\vec{r})$  representa um operador relacionado com um potencial de interação independente do tempo. conforme descrito abaixo para a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (4.1)$$

e para o caso dependente do tempo temos

$$\hat{H}\psi(\vec{r},t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r},t) \right) \psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r},t), \quad (4.2)$$

Schrödinger desprezou os termos relativísticos na descrição do hidrogênio<sup>4</sup>. Isso fez com que a equação  $\psi$  fosse restrita a valores únicos, finitos e contínuos, no qual os autovalores correspondiam ao espectro desejado. Sendo a equação de onda independente do tempo dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (4.3)$$

Uma vez que a equação 4.3 é uma forma simples de descrever a equação de Schrödinger, já que a variável tempo foi “descartada” da equação. No entanto, há uma forma geral de descrever a equação de Schrödinger considerando a variável tempo, e ela é dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t) \quad (4.4)$$

(SCHRÖDINGER, 1926). Schrödinger não foi o único que trabalhou em métodos matemáticos compatíveis com a característica dual<sup>5</sup> da matéria, Heisenberg também trabalhou encima disso.

<sup>3</sup>É um fenômeno físico que ocorre quando pares ou grupos de partículas são gerados ou interagem de forma que o estado quântico de cada partícula não possa ser descrito independentemente do estado da outra, mesmo quando as partículas são separadas por uma grande distância. De modo que um estado quântico deve ser descrito para o sistema como um todo. Esse fenômeno é conhecido como emaranhamento quântico

<sup>4</sup>Pauli havia publicado um artigo no qual o espectro do hidrogênio era obtido a partir da mecânica matricial (JAMMER; MERZBACHER, 1967)

<sup>5</sup>Dualidade onda-partícula

Sendo que ambos obtiveram sucesso na descrição matemática, Heisenberg com a mecânica matricial<sup>6</sup> e Schrödinger com a mecânica ondulatória. Uma vez que ambos os métodos matemáticos representam a estrutura fundamental da mecânica quântica (MOSS, 1973).

A função  $\psi$  foi associada a uma onda, no espaço, com  $3n$  dimensões, ou seja, cada  $n$  partículas que compõe o sistema possuirá 3 coordenadas no espaço estudado. Schrödinger sugeriu, inicialmente, que a parte real de  $\psi(\partial\psi^*/\partial t)$  corresponderia à densidade de carga elétrica  $\rho$ , explicando o porquê de os átomos emitirem radiação eletromagnética, mas logo em seguida percebeu que essa interpretação estava errada. Contudo, foi proposto por ele uma nova interpretação para o  $\rho$ , e essa identificação agora seria feita por  $\rho\psi\psi^*$  (RAMOS, 2003). Explicou que  $\psi\psi^*$  é uma espécie de "função de peso" no espaço de configurações do sistema. Ou seja, pode-se dizer que é como se o sistema estivesse simultaneamente em todas as posições cineticamente concebíveis, mas sem estar com o mesmo peso em cada uma delas (HENDRY, 1984). Mas, embora tenha-se toda essa interpretação, a função  $\psi$  não pode e não deve ser interpretada diretamente em termos de espaço com três dimensões, já que é uma função no espaço de configurações e não no espaço real, mesmo que o problema do elétron pareça sugerir tal interpretação (JAMMER; MERZBACHER, 1967). Ou de maneira mais simples, a função  $\psi$  é uma função complexa (possui um componente real e o outro imaginário), e uma função complexa não pode descrever algo real que deve ser medido no mundo físico.

Através da equação de continuidade  $\partial\rho/\partial t = \nabla S$ , onde  $S$  representa a densidade de corrente elétrica, Schrödinger foi capaz de mostrar que as distribuições de correntes estacionárias do átomo correspondem aos seus estados estacionários, o que explica, também, a ausência de emissão radiativa, não havendo acelerações. Também explicou corretamente a polarização e intensidades associadas aos efeitos Stark e Zeeman para o hidrogênio. Após isso, Schrödinger sentiu-se seguro para concluir que a mecânica quântica era uma teoria clássica de ondas e que a realidade consiste apenas em ondas, mas não em partículas (JAMMER, 1974). Schrödinger introduziu a descrição por meio de "pacotes de onda" para poder explicar o aspecto corpuscular de um elétron. Em 1926 publicou um trabalho no qual descreveu os "estados coerentes", pacotes de onda gaussianos no oscilador harmônico simples que oscilam sem alterar seu formato, com comportamento clássico (JAMMER; MERZBACHER, 1967).

Também em 1926, Born publicou um artigo no qual esboçou seu tratamento dentro da mecânica ondulatória para espalhamentos, que hoje é conhecido como a "aproximação de Born". Born fez o relato de que a função de onda forneceria a probabilidade, ou melhor, que o quadrado da função de onda<sup>7</sup>,  $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ , forneceria a probabilidade para o elétron ser detectado em uma dada direção de espalhamento. Com isso surge o problema do determinismo criando por Born, pois é possível determinar um possível resultado de colisão, mas não é

<sup>6</sup>A mecânica matricial não é tão utilizada devido sua complexidade

<sup>7</sup>Como  $\psi$  é uma função complexa, seu produto escalar (que define a métrica do espaço vetorial) é dado em termo da função  $\psi$  multiplicada pelo seu complexo conjugado  $\psi^*$ . Dessa forma, o resultado da multiplicação será um número ou função no conjunto dos números reais e não mais no conjunto dos números imaginários.



possível obter uma resposta para qual seria o estado pós colisão (WHEELER; ZUREK, 1983). Ao menos mais duas interpretações a respeito da função  $\psi$  foram publicadas após o trabalho de Born, que foram a interpretação hidrodinâmica de Erwin Madelung e a teoria da dupla solução de de Broglie (JAMMER, 1974).

No final de 1926, Pauli escreveu uma carta para Heisenberg relatando que a interpretação de Born poderia ser vista como um caso especial de uma interpretação mais geral, sendo assim, por exemplo,  $|\psi(p)|^2 dp$  poderia ser interpretado como a probabilidade de quem uma partícula tenha momento linear entre os valores  $p + dp$ . Esse comentário inspirou Jordan a desenvolver a chamada “teoria da transformação”, simultaneamente a Dirac. Ou seja, essa teoria poderia ser descrita como o estudo das transformações que deixam invariantes as previsões empíricas da teoria quântica. Dirac usou a notação  $\langle \alpha | \beta \rangle$  para representar uma “função de transformação” de uma base de auto estados para outra<sup>8</sup>, como, por exemplo, um auto estado da equação de onda de Schrödinger  $\psi^E(q)$  nada mais seria do que  $\langle E | q \rangle$ , que é a transformação da representação de coordenadas  $q$  para a representação de energia  $E$ . Os coeficientes que permitem transformar de um conjunto de matrizes para outro são os mesmo que determinam as probabilidades de transição (JAMMER; MERZBACHER, 1967).

Sendo assim, a regra de Born foi generalizada para qualquer transformação de representação e a equação de autovalores usada por Schrödinger para o operador de energia, na representação de coordenadas, passou a poder ser usada para qualquer operador-adjunto, como o momento ou a posição. Essa teoria permitiu calcular a probabilidade de se obter um determinado resultado em medições sucessivas de dois observáveis quaisquer. O próximo passo para estabelecer os fundamentos matemáticos da mecânica quântica foi dado pela teoria da transformação de David Hilbert e seus dois alunos, Lothar Nordheim e Johann von Neumann. Por terem dificuldade em definir de maneira rigorosa os autoestados do operador posição, von Neumann desenvolveu, entre 1927-29, um novo formalismo matemático para a mecânica quântica baseado no que chamou de “espaço de Hilbert” (JAMMER; MERZBACHER, 1967).

Por meio dessas interpretação em termos de probabilidades e do aspecto ondulatório, notou-se que haviam chances de partículas atravessarem barreiras de energia potencial, mesmo possuindo uma energia menor do que a da barreira. Na física clássica isso é impossível, por isso é um dos primeiros fenômenos exclusivamente quânticos que ganharam atenção. Essa possibilidade de se detectar a partícula do outro lado da barreira ficou conhecida como *tunelamento quântico*, ou *efeito túnel*, embora não haja nenhuma escavação física acontecendo (GRIFFITHS, 2015). Além da interpretação probabilística de Born, a natureza probabilística da quântica também está relacionada com o princípio da incerteza de Heisenberg. E este princípio é imprescindível para a compreensão do tunelamento, como mostrado na sequência.

Heisenberg foi quem reconheceu o princípio da incerteza por primeiro, isso foi em 1926.

---

<sup>8</sup>Em outras palavras,  $\langle \alpha | \beta \rangle$  representa o produto escalar entre esses dois auto estados. O conceito do produto escalar representa "quanto de um vetor está sendo projetado em outro vetor".

Ele percebeu que os valores de certos pares de variáveis não podem ser ambos conhecidos, ou seja, quanto mais precisamente se conhece uma variável, menos se conhecerá de outra. Como, por exemplo, se o momento linear de uma partícula<sup>9</sup> for conhecido, sua localização será incerta, no entanto, quanto mais se conhece sobre sua localização, menos se saberá sobre seu momento. Surgindo assim uma inequação que relaciona esses fatos, que é dada por  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$  (BELL, 1980). Com o advento da incerteza, não se pode mais dizer que as partículas possuem posições e velocidades separadas e bem definidas, mas que possuem um estado quântico, uma combinação de posição e velocidade. Se não for possível saber os valores de todas as propriedades do sistema ao mesmo tempo, as propriedades que não são conhecidas devem ser descritas através de probabilidades e, com isso, o princípio anulou toda uma doutrina clássica, no qual foi imposta no século XVII por Newton e Laplace, que seria o determinismo científico (RAZAVY, 2003).

Outra maneira de explicar o princípio da incerteza é baseada na ideia de comutação, simbolizada por  $[\hat{A}, \hat{B}]$ , sendo  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  dois operados quaisquer. Lembre-se que anteriormente mencionamos que *observáveis* (que representam as medidas feitas no sistema) são descritos por operadores matemáticos. Se a ordem desses operadores (representando a ordem das medidas) não altera o resultado final,  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ , dizemos que os operadores comutam. Em particular quando dois operados comutam eles dividem o mesmo espaço vetorial construídos pelas funções  $\psi$ . Contudo, quando a ordem dos operadores não corresponde ao mesmo resultado,  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$ , dizemos que os operados *não comutam*<sup>10</sup>. Nesse caso, os operados relacionam-se com soluções da equação de Schrödinger que não pertencem ao mesmo espaço vetorial. De modo geral, sempre que dois operadores não comutam, temos um princípio da incerteza para esses dois operadores que obtido a partir da expressão

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2, \quad (4.5)$$

na qual  $\sigma^2$  é a variância da medida relacionada a um dado operador.

A explicação de Heisenberg foi fundamental para o estudo do tunelamento. Em 1927 Friedrich Hund foi o primeiro a tomar nota do *efeito túnel* em seus trabalhos sobre o potencial de poço duplo (HUND, 1966). Logo em seguida, em 1928, George Gamow explicou o decaimento  $\alpha$  de um núcleo usando o tunelamento como teoria base, tendo uma ajuda matemática de Nikolai Kochin (GAMOW, 1928)(GURNEY; CONDON, 1929). Com grande influência de Gamow, Born desenvolveu a *teoria do Tunelamento*, introduzindo-a como uma consequência da mecânica quântica, aplicável não só à física nuclear, mas a uma série de sistemas diferentes. As aplicações do *efeito túnel* não demoraram a aparecer e, por exemplo, renderam grande avanço tecnológico. Os físicos Leo Esaki, Ivar Giaever e Brian Josephson descobriram o tunelamento de elétrons

<sup>9</sup>Momento linear  $\vec{p} = m\vec{v}$ . Sendo  $m$  a massa da partícula e  $\vec{v}$  a velocidade da partícula

<sup>10</sup>Um exemplo simples de coisas que não comutam são as "operações" de calçar um sapato. Colocar a meia e depois o sapato, não dá o mesmo resultado do que colocar o sapato primeiro e depois colocar a meia. Dizemos então que as operações "colocar meia" e "colocar sapato" não comutam.

em semicondutores, supercondutores e a supercorrente através de junções em supercondutores, respectivamente, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1973 ([RAZAVY, 2003](#)). Dentro desse contexto, dedicaremos o restante do trabalho para estudar com mais detalhes as bases matemáticas e aplicações do fenômeno de tunelamento.

## 5 DESENVOLVIMENTO

Nesta seção se deu o desenvolvimento do cálculo, passo a passo, da barreira potencial unidimensional para determinar o coeficiente de transmissão  $T$ , sendo o modelo com possibilidade de solução analítica mais simples. Também foram apresentadas aplicações desse fenômeno na química e alguns potenciais de interação  $V$ , juntamente com seus coeficientes de transmissão  $T$ , para outros casos de barreiras potenciais unidimensionais. Para demonstrar de maneira mais clara, se utilizou da ferramenta física-matemática como método de resolução, já que, como citado na introdução, fenômenos quânticos são matemática em caráter. Além disso, também foi demonstrado um breve resumo de como o *efeito túnel* se desenvolveu no decorrer da história, desde seus primeiros estudos e aplicações, até estudos e aplicações atuais.

### 5.1 TUNELAMENTO

Como já mencionado anteriormente, o *efeito túnel*, ou *tunelamento quântico*, é um fenômeno caracterizado pela probabilidade não nula de partículas transporem um estado de energia proibido, ou seja, uma partícula poderá escapar de regiões onde a energia potencial da barreira que a cercam é maior que sua energia cinética, o que classicamente seria impossível de acontecer. Neste fenômeno consolidam-se conceitos que são imprescindíveis para a mecânica quântica (BELL, 1980), tais como: a natureza ondulatória da matéria; o princípio da incerteza de Heisenberg; a dualidade onda-partícula de de Broglie; e a função de onda associada a partícula. Louis de Broglie postulou, em 1924, que as partículas também possuem um comprimento de onda associado, ou seja, uma onda de matéria. Ao relacionar o comprimento de onda  $\lambda$  com a quantidade de movimento<sup>1</sup>  $p$ , pela equação

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (5.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck. Em 1927 o experimento de Davisson-Germer confirmou a teoria postulada por de Broglie, estabelecendo a dualidade onda-partícula (BROGLIE, 1924).

O postulado de de Broglie e a explicação de Heisenberg foram fundamentais para o estudo do *tunelamento quântico*, já que suas equações e postulados contribuíram muito para a formulação da teoria da mecânica quântica (BELL, 1980). Friedrich Hund, em 1927, foi quem descobriu o *efeito túnel* em seus trabalhos sobre o potencial de poço duplo (HUND, 1966). Logo em seguida, em 1928, George Gamow explicou o decaimento  $\alpha$  de um núcleo usando o tunelamento como teoria base, tendo uma ajuda matemática de Nikolai Kochin (GAMOW, 1928)(GURNEY; CONDON, 1929). Com grande influência de Gamow, Born desenvolveu a teoria do Tunelamento, introduzindo-a como uma consequência da mecânica quântica, aplicável

---

<sup>1</sup>Calculada pela multiplicação da massa e velocidade

não só à física nuclear, mas a uma série de sistemas diferentes. As aplicações do *efeito túnel* não demoraram a aparecer e resultaram em grandes avanços tecnológicos. Os físicos Leo Esaki, Ivar Giaever e Brian Josephson descobriram respectivamente o tunelamento de elétrons em semicondutores, supercondutores e a supercorrente através de junções em supercondutores. Devido a significância dessas descobertas foi concedido o Prêmio Nobel de Física em 1973 para esses três pesquisadores. <sup>2</sup> (RAZAVY, 2003).

De fato, os estudos do tunelamento fizeram com que muitas aplicações fossem surgindo e que muitos eventos fossem explicados, como o decaimento radioativo, ou o porquê ocorre fusão nuclear, os semi e supercondutores, ocorrência de reações químicas em condições desfavoráveis, diodo túnel, microscópio de corrente de tunelamento (*STM*) e até mesmo como um possível novo mecanismo reacional na química orgânica. Dito isso, os próximos capítulos consistem em analisar o modelo matemático mais simples para o tunelamento (barreira potencial unidimensional) e explanar algumas ocorrências e aplicações desse fenômeno quântico na química.

