

LECCIÓN 3. MOVIMIENTO DE TRASLACIÓN.

Objetivos de la Lección.

Introducción. Solución de la ecuación de Schrödinger con energía potencial constante. La partícula libre. Partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas. Partícula en una caja bidimensional: Degeneración del sistema. Partícula en una caja de potenciales de paredes asimétricas: Efecto túnel.

Apéndice 3.1: Modelo de la caja de potenciales de paredes infinitas aplicado a moléculas conjugadas.

Apéndice 3.2: Gotas Cuánticas.

Apéndice 3.3: Microscopía de efecto túnel.

Cuestiones. Problemas.

OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

En esta lección se pretende introducir el estudio de sistemas cuánticos con ejemplos sencillos. Se analizará la función de estado de partículas sometidas a campos de potenciales cero o constantes, comparando las predicciones de la dinámica Cuántica con la dinámica Clásica.

Se intenta poner de manifiesto:

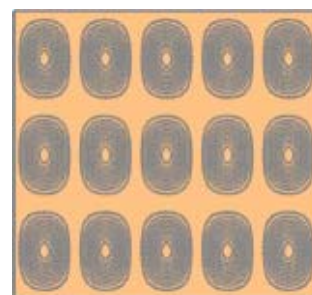
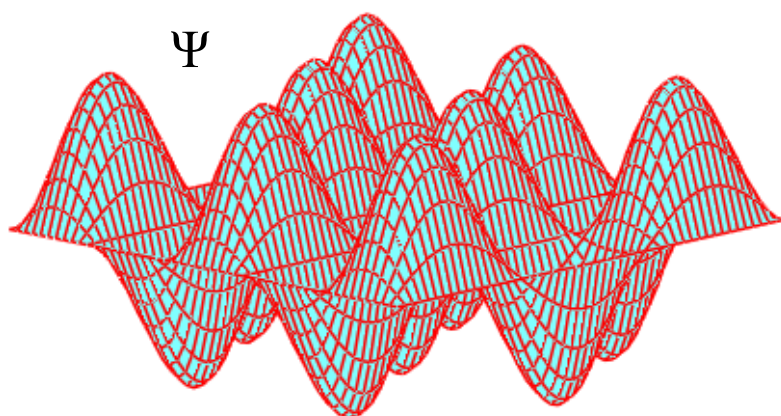
Las razones por las que aparecen los números cuánticos.

La existencia, en cualquier sistema, de una energía mínima diferente de cero.

La relación entre números cuánticos y las coordenadas de un sistema.

La relación entre degeneración de un sistema y su simetría.

Por último se aplicarán los conceptos anteriores para explicar el efecto Túnel y se comentarán otras posibles aplicaciones.



INTRODUCCIÓN

La Mecánica Clásica nos describe el movimiento de un cuerpo macroscópico cuando le comunicamos cierta cantidad de energía cinética. En las condiciones de la tierra los cuerpos macroscópicos disipan dicha energía cinética a consecuencia del rozamiento, y la transforman en energía térmica, de forma que el al ambiente se calienta y el movimiento cesa, a no ser que mantengamos la fuerza impulsora sobre el cuerpo de forma constante, en cuyo caso el movimiento se mantiene.

Imaginemos que una molécula de un gas se comporta como un cuerpo clásico. Tras comunicarle una cierta energía cinética, esta debería disiparla por rozamiento con el resto de las moléculas que le rodean, de forma que al cabo del tiempo la molécula perdería toda su energía cinética cayendo al suelo por la acción de la gravedad. Pero las moléculas de un gas no sufren este proceso, no se caen al suelo. Las moléculas de un gas parecen estar impulsadas constantemente por una fuerza que mantiene su movimiento. Esta fuerza impulsora, no es sino la energía interna de las moléculas, de la cual una de sus componentes es la energía cinética. Asimismo, el valor promedio de esta energía cinética es $3k_B T/2$, y claramente posee origen térmico.

Ya se comentó en la primera lección, que las moléculas en estado gaseoso almacenan energía en forma de energía cinética y de rotación, mientras que los átomos o moléculas que forman los sólidos lo hacen en forma de energía de vibración. La Mecánica Clásica es incapaz de explicar el movimiento de los cuerpos de tamaño reducido, como son las moléculas. Así, la Mecánica Clásica predice que un cuerpo puede tener energía cero, y que le podemos comunicar cualquier cantidad de energía de forma continua. Por contra, la evidencia experimental nos muestra que una molécula nunca pueden tener energía cero, y que solo pueden aceptar o desprender energía de forma discontinua, es decir a saltos, como se pone en evidencia por la existencia de los diferentes tipos de espectroscopías (IR, microondas, UV-visible).

El estudio de la dinámica cuántica es necesario, aunque solo sea de forma superficial, para conocer la estructura energética de las moléculas y de que formas estas almacenan e intercambian energía. En las tres lecciones siguientes vamos a estudiar los movimientos de traslación, de vibración y de rotación de las moléculas, lo que nos permitirá deducir la estructura de estos modos energéticos. Las moléculas pueden almacenar energía de otro modo, basado en la energía de tipo coulombiano existente entre las cargas negativas del electrón y positivas del núcleo. A esta energía se le denomina energía electrónica, y al estudio de esta energía le dedicaremos el resto de la asignatura.

La ecuación de Schrödinger es la ecuación fundamental de la naturaleza, $H\psi = E\psi$, y es aplicable a cualquier sistema físico, incluidos los macroscópicos, englobando en estos casos la mecánica clásica y la mecánica ondulatoria

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCRÖDINGER CON ENERGÍA POTENCIAL CONSTANTE

Supóngase la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} + P \frac{dY}{dx} + QY = 0 \quad (3.1)$$

Donde P y Q son constantes. Esta ecuación diferencial tiene como solución general la función $Y = ce^{sx}$, donde a su vez c y s son constantes. Teniendo en cuenta que $dY/dx = sY$, podemos escribir:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} + P \frac{dY}{dx} + QY = s^2Y + sPY + QY = 0 \quad (3.2)$$

Dividiendo por Y se obtiene la ecuación de segundo grado:

$$s^2 + sP + Q = 0 \Rightarrow s_1 = \frac{-P + \sqrt{P^2 - 4Q}}{2} \quad s_2 = \frac{-P - \sqrt{P^2 - 4Q}}{2} \quad (3.3)$$

por lo que la solución general será de la forma

$$Y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (3.4)$$

La ecuación de Schrödinger en una dimensión tiene la misma forma que la ecuación diferencial anterior, $H\psi = E\psi$, donde $H = T + V$, y $T = P^2/2m$, siendo P el momento lineal :

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (3.5)$$

En efecto, esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{(E - V)2m}{\hbar^2} \psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2 \psi = 0 \quad (3.6)$$

Donde hemos llamado $\alpha^2 = (E - V)2m/\hbar^2$. Siempre que la energía potencial V no dependa de la posición x , es decir, siempre que la energía potencial sea constante ($V = \text{cte}$), α^2 será constante. En este caso, y si comparamos esta ecuación con la (3.1) tendremos que $P = 0$ y que $Q = \alpha^2$. Los coeficientes s_1 y s_2 , serán por lo tanto

$$s^2 + \alpha^2 = 0 \Rightarrow s_1 = +\sqrt{-\alpha^2} \quad s_2 = -\sqrt{-\alpha^2} \quad (3.7)$$

Si $\alpha^2 < 0$, o lo que es lo mismo, si $E < V$, tendremos que s_1 y s_2 , son reales, $s_1 = +\sqrt{-\alpha^2} = \sqrt{|\alpha|^2} = |\alpha|$, y $s_2 = -|\alpha|$. Pero si $\alpha^2 > 0$, o sea $E > V$, los valores de s_1 y s_2 , son imaginarios, $s = \pm i\alpha$. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \psi &= c_1 e^{|\alpha|x} + c_2 e^{-|\alpha|x} & \text{para } E < V \\ \psi &= c_1 e^{i\alpha x} + c_2 e^{-i\alpha x} & \text{para } E > V \end{aligned} \quad (3.8)$$

dónde $|\alpha| = \sqrt{|(E - V)2m|/\hbar}$. Los valores de c_1 y c_2 se determinan en función de las condiciones frontera de cada sistema particular.

