

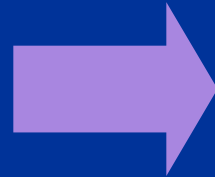
Breve (muy breve) repaso de mecánica cuántica.

Aspectos ondulatorios de las partículas.

Una idea de De Broglie (Prince Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie, Premio Nobel 1929 por «el descubrimiento de la naturaleza ondulatoria de los electrones»)



$$p = \frac{h}{\lambda}$$



$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = \frac{h}{2\pi} k = \hbar k$$

$$E = \frac{h}{2\pi} \omega = \hbar \omega$$

Para los cuerpos macroscópicos, esta longitud de onda es muy pequeña y el carácter ondulatorio pasa “desapercibido”.

Que pasa para partículas como electrones, protones o neutrones?

Supongamos electrones acelerados por una diferencia de potencial V .

$$E_K = \frac{p^2}{2m} = eV \Rightarrow p = \sqrt{2meV}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

Supongamos $V = 10^4$ V, (del orden de las diferencias de potencial en tubos de televisión).

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \approx 10^{-11} \text{ m}$$

OJO: Se debe aplicar con cuidado la relación $E=h\nu$ a partículas con masa en reposo distinta de cero, como electrones y protones. A diferencia de un fotón, *no* viajan a la rapidez c , ¡por lo que ni la ecuación $f = c/\lambda$ ni $E=pc$ se aplican a ellas!

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \approx 10^{-11} \text{ m}$$

Esta longitud de onda corresponde a la región de rayos X, y es del orden de la distancia entre planos y átomos en un cristal.

Ya sabemos que cuando una onda electromagnética incide sobre un objeto de dimensiones similares a su longitud de onda, se produce interferencia y difracción.

Se producirá un efecto similar con electrones que inciden sobre un cristal?

La hipótesis de De Broglie, formulada al final de 1926, propone que las partículas también se comportan como ondas. Tres años más tarde, la propuesta de De Broglie se comprobó observando la difracción de electrones en dos experimentos independientes.



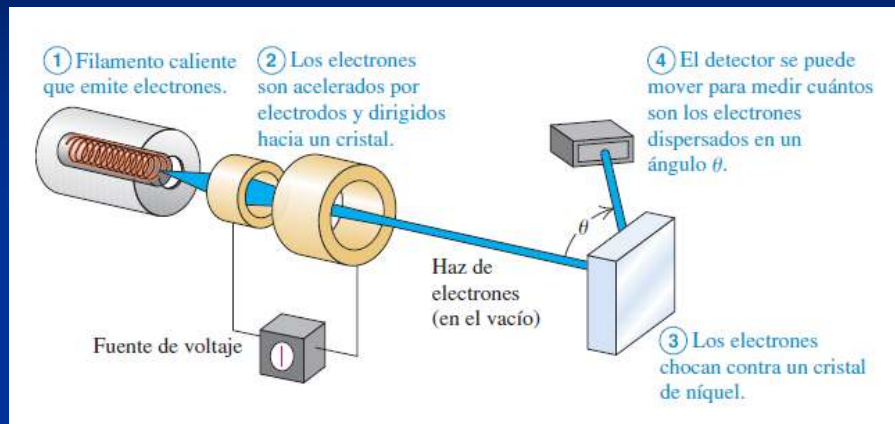
George Paget Thomson en la Universidad de Aberdeen, hizo pasar un haz de electrones a través de una delgada capa de metal y observó los patrones de interferencia predichos.



Clinton Joseph Davisson y Lester Halbert Germer en los Laboratorios Bell, ellos hicieron pasar un haz de electrones a través de una rejilla cristalina.

Por estos trabajos, Thomson y Davisson compartieron el Premio Nobel de Física en 1937.

1927, Clinton Davisson y Lester Germer, trabajando en los Bell Telephone Laboratories. Dispersión de electrones de baja energía (aproximadamente de 54 eV) sobre una placa de Ni. Estudiaban la superficie dirigiendo a ella un haz de electrones y median cuántos electrones se dispersaban a distintos ángulos.

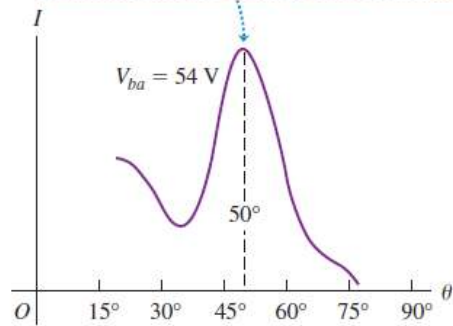


la intención inicial del experimento no era confirmar las hipótesis de De Broglie. De hecho, su descubrimiento se hizo accidentalmente (como ocurre con frecuencia).

Durante uno de los experimentos, la superficie de níquel se oxidó debido a una ruptura accidental del sistema de vacío. Después de haber calentado la placa de señal en una corriente de hidrógeno, a fin de eliminar el recubrimiento de óxido, los electrones dispersados por dicha placa exhibieron intensidades máximas y mínimas en ángulos específicos.

Los responsables del experimento finalmente se dieron cuenta de que al calentarse al níquel se le formaron grandes regiones cristalinas y que los planos a distancias regulares de esas regiones servían como rejilla de difracción para electrones.

a) Este pico en la intensidad de los electrones dispersados se debe a interferencia constructiva entre las ondas de electrones dispersadas en distintos átomos de la superficie del cristal.

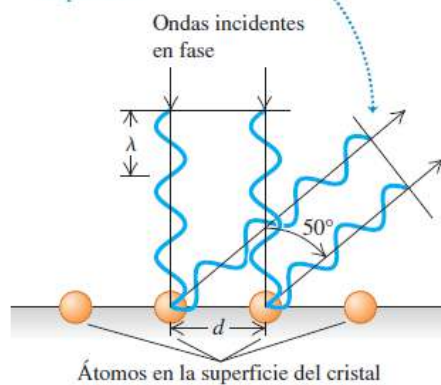


Las posiciones angulares de los máximos dependían del voltaje V de aceleración.

Davisson y Germer estaban familiarizados con la hipótesis de De Broglie, y notaron la semejanza de esta figura con la de difracción de rayos x. No era el efecto que estaban buscando, pero de inmediato reconocieron que el haz de electrones se estaba *difractando*.

Pudieron determinar las rapidezces de los electrones a partir del voltaje de aceleración, y pudieron calcular la longitud de onda de De Broglie.

b) Si las ondas dispersadas están en fase, hay un pico en la intensidad de los electrones dispersados.



Los átomos de un plano superficial están ordenados en filas, y se puede determinar su distancia d usando técnicas de difracción de rayos x. Esas filas funcionan como una rejilla de difracción reflejante

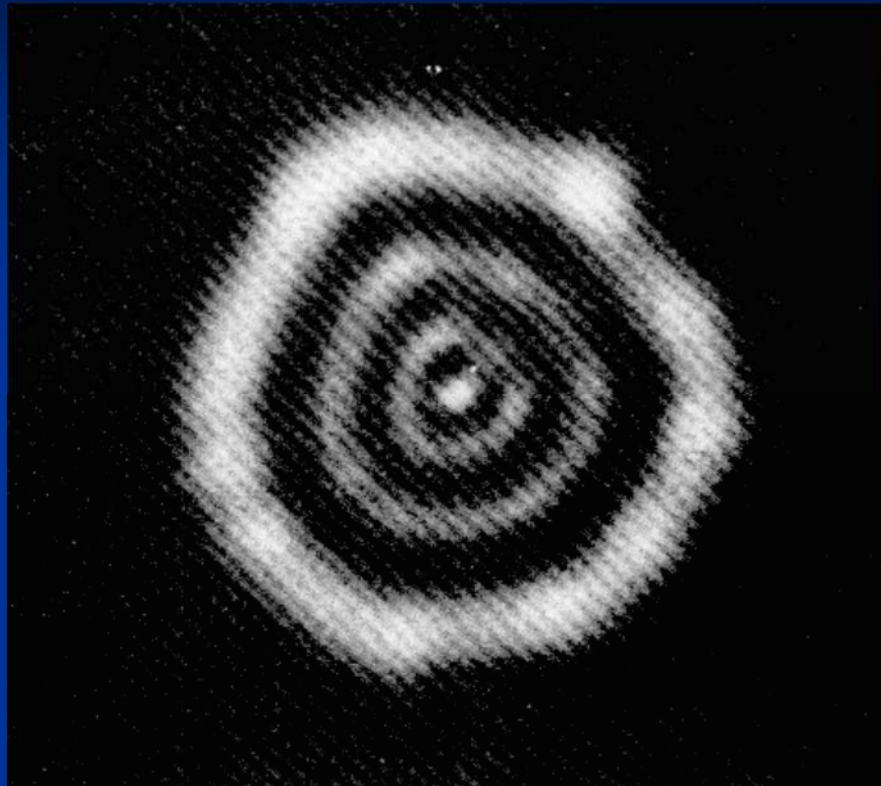
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

$$d \sin \theta = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

Los ángulos determinados usando la condición de máximo y la longitud de onda de De Broglie, concordaron con los valores observados.

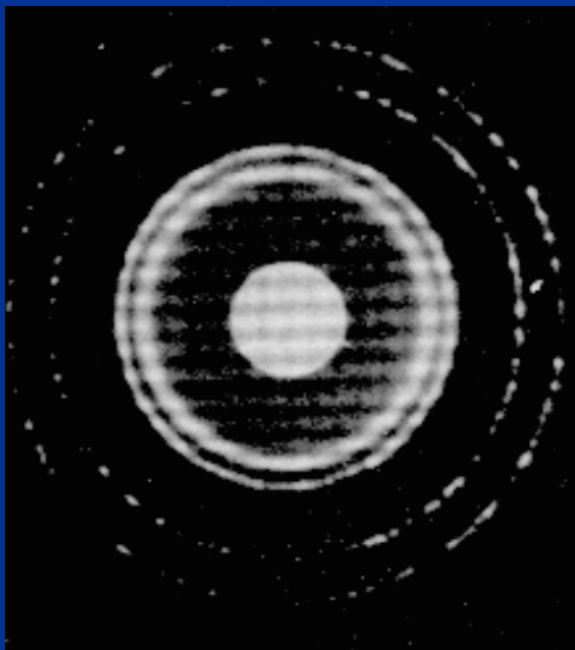
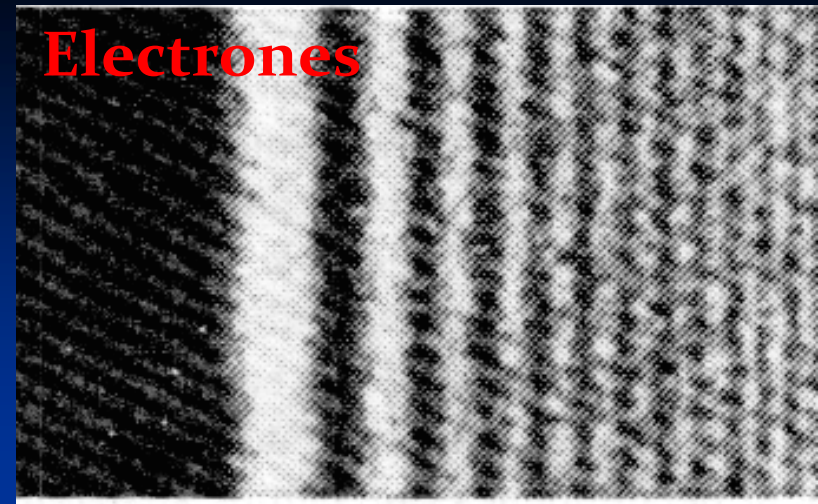
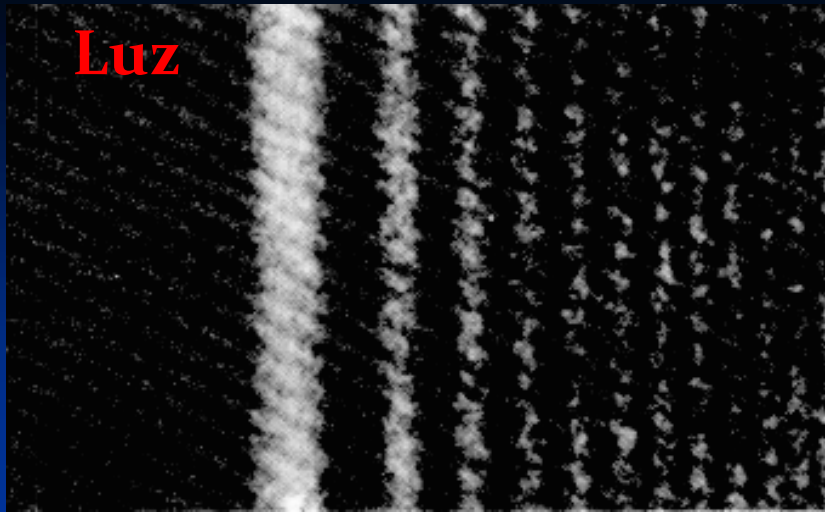
Así, el descubrimiento accidental de la **difracción de electrones** fue la primera prueba directa que confirmaba la hipótesis de De Broglie.

En 1928, justo un año después del descubrimiento de Davisson-Germer, G. P. Thomson efectuó experimentos de difracción de electrones con una hoja metálica delgada, policristalina, como blanco.

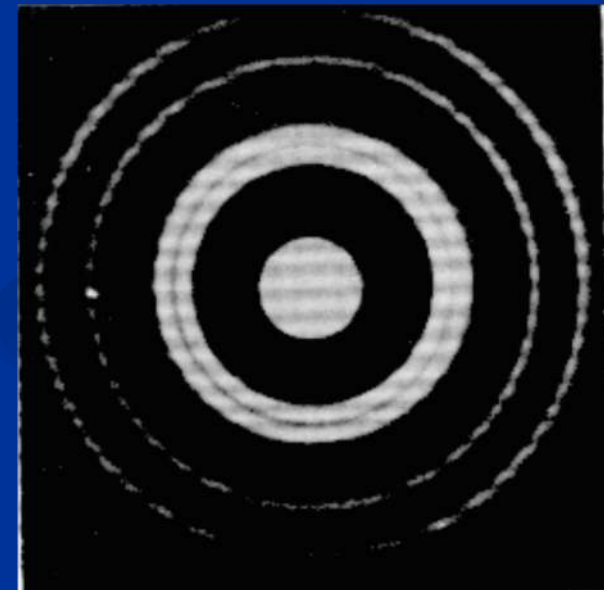


(G. P. Thomson fue hijo de J. J. Thomson, quien 31 años antes había efectuado el experimento definitivo para establecer la naturaleza *corpúscular* de los electrones.)

Experimentos posteriores confirmaron este resultado tanto para electrones como para otra partículas, como ser neutrones o partículas alfa.



Difracción de rayos X en polvo de aluminio.



Difracción de electrones en polvo de aluminio. La energía de los electrones se eligió de forma tal que los electrones tuvieran la misma longitud de onda que los rayos X de la figura anterior.

Ondas, paquetes de ondas y partículas.

De acuerdo a lo que acabamos de ver, podemos describir la materia mediante ondas o partículas.

Hay una diferencia fundamental entre ambas aproximaciones: una partícula se puede localizar en el espacio y el tiempo, mientras que la onda no, está “difuminada” en el tiempo y en el espacio. Veamos como conciliar ambos aspectos.