### 5.1.1 Equação de Schrödinger em 1 dimensão - Barreiras de Potencial

Por razões didáticas os primeiros exemplos de aplicação da equação de Schrödinger são potenciais unidimensionais. O problema do "poço infinito" é o exemplo mais simples que demonstra a quantização da energia relacionado ao confinamento da partícula em um potencial. A solução geral para a função de onda é dada por (ATKINS, 2008)

$$\psi_n(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad (5.2)$$

sendo  $a$  a largura do poço e  $n = 1, 2, 3, \dots$  define que a soma é discreta. A energia também dada em termos de  $n$ , isto é,  $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$ . Repare que mesmo no estado fundamental,  $n = 1$ , a energia não é nula. O caso oposto é a "partícula livre", no qual a partícula não interage com nada, isto é, o potencial é  $V(x) = 0$ . Na física clássica esse seria o caso de forças resultantes nulas, no qual a partícula estaria com o vetor velocidade constante. Nesse caso a solução da equação de Schrödinger independente do tempo é dada por  $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ , sendo  $e^{\pm ikx} = \cos(x) \pm i \sin(x)$  e  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ . Considerando a condição de normalização, a solução geral dependente do tempo possui a seguinte forma:

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k)e^{i(kx-\omega t)} dk. \quad (5.3)$$

Observe que enquanto a solução da partícula confinada, Eq. (5.2), é dada em termos de uma soma discreta (representando a quantização dos estados), a solução da partícula livre, Eq. (5.3) é dada em termos de um integral. A integral também representa uma soma, contudo é a soma de uma variável contínua. Nesse caso tal variável é  $k$ , que está associada as possíveis

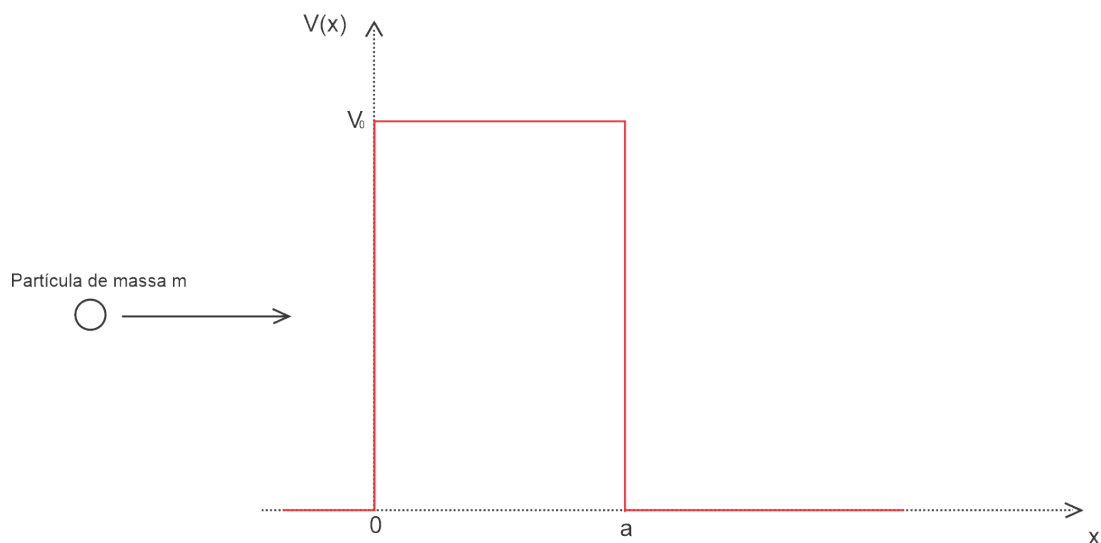
<sup>2</sup>O estudo mais aprofundado sobre o tunelamento como, por exemplo, supercondutores, semicondutores e o microscópio de tunelamento, renderam à física 5 prêmios Nobel

energias do sistema. Isso significa que a partícula livre pode assumir qualquer valor de energia. É importante lembrar, que a Eq. (5.3) é a própria definição da transformada de Fourier; a solução é soma contínua de ondas planas definidas pelos valores de  $k$ , ou seja, a partícula livre é descrita por um "pacote de ondas". Uma consequência não trivial desse resultado é o fato de que a partícula livre tem a mesma probabilidade de ser encontrada em qualquer local do espaço. Em outras palavras, a partícula está "espalhada" no espaço como se fosse uma onda. Esses resultados para a partícula livre em termos de ondas planas são essenciais para a compreensão e descrição do tunelamento.

Em analogia com o eletromagnetismo clássico, podemos pensar em ondas incidentes, refletidas e transmitidas. No caso da mecânica quântica, o procedimento para determinar os coeficientes de reflexão e transmissão depende das soluções da equação de Schrödinger para uma determinada barreira de potencial. Tais coeficientes representam a probabilidade da partícula ser refletida pelo potencial ou transmitida através dele. Nesse contexto, iremos resolver detalhadamente o problema mais simples que apresenta o fenômeno de tunelamento. Em geral, os livros apresentam apenas o coeficiente de transmissão como se fosse um resultado trivial de se obter. Contudo, demonstraremos que mesmo no caso mais simples e idealizado o procedimento de resolução exige bastante atenção.

Portanto, considere o espalhamento de um feixe de partículas de massa  $m$  e energia  $E$ , por uma barreira de potencial retangular com "altura"  $V_0$  e "largura"  $a$ . Considere, também,  $V(x) = V_0$  se  $0 < x < a$  ou  $V(x) = 0$  se  $x < 0$  ou  $x > a$ . Para resolver esse problema, divide-se o potencial em 3 regiões:

Figura 2 – Representação do problema.



Fonte: Própria

- Região 1:  $V(x) = 0$  para  $x < 0$ ;

- Região 2:  $V(x) = V_0$  para  $0 < x < a$ ;
- Região 3:  $V(x) = 0$  para  $x > a$ .

Definimos as soluções da equação de Schrödinger para cada região e utilizamos a condição que  $\psi$  dever ser contínua em todo o espaço. Assim temos que para as regiões 1 e 3 a equação de Schrödinger independente do tempo é dada pela Eq. (4.3) em uma dimensão, eixo  $x$ , com  $V(x) = 0$ ] (nessas regiões temos a situação de uma partícula livre de interações), isto é,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E\psi(x).$$

Para simplificar a notação considera-se  $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ , de tal forma obtemos

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k_1^2 \psi(x).$$

Conforme mencionado anteriormente, nessas regiões as equações são as de uma partícula livre com energia total  $E$ , cujas soluções gerais são dadas em termos de ondas planas:

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad (5.4)$$

e

$$\psi_3(x) = Fe^{ik_1x} + Ge^{-ik_1x}. \quad (5.5)$$

Para região 2 (“dentro da barreira”) a equação de Schrödinger independente do tempo tem o seguinte potencial constante  $V(x) = V_0$ , cuja respectiva equação é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x), \quad (5.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0)\psi(x), \quad (5.7)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\psi(x). \quad (5.8)$$

Novamente, para simplificar a notação considere  $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ , de tal forma obtém-se:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k_2^2 \psi(x),$$

que é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem, cuja solução depende dos valores de  $k$ . Como  $E < V_0$ ,  $k_2$  é um número real. Para esse caso, a solução deve corresponder a um comportamento que decaia exponencialmente

$$\psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x}. \quad (5.9)$$

Fisicamente esse solução representa que a amplitude da função de onda tende a diminuir na região que corresponde à barreira de potencial.

Uma vez definida as soluções para as três regiões, é necessário definir os coeficientes  $A, B, C, D, F$  e  $G$ . Como foi considerado o caso de uma partícula vindo a partir da esquerda e incidindo sobre a barreira, na região à direita da barreira pode apenas existir uma onda transmitida, já que não há nada nessa região que produza reflexão. Assim, temos que considerar

$$G = 0. \quad (5.10)$$

Com esse fato, temos o seguinte conjunto de soluções:

$$\psi_1(x) = \overbrace{Ae^{ik_1x}}^{\text{onda incidente}} + \overbrace{Be^{-ik_1x}}^{\text{onda refletida}} \quad (5.11)$$

$$\psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \quad (5.12)$$

$$\psi_3(x) = \overbrace{Fe^{ik_1x}}^{\text{onda transmitida}} \quad (5.13)$$

Para prosseguir com a resolução, precisamos utilizar da definição de corrente de probabilidade  $J$ :

$$J = \frac{i\hbar}{2m} \left( \psi \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{\rho}{m} |\psi|^2. \quad (5.14)$$

Para compreender o conceito de corrente de probabilidade é útil fazer uma analogia com o conceito de corrente elétrica. Uma das quantidades conservadas no eletromagnetismo é a quantidade de carga; associado a essa conservação de cargas temos uma equação da continuidade,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}$ , que relaciona a variação da densidade de carga  $\rho$  no tempo com a variação espacial<sup>3</sup> da corrente  $\vec{J}$ . Na mecânica quântica a quantidade que é conservada é a probabilidade. Como as regiões do espaço são descritas por variáveis contínuas, para cada ponto do espaço temos um respectiva densidade de probabilidade ou uma distribuição contínua de probabilidades (análogo à densidade de carga). Da mesma forma é possível obter uma equação da continuidade e relacionar a densidade de probabilidade com uma corrente de probabilidade. Pela definição (5.14), observa-se a dependência da a corrente de probabilidade com as funções de onda  $\psi$ . A utilidade disso é que podemos definir os coeficientes de transmissão e reflexão em termos das correntes de probabilidade das ondas incidentes, refletidas e transmitidas, conforme descrito a seguir:

- Coeficiente de Transmissão

$$T = \frac{J_{transmitido}}{J_{incidente}} = \frac{J_F}{J_A} = \frac{|\psi_F|^2 \frac{\rho}{m}}{|\psi_A|^2 \frac{\rho}{m}},$$

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2; \quad (5.15)$$

<sup>3</sup>O divergente  $\nabla \cdot \vec{A}$  pode ser interpretado fisicamente como uma medida do "fluxo"infinitesimal de um campo vetorial  $\vec{A}$ .



- Coeficiente de Reflexão

$$R = \frac{J_{refletido}}{J_{incidente}} = \frac{J_B}{J_A} = \frac{|\psi_B|^2 \frac{\rho}{m}}{|\psi_A|^2 \frac{\rho}{m}},$$

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2. \quad (5.16)$$

A partir disso é possível determinar tais coeficientes, basta determinar os coeficientes  $A$  e  $F$ , presentes nas soluções gerais. Relembrando, o que temos até o momento, para  $E < V_0$ , é o seguinte conjunto de soluções

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & \text{se } x < 0 \\ Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} & \text{se } 0 < x < a \\ Fe^{ik_1x} & \text{se } x > a \end{cases}$$

com,  $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  e  $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ . Precisamos garantir a condição na qual as funções  $\psi$ 's comportem-se adequadamente, isto é, elas devem ser funções contínuas e com derivadas definidas. Nos pontos onde as soluções de diferentes regiões se encontram  $x = 0$  e  $x = a$ , tanto  $\psi$  quanto  $\frac{d\psi}{dx}$  devem ser iguais. Em  $x = 0$ , as funções exponenciais são iguais a 1, portanto para satisfazer a continuidade de  $\psi(x)$  em  $x = 0$

$$A + B = C + D, \quad (5.17)$$

isto é,  $\psi_1$  em  $x = 0$  deve ser igual à  $\psi_2$  em  $x = 0$ , comparado as equações, obtém-se a equação descrita acima. Outra condição em  $x = 0$  é a continuidade de  $\frac{d\psi(x)}{dx}$ , para a qual temos:

$$\left. \frac{d\psi_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = (ik_1Ae^{ik_1x} + (-ik_1)Be^{-ik_1x}) \Big|_{x=0} = ik_1(A - B)$$

e

$$\left. \frac{d\psi_2(x)}{dx} \right|_{x=0} = (k_2Ce^{k_2x} + (-k_2)De^{-k_2x}) \Big|_{x=0} = k_2(C - D)$$

Comparando as duas derivadas anteriores, obtém-se a seguinte equação,

$$ik_1(A - B) = k_2(C - D). \quad (5.18)$$

Agora considerando o ponto  $x = a$ , a condição de continuidade de  $\psi(x)$  é representada por

$$Ce^{k_2a} + De^{-k_2a} = Fe^{ik_1a}. \quad (5.19)$$

Por sua vez a continuidade de  $\frac{d\psi(x)}{dx}$  em  $x = a$ , fornece

$$k_2(Ce^{k_2a} - De^{-k_2a}) = ik_1Fe^{ik_1a}. \quad (5.20)$$

Com as condições de continuidade obtemos 4 equações para 5 incógnitas (que são os coeficiente  $A, B, C, D$  e  $F$ ). Em particular, para o fenômeno de tunelamento o que interessa é o coeficiente

de transmissão  $T$ , que é definido por  $A$  e  $F$ . Assim consideraremos apenas as equações que possuem dependência dos coeficientes  $A$  e  $F$ . Como a onda incidente é ou refletida ou transmitida temos a condição que  $T + R = 1$ , ou seja, se definimos  $T$ , logo também definimos  $R$  e vice-versa. Por isso não é necessário definir todas as incógnitas. O que temos é basicamente um problema de álgebra, que é resolver um sistema de equações.<sup>4</sup>

Primeiro definimos o coeficiente  $A$  em termos de  $C$  e  $D$ , para isso utilizamos as Eqs. (5.17) e (5.18)

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ A - B = -i\frac{k_2}{k_1}(C - D) \end{cases}$$

que somadas tem como resultado,

$$2A = C \left(1 - i\frac{k_2}{k_1}\right) + D \left(1 + i\frac{k_2}{k_1}\right). \quad (5.21)$$

Com o intuito de relacionar  $A$  com  $F$ , devemos determinar  $C$  e  $D$  em função de  $F$  e substituir os valores encontrados na Eq. (5.21). Portanto, utilizaremos as Eqs. (5.19) e (5.20):

$$\pm \begin{cases} Ce^{k_2a} + De^{-k_2a} = Fe^{ik_1a} \\ Ce^{k_2a} - De^{-k_2a} = i\frac{k_1}{k_2}Fe^{ik_1a} \end{cases}$$

Somando tais equações definimos o coeficiente  $C$  em termos de  $F$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \oplus : 2Ce^{k_2a} &= Fe^{ik_1a} \left(1 + i\frac{k_1}{k_2}\right), \\ C &= \frac{F}{2}e^{ik_1a} \left(1 + i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{-k_2a}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Subtraindo tais equações definimos o coeficiente  $D$  em termos de  $F$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \ominus : 2De^{-k_2a} &= Fe^{ik_1a} \left(1 - i\frac{k_1}{k_2}\right), \\ D &= \frac{F}{2}e^{ik_1a} \left(1 - i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{k_2a}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Substituindo  $C$  e  $D$ , na Eq. (5.21) temos

$$2A = \frac{F}{2}e^{ik_1a} \left(1 + i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{-k_2a} \left(1 - i\frac{k_2}{k_1}\right) + \frac{F}{2}e^{ik_1a} \left(1 - i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{k_2a} \left(1 + i\frac{k_2}{k_1}\right),$$

cuja simplificação resulta na seguinte equação:

$$4A = Fe^{ik_1a} \left[ 2(e^{k_2a} + e^{-k_2a}) + i \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right) (e^{k_2a} - e^{-k_2a}) \right]$$

<sup>4</sup>Ressaltamos que muitas vezes a compreensão da mecânica quântica tem como um grande obstáculo a falta de conhecimento de matemática básica ou avançada.

Podemos reescrever essa equação em termos de senos e cossenos hiperbólicos, basta lembrar que essas funções são definidas em termos de funções exponenciais:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

e

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}.$$

Considerando que  $x = k_2a$ , temos o coeficiente  $A$  em termos do coeficiente  $F$ :

$$A = \frac{F}{4} e^{ik_1a} \left[ 4\cosh(k_2a) + 2i \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right) \sinh(k_2a) \right]. \quad (5.24)$$

Repare que essa é uma solução indeterminada, um coeficiente é definido em termos de outro. Contudo, como vimos anteriormente o que interessa é o coeficiente de transmissão  $T$ , que por sua vez é dada por uma relação entre  $A$  e  $F$ ,

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{|F|^2}{|A|^2}.$$

Para obtermos o quadrado das amplitudes de  $A$  e  $F$  temos que calcular o produto escalar (como as funções são complexas, temos que considerar o complexo conjugado), isto é,  $|A|^2 = A^*A$ . Portanto a equação 5.24 tem como complexo conjugado

$$A^* = \frac{F^*}{4} e^{-ik_1a} \left[ 4\cosh(k_2a) - 2i \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right) \sinh(k_2a) \right],$$

cuja multiplicação

$$\frac{F^*}{4} e^{-ik_1a} \left[ 4\cosh(k_2a) - 2i \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right) \sinh(k_2a) \right] \frac{F}{4} e^{ik_1a} \left[ 4\cosh(k_2a) + 2i \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right) \sinh(k_2a) \right],$$

tem como resultado:

$$|A|^2 = \frac{|F|^2}{16} \left[ 16\cosh^2(k_2a) + 4 \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right)^2 \sinh^2(k_2a) \right].$$

Algumas simplificações são possíveis. Começamos utilizando a identidade  $\cosh^2(k_2a) - \sinh^2(k_2a) = 1$ , a partir da qual obtemos

$$|A|^2 = |F|^2 \left[ \left( 1 + \sinh^2(k_2a) \right) + \frac{1}{4} \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right)^2 \sinh^2(k_2a) \right].$$

Em seguida, colocando  $\sinh^2(k_2a)$  em evidência obtemos

$$|A|^2 = |F|^2 \left[ 1 + \sinh^2(k_2a) \underbrace{\left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1k_2} \right)^2 \right]}_{\zeta} \right]. \quad (5.25)$$

Na equação anterior destacamos o termo  $\zeta$ , pois ele pode ser simplificado da seguinte maneira,

$$\begin{aligned}\zeta &= \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{k_2^2 - k_1^2}{k_1 k_2} \right)^2 \right] \\ &= \frac{4k_1^2 k_2^2 + k_2^4 - 2k_2^2 k_1^2 + k_1^4}{(2k_1 k_2)^2} \\ &= \frac{k_2^4 + 2k_1^2 k_2^2 + k_1^4}{(2k_1 k_2)^2} \\ \zeta &= \frac{(k_1^2 + k_2^2)^2}{(2k_1 k_2)^2}.\end{aligned}$$

A partir dessa simplificação e lembrando das definições feitas anteriormente,  $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  e  $k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$ , tem-se as seguintes relações

$$k_1^2 + k_2^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

e

$$2k_1 k_2 = 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = 2 \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) \sqrt{E(V_0 - E)}.$$

Podemos agora escrever  $\zeta$  em termos das energias  $V_0$  e  $E$ , conforme demonstrado a seguir:

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{\left( \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \right)^2}{\left( \frac{4m}{\hbar^2} \sqrt{E(V_0 - E)} \right)^2} \\ &= \frac{\frac{4m^2}{\hbar^4} V_0^2}{\frac{16m^2}{\hbar^4} E(V_0 - E)} \\ &= \frac{4m^2}{\hbar^4} V_0^2 \frac{\hbar^4}{16m^2 E(V_0 - E)} \\ &= \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)}.\end{aligned}$$

Após esse longo exercício de matemática básica definimos  $\zeta$ , cuja substituição na Eq. (5.25) tem como resultado

$$|A|^2 = |F|^2 \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \operatorname{senh}^2(k_2 a) \right). \quad (5.26)$$

Finalmente, com todas essas operações feitas, chegamos na expressão do coeficiente de transmissão  $T$ , que é dado por

$$\begin{aligned}T &= \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{|F|^2}{|F|^2 \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \operatorname{senh}^2(k_2 a) \right)}, \\ T &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \operatorname{senh}^2(k_2 a)}.\end{aligned} \quad (5.27)$$