LA PARTÍCULA LIBRE

Supongamos una partícula que solo posee energía cinética, $V(x) = 0$. En este caso $E > V$ y $\alpha^2 = 2mE/\hbar^2 > 0$, por lo que:

$$\begin{aligned}\Psi &= c_1 e^{i\alpha x} + c_2 e^{-i\alpha x} = c_1 \cos(\alpha x) + i c_1 \sin(\alpha x) + c_2 \cos(\alpha x) - i c_2 \sin(\alpha x) = \\ &= (c_1 + c_2) \cos(\alpha x) + i(c_1 - c_2) \sin(\alpha x) = A \cos(\alpha x) + B \sin(\alpha x)\end{aligned}\quad (3.9)$$

Las dos soluciones, exponencial o trigonométrica, son equivalentes, aunque es necesario no olvidar que B es imaginario. El cálculo de los coeficientes c_1 y c_2 , ó A y B debe realizarse a partir de las condiciones frontera de cada problema considerado. Sin embargo, para una partícula libre no hay restricciones en su movimiento, lo que se traduce en que A y B no pueden ser determinados, ya que no existen condiciones fronteras.

Para una partícula libre las funciones dadas mediante la ecuación anterior deben ser interpretadas con sumo cuidado. En este caso, como $V=0$, $H = T = p_x^2/2m$, por lo que, $[T, p_x] = [H, p_x] = 0$. Como estos operadores conmutan, debe existir un conjunto completo de funciones propias comunes a H y a p_x , aunque no sabemos si todas las funciones Ψ de la ecuación (3.9) lo son. Supongamos que $c_2 = 0$, en esta caso, la función de onda será: $\Psi_1 = c_1 e^{i\alpha x}$. Esta función si es función propia del momento lineal p_x , en efecto:

$$p_x \Psi_1 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) c_1 e^{i\alpha x} = \left(\frac{\hbar i \alpha}{i} \right) c_1 e^{i\alpha x} = \hbar \alpha \Psi_1 \quad \Rightarrow \quad H \Psi_1 = \frac{p_x^2}{2m} \Psi_1 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \Psi_1 = E \Psi_1 \quad (3.10)$$

El autovalor del momento p_x es $\hbar \alpha$, y el de la energía $E = (\hbar \alpha)^2/2m = p_x^2/2m$. Supongamos ahora que $c_1 = 0$, y llamemos $\Psi_2 = c_2 e^{-i\alpha x}$, esta función también es función propia de p_x :

$$p_x \Psi_2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) c_2 e^{-i\alpha x} = - \left(\frac{\hbar i \alpha}{i} \right) c_2 e^{-i\alpha x} = -\hbar \alpha \Psi_2 \quad \Rightarrow \quad H \Psi_2 = \frac{p_x^2}{2m} \Psi_2 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \Psi_2 = E \Psi_2 \quad (3.11)$$

Estas dos funciones son funciones propias de p_x y por supuesto de H . Sus autovalores, con respecto a p_x son, $p_x = \pm \hbar \alpha$, y son degeneradas con respecto a H . El momento lineal es un vector, por lo que las funciones Ψ_1 y Ψ_2 corresponden a dos estados degenerados de la partícula con el mismo valor absoluto de momento, pero con direcciones contrarias. Por lo tanto, $c_2 = 0$, cuando la partícula se mueve en la dirección positiva del eje x , y $c_1 = 0$ cuando lo hace en la dirección negativa. Una partícula libre no modifica la dirección de su movimiento mientras no choque con un campo de potenciales, pero al ser $V = 0$, la partícula jamás cambia de dirección, por lo que la función de onda es, Ψ_1 o Ψ_2 , pero nunca la solución general, $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$. En efecto, cuando c_1 y c_2 son diferentes de cero, entonces:

$$p_x \Psi = p_x (\Psi_1 + \Psi_2) = \hbar \alpha \Psi_1 - \hbar \alpha \Psi_2 = \hbar \alpha (\Psi_1 - \Psi_2) \neq \text{cte} \Psi \quad (3.12)$$

En este caso, Ψ no es función propia de p_x , aunque sí lo es de H . En la función $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ no está especificada la dirección del movimiento, y cuando esto sucede se dice que el sistema está en un estado estacionario.

La partícula libre no puede ser estudiada en profundidad, tal como la planteamos aquí, téngase en cuenta, por ejemplo, que Ψ no posee cuadrado integrable al no poder restringir su movimiento a una región determinada del espacio. El problema de la partícula libre representa una situación ficticia, ya que en realidad no puede existir ninguna partícula que no interaccione con cualquier otra partícula en el Universo.

En Mecánica Cuántica las partículas libres, o más bien, aquellas que se desplazan en una dirección uniforme, son tratadas mediante un artificio matemático denominado *paquete de ondas*, para ello hay que utilizar la función de onda dependiente del tiempo. Por ejemplo si una partícula se mueve en la dirección positiva del eje x , con un momento p_x , se define la función, $\Psi = c \times \exp(ip_x x / \hbar) \times \exp(-iEt / \hbar)$. En un paquete de ondas existe una distribución estadística de momentos (partículas), que viene representada por la denominada función de forma $g(p)$. La función de onda del conjunto de partículas (*paquete de onda*) será $\Psi = \int g(p) \Psi dp$.

Con frecuencia a α se le denomina, vector de onda o número de onda. En primer lugar, tiene unidades de distancia⁻¹ (número de ondas). Las funciones de onda son periódicas, luego

$$\exp[i(\alpha x + 2\pi)] = \exp[i\alpha x] = \exp[i\alpha(x + \lambda)] \Rightarrow \alpha\lambda = 2\pi \Rightarrow \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.13)$$

Además como el momento es en realidad un vector, puede definirse en forma vectorial:

$$p_x = \pm \hbar \alpha \quad \vec{p}_x = \hbar \vec{\alpha} \quad (3.14)$$

Donde el signo va incluido en la dirección del vector.

LA PARTÍCULA EN UNA CAJA DE POTENCIALES DE PAREDES INFINITAS

Supongamos una partícula de masa m encerrada en un pozo de potenciales de paredes infinitas y de dimensiones a , siendo $V = 0$ en el interior del pozo, y $V = \infty$ en el exterior (ver Figura 3.1).

Este sistema, constituye un modelo muy simple de solución muy sencilla, pero de enorme utilidad. Así, este modelo puede ser utilizado para predecir las propiedades de; a) un gas de electrones en el interior de un metal o de un tubo de vacío, b) los electrones situados en orbitales moleculares deslocalizados, que surgen en aquellas moléculas que tienen dobles enlaces conjugados, c) los electrones en sistemas dependientes del tamaño como las nanopartículas y las gotas cuánticas. En los apéndices 3.1 y 3.2 se describen algunos de estos sistemas.

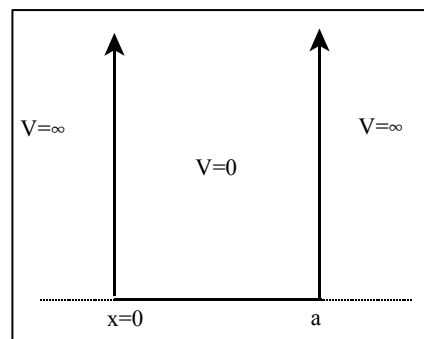


Figura 3.1

El operador energía que describe al sistema será

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{con} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{para } 0 > x > a \end{cases} \quad (3.15)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente ($H\Psi = E\Psi$), según vimos en la ecuación (3.8) será:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1 e^{|\alpha|x} + c_2 e^{-|\alpha|x} & \text{para } E < V = \infty \\ \Psi &= c_1 e^{i\alpha x} + c_2 e^{-i\alpha x} = A \cos(\alpha x) + B \sin(\alpha x) & \text{para } E > V = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde $\alpha^2 = (E - V)2m/\hbar^2$. En el exterior de la caja, es decir, para $0 > x > a$, la energía potencial es, $V = \infty$, por lo que, $\alpha^2 = -\infty$, luego $|\alpha| = +\infty$, y:

$$\Psi = c_1 e^{|\alpha|x} + c_2 e^{-|\alpha|x} = c_1 e^{\infty x} + c_2 e^{-\infty x} \quad (3.17)$$

Esta función no es imaginaria, por lo que la única forma de que la integral de Ψ^2 extendida a todo el espacio sea finita, tal como nos exige el primer postulado, es que $c_1 = c_2 = 0$, o lo que es lo mismo $\Psi = 0$, es decir, la partícula no existe fuera de la caja de potenciales. Este resultado coincide con la predicción de la Mecánica Clásica.