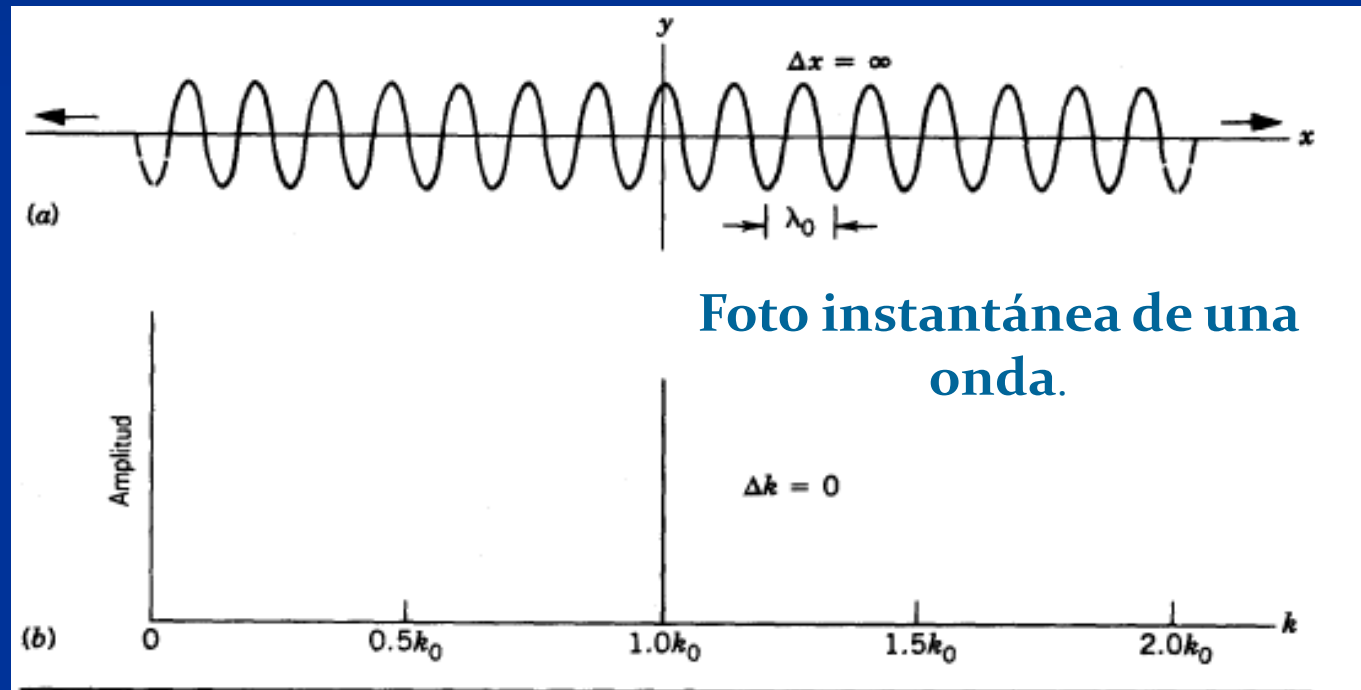
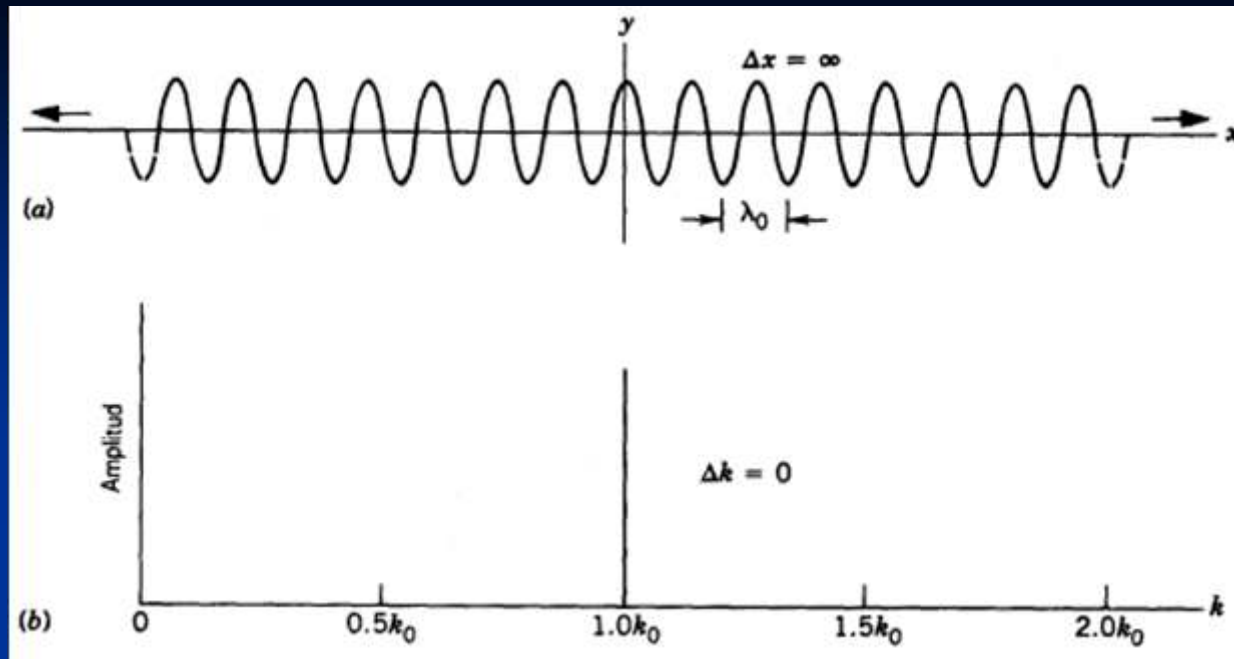


Foto instantánea de una onda.

(a) Una onda armónica vista en $t = 0$. (b) La distribución de los números de onda, mostrada como una gráfica de la amplitud de la componente armónica en función de su número de onda. En esta gráfica, todas las ondas con $k \neq k_0$ tienen una amplitud de cero.

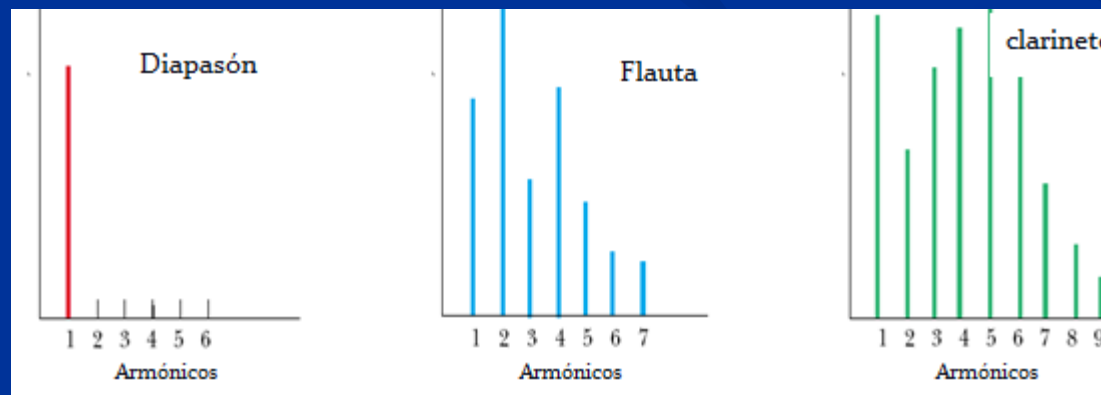
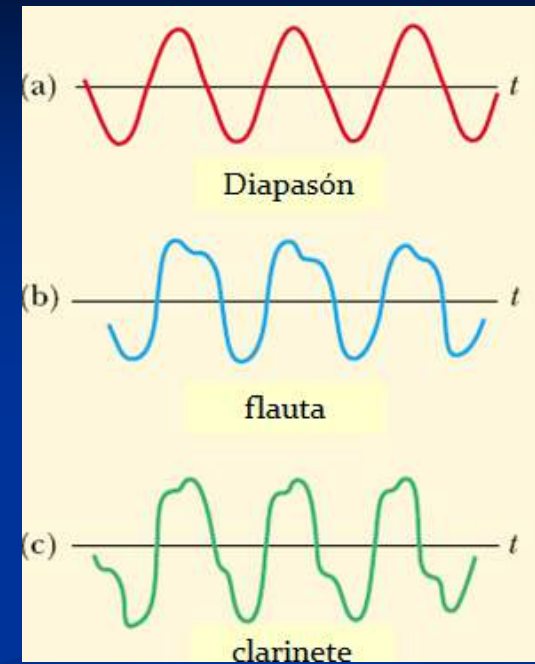
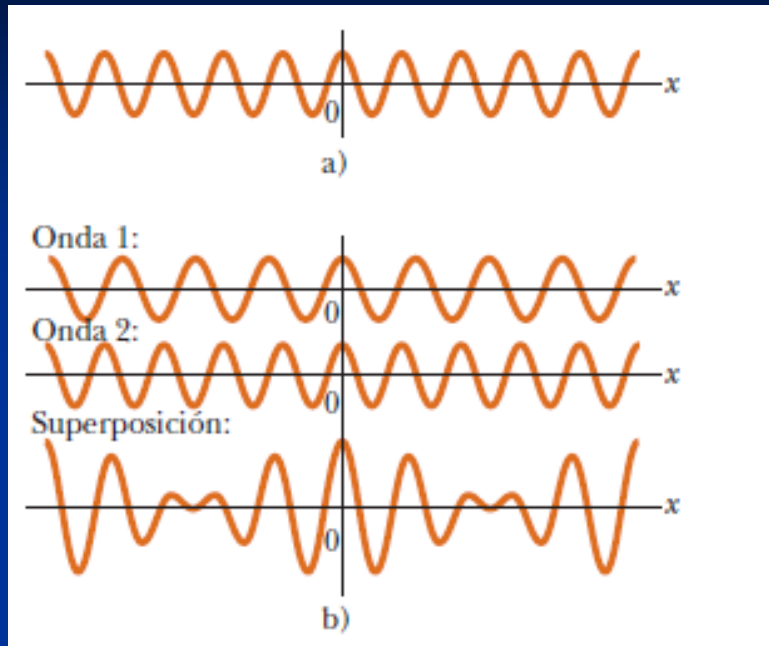


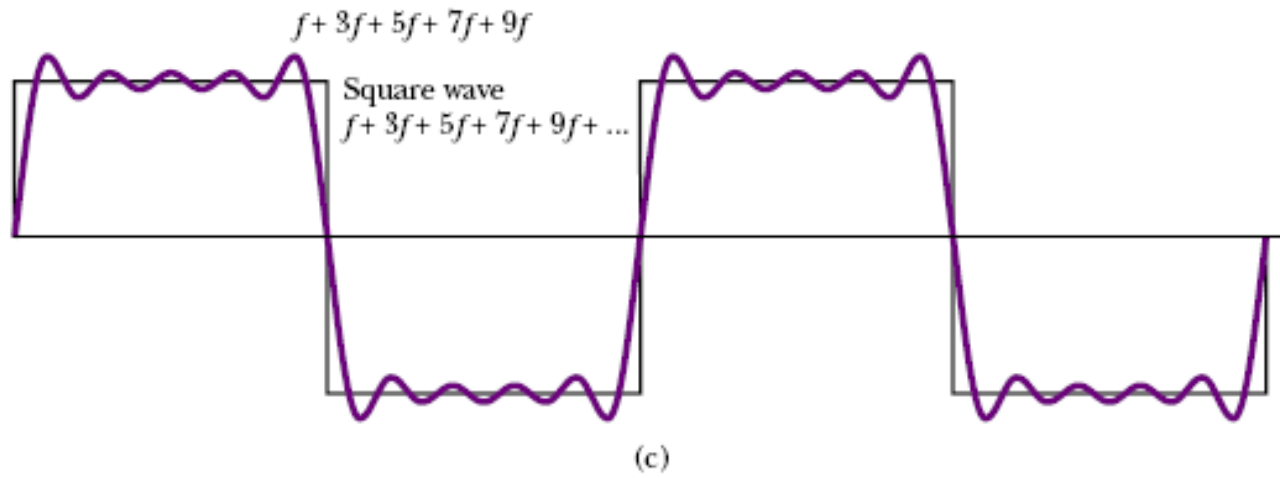
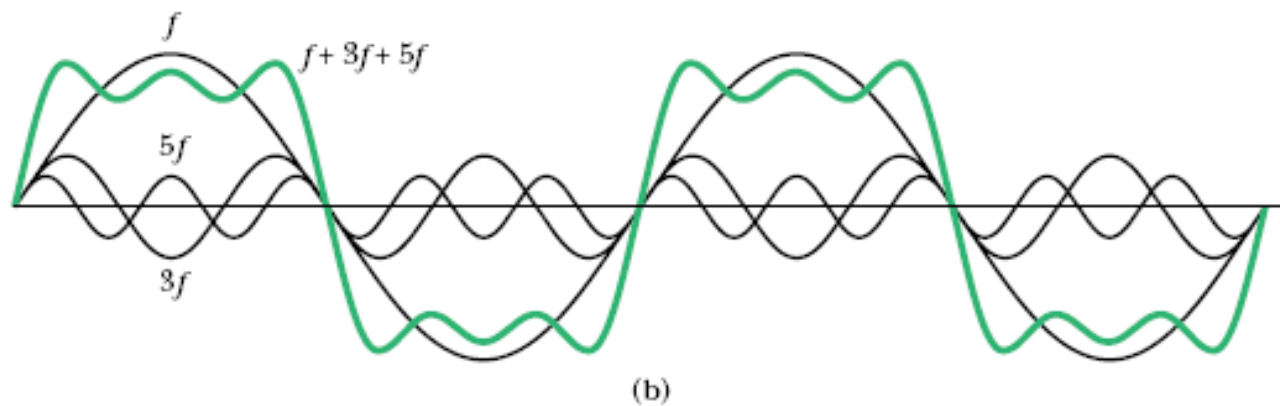
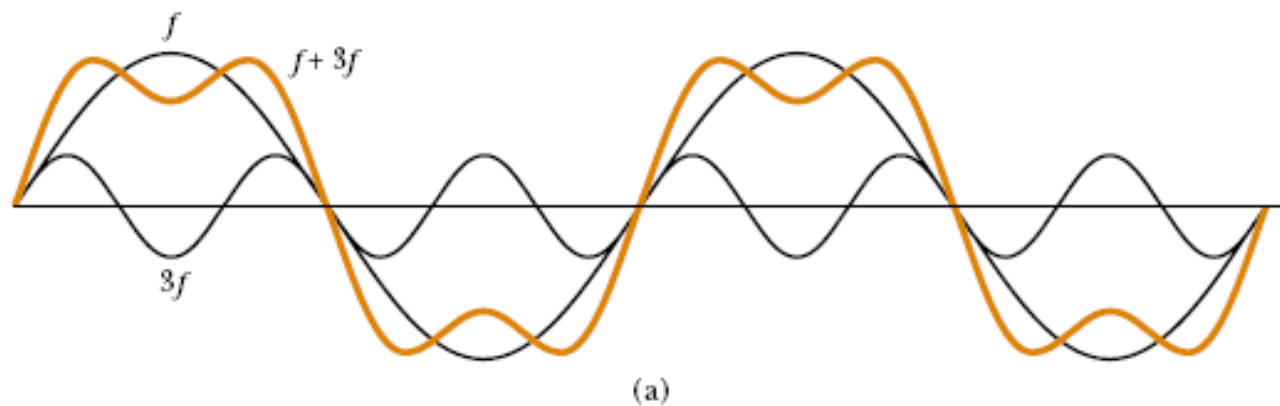
La onda se extiende desde $-\infty$ a $+\infty$, y tiene una longitud de onda λ_0 y un número de onda $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ bien definidos.

No tenemos nada esta onda que nos diga donde está localizada la partícula asociada a la misma.

