Teoría cuántica: Técnicas y aplicaciones.

Sistemas simples.

Movimiento de traslación.

Partícula libre.

Partícula en una caja.

Movimiento de traslación

Partícula libre

Es aquella que se mueve en un campo de potencial uniforme, conservativo, sin restricciones en sus coordenadas de posición ($\boldsymbol{q_i}$).

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para este sistema, en el espacio tridimensional es:

$$\widehat{H}\,\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

El término de energía potencial se omite por ser constante y puede usarse como punto de referencia arbitrario en una escala de energía.

Podemos descomponer el movimiento en tres direcciones independientes (x, y y z):

$$\Psi(x,y,z) = \Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

(separación de variables)

Movimiento de traslación

Partícula libre

En cada dimensión (por ejemplo en x) tendremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E_x\,\Psi(x)$$

Para resolver esta ecuación diferencial es conveniente definir la constante:

$$k^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + k^2\Psi(x) = 0$$

Ecuación diferencial de segundo orden con coeficiente constante, soluciones:

$$\Psi_1(x) = Ne^{ikx}$$

$$\Psi_2(x) = Ne^{-ikx}$$

La función de probabilidad será entonces:

$$\Psi_1(x)\Psi_2^*(x) = N^2 e^{ikx}e^{-ikx} = N^2$$

Es independiente de x, o sea existe igual probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier punto entre $-\infty$ y $+\infty$, i.e. la partícula no está localizada en una región particular del espacio.

Movimiento de traslación

Partícula libre

Analicemos ahora el momento lineal: $\hat{p}_{qi} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$

$$\Psi_1(x) \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}e^{ikx} = \frac{\hbar}{i}ike^{ikx} = k\hbar e^{ikx} \rightarrow p_x = k\hbar$$

El momento tiene que ser positivo y corresponderá a cualquier valor

$$\Psi_2(x) \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}e^{-ikx} = -\frac{\hbar}{i}ike^{-ikx} = -k\hbar e^{-ikx} \rightarrow p_x = -k\hbar$$

El momento tiene que ser negativo y corresponderá a cualquier valor

O sea, independientemente de la función de onda elegida, $\Psi_1(x)$ o $\Psi_2(x)$, el momento y la energía de la partícula no estarán cuantizados.

$$T = \frac{1}{2}m\text{v}^2 = \frac{(m\text{v})^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \qquad \hat{T} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_i\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \qquad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Movimiento de traslación

Partícula libre

Sin embargo escoger una u otra función de onda, $\Psi_1(x)$ o $\Psi_2(x)$, para representar el estado de la partícula implicaría restringir el movimiento en las direcciones $+x$ o´$-x$, respectivamente. La función más general, correspondiente a una partícula libre moviéndose en cualquier dirección a lo largo de x, sería:

$$\Psi(x) = c_1\Psi_1(x) + c_2\Psi_2(x)$$
$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

Con: $|c_1|^2 = |c_2|^2$ Ya que hay igual probabilidad de que la partícula se mueva en ambas direcciones ($+x$ o $-x$).

Resumiendo:

Para una micropartículoa que se mueve libremente en una dimensión:

- La coordenada (q_i) no está definida.
- El momento está completamente definido.
- La función de probabilidad es constante para cualquier valor de la coordenada.
- $E(q_i)$ y $p(q_i)$ no están cuantizados.

Ejemplo:
Un electrón obtenido por ionización de un átomo. Una vez fuera del campo de fuerzas coulómbicas se moverá libremente en el espacio tridimensional, su posición estará indeterminada y su energía puede tomar cualquier valor (no está cuantizada)

Movimiento de traslación

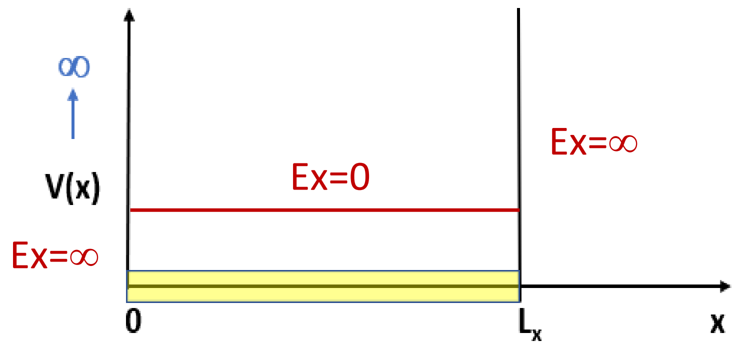
Planteamiento del problema

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Es aquella que solo puede moverse en una región limitada del espacio de una dimensión.

Esto equivale físicamente a suponer que la partícula está confinada entre dos paredes rígidas paralelas, separadas entre sí una distancia Lx, y puede moverse libremente en la región delimitada por esas paredes pero no puede salir de esa región.

Esto se cumple considerando que la energía potencial es constante e igual a cero entre las paredes y fuera de ellas igual a infinito.



En el interior de la caja $\Psi\Psi^* \neq 0$ y fuera $\Psi\Psi^* = 0$, porque la partícula no puede estar fuera. Además para que la función sea continua en las paredes de la caja tiene que cumplirse que $\Psi\Psi^* = 0$.

$$V(x) = K = 0 \quad \text{en} \quad 0 < x < L_x$$

$$V(x) = \infty \quad \text{en} \quad x \leq 0 \ \text{ y } \ x \geq L_x$$

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{en} \quad x < 0 \ \text{ y } \ x > L_x$$

$$\boxed{\Psi(x) = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \ \text{ y } \ x = L_x}$$

Condiciones de contorno

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Ecuación de Schrödinger, soluciones

$$\hat{H}\,\Psi(x) = E_x\,\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x) = E_x\,\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E_x\,\Psi(x)$$

Reordenando:

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2}\Psi(x) + \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = 0$$

$$k^2\,\Psi(x) + \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = 0, \quad k^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

Ecuación diferencial con coeficiente cuadrático, soluciones generales:

$$\Psi(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$$

donde A y B son constantes arbitrarias.

Para obtener las soluciones particulares usamos las condiciones de contorno:

$$\Psi(0) = A\cos(0) + B\sin(0) = 0$$

(A tiene que ser igual a 0 y B puede tomar cualquier valor)

$$\Psi(L_x) = B\sin(kL_x) = 0$$

$$kL_x = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \ldots, \infty)$$

Aunque la solución matemática admite n=0, excluimos este valor porque en ese caso Ψ(x) tendría que ser igual a cero, lo que es equivalente a decir que el sistema no existe.