En el interior de la caja la solución es imaginaria, siendo en este caso $\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar$. La partícula en el interior de la caja experimenta múltiples cambios de dirección en su choque con las paredes, por lo que no es posible especificar la dirección del movimiento, es decir, c_1 y c_2 son diferentes de cero (estado estacionario).

Otra de las condiciones que debe cumplir Ψ , según el primer postulado, es que debe ser continua, luego, en las paredes de la caja ($x = 0$ y $x = a$), el valor de la función debe coincidir con el que posee en el exterior de la caja, $\Psi = 0$. Para $x = 0$, ($\cos(0) = 1$ y $\sin(0) = 0$), luego:

$$\Psi(x = 0) = 0 = A \cos(\alpha x) + B \sin(\alpha x) = A \cos(0) + B \sin(0) = A \quad (3.18)$$

Para que esta relación sea cierta, $A = 0$ para todo x . Por lo que, en general:

$$\Psi = B \sin(\alpha x) \quad (3.19)$$

En el otro extremo de la caja, $x = a$, también se cumple que $\Psi = 0$, luego

$$\Psi(x = a) = 0 = B \sin(\alpha a) \quad (3.20)$$

Para que esto sea cierto con $B \neq 0$, debe cumplirse que:

$$\alpha a = \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots \pm n\pi \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.21)$$

En este punto surge un número cuántico en nuestra solución, n , el cual solo puede tomar valores enteros, 1, 2, etc. Además, n no puede ser igual a cero, ya que de ser así, $\alpha a = 0$, y en este caso, o bien $a = 0$ y entonces la caja no existe, o bien $\alpha = 0$, lo que tampoco tendría sentido físico, ya que si $\alpha = 0$, entonces, $\Psi = B \sin(\alpha x) = B \sin(0) = 0$, para cualquier x , y por lo tanto no existe la función de onda.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial que posee infinitas soluciones matemáticamente aceptables, sin embargo, cuando se imponen condiciones frontera (paredes de potencial infinito), lo que confina a la partícula a una cierta región del espacio, y se exige la continuidad en la función de onda (primer postulado), solo son válidas algunas de las soluciones de dicha ecuación diferencial, fenómeno que se denomina cuantización.

Si sustituimos α por su valor ($\alpha^2 = 2mE/\hbar^2$) y despejamos la energía, se obtiene que:

$$E_n = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = \frac{(\pm n)^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2 2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2 2m 4\pi^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} = n^2 E_1 \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.22)$$

Donde hemos llamado $E_1 = \hbar^2/8ma^2$. La función de onda puede escribirse también mediante:

$$\begin{aligned} \psi &= B \sin(\alpha x) = B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) = B \sin\left(\sqrt{2m \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}} \frac{x}{\hbar}\right) = \\ &= B \sin\left(\frac{nh}{2a} \frac{2\pi x}{h}\right) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

El cálculo de la constante B se realiza normalizando la función,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1 = B^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = \frac{B^2 a}{2} \Rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (3.24)$$

lo que permite escribir:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.25)$$

En la Figura 3.2, se muestran las representaciones de Ψ para $n = 1, 2$ y 3 . Como puede verse, el número de nodos (veces que se hace cero) de la función de onda es $n+1$. Ψ está constituida por ondas estacionarias con nodos en la superficie de la caja.

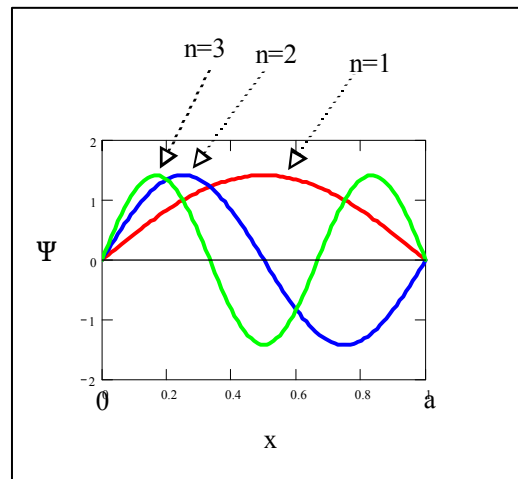


Figura 3.2

Las diferentes funciones de onda son ortogonales entre si. Hay que recordar que Ψ no tiene sentido físico por si misma. Lo que tiene sentido físico es $\Psi^*\Psi$ o, en nuestro caso, dado que la función es real, Ψ^2 . Esta función nos da la probabilidad de encontrar a la partícula en una determinada región del espacio.

En la Figura 3.3, se muestra la representación de Ψ^2 para algunos valores de n . Para $n = 1$, el máximo de probabilidad está en el centro de la caja, para $n = 2$, existe un nodo en dicho punto, es decir la probabilidad es cero. Para un valor cualquiera de n , existen $n+1$ nodos o puntos donde la probabilidad se hace cero, cuando $n \rightarrow \infty$, la curva es prácticamente continua, es decir, la probabilidad se hace prácticamente la misma en toda la caja, asemejándose el comportamiento al de una partícula clásica.

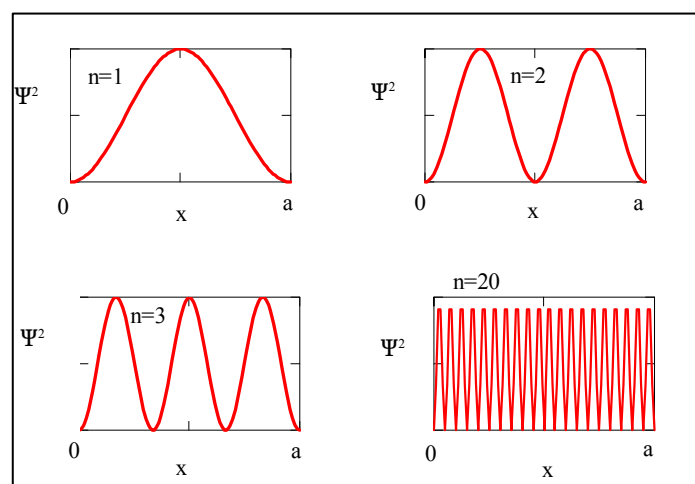


Figura 3.3

La probabilidad en forma de onda es una consecuencia de considerar el movimiento estacionario, es decir, surge cuando no está especificada la dirección en el movimiento de la partícula. La razón de semejante fenómeno se debe a la interferencia entre los desplazamientos hacia la derecha

y la izquierda de la partícula, de la misma forma que existen interferencias entre las ondas. Dicho fenómeno de interferencia ha sido observado en difracción de electrones.

La curva de probabilidad jamás puede ser utilizada para intentar describir el desplazamiento individual de una partícula, para este caso la mecánica cuántica no nos proporciona solución. La probabilidad de que da cuenta Ψ^2 , está referida al desplazamiento de un gran colectivo de partículas, donde se producen interferencias en el desplazamiento de éstas, o a la descripción estacionaria del movimiento de una partícula, donde también existen interferencias originadas por la indeterminación en la dirección del movimiento de la partícula.

Analicemos la energía de la partícula: para $n=1$, $E_1=h^2/8ma^2$, para $n=2$, $E_2=4h^2/8ma^2 = 4E_1$, para $n=3$, $E_3=9h^2/8ma^2 = 9E_1$,en general, $E_n = n^2 E_1$.

Los niveles de energía no están igualmente espaciados. Es de destacar que la menor energía posible de una partícula no es cero sino E_1 . Dado que no existe energía potencial ($V=0$), los valores de E_i representan la energía cinética de la partícula, y como el número cuántico n no puede ser cero, la energía cinética del sistema jamás puede ser cero. A la energía mínima del sistema se le denomina energía del punto cero, y aparece en todos los sistemas confinados en volúmenes finitos del espacio. La separación entre dos niveles consecutivos de energía viene dada por:

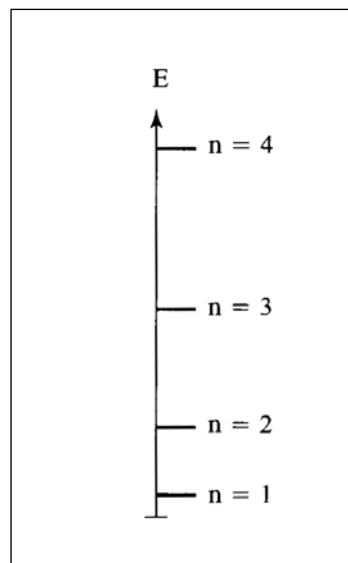


Figura 3.4

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] E_1 = (2n+1) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (3.26)$$

La separación entre dos niveles de energía consecutivos tiende a cero, cuando la anchura de la caja, o la masa de la partícula, tienden a infinito. En este caso el sistema se comporta de forma clásica, es decir la energía es prácticamente continua. En el caso contrario, una conclusión importante es que ΔE depende del tamaño del sistema, esto se pone de manifiesto en los ejemplos descritos en los apéndices 3.1 y 3.2, donde se observa dicho efecto, sea una molécula con dobles enlaces conjugados o una nanopartícula.