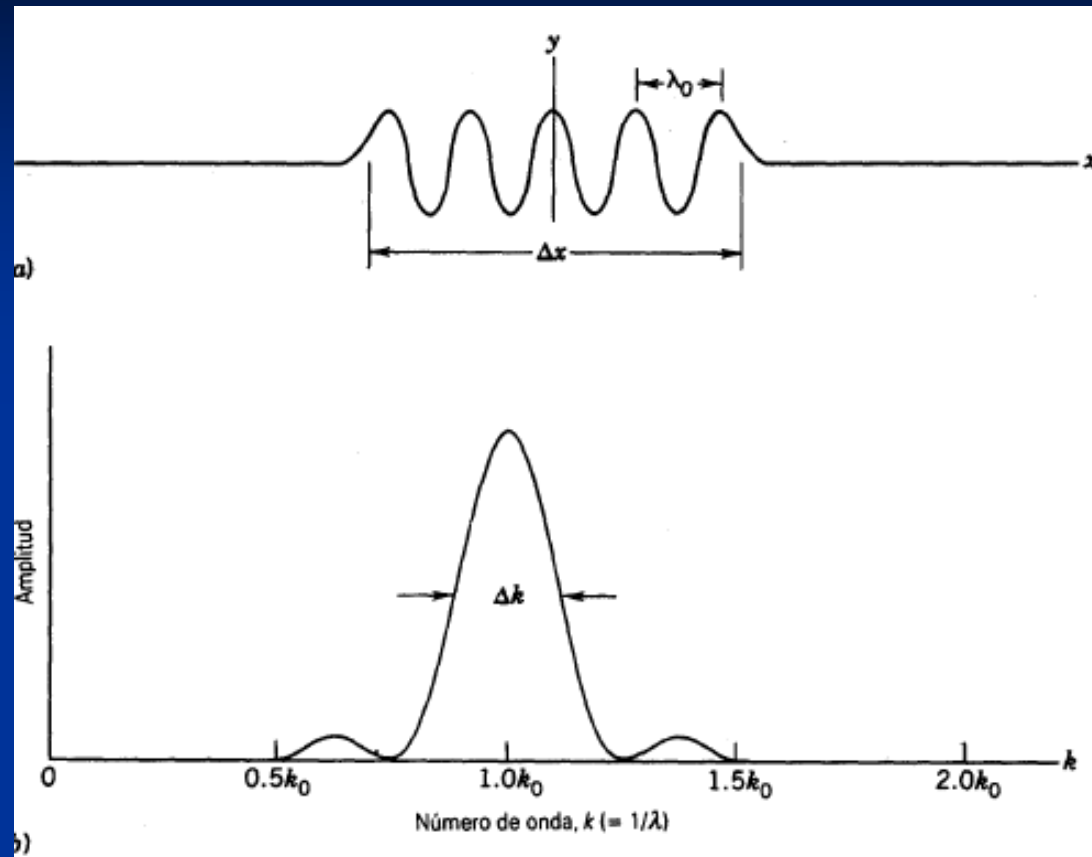
Si esta onda va a representar una partícula, la incertidumbre Δx de su posición en el eje x es infinita. Puede estar en cualquier lado.

Podemos construir una onda de forma arbitraria mediante la suma de ondas sinusoidales de frecuencia, amplitud y fase apropiadas.



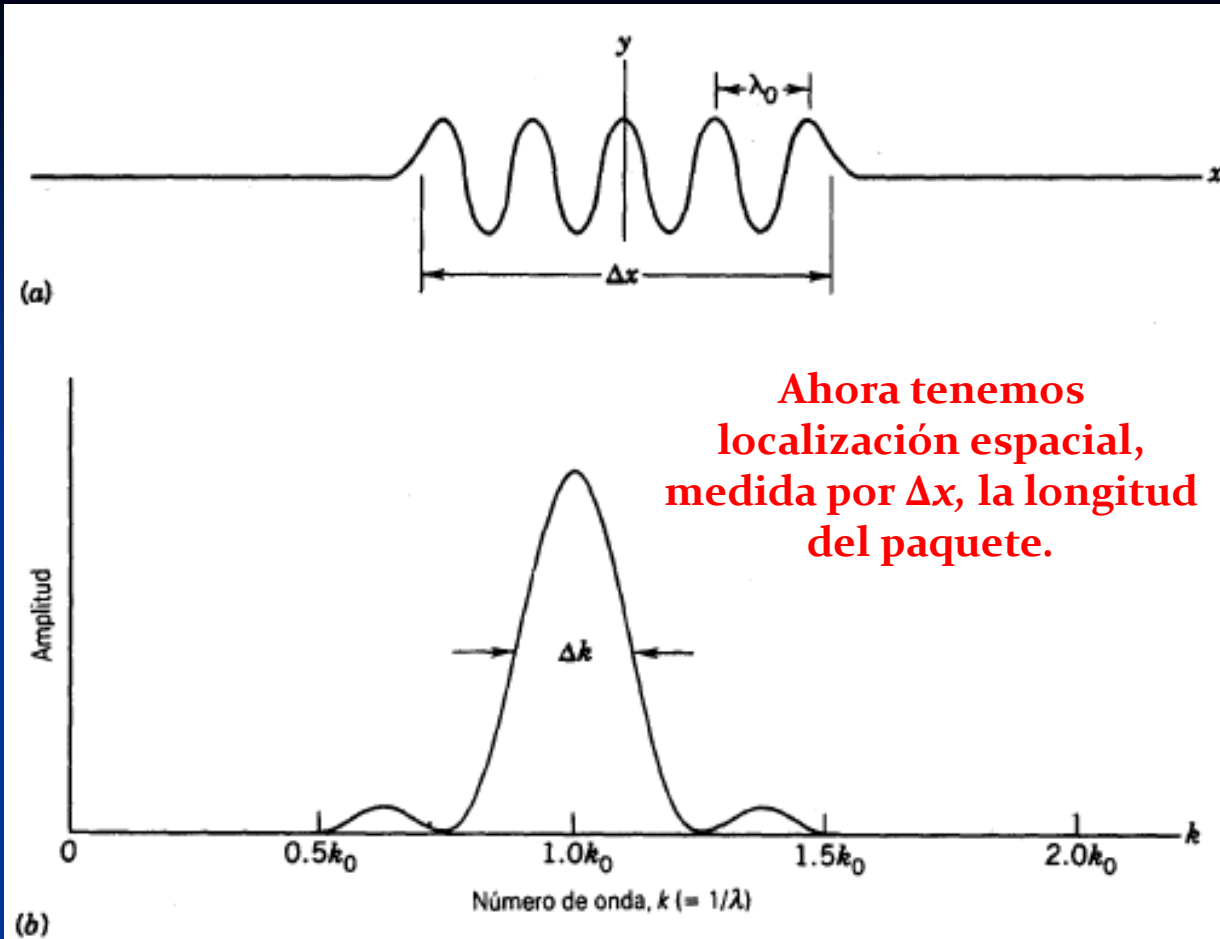


Podemos construir entonces un paquete de ondas a partir de la suma de ondas.



Un conjunto infinito de ondas se combina para dar una onda tipo seno en una región de ancho Δx y, por interferencia destructiva, cero en el resto del espacio.

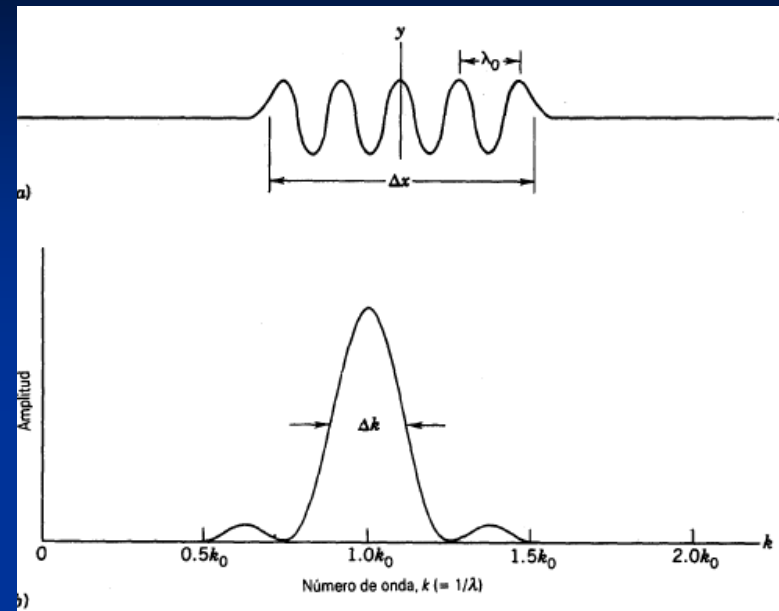
Si se combina un gran numero de ondas, el resultado es un paquete de ondas que representa una partícula.



Costo: perdemos “pureza” en la onda original, porque el paquete ya no contiene un único número de onda k_0 , si no una distribución de números de onda Δk centrados en k_0 .

Cuanto mayor sea la localización, mayor es el ancho de la distribución de números de onda.

Una partícula se localiza en el tiempo de la misma forma que en el espacio.



Debemos sustituir la variable espacial x por el tiempo t y la longitud de onda λ por el período T . Esta figura mostraría como variaría nuestra onda con el tiempo para un dado punto fijo x .

Nuevamente, no tenemos nada que nos indique la localización temporal de la partícula.

Similarmente, a menor localización temporal, mayor distribución de período.

A partir del análisis de estos resultados, podemos encontrar:

$$\Delta p_x \Delta x \approx \hbar$$

$$\Delta p_y \Delta y \approx \hbar$$

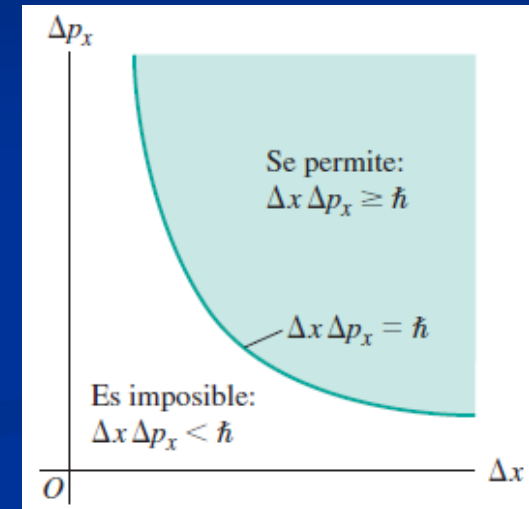
$$\Delta p_z \Delta z \approx \hbar$$



Relaciones de incerteza de Heisenberg

(Werner Heisenberg, 1927).

(Premio Nobel 1932 «por la creación de la mecánica cuántica, cuya aplicación tiene, entre otras cosas, el estudio y descubrimiento de las formas alotrópicas del hidrógeno»).



No es posible determinar la posición y el momento de una partícula con precisión absoluta.

Estas limitaciones no tienen nada que ver con las limitaciones del proceso de medición. De hecho, las ecuaciones anteriores suponen instrumentos ideales. En la práctica, la situación es peor, por lo cual se suele reemplazar “ \approx ” por “ \geq ”.

Vamos a ver un ejemplo numérico para ver como afecta el principio de Heisenberg a diferentes escalas.

Supongamos un electrón libre que se mueve en la dirección x con una velocidad de 1.88×10^6 m/s. Supongamos que medimos esta velocidad con una precisión del 1%. Con que precisión máxima puede medirse su posición?

$$p_x = m_e v_e = 1,71 \times 10^{-24} \text{ kg m / s}$$

La incerteza en la cantidad de movimiento es del 1%, o sea $1,71 \times 10^{-25}$ kgm/s. La incertidumbre en la posición es entonces:

$$\Delta x \approx \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\Delta p_x} = 6,2^{-9} \text{ m}$$

Valor que es del orden de 30 radios atómicos.

Que ocurre para una pelota de golf?

Una pelota de golf pesa unos 45 g y viaja a una velocidad promedio de 40 m/s. Supongamos nuevamente que la velocidad se mide con una precisión del 1%. Cual es la incerteza en la posición?

$$\Delta x \approx \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\Delta p_x} = 6 \times 10^{-31} \text{ m}$$

Esta distancia es 10^{15} veces menor que el diámetro de un núcleo. Por lo tanto, cuando consideramos objetos de gran tamaño (comparados con las partículas atómicas), el principio de incerteza no establece ningún límite significativo en la precisión de la medida.

Relaciones de incerteza de Heisenberg para la energía y el tiempo.

De manera análoga al caso de la relación de incerteza para la posición y el momento, podemos establecer:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar$$

La función de onda.

A esta altura, ya podemos pensar en una partícula en movimiento como una onda. Pero podemos preguntarnos cual es la variación en el tiempo y el espacio que genera esta onda? O mas simple: que es lo que ondula?

En una onda en una cuerda el desplazamiento transversal y es la perturbación ondulatoria.

En el caso del sonido, la perturbación era los cambios de presión en la dirección de propagación.

En ondas electromagnéticas, la perturbación que se propaga como ondas son los campos eléctricos y magnéticos.

En el caso de partículas en movimiento (protón en un acelerador, electrones en un conductor, un electrón moviéndose alrededor de un núcleo), vamos a introducir la función de onda ψ .

Cualquiera sea el problema, si conocemos $\psi(x, y, z, t)$ en cada punto del espacio y para todo t , podemos acceder a toda la información accesible del sistema.

Antes de entender que es la función de onda, veamos un caso más relacionado a ondas que a partículas.
Supongamos una onda electromagnética plana que viaja en el vacío.

Maxwell: campos eléctricos y magnéticos que varían en el tiempo.

La rapidez con la que se transporta energía (por unidad de área) es proporcional a ϵ^2 (ϵ : amplitud del campo eléctrico).

Einstein. Haz de fotones moviéndose a la velocidad de la luz.

La rapidez con la que se transporta energía (por unidad de área) es proporcional al número de fotones por unidad de volumen, cada fotón con energía $h\nu$.

Conclusión de Einstein: el cuadrado de la intensidad del campo eléctrico es una medida del número de fotones.

Max Born propuso que la función de onda ψ se interpretase del mismo modo, es decir, que es una medida del número promedio de partículas en el haz.

Sin embargo, en muchos problemas, tratamos con una única partícula.
Que hacemos en tales casos?



Acuñó el término “mecánica cuántica” (originalmente en alemán, *Quantenmechanik*). Por sus contribuciones Born compartió con Walter Bothe el Premio Nobel de Física 1954.

Born propuso:

Sea dV un elemento de volumen centrado en un punto (x, y, z) , entonces la probabilidad que la partícula se encuentre en dV es $\psi^2 dV$.

Notemos que la relación entre la función de onda y su partícula asociada es estadística, implicando únicamente la probabilidad que la partícula se encuentre localizada en un volumen dV .

$$p_V = \int \Psi(x, y, z)^2 dx dy dz$$

Es obvio que:

$$\int_{\text{todo el espacio}} \Psi^2 dV = 1$$

Condición de normalización.

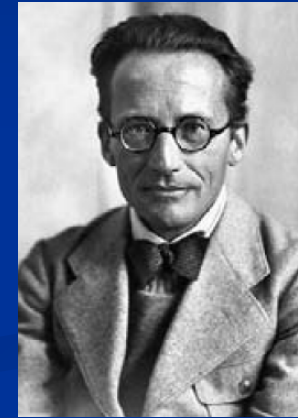
La Ecuación de Schrödinger.

Nuestro próximo paso es encontrar una ecuación que describa la evolución de ψ .

Podemos estudiar el estado dinámico de una partícula a partir de las fuerzas que actúan sobre ella y su energía total. Si las fuerzas son conservativas, la evolución del sistema vendrá dada por la energía potencial a la que está sometido el sistema.

$$E_{total} = \frac{p^2}{2m} + U$$

La ecuación que permite obtener $\psi(x, y, z)$ es una ecuación diferencial propuesta por el físico alemán Erwin Schrödinger en 1926, y que tiene la forma:



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + U\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi$$

Erwin Schrödinger desarrolló en 1926 la ecuación que lleva su nombre, logro por el que compartió el Premio Nobel de Física en 1933, con el físico inglés P. A. M. Dirac. Después, hizo investigaciones en filosofía y en historia de la ciencia.