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

$$k^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad kL_x = n\pi \rightarrow k = \frac{n\pi}{L_x}$$

$$\left(\frac{n\pi}{L_x}\right)^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

$$\boxed{E_{n,x} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2} = n^2\frac{Q}{L_x^2}}$$

donde: $Q = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}$, $n = 1, \dots, \infty$

$$\Psi(x) = B\sin(kx) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)$$

Para obtener B, usamos la condición de normalización:

Ecuación de Schrödinger, soluciones

$$\int_0^{Lx} \Psi(x)\Psi^*(x)\,dx = 1$$

$$B^2 \int_0^{Lx} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)dx = 1$$

Recordemos: $\displaystyle\int \sin^2 x\,dx = \frac{1}{2}(x - \cos x \sin x)$

$$\frac{L_x}{n\pi}B^2 \int_0^{Lx} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)d\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right) = 1$$

$$\frac{L_x}{n\pi}B^2 \left[\frac{1}{2}\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right) - \cos\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)\right]_0^{Lx} = 1$$

$$\frac{L_x}{n\pi}B^2\left(\frac{1}{2}n\pi\right) = 1 \rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{L_x}}$$

$$\boxed{\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)}$$

Movimiento de traslación

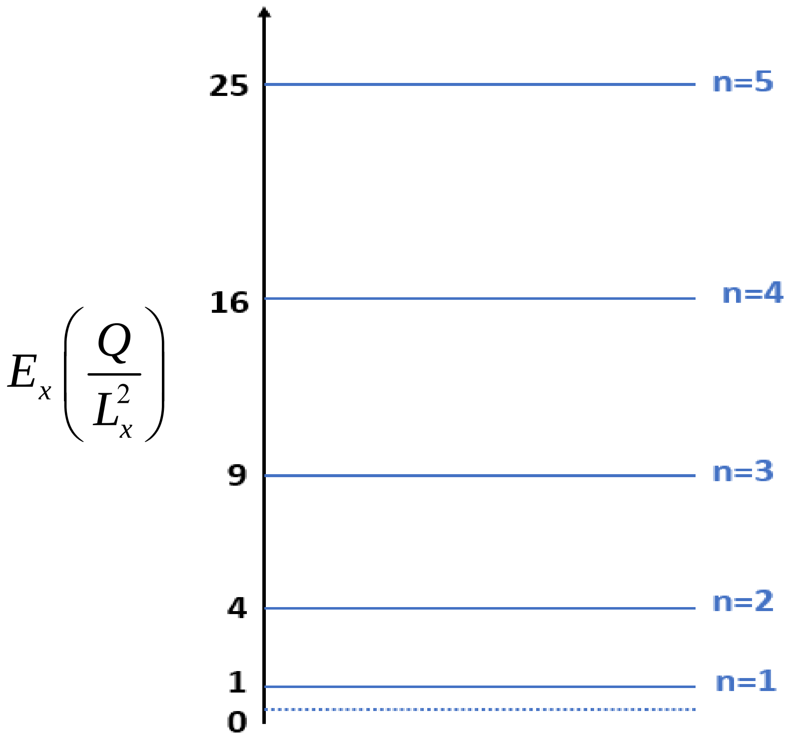
Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Análisis de la energía

$$E_{n,x} = \frac{\boldsymbol{n}^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2} = \boldsymbol{n}^2 \frac{Q}{L_x^2}$$

$$Q = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}, \; \boldsymbol{n} = 1, \ldots, \infty$$

Los valores de energía están cuantizados. O sea, solo pueden tomar determinados valores que dependen de ***n***. Entonces, cada estado de la partícula en la caja unidimensional estará caracterizado por el valor de uno de los niveles de energía permitidos.



La energía de los niveles aumenta proporcional a n^2, e inversamente proporcional a la masa de la partícula y el cuadrado de la longitud de la caja. O sea, cuando aumenta la masa y/o la longitud de la caja la separación entre los niveles disminuye, tendiendo al comportamiento clásico.

La cuantización aparece como resultado del confinamiento.

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Análisis de la energía

La energía mínima (n=1) correspondiente será entonces:

$$E_{n,x} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2}$$

Este valor es una manifestación de los sistemas cuánticos confinados, cuya expresión es el principio de incertidumbre:

Recordemos que también: $E_{n,x} = \frac{p_x^2}{2m}$

Ya que la energía potencial es cero, o sea la energía total será igual a la energía cinética.

$$\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2} = \frac{p_x^2}{2m} \quad \rightarrow \quad p_x^2 = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{L_x^2}$$

$$p_x = \pm\frac{n\pi\hbar}{L_x}$$

El momento puede ser positivo o negativo, o sea la partícula se puede mover en cualquier sentido a lo largo del eje x. De hecho no se puede saber en que sentido se mueve. Aunque se pueden estimar las probabilidades asociadas con diferentes posiciones, lo único que sabemos con certeza es que la partícula se mueve dentro de la caja. O sea lo que sabemos es que:

$$p_x = \pm\frac{n\pi\hbar}{L_x} \quad \text{y} \quad 0 \le x \le L_x$$

Entonces: $\Delta p_x \, \Delta x = \frac{2n\pi\hbar}{L_x} L_x = 2n\pi\hbar = nh$

que es una forma del principio de incertidumbre.

Para la partícula en la caja unidimensional, en su estado basal (n=1) el valor mínimo del producto $\Delta p_x \Delta x$ es la constante de Planck.

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Análisis de la energía

¿Qué sucedería si la energía del estado basal fuera cero?

En ese caso px y Δpx también serían cero y como $\Delta x = L_x$, $\Delta p_x \ \Delta x = 0$, lo que violaría el principio de incertidumbre. La energía mínima de una partícula en la caja unidimensional (la energía del estado basal, n =1) es mayor a cero e igual a:

$$E_{n,x} = \frac{\boldsymbol{n}^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL_x^2}$$

Resumiendo:

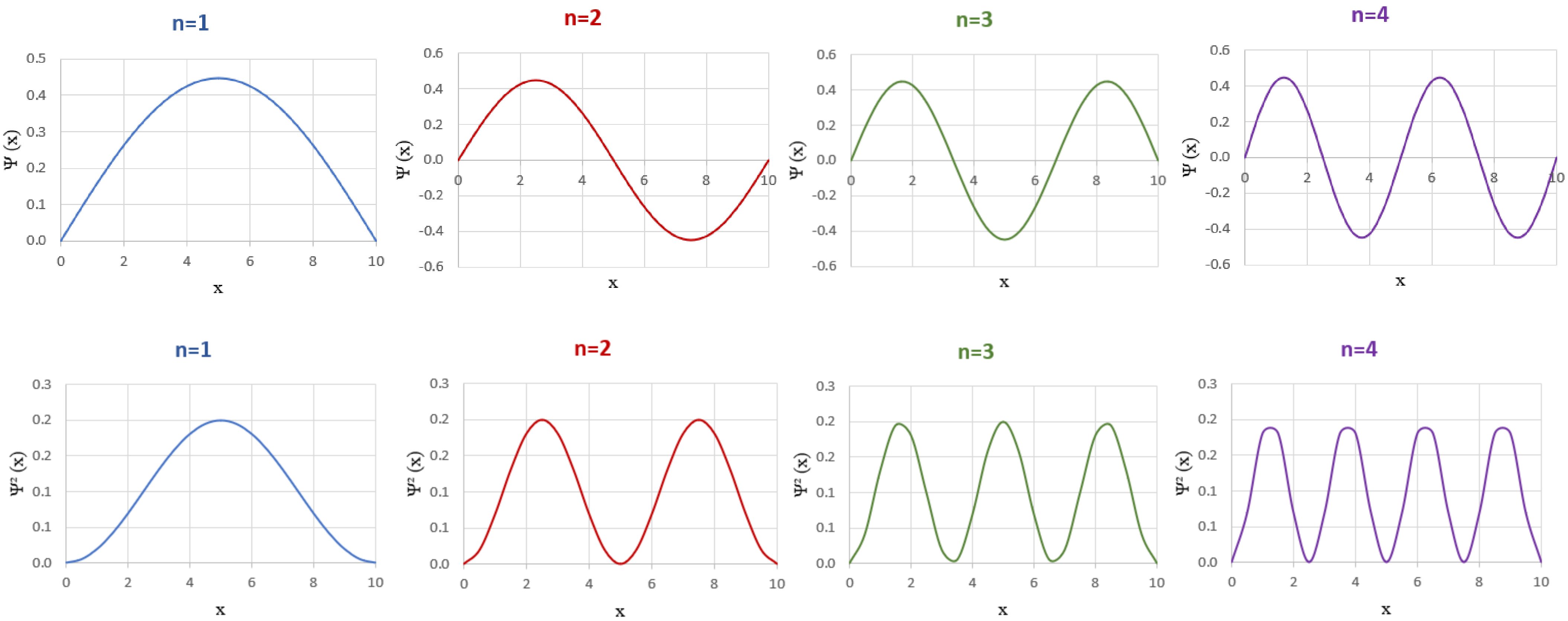
- La cuantización surge cuando aparece el confinamiento.
- Cuando la separación entre las paredes de la caja (L_x) tiende a infinito, el comportamiento de la partícula tiende al de la partícula libre (comportamiento clásico). O sea la posición estará indeterminada y el momento perfectamente definido ($\Delta x \rightarrow \infty$ y $\Delta p_x = 0$).
- La incertidumbre en el momento crece con el número cuántico $\boldsymbol{n}$.
- El estado con la mínima energía posible (n=1) se conoce como estado basal. Para un sistema compuesto por un gran número de partículas distribuidas sobre todos los estados permitidos, en el equilibrio, la mayoría de dichas partículas estará en el estado basal. O sea, para un sistema de energía total constante, la ocupación de los niveles superiores es estadísticamente menos probable que la del basal en el equilibrio térmico.

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)$$

Análisis de la función de onda



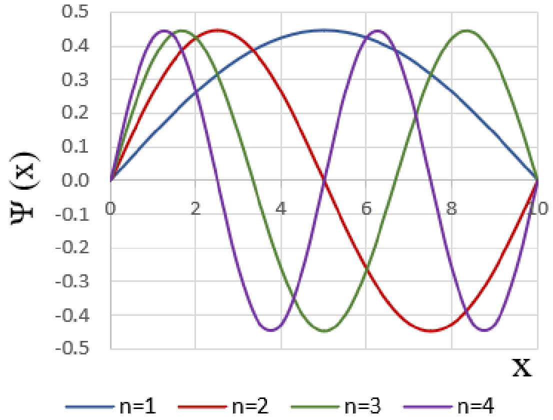
A mayor *n*, mayor energía, mayor frecuencia, menor longitud de onda

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

Análisis de la función de onda

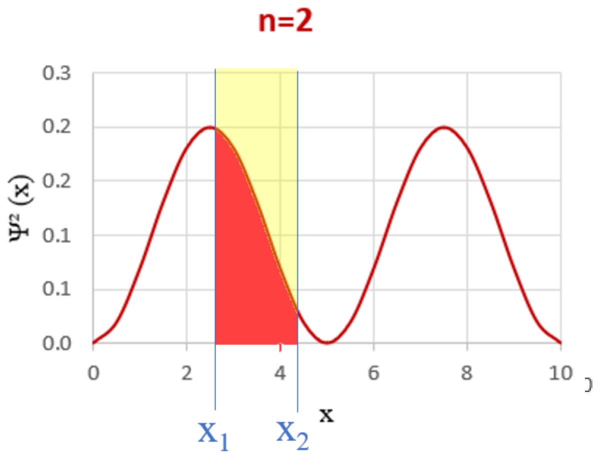
$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)$$



En cada estado la probabilidad de encontrar a la partícula en las paredes es cero. Cuando $n > 1$, hay regiones (puntos en este caso) donde la probabilidad de encontrar la partícula es cero (nodos). Por ejemplo para $n=2$, esta probabilidad es cero en x=Lx/2 y máxima en x=Lx/4 y x=3Lx/4.

Hay n-1 nodos para cada estado.

Usando este caso como ejemplo:

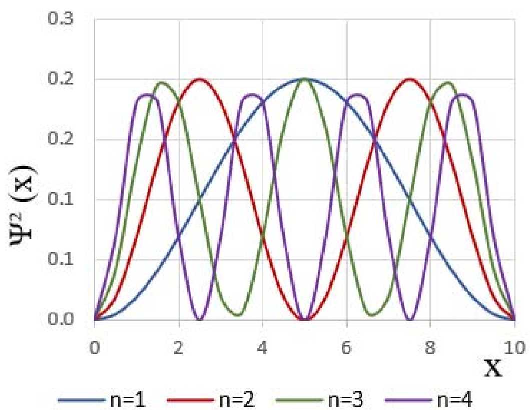


La probabilidad de encontrar la partícula en un rango cualquiera x_1-x_2 será:

$$\int_{x_1}^{x_2} \left|\Psi(x)\right|^2 dx$$

Gráficamente es el área bajo la curva en ese rango

Como Ψ(x) está normalizada, la probabilidad total es 1 y el área bajo la curva desde x=0 hasta x=Lx es unitaria.



Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **unidimensional**

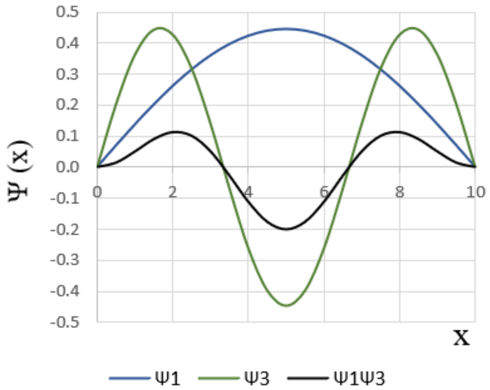
Análisis de la función de onda $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L_x}\right)$

Ortogonalidad: Las funciones de onda correspondientes a diferentes energías son ortogonales entre si: $\int \Psi_j^*\Psi_i\, d\tau = 0$

Comprobemos esto para un caso concreto. Por ejemplo para $n=1$ (Ψ_1) y $n=3$ (Ψ_3)

$$\Psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{1\pi x}{L_x}\right)$$

$$\Psi_3(x)=\sqrt{\frac{2}{L_x}}\sin\left(\frac{3\pi x}{L_x}\right)$$



$$\int_0^L \Psi_3^*\Psi_1 = \frac{2}{L_x}\int_0^L \sin\left(\frac{3\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{L_x}\right)dx$$