Podemos estudar o comportamento assintótico, de tal maneira a encontrar uma expressão para  $T$  que nos possibilite uma interpretação mais direta. O primeiro caso é o limite clássico, no qual considera-se o limite do coeficiente de transmissão  $T$  para  $\hbar \rightarrow 0$  e  $k_2a \gg 1$ . Assim, se

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} k = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \rightarrow \infty,$$

então

$$\lim_{\substack{\hbar \rightarrow 0 \\ k \rightarrow \infty}} \sinh(ka) = \lim_{\substack{\hbar \rightarrow 0 \\ k \rightarrow \infty}} \left( \frac{e^{ka} - e^{-ka}}{2} \right) \rightarrow \infty.$$

Com esses limites, tem-se que  $\lim_{\hbar \rightarrow 0} T \rightarrow 0$ , ou seja, sem transmissão e análogo ao caso clássico. Considerando apenas  $ka \gg 1$ , temos  $\frac{e^{2ka}}{4} \gg 1$  ou  $\sinh^2(ka) = (e^{ka} - e^{-ka})^2 \approx e^{+2ka}$  (BELL, 1980)(NAKAMURA; MIL'NIKOV, 2016), de tal maneira que  $T$  fica representado por:

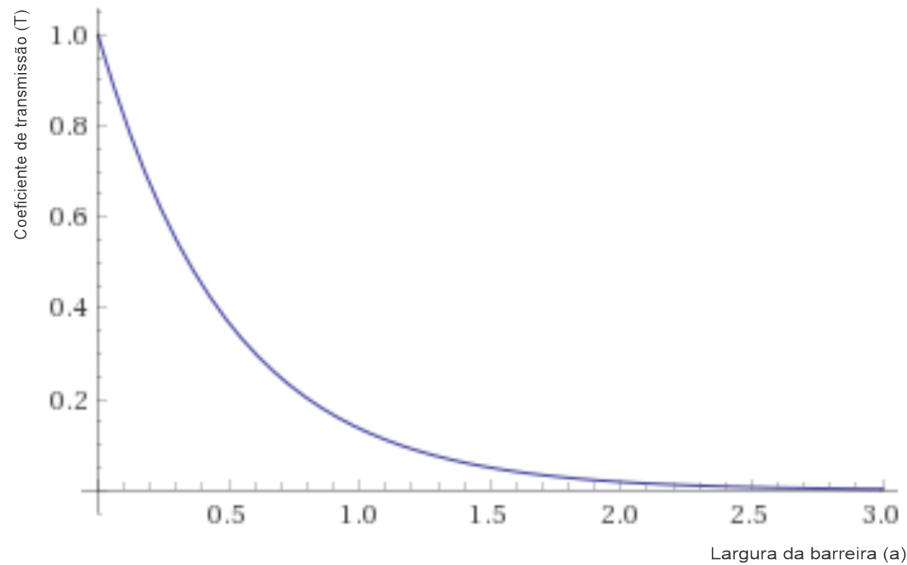
$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 \approx \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E_C(V_0 - E_C)}} e^{-2k_2a} \quad (5.28)$$

A equação 5.28 é dada em termos de uma exponencial decrescente que depende da largura  $a$  da barreira, a energia cinética  $E_c$  da partícula e a energia potencial ("altura")  $V_0$  da barreira. Utilizando como parâmetro a largura da barreira, observa-se que quanto mais estreita a barreira maior a probabilidade de transmissão; e quanto maior a largura da barreira menor essa probabilidade. Em relação a massa  $m$  da partícula, quanto maior for o valor de  $m$  menor será a probabilidade de tunelamento. Essas variações estão ilustradas nas figuras 3, 4 e 5. Além disso, o coeficiente de transmissão  $T$  é definido como a fração de partículas que conseguiram atravessar a barreira de energia potencial maior que a energia cinética das partículas. Então, por exemplo, se  $T = 0,10$  significa que para cada 100 elétrons que incidirem com a barreira, 10 deles, em média, atravessam a barreira e 90 serão refletidos (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

O caso anterior, barreira retangular de potencial será o único caso resolvido aqui. Pois como havíamos mencionado anteriormente, a resolução detalhada é extensa mesmo para esse caso mais simples. O potencial retangular é uma idealização, mas sua forma de resolução serve para ilustrar como seria o procedimento para potenciais mais realistas. Contudo, iremos a seguir mencionar alguns outros potenciais que são possíveis de obter soluções analíticas e que são importantes no contexto das reações químicas. Há três possíveis tipos de barreiras para os modelos unidimensionais das reações químicas, onde tem que fazer algumas considerações para os cálculos. Como a barreira é unidimensional, ou seja, a energia potencial  $V$  é uma função  $V(x)$  de uma única coordenada  $x$  e a barreira pode ser representada pela curva obtida pela relação  $V(x)$  por  $x$ . Já a massa  $m$  da partícula permanecerá constante durante o processo, ou seja, será independente de  $x$ . No entanto, em geral  $m$  deve ser substituído por uma massa reduzida  $\mu$ , que é uma função das massas de várias partículas

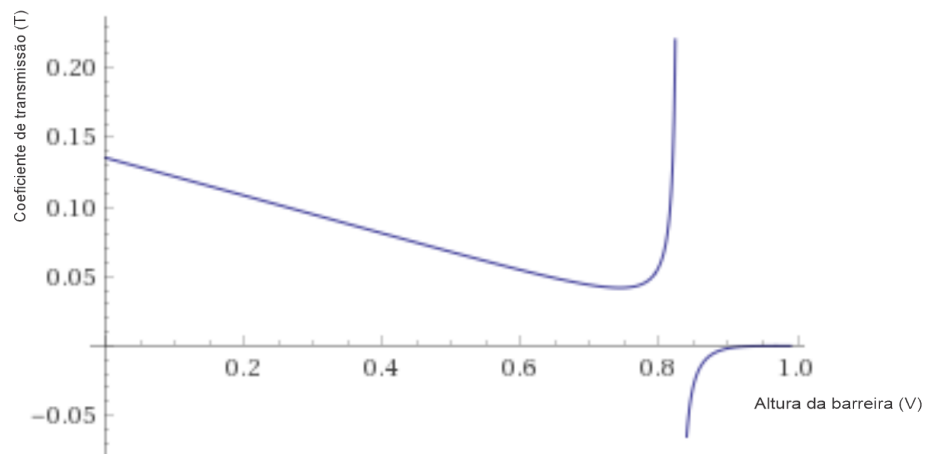
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (5.29)$$

Figura 3 – Variação do coeficiente de tunelamento  $T$  em função da largura da barreira  $a$ .



Fonte: Própria

Figura 4 – Variação do coeficiente de tunelamento  $T$  em função da altura da barreira  $V$ .



Fonte: Própria

Na química é comum tratar o modelo simples do tunelamento em termos de uma barreira unidimensional e uma partícula de massa fixa (BELL, 1980).

Os três tipos de barreira unidimensional que ocorrem estão representados esquematicamente na figura 6. A figura 6 (a) refere-se ao que é conhecido como tunelamento de partículas livres, uma vez que não há mínimos em energia potencial, correspondentes a estados ligados, em ambos os lados da barreira. Esse tipo de barreira pode, à primeira vista, parecer bastante inadequado para reações químicas, nas quais os vínculos são quebrados e feitos. No entanto, deve-se lembrar que essas curvas de energia se referem ao sistema de reação como um todo e que em qualquer processo bimolecular os dois parceiros de reação não são inicialmente unidos.

Figura 5 – Variação do coeficiente de tunelamento  $T$  em função da energia da partícula  $E_c$ .

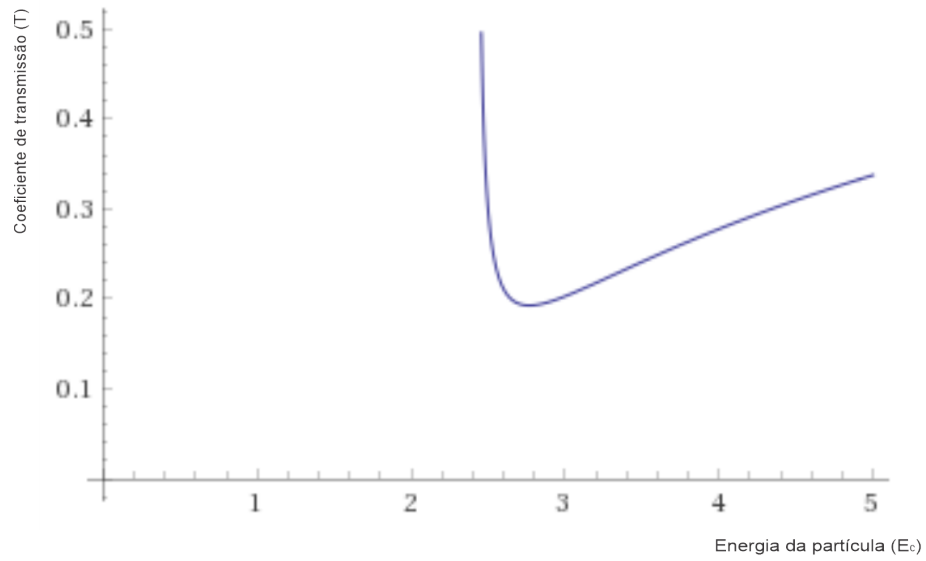
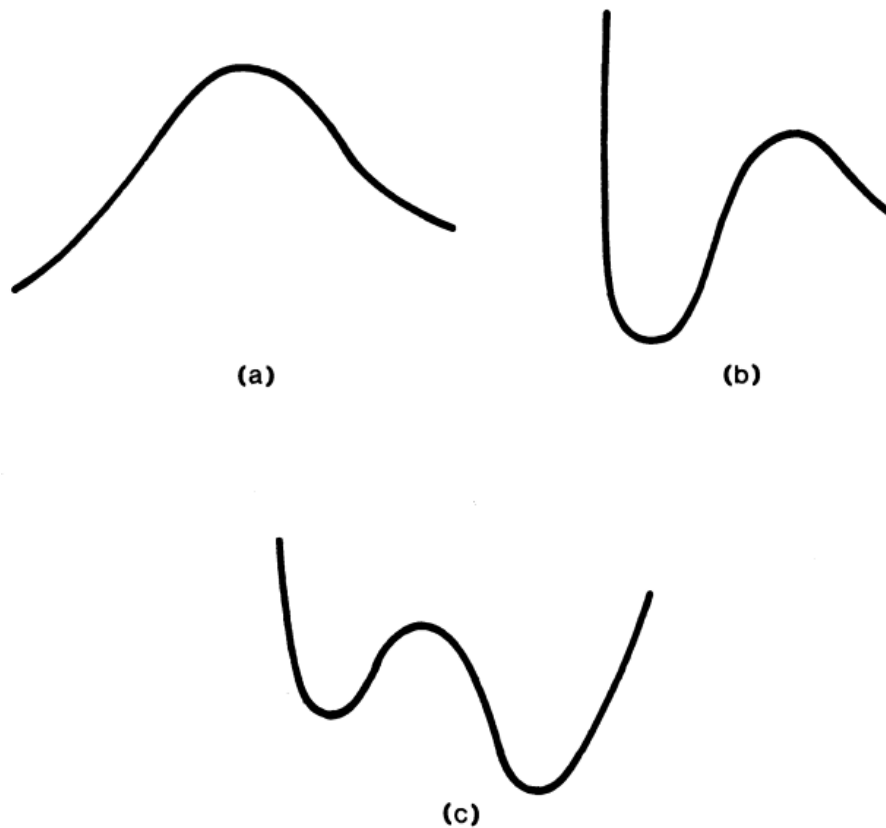


Figura 6 – Diferentes tipos de possíveis barreiras energéticas.



Fonte: (BELL, 1980)

Por exemplo, em uma reação do tipo



(onde X, Y e Z são átomos, grupos ou íons), tanto o estado inicial quanto o final são ilimitados nesse sentido, e um tratamento em termos de tunelamento por partículas livres pode ser apropriado.

As figuras 6 (b) e (c) mostram mínimos de energia potencial em um ou ambos os lados da barreira e, portanto, correspondem ao tunelamento por partículas ligadas. A figura 6 (b) representa a transição de uma partícula de um estado ligado para um estado não ligado, ou o processo inverso, que é parecido com o que acontece na figura 14. A mesma situação acontece em reações químicas se considerar a dissociação de uma espécie em dois fragmentos ou a recombinação desses fragmentos,



desde que exista uma barreira energética para a reação em ambas as direções. Na figura 6 (c) os estados inicial e final estão vinculados, isso corresponde a um processo intramolecular, por exemplo, a transferência de uma átomo Z. Em uma reação entre espécies iônicas ou polares em um solvente polar, os estados inicial e final também são ligados, no sentido de que eles estão em potenciais mínimos de energia em relação ao movimento do solvente. Alguns autores, portanto, trataram esse tipo de reação em termos de tunelamento por partículas ligadas, mas tem sido mais comum manter o tratamento de partículas livres, o que certamente é apropriado para reações gasosas (BELL, 1980).

Além do problema mais simples, representado pela figura 2, alguns outros modelos “simples” também são de extrema importância para aplicar a teoria do *efeito túnel* na química. Um desses modelos é a barreira parabólica, representada pela figura 7, onde se supõe que ela continue até o infinito nas direções positiva e negativa. É conveniente determinar a origem da coordenada  $x$  da energia no topo da barreira, de modo que a energia potencial seja definida pela equação 5.32

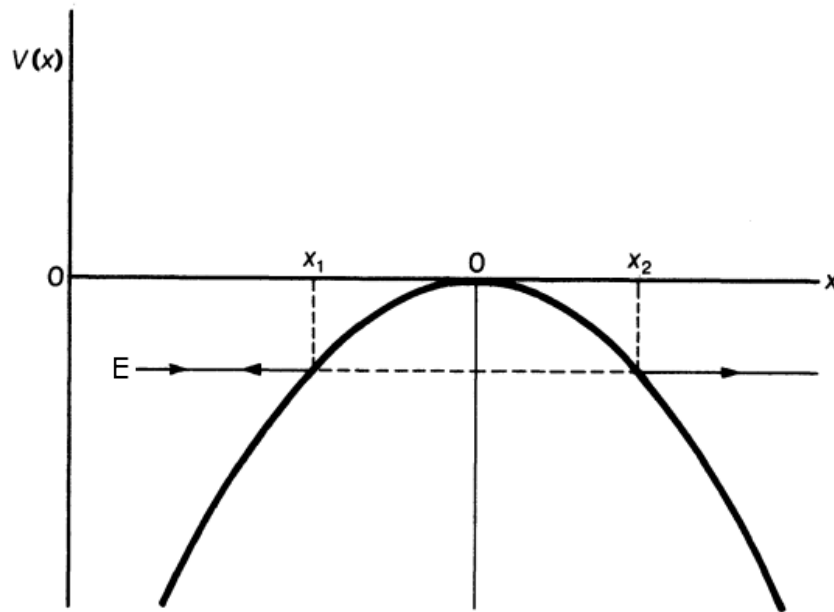
$$V(x) = -\frac{1}{2}Ax^2, \quad (5.32)$$

onde A é uma constante positiva análoga à constante de força de um oscilador harmônico, para o qual a energia potencial é representada por uma parábola com vértice para baixo (BELL, 1980).

Por apresentar uma representação realista de uma barreira real, pelo menos quando o tunelamento envolve apenas a parte superior da barreira, uma vez que qualquer curva com raio finito de curvatura pode ser aproximada por uma parábola em um intervalo limitado, por poder se obter uma expressão exata para o coeficiente de transmissão (equação 5.34) e que pode ser integrada sobre uma distribuição de energia de Boltzmann para fornecer uma expressão fechada para a correção do túnel à velocidade da reação, e o tratamento da coordenada de reação como coordenada separável é estritamente legítimo apenas em uma região na qual pode ser representada por uma parábola. Isso é análogo ao problema familiar das vibrações normais de uma molécula, que são separáveis apenas quando são harmônicas. Essas são algumas das razões para a barreira parabólica ter importância em problemas químicos (BELL, 1980).



Figura 7 – A barreira parabólica infinita.



Fonte: (BELL, 1980) adaptado por Gabriel N. Rios

Com a energia potencial dada pela equação 5.32, a equação de Schrödinger fica

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{1}{2}Ax^2 \right) \psi = 0, \quad (5.33)$$

onde  $E$  é a energia da partícula nesse exemplo da figura 7,

$$T = \left\{ 1 + e^{\frac{(V_0 - E)/\hbar\nu_+}{+}} \right\}^{-1}, \quad (5.34)$$

onde  $T$  é o coeficiente de transmissão e, muitas vezes, é comum expressar as propriedades de uma barreira parabólica em termos da chamada frequência imaginária  $i\nu_+$ , em que  $\nu_+$  é a frequência de oscilação de uma partícula de massa  $m$  em um potencial parabólico que possui mesma curvatura  $A$  da barreira parabólica e  $\nu_+$  é dado por

$$\nu_+ = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{A}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.35)$$

A origem do termo frequência imaginária é dada pela resolução das equações de movimento de um sistema de partículas ligado, onde as frequências são dadas em termos das raízes da equação secular  $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i\mu_i$ . Para uma molécula estável, todas essas raízes são positivas, correspondendo a vibrações reais, mas para um estado de transição existe uma raiz negativa, correspondente ao movimento ao longo da coordenada da reação. Essa raiz, que define a curvatura da barreira de energia, corresponde formalmente a uma frequência imaginária (BELL, 1980). A dupla barreira anarmônica possui solução análoga a barreira parabólica, sendo seu coeficiente de transmissão

$$T = \left( 1 + e^{\left\{ \frac{V_0 - E}{\hbar\nu} + \frac{1}{8\pi} [(B-1)^{1/2} - B^{1/2}] \right\}} \right)^{-1}. \quad (5.36)$$

Os princípios e métodos de obtenção do coeficiente de transmissão para partículas livres foram relatados anteriormente nos modelos de barreira retangular e barreira parabólica, porem ainda há outros modelos “simples” de modelos de barreira unidimensional e que possuem soluções exatas. Assim como no modelo da barreira parabólica, somente os resultados e algumas informações do método de solução serão fornecidos.

