

00523
41



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO TUNEL EN REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
CARLOS OCTAVIO OLVERA BERMUDEZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Presidente	Prof.	Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	Prof.	Sigfrido Escalante Tovar
Secretario	Prof.	Carlos Amador Bedolla
1er. Suplente	Prof.	Luz del Carmen Castellanos Román
2do. Suplente	Prof.	Maria de los Ángeles Martínez Olmedo

Sitio donde se desarrollo el tema: Departamento de Física y Química Teórica, DEPSg, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema



Carlos Amador Bedolla

Sustentante



Carlos Octavio Olivera Bermúdez

DEDICATORIA

A MIS PADRES

*Por todo el esfuerzo para
que fuera posible que
estudiara en la FQ de la UNAM.*

A MI FAMILIA

*A mis hermanos por su gran apoyo.
Al resto de la manada por el buen
humor con que siempre estuvieron.*

A PILAR ORTEGA

*Por toda la ayuda que me brindo
a lo largo de mi carrera,
y dame un espacio para estudiar.*

A CARLOS AMADOR

*Porque me enseño muchas cosas,
pero principalmente que la mayor
fuente de conocimiento son los libros.*

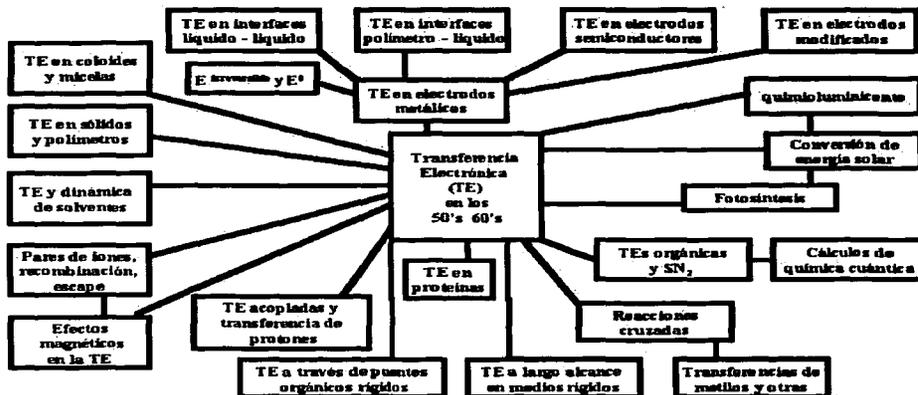
Introducción

Durante el siglo XX, la ciencia ha dado grandes saltos en el desarrollo de diversas teorías para describir a la naturaleza. Una de las teorías de mayor importancia ha sido la mecánica cuántica. El desarrollo de ésta y otras teorías requirió el desarrollo de nuevos métodos matemáticos, y de una mayor capacidad de cálculo, impulsando así el desarrollo de las computadoras.

Cuando se utiliza la mecánica cuántica en la descripción de átomos, surge como consecuencia la química cuántica. Muchas de las teorías actuales en química no serían posibles sin esta amalgama “profana”. Como químicos estamos ya tan acostumbrados a hablar de orbitales, ver el enlace químico como átomos que “comparten” electrones, que de repente nos olvidamos de dónde viene todo eso.

La separación entre la química experimental y la química teórica cada vez es menor. La interacción de los experimentales con los teóricos es cada vez mayor, tratando de tener un panorama más amplio de los problemas actuales en química. Existen muchos modelos para la descripción de los problemas químicos, la mayoría son modelos muy complicados, que requieren capacidades de cómputo enormes; y cuando el modelo es sencillo, podemos tener una muy baja capacidad de predicción. Éste es siempre el dilema de la química computacional, predicción *vs.* capacidad de predicción.

En el presente trabajo pretendemos utilizar un modelo teórico sencillo para la descripción de un problema bastante estudiado: **la transferencia electrónica**. El desarrollo de las teorías modernas de transferencia electrónica inicia con los trabajos de distintas personas: R. A. Marcus, N. S. Hush, V. G. Levich y R. R. Dogonadze entre 1956-1959. Las contribuciones de Marcus al desarrollo de estas teorías le valen ganar el premio Nóbel de Química en 1992.



Clasificación de las reacciones de transferencia electrónica estudiadas desde los años 50's y 60's.