¿Cómo saber si esta ecuación es correcta? Porque funciona. Las predicciones que se hacen con esta ecuación concuerdan con los resultados experimentales.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + U\Psi = E\Psi$$

En principio, si se conoce U para el sistema, es posible resolver la ecuación y obtener las funciones de onda y energías para los estados permitidos del sistema.

Como U puede ser discontinuo con la posición, puede ser necesario obtener soluciones a la ecuación para diferentes regiones del eje x .

Las soluciones de la ecuación de Schrodinger en diferentes regiones deben unirse en forma continua en las fronteras.

$\psi(x)$

$d\psi/dx$

continuas.

Resolver la ecuación de Schrodinger puede ser complicado, dependiendo de la forma de la función de energía potencial.

La ecuación de Schrodinger ha sido sumamente útil para explicar el comportamiento de sistemas atómicos y nucleares, mientras que la física clásica no ha podido explicar este comportamiento. Cuando se aplica mecánica cuántica a cuerpos macroscópicos, los resultados concuerdan con la física clásica.

Vamos a resolver el primer ejemplo. Partícula libre ($U=0$) en una dimensión.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

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

Es la misma ecuación que habíamos obtenido para el caso de ondas en una cuerda. La solución serán funciones tipo seno y coseno:

$$\Psi = e^{ikx} \quad y \quad \Psi = e^{-ikx}$$

La solución general es:

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Esta solución NO representa una onda viajando hacia la derecha o hacia la izquierda. Es una superposición de ondas viajando en ambas direcciones.

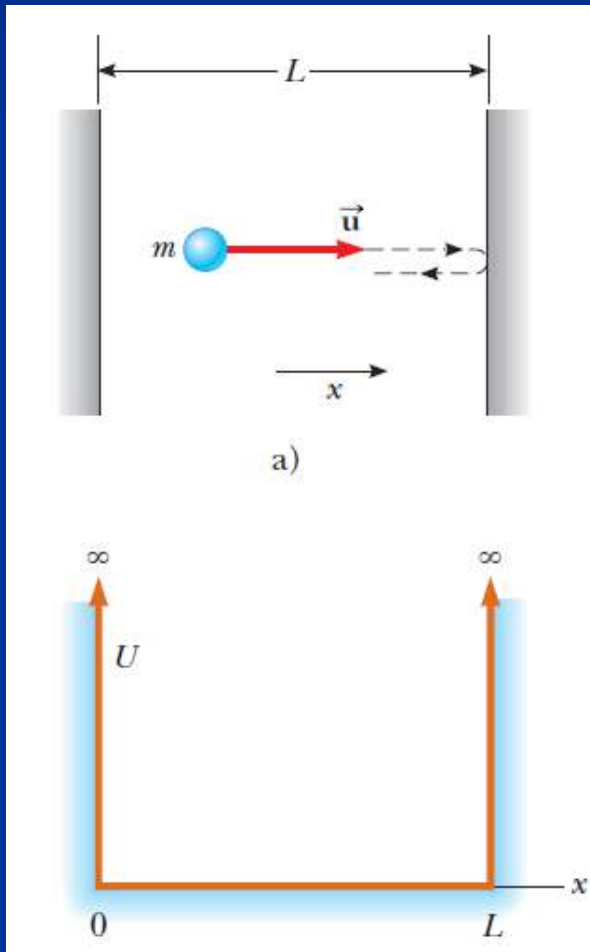
Notemos que:

$$\Psi^2 = \Psi^* \Psi = e^{-ikx} e^{ikx} = 1$$

Esto significa que la probabilidad de encontrar la partícula es la misma en cualquier punto. Es decir, no tenemos forma de saber donde está localizada la partícula. Esto está de acuerdo con el principio de incerteza, ya que conocemos exactamebte el valor de k .

Ejemplo 2: Partícula en una caja de potencial.

Consideremos una partícula restringida a moverse dentro de una región entre $x=0$ y $x = a$. En esa región, la partícula es libre. Un ejemplo de esta situación son electrones en un metal. Puede moverse libremente por el metal, pero no puede escapar.



Este potencial es una simplificación de lo que ocurre en la naturaleza, pero sirve muy bien como primera aproximación.

Fuerte crecimiento del potencial en $x=0$ y en $x=L$. Por lo tanto, actúan fuerzas muy grandes sobre la partícula que la hacen “rebotar”.

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

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Condiciones de contorno:

$$\Psi(x=0) = 0$$

$$\Psi = Ae^{ik0} + Be^{-ik0} = 0 \Rightarrow A + A = 0$$

$$A = -B$$

Por lo tanto:

$$\Psi = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = c \operatorname{sen}(kx)$$

Falta aplicar ahora la condición $\Psi(x=L)=0$. Como c no puede ser cero, ya que no tendríamos entonces función de onda, $\operatorname{sen}(kL)$ debe ser cero.

$$\operatorname{sen}(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

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



$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

La energía está cuantizada!. Si el ancho de la caja es muy grande, el efecto de cuantización es menor (los niveles tienden a ser continuos).

Notar que la energía mínima no es cero, es

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Este hecho tiene su origen en el principio de incerteza.

Las funciones de onda resultan entonces:

$$\Psi = c \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Y c puede determinarse a partir de la normalización:

$$\int_0^a \Psi^2 dx = 1 \quad c^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

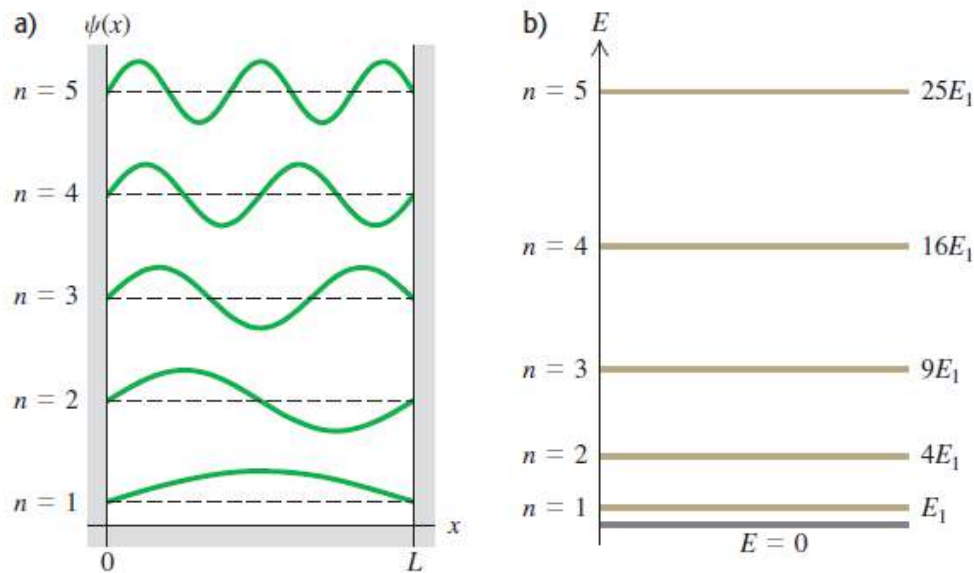
De donde:

$$c = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

**Y todo
resuelto!**

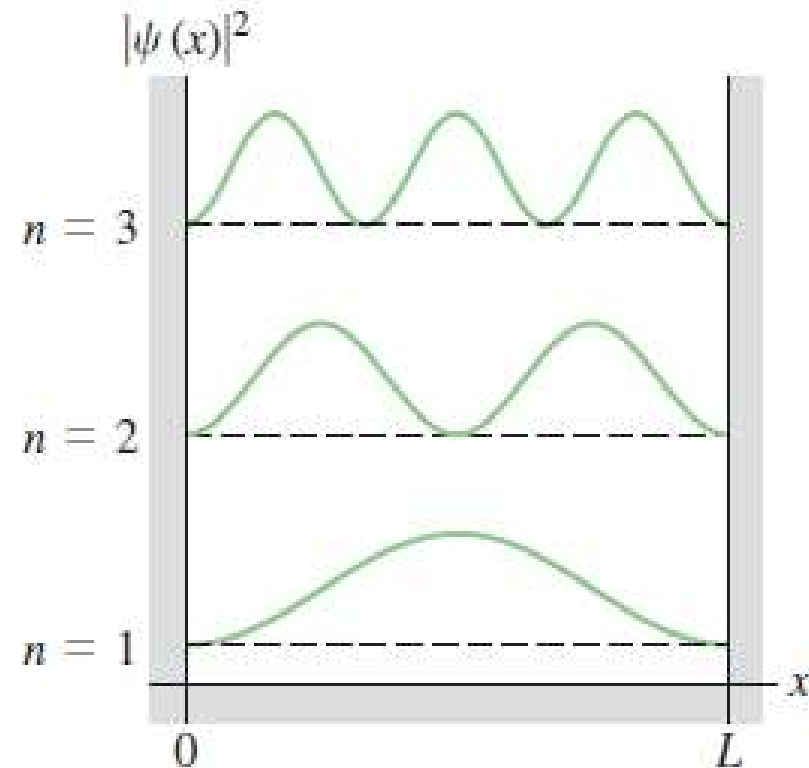
No se permite la energía cero. La energía de una partícula en una caja *no puede* ser cero. Para que $E=0$, $n=0$, pero $n=0$ da una función de onda cero. Como una partícula se describe con una función de onda distinta de cero, eso quiere decir que no puede haber una partícula con $E=0$.



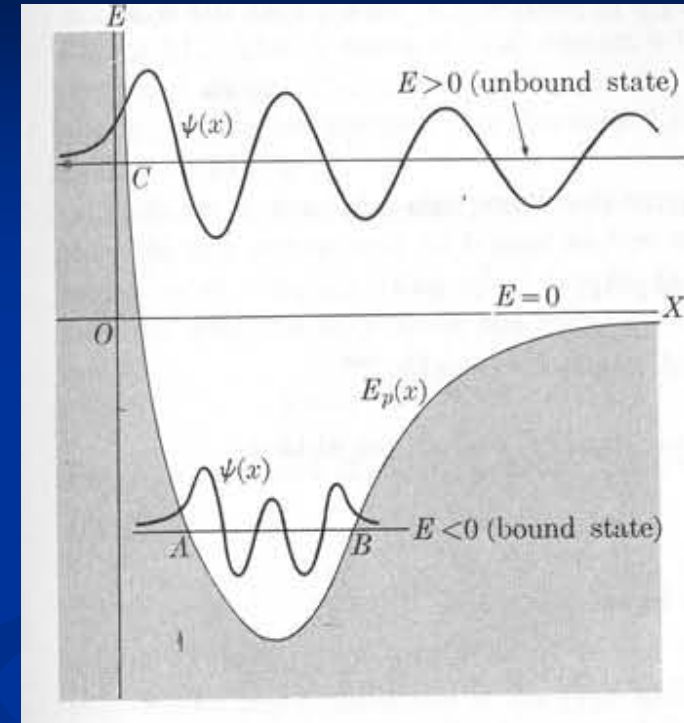
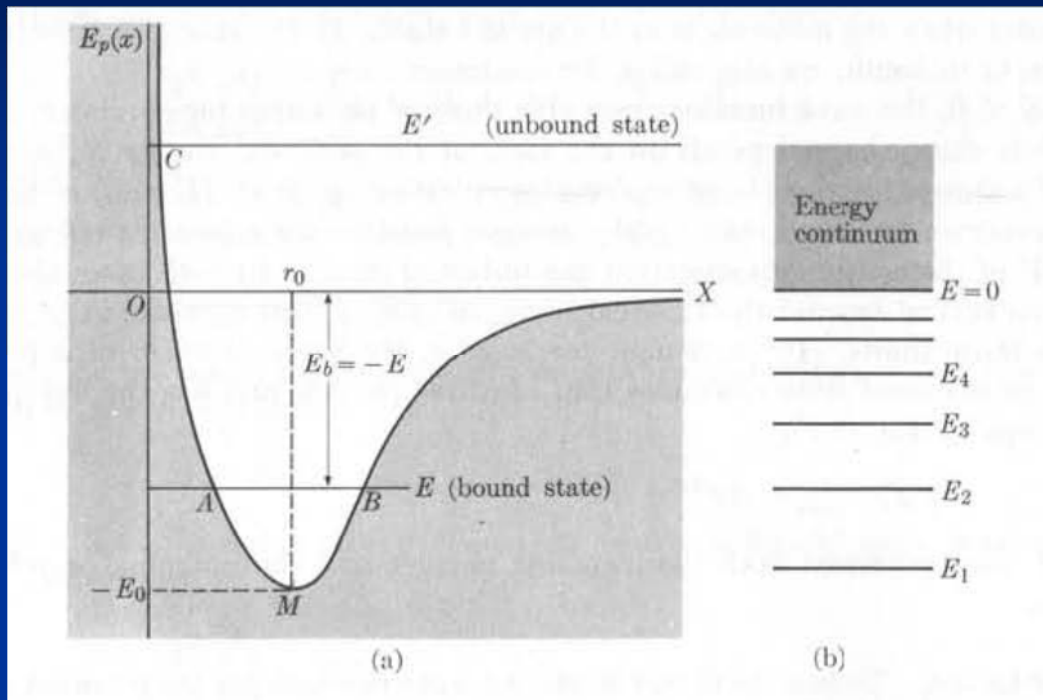
$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Los niveles de las energías sucesivamente mayores, proporcionales a n^2 , están a distancias cada vez mayores entre sí. Hay una cantidad infinita de niveles, porque las paredes son perfectamente rígidas; aun una partícula con energía cinética infinitamente grande está confinada dentro de la caja.

la probabilidad de encontrar la partícula exactamente en esos puntos es cero. No hay que preocuparse: el principio de incertidumbre ya nos ha indicado que no podemos medir con exactitud la posición. La partícula sólo está localizada y debe estar en algún lugar entre $x=0$ y $x=L$, y no debe estar exactamente en determinado valor de x .



La cuantización de la energía y el hecho que la energía mínima sea distinta de cero no es una peculiaridad de este problema, si no **un resultado general que se obtiene al confinar una partícula en una región limitada.**



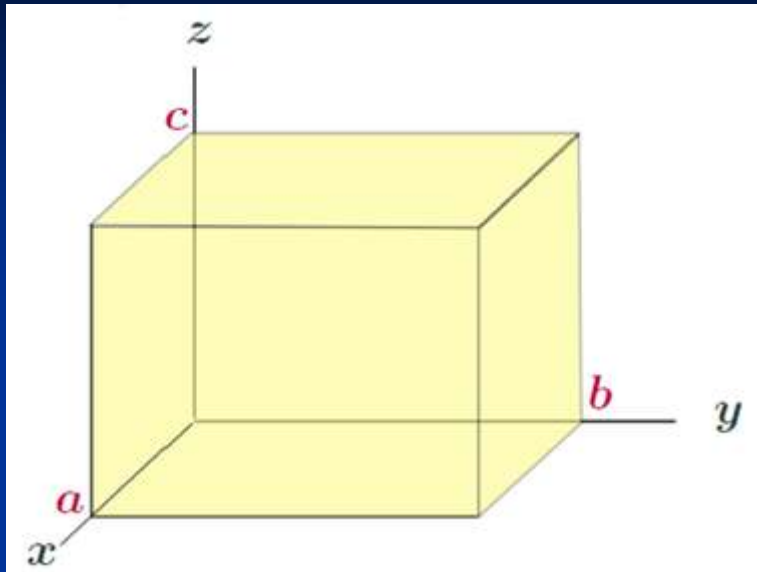
Ejemplo: nivel mínimo de energía para una partícula en una caja, si la partícula es un electrón, y la caja mide 5.0×10^{-10} m (poco mayor que un átomo).

