Resumen

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

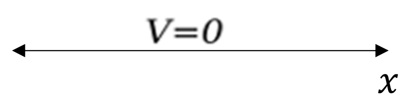
$$\widehat{H}\,\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

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

Función de onda y energía de una partícula libre:

$$\psi_k(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

$$E_k=\frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

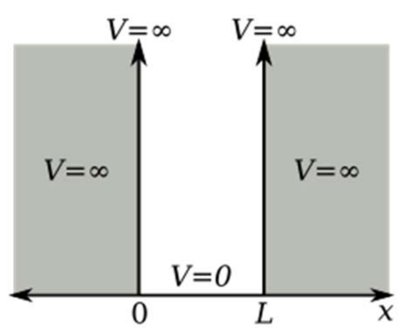


Función de onda, energía y momento de una partícula en una caja unidimensional:

$$\psi_n(x)=\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8mL^2}\qquad n=1,2,\ldots$$

$$p=\pm\frac{n\pi\hbar}{L}$$



Momento lineal:

$$\widehat{p}_{qi}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$$

Ortogonalidad: Las funciones de onda correspondientes a diferentes energías son ortogonales entre si:

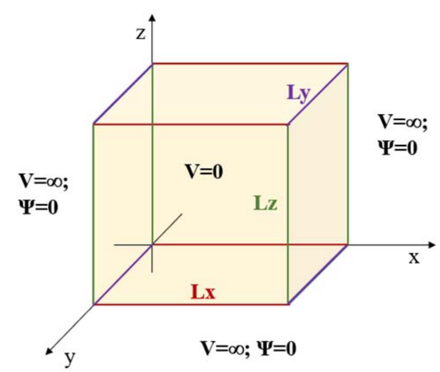
$$\int\Psi_j^*\Psi_i\,d\tau=0$$

Función de onda:

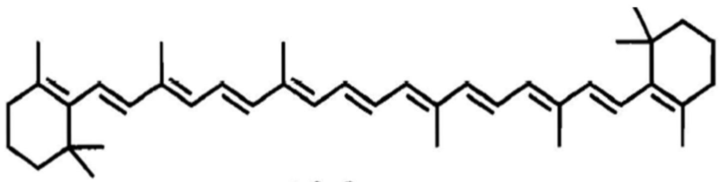
$$\Psi(x)=\sqrt{\frac{8}{L_xL_yL_z}}\sin\left(\frac{n_x\pi x}{L_x}\right)\sin\left(\frac{n_y\pi y}{L_y}\right)\sin\left(\frac{n_z\pi z}{L_z}\right)$$

Energía:

$$E_{n_x,n_y,n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\qquad n_{x,y,z}=1,2,\ldots,\infty$$



Estimación del espectro de absorción electrónico de polienos



1 β-Caroteno

1-. Para resolver este problema usaremos el modelo de partícula en una caja suponiendo que los electrones se podrán mover en todos los enlaces π conjugados.

2-. Esta molécula 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.

3-. Debemos considerar una distancia adecuada para el enlace C-C y tomamos un valor aproximado de 140 pm; por lo tanto la longitud L de la caja para el β-caroteno es L=2.94 nm.

4-. Tomaremos en cuenta que las transiciones electrónicas de menor energía son las que involucran a los electrones en los orbitales π. Etiquetaremos a cada orbital con un nivel de energía y por lo tanto todos los orbitales hasta n=11 deberán estar doblemente ocupados.

5-. La primer transición a un orbital libre (y por lo tanto la primer absorción de energía) se hará al orbital número 12. La energía entre dos orbitales viene dada por:

$$\Delta E_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}(\mathrm{n}^2 + 2\mathrm{n} + 1 - \mathrm{n}^2) = \frac{h^2}{8mL^2}(2\mathrm{n}+1)$$

$$\Delta E_{12,11} = \frac{h^2}{8mL^2}(2(11)+1) = 23\left(\frac{(6.626x10^{-34}Js)^2}{8(9.11x10^{-31}kg)(2.94x10^{-9}m)^2}\right)$$

