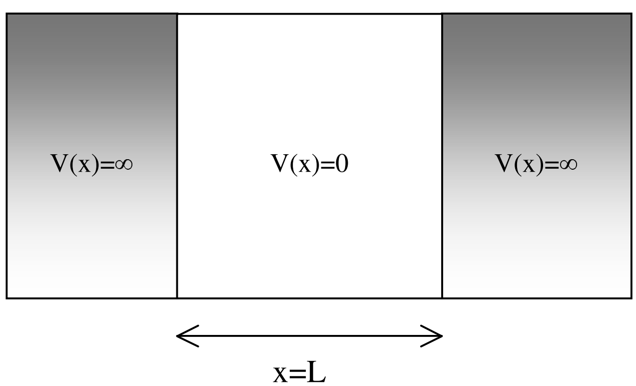
*Ricardo Letelier, Magín Torres*

# *Partícula en la Caja*

## Introducción

En mecánica cuántica es importante cuantizar los niveles de energía, ésto se consigue resolviendo una ecuación diferencial de segundo orden: La ecuación de Shrödinger, la cual es engorrosa de resolver sin ayuda de métodos numéricos. Al siguiente operador $-\frac{h^2}{2\cdot m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)$, se le conoce con el nombre de O*perador Hamiltoniano*, la aplicación de éste operador sobre una cierta función de onda se conoce como la ecuación de Shrödinger, ésto es $\hat{H}\cdot\Psi(x)=E\cdot\Psi(x)$. Recuerden la dualidad onda-partícula de la materia, es por ésto que se utiliza una función de onda.

Para cuantizar la energía, es posible suponer una partícula (en estos casos un electrón), confinado en un pozo de potencial nulo. Esto es, una partícula que sólo se puede mover bajo ciertos rangos en que el potencial es cero, para asegurarnos que la partícula sólo se mueva en los rangos requeridos asumimos que las paredes del pozo poseen potencial infinito. Los rangos donde se mueve la partícula, determinan el "largo" del pozo.




Procedemos entonces a calcular el valor de la energía. Para ésto existen muchos caminos que conducen al mismo resultado, rescatemos dos de ellos. Uno es resolviendo la ecuación diferencial, y el otro es mas intuitivo.

**Método 1: Resolviendo la Ecuación Diferencial.**

Dada la ecuación $\hat{H}\cdot\Psi(x) = E\cdot\Psi(x)$, la expandimos y reconocemos términos:

$$-\frac{h^2}{2\cdot m}\cdot\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E\cdot\Psi(x)$$

h = Constante de Planck, m = masa de la partícula, E = energía de la partícula, V(x) = potencial de la partícula.

Puesto que el potencial dentro del pozo es nulo, V(x)=0. Entonces

$$-\frac{h^2}{2\cdot m}\cdot\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} - E\cdot\Psi(x) = 0$$

Y la ecuación diferencial a resolver queda

$$\frac{\partial^2\Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2\cdot m\cdot E\cdot\Psi(x)}{h^2} = 0$$

Con las condiciones de borde:

$$\Psi(0) = 0$$
$$\Psi(L) = 0$$

Ésto viene de que la onda en sus extremos está fija (imagínense una cuerda de guitarra). Noten que acá ingresa el otro parámetro que es el largo del pozo.

Las ecuaciones diferenciales de éste tipo tienen soluciones del estilo de $\Psi(x) = C\cdot\exp(\alpha\cdot x)$, donde $\alpha^2 + \frac{2\cdot m\cdot E}{h^2} = 0$, es decir $\alpha = \pm\sqrt{\frac{2\cdot m\cdot E}{h^2}}\cdot i$. Entonces la solución de la EDO será:

$\Psi(x) = C_1\cdot e^{\sqrt{\frac{2\cdot m\cdot E}{h^2}}\cdot i\cdot x} + C_2\cdot e^{-\sqrt{\frac{2\cdot m\cdot E}{h^2}}\cdot i\cdot x}$, denominando $k = \sqrt{\frac{2\cdot m\cdot E}{h^2}}\cdot i\cdot x$, se tiene que:

$\Psi(x) = C_1\cdot e^{k\cdot i\cdot x} + C_2\cdot e^{-k\cdot i\cdot x}$, que es lo mismo que

$\Psi(x) = A\cdot\cos(k\cdot x) + i\cdot B\cdot\mathrm{sen}(k\cdot x)$, aplicando las condiciones de borde, se obtiene:

$$\Psi(0) = 0 \rightarrow A\cdot\cos(0) + i\cdot B\cdot\mathrm{sen}(0) = 0 \Rightarrow A = 0$$
$$\Psi(L) = 0 \rightarrow i\cdot B\cdot\mathrm{sen}(k\cdot L) = 0$$