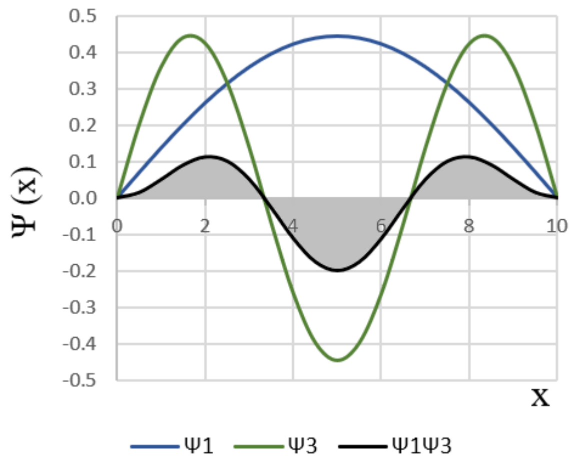
Recordemos que:

$$\int \sin(ax)\sin(bx)\,dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)}$$

En este caso: $a=\frac{3\pi}{L_x}$ y $b=\frac{\pi}{L_x}$

$$\int_0^L \Psi_3^*\Psi_1 = \frac{2}{L_x}\left[\frac{\sin\left(\frac{2\pi x}{L_x}\right)}{2\frac{2\pi}{L_x}} - \frac{\sin\left(\frac{4\pi x}{L_x}\right)}{2\frac{4\pi}{L_x}}\right]_0^{L_x} = \left[\frac{\sin\left(\frac{2\pi x}{L_x}\right)}{2\pi} - \frac{\sin\left(\frac{4\pi x}{L_x}\right)}{4\pi}\right]_0^{L_x}$$

$$=\left(\frac{\sin(2\pi)}{2\pi L_x} - \frac{\sin(4\pi)}{4\pi L_x}\right)=0$$ Son ortogonales



El área total bajo la curva es cero para $\Psi_1\Psi_3$

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

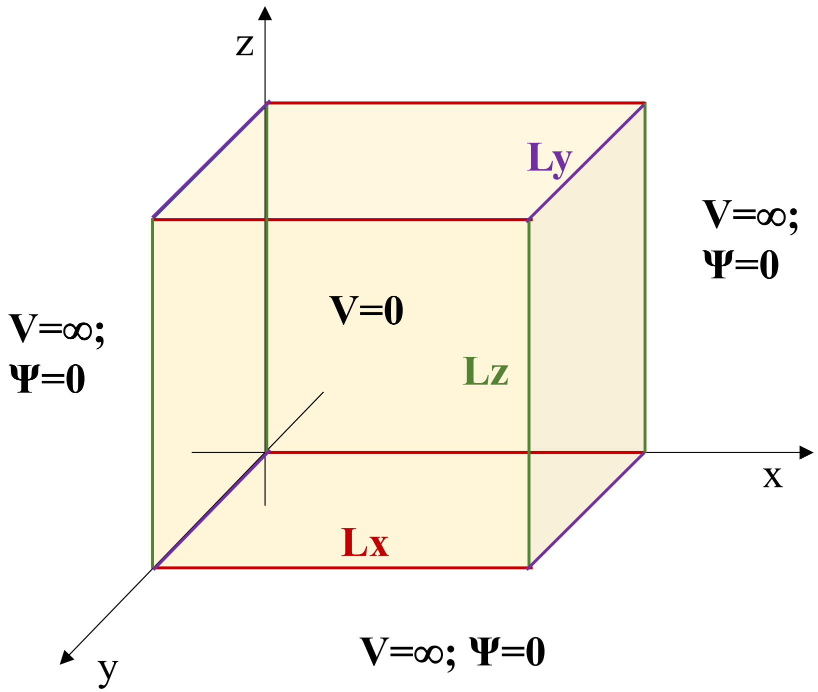
Planteamiento del problema

$$V(x,y,z) = K = 0 \qquad \begin{cases} 0 \le x \le L_x \\ 0 \le y \le L_y \\ 0 \le z \le L_z \end{cases}$$

$$V(x) = \infty \qquad \begin{cases} x \le 0; x \ge L_x \\ y \le 0; y \ge L_y \\ z \le 0; z \ge L_z \end{cases}$$

y

$$\Psi(x) = 0$$



$$\widehat{H}\,\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

Ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) = E\,\Psi(x,y,z)$$

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

Separación de variables: $\Psi(x,y,z)=\Psi(x)\Psi(y)\Psi(z)$

$$\Psi(y)\Psi(z)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)\right]+\Psi(x)\Psi(z)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\Psi(y)\right]+\Psi(x)\Psi(y)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z)\right]=\left(E_x+E_y+E_z\right)\Psi(x,y,z)$$

Multiplicando por el inverso de la función de onda:

$$\frac{1}{\Psi(x)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)\right]+\frac{1}{\Psi(y)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\Psi(y)\right]+\frac{1}{\Psi(z)}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z)\right]=\left(E_x+E_y+E_z\right)$$

La energía total es constante en un campo de fuerzas conservativo, por lo que la suma de los tres términos de la izquierda da un valor constante en todo el espacio (x,y,z). Además, variaciones en x no alteran los valores de E_y y E_z por lo tanto E_x tiene que ser constante. Lo mismo se cumple para las otras variables y y z. Podemos plantear entonces que:

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2}\Psi(x)+\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)=0 \qquad \frac{2mE_y}{\hbar^2}\Psi(y)+\frac{d^2}{dy^2}\Psi(y)=0 \qquad \frac{2mE_z}{\hbar^2}\Psi(z)+\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z)=0$$

Movimiento de traslación

Solución de la ecuación de Schrödinger

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2}\Psi(x)+\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)=0 \qquad \frac{2mE_y}{\hbar^2}\Psi(y)+\frac{d^2}{dy^2}\Psi(y)=0 \qquad \frac{2mE_z}{\hbar^2}\Psi(z)+\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z)=0$$

Son idénticas a las de la caja unidimensional

Entonces usamos para cada término las soluciones que ya teníamos, en función de las variables correspondientes:

Energía:

$$\boxed{E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)}$$

Función de onda:

$$\boxed{\Psi(x)=\sqrt{\frac{8}{L_xL_yL_z}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L_y}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L_z}\right)}$$

Con: $n_x=1,2,3,\ldots,\infty \qquad n_y=1,2,3,\ldots,\infty \qquad n_z=1,2,3,\ldots,\infty$

Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

Análisis de la energía

Está cuantizada a través de los números cuánticos $\boldsymbol{n_x}$, $\boldsymbol{n_y}$ y $\boldsymbol{n_z}$.