$$\Delta E_{12,11} = 1.6x10^{-19}J$$

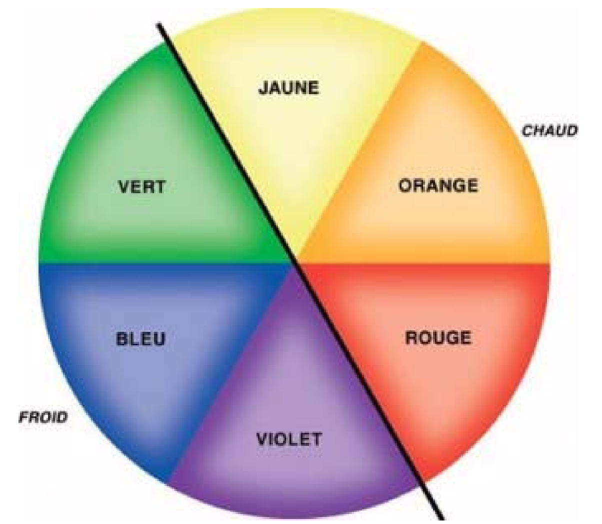
La frecuencia de la energía se obtiene empleando la ecuación: $\Delta E_{12,11} = h\nu$

$$\nu = \frac{\Delta E_{12,11}}{h} = \frac{1.6x10^{-19}J}{6.626x10^{-34}Js} = 2.41x10^{14}Hz$$

Cuya longitud de onda asociada será:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3x10^8\frac{m}{s}}{2.41x10^{14}Hz} = 1244.8nm$$

Notar que la longitud de onda experimental es de 497nm



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?

Momento lineal:

$$\hat{p}_{qi} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2i}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \qquad k = \frac{n\pi}{L}$$

Empleamos la fórmula de Euler para reexpresar esta función $e^{i\theta} = Cos(\theta) + iSin(\theta)$

$$\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = \frac{Cos(\theta) + iSin(\theta) - (Cos(-\theta) + iSin(-\theta))}{2i} = \frac{iSin(\theta) + iSin(\theta))}{2i} = \frac{2iSin(\theta)}{2i} = Sin(\theta)$$

Por lo tanto

$$\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{e^{i\left(\frac{n\pi x}{L}\right)} - e^{-i\left(\frac{n\pi x}{L}\right)}}{2i} = \frac{1}{2i}\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right), \qquad con\ \ k = \frac{n\pi}{L}$$

Ejemplo desarrollado 8.6 ***Determinación del valor de un observable***

¿Cuál es el momento lineal de una partícula descrita por la función de onda $\psi = Ae^{ikx} + Be^{(-ikx)}$, (a) B = 0, (b) A= 0?

Solución: Para conocer el momento lineal debemos de aplicar el operador $p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ a la función de onda.

Para el primer caso con B=0 tenemos: $\psi = Ae^{ikx}$

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(Ae^{ikx}) = \frac{\hbar}{i}A\frac{d}{dx}(e^{ikx}) = \frac{\hbar}{i}A(ik)e^{ikx} = \hbar Ake^{ikx} = \hbar k(Ae^{ikx}) = k\hbar\psi$$

Para el segundo caso con A=0 tenemos:

$$\hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(Be^{-ikx}) = \frac{\hbar}{i}B\frac{d}{dx}(e^{-ikx}) = \frac{\hbar}{i}B(-ik)e^{-ikx} = -\hbar Bke^{-ikx} = -\hbar k(Be^{-ikx}) = -k\hbar\psi$$

Así que la magnitud del momento lineal es el mismo en cada caso con signo opuesto.

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?

Momento lineal:

$$\hat{p}_{qi} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2i}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \qquad k = \frac{n\pi}{L}$$

Autovalor: $\hbar k$

Autovalor: $-\hbar k$

$$< \hat{p}_x > = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\frac{h}{i}\frac{d}{dx}\,\psi_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\frac{h}{i}\frac{d}{dx}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$

$$< \hat{p}_x > = \frac{2}{L}\frac{h}{i}\left(\frac{n\pi}{L}\right)\int_{-\infty}^{\infty} sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = 0$$

¡Funciones ortogonales!

Ejemplo desarrollado 9.1 *Usa de las soluciones 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 mas bajo de energía en una molécula conjugada de longitud 1,0 nm?

Para resolver este problema usaremos el modelo de partícula en una caja suponiendo que los electrones se pueden mover en todos los enlaces π conjugados con un potencial nulo.