Si B es distinto de cero, la única forma de que el término se anule es que el seno se anule. Ésto ocurre cuando $\begin{matrix} k \cdot L = n \cdot \pi \\ n \in N \end{matrix}$, es decir cuando $\sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot E}{h^2}} \cdot L = n \cdot \pi$. Despejando el término E de ésta ecuación, se obtiene la ecuación deseada:

$$\boxed{E = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m \cdot L^2}}$$

Para calcular los parámetros de la función de onda, recurrimos a que el cuadrado de ésta se comporta como una función de densidad de probabilidad. Es decir que $\Psi(x)^2$ nos entrega la probabilidad de encontrar a la partícula en el tramo x del pozo. Intuitivamente, 0 < x < L, y como ley también se cumple $\int_0^L \Psi(x)^2 dx = 1$, ésto es que si hacemos un barrido riguroso en el pozo vamos a encontrar la partícula sí o sí (probabilidad de que la partícula viva en un pozo de largo L es 1). Entonces $\int_0^L \Psi(x)^2 dx = \int_0^L B^2 \cdot \mathrm{sen}\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right)^2 dx = 1$

Resolviendo, usando el siguiente código en MAPLE:

```
restart;
n:=1;
solve(int(B^2*sin((n*Pi*x)/L))^2,x=0..L),B);
```

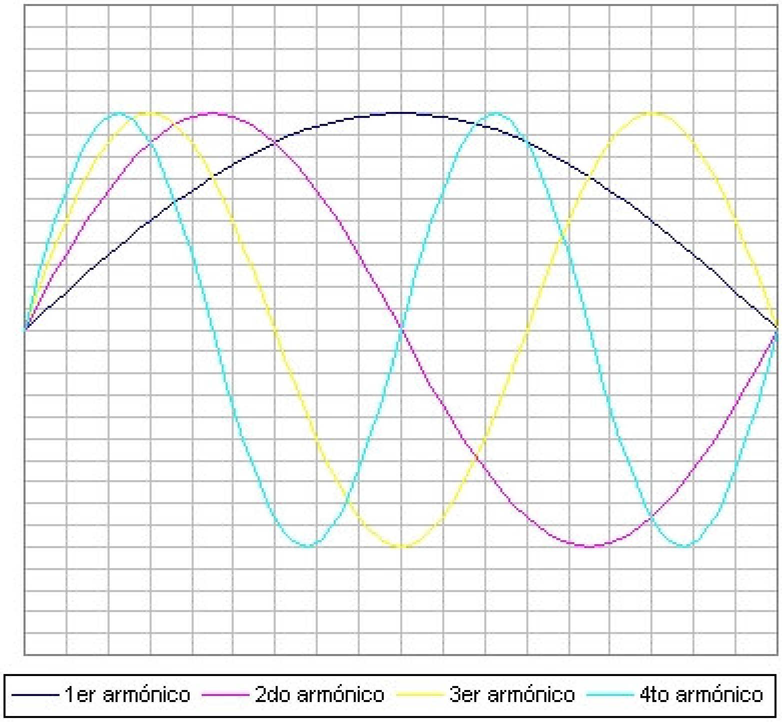
Nótese que se resolvió para n=1, pero en estricto rigor sirve para cualquier Natural distinto de cero.

La solución es $B = \sqrt{\frac{2}{L}}$, por lo tanto $\boxed{\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \mathrm{sen}\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right)}$.

**Método Intuitivo**

Otra forma de llegar a la ecuación de partícula en la caja, es partiendo de la base que la energía de la partícula es E = K + V, como el potencial es nulo dentro de la caja, V=0.

Por lo que la partícula sólo posee energía cinética. Ahora, por la relación de De Broglie, se tiene que $p = \frac{h}{\lambda}$, entonces $K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{p^2}{2 \cdot m}$. Ahora, si vemos los armónicos:




Si vemos los armónicos encontraremos que se cumple la relación $n \cdot \lambda = 2 \cdot L$

Entonces: $K = \frac{p^2}{2 \cdot m} = \frac{h^2}{2 \cdot m \cdot \lambda^2} = \frac{h^2 \cdot n^2}{2 \cdot m \cdot 4 \cdot L^2} \Rightarrow E = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot n^2$

El concepto de partícula en la caja es aplicable a cualquier partícula confinada en ciertos límites, por ejemplo un electrón de valencia en una barra de metal puro de largo definido, o como veremos más adelante un "electrón" que forma un enlace doble en una cadena de enlaces simples (molécula resonante).