Una cuestión adicional es que la energía del sistema (ecuación 3.22) es energía cinética, y como tal, también puede ser representada mediante la forma clásica $mv^2/2$, donde v es la velocidad de la partícula. En sistemas con muchas partículas, por ejemplo las moléculas de un gas encerrado en un recipiente, no todas las moléculas tendrán la misma energía, sin embargo debe cumplirse que

$$\bar{E} = \frac{\sum E_n}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.27)$$

Donde N es el número total de moléculas y n el número cuántico del estado en el que se sitúa cada una.

PARTÍCULA EN UNA CAJA BIDIMENSIONAL: DEGENERACIÓN DEL SISTEMA.

La ecuación de Schrödinger para una partícula que se mueve en una caja de dos dimensiones de tamaño $a \times b$, tal que en el interior $V = 0$ y en el exterior $V = \infty$, tiene la forma:

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y) \quad (3.28)$$

Esta ecuación diferencial tiene solución de la forma $\Psi(x, y) = \Psi(x)\Psi(y)$, siendo la energía total del sistema $E = E_x + E_y$. La ecuación diferencial sobre cada coordenada puede ser resuelta de forma independiente, obteniéndose soluciones idénticas a las del apartado anterior, por lo tanto:

$$\Psi_{n_x, n_y} = \frac{2}{\sqrt{a}\sqrt{b}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad (3.29)$$

siendo la energía,

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \quad (3.30)$$

y donde n_x y n_y , son dos números cuánticos independientes, los cuales pueden tomar valores enteros 1, 2, 3, etc. Es de destacar como cada número cuántico aparece asociado a una coordenada del sistema. Este hecho es una propiedad general de cualquier sistema cuántico. Existirán tantos números cuánticos como coordenadas posea el sistema, si bien en ocasiones pueden aparecer más números cuánticos originados por alguna coordenada interna del sistema, como el spin.

La mayor parte de las cuestiones comentadas para el sistema monodimensional se siguen cumpliendo en el caso bidimensional. En la Figura 3.5 se muestra la representación de Ψ , y de Ψ^2 (como curvas de nivel), para $n_x = 1$ y $n_y = 2$, con $b=2a$. La representación se realiza utilizando la ecuación 3.29, dando valores a las coordenadas x - y y representando Ψ , o Ψ^2 , en el eje z .

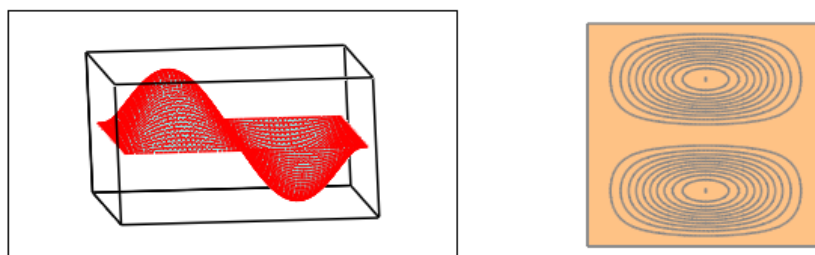


Figura 3.5

La energía de punto cero del sistema se obtiene cuando $n_x = n_y = 1$. En la primera página de esta lección se muestra un ejemplo con $n_x = 5$ y $n_y = 3$. Otros ejemplos se representan en la página web:

<http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL3b.htm>

En el sistema bidimensional, aparece además una propiedad nueva. Analicemos en profundidad el ejemplo de la Figura 3.5, para el cual $n_x=1$ y $n_y=2$, así como el estado en el que $n_x=2$ y $n_y=1$. Sus energías serán:

$$E_{1,2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} \right) \quad E_{2,1} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{4}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right) \quad (3.31)$$

Las energías de estos dos estados son diferentes dado que $a \neq b$. Pero, cuando $a=b$, la energía de ambos estados coincide, y se dice por lo tanto que son estados degenerados:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \Rightarrow E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5h^2}{8ma^2} \quad (3.32)$$

Las funciones de onda correspondientes son:

$$\Psi_{2,1} = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \quad \Psi_{1,2} = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \quad (3.33)$$

Estas funciones de onda pueden ser transformadas una en otra sin más que rotar los ejes 90° . La degeneración en el sistema ha surgido al suponer que la caja de potenciales es cuadrada. Puede afirmarse que la degeneración del sistema aparece debido al alto grado de simetría que este posee. Si la caja no es cuadrada la degeneración se rompe. Este fenómeno tiene lugar también en átomos y moléculas. La degeneración de los estados es el resultado del grado de simetría que posee el sistema.

PARTÍCULA EN UNA CAJA DE POTENCIALES DE PAREDES ASIMÉTRICAS: EL EFECTO TÚNEL

Consideremos una partícula en una caja de potenciales de espesor a , tal que las paredes sean asimétricas, una de potencial infinito y la otra finito (ver Figura 3.6). Con objeto de resolver la ecuación de Schrödinger debemos definir 3 regiones del espacio, de forma que a cada una de ellas le corresponderá una función de onda diferente. En la región I, $V = 0$, siendo Ψ_I la función en su interior. En la región II, $\Psi_{II} \neq 0$, ya que la energía potencial, $V = V_0$, es finita. Por último en la región III, dado que $V = \infty$, tendremos que $\Psi_{III} = 0$.

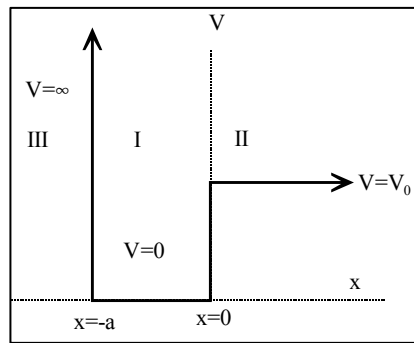


Figura 3.6

Además, vamos a suponer que $E < V_0$, es decir, solo nos interesan las soluciones en las que la partícula posee una energía total inferior a la energía de la altura de la barrera (V_0), y por lo tanto, según predice la mecánica clásica, quedaría atrapada en el pozo de potenciales. La solución a la ecuación de Schrödinger correspondiente será según la ecuación (3.8):

$$\begin{aligned} \text{Region I} \quad \Psi_I &= Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} & \text{con } \alpha &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \text{Region II} \quad \Psi_{II} &= Ce^{-\beta x} & \text{con } \beta &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned} \quad (3.34)$$

En la región II, debería aparecer además un término del tipo $De^{\beta x}$. Sin embargo, puede demostrarse que $D = 0$. En efecto, si D fuera diferente de cero, la función de onda total no poseería cuadrado integrable finito. Para simplificar adoptaremos desde el principio que $D = 0$ en nuestra solución (3.34).