Y la energía de punto cero viene dada por: $$E_{(1,1,1)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{L_x^2}+\frac{1}{L_y^2}+\frac{1}{L_z^2}\right)$$

Veamos el caso particular de una caja cúbica ($L_x=L_y=L_z$):

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right) \quad \text{y} \quad E_{(1,1,1)} = 3\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

Los estados más próximo en energía al estado basal serán tres estados degenerados en energía. Son aquellos en los que uno de los números cuánticos se igual a 2. Sus energías serán entonces:

$$E_{(2,1,1)} = E_{(1,2,1)} = E_{(1,1,2)} = 3\frac{\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

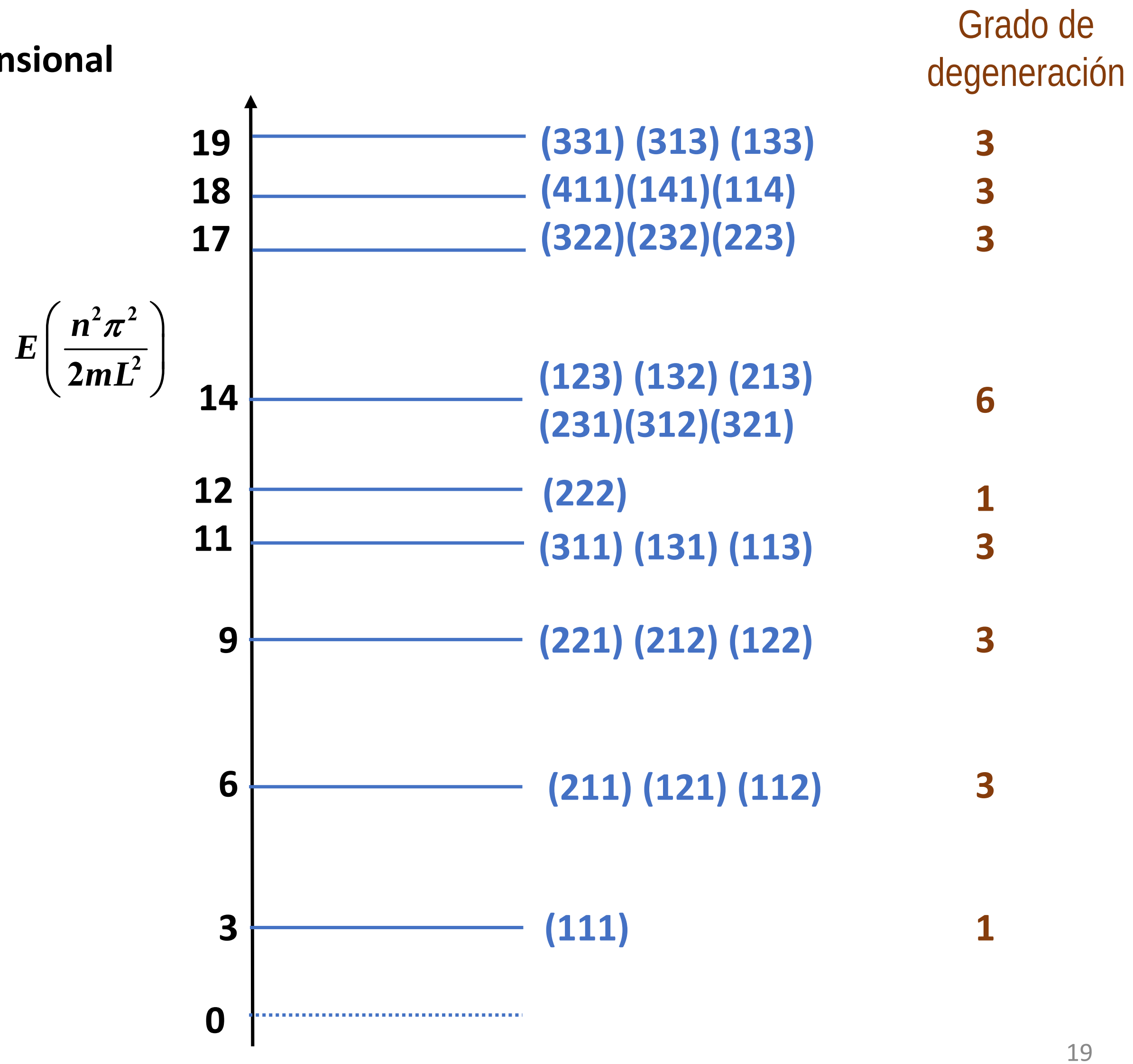
Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

Análisis de la energía

La degeneración es consecuencia de la simetría del cubo. Si $L_x \neq L_y \neq L_z$, esta degeneración no se presenta.

La separación de niveles de energía en un átomo (al distorsionar la simetría esférica) puede observarse al aplicar sobre el átomo un campo magnético o eléctrico. Se observa un desdoblamiento de las líneas espectrales conocida como efecto Zeeman si el campo es magnético y como efecto Stark si el campo es eléctrico.



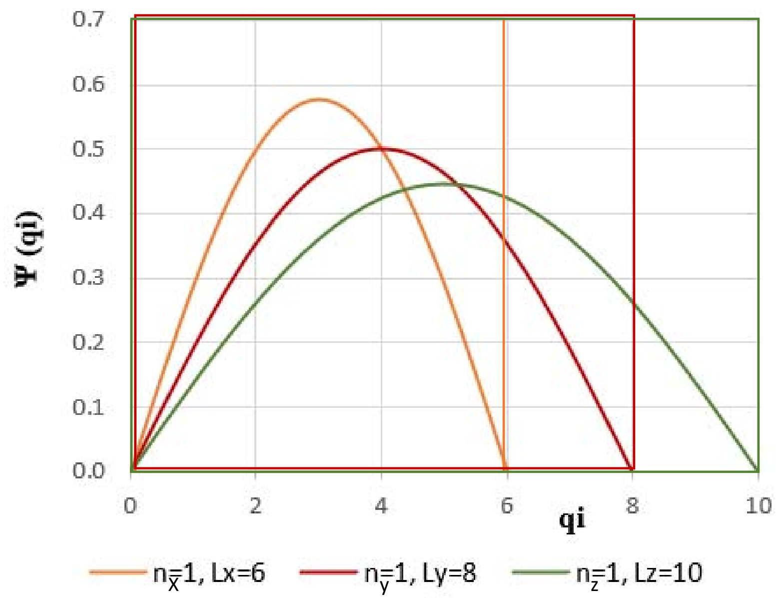
Movimiento de traslación

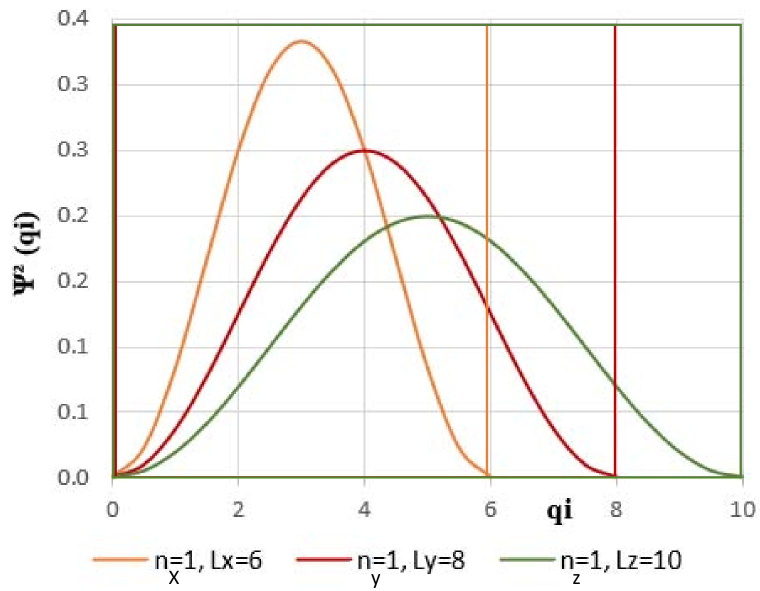
$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