La diversidad de reacciones que se han estudiado desde que se inicio el desarrollo de la teoría de transferencia electrónica es importante. El impacto en las distintas areas de la química es también muy trascendental. Estas reacciones estan involucradas en los electrodos, que son una herramienta importantisima en química analitica. La fotoluminiscencia es otra de las ramas de la química que se ha servido del desarrollo de la teoría de transferencia electronica.

Actualmente la importancia de las reacciones de transferencia electrónica es gigantesca. El entendimiento de cómo se llevan a cabo estas transferencias nos podrían llevar al desarrollo de nuevas baterías. La **nanotecnología** y el desarrollo de la **computadora cuántica** son parte de las cosas que se podrían acelerar conforme entendamos mejor cómo se llevan a cabo este tipo de transferencias. Otro de los problemas que están ligados a este tipo de transferencias

son los procesos energéticos de las células, sobre el que centraremos la atención de este trabajo.

Los **objetivos** que perseguimos aquí son:

- Describir con un modelo sencillo las reacciones de transferencia electrónica en sistemas biológicos.
- Calcular el coeficiente de transferencia electrónica.
- Predecir el tiempo en que se llevan a cabo dichas reacciones.
- Discernir qué “camino” sigue el electrón durante la transferencia electrónica.

Para satisfacer estos objetivos desarrollamos el trabajo de la siguiente forma:

- *Capítulo 1*: en este capítulo hablamos de la importancia de las reacciones de transferencia electrónica en los sistemas biológicos.
- *Capítulo 2*: en este capítulo hablamos del efecto túnel, que es meramente consecuencia de la mecánica cuántica.
- *Capítulo 3*: en este capítulo explicamos cuál es la teoría que actualmente se utiliza para la descripción de la transferencia electrónica, y hablamos de algunos modelos relacionados con ésta.
- *Capítulo 4*: en este capítulo desarrollamos nuestro modelo, explicando con detalle los aspectos en que se basa.
- *Capítulo 5*: en este capítulo utilizamos el modelo descrito en el capítulo 4 en un problema específico, la proteína azurin de la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*, presentamos los resultados obtenidos así como la discusión y las conclusiones.



Índice general

1. Reacciones de transferencia electrónica en sistemas biológicos	3
1.1. Clasificación de los seres vivos de acuerdo a su metabolismo	4
1.2. Clasificación y estructura de las proteínas	5
1.3. Enzimas y transporte de electrones	12
2. Tunelaje cuántico	15
2.1. Caja de potencial con barreras infinitas	15
2.2. Caja de potencial con una barrera finita	28
2.2.1. Partícula con energía mayor que el potencial: $E > V_0$	29
2.2.2. Partícula con energía menor que el potencial: $E < V_0$	30
2.3. Caja de potencial con una barrera interna	36
2.3.1. Soluciones pares	40
2.3.2. Soluciones impares	41
3. Diversos modelos para la descripción del transporte de electrones en proteínas	48
3.1. Teoría de Marcus para reacciones de transferencia electrónica	49
3.2. Acoplamiento de donadores y aceptores a gran distancia. Regla de oro de Fermi. 50	
3.3. Acoplamiento electrónico entre átomos. Método de Hückel extendido	55
4. Desarrollo de nuestro modelo	59
4.1. Modelo propuesto	59
4.1.1. Descripción del "camino" del electrón	62

4.1.2. ¿Qué es lo que nos interesa calcular?	62
4.2. La partícula libre	64
4.3. Principio de incertidumbre y paquete de ondas	66
4.4. Paquete de ondas en presencia de un potencial de barreras cuadradas	71
5. Transferencia electrónica entre $\text{Cu}^{+/2+}$ / $\text{Ru}^{3+/2+}$ en la proteína modificada azurina de la bacteria <i>Pseudomonas aeruginosa</i>. Discusión y análisis de resultados	78
5.1. Un problema particular	78
5.2. Aplicando nuestro modelo	80
5.2.1. Parámetros	81
5.2.2. Método de cálculo	82
5.3. Resultados	82
5.3.1. La transferencia como función de la energía y la dispersión del paquete	82
5.3.2. La transferencia como función del tiempo	86
5.4. Discusión y conclusiones	92
Bibliografía	94
Anexo I	98
Anexo II	107
Anexo III	125

Capítulo 1

Reacciones de transferencia electrónica en sistemas biológicos

Muchas de las reacciones de los sistemas biológicos consisten en la transferencia de electrones entre cationes de metales de transición. Estos sistemas son ya bastante conocidos y estudiados en cinéticas de reacción; las reacciones más estudiadas son las relacionadas con el metabolismo. Un buen ejemplo es el de los citocromos de la cadena respiratoria en los cuales los iones de los metales de transición $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ actúan en los centros redox capaces de aceptar un electrón por un periodo de tiempo grande. La fotosíntesis es otro ejemplo de reacciones de transferencia electrónica en donde intervienen cationes como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y Mg^{2+} que funcionan como receptores de electrones.