Nótese que aunque $E < V_0$, Ψ no tiene porque ser cero en $x = 0$. Los postulados de la Mecánica Cuántica solo nos exigen que Ψ sea continua. Sin embargo en $x = -a$, la función si tiene que ser cero. Apliquemos entonces el primer postulado que nos dice que Ψ y su primera derivada deben de ser continuas, así para $x = -a$, debe cumplirse que $\Psi_I = \Psi_{III} = 0$:

$$\Psi_I(x = -a) = Ae^{-i\alpha a} + Be^{i\alpha a} = \Psi_{III}(x = -a) = 0 \quad (3.35)$$

por lo que despejando B en función de A :

$$B = -Ae^{-2i\alpha a} \quad (3.36)$$

De forma similar, para $x = 0$, $\Psi_I = \Psi_{II}$:

$$\Psi_I(x=0) = A + B = \Psi_{II}(x=0) = C \Rightarrow C = A + B = A(1 - e^{-2i\alpha a}) \quad (3.37)$$

Estas relaciones nos permiten eliminar B y C en las expresiones de la función de onda

$$\Psi = \begin{cases} \Psi_I = A(e^{i\alpha x} - e^{-i\alpha(2a+x)}) & \text{para } -a \leq x \leq 0 \\ \Psi_{II} = A(1 - e^{-2i\alpha a})e^{-\beta x} & \text{para } 0 \leq x \leq \infty \end{cases} \quad \begin{aligned} \alpha &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \beta &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned} \quad (3.38)$$

El cálculo de la constante A se efectúa normalizando la función:

$$\int_{-a}^0 \Psi_I^* \Psi_I dx + \int_0^{\infty} \Psi_{II}^* \Psi_{II} dx = 1 \quad (3.39)$$

Esta es una integral bastante compleja, que no resolveremos. Nos basta saber que A es una constante. Las expresiones anteriores nos definen la función de onda del sistema. Para calcular la energía vamos a aplicar la condición de que la primera derivada de la función de onda debe ser continua en el punto $x = 0$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Psi_I}{dx} \right)_{x=0} &= \left(\frac{d\Psi_{II}}{dx} \right)_{x=0} \\ \text{para } \Psi_I \parallel \left(\frac{d\Psi_I}{dx} \right)_{x=0} &= A(i\alpha e^{i\alpha x} - i\alpha e^{-i\alpha(2a+x)})_{(con x=0)} = A i \alpha (1 + e^{-2i\alpha a}) \\ \text{para } \Psi_{II} \parallel \left(\frac{d\Psi_{II}}{dx} \right)_{x=0} &= -A\beta(1 - e^{-2i\alpha a})e^{-\beta x}_{(con x=0)} = -A\beta(1 - e^{-2i\alpha a}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

igualando términos y eliminando A, se obtiene que:

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{1}{i} \frac{(1 - e^{-2i\alpha a})}{(1 + e^{-2i\alpha a})} = i \frac{(1 - e^{-2i\alpha a})}{(1 + e^{-2i\alpha a})} = -\tan(\alpha a) \quad (3.41)$$

Para deducir la última relación téngase en cuenta que $e^{-2ix} = \cos(2x) - i\sin(2x)$, que $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2(x)$, y que $\sin(2x) = 2\sin(x)\cos(x)$. Si sustituimos α y β por sus valores (ecuación 3.38), obtendremos que:

$$\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} = -\tan\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a\right) \quad (3.42)$$

Esta ecuación no tiene solución analítica, por lo que no es posible despejar E. Dicha ecuación hay que resolverla numéricamente en cada caso, pero es fácil ver que E no puede tomar cualquier valor, es decir que está cuantizada. Veamos un ejemplo, supondremos que $\sqrt{2m} \cdot a / \hbar = \pi$ (dicha relación debe tener unidades de (energía)^{-1/2}). Además supondremos que $V_0 = 10$ unidades arbitrarias de energía, en la misma escala anterior. En este caso, y recordando que solo estamos interesados en las soluciones del tipo $E < V_0$, tendremos que

$$\sqrt{\frac{E}{10-E}} = -\tan(\pi\sqrt{E}) \quad (3.43)$$

En la Figura 3.7 se muestra la representación de $E/(V_0-E)^{1/2}$ frente a E (línea roja, en la Figura $E = y$), y de $\tan(\pi E^{1/2})$ frente a E (puntos azules). Los puntos de cruce entre ambas curvas son las soluciones de la ecuación (3.43). Como se observa, existen tres soluciones que corresponden a $E = \{0.823, 3.263, 7.142\}$. Si se hubiesen utilizado valores de V_0 mayores, habríamos obtenido más soluciones, y al revés si V_0 fuese inferior.

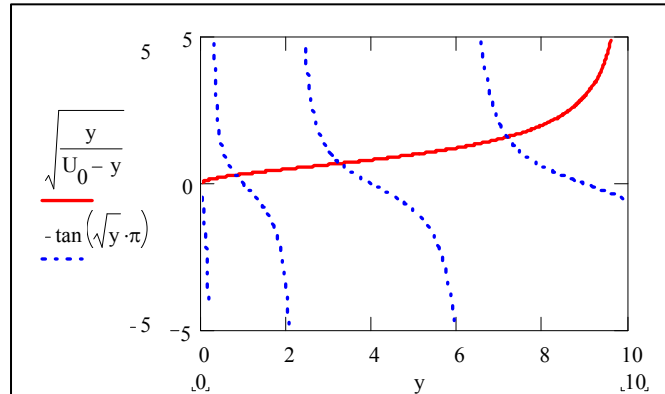


Figura 3.7

Lo interesante es que las soluciones están cuantizadas, solo son posibles tres estados con $E < V_0$, aunque no es posible encontrar números cuánticos sencillos, como en el caso de la partícula en la caja de potenciales de paredes infinitas. Este mismo problema lo tendremos con frecuencia más adelante. En la Figura 3.8 se muestra la representación de la probabilidad, $\Psi^* \Psi$, (línea roja) frente a x , para el ejemplo anterior.

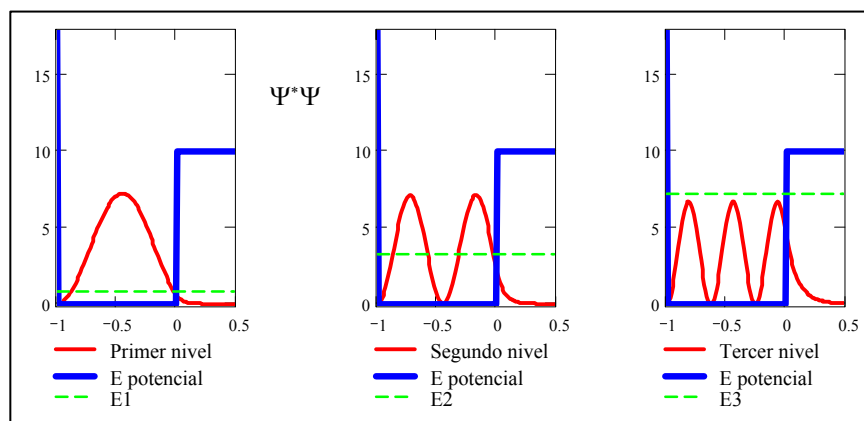


Figura 3.8

Como puede observarse, la probabilidad de encontrar la partícula para $x > 0$ es diferente de cero. La región del espacio $x > 0$ es una región prohibida para la partícula, desde el punto de vista clásico, ya que esta no posee energía suficiente como para vencer la barrera de energía potencial. Sin embargo, lo sorprendente de las predicciones de la Mecánica Cuántica es que la partícula si puede

situarse en dicha región del espacio a pesar de que $E < V_0$. A este fenómeno se le denomina efecto túnel. Una descripción detallada de este problema y de su solución se puede consultar en la página web: <http://www.uco.es/organiza/departamentos/quimica-fisica/quimica-fisica/MC/QFL3a.htm>

Vamos a suponer un perfil de energía potencial algo más complejo, como el de la Figura 3.9. Supondremos, como en el caso anterior, que $E < V_0$, por lo que, clásicamente, la partícula estará situada en uno de los dos pozos de energía potencial (regiones I y III). Para $x < 0$ y $x > 3a$, $\Psi = 0$, ya que la energía potencial es infinito.

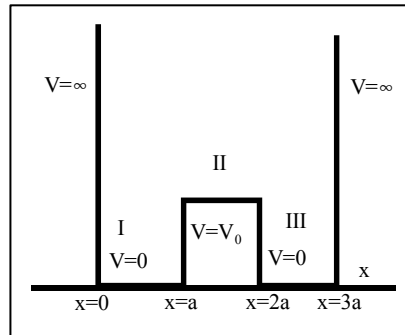


Figura 3.9

La solución de este sistema sabemos que tiene la forma:

$$\Psi = \begin{cases} \Psi_{\text{I}} = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} & \text{para } 0 \leq x \leq a \text{ y con } \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \Psi_{\text{II}} = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} & \text{para } a \leq x \leq 2a \text{ y con } \beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \\ \Psi_{\text{III}} = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x} & \text{para } 2a \leq x \leq 3a \end{cases} \quad (3.44)$$

Aplicando las condiciones de continuidad a la función y a su primera derivada, así como normalizando la función total, podemos obtener las 6 constantes, A, B, C, D, E y F, así como los valores de la energía. Dicho cálculo no se realizará debido a lo laborioso del álgebra necesaria. En la Figura 3.10 se representa la probabilidad de encontrar la partícula para uno de los estados cuánticos encontrados. Teniendo en cuenta que $E < V_0$, se observa que la partícula puede penetrar a través de la barrera de potencial pasando desde uno de los pozos de potencial al otro.