Análisis de la función de onda

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \qquad \Psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \qquad \Psi(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$



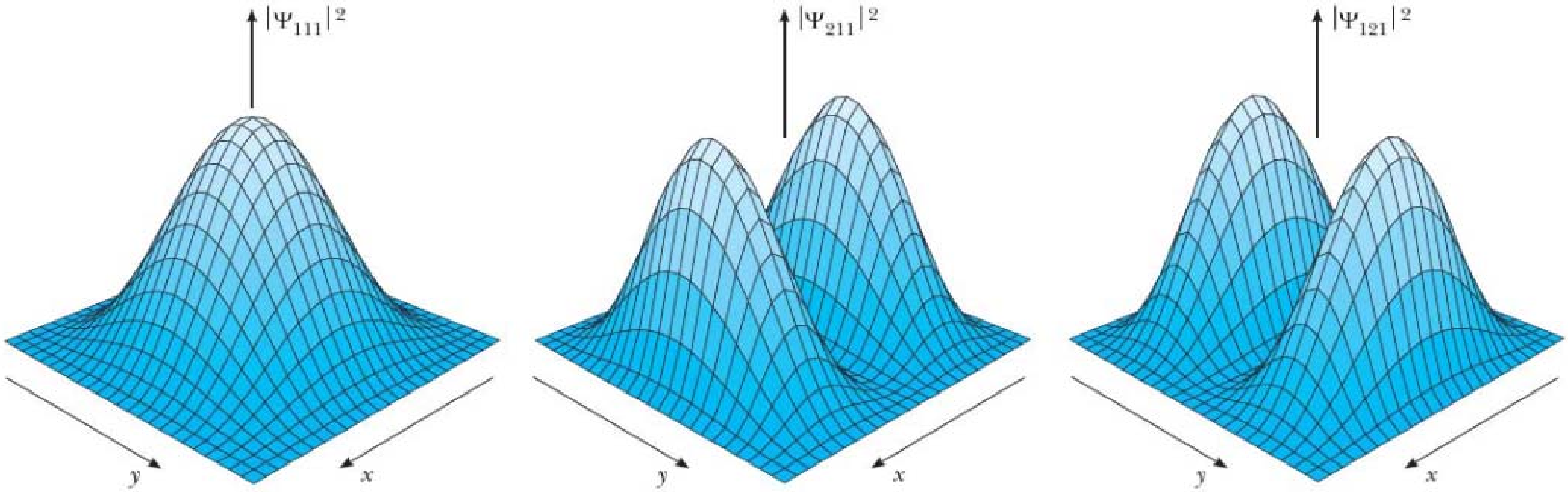


Movimiento de traslación

Partícula en una caja (pozo potencial) **tridimensional**

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right)$$

Densidad de probabilidad:



Ejercicios: La partícula en la caja

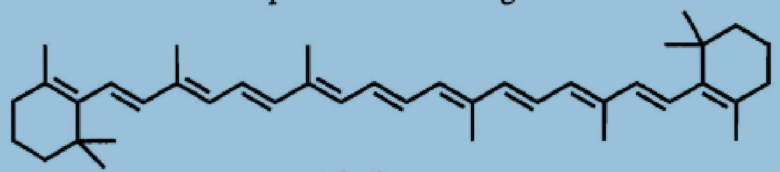
El β-caroteno (1) es un polieno lineal con 10 enlaces simples y 11 enlaces dobles que alternan a lo largo de una cadena de 22 átomos de carbono. Si consideramos que cada enlace C–C tiene aproximadamente 140 pm, entonces la longitud L de la caja molecular en el β-caroteno es $L = 0{,}294$ nm. Por conocimientos ya adquiridos en química introductoria, cada átomo de C contribuye con un electrón p a los orbitales π y, en el estado de menor energía de la molécula, cada nivel hasta el correspondiente a $n = 11$ está ocupado por dos electrones. De la ec. 9.7 se desprende que la separación en energías entre el estado fundamental y el estado al cual el electrón es llevado desde $n = 11$ a $n = 12$ es

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (2 \times 11 + 1)\frac{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s})^2}{8 \times (9{,}110 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}) \times (2{,}94 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})^2}$$
$$= 1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

De la condición de frecuencia de Bohr (ec. 8.10, $\Delta E = h\nu$) se deduce que la radiación requerida para producir esta transición debe tener una frecuencia de

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1{,}60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}}{6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}} = 2{,}41 \times 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}}$$

El valor experimental es $\nu = 6{,}03 \times 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}}$ ($\lambda = 497$ nm), correspondiente a radiación en el intervalo visible del espectro electromagnético.



1 β-Caroteno

Ejercicio 1

¿Cuál es (a) el valor medio del momento lineal de una partícula en una caja unidimensional con numero cuántico n? (b) ¿Cuál es el valor medio de p^2?

Ejercicio 2

Estime un valor típico de la energía de excitación nuclear calculando la primera energía de excitación de un protón confinado en un pozo cuadrado de longitud igual al diámetro de un núcleo (1 fm aproximadamente).

Ejercicios: La partícula en la caja

Las funciones de onda de un electrón en un polieno conjugado pueden ser aproximadas por las funciones de onda correspondientes al modelo de la partícula en una caja. ¿Cuál es la probabilidad P, de localizar al electrón entre $x = 0$ (extremo izquierdo de una molécula) y $x = 0{,}2$ nm en el estado más bajo de energía en una molécula conjugada de longitud 1,0 nm?

Método El valor de $\psi^2 dx$ es la probabilidad de encontrar la partícula en una pequeña región dx localizada en x; por lo tanto, la probabilidad total de encontrar al electrón en la región especificada es la integral de $\psi^2 dx$ sobre esta región. La función de onda del electrón está dada por la ec. 9.4b con $n = 1$.

Respuesta La probabilidad de hallar la partícula en una región entre $x = 0$ y $x = l$ es

$$P = \int_0^l \psi_n^2\, dx = \frac{2}{L}\int_0^l \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi} \operatorname{sen} \frac{2\pi n l}{L}$$

Con lo cual, para $n = 1$ y $l = 0{,}2$ nm, obtenemos $P = 0{,}05$. El resultado corresponde a una probabilidad de 1 sobre 20 de encontrar al electrón en la región. Al hacerse n infinito, el término que contiene el seno multiplicado por $1/n$ no contribuye al valor de P y se obtiene el resultado clásico, $P = l/L$.

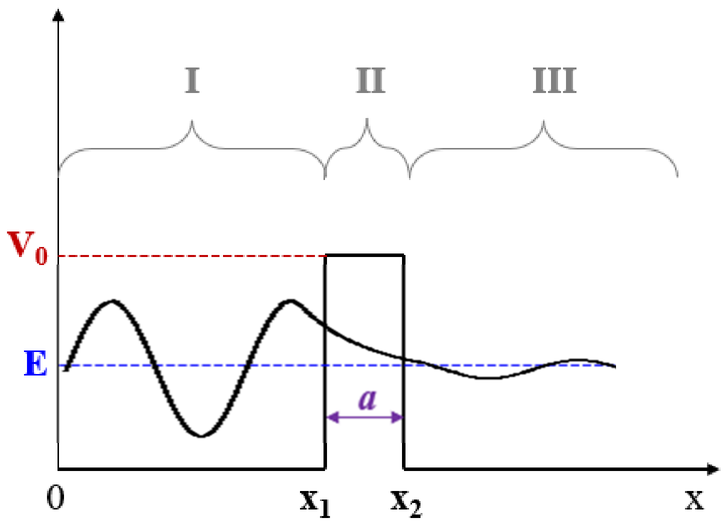
Ejercicio 3

Calcule la probabilidad de que un electrón en el estado con n= 1 se halle entre x = 0,25L y x = 0,75L en una molécula conjugada de longitud L (con x = 0 en el extrema izquierdo de la molécula).