Moore y Williams notaron un número importante de factores que intervienen en la transferencia electrónica, facilitándola. Estos factores dependen de la estructura electrónica de los átomos y las moléculas que intervienen en estas transferencias de electrones ¹.

Existen muchas proteínas que llevan a cabo reacciones de transferencia electrónica. Ligados a estas proteínas están algunos cationes metálicos, principalmente de metales de transición. Las reacciones relacionadas con el metabolismo implican transferencia de electrones de unas moléculas a otras. La importancia de las reacciones de transferencia electrónica es tal, que los seres vivos se clasifican de acuerdo al tipo de reacciones que llevan a cabo. Antes de adentrarnos

¹G. R. Moore y R. J. P. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, 18, 125, 1976.

más en el problema de la transferencia electrónica haremos un repaso de la clasificación de los seres vivos de acuerdo a su metabolismo, así como de qué es una proteína, sus estructuras y clasificación.

1.1. Clasificación de los seres vivos de acuerdo a su metabolismo

En los seres vivos se llevan a cabo muchas reacciones para mantener la vida, este conjunto de reacciones es llamado metabolismo. La maquinaria que lleva a cabo esta compleja labor son las enzimas. Cada una de estas enzimas lleva a cabo una reacción intermediaria, que en conjunto forman una ruta metabólica. Las rutas metabólicas llevan como fin la obtención de energía y síntesis de algunos compuestos indispensables para la vida. Todos estos procesos son esenciales para los seres vivos, si alguna de estas rutas metabólicas es interrumpida, y el organismo no tiene una alternativa para llevar a cabo estos procesos, las consecuencias pueden ser fatales.

De acuerdo a cómo obtienen las moléculas de las cuales generan la energía, los seres vivos se pueden clasificar principalmente en dos formas; por un lado, aquellos que llevan a cabo la fotosíntesis y generan sus propias reservas energéticas, denominados autótrofos, que pueden generar a partir de dióxido de carbono compuestos más complejos como la glucosa, la cual será destinada después a degradación para obtener energía, por lo que podemos decir que estos organismos “almacenan” energía en forma de glucosa. Mientras que la otra clase de seres, son los que no pueden realizar la fotosíntesis, por lo que no son capaces de sintetizar su propia “reserva energética” de glucosa y se ven forzados a obtenerla del medio, pues a partir de dióxido de carbono no pueden sintetizar compuestos más complejos para su posterior degradación, por lo que se les llama heterótrofos.

En este trabajo nos interesamos por aquellas reacciones catalizadas por una enzima, que implican un transporte de electrones de una molécula a otra, llevándose a cabo una reacción de óxido-reducción. Es conveniente en este momento presentar un panorama general sobre qué es una proteína, cuáles son sus características generales, así como sus clasificaciones de

acuerdo a la función que realizan.

1.2. Clasificación y estructura de las proteínas

Las proteínas son macromoléculas que se encuentran en todas la células de los seres vivos, constituyen cerca del 50 % del peso seco de las células; cumplen diversas funciones de acuerdo a su secuencia y funcionamiento. Esta clasificación se detalla en la siguiente tabla:

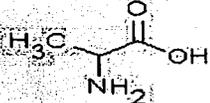
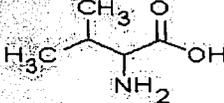
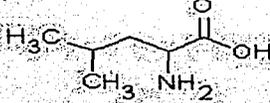
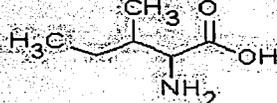
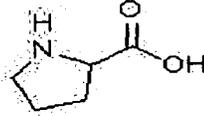
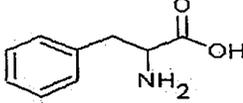
Tabla 1-1 Clasificación de las proteínas