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$\int \sin^2(x)dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin(2x) + C$$

$$P = <\psi|\psi> = \int_0^l \psi_x^2(x)dx = \int_0^l \left[\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]^2 dx = \left(\frac{2}{L}\right)\int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi} Sin\left(\frac{2\pi n l}{L}\right)$$

Tomamos el valor n=1 (más baja energía, también llamado estado basal) y *l*=0.2nm

$$P = \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi} Sin\left(\frac{2\pi n l}{L}\right) = \frac{0.2nm}{1nm} - \frac{1}{2(1)\pi} Sin\left(\frac{2\pi(1)(0.2nm)}{(1.0nm)}\right) \approx 0.2 - 0.15 = 0.05 = \frac{1}{20}$$

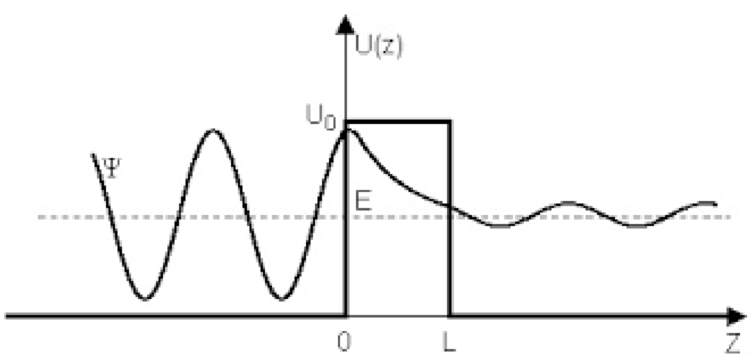
Resumen

$$e^{i\theta} = Cos(\theta) + iSin(\theta)$$

$$Sin(\theta) = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

$$Cos(\theta) = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

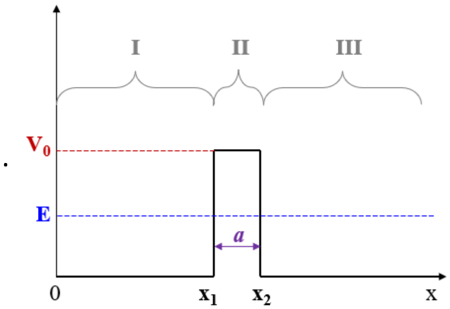
$$\int \sin^2(x)dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin(2x) + C$$



Efecto túnel mecánico cuántico

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

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



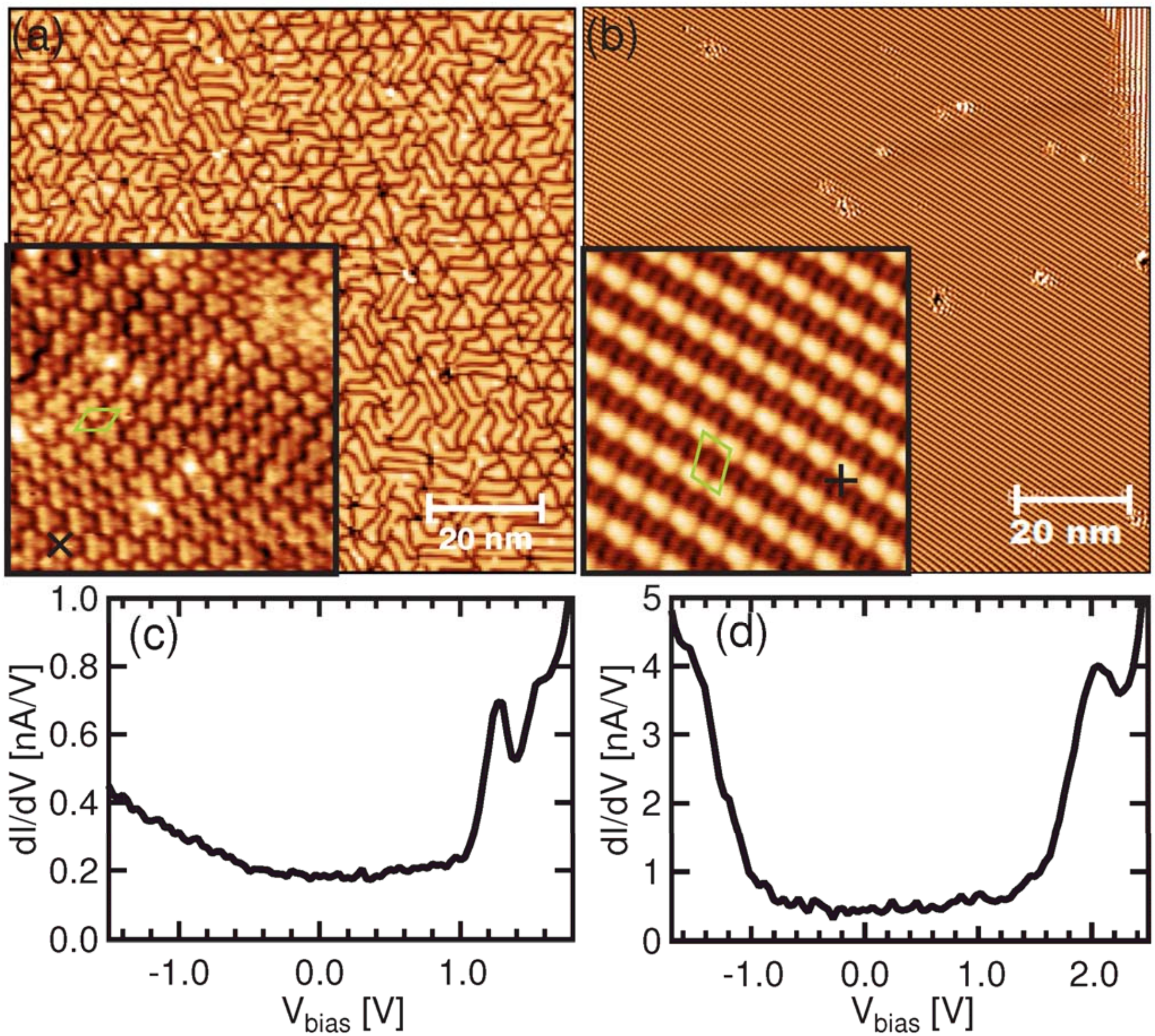
Consecuencias:

1-. Rapidez con que se alcanza el equilibrio en las reacciones de transferencia de protones.

2-. 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.

3-. 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.

4-. 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.


(a)
20 nm
(b)
20 nm
(c)
dI/dV [nA/V]
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-1.0
0.0
1.0
V_{bias} [V]
(d)
dI/dV [nA/V]
5
4
3
2
1
0
-1.0
0.0
1.0
2.0
V_{bias} [V]

Ejemplo desarrollado 9.1 Investigación sobre el origen de la corriente en un microscopio de efecto túnel

¿En qué factor decrecerá la corriente si la punta es desplazada desde $L_1 = 0.50nm$ hasta $L_2 = 0.60nm$ de la superficie?

Supongamos que la función de onda de un electrón en la zona entre la muestra y la punta esta dada por:

$$\psi = Be^{-\kappa x} \text{ con } \kappa = \frac{[2m(V_0 - E)]^{\frac{1}{2}}}{\hbar}$$

Además supongamos que $V_0 - E = 2.0\ eV$

La probabilidad de transmisión T viene dada en función del coeficiente de transmisión

$$T = \left[1 + \frac{(e^{\kappa L} - e^{-\kappa L})^2}{16\epsilon(1-\epsilon)}\right]^{-1} \quad con\ \epsilon = \frac{E}{V_0}$$

Analicemos el factor κL en $L = L_1$

$$\kappa L_1 = \frac{[2m(V_0 - E)]^{\frac{1}{2}}}{\hbar} L_1 = 3.6$$

Dado que κL > 1 Podemos simplificar la T a: $T = 16\epsilon(1-\epsilon)e^{-2\kappa L}$

TAREA PARA EXAMEN (PARTE 1)

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).

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).

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.

Ejercicio 9.6b) Considere una partícula en una caja cubica. ¿Cuál será la degeneración del nivel que tiene una energía que es 14/13 veces la del estado de menor energía?

Ejercicio 9.7b Una molécula de nitrógeno esta confinada en una caja cubica de volumen 1,00 m^3. Asumiendo que la molécula tiene una energía igual a $\frac{3}{2}kT\ a\ T$ = 300 K. ¿cuál es el valor $de\ n = \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)^{\frac{1}{2}}$ para esta molécula? ¿Cuál será la separación entre los niveles n y $n + 1$? ¿Cuál es su longitud de onda de de Broglie? ¿Sería apropiado decir que esta partícula tiene un comportamiento clásico?

Problema: 9.9) Deduzca Ia ec. 9.20a, Ia expresi6n para Ia probabilidad de transmisi6n.