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})(5.0 \times 10^{-10} \text{ m})^2}$$
$$= 2.4 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.5 \text{ eV}$$

Al sustituir el electrón por un protón o un neutrón ($m= 1.67 \times 10^{-27}$ kg) en una caja del ancho de un núcleo mediano ($L=1.1 \times 10^{-14}$ m), $E=1.7$ MeV. Esto nos demuestra que las energías de partículas en el núcleo son un millón de veces mayores que las de los electrones en los átomos, lo que da una pista de la causa por la que cada reacción de fisión y fusión nuclear desprende tanta energía, mucho más, que con una reacción química.

Bola de billar ($m=0.2$ kg) en una mesa de billar sin fricción y perfectamente elástica ($L=1.5$ m), la separación entre los niveles de energía es de 4×10^{-67} J. Este valor despreciable demuestra que los efectos cuánticos no tendrán efecto sobre los juegos de billar.

En el caso que la caja de potencial fuera tridimensional, se resuelve para cada dirección.
El resultado es:



Fuera de la caja:

$$\psi = 0, \quad V(x, y, z) = \infty$$

En la caja:

$$\psi \neq 0, \quad V(x, y, z) = 0$$

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

Condiciones a la frontera: $\psi = 0$ en las tapas de la caja.

$$\psi(x, y, 0) = 0; \quad \psi(x, y, c) = 0; \dots, \psi(a, y, z) = 0$$

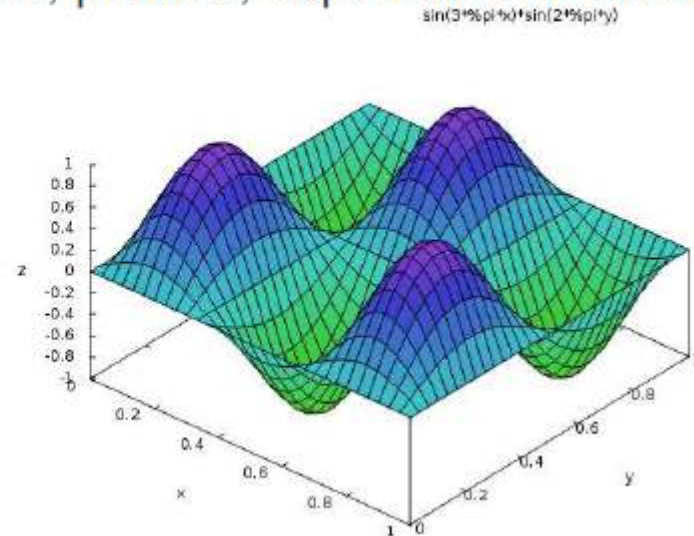
En el caso que la caja de potencial fuera tridimensional, se resuelve para cada dirección.
El resultado es:

La solución (separación de variables) es:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$
$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$
$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

Representación gráfica: contornos, perfiles, superficies de nivel.

Ejemplo a $z = 0$:



Si la caja es cúbica:

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = m \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL}$$

Diferentes n_1 , n_2 y n_3 dan lugar al mismo valor de m , tenemos la misma energía. A esto se lo llama **degeneración**.

Energía	n_x	n_y	n_z	Número de estados
$E_1 = 3\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	1	1	1	1
$E_2 = 6\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	2	1	1	
E_2	1	2	1	
E_2	1	1	2	3
$E_3 = 9\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	2	2	1	
E_3	2	1	2	
E_3	1	2	2	3
$E_4 = 11\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	3	1	1	
E_4	1	3	1	
E_4	1	1	3	3
$E_5 = 12\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	2	2	2	1
$E_6 = 14\hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$	1	2	3	
E_6	1	3	2	
E_6	2	1	3	
E_6	2	3	1	
E_6	3	1	2	
E_6	3	2	1	6

Niveles de energía

ω : degeneración

E_{n_x, n_y, n_z}

$$\psi_{221} \quad \psi_{212} \quad \psi_{122}$$

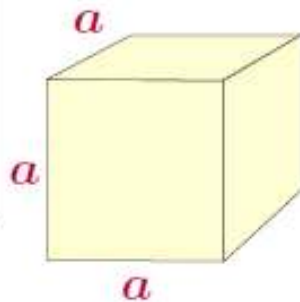
$\omega = 3$

$$\psi_{211} \quad \psi_{121} \quad \psi_{112}$$

$\omega = 3$

$$\psi_{111}$$

$\omega = 1$

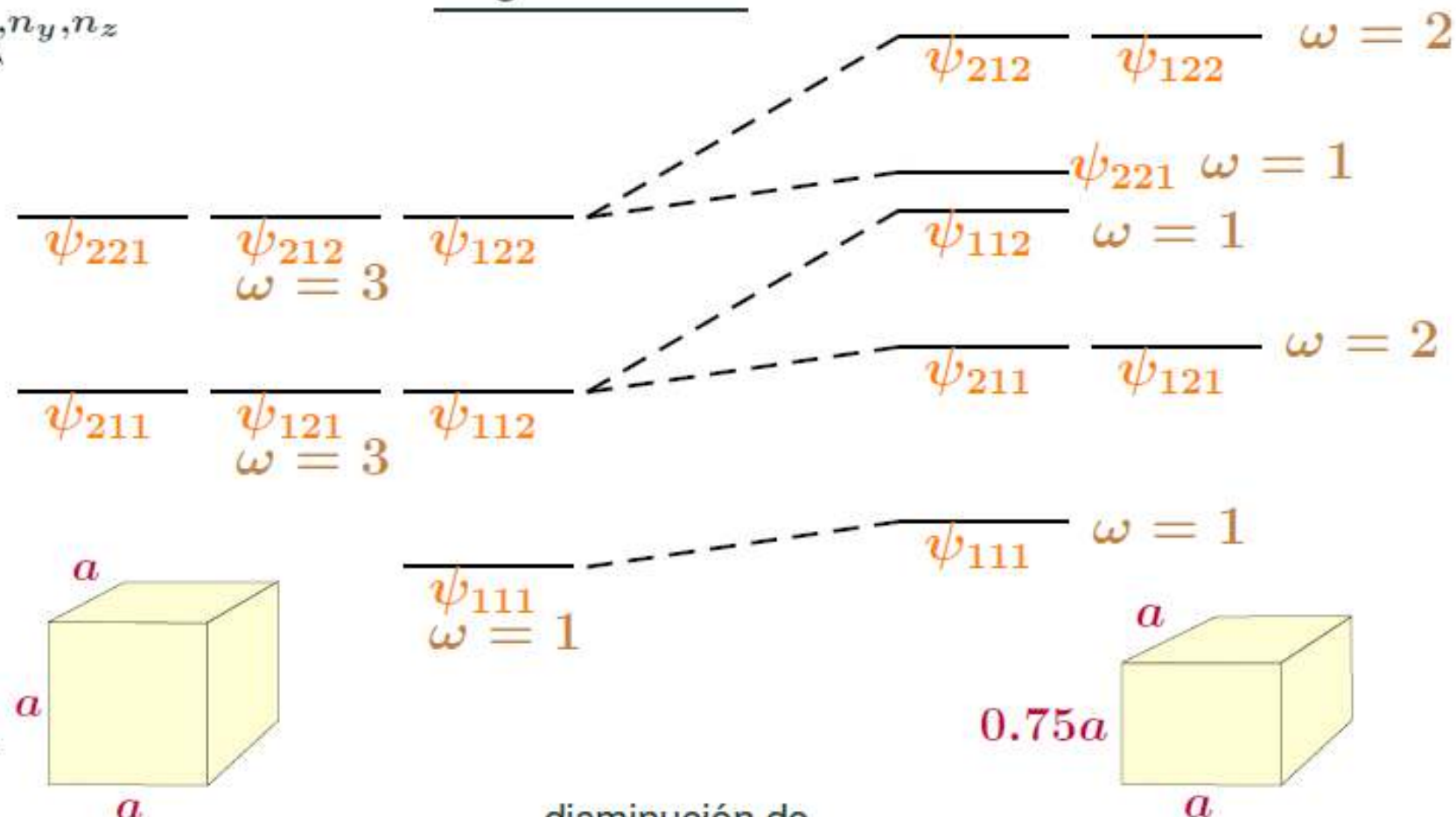


$$E = \frac{h^2}{8ma^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{c = b = a}$$

Niveles de energía

ω : degeneración

E_{n_x, n_y, n_z}



$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

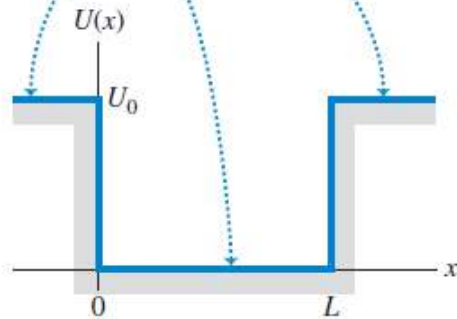
$c = b = a$

disminución de simetría

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + 1.78n_z^2)$$

$b = a; c = 0.75a$

La energía potencial U es cero en el intervalo $0 \leq x \leq L$ y tiene el valor constante U_0 en todos los puntos fuera de este intervalo.



existe una probabilidad finita de que la partícula pueda encontrarse fuera del pozo, incluso si $E < U$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x)$$

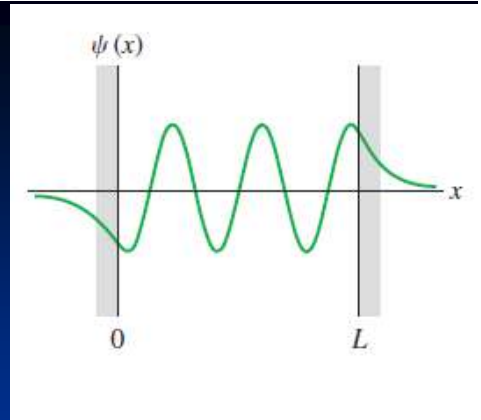
$$\psi(x) = A \cos\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B \operatorname{sen}\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \quad (\text{dentro del pozo})$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)$$

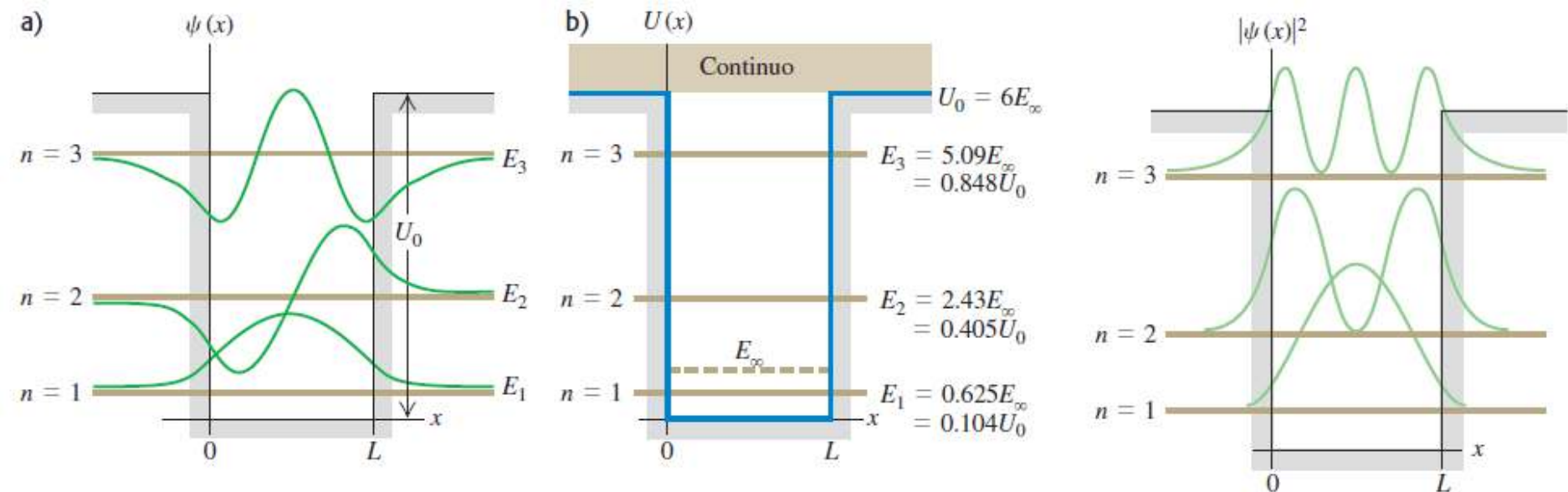
$$\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad (\text{fuera del pozo})$$

$D=0$ para $x < 0$ y $C=0$ para $x > L$. Si no eligiéramos esas constantes, ψ tendería al infinito cuando tienda a infinito, y no se satisfaría la condición de normalización

La igualación de las funciones senoidales y exponenciales en los puntos de límite para que se unan en forma continua sólo es posible para ciertos valores específicos de la energía total E , por lo que este requisito determina los niveles de energía posibles del pozo cuadrado finito.



No hay fórmula sencilla para los niveles de energía, como había para el pozo infinitamente profundo.



Lo que sigue...

Clase 2

Partícula en caja
unidimensional infinita

1d: una dimensión

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) = E\psi$$

Centros F

3d: tres dimensiones

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

I₂ y CO

Roto-Vibraciones

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \left(\frac{\partial^2 (r \cdot \psi)}{\partial r^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \Lambda^2 \psi + V(r)\psi = E\psi$$

Legendriano

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right) \sin \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

potencial

$$V(r) = \frac{1}{2} k |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2$$

- Teoría de orbitales moleculares

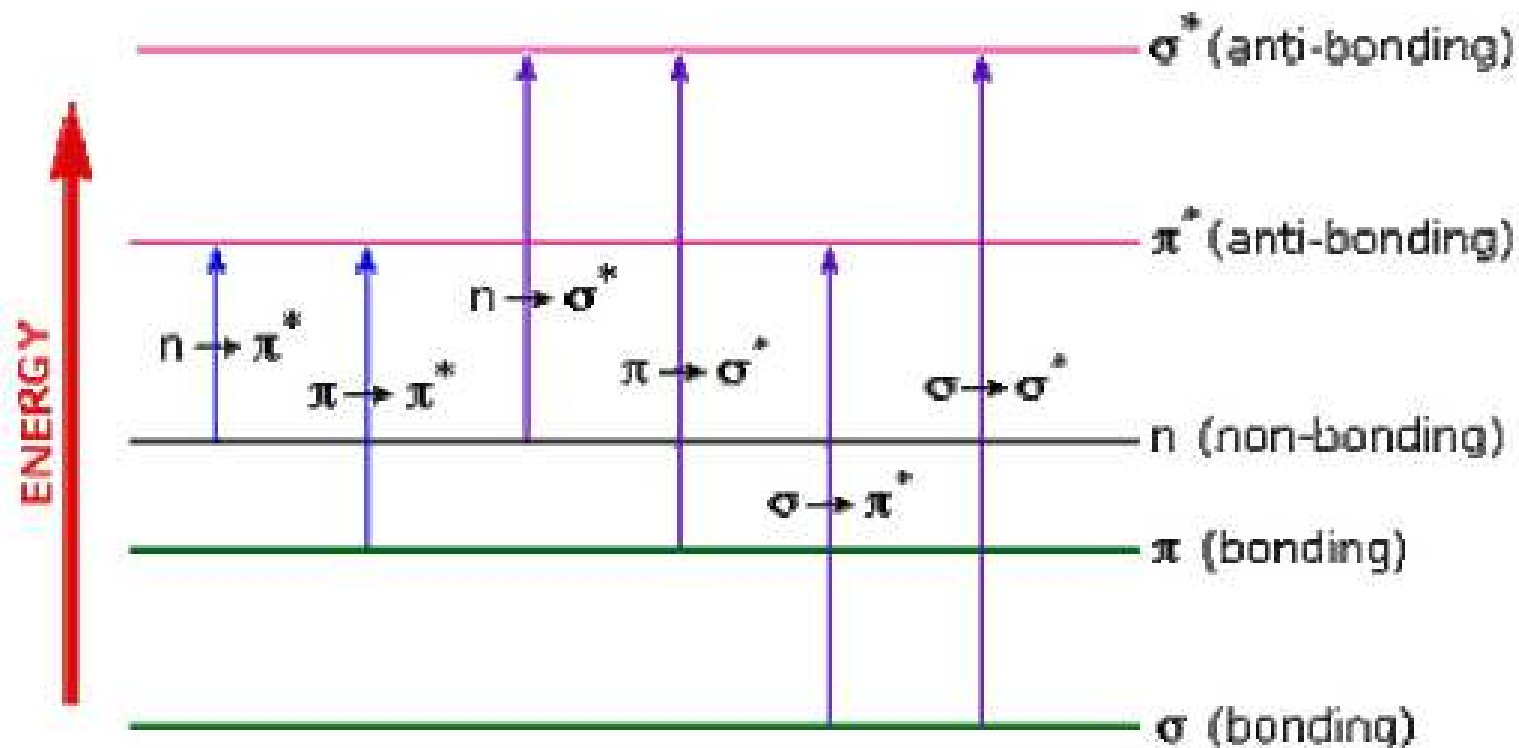
- Cuando se combinan dos orbitales atómicos se origina un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de alta energía. Los electrones en estado fundamental ocupan el primero.