A primeira a ser apresentada é a barreira de Eckart. Esse foi o primeiro tipo realista de barreira para a qual o problema de tunelamento foi resolvido (ECKART, 1930), e os resultados foram amplamente utilizados em aplicações químicas<sup>5</sup>, de modo que a energia potencial desse modelo é dada por

$$V(x) = \frac{Ae^{x/b}}{(1 + e^{x/b})^2} + \frac{Be^{x/b}}{(1 + e^{x/b})} \quad (5.37)$$

e a barreira é ilustrada na figura 8 (a). Essa expressão possui valores limitantes de  $V \rightarrow 0$  como  $e^{x/b} \rightarrow 0 (x \rightarrow -\infty)$  e  $V \rightarrow B$  como  $e^{x/b} \rightarrow \infty (x \rightarrow +\infty)$ , de modo que  $B$  representa o processo endotérmico.

Quando  $B = 0$ , a barreira se torna simétrica com seu máximo em  $y = 1$  e  $x = 0$ ,  $V_0 = A/4$ , como mostra a figura 8 (b), e sua equação potencial fica descrita como

$$V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(x/2b), \quad (5.38)$$

onde  $V_0$  é a altura da barreira e o zero de energia é considerado o valor limite atingido em ambos os lados da barreira. Soluções exatas para o coeficiente de transmissão pode ser obtida de cada equação (simétrica e assimétrica), sendo elas

$$T = \frac{\operatorname{senh}^2[\pi kb(1 + \Delta)] - \operatorname{senh}^2[\pi kb(1 - \Delta)]}{\operatorname{senh}^2[\pi kb(1 + \Delta)] + \operatorname{cosh}^2[\frac{1}{2}\pi(8mb^2A/\hbar^2 - 1)^{1/2}]} \quad (5.39)$$

para a barreira assimétrica e

$$T = \frac{\operatorname{senh}^2(2\pi bk)}{\operatorname{senh}^2(2\pi bk) + \operatorname{cosh}^2[\frac{1}{2}\pi(32mb^2V_0/\hbar^2 - 1)^{1/2}]} \quad (5.40)$$

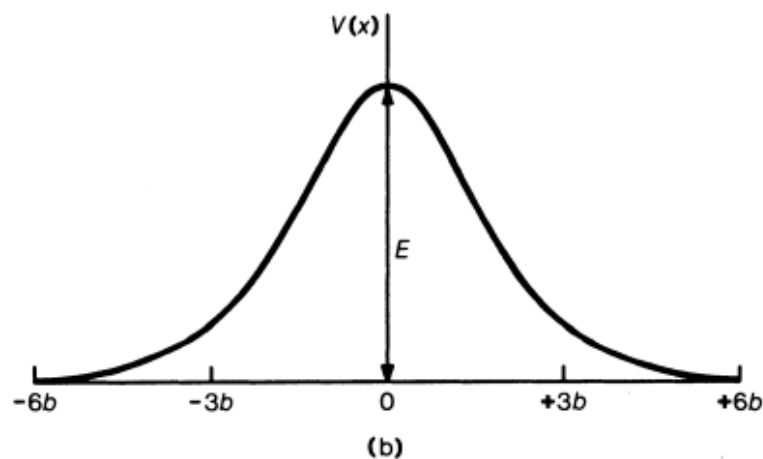
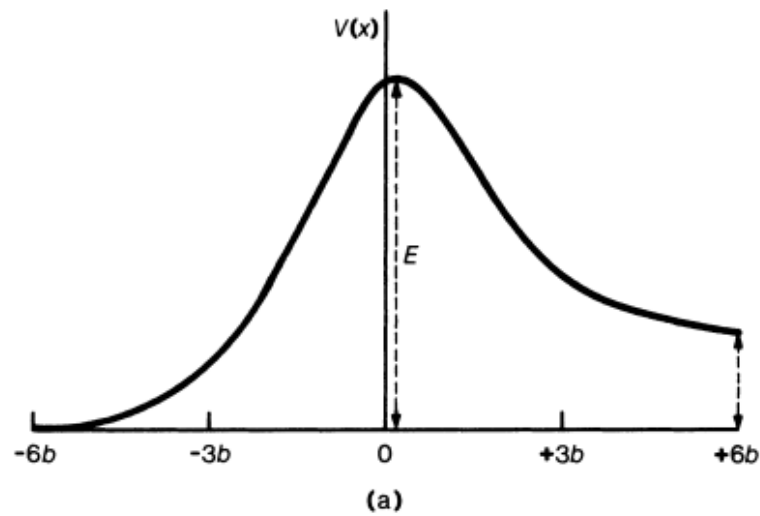
para a barreira simétrica, sendo  $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$  e  $\Delta = [(E - B)/E]^{1/2}$ .

Outro modelo é o das barreiras triangulares (ou em forma de cunha) representado na figura 9. Esses modelos são caracterizados por uma ou mais seções nas quais a energia potencial varia linearmente com a distância. Em problemas químicos, uma barreira potencial às vezes é visualizada em termos de um par de curvas de energia potencial cruzadas, como na figura 10. O cálculo do coeficiente em todos esses casos envolve a solução das equações de Schrödinger da forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0 - Ax)\psi = 0, \quad (5.41)$$

<sup>5</sup>Principalmente em reações de simples troca, do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$

Figura 8 – Barreiras de Eckart assimétrica (a) e simétrica (b).



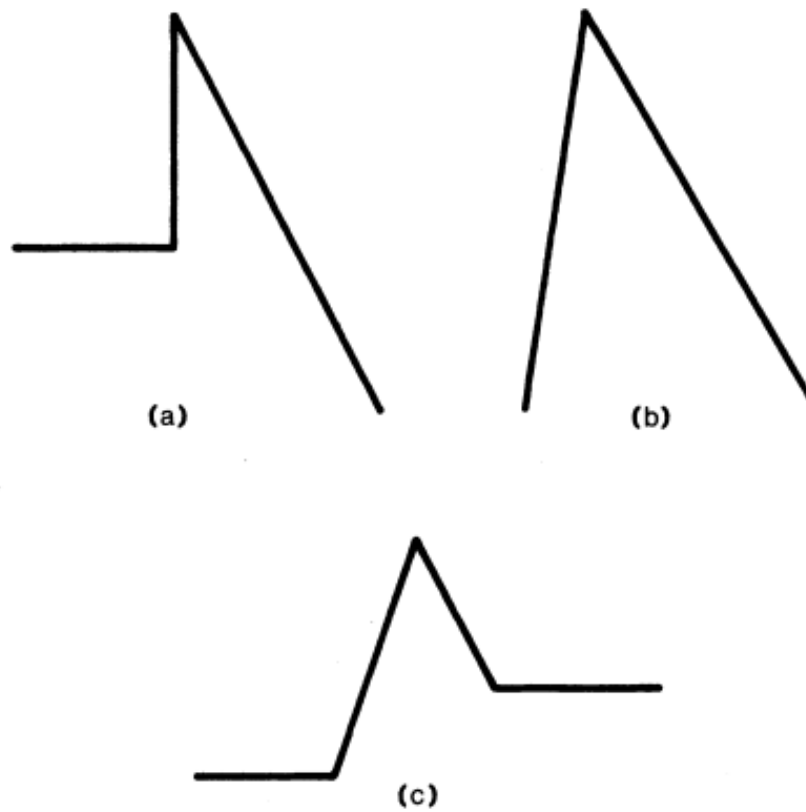
Fonte: (BELL, 1980)

onde  $V_0$  é a energia potencial no ápice da cunha e  $A$  é a inclinação de um de seus lados, que pode ser positiva ou negativa. O coeficiente de transmissão é dado por

$$T \approx \frac{4(V_0 - E)^{1/2} E^{1/2}}{V_0} e^{\left( -\frac{4(2m)^{1/2}(V_0 - E)^{3/2}}{3\hbar A} \right)}. \quad (5.42)$$

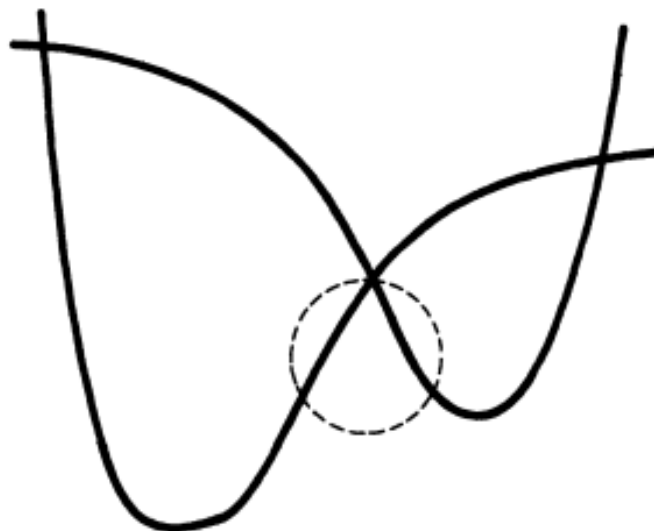
Finalizada nossa revisão das barreiras que possuem soluções analíticas, estudaremos na sequência as aplicações do tunelamento no núcleo do átomo, tunelamento de elétrons e prótons; e tunelamento de átomos. Como o enfoque do trabalho são as aplicações do tunelamento na química, apresentaremos os coeficientes de transmissão para outros potenciais, mas sem resolvê-los. Cabe ressaltar que todos os potenciais dados como exemplo são unidimensionais. Contudo, no caso mais geral, os potenciais que representam as barreiras são tridimensionais (dadas por superfícies de energia potencial), por isso o enfoque será nas aplicações e não nos

Figura 9 – Barreiras triangulares.



Fonte: (BELL, 1980)

Figura 10 – Barreira formada pela interseção de duas curvas de energia potencial.



Fonte: (BELL, 1980)

métodos matemáticos de resolução, devido ao aumento da complexidade já que as soluções para esses casos exigem ou técnicas de aproximação ou soluções com auxílio de métodos

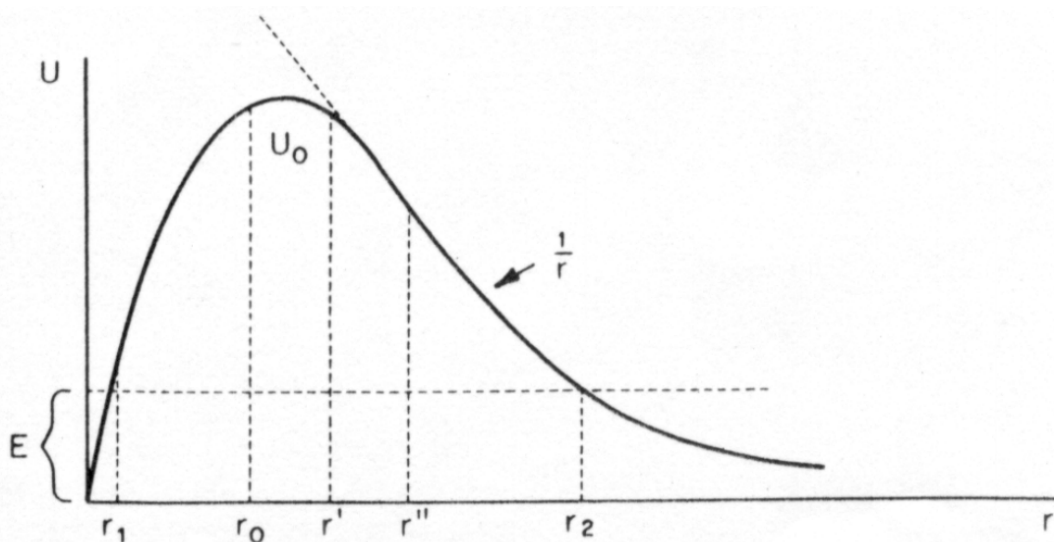
computacionais<sup>6</sup>.

### 5.1.2 Tunelamento no Núcleo

Gamow, em 1928, publicou um artigo onde o tunelamento foi usado como base teórica para explicar o decaimento  $\alpha$  e, simultaneamente, Gurney e Condon também publicaram um artigo sobre o tema, sendo que a explicação do decaimento foi a primeira aplicação de sucesso do *tunelamento quântico*. Gurney e Condon assinaram seu artigo conjunto à Nature em Princeton em 30 de julho de 1928, precisamente um dia após Gamow assinar seu artigo em Göttingen<sup>7</sup> para o Zeitschrift für Physik<sup>8</sup>, comprovando a independência dos trabalhos (STUEWER, 1986).

O trabalho de Gamow indicava que frequentemente era sugerido que forças atrativas não Coulombianas desempenham um papel muito importante dentro dos núcleos atômicos. Pode-se fazer muitas hipóteses sobre a natureza dessas forças, podendo ser as atrações entre os momentos magnéticos dos constituintes individuais do núcleo ou as forças geradas pela polarização elétrica e magnética. De qualquer forma, quanto mais se distanciar do núcleo mais rapidamente essas forças diminuirão e somente nas imediações do núcleo superam a força de Coulomb. A partir da dispersão de partículas  $\alpha$  pode-se concluir que, para elementos “pesados”, as forças de atração ainda não são mensuráveis até uma distância de  $\pm 10$  a  $12 \text{ \AA}$  (GAMOW, 1928)<sup>9</sup>.

Figura 11 – Representação da energia potencial pela distância.



Fonte: (GAMOW, 1928)

<sup>6</sup>Para o estudo de tunelamento em problemas multidimensionais veja (NAKAMURA; MIL'NIKOV, 2016)

<sup>7</sup>É uma cidade universitária da Alemanha

<sup>8</sup>Zeitschrift für Physik (português: Jornal para a Física) é uma série extinta de uma antiga revista científica de física alemã

<sup>9</sup> $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$

Portanto pode-se considerar a energia potencial como sendo corretamente representada pela curva na figura 11, onde  $r''$  indica a distância até a qual foi demonstrado experimentalmente que apenas a repulsão de Coulomb existe. O desvio<sup>10</sup> da força de Coulomb é pronunciado e a curva  $U$  tem um máximo em  $r_0$ . As forças atrativas são dominantes em  $r < r_0$ , nessa região a partícula circunda o núcleo como um satélite, porém esse movimento não é estável já que a energia da partícula é positiva e, depois de algum tempo, a partícula  $\alpha$  sairá (emissão  $\alpha$ ). Para que a emissão ocorra, a partícula  $\alpha$  deve superar uma barreira potencial de altura  $U_0$  (figura 11), sua energia não pode ser menor que  $U_0$ . Mas a energia da partícula  $\alpha$  emitida é muito menor. Como exemplo analisou-se a dispersão de partículas  $\alpha$  pelo urânio, constatando que a lei de Coulomb é válida para o núcleo de urânio até distâncias de  $3,2 \times 10^{-12}$  cm. Por outro lado, as partículas  $\alpha$  que emitidas pelo próprio urânio possuem uma energia que representa uma distância de  $3,2 \times 10^{-12}$  cm ( $r_2$  na figura 11) na curva repulsiva. Se uma partícula  $\alpha$ , vinda do interior do núcleo, voar para longe, deve passar pela região  $r_1$  e  $r_2$  onde sua energia cinética seria negativa, o que classicamente é impossível. Para superar essa dificuldade, Rutherford assumiu que as partículas  $\alpha$  no núcleo são neutras, uma vez que se supôs que tenham dois elétrons lá. Ainda de acordo com Rutherford, somente a uma certa distância do núcleo é que perdem seus dois elétrons, que voltam ao núcleo, enquanto partículas  $\alpha$  voam impelidas pela repulsão de Coulomb. Mas essa suposição pareceu pouco natural e não foi aceita como verdade, pois se o problema for considerado do ponto de vista mecânico das ondas, as dificuldades acima desaparecem por si mesmas. Na mecânica das ondas, uma partícula sempre tem uma probabilidade finita, diferente de zero, de ir de uma região para outra região de mesma energia, mesmo que essas regiões sejam separadas por uma barreira potencial arbitrariamente grande, mas finita (GAMOW, 1928).