Movimiento de traslación

Efecto túnel Planteamiento del problema

Consideremos nuevamente una partícula en una caja unidimensional de longitud L_x, donde la barrera de potencial es infinita en $x=0$ y $x=L_x$ y hay una barrera finita (V_0) de ancho $a = x_2 - x_1$.
Analicemos el comportamiento de este sistema, asumiendo que es conservativo con energía $E < V0$ y que la partícula está inicialmente confinada en $0 \leq x \leq L_x$.



Desde el punto de vista clásico, si $E < V_0$, la partícula no tiene energía suficiente para escapar de la región I y la probabilidad de encontrarla en la región III será cero.

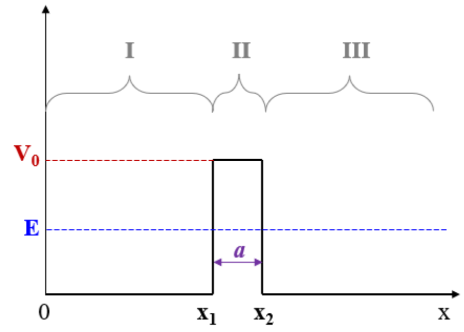
Desde el punto de vista cuántico el resultado es diferente. Aun cuando E sea menor que V_0, existe una probabilidad finita de encontrar a la partícula en la región III, o sea de que atraviese la barrera de potencial. Esto se conoce como efecto túnel.

Una partícula incidente sobre una barrera, a la izquierda, tiene una función de onda oscilante, pero dentro de la barrera no hay oscilaciones. Si la barrera no es muy gruesa, la función de onda no se anulara en la cara opuesta y las oscilaciones comenzaran de nuevo con mayor longitud de onda (menos energía).

Movimiento de traslación

Efecto túnel

Tratamiento matemático



Región I: $0 \leq x \leq x_1\ ;\ V = 0$

Equivalente a la caja unidimensional, con Lx = x1.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E_x\Psi(x)$$

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2}\Psi(x) + \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = 0$$

Usando la fórmula de Euler y definiendo: $\alpha = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$

Solución:

$$\Psi_I(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

Región II: $x_1 \leq x \leq x_2\ ;\ V = V_0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) + V\Psi(x) = E_x\Psi(x)$$

$$\frac{2m(V_0 - E_x)}{\hbar^2}\Psi(x) + \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = 0$$

Definiendo:

$$\beta = \frac{2m(E_x - V_0)}{\hbar^2}$$

Solución:

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

Región III: $x_2 \leq x \leq \infty;\ V = 0$

Equivalente partícula libre

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E_x\Psi(x)$$

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2}\Psi(x) + \frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = 0$$

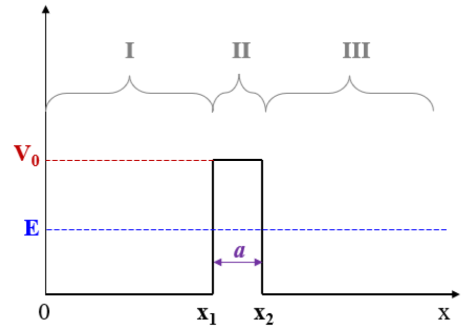
Solución:

$$\Psi_{III}(x) = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x}$$

Movimiento de traslación

Efecto túnel

Tratamiento matemático



Ya tenemos expresiones para las funciones de onda en las tres regiones:

$$\Psi_I(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \qquad \Psi_{II}(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \qquad \Psi_{III}(x) = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x}$$

Ahora necesitamos encontrar los coeficientes A, B, C, D, F y G.

Como los exponentes negativos y positivos indican dirección del movimiento, y en la región III solo es posible el movimiento en la dirección $+x$, $G = 0$.

Para que la función sea continua tiene que cumplirse que:

$$\underbrace{\begin{matrix} \Psi_I(x_1) = \Psi_{II}(x_1) & & \Psi_{II}(x_2) = \Psi_{III}(x_2) \\ \dfrac{\Psi_I(x_1)}{dx} = \dfrac{\Psi_{II}(x_1)}{dx} & \text{y} & \dfrac{\Psi_{II}(x_2)}{dx} = \dfrac{\Psi_{III}(x_2)}{dx} \end{matrix}}_{\text{Condiciones de contorno}}$$

Para que se cumplan estas condiciones:

$$A + B = C + D \qquad \text{Eq.1}$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \qquad \text{Eq.2}$$

$$Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = Fe^{i\alpha a} \qquad \text{Eq.3}$$

$$\beta Ce^{\beta a} + \beta De^{-\beta a} = i\alpha Fe^{i\alpha a} \qquad \text{Eq.4}$$

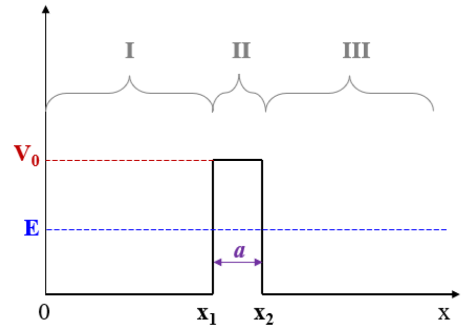
Tenemos entonces cuatro ecuaciones con cinco incógnitas, por lo que no se puede encontrar la solución directa.

Pero si podemos expresar una de ellas en función del resto.

Movimiento de traslación

Efecto túnel

Tratamiento matemático



Coeficiente de transmisión (κ): Representa la probabilidad de que una partícula atraviese la barrera.

Como $|A|^2$ y $|F|^2$ representan la probabilidad de que la partícula se mueva de izquierda a derecha (en la dirección positiva de x) en las regiones I y III, respectivamente, podemos definir κ como:

$$\kappa = \frac{|F|^2}{|A|^2}$$

Representa la probabilidad de que una partícula penetre la barrera desde la región I y emerja en la región III.

Para un sistema de muchas partículas, el coeficiente de transmisión puede interpretarse como la fracción de partículas que atraviesa la barrera de potencial.

Un valor de κ mayor a 0 quiere decir que ocurre el efecto túnel.