- Orbitales moleculares asociados con enlaces sencillos: orbitales sigma (σ)

- Orbitales moleculares asociados con enlaces dobles:

- orbitales sigma (σ): par de electrones enlazantes y antienlazantes
- orbitales π : par de electrones enlazantes y antienlazantes

- Electrones que no participan en ningún enlace: electrones n .

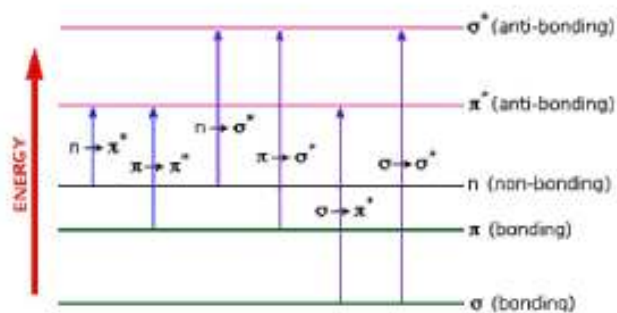


Absorción por compuestos orgánicos

Dos tipos de e^- son responsables de que las moléculas absorban radiación UV-Vis:

- e^- **compartidos** que participan directamente en la formación de enlaces y que están asociados a más de un átomo.
- e^- **externos no compartidos**, localizados preferentemente entorno a átomos como O, S, N y halógenos.
(e^- situados en orbitales no enlazantes n)

La energía que absorbe una molécula depende de la fuerza con que retiene a sus distintos e^- , así entonces:

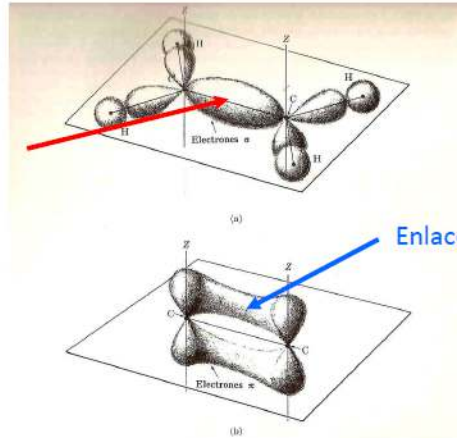


- Enlaces simples C-C o C-H: λ de la región del UV de vacío ($\lambda < 180$ nm)
- Enlaces dobles o triples: λ de la región del UV
- Compuestos orgánicos que contienen S, Br y I: absorben en la región UV

Etileno: C_2H_4

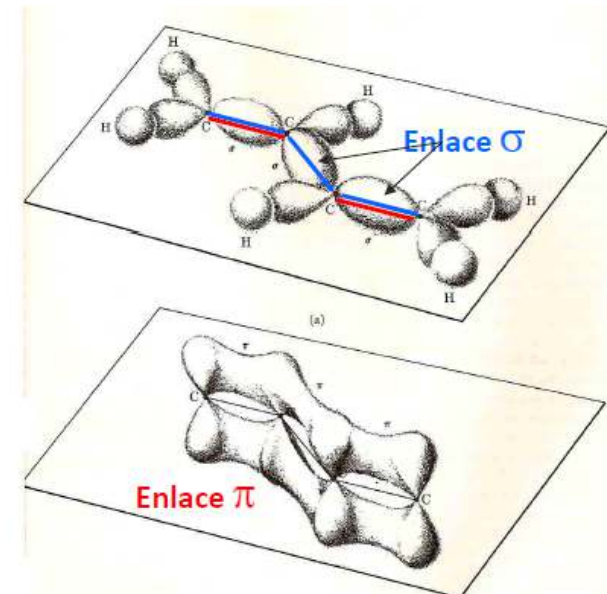
Hibridación sp^2 y pz: 4 electrones en juego por átomo de carbono

Enlace σ , 2 e- en juego

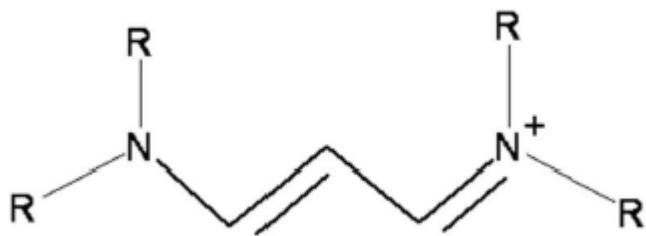


Enlace π , 2 e- en juego

Butadieno: C_4H_6



Cianinas: cationes planares (cuasi-lineales).
Colorantes: bandas intensas de absorción en el visible :
tinturas, pinturas, aplicaciones médicas

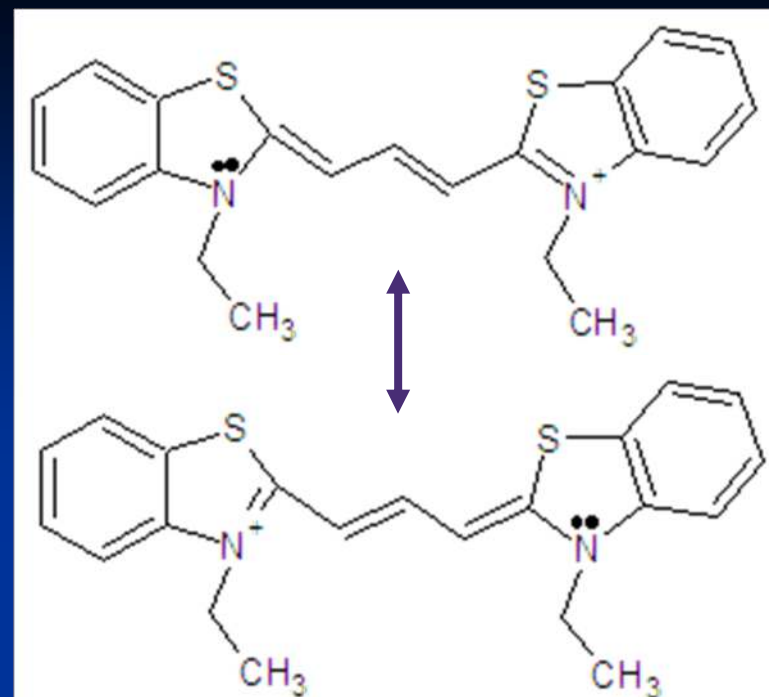
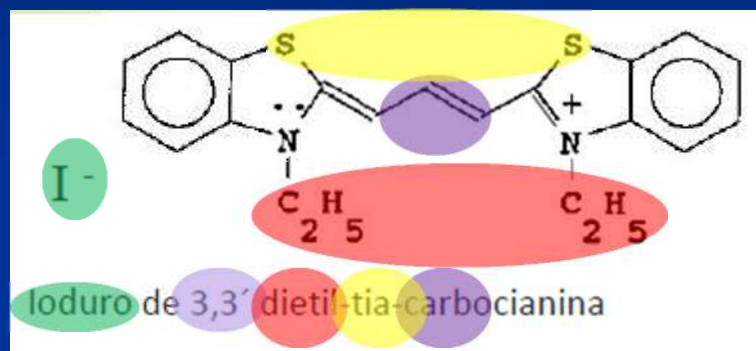


Longitud (L) de la cadena: proporcional al
número de Cs y Ns

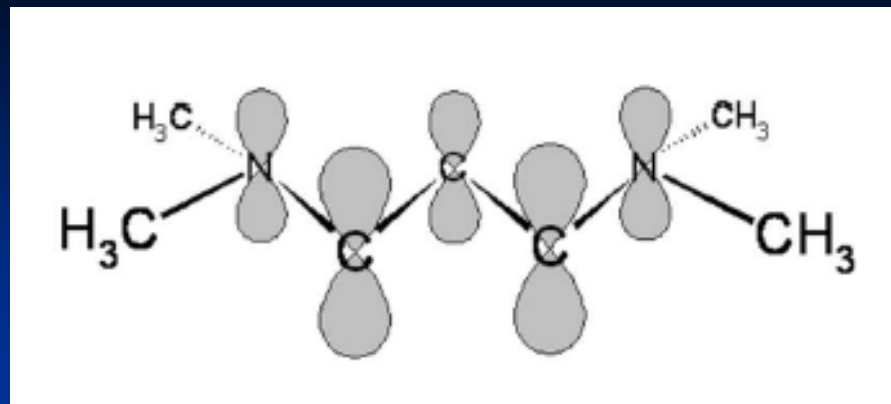
R: H, CH₃, CH₃CH₂, anillos, etc.

Posición (λ) e intensidad (A) de la banda de absorción son funciones crecientes de L,
 λ , A(L). Son poco dependientes de R

Moléculas conjugadas. cianinas



3,3'-diethylthiacarbocyanine (p=5, N=8)
3,3'-diethylthiadibocarbocyanine (p=7, N=10)
3,3'-diethylthiatricarbocyanine (p=9, N=12)

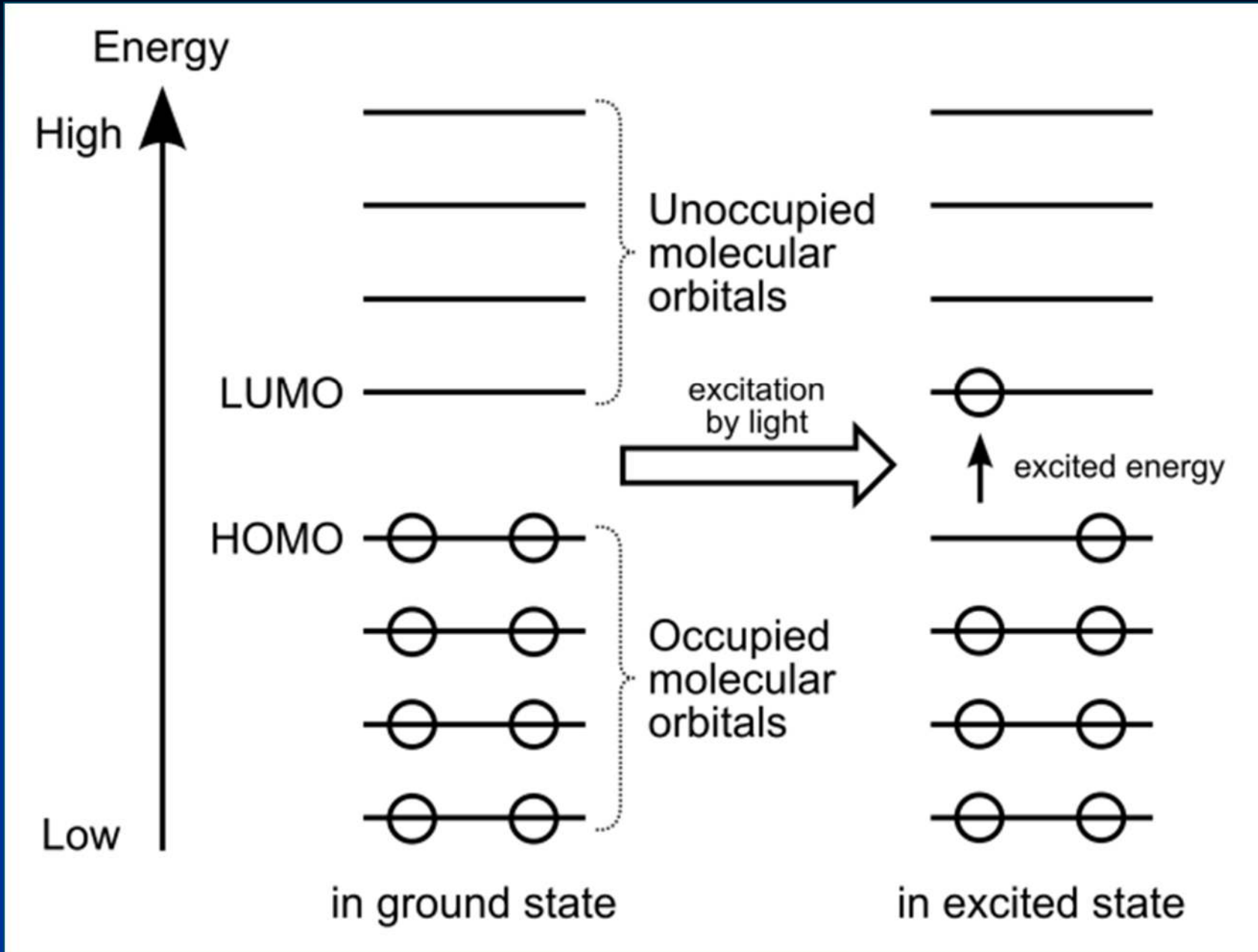


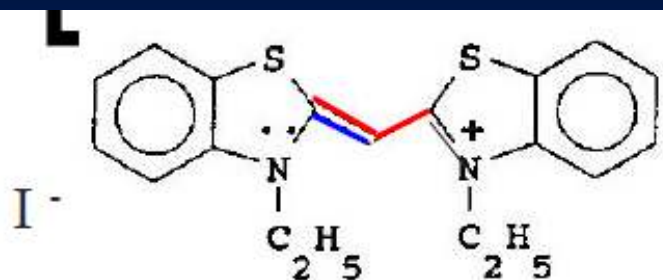
Los electrones se mueven casi libremente por los orbitales π , a lo largo de la cadena.