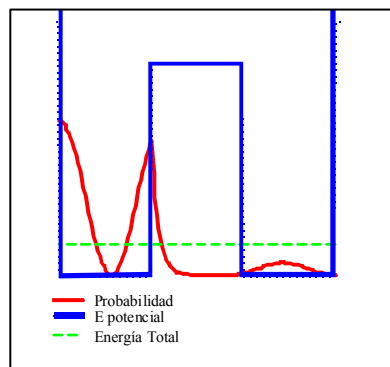


Figura 3.10

En óptica existe un fenómeno semejante; así, cuando la radiación electromagnética choca contra un medio semitransparente, parte de la radiación se refleja mientras que otra parte se transmite a través de dicho medio. Si A y F son las amplitudes de la radiación a ambos lados de la barrera, se define el coeficiente de transmisión a la magnitud $P = F^2/A^2$. En Mecánica Cuántica se define una magnitud equivalente, la probabilidad de transmisión de una partícula a través de una barrera de potencial con $V_0 > E$, como la relación $P = |F|^2/|A|^2$ (donde A y F son los coeficientes de la expresión 3.44). Puede demostrarse que:

$$P \propto \exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}\right] \quad (3.45)$$

Este coeficiente es proporcional a la probabilidad con que una partícula de masa m puede penetrar a través de una barrera de energía potencial $V_0 > E$, con espesor a . Dicha probabilidad será tanto mayor cuanto menor sean a , m y la diferencia $(V_0 - E)$. En óptica se define también la probabilidad de reflexión como $R = |B|^2/|A|^2$. De la misma forma que $P > 0$ cuando $E < V_0$, la Mecánica Cuántica predice que $R > 0$ cuando $E > V_0$, a este efecto se le denomina antitúnel o reflexión no clásica.

Supongamos dos estados energéticos R y P , que pueden representar reactivos y productos de una reacción química. Para que el proceso se dé de una forma clásica se necesita comunicar al sistema la energía suficiente como para vencer cierta barrera de energía potencial o energía de activación (ver Figura 3.11). Sin embargo, si la masa de la partícula es muy pequeña, y a y V_0 no son muy grandes, la probabilidad de que la partícula atraviese la barrera de energía potencial, a pesar de que no posee energía suficiente para ello, es decir por efecto túnel, puede ser diferente de cero.

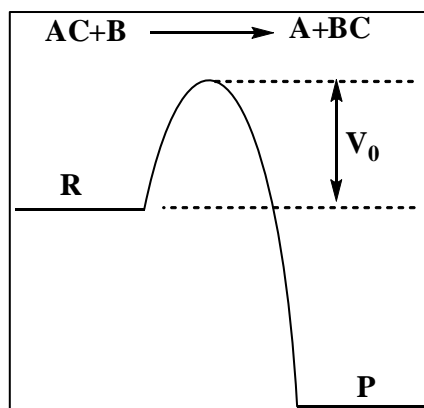


Figura 3.11

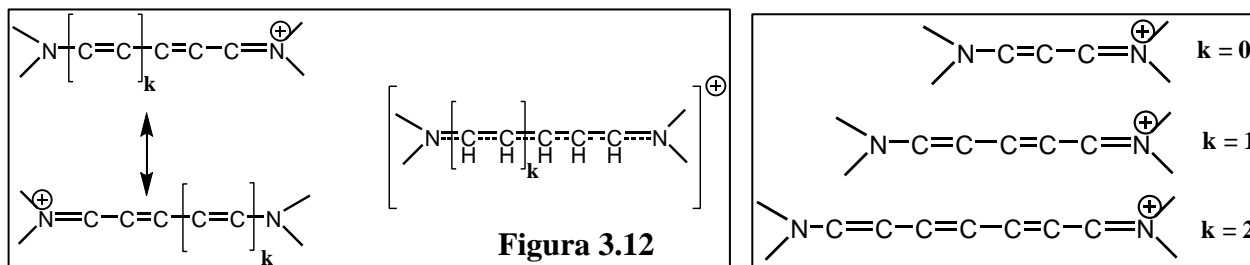
El efecto túnel fue propuesto inicialmente en los años 30 para explicar la desintegración de los átomos radioactivos. Las partículas subatómicas están atrapadas en el núcleo por fuerzas atractivas, y no poseen energía suficiente como para escapar a dichas fuerzas. Sin embargo, en ciertas ocasiones, cuando dichas fuerzas no son muy elevadas (átomos poco estables), las partículas subatómicas (neutrones, electrones, protones u otros tipos de partículas) pueden abandonar el átomo por efecto túnel, desintegrándose. El tiempo de vida media de un núcleo es inversamente proporcional a la

probabilidad de emisión de una partícula ($\tau = 1/P$). Las partículas elementales cumplen el requisito de que su masa sea muy pequeña.

En los años 50-60 se tuvo evidencia de que este efecto intervenía además en varios fenómenos con interés químico. Por ejemplo, hoy se sabe que un electrón cuando abandona un electrodo lo hace por efecto túnel. En este fenómeno se basa la construcción del denominado microscopio de efecto túnel que posee resolución del tamaño atómico (ver el Apéndice 3.3). El efecto túnel ha sido también detectado en varios procesos en los que interviene el protón. Así, en una gran cantidad de reacciones químicas el protón es transferido de una molécula a otra sin que este posea la energía suficiente para vencer la energía de activación necesaria. Cuando la masa de la partícula aumenta, la probabilidad del efecto túnel disminuye rápidamente, razón por la que este efecto no se observa en átomos más pesados que los de hidrógeno o helio.

APÉNDICE 3.1: Modelo de la caja de potenciales de paredes infinitas aplicado a moléculas con dobles enlaces conjugados.

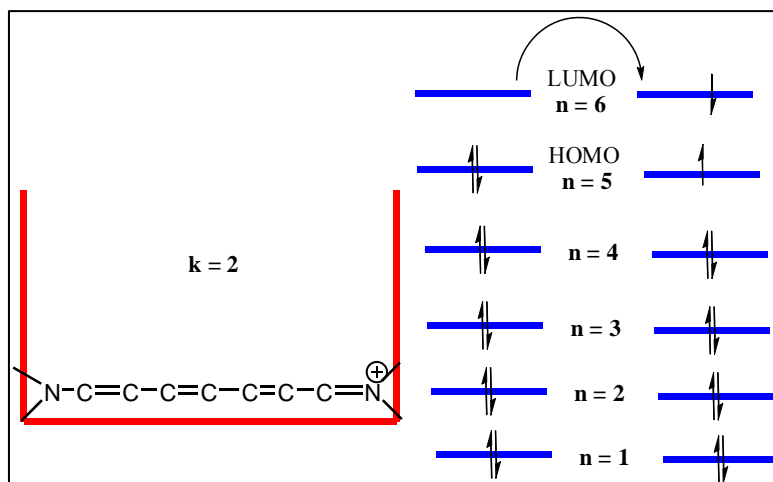
En la Figura 3.12 (izquierda) se muestra la estructura general de una serie de cianinas catiónicas. En estas moléculas todos los enlaces C-C son idénticos. También son idénticos los dos enlaces C-N de los extremos, lo que se relaciona con la conjugación de los dobles enlaces (véase las estructuras resonantes de la molécula).



El número de átomos de carbono en estas moléculas es de $2k + 3$, siendo $k = 0, 1, 2$, etc, y el número de átomos de nitrógeno es de 2. En la Figura 3.12 (derecha), se muestran las tres primeras moléculas de la serie.

En estas moléculas podemos suponer que los electrones π , aquellos que se sitúan en los dobles enlaces conjugados, están deslocalizados por toda la molécula pudiendo moverse libremente por ella. Como la molécula es aproximadamente lineal, dichos electrones se encuentran situados, aproximadamente, en un pozo de potenciales de paredes infinitas y de tamaño, el tamaño de la molécula (ver Figura 3.13). La energía de los diferentes estados, orbitales moleculares, los podemos obtener aplicando la ecuación (3.22), y la separación entre niveles consecutivos, aplicando la ecuación (3.26).

Para realizar un cálculo, supongamos la molécula con $k = 2$. (Figura 3.13). Esta molécula tendrá $2k+3 = 7$ átomos de carbono, y dos átomos de N. Para determinar la energía de cada estado, lo primero que debemos obtener es el tamaño de la caja, para ello, tendremos en cuenta que $d_{C-C} = 1.39 \text{ \AA}$ y que $d_{C-N} = 1.35 \text{ \AA}$. Además, al tamaño de la caja (línea roja en la Figura 3.13), añadiremos dos veces el radio de van der Waals del nitrógeno ($R_N = 0.6 \text{ \AA}$). El espesor total de la caja con $k = 2$, será:



$$D = (2k + 2)d_{C-C} + 2d_{C-N} + 2R_N = 6d_{C-C} + 2d_{C-N} + 2R_N = 12.24 \text{ \AA} \quad (3.46)$$

Suponer que el campo de potenciales en el que se mueven los electrones es del tipo del de la caja de potenciales es solo una aproximación, y como tal debemos tomar los resultados que se obtengan.

La energía de los diferentes orbitales las podremos calcular a partir de

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mD^2} \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.47)$$

Donde m es la masa del electrón y n el número cuántico. En cada orbital o estado se situarán dos electrones, con spines opuestos (ver Figura 3.13), por lo que necesitamos conocer el número de electrones π que posee la molécula. Cada átomo de carbono posee 4 electrones en su última capa, 3 de ellos los utiliza para formar enlaces sigma, el cuarto los sitúa en los orbitales π , por lo tanto, cada átomo de carbono aporta un electrón, por lo que en total serán; $2k+3 = 7$ electrones π . Los átomos de nitrógeno tienen 5 electrones en su última capa, estos utilizan también 3 electrones para formar enlaces sigma, por lo que aportan 2 electrones π cada uno, en total 4, pero la molécula es un catión, por lo que los nitrógenos aportarían un electrón menos, es decir, en total 3. Nuestra molécula (con $k = 2$), por lo tanto, posee 10 electrones π . En general el número de electrones π , en las moléculas de la serie es $2k+6$.

Los 10 electrones de nuestra molécula se sitúan en los 5 orbitales moleculares de menor energía. El HOMO corresponde a un valor de n en la ecuación (3.47) de $n_{\text{HOMO}} = (2k+6)/2 = k+3 = 5$, mientras que el LUMO, tendrá un valor de n que será; $n_{\text{LUMO}} = n_{\text{HOMO}} + 1 = k+4 = 6$.

La primera banda de absorción en espectroscopía UV-visible, nos proporciona la energía correspondiente al salto desde $n_{\text{HOMO}} \rightarrow n_{\text{LUMO}}$, esta energía, según nuestro modelo (ecuación 3.26), será:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mD^2} [n_{\text{LUMO}}^2 - n_{\text{HOMO}}^2] = h \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{8mD^2 c}{h [n_{\text{LUMO}}^2 - n_{\text{HOMO}}^2]} \quad (3.48)$$

En la tabla siguiente se muestran los valores de λ calculados según la ecuación anterior, y los obtenidos experimentalmente, para algunos valores de k . Dos cuestiones se pueden comentar de dicha comparación; la primera es que los valores calculados son del mismo orden de magnitud que los encontrados experimentalmente, aunque no coinciden exactamente. La segunda cuestión, es que la separación entre los orbitales HOMO y LUMO disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula (aumente k). Experimentalmente se observa que la banda de absorción se desplaza hacia el rojo (menos energía), a medida que aumenta el número de átomos. Este efecto es predicho correctamente por el modelo de la caja de potenciales de paredes infinitas, y permite explicar de una forma simple el cambio de color que experimentan estas moléculas al aumentar el número de átomos conjugados.

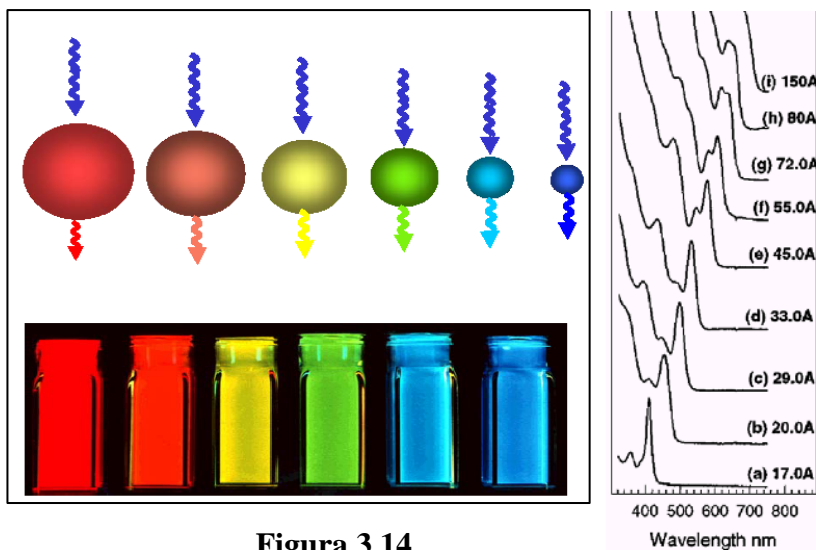
k	λ (calculado)	λ (experimental)
0	210 nm	224 nm
1	328 nm	313 nm
2	449 nm	416 nm
3	572 nm	519 nm

APÉNDICE 3.2: Gotas Cuánticas.

Una de las principales conclusiones que se obtienen del estudio del modelo de la partícula en la caja de potenciales, es que la energía de los estados depende del tamaño de la caja. Supongamos que nuestra caja es un cristal metálico tridimensional, donde de una forma muy simplificada, consideramos que el interior del metal está ocupado solo por un gas de electrones (electrones de valencia). Estos electrones pueden moverse libremente por el interior del cristal, pero están separados del exterior por una barrera de energía potencial enorme (función trabajo), que supondremos infinita. En este modelo simplificado, la separación entre niveles consecutivos viene dada por la ecuación (3.26) (ver Figura 3.4). Si el tamaño del cristal es grande, del orden de centímetros, la separación entre niveles es muy pequeña, casi continua, lo que conduce a la formación de bandas de energía. Sin embargo, si el tamaño del cristal es muy pequeño, del orden de unos pocos de átomos, la energía de los niveles es discontinua, apareciendo curiosos efectos cuánticos. A estos sistemas se les denomina nano-partículas, nano-clusters o gotas cuánticas.

El tamaño de la partícula le dota de una serie de propiedades inusuales. Por ejemplo, el color de una disolución de estas partículas se modifica en función del tamaño. En la Figura 3.14 (derecha) se muestran los espectros visibles de disoluciones monodispersas de nanopartículas de SeCd en función de su tamaño (se especifica en angstrom). Como puede observarse, cuando el tamaño de la partícula es

pequeño, se distingue la estructura discreta de los estados energéticos. El máximo de la banda se desplaza hacia menor energía cuando aumenta el tamaño de la partícula, hasta que el espectro es continuo, lo que indica la formación de la banda de energía del semiconductor. Estas nano-partículas son fosforescentes. La longitud de onda de emisión depende

**Figura 3.14**

también del tamaño de la partícula (Figura 3.14, izquierda). A medida que el tamaño es mayor la separación entre niveles (bandas) es menor y la emisión es de menor energía (rojo). Por el contrario cuando el tamaño es menor, la emisión es de mayor energía (azul).

APÉNDICE 3.3: Microscopía de Efecto Túnel (STM)

La microscopía de efecto túnel (STM) es una técnica no óptica basada en principios cuánticos. Esta es la primera técnica que ha permitido visualizar de una forma *directa*, átomos y moléculas. Gert Binnig y Heinrich Rohrer recibieron el premio Nobel de Física en 1986 por el desarrollo de esta técnica.

Los electrones en un metal son retenidos por una barrera de energía del orden de unos 5 eV. A dicha barrera se le denomina *función trabajo* (ϕ). Clásicamente, estos electrones nunca pueden dejar el metal, a menos que se les comunique la energía necesaria para atravesar esta barrera de energía potencial. Esto sucede, por ejemplo, cuando se forma un arco voltaico en un tubo de vacío. La mecánica cuántica, sin embargo, nos dice que los electrones pueden atravesar dicha barrera por efecto túnel, siempre que se cumplan las condiciones adecuadas. Así, si colocamos dos trozos de metal próximos entre sí, se forma una barrera cuadrada de potencial. La probabilidad de que los electrones atraviesen por efecto túnel esta barrera es proporcional a $e^{-\alpha a}$, donde a es la distancia que separa los dos pedazos de metal, y α es una constante, que depende de la altura de la barrera.

El método experimental se ilustra en Figura 3.15. En este, una sonda de metal puntiaguda se pone lo suficientemente cerca de una muestra aplicándose un voltaje pequeño (aproximadamente $\Delta V = 10$ mV) entre la sonda y la muestra. En estas circunstancias los electrones pueden saltar por efecto túnel, midiéndose el flujo neto de electrones como una corriente que es proporcional a la probabilidad de la transmisión, y por lo tanto a la distancia. Si desplazamos la sonda de un lado a otro sobre la

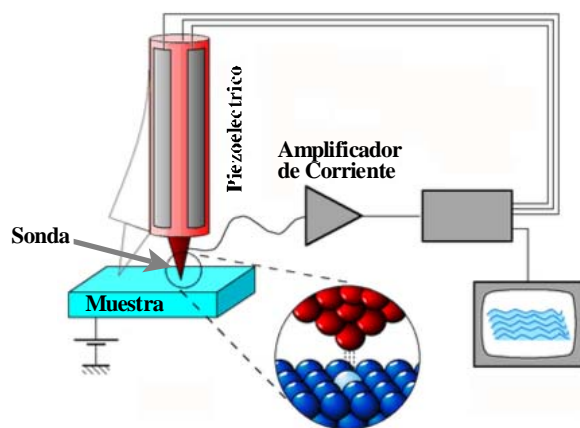


Figura 3.15

muestra, cualquier variación de distancia repercute en un cambio de corriente. Debido a la relación exponencial entre la separación y la probabilidad de la transmisión, cambios en la separación tan pequeños como 0.01 nm, producen cambios apreciables de corriente. La medida de corriente túnel genera un mapa topográfico de la superficie metálica. En la práctica, surgen numerosos problemas al intentar ver átomos individuales en la superficie. Estos problemas pueden resumirse en tres: las vibraciones de origen natural, la preparación de la punta de la sonda, y el control de su posición.

Las vibraciones son importantes porque la separación entre la muestra y la sonda debe ser muy pequeña, de sólo unos nanómetros (comparable al tamaño de átomos). La fuente más común de vibraciones es el movimiento del suelo que típicamente tiene una amplitud de vibración unas mil veces mayor que la separación que debe mantenerse entre la punta y la muestra. Así, se necesita un sistema anti-vibraciones muy cuidadoso.

La preparación y tamaño de la punta de la sonda determina la resolución con la que la superficie puede ser analizada. Se necesitan mini-puntas que posean un solo átomo, o quizás unos pocos, cerca de la superficie. Esto se suele hacer mediante métodos electroquímicos. En cualquier caso, la obtención de estas mini-puntas es una labor casi artesanal que hace que las medidas experimentales no puedan llevarse a cabo de una forma rutinaria.

El tercer problema en STM es el control de la posición de la sonda. Para ello se utilizan materiales piezoeléctricos. Estos materiales se alargan y acorta cuando se les aplica un voltaje externo. Típicamente, las expansiones están en el orden de unas décimas de nanómetro por voltio aplicado. Como resultado, una sonda atada a un trozo de cerámica piezoeléctrica puede moverse con gran precisión mediante la aplicación de voltajes externos.

En la Figura 3.16, se representan a la izquierda, los datos de corriente obtenidos en función de las coordenadas y altura, para un monocristal de silicio. Están en su forma original, sin suavizar ni filtrar. Los dos escalones de la figura corresponden a alturas interplanares de 0.3 nm. La imagen completa tiene un tamaño aproximado de 15 nm por 30 nm. Las imágenes siguientes constituyen el resultado de aplicar un software, lo que permite visualizar la estructura periódica de la red superficial (átomos).

La técnica de STM tiene un rango de aplicaciones enorme, en parte porque la STM es bastante insensible al

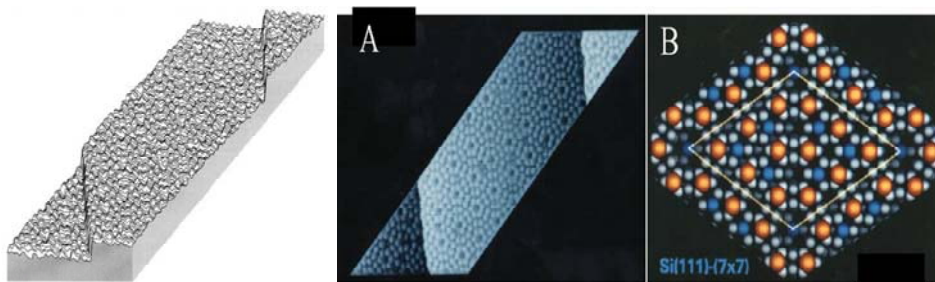


Figura 3.16

ambiente microscópico. Para la realización de STM, no es demasiado importante el material que exista situado entre la muestra y la sonda. La STM trabaja en el vacío, aire, helio líquido, aceite, agua, e incluso en las disoluciones de electrolito. Esto hace posible aplicar el STM a problemas reales, como los de obtener imágenes de ADN en un ambiente biológico, u observar las superficies de electrodos de una batería mientras está trabajando. Quizás la posibilidad más sorprendente del uso de STM es poder escribir (litografía) sobre cualquier superficie con resolución atómica. Caracteres de unos pocos de nanómetros de ancho pueden dibujarse usando la sonda para rascar o mellar la superficie directamente, o usando la corriente túnel para calentar la superficie. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 3.17, donde se muestra una secuencia de imágenes correspondientes a la adsorción de átomos de Xe sobre una superficie de Ni a 4K. Inicialmente los átomos de Xe están adsorbidos al azar (a), y posteriormente son desplazados uno a uno (b-d) mediante la sonda.

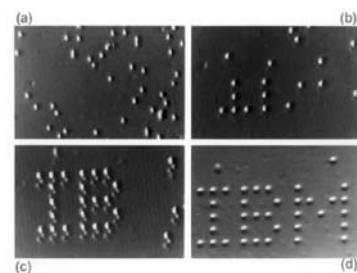


Figura 3.17

CUESTIONES

- 1) En una partícula libre, ¿esta cuantizada la energía?
- 2) Normalmente a $\alpha = \sqrt{(E - V)2m} / \hbar$, se le denomina vector de onda o número de onda. ¿Por qué?
- 3) Sea una partícula que se mueve a lo largo de un solo eje. Escribir el Hamiltoniano correspondiente, e indicar bajo qué condiciones el sistema esta cuantizado.
- 4) Suponiendo que el anterior sistema monodimensional esta cuantizado, razonar si en él, pueden existir estados cuánticos degenerados.
- 5) Supóngase las moléculas de un gas ideal encerradas en un recipiente. ¿Pueden tener las moléculas energía cinética cero?. ¿De qué dependerá la energía cinética de las moléculas?
- 6) Supóngase el sistema formado por dos partículas independientes de masas $m_1 = m_2$, situadas en el interior de un pozo de potenciales, de tamaño a y de paredes infinitas. Escribir el Hamiltoniano, las funciones de onda, y la energía del sistema. ¿Existe degeneración en este sistema?. De ser afirmativa la respuesta escribir algún ejemplo. ¿Se mantiene la degeneración cuando $m_1 \neq m_2$?
- 7) Considérese una partícula en una caja de potenciales tridimensional de aristas $a = 2b = 2c$. ¿Tiene el sistema estados degenerados?
- 8) Si la transición desde $n = 3$, a $n = 4$, para una partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas, aparece a $4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, encuentra la frecuencia de la transición desde $n = 6$ a $n = 9$, para dicho sistema.

PROBLEMAS

- 1) Compruébese, que las funciones propias del sistema partícula en una caja de potenciales monodimensional de paredes infinitas, son ortogonales entre sí.
- 2) La función de onda normalizada para una partícula en una caja de potenciales monodimensional, de anchura a y de paredes infinitas es: $\psi = \sqrt{2/a} \times \sin(2\pi x / a)$. Calcular:
 - a) El valor de x tras repetidas medidas.
 - b) El valor de x cuando la probabilidad de encontrar a la partícula es máxima.
 - c) La probabilidad de encontrar la partícula entre $0.2a$ y $0.3a$.
 - d) La probabilidad de encontrar la partícula en $2a$.
- 3) Supóngase una partícula en una caja de potenciales de paredes infinitas, situada en el estado n . Determina el valor medio de las observables x^2 y p_x^2 , y comprueba, que se cumple el principio de incertidumbre para cualquier valor de n .