O modelo para duas barreiras com potenciais simétricos resolvido por Gamow (figura 12) ainda foi uma aproximação, mesmo que para o modelo real (GAMOW, 1928). Por  $r$  poder variar e ainda não se ter uma certeza das interações que ocorrem, isso causa erros matemáticos no modelo, por mais próximo que o resultado teórico tenha chegado ao resultado experimental. Porém a premissa básica utilizada para resolver esse modelo ainda está correta e foi de extrema importância para a continuidade dos estudos sobre o núcleo, emissão de partículas  $\alpha$  e o tunelamento. O resultado teórico obtido foi

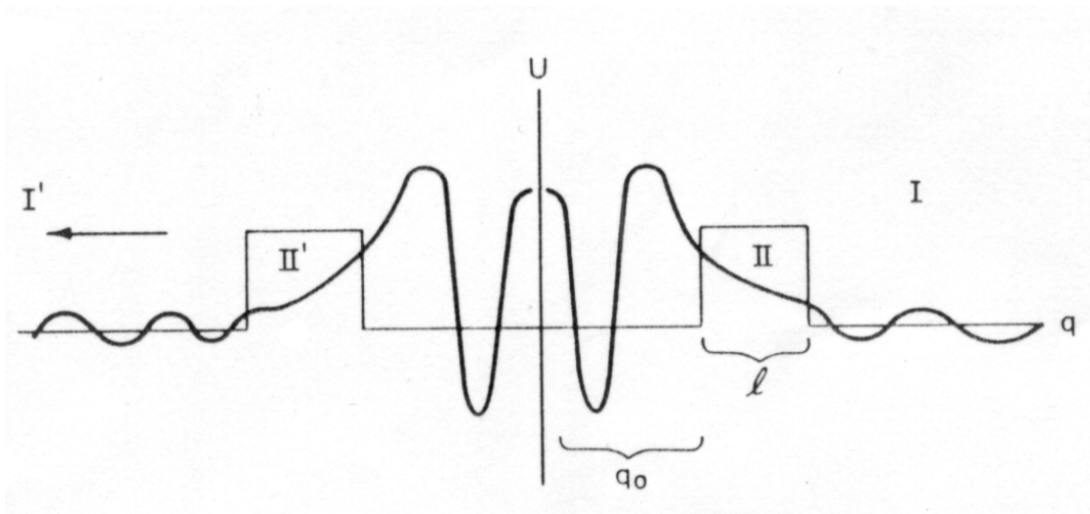
$$T = \frac{2\pi^2 Z e^2 \sqrt{2m}}{h E^{3/2}}. \quad (5.43)$$

Embora a massa da partícula  $\alpha$  seja cerca de 7000 vezes a do elétron, isso é compensado pelas distâncias muito pequenas<sup>11</sup> que são relevantes nos fenômenos nucleares e, com isso, os processos de tunelamento voltam a ser dominantes. A energia da partícula  $\alpha$  em função de sua distância com o centro do núcleo foi esquematizada na figura 13. A energia é determinada

<sup>10</sup>O  $r'$  é desconhecido e talvez seja muito menor que  $r''$

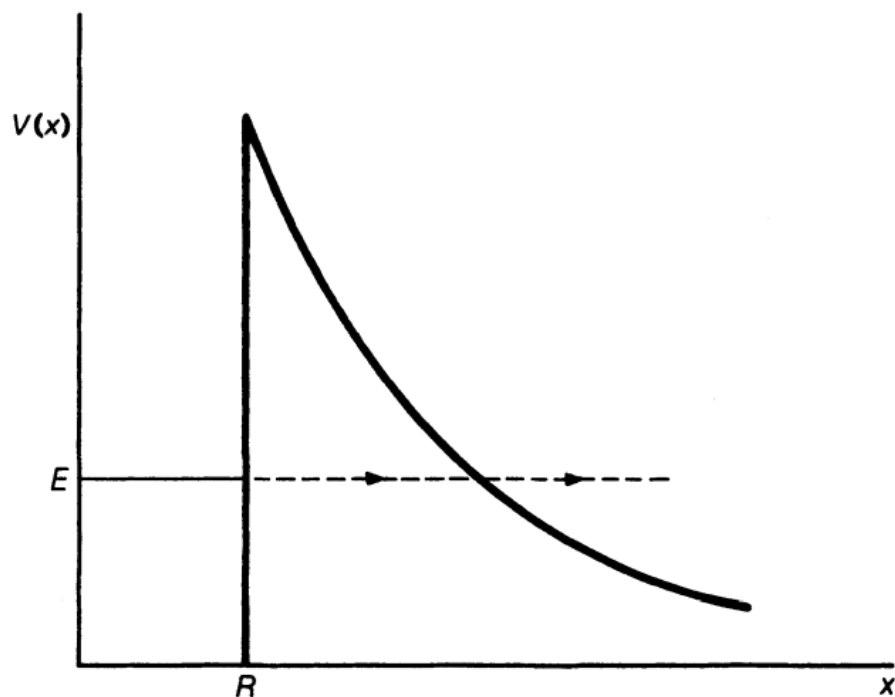
<sup>11</sup>Cerca de  $10^{-14}$  m

Figura 12 – Representação do problema para duas barreiras simétricas em potencial.



Fonte: (GAMOW, 1928)

Figura 13 – Emissão de partículas  $\alpha$  do núcleo.



Fonte: (BELL, 1980)

pela repulsão coulômbica entre a partícula  $\alpha$  e a carga positiva no núcleo, ou seja, a energia diminui hiperbolicamente com a distância, isso ocorrendo em distâncias moderadas. De fato, experimentos sobre a deflexão de partículas carregadas mostram que a lei de Coulomb continua mantendo-se com precisão a distâncias muito curtas. Em algum momento as forças repulsivas darão lugar às forças atrativas de curto alcance que mantêm o núcleo unido, que é esquematizado

na linha vertical à distância  $r$  e o nível de energia  $E$  ocupado pela partícula  $\alpha$  também foi esboçado no esquema da figura 11. Um determinado tipo de núcleo radioativo emite partículas  $\alpha$  de energia fixa e é invariavelmente encontrado que essa energia é muito menor que a energia de repulsão à distância  $r$ .

Para obter uma previsão mais exata é necessário conhecer a distância  $r$  e as forças de atração dentro do núcleo, ou seja, a equação 5.43 mostra que o tunelamento pode explicar razoavelmente as taxas observadas de decaimento, caso não se tenha um conhecimento mais amplo como citado acima. Geiger e Nuttall, em 1911, mostraram que para uma dada série radioativa, existe uma relação logarítmica entre a constante de decaimento e a energia da partícula  $\alpha$  emitida e uma relação dessa forma é prevista pela teoria do tunelamento, se  $r$  constante enquanto a energia de ligação da partícula varia. Esse tipo de tratamento foi estendido em várias direções, caso existam suposições razoáveis sobre a distância  $r$ , a teoria do tunelamento pode ser usada para prever as constantes de decaimento dos emissores  $\alpha$ , a partir das energias observadas nas partículas  $\alpha$  (GEIGER; NUTTALL, 1911).

Vale ressaltar que uma teoria robusta sobre forças nucleares surgiu somente em 1935, no artigo '*On the Interaction of Elementary Particles*'<sup>12</sup>. Essa teoria foi feita por Hideki Yukawa<sup>13</sup> e formulou uma hipótese original sobre as forças nucleares fortes, fazendo o uso de uma partícula, o *méson*<sup>14</sup> (YUKAWA et al., 1955). Ou seja, o *efeito túnel* já conseguia descrever os fenômenos relacionados com as forças nucleares mesmo antes de se ter um embasamento teórico vigoroso sobre elas. Além disso, efeitos quânticos (incluindo o tunelamento) no núcleo atômico tem se tornado cada vez mais relevantes em simulações de sistemas químicos, biológicos e materiais realizadas considerando escalas atômicas. A consideração dos efeitos quânticos do núcleo fornece uma melhor descrição dos resultados empíricos (MARKLAND; CERIOTTI, 2018).

Até agora só foram consideradas partículas, elétrons e partícula  $\alpha$ , envolvidas em processos que ocorrem a partir de níveis ou faixas de energias bem definidos e as dimensões envolvidas são tais que não são possíveis descrições clássicas dos fenômenos. Entretanto, no estudo de reações químicas as localizações não são tão bem definidas, pois quase todas as reações envolvem um grande número de níveis de energia, com uma distribuição dependendo da temperatura. Mesmo para átomos mais leve os comprimentos de onda efetivos não são grandes em comparação com as dimensões moleculares, com isso, provavelmente, o *efeito túnel* causará diferenças quantitativas em vez de fenômenos qualitativamente diferentes. A sugestão de Hund de que o tunelamento pode ser importante na cinética química pode ser considerado o ponta pé inicial do estudo do *efeito túnel* na química, tendo sua aplicação prática, na química, pela primeira vez com Gamow, Gurney e Condon (BELL, 1980). Portanto, nosso próximo passo é o estudo do tunelamento baseado nas potenciais eletromagnéticos que definem as interações entre partículas do átomo e entre átomos.

<sup>12</sup>Em 1949 ganhou o prêmio Nobel por seus trabalhos teóricos sobre forças nucleares

<sup>13</sup>Físico teórico japonês. Foi o primeiro japonês a ganhar um Nobel de física

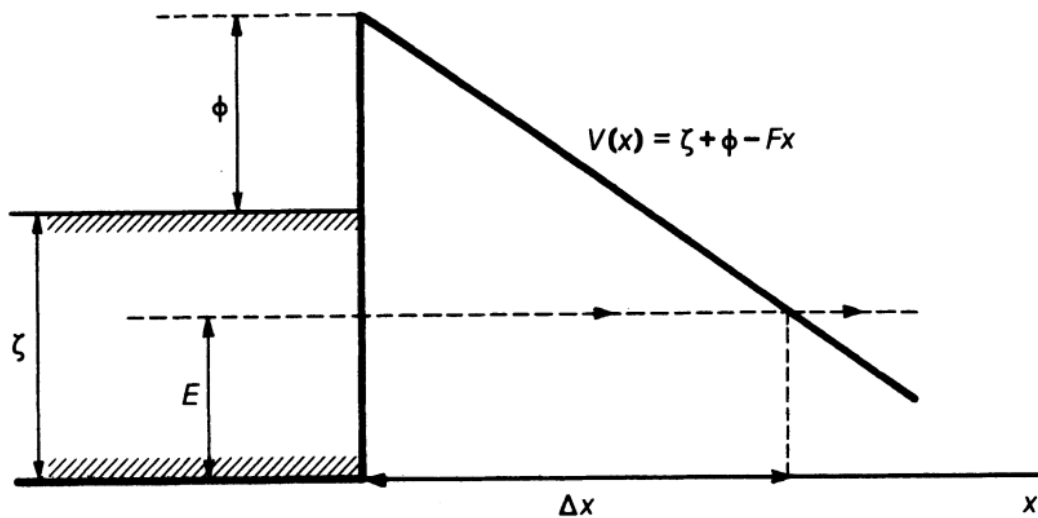
<sup>14</sup>Partícula subatômica composta por um quark e por um antiquark de carga de cor oposta



### 5.1.3 Tunelamento de Prótons e de Elétrons

A primeira aplicação que permitiu a comparação entre teoria e experimento foi feita por Fowler e Nordheim, no artigo sobre emissão de elétrons em campos elétricos intensos (FOWLER; NORDHEIM, 1928). A esquematização da situação é demonstrada na figura 14. A energia dos elétrons que foram transmitidos é considerada muito menor que o valor  $\zeta + \phi$ , que seria classicamente necessário para superar a barreira energética, que é dada pela função  $\phi$ . Portanto, o elétron deve “escavar” um túnel através da barreira, indicado pelas setas no diagrama. A largura da barreira,  $\Delta x$  na figura 14, pode ser facilmente calculada<sup>15</sup>. De modo que essas grandes distâncias de tunelamento são reflexo de os elétrons serem partículas com uma massa pequena. De acordo com Fowler e Nordheim (FOWLER; NORDHEIM, 1928), um

Figura 14 – Emissão assistida em campo de elétrons de metais.



Fonte: (BELL, 1980)

tratamento quantitativo do esquema mostrado na figura 14 fornece expressões que concordam com a experiência e, em particular, prevê que a dependência de emissão  $j$  sobre a força de campo  $F$  e a energia eletrônica  $E$  deve ser aproximadamente na forma

$$j = Ae^{\frac{-B(\zeta + \phi - E)^{3/2}}{F}} \quad (5.44)$$

onde A e B são constantes para um determinado metal.

A teoria do tunelamento de elétrons dos metais para o vácuo foi posteriormente refinada e estendida a vários tipos de junção entre metais, dielétricos, semicondutores e supercondutores. Muitos desses fenômenos são de importância prática em dispositivos eletrônicos e hoje em dia existe uma extensa literatura sobre tunelamento de elétrons em sólidos (BELL, 1980). Quando elétrons atravessam um túnel de uma camada de dielétrico, como o óxido de alumínio por

<sup>15</sup>se  $\phi = 4eV$  e o campo  $F$  for  $10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ , que corresponde a uma emissão de elétrons mensurável, então  $\Delta x$  deve ser, pelo menos,  $\phi = 4 \times 10^{-10} \text{ m}$

exemplo, entre duas superfícies metálicas, eles podem perder energia para os modos vibracionais das moléculas adsorvidas na camada dielétrica. Um gráfico da corrente de elétrons contra o potencial aplicado mostrará mudanças de inclinação em potenciais para os quais  $eV = h\nu$ , onde  $\nu$  é uma frequência vibracional e esses espectros inelásticos de tunelamento de elétrons podem, assim, ser usados para obter informações sobre a ligação de espécies adsorvidas. Não há regras de seleção que governem a excitação dos modos vibracionais e o método já foi aplicado a vários sistemas (LAMBE; JAKLEVIC, 1968).

Outra importante aplicação do tunelamento é permitir que ocorra a fusão nuclear do próton (hidrogênio iônico) para formar hélio e, assim, liberar energia. Hans Bethe desenvolveu a teoria de como a fusão nuclear podia produzir energia que faz as estrelas brilharem<sup>16</sup>. Para que a reação nuclear ocorra, as partículas precisam vencer a barreira coulombiana repulsiva entre as partículas, que é dada por

$$U_{Coulomb} = ke^2 \frac{Z_1 Z_2}{r}, \quad (5.45)$$

onde  $k$  é a constante de Coulomb,  $e$  é a carga elementar e  $Z_i$  os números atômicos correspondentes, enquanto que a energia cinética entre as partículas é determinada por uma distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann correspondente à energia térmica, que é dada por

$$kT = 8,62 \times 10^{-8} T. \quad (5.46)$$

A temperatura no núcleo do Sol é na ordem de 15 milhões  $K$  e, para estrelas com massa maior, na ordem de 500 milhões  $K$ . Sendo que a energia média das partículas integrantes é, pelo menos, mil vezes menor que a barreira coulombiana (1,2 a 43  $keV$ ). Com isso, o *efeito túnel* é uma boa base teórica para explicar tais reações. Hans Bethe mostrou em detalhe como quatro prótons poderiam ser unidos e transformados em um núcleo de hélio, liberando a energia que Eddington havia sugerido. O processo elaborado por Bethe é conhecido atualmente como *Ciclo do Carbono*, e consistem em uma cadeia complexa de reações nucleares em que átomos de carbono e nitrogênio agem como catalisadores para a fusão nuclear, porém esse processo exige mais energia do que a fusão que ocorre no Sol, sendo ela conhecida como o Ciclo Próton-Próton. No Ciclo Próton-Próton, a energia mínima é de  $T > 8$  milhões  $K$  para ser efetivo e o Sol possui 15 milhões  $K$ . Ou seja, quanto maior for a temperatura central da estrela, mais veloz será o próton e, conseqüentemente, maior será sua energia cinética, suficiente para penetrar a repulsão coulombiana de núcleos com maior número de prótons. Desde as descobertas de Bethe, o cálculo de evolução estelar através da união da estrutura estelar com taxas de reações nucleares tornou-se um campo bem desenvolvido (BETHE, 1939). Ou seja, na prática, as temperaturas necessárias para superar a barreira de Coulomb serão menores que a prevista classicamente e isso se deve ao *efeito túnel*.

<sup>16</sup>Essa teoria foi publicada em seu artigo '*Energy Production in Star*', que lhe garantiu o prêmio Nobel em 1967

A figura 15 mostra um esquema dos processos nucleares, onde ocorrem a síntese dos elementos nas estrelas. Os elementos sintetizados por interações com prótons (queima de hidrogênio) são listados horizontalmente. Elementos sintetizados por interações com partículas  $\alpha$  (queima de hélio) e por processos ainda mais complicados são listados verticalmente. Os detalhes da produção de todos os isótopos estáveis conhecidos de carbono, nitrogênio, oxigênio, flúor, néon e sódio são mostrados completamente. Os processos de captura de nêutrons, pelos quais os elementos pesados altamente carregados são sintetizados, estão indicados por setas curvas. A produção de  $\text{Tc}^{99}$  radioativo é indicada como um exemplo para o qual existem evidências astrofísicas de capturas de nêutrons em um ritmo lento por longos períodos de tempo em estrelas gigantes vermelhas. Da mesma forma,  $\text{Cf}^{254}$ , produzido em supernovas, é um exemplo de síntese de nêutrons em uma taxa rápida. O grupo ferro é produzido por uma variedade de reações nucleares em equilíbrio no último estágio estável da evolução de uma estação (BURBIDGE et al., 1957).

Como vimos, o tunelamento é importante em escalas astronômicas. Além disso, esse fenômeno também é importante no outro extremo da escala de tamanhos: sua aplicação prática para "visualizar" sistemas em escalas atômicas. Portanto, outra aplicação que será apresentada aqui é o *microscópio de corrente de tunelamento (STM)*<sup>17</sup>. Desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, o *STM* é um instrumento para geração de imagens de superfícies no nível atômico, podendo ser utilizado em diversos ambientes diferentes tanto no vácuo, quanto no ar, água e vários outros ambientes líquidos ou gasosos, e a temperaturas que variam desde muito próximas ao zero absoluto a mais de 1000 °C<sup>18</sup>.

O *STM* é baseado no conceito de *efeito túnel*, mais precisamente no tunelamento de elétrons. Uma ponta condutora é aproximada da superfície a ser investigada. A diferença de tensão entre a ponta e a superfície permite que os elétrons se conectem através do vácuo entre eles (BINNIG; ROHRER, 1983). Essa distância varia de 4 a 7 Å, que é a posição de equilíbrio entre interações atrativas e repulsivas (CHEN, 2007). A *corrente de tunelamento resultante* é dada por

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_f - eV + \epsilon) - f(E_f + \epsilon)] \rho_s(E_f - eV + \epsilon) \rho_T(E_f + \epsilon) |M|^2 d\epsilon. \quad (5.47)$$

Essa corrente depende de uma função da posição da ponta, da tensão aplicada e da densidade local de estados<sup>19</sup> da amostra, onde  $I$  é a corrente de tunelamento,  $f$  função de Fermi<sup>20</sup>,  $\rho_s$  é a densidade de estados na amostra,  $\rho_T$  é a densidade de estados na ponta,  $E_f$  é o nível Fermi<sup>21</sup>,

<sup>17</sup>Sigla em inglês para *Scanning Tunneling Microscope*.

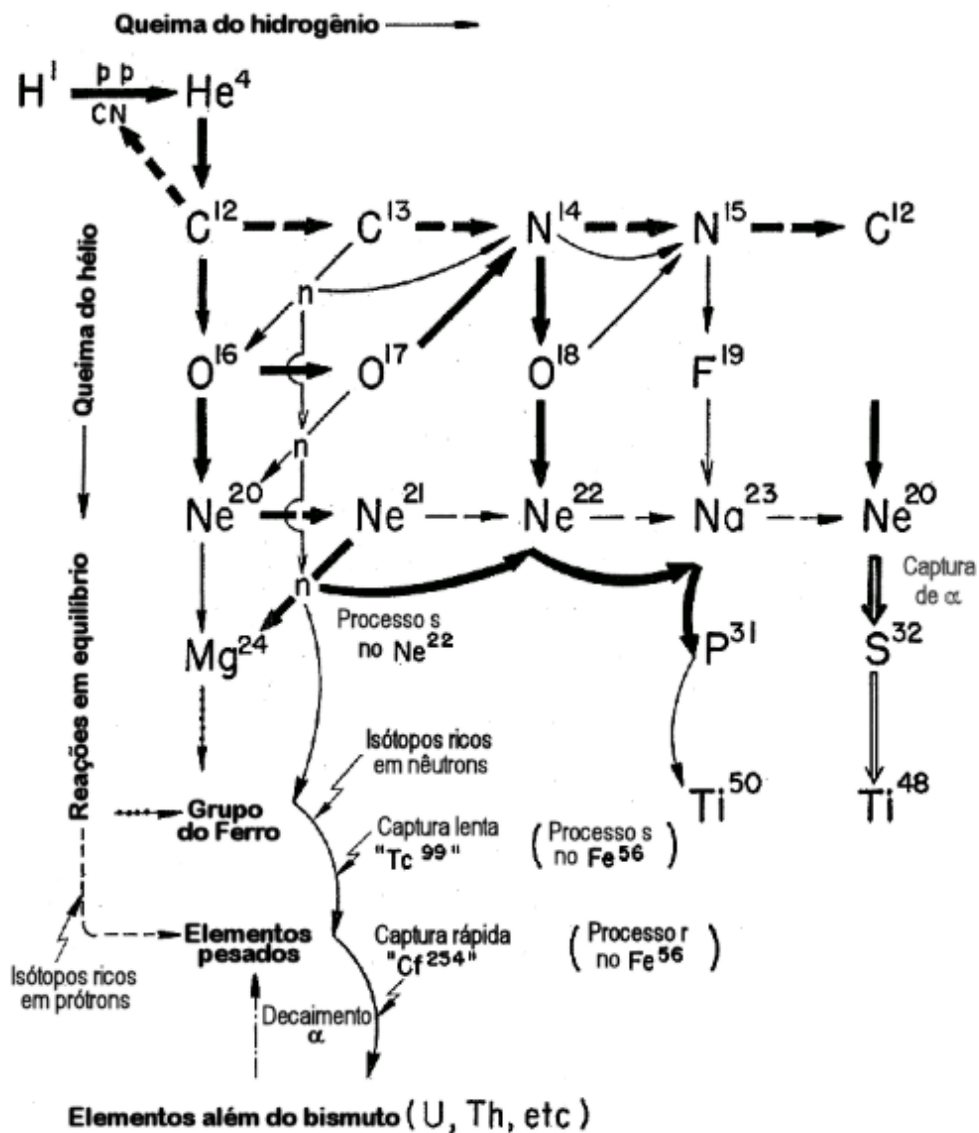
<sup>18</sup>O desenvolvimento desse equipamento rendeu o prêmio Nobel de Física de 1986 aos seus criadores

<sup>19</sup>A densidade de estados (DOS) de um sistema descreve o número de estados que devem ser ocupados pelo sistema em cada nível de energia. Geralmente, a densidade dos estados da matéria é contínua. No entanto, em sistemas isolados, como átomos ou moléculas na fase gasosa, a distribuição da densidade é discreta, como uma densidade espectral. Variações locais, geralmente devido a distorções do sistema original, são chamadas de densidade local de estados (LDOS)

<sup>20</sup>Descreve o preenchimento dos níveis de elétrons a uma dada temperatura  $T$

<sup>21</sup>É a energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero

Figura 15 – Um diagrama esquemático dos processos nucleares pelos quais a síntese dos elementos nas estrelas ocorre.



Fonte: (BURBIDGE et al., 1957)

$eV$  é o produto da carga e tensão dos elétrons<sup>22</sup>,  $\epsilon$  é energia e  $M$  a matriz do tunelamento<sup>23</sup> (CHEN, 2007).

As informações, dadas geralmente em forma de imagem<sup>24</sup>, são adquiridas monitorando a corrente à medida que a posição da ponta faz a varredura da superfície (BINNIG; ROHRER,

absoluto. Essa definição também é válida para sistemas acima do zero absoluto, caso em que a energia de fermi corresponde à energia obtida mediante uma média das energias dos níveis quânticos com probabilidade de ocupação, devido à agitação térmica, diferentes da unidade, cada qual ponderado pela respectiva probabilidade de ocupação

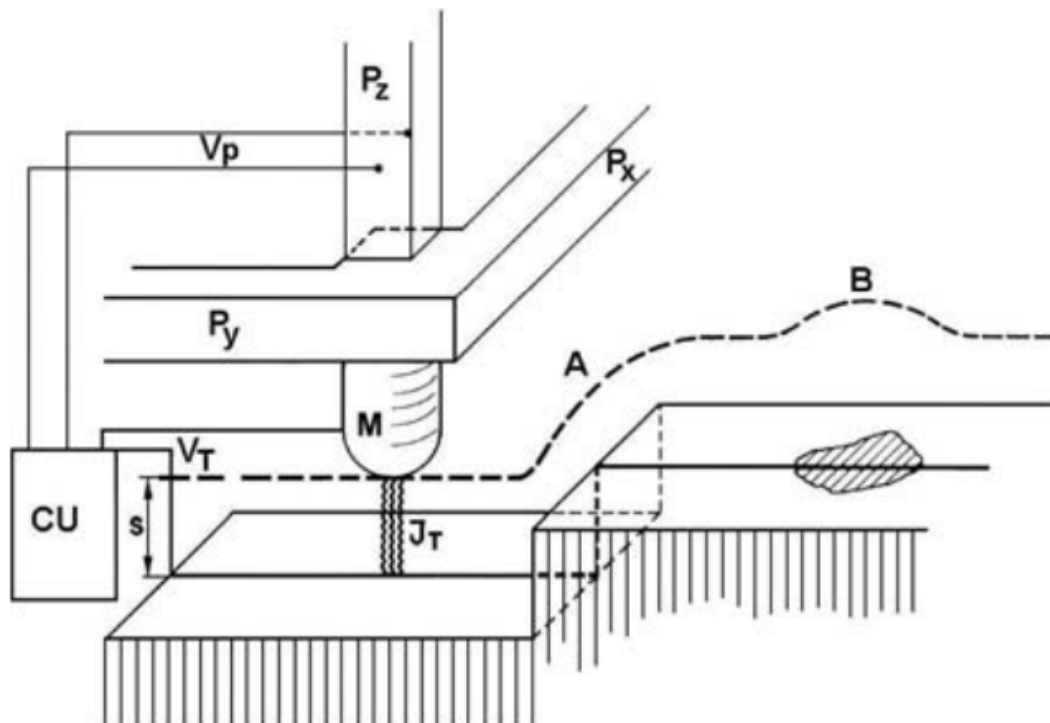
<sup>22</sup>Não confundir com a unidade elétron-Volt

<sup>23</sup>É uma descrição da energia mais baixa associada à interação das funções das ondas na sobreposição, também chamada energia de ressonância

<sup>24</sup>Todas as imagens produzidas pelo STM são em escala de cinza, com cores adicionadas opcionalmente no pós-processamento

1983). Essa mudança de corrente em relação à posição pode ser nos eixos  $x - y$  (modo de altura constante) ou no eixo  $z$  (modo de corrente constante). No modo de *corrente constante*, a eletrônica de realimentação ajusta a altura em uma tensão ao mecanismo de controle de altura piezoelétrico <sup>25</sup> (OURA et al., 2003), levando a uma variação da altura (eixo  $z$ ). Portanto, a imagem vem da topografia da ponta da amostra fornecendo uma superfície de densidade de carga constante. Isso significa que o contraste na imagem se deve as variações na densidade de carga (BHUSHAN; MARTI, 2004). Já no modo de *altura constante*, a tensão também é mantida constante, sendo que a corrente mudará de um modo que a tensão fique constante. Isso significa que as imagens serão feitas a partir de mudanças atuais na superfície, podendo estar relacionadas à densidade de carga. O benefício de usar o modo de altura constante é que ele é mais rápido, pois os movimentos piezoelétricos requerem mais tempo para registrar a mudança de altura no modo de corrente constante do que a mudança atual no modo de altura constante (BHUSHAN; MARTI, 2004). Para maiores detalhes, o princípio de operação do *STM* está representado na figura 16.

Figura 16 – Princípio de operação do *STM* (sem escala). Os piezodrives  $P_X$  e  $P_Y$  escaneiam a ponta do metal sobre a superfície. A unidade de controle (CU) aplica a tensão necessária  $V_p$  ao piezodrive  $P_Z$  para manter a corrente constante do túnel  $J_T$  na tensão de polarização  $V_T$ . A linha tracejada indica o deslocamento  $z$  em uma varredura sobre uma etapa de superfície (A) e uma heterogeneidade química (B).



Fonte: (CHEN, 2007)

<sup>25</sup>Piezoelétricidade é a capacidade de alguns cristais gerarem tensão elétrica por resposta a uma pressão mecânica

Há outras variações do *STM*, como, por exemplo, o *STS*<sup>26</sup>, o *PSTM*<sup>27</sup>, o *STP*<sup>28</sup>, o *SPSTM*<sup>29</sup>, entre outros métodos. Por mais que existam uma grande quantidade de variações, além das citadas, nenhuma delas é tão vantajosa quanto o *STM*, que faz medições extremamente locais (BAI, 2000). Essas variações fazem com que o *STM* tenha a capacidade de determinar a estrutura de muitas superfícies (CHEN, 2007), alguns exemplos são: estrutura de superfície determinadas por *STM*; superfícies de semicondutores e de metais; adsorção de metais em semicondutores; adsorção em superfícies metálicas; superfícies isolantes; movimento de deslocamentos subsuperficiais; entre outros.

Como mostrado acima, o *STM* é muito eficaz no estudo da estrutura atômica e das propriedades eletrônicas de várias superfícies. Geralmente nesses estudos a interação ponta-amostra é mantida a menor possível, para que as interações não sejam destrutivas. No entanto, se os parâmetros forem ajustados para aumentar a interação ponta-amostra de maneira controlada, o *STM* também poderá ser usado para produzir nanoestruturas até o nível atômico, incluindo a manipulação de átomos únicos, oxidação, reações químicas induzidas pela ponta do *STM*, entre outras (CHEN, 2007). Além disso, com *STM* também foi possível investigar a rotação das ligações individuais dentro de moléculas. Em particular, o sistema investigado foi uma molécula de  $O_2$  numa superfície de platina. Aplicando breves pulsos de tensão na molécula foi possível fazê-la girar, isso a baixas temperaturas para evitar movimento molecular aleatório. De modo que a molécula se tornaria uma chave molecular e sua resistência elétrica dependeria da orientação da rotação (STIPE, 1998). Também se analisou a dependência da temperatura das rotações moleculares em superfícies cristalinas, onde as moléculas rotativas parecem borradas em comparação as não rotativas (WALDMANN et al., 2013).

O exemplo do *STM* é notável pois mostra como ciência e tecnologia mutuamente se beneficiam. O tunelamento, surgiu como uma consequência da teoria da mecânica quântica e logo serviu de modelo teórico para explicar fenômenos nucleares e atômicos. Essa compreensão de sistemas em escalas atômicas tornou-se a fundamentação para criar a tecnologia de microscópios que vão além do alcance de resolução dos microscópios ópticos. Isso possibilita novas ferramentas para entender a estrutura da matéria em escalas cada vez menores; isso por sua vez exige novos modelos teóricos.

De fato, recentemente, o desenvolvimento de novas tecnologias tem permitido observar o efeito de tunelamento não apenas de partículas elementares, mas também de átomos inteiros. Na próxima seção abordaremos alguns exemplos do tunelamento de átomos.

---

<sup>26</sup>A espectroscopia de tunelamento por varredura é usada para fornecer informações sobre a densidade de elétrons em uma amostra em função de sua energia

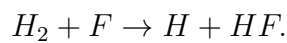
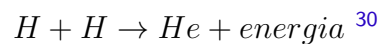
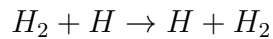
<sup>27</sup>A microscopia de varredura de fótons possui operação análoga ao *STM*, mas ao invés de analisar o tunelamento de elétrons, essa operação analisa o tunelamento de fótons

<sup>28</sup>A potenciometria de tunelamento de varredura é uma operação que mede o potencial elétrico em uma superfície

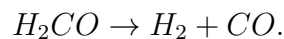
<sup>29</sup>A microscopia de tunelamento de varredura polarizada por rotação é uma aplicação especializada do *STM* que pode fornecer informações detalhadas dos fenômenos magnéticos na escala de átomo adicional à topografia atômica obtida com o *STM*

### 5.1.4 Tunelamento de Átomos

Dentre todos os átomos conhecidos o hidrogênio é o mais simples, pois possui em sua estrutura apenas um próton e um elétron. Por possuir tal "simplicidade", o hidrogênio foi de extrema importância para o desenvolvimento dos estudos, quânticos e não quânticos, da estrutura dos átomos, moléculas e até mesmo para as reações químicas (BOHR, 1913). Podemos citar como exemplo de *tunelamento* de hidrogênio:

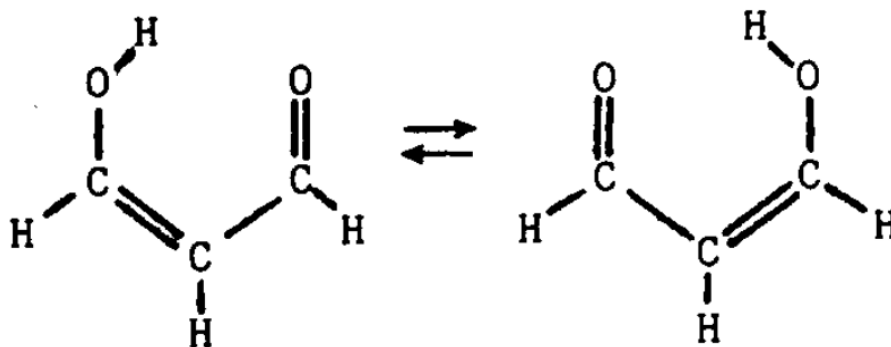


Semelhante ao caso do decaimento  $\alpha$ , podemos ter também processos de quebra de uma molécula em grupos constituintes, chamados de dissociação molecular (BELL, 1980), como exemplo temos



Há, também, uma grande possibilidade de ocorrer *tunelamento* intramolecular em moléculas que possuem  $H$  perto de algum elemento eletronegativo, principalmente em moléculas orgânicas. Um estudo feito na molécula de malonaldeído (MAKRI; MILLER, 1987) mostrou que o *tunelamento* intramolecular do átomo de hidrogênio ocorre, de modo que o  $H$  migra de um oxigênio para o outro, como representado na figura 17.

Figura 17 – Tunelamento do átomo de  $H$  na molécula de malonaldeído.



Fonte: (MAKRI; MILLER, 1987) adaptado por Gabriel N. Rios

Devido a isso, o hidrogênio e seus isótopos<sup>31</sup> foram as únicas partículas, além dos prótons e elétrons, consideradas "candidatas" a tunelar. Porém outros átomos também tunelam, principalmente em reações orgânicas (BELL, 1980); ou em suas próprias moléculas, como

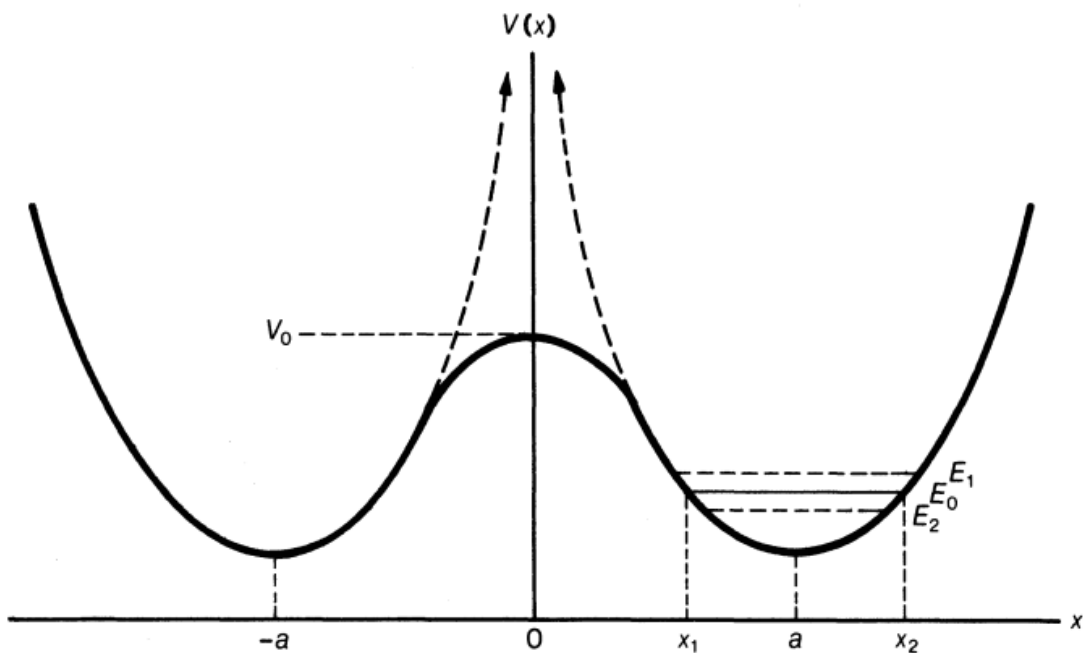
<sup>30</sup>Forma resumida de mostrar a reação da fusão do hidrogênio que ocorre no Sol.

<sup>31</sup>Os isótopos do hidrogênio causam diferenças nos parâmetros de Arrhenius, desde transferências de prótons, átomos e reações de oxidação (BELL, 1980)

o caso da inversão intramolecular da amônia (DENNISON; UHLENBECK, 1932) que será abordado abaixo.

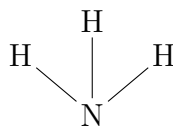
Porém o tunelamento de átomos não está relacionado somente ao átomo de hidrogênio, mas, com certeza, estudá-lo em suas diversas ocorrências (tunelamento do átomo, tunelamento intramolecular e tunelamento nas reações químicas) abriu a porta para que se estudasse os átomos de massa maior. Mesmo assim, o *tunelamento quântico* para átomos de maior massa parecia um sonho distante, já que a massa é um fator de grande importância para que tal fenômeno ocorra. Entretanto, em 1932, Dennison e Uhlenbeck no artigo '*The Two-Minima Problem and the Ammonia Molecule*', resolveram o problema de potenciais simétricos de duplo mínimo (figura 18) em conexão com a duplicação de linhas no espectro vibracional de amônia (DENNISON; UHLENBECK, 1932). Sendo que a maioria de suas aplicações subsequentes foram à espectroscopia<sup>32</sup> e não a reações químicas (BELL, 1980).

Figura 18 – Divisão dos níveis de energia em um potencial de duplo mínimo.



Fonte: (BELL, 1980)

O *tunelamento quântico* ocorre naturalmente na molécula de amônia, onde o átomo de nitrogênio oscila ao longo de um eixo perpendicular ao plano formado pelos três átomos de hidrogênio<sup>33</sup>

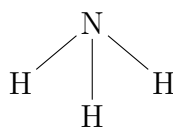


<sup>32</sup>A espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Os fenômenos físico-químicos que são objeto de estudo se caracterizam como interações (reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração) ou alterações nos níveis de energia de moléculas ou átomos

<sup>33</sup>Esse caso é conhecido como inversão intramolecular da amônia



ou

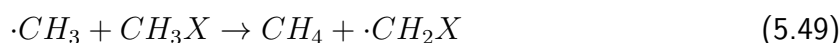


(RAZAVY, 2003). Sua frequência de oscilação<sup>34</sup> é bem definida e foi medida com bastante precisão, representada pela equação 5.48

$$\nu_t = \frac{2\nu}{\pi} e^{\left[ -\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{-x_1}^{+x_1} (V-E_0)^{1/2} dx \right]} \quad (5.48)$$

Em 1949, a frequência de tunelamento do nitrogênio na molécula de amônia ( $NH_3$ ) foi utilizada para a fabricação do primeiro relógio atômico. É isso possível porque o átomo de nitrogênio pode ocupar mais de um lugar nessa molécula, essa mudança se dá ao seu tunelamento e possui uma frequência é conhecida e possui 24 GHz. É por possuir esse valor constante de frequência que possibilitou seu uso no relógio atômico.

Em reações químicas o *efeito túnel* foi previsto como uma correção secundária na Teoria do Estado de Transição<sup>35</sup> (TST)<sup>36</sup>, elaborada por Henry Eyring em meados dos anos 1930 (ATKINS, 2008). Somente em 1956 a primeira evidência experimental foi publicada com mais clareza, e foi em um estudo dos parâmetros de Arrhenius<sup>37</sup> na abstração de prótons ou deuterons<sup>38</sup> da 2-etoxicarbonilciclopentanona (R. P. Bell, J. A. Fendley, 1956). Muitas investigações foram feitas sobre reações do tipo



onde X é CN, NC ou OH. Os primeiros estudos foram feitos na molécula de acetonitrila ( $CH_3CN$ ) em baixas temperaturas, de modo que a ação de raios  $\gamma$  em um cristal contendo essa substância produziu centros de cores que podem ser identificados pela ESR<sup>39,40</sup> (SPRAGUE; TAKEDA; WILLIAMS, 1971). A ESR foi usada para observar o desaparecimento de átomos ou radicais, ou o aparecimento de novos radicais, sendo que em alguns casos os dois processos podem ser seguidos. De modo que também foi possível acompanhar a isomerização de radicais

<sup>34</sup>Essa frequência como se trata do tunelamento, também é conhecida como frequência de tunelamento

<sup>35</sup>A Teoria do Estado de Transição engloba um conjunto de ferramentas matemáticas para calcular as energias envolvidas nas reações químicas. Tendo como finalidade calcular a probabilidade e a velocidade das reações químicas, levando em conta o consumo de energia e o conjunto de propriedades físico-químicas dos materiais envolvidos.

<sup>36</sup>Sigla em inglês

<sup>37</sup>Permite calcular a variação da constante de velocidade ( $k$ ) de uma reação química com a temperatura. Na cinética química também é utilizada para determinar a energia de ativação de reações

<sup>38</sup>Deuteron, núcleo de deutério (hidrogênio pesado) que consiste em um próton e um nêutron. Os deuterons são formados principalmente pelo deutério ionizante (removendo o elétron do átomo) e são usados como projéteis para produzir reações nucleares após acumular altas energias nos aceleradores de partículas

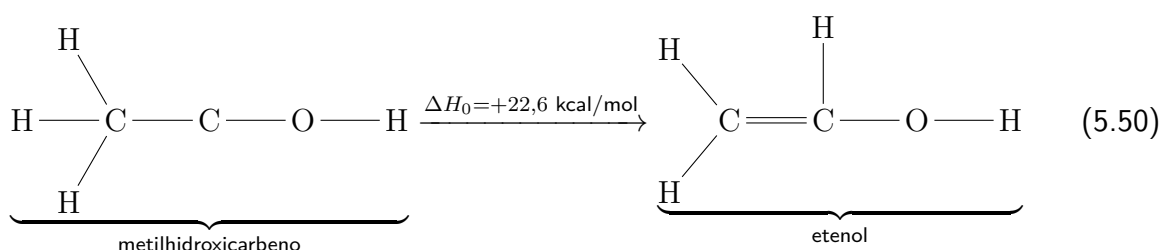
<sup>39</sup>A espectroscopia de ressonância de spin eletrônico é uma técnica espectroscópica que detecta espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas

<sup>40</sup>Esta técnica é menos usada que a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) porque a maioria das moléculas possui uma configuração eletrônica de valência completa, sem elétrons desemparelhados (orbitais incompletos)

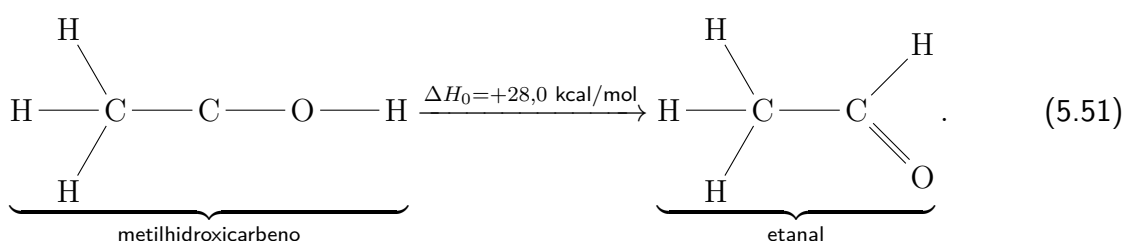
orgânicos, a interconversão de pares de radicais e radicais isolados, e até a transformação de um par diracal<sup>41</sup> em outro (BELL, 1980).

Desde então, o *efeito túnel* é decisivo no mundo da química teórica e experimental. Mesmo que hoje em dia os cálculos computacionais estão avançados e ajudam muito no avanço das pesquisas da TST, em 1983 um artigo foi publicado falando sobre a dificuldade em avançar nas pesquisas com a TST por causa da imprecisão nos cálculos das energias potenciais envolvidas os experimentos (TRUHLAR; HASE; HYNES, 1983).

Em 2008, Schreiner, junto a colaboradores, produziu  $HCOH$  (hidroximetileno) em alta temperatura ( $1000\text{ }^{\circ}C$ ) e imediatamente o congelou numa matriz inerte de argônio a uma temperatura de  $-262\text{ }^{\circ}C$ , e esse procedimento resultou no isolamento do  $HCOH$  (SCHREINER et al., 2008). A mesma técnica foi aplicada 3 anos depois por Schreiner e alguns colaboradores, mas dessa vez os pesquisadores prepararam  $H_3CCOH$  (metilhidroxicarbeno), que é mais complexo que seu primo  $HCOH$ . Mas para esse segundo experimento um resultado inesperado foi obtido e fez com que os pesquisadores se mostrassem convencidos de que o *tunelamento quântico* entraria de vez para a história da química orgânica como mecanismo dominante. A equipe de Schreiner verificou que, por meio de um simples reposicionamento de um de seus átomos de hidrogênio, o metilhidroxicarbeno pode gerar dois produtos diferentes, sendo o  $CH_2CHOH$  (etenol) quando um dos hidrogênios do carbono salta para o carbono isolado, ou  $CH_3CHO$  (etanal) quando o hidrogênio ligado ao oxigênio salta para o carbono isolado, representados pelas equações 5.50 e 5.51



ou

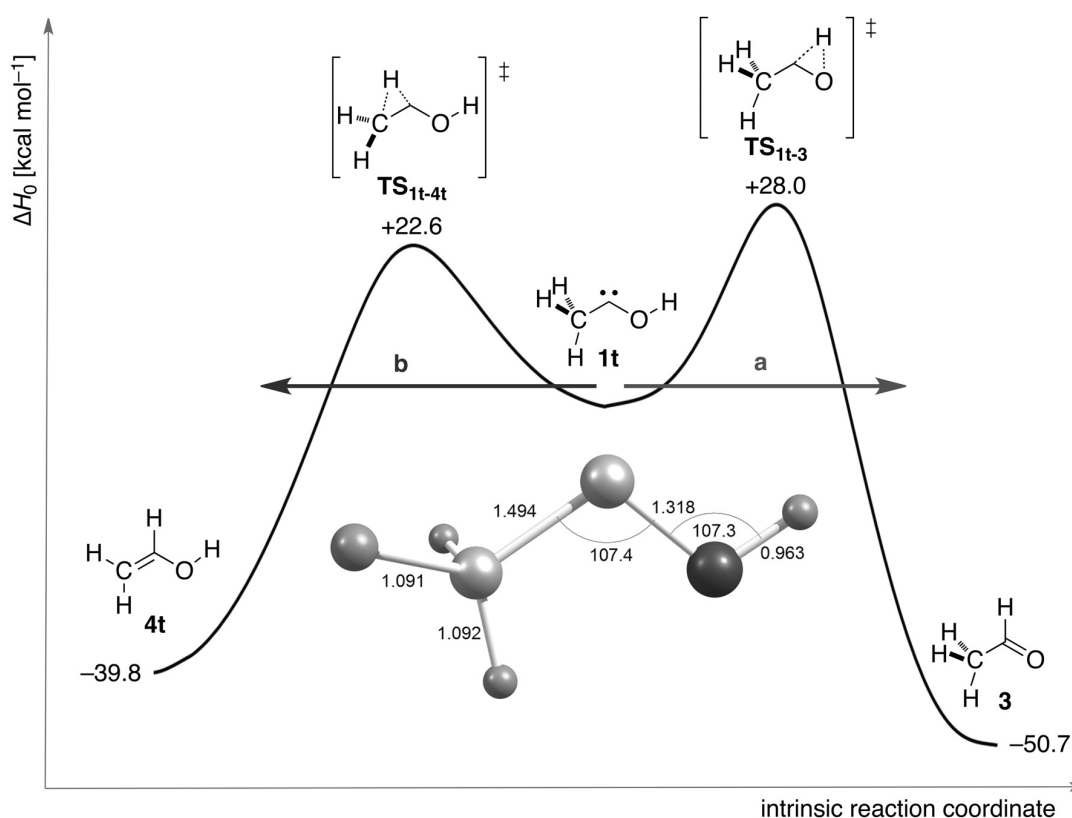


Mesmo o metilhidroxicarbeno sendo instável, não era esperado que em baixa temperatura ( $11K$ ) haveria formação de produto, pois não tem energia suficiente para o hidrogênio superar as barreiras energéticas tanto para a formação do etenol quanto do etanal. Na figura 19 estão ilustradas as barreiras energéticas necessárias para que ocorra reação, sendo que em condições normais, seria mais provável a formação de etenol, já que sua energia de formação é menor.

<sup>41</sup>Em química orgânica é uma espécie molecular com dois elétrons ocupando orbitais moleculares degenerados

Mas em baixas temperaturas ocorreu a formação de etanal, o que faz com que o hidrogênio “escolhesse” a barreira de maior energia. A única explicação, pelo menos até hoje, é que o átomo de hidrogênio simplesmente tunelou, formando o etanal que possui barreira energética mais estreita que a barreira do etenol, e como se sabe que a probabilidade do *efeito túnel* ocorrer possui uma maior ligação com a largura da barreira do que com sua altura, fica claro que, para a formação de produto pelo *efeito túnel*, a barreira do etanal seria a melhor opção. Por mais que tenha sido um acaso, esse resultado experimental fez com que a teoria do *tunelamento quântico*, que para esse caso foi considerada como uma correção secundária, ganhasse mais espaço na química orgânica (SCHREINER et al., 2011).

Figura 19 – Em experimento liderado por Peter Schreiner, um átomo de hidrogênio, diante de duas "montanhas" de energia, escolheu a mais energética, surpreendendo os pesquisadores e anunciando uma grande mudança nas teorias da química.



Fonte: (SCHREINER et al., 2011)

Um estudo mais atual de Peter Schreiner, publicado em 2017, estimula o estudo do *efeito túnel* em reações químicas, principalmente nas reações orgânicas. Nesse trabalho foi reconhecido que controlar o tunelamento abrirá uma porta para sondar muitas outras bases de reatividade química, e esse estudo foi feito “forçando” o tunelamento em diferentes reações e situações. Também foi citado que existe uma “catálise de tunelamento” e que ela é altamente importante para as reações enzimáticas<sup>42</sup>, que são vitais para os seres vivos, de modo que a

<sup>42</sup>Foi sugerido que as vibrações enzimáticas comprimem as barreiras de reação no local alvo ativo para

catálise<sup>43</sup> e o tunelamento conduzem, no final, a reações aceleradas aos mesmos produtos, e essa é uma indicação clara de que a catálise pode ser ligada à dinâmica da reação através do conceito de *efeito túnel*. A excitação vibracional eletrônica específica de moléculas para um estado vibracional mais alto, onde a barreira é mais fina, é um processo altamente interessante para o controle preciso da reatividade, para se ter um processo de tunelamento estimulado. E isso pode ser conseguido usando, por exemplo, configurações modernas de laser, potencialmente fornecendo acesso a produtos que não poderiam ser feitos de nenhuma outra maneira. Sendo que o controle do tunelamento poderá ser considerado, num futuro próximo, como o terceiro paradigma junto ao controle cinético e termodinâmico. Também foi ressaltado que, nas reações químicas, os casos mais comuns ocorrem com os elétrons<sup>44</sup> e na transferência de átomos e prótons de *H* ou hidreto, e que para átomos mais pesados que o hidrogênio é necessário que as barreiras de potencial sejam mais estreitas (SCHREINER, 2017).

Por mais que átomos pesados tenham maior dificuldade em tunelar, já que quanto maior a massa da partícula menor será seu comprimento de onda, e o ato de tunelar está diretamente relacionado ao comportamento ondulatório da matéria (representado pela equação 5.1), experimentos recentes mostraram que o tunelamento de *C* e *N* ocorrem nas reações mais frequentemente do que o esperado, e que até competem entre si (NUNES et al., 2019). Essa dificuldade também foi ressaltada no artigo '*Fast Heavy-Atom Tunneling in Trifluoroacetyl Nitrene*'<sup>45</sup>, onde conseguiram gerar e caracterizar (figura 20), a partir do trifluoroacetil-nitreno ( $CF_3C(O)N$ ), isocianato de trifluorometil ( $CF_3NCO$ ) via tunelamento de átomos pesados em matrizes criogênicas<sup>46</sup> (entre 2,8 e 23,0 K) (WU et al., 2017).

---

permitir que o tunelamento ocorra

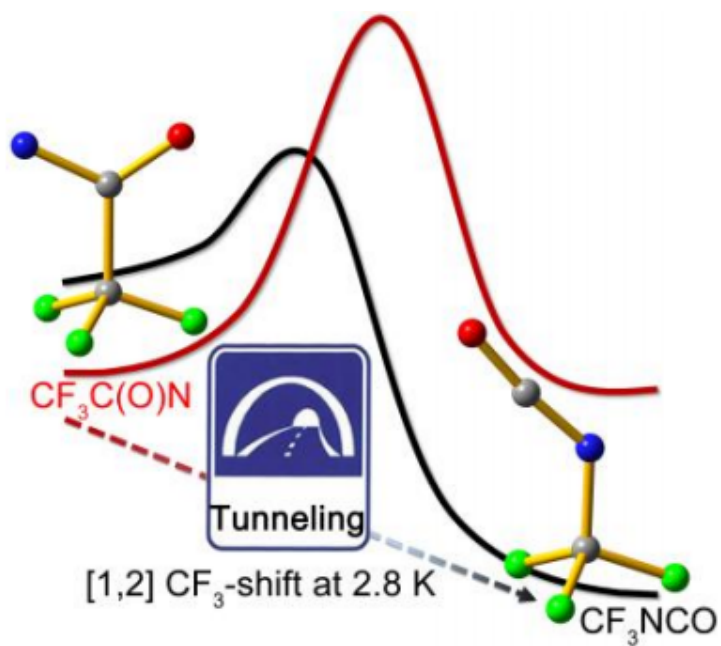
<sup>43</sup>Via de redução das barreiras reacionais

<sup>44</sup>A base para a microscopia de tunelamento

<sup>45</sup>Nesse trabalho também é comentado sobre o aumento da busca do conhecimento do *efeito túnel* por cientistas naturais, e isso se deve ao fato da facilidade de sua ocorrência em átomos de hidrogênio

<sup>46</sup>A criogenia é uma área do conhecimento científico e tecnológico cujas atividades são desenvolvidas em torno dos fenômenos que ocorrem em temperaturas muito baixas

Figura 20 – Representação do trifluoroacetil-nitreno formando isocianato de trifluorometil.



Fonte: (WU et al., 2017)

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O *tunelamento quântico* e algumas aplicações do *efeito túnel* na química foram apresentados, de modo que o intuito principal do trabalho foi compor um estudo teórico sobre esse efeito quântico, contendo, também, um breve resumo sobre a mecânica quântica, algumas aplicações do tunelamento na química e a resolução passo a passo do modelo de representação mais simples do *efeito túnel* que possui solução analítica, de modo que todas essas condições foram cumpridas.

Como se trata de um fenômeno quântico, e a linguagem da mecânica quântica é a matemática (PAULING; WILSON, 1935), modelos físico-matemáticos foram estudados para que se obtivesse uma melhor compreensão do fenômeno, sendo também a ferramenta de resolução da equação de onda apresentada para o cálculo do coeficiente de transmissão  $T$ , que é o fator que demonstra a possibilidade do *efeito túnel* acontecer, em seus diferentes potenciais de interação  $V$ . Diferentes coeficientes de transmissão foram abordados, mas só para o modelo mais simples o cálculo foi feito passo a passo, pois o “modo de resolução” para os outros coeficientes são parecidos com o do modelo mais simples, já que a priori todos os modelos são, primeiramente, resolvidos da maneira mais simples para depois passar para um modelo mais real e complexo<sup>1</sup>. Cada tipo coeficiente de transmissão será usado para seu modelo de resolução, sendo que os resultados vão de partículas livres até estados ligados.

Pôde-se notar também que, com o avanço dos estudos sobre o *efeito túnel*, sua importância na ciência só foi aumentando e, mesmo se tratando de um dos efeitos mais complexos da quântica, sua aplicação como base teórica foi fundamental para a resolução de muitos problemas, além de possuir uma grande gama de aplicações tecnológicas<sup>2</sup>. Desde o modelo mais simples até cálculos que só métodos computacionais podem resolver, esse feito vem ganhando força e, mesmo com a “pouca idade”<sup>3</sup>, já possui uma grande importância na ciência.

A relevância desse efeito na química foi e ainda é notável, pois a partir dele foi possível fundamentar muitos estudos e fazer com que novas possibilidades de estudos surgissem. Peter Schreiner ressaltou que o *tunelamento quântico* deveria ter uma ênfase maior nas pesquisas, pois, com o seu controle durante as reações químicas, principalmente na química orgânica, tem-se o terceiro paradigma reacional, juntamente com a cinética e a termodinâmica (SCHREINER et al., 2011). Além de ser um fenômeno que não é importante só na química, possuindo

---

<sup>1</sup>Muitos, se não todos, desses modelos reais precisam de um maior domínio sobre matemática e de cálculos computacionais

<sup>2</sup>Algumas delas foram citadas no texto, como o *STM* ou a espectroscopia, além dos semicondutores, entre outros

<sup>3</sup>Contando que Hund o “descobriu” em 1926, é um fenômeno que não possui 100 anos de conhecimento humano

também um grande foco nas reações enzimáticas na biologia, as reações que ocorrem no espaço na astroquímica, é fundamental na física quântica e possuiu diversas aplicações na área de materiais e tecnologia, tendo um papel considerável na economia.

Durante a revisão de literatura sobre o assunto, quase não foram encontradas fontes bibliográficas em português e as poucas que foram encontradas possuíam pouco conteúdo sobre o tunelamento e raramente discutem suas aplicações na química. De modo geral, acostumou-se erroneamente com o determinismo científico que vem desde o século XVII com Newton e Laplace, e estudar fenômenos quânticos muitas vezes é lidar com probabilidades e possíveis acontecimentos, além de possuir uma descrição matemática rigorosa, mas isso não quer dizer que seja uma ciência errada, só não se tornou rotina comum de estudo. Para que esse cenário mude, o ideal seria abordar mais sobre essa "nova ciência", nem que seja de uma maneira simplificada, por isso a ideia de realizar esse trabalho. Percebendo sua importância na área durante a realização do trabalho, percebeu-se que essa produção na língua portuguesa pode contribuir modestamente, porém significativamente, na literatura.

## 7 CONCLUSÃO

O estudo do *tunelamento quântico* é de grande importância, sendo a base fundamental teórica de muitos fenômenos físicos e químicos, aos quais se aplicam em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Hund foi o primeiro a falar do *efeito túnel*, sendo que esse fenômeno quântico só foi notado quase 30 anos após o surgimento da ideia do *quantum* de Planck. Essa ideia do *quantum* surgiu como solução matemática para o estudo da *radiação do corpo negro* de modo que se obteve importantes conclusões que se associam as propriedades da matéria. Na verdade essa quantização foi a porta de abertura para uma “*nova física*”, pois agora o determinismo científico imposto por Newton e Laplace não valem para o *mundo quântico*. Como discutido, diversos cientistas trabalharam e se dedicaram a entender essa *nova ciência* e, com isso, muitas teorias e modelos foram surgindo, dando início a mecânica quântica.

Observou-se que muitos eventos estão associados e podem ser explicados através do *tunelamento quântico*. Na química esse fenômeno teve uma aplicação muito próxima de seu surgimento quando Gamow, Gurney e Condon elaboraram a teoria do decaimento  $\alpha$ , de modo que a aplicação não ficou somente em eventos nucleares, já que o tunelamento de elétrons, prótons e até mesmo de átomos também foram provados, tudo isso pela dualidade onda-partícula, e o tunelamento de elétrons foram a base para a criação do *STM* (podemos considerar aqui como uma aplicação tecnológica também) que é um importante aparelho para se estudar as estruturas de moléculas, ou até mesmo ao explicar o porquê o Sol consegue mandar a energia necessária para que se tenha vida na Terra através do tunelamento dos prótons (átomos de  $H^+$ ). Além disso, também pode ser considerado como o terceiro paradigma da química juntamente com a cinética e termodinâmica, juntamente como um novo mecanismo reacional da química orgânica.

Ainda há muito do que se entender sobre a mecânica quântica e seus fenômenos, mas sempre é válido ressaltar a importância de estudá-los, tentando desmistificar seus fundamentos e linguagem matemática com o intuito de tornar os modelos complexos mais simples e de possível tratamento. Estudar as bases e aplicações *tunelamento quântico*, foi uma maneira de entender que há muito mais a nossa volta do que imaginamos e de descobrir o quão fascinante o *mundo quântico* pode ser. Ficou evidente a necessidade de conhecimentos mais aprofundados sobre física-matemática e métodos computacionais, para dar continuidade no estudos dos fenômenos quânticos. E por se tratar de um fenômeno quântico, os resultados de sua aplicação não poderão ser obtidos sem um conhecimento aprofundado dos métodos matemáticos envolvidos, uma vez que a mecânica quântica é essencialmente matemática em caráter (PAULING; WILSON, 1935).



Dito isso, conclui-se que o presente trabalho de conclusão de curso cumpriu com seus objetivos, tanto geral quanto específicos, de estudar o fenômeno de *tunelamento quântico* na química, compreender o desenvolvimento de seu conceito na ciência, tão como algumas de suas aplicações e ocorrências na química, além de resolver a equação de Schrödinger detalhadamente para o modelo da barreira de potencial unidimensional, e identificar os potenciais de interação  $V$  e os coeficientes de transmissão  $T$  das aplicações estudadas.

## Referências

AL-KHALILI, J.; MCFADDEN, J. **A vida no limite: Como o mundo quântico se comporta quando ninguém está olhando**. [S.l.]: Blucher, 2016. 284 p.

ASIMOV, I. **A Short History of Chemistry**. New York: Anchor Books, 1965. 278 p.

ATKINS, P. **Físico-Química**. 8. ed. São Paulo: Editora LTC, 2008. 596 p. ISBN 9788521616009.

BAI, C. **Scanning Tunneling Microscopy and Its Application**. Springer, 2000. (Physics and astronomy online library). ISBN 9783540657156. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=3Q08jRmmtrkC>.

BELL, R. P. **The Tunnel Effect in Chemistry**. Boston, MA: Springer US, 1980. 231 p. ISBN 978-0-412-21340-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4899-2891-7>.

BETHE, H. a. Energy Production in Stars. **Physical Review**, v. 55, n. 5, p. 434–456, mar 1939. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.55.434>.

BHUSHAN, B.; MARTI, O. Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes. In: **Springer Handbook of Nanotechnology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 30, n. 2, p. 325–369. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/sca.20102>[http://link.springer.com/10.1007/3-540-29838-X{\\\_}](http://link.springer.com/10.1007/3-540-29838-X{\_}).

BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 126, n. 1-3, p. 236–244, mar 1983. ISSN 00396028. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602883907161>.

BOHR, N. I. On the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 26, n. 151, p. 1–25, jul 1913. ISSN 1941-5982. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786441308634955>.

BROGLIE, L. D. **Recherches sur la théorie des Quanta**. 121 p. Tese (Doutorado), 1924.

BURBIDGE, E. M. et al. Synthesis of the Elements in Stars. **Reviews of Modern Physics**, v. 29, n. 4, p. 547–650, oct 1957. ISSN 0034-6861. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.29.547>.

CHEN, C. J. **Introduction to Scanning Tunneling Microscopy**. Boston: Oxford University Press, 2007. 55–112 p. ISBN 9780199211500. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/1-4020-8006-9{\\\_}3](http://link.springer.com/10.1007/1-4020-8006-9{\_}3)<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001/acprof-9780199211>.

DENNISON, D. M.; UHLENBECK, G. E. The Two-Minima Problem and the Ammonia Molecule. **Physical Review**, v. 41, n. 3, p. 313–321, aug 1932. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.313>.

ECKART, C. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. **Physical Review**, v. 35, n. 11, p. 1303–1309, jun 1930. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.1303>.

FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, WORLD SCIENTIFIC, v. 119, n. 781, p. 173–181, may 1928. ISSN 1364-5021. Disponível em: [http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814503464{\\\_}0087http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1928.0](http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814503464{\_}0087http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1928.0).

GAMOW, G. Quantum Theory of the Atomic Nucleus. **Z. Phys. A - Atoms and Nuclei**, v. 51, n. Received, p. 9, 1928. Disponível em: <http://web.ihep.su/dbserv/compas/src/gamow28/eng.pdf>.

GEIGER, H.; NUTTALL, J. LVII. The ranges of the  $\alpha$  particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 22, n. 130, p. 613–621, oct 1911. ISSN 1941-5982. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786441008637156>.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics Corrections**. New Jersey: [s.n.], 1994. 409 p. ISBN 0-13-124405-1.

GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica - David J. Griffiths 2ª Edição**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2015. 356 p. ISBN 9788576059271.

GURNEY, R. W.; CONDON, E. U. Quantum Mechanics and Radioactive Disintegration. **Physical Review**, v. 33, n. 2, p. 127–140, feb 1929. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.33.127>.

GUTFREUND, H. Enzyme Reactions. **Nature**, v. 230, n. 5296, p. 603–604, apr 1971. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/230603b0>.

HALLIDAY, I.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**. 9ª. ed. [S.l.: s.n.], 2012. 406 p.

HANLE, P. A. Erwin Schrödinger's Reaction to Louis de Broglie's Thesis on the Quantum Theory. **Isis**, v. 68, n. 4, p. 606–609, dec 1977. ISSN 0021-1753. Disponível em: <https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1086/351880>.

HENDRY, J. **The Creation of Quantum Mechanics and the Bohr-Pauli Dialogue**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. v. 1. 134–177 p. ISBN 978-94-009-6279-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-6277-4>.

HOLLAUER, E. **Química Quântica**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 494 p. ISBN 978-8521615330.

HUND, F. Paths to quantum theory historically viewed. **Physics Today**, v. 19, n. 8, p. 23–29, aug 1966. ISSN 0031-9228. Disponível em: <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.3048403>.

JAMMER, M. **The Philosophy of Quantum Mechanics : The Interpretations of QM in historical perspective**. [S.l.: s.n.], 1974. 536 p. ISBN 0-47 1-43958-4.

JAMMER, M.; MERZBACHER, E. The Conceptual Development of Quantum Mechanics. **Physics Today**, v. 20, n. 3, p. 102–106, mar 1967. ISSN 0031-9228. Disponível em: <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.3034186>.

JR., O. P. História Da Teoria Quântica. **fflch.usp.br**, p. 1–24, 2010.

LAMBE, J.; JAKLEVIC, R. C. Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. **Physical Review**, v. 165, n. 3, p. 821–832, jan 1968. ISSN 0031-899X. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.165.821><http://prola.aps.org/abstract/PR/v165/i3/p821><http://prola.aps.org/pdf/PR/v165/i3/p821><https://link.aps.org/doi/10.1103/Phy>.

MAKRI, N.; MILLER, W. H. Basis set methods for describing the quantum mechanics of a “system” interacting with a harmonic bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 3, p. 1451–1457, feb 1987. ISSN 0021-9606. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.452234>.

MARKLAND, T. E.; CERIOTTI, M. Nuclear quantum effects enter the mainstream. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 0109, mar 2018. ISSN 2397-3358. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41570-017-0109><http://arxiv.org/abs/1803.01037><http://dx.doi.org/10.1038/s41570-017-0109>.

MOSS, R. **Advanced molecular quantum mechanics: an introduction to relativistic quantum mechanics and the quantum theory of radiation**. Chapman and Hall, 1973. (Studies in chemical physics). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=r5vpCAhdnxE>.

NAKAMURA, H.; MIL'NIKOV, G. **Quantum Mechanical Tunneling in Chemical Physics**. 1. ed. CRC Press, 2016. 226 p. ISBN 9780429086458. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466507326>.

NUNES, C. M. et al. Competitive Nitrogen versus Carbon Tunneling. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 36, p. 14340–14348, sep 2019. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.9b06869>.

OURA, K. et al. **Surface Science: An Introduction**. Springer Berlin Heidelberg, 2003. (Advanced Texts in Physics). ISBN 9783540005452. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=HBFTQgAACAAJ>.

PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to quantum mechanics and applications to chemistry**. [S.l.]: McGraw Hill Book Company, 1935. 479 p.

PLANCK, M. K. E. L. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. v. 2, n. October, p. 237–245, 1900.

PRINCIPE, L. In retrospect: The Sceptical Chymist. **Nature**, v. 469, n. 7328, p. 30–31, jan 2011. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/469030a>.

R. P. Bell, J. A. Fendley, J. R. H. The Hydrogen Isotope Effect in the Bromination of 2-carbethoxycyclopentanone. In: **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**. [s.n.], 1956. v. 235, n. 1203, p. 453–468. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/pdf/99914.pdf>.

RAMOS, T. Introdução à Mecânica dos "quanta" parte II. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 25, n. 4, p. 418–425, dec 2003. ISSN 1806-1117. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172003000400012&lng=p](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172003000400012&lng=p).

RAZAVY, M. **Quantum Theory of Tunneling**. WORLD SCIENTIFIC, 2003. v. 38. 104–105 p. ISSN 09441174. ISBN 978-981-238-018-0. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/4984>.

SCHREINER, P. R. Tunneling Control of Chemical Reactions: The Third Reactivity Paradigm. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 43, p. 15276–15283, nov 2017. ISSN 0002-7863. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b06035>.

SCHREINER, P. R. et al. Methylhydroxycarbene: Tunneling Control of a Chemical Reaction. **Science**, v. 332, n. 6035, p. 1300–1303, jun 2011. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1203761>.

SCHREINER, P. R. et al. Capture of hydroxymethylene and its fast disappearance through tunnelling. **Nature**, v. 453, n. 7197, p. 906–909, jun 2008. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature07010>.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, dec 1926. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>.

SIMS, I. R. Tunnelling in space. **Nature Chemistry**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 9, p. 734–736, sep 2013. ISSN 1755-4330. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1736><http://www.nature.com/articles/nchem.1736>.

SPRAGUE, E.; TAKEDA, K.; WILLIAMS, F. The dimer radical anion of acetonitrile. **Chemical Physics Letters**, Cambridge University Press, Cambridge, v. 10, n. 3, p. 299–302, aug 1971. ISSN 00092614. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261471802932>.

STIPE, B. C. Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1907–1909, mar 1998. ISSN 00368075. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.279.5358.1907>.

STUDART, N. A Invenção do Conceito de Quantum de Energia Segundo Plank. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 4, p. 523 – 535, 2000.

STUEWER, R. H. Gamow's Theory of Alpha-Decay. In: . [s.n.], 1986. p. 147–186. Disponível em: [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-5496-0{\\\\_}](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-009-5496-0{\\_}).

TRUHLAR, D. G.; HASE, W. L.; HYNES, J. T. ChemInform Abstract: CURRENT STATUS OF TRANSITION-STATE THEORY. **Chemischer Informationsdienst**, v. 14, n. 45, p. 1983, nov 1983. ISSN 00092975. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.198345354>.

WALDMANN, T. et al. Stabilization of Large Adsorbates by Rotational Entropy: A Time-Resolved Variable-Temperature STM Study. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 1, p. 162–169, jan 2013. ISSN 14394235. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201200531>.

WHEELER, J. A.; ZUREK, W. H. **Quantum Theory and Measurement - John Archibald Wheeler, Wojciech Hubert Zurek (Princeton University Press, 1983)**. [S.l.]: Princeton University Press, 1983. 842 p. ISBN 9780691641027.

WU, Z. et al. Fast Heavy-Atom Tunneling in Trifluoroacetyl Nitrene. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 49, p. 15672–15676, dec 2017. ISSN 14337851. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201710307>.

YUKAWA, H. et al. On the Interaction of Elementary Particles. IV \*. **Progress of Theoretical Physics Supplement**, v. 1, p. 46–71, 1955. ISSN 0375-9687. Disponível em: <https://academic.oup.com/ptps/article-lookup/doi/10.1143/PTPS.1.46>.