Hay $p=8$ electrones pi en esta cianina; $p_C=5$ ($p_C=n_C \cdot 1$) y $p_N=3$ ($p_N=n_N \cdot 1.5$).
Están prácticamente deslocalizados.

$$p = p_C + p_N = n_C + n_N \cdot 1.5 = p_C + 3 = 8$$

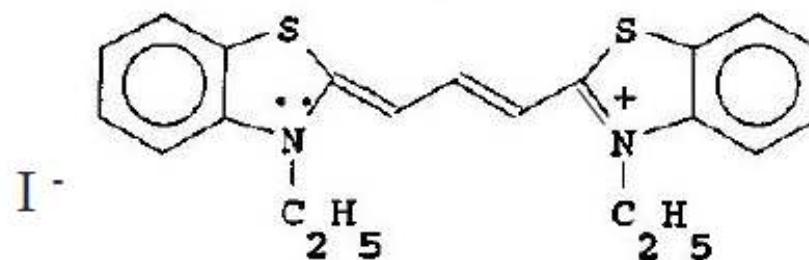
Irradiación con luz UV [®] absorción [®] transiciones a π^* (HOMO [®] LUMO)





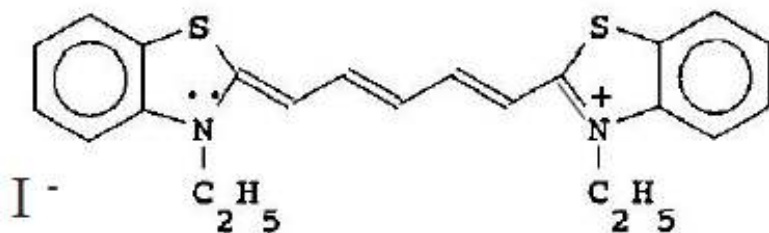
Ioduro de 3,3' dietil-tia-cianina

$P = 3$ (N° de carbonos en la cadena conjugada)



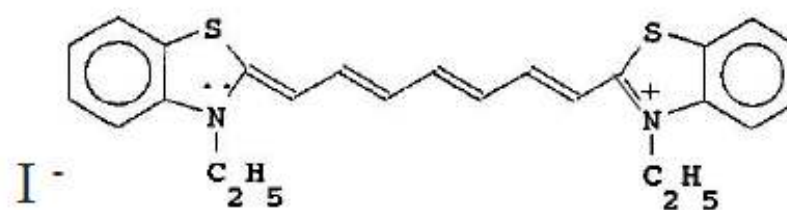
Ioduro de 3,3' dietil-tia-carbocianina

$P = 5$



Ioduro de 3,3' dietil-tia-dicarbocianina

$P = 7$



Ioduro de 3,3' dietil-tia-tricarbocianina

$P = 9$

Cada segmento representa un enlace simple donde participan $2 e^-$

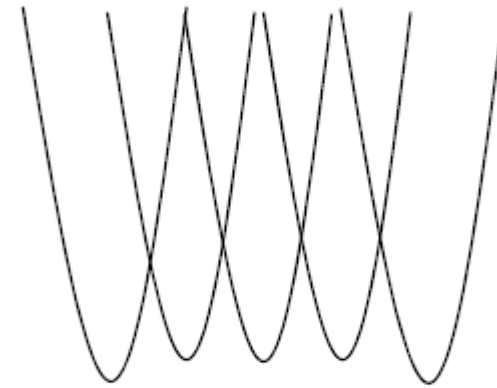
Los enlaces simples son enlaces σ

En los enlaces dobles hay además un enlace π

Hamiltoniano para el electrón i:

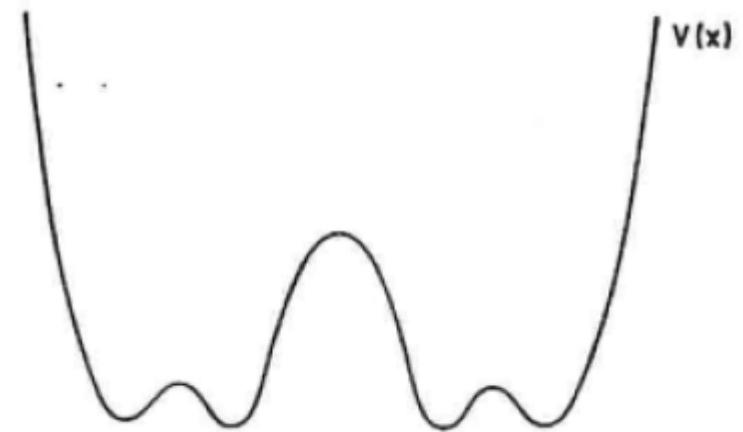
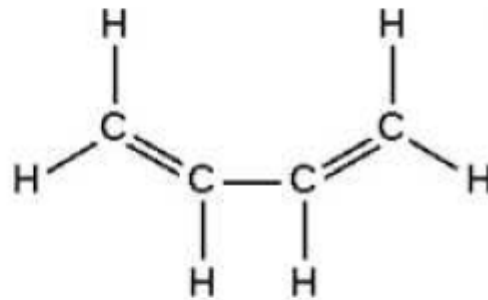
$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_n \frac{e^2 Z_n}{4\pi\epsilon_0 r_{in}}$$

No tiene solución exacta.



cianina

Molécula de butadieno



Modelo de análisis: el pozo infinito de potencial unidimensional infinito
¿Por qué este potencial ?

- 1- Los electrones π se mueven más o menos libremente a lo largo de la cadena.
- 2- Los electrones π están confinados (no tenemos ningún dato experimental que indique lo contrario (aunque no es cierto). Se analizará con cuidado.
- 3- Los electrones π se mueven, esencialmente, en 1D.
- 4- Es el modelo más simple que conocemos (compatible con el sistema).

IMPORTANTE:

Los modelos científicos son sólo eso, **modelos**: representaciones de la realidad (la cual no conocemos), sólo válidos en tanto son capaces de explicar los experimentos que hacemos y sólo hasta que un resultado lo contradiga.

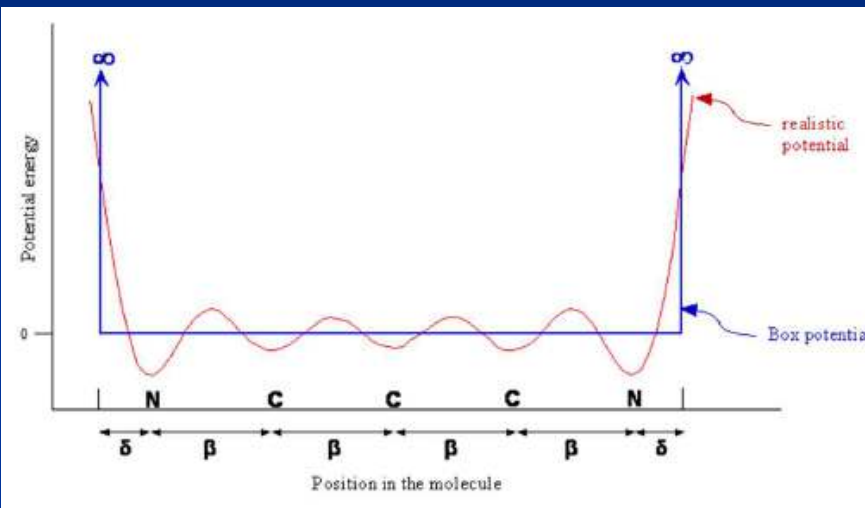
Cuando un resultado los contradice ¿lo tiramos?...No, los mejoramos generamos uno nuevo que los contiene (o lo tiramos).

¿Como modelaremos la energía potencial para los electrones π ?

1- Supondremos que la cadena de Cs y Ns forma una caja unidimensional de longitud L' para los electrones π .

2- La energía potencial V oscila a lo largo de la cadena, pero dichas oscilaciones serán ignoradas. El modelo entonces supone $V = \text{constante}$ entre 0 y L' . Supondremos $L' = L$

3- V crece abruptamente en los extremos de la cadena. Lo modelaremos suponiendo $V \rightarrow \infty$ en $x = 0$ y $x = L$.

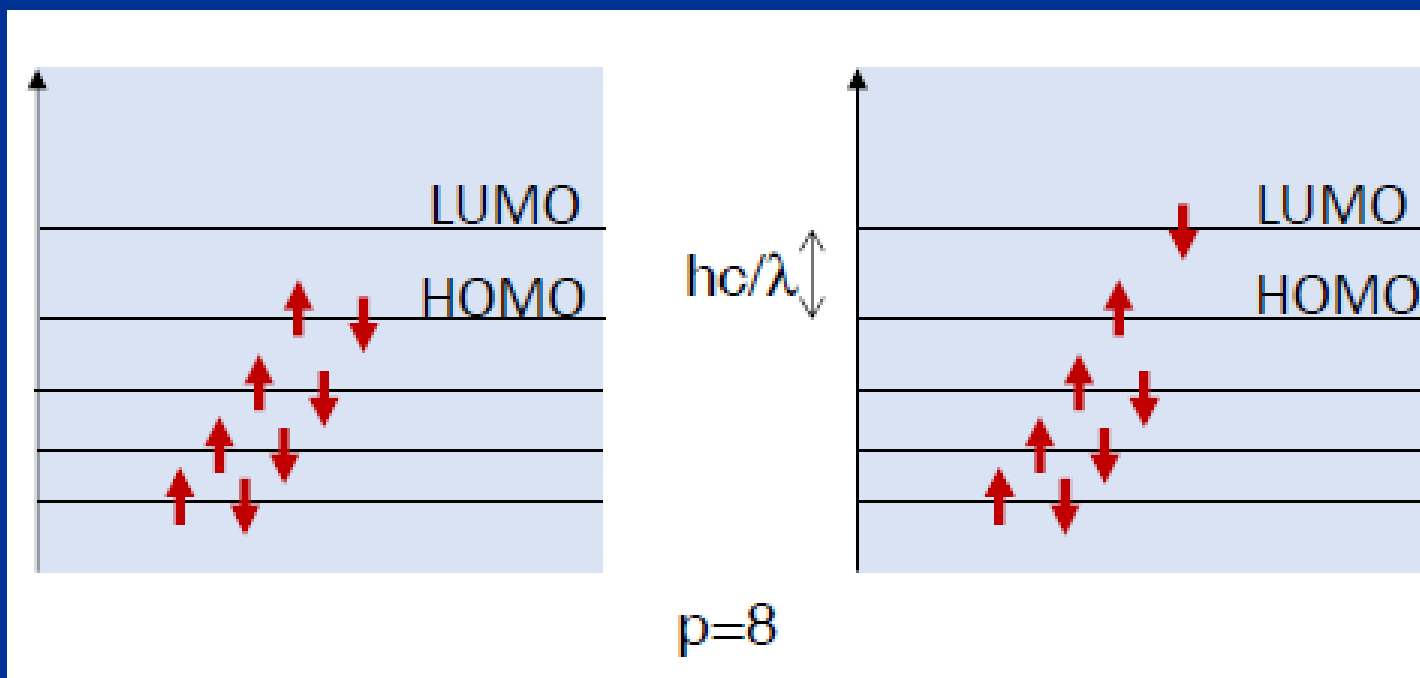


4- Obtendremos las autofunciones electrónicas y los autovalores de la energía.

5- Calcularemos la diferencia de energía entre los estados LUMO y HOMO y λ que corresponde a la transición.

1- Tengo que distribuir $N=p+3$ electrones en $n=N/2$ niveles el último nivel ocupado es HOMO y el primero desocupado es LUMO.

2- La transición se produce (si las reglas de selección lo permiten) entre HOMO y LUMO

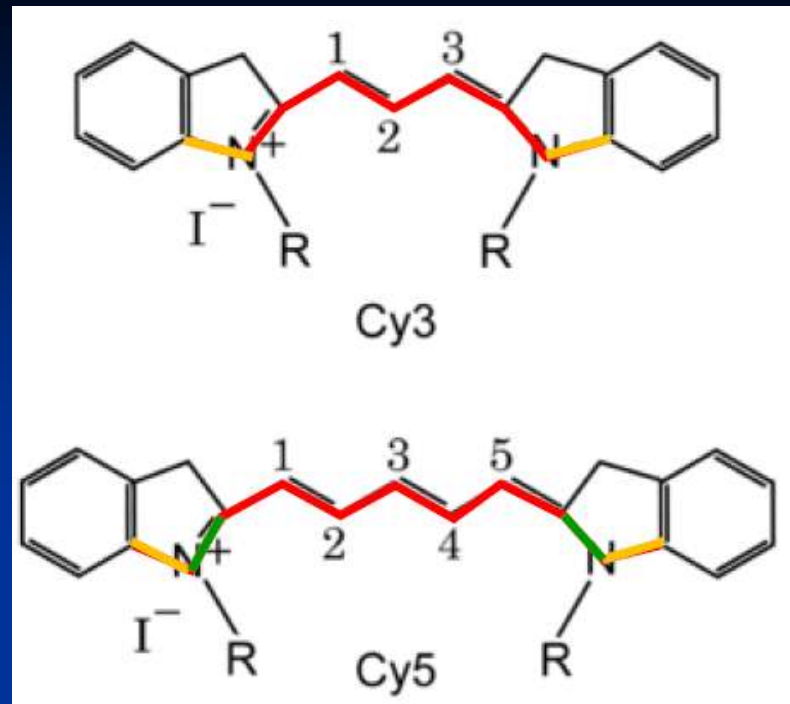


Sobre la longitud de la caja de potencial.

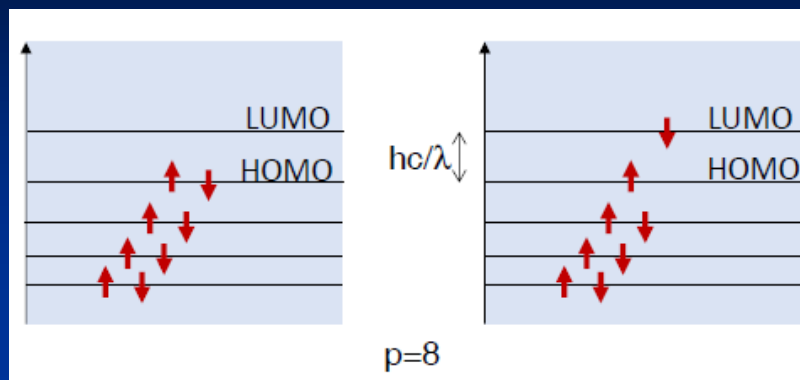
1- simplificar y considerar todas las distancias Iguales: $L = (nC+1)*b$

$L = (nC-1)*\beta + 2*d$; consistencia en el valor de b , dependencia de β con los grupos terminals (R)

R.S. Moog. (J. Chem Educ. 1991, 68, 506-508.)



Espectroscopía asociada al modelo de partícula en la caja



$$\Delta E_{\text{estados}} = E_f - E_i = E_{\text{foton}} = h\nu$$

Para este caso

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu = (n_f^2 - n_i^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(n_f^2 - n_i^2)}; \quad n_i = 4, n_f = 5 \rightarrow \lambda = \frac{8mcL^2}{9h}$$

Espectroscopía asociada al modelo de partícula en la caja

En términos del número de electrones π

$$n_i = \frac{p}{2}, n_f = \frac{p}{2} + 1$$

$$n_f^2 - n_i^2 = p + 1$$

$$\Delta E_{\text{estados}} = (p + 1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad \lambda = \frac{8mcL^2}{h(p + 1)}$$

Espectroscopía asociada al modelo de partícula en la caja

$$\text{usando } \begin{array}{l} L = (n_c - 1)\beta + 2\delta \\ p = n_c + 3 \end{array} \quad \Rightarrow \quad L = (p - 4)\beta + 2\delta$$

$$\lambda = \frac{8mc[(p - 4)\beta + 2\delta]^2}{h(p + 1)}$$

$$\text{si } \delta = \beta$$

$$\lambda = \frac{8mc(p - 2)^2\beta^2}{h(p + 1)}$$

Espectroscopía asociada al modelo de partícula en la caja

$$\lambda = \frac{8mc[(p-4)\beta + 2\delta]^2}{h(p+1)}$$

si $\delta = \beta$

$$\lambda = \frac{8mc(p-2)^2\beta^2}{h(p+1)}$$

Análisis del modelo (a priori):

1. Predice un aumento de λ con la longitud de cadena
2. Sólo depende del valor de "a" (longitud de enlace conjugado)
3. No incluye química (no hay ningún parámetro que permita distinguir OXO de TIA)
4. Sirve ?? → experimento

Espectrofotómetro Ocean Optics



$\lambda = 200-850 \text{ nm}$

Tiempo integración 3.8 ms – 10 seconds

Toshiba TCD1304AP Pixel Number : 3648
 Pixel Size : $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$

Relación señal:ruido = 300:1

Red de difracción: 600 lines/mm, set to 200-850 nm
(blazed at 300 nm)

Ranura = $25 \mu\text{m}$

Resolución = 1.5-2.3 nm FWHM

Familia colorante	Heteroátomo R	Cadena x	Nombre	Abreviatura
1	O	1	3,3'-dietiloxacarbocianinas	DOC
	O	2	3,3'-dietiloxadicarbocianinas	DODC
	O	3	3,3'-dietiloxatricarbocianinas	DOTC
2	S	1	3,3'-dietiltiacarbocianinas	DTC
	S	2	3,3'-dietiltiadicarbocianinas	DTDC
	S	3	3,3'-dietiltiatricarbocianinas	DTTC

5, 7, y 9 C, respectivamente.