Además, éste concepto se extiende a más de una dimensión, ésto es podemos definir una caja de dimensiones a, b y c. Én este caso la fórmula queda $E = \frac{h^2}{8 \cdot m} \left( \frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2} \right)$, para una caja de dimensiones fijas, se obtienen en algunos casos, iguales valores de energía para distintos $n_a$, $n_b$, $n_c$, éstos estados energéticos en los cuales para distintos valores de n, se obtienen iguales valores de energía se denominan *estados degenerados.*

Un comentario final es que en mecánica cuántica la energía es discreta, nosotros vemos todo como un contínuo puesto que la distancia entre estados discretos es imperceptible. Es por ésto que si la diferencia entre energías en el pozo es infinitesimalmente pequeña se denomina que la partícula se comporta como pelota, en cambio si la diferencia es grande se comporta como onda.

**Problema 1**

**El modelo de partículas en una caja unidimensional se puede aplicar a moléculas lineales de hidrocarburos conjugados. Suponga que la molécula de propeno $CH_2$=CH-$CH_3$ es lineal, y el electrón que forma el doble enlace entre $CH_2$ y CH, puede saltar al otro carbono. La distancia entre los Carbonos del extremo es L=2.89 Angstrom.**
**Si sólamente ocurren transiciones entre niveles consecutivos (n y n+1).**
**¿Cuál será el valor de n para que la radiación absorbida en la transición sea de 250 Angstrom?**

Respuesta

$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

$$E_{n+1} = \frac{h^2 \cdot (n+1)^2}{8 \cdot m \cdot L^2} = \frac{h^2 \cdot (n^2 + 2 \cdot n + 1)}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

$$\Delta E = E_n - E_{n+1} = \frac{h^2 \cdot (2 \cdot n + 1)}{8 \cdot m \cdot L^2} = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot \nu$$

Como ven, acá en vez de estudiar la transición de un nivel a otro en un átomo de Bohr, lo extendimos a partícula en la caja. Reemplazando valores...

$$2 \cdot n + 1 = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{8 \cdot m \cdot L^2}{h^2} = \frac{8 \cdot 9.1x10^{-28}[gr] \cdot 3x10^{10}[cm/s] \cdot (2.89)^2 \cdot 10^{16}[cm]}{6.62x10^{-27}[erg \cdot s] \cdot 250x10^{-8}[cm]}$$

$$2 \cdot n + 1 = 11.02 \Rightarrow n = 5$$

**Problema 2**

**Una partícula de masa m, se encuentra en un pozo de potencial tridimensional. Al interior del pozo, el potencial es nulo. Si solo interesan los estados en que n < 3, calcule las energías de los estados para los siguientes casos: i) cubo regular de aristas a=b=c=L, ii) a=b=L c=L/3 iii) a=L b=2L/3 c=L/3. ¿Cómo afecta el cambio de simetría a la degeneración? ¿Cuáles serán las emisiones de menor energía?.**

Solución

$$E = \frac{h^2}{8\cdot m}\left(\frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2}\right)$$

para los casos:

i)a=b=c=L (cubo perfecto)

$$E = \frac{h^2}{8\cdot m\cdot L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

se tiene que los valores de energía equivalen a:

| valores ($n_x$, $n_y$, $n_z$) | Energía en función de $\frac{h^2}{8\cdot m\cdot L^2}$ |
|---|---|
| (1,1,1) | 3 |
| (1,1,2) (1,2,1) (2,1,1) | 6 |
| (1,2,2) (2,1,2) (2,2,1) | 9 |
| (2,2,2) | 12 |

ii)a=b=L c=L/3 (parecido a una caja de base cuadrada)

$$E = \frac{h^2}{8\cdot m\cdot L^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + 9\cdot n_z^2\right)$$

| valores ($n_x$, $n_y$, $n_z$) | Energía en función de $\frac{h^2}{8\cdot m\cdot L^2}$ |
|---|---|
| (1,1,1) | 11 |
| (1,1,2) | 38 |
| (1,2,1) (2,1,1) | 14 |
| (2,1,2) (1,2,2) | 41 |
| (2,2,1) | 17 |
| (2,2,2) | 44 |

iii) a=L b=2L/3 c=L/3 (caja de fósforos)

$$E = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}\left(n_x^2 + \frac{9}{4} n_y^2 + 9 \cdot n_z^2\right)$$

| valores ($n_x$, $n_y$, $n_z$) | Energía en función de $\frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$ |
|---|---|
| (1,1,1) | 12.25 |
| (1,1,2) | 39.25 |
| (1,2,1) | 19 |
| (1,2,2) | 46 |
| (2,1,1) | 15.25 |
| (2,1,2) | 42.25 |
| (2,2,1) | 22 |
| (2,2,2) | 49 |

Se ve que a medida que disminuimos la simetría, disminuyen los estados degenerados.

Tomamos dos estados consecutivos, (ordenamos por energía) es decir las transiciones entre niveles más cercanos, por ejemplo de (2,2,2,) a (1,2,2), la energía vale $\Delta E = \frac{3 \cdot h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$.