Veamos si es así:

Usando Eq.1 y Eq.2 llegamos a:

$$A = \frac{C(i\alpha+\beta)}{2i\alpha} + \frac{D(i\alpha-\beta)}{2i\alpha}$$

Despejando C y D de Eq.3 y Eq.4 :

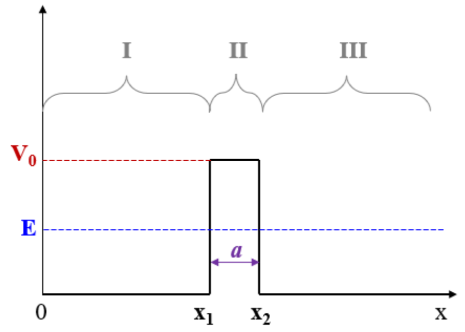
$$C = \frac{F(\beta+i\alpha)}{2\beta} e^{(i\alpha-\beta)a} \qquad D = \frac{F(\beta-i\alpha)}{2\beta} e^{(i\alpha+\beta)a}$$

$$A = \frac{Fe^{i\alpha a}}{4i\alpha\beta}\left[2i\alpha\beta\left(e^{\beta a}+e^{-\beta a}\right)+\left(\alpha^2-\beta^2\right)\left(e^{\beta a}-e^{-\beta a}\right)\right]$$

Movimiento de traslación

Efecto túnel

Tratamiento matemático



Multiplicando por la compleja conjugada:

$$|A|^2 = |F|^2 \left[\frac{\left(e^{\beta a} + e^{-\beta a}\right)^2}{4} + \frac{\left(\alpha^2 - \beta^2\right)}{16\alpha^2\beta^2}\left(e^{\beta a} - e^{-\beta a}\right)^2 \right]$$

Para simplificarla consideremos lo siguiente:

- Si α y β son de magnitud similar, $(\alpha\text{-}\beta)^2$ es pequeño y el segundo término de la suma puede despreciarse por ser << que el primero.
- Si $\beta a >> 1$, $e^{-\beta a}$ es pequeño comparado con $e^{\beta a}$ y el primer término de la suma se aproxima a $e^{-2\beta a/4}$.

$$\kappa = \frac{|A|^2}{|F|^2} \cong 4e^{-2\beta a}$$

$$\boxed{\kappa = \frac{|A|^2}{|F|^2} \cong 4e^{-\frac{2a}{\pi}\sqrt{2m(V_0-E)}}}$$

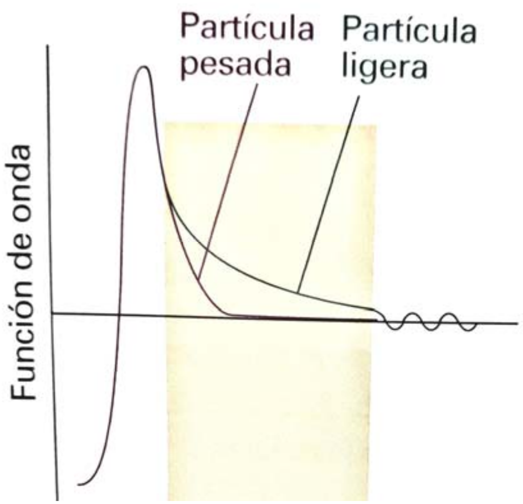
Esta expresión indica que el coeficiente de transmisión tiende a cero cuando V_0, a o m tienden a infinito.

Por lo tanto, una partícula de masa m, para cualquier valor de E, tendrá una probabilidad finita de penetrar la barrera. A este fenómeno se le llama túnel mecánico cuántico y fue propuesto para explicar las observaciones del decaimiento radiactivo.

Movimiento de traslación

Efecto túnel

Algunos efectos en química, como la dependencia isotópica de algunas velocidades de reacción, son consecuencia de la mayor capacidad del protón de atravesar barreras, en comparación con el deuterio.



La función de onda de una partícula pesada dentro de la barrera decae con mayor rapidez que la de una partícula ligera. En consecuencia, una partícula ligera tiene una mayor probabilidad de pasar a través de la barrera por efecto túnel.

Implicaciones prácticas

La gran rapidez con que se alcanza el equilibrio en las reacciones de transferencia de protones es otra manifestación de la facilidad con que los protones pasan a través de barreras por efecto túnel, lo que les permite pasar de forma rápida de un ácido a una base. El paso de protones por efecto túnel entre grupos ácidos y básicos es también una característica importante del mecanismo de ciertas reacciones catalizadas por enzimas.

El efecto túnel es también uno de los factores que determina la velocidad en reacciones de transferencias de electrones que se dan en electrodos y sistemas biológicos.

En el microscopio electrónico de barrido (STM, scaning tunnelling microscopy), una punta de aleación de platino-rodio o de tungsteno se desplaza sobre la superficie de un solido conductor. Cuando el extremo de la punta se acerca a la superficie, los electrones atraviesan por efecto túnel el espacio intermedio.

Ejercicios: Efecto túnel

Para tener una idea de la dependencia entre la corriente de efecto túnel y la distancia en un STM, supongamos que la función de onda de un electrón en la zona entre la muestra y la punta esté dada por $\psi = Be^{-\kappa x}$, con $\kappa = \{2m_e(V-E)/\hbar^2\}^{1/2}$; supongamos $V - E = 2{,}0$ eV. ¿En qué factor decrecerá la corriente si la punta es desplazada desde $L_1 = 0{,}50$ nm hasta $L_2 = 0{,}60$ nm de la superficie?

Método Consideremos que la corriente túnel es proporcional a la probabilidad de transmisión T, de modo que el cociente de corrientes es igual al cociente de probabilidades de transmisión. Para elegir entre las ec. 9.20a o 9.20b para el cálculo de T, calculamos primero κL para la distancia más corta L_1: si $\kappa L_1 > 1$, entonces usamos la ec. 9.20b.

Respuesta Cuando $L = L_1 = 0{,}50$ nm y $V - E = 2{,}0\text{ eV} = 3{,}20 \times 10^{-19}$ J el valor de κL es

$$\kappa L_1 = \left\{\frac{2m_e(V-E)}{\hbar^2}\right\}^{1/2} L_1$$

$$= \left\{\frac{2 \times (9{,}109 \times 10^{-31}\text{ kg}) \times (3{,}20 \times 10^{-19}\text{ J})}{(1{,}054 \times 10^{-34}\text{ J s})^2}\right\}^{1/2} \times (5{,}0 \times 10^{-10}\text{ m})$$

$$= (7{,}25 \times 10^{9}\text{ m}^{-1}) \times (5{,}0 \times 10^{-10}\text{ m}) = 3{,}6$$

Dado que $\kappa L_1 > 1$, utilizamos la ec. 9.20b para calcular las probabilidades de transmisión en las dos distancias. Se desprende que

$$\frac{\text{corriente } L_2}{\text{corriente } L_1} = \frac{T(L_2)}{T(L_1)} = \frac{16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L_2}}{16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L_1}} = e^{-2\kappa(L_2 - L_1)}$$

$$= e^{-2\times(7{,}25\times10^{-9}\text{ m}^{-1})\times(1{,}0\times10^{-10}\text{ m})} = 0{,}23$$

Concluimos que a una distancia entre punta y muestra de 0,60 nm, la corriente es el 23 por ciento del valor medido cuando la distancia es de 0,50 nm.

Ejercicio 4

Estime las probabilidades relativas que tienen un protón y un deuterio de atravesar por efecto túnel la misma barrera de altura 1,0 eV (1,6 X 10-19 J) y longitud 100 pm cuando sus energías son para ambos de 0,9 eV.