Ejemplo 2: El oscilador armónico.

Ya sabemos que para un oscilador armónico, la energía potencial tiene la forma $1/2kx^2$.
Por lo tanto, la ecuación a resolver tiene la forma:

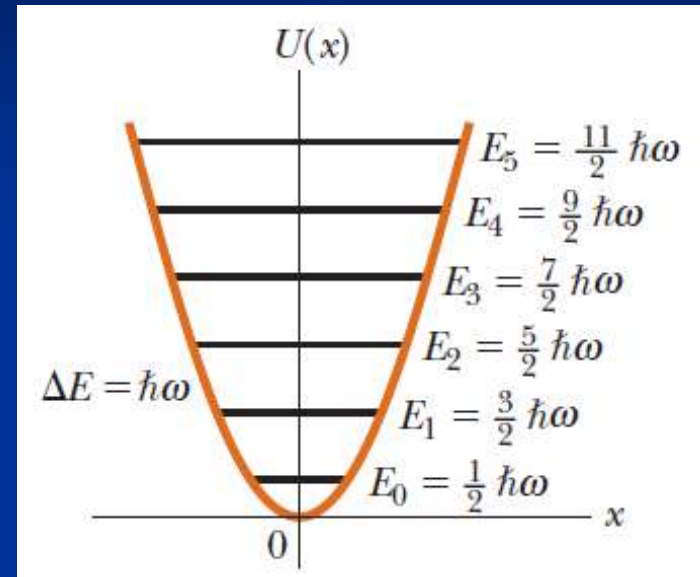
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \Psi = E\Psi$$

No vamos a resolver la ecuación. La energía está cuantizada y tiene la forma:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

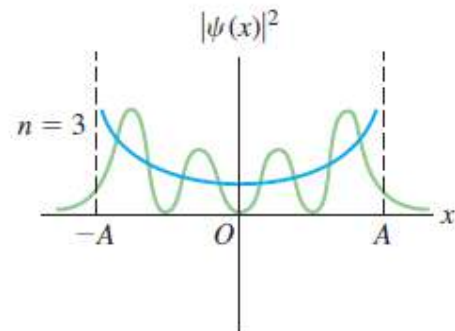
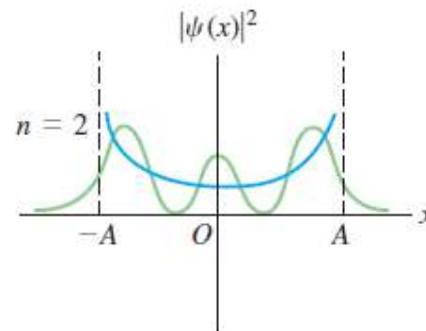
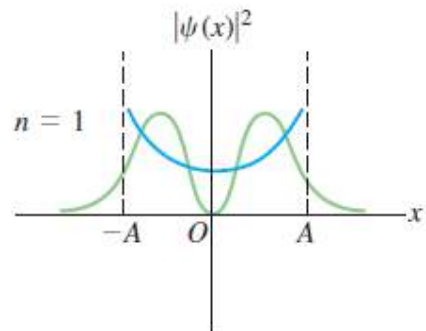
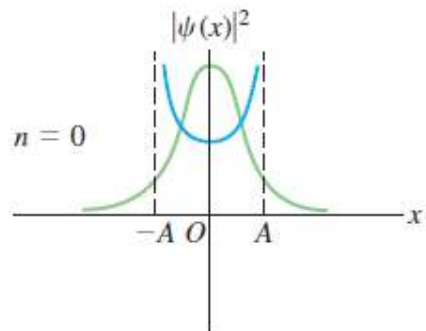
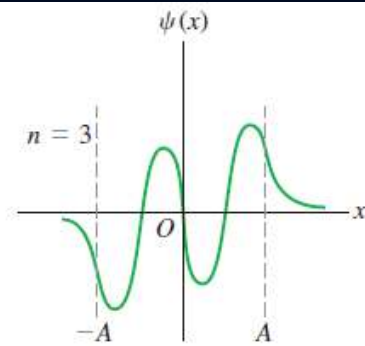
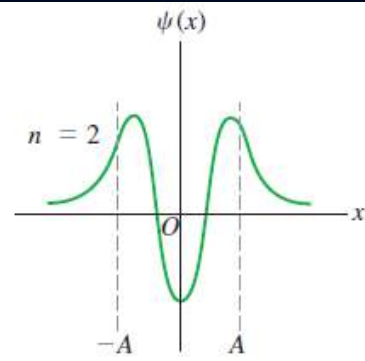
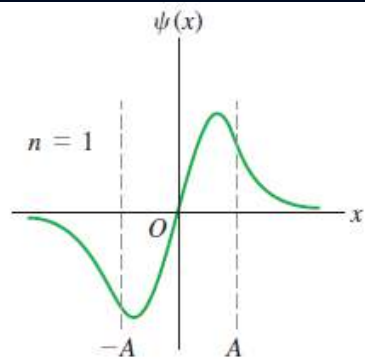
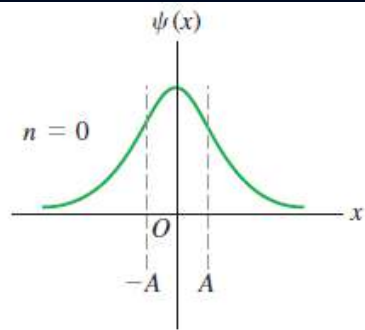
Nuevamente, la energía mínima es mayor que cero. En tres dimensiones:

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega$$

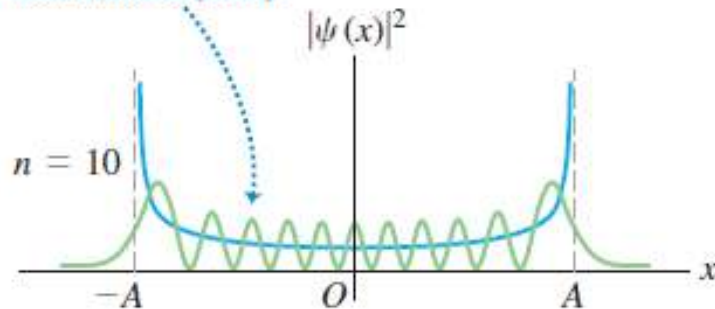


Los niveles de energía son múltiplos de $\hbar\omega$, como Planck supuso en 1900.

n	E_n	$\psi_n(x)$
0	$\frac{1}{2}\hbar\omega$	$\psi_0(x) = (a/\sqrt{\pi})^{1/2} e^{-a^2 x^2/2}$
1	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	$\psi_1(x) = (a/2\sqrt{\pi})^{1/2} 2ax e^{-a^2 x^2/2}$
2	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	$\psi_2(x) = (a/8\sqrt{\pi})^{1/2} (4a^2 x^2 - 2) e^{-a^2 x^2/2}$
3	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	$\psi_3(x) = (a/48\sqrt{\pi})^{1/2} (8a^3 x^3 - 12ax) e^{-a^2 x^2/2}$

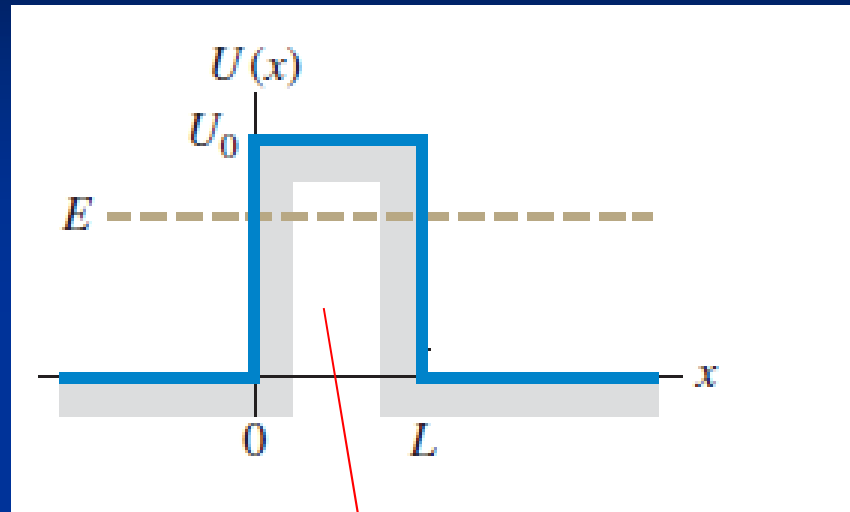


Cuanto mayor sea el valor de n , la distribución de probabilidad mecánico-cuántica (verde) se acercará más a la distribución de probabilidad newtoniana (azul).



Ejemplo 3: penetración a través de una barrera de potencial.

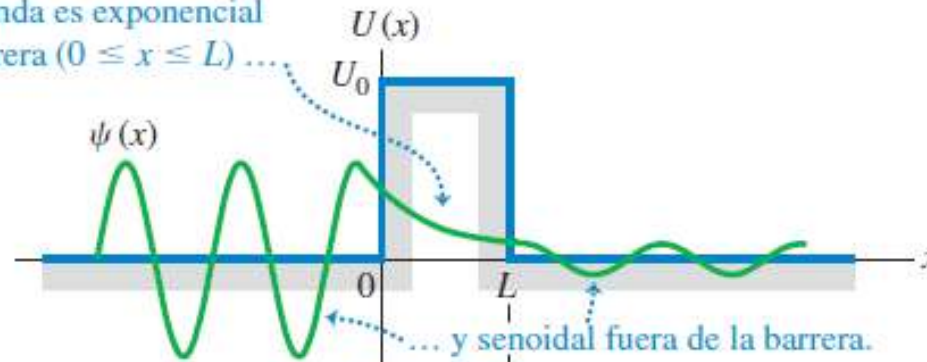
Consideremos un potencial de la forma:



Región prohibida
clásicamente
(energía cinética negativa).

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, la partícula se puede mover entre $-\infty$ y 0 y entre L y ∞ , pero no puede “saltar de la región I a la región III..”

La función de onda es exponencial dentro de la barrera ($0 \leq x \leq L$)



La función y su derivada (su pendiente) deben ser continuas en $x = 0$ y $x = L$, por lo que funciones senoidal y exponencial se deben juntar uniformemente.

$$\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \psi_2 = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}, \quad \psi_3 = A'e^{ikx},$$

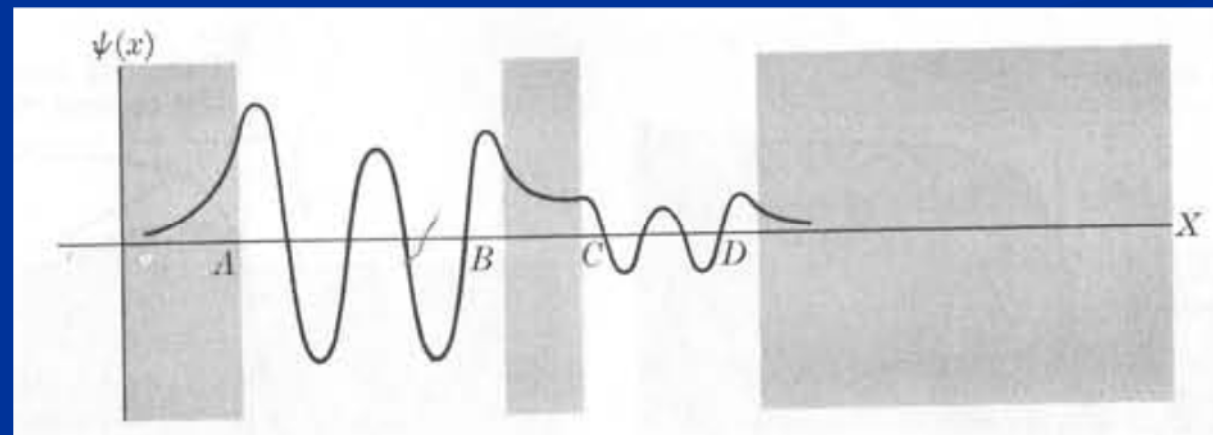
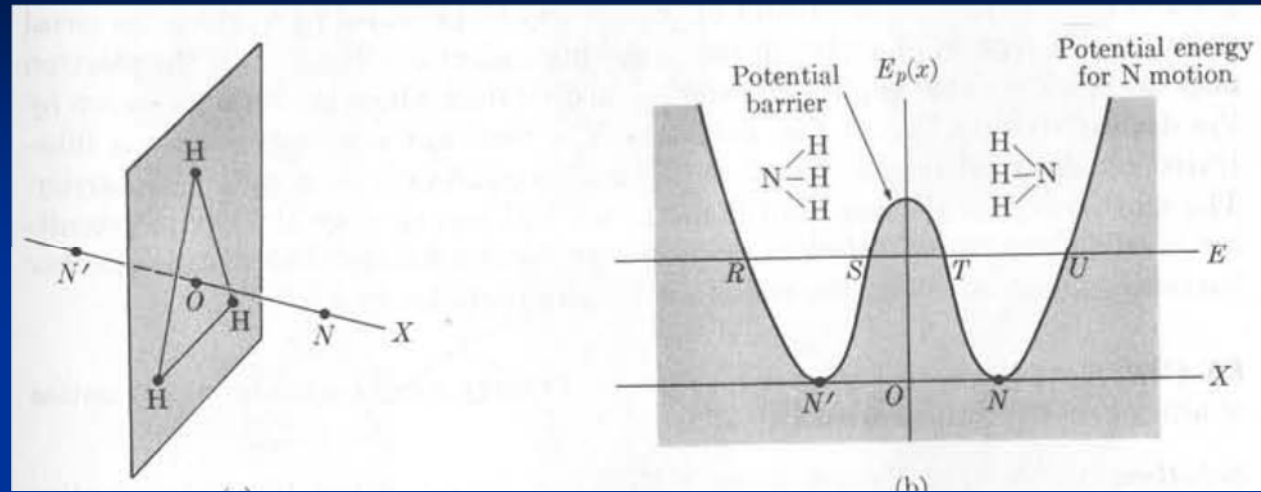
Existe una posibilidad no nula de transmisión!!!!!!

$$T = Ge^{-2\kappa L} \quad \text{donde} \quad G = 16 \frac{E}{U_0} \left(1 - \frac{E}{U_0}\right) \quad \text{y} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

(probabilidad de tunelamiento)

La probabilidad disminuye rápidamente al aumentar el ancho L de la barrera. También depende en forma crítica de la diferencia de energía $U_0 - E$, que representa la energía cinética adicional que necesitaría la partícula para subir y pasar sobre la barrera, en un análisis newtoniano.

El potencial es muy simplificado, pero es una primera aproximación a potenciales que se dan en la naturaleza, como en el caso de la molécula de amoníaco.



Para en NH_3 , tendremos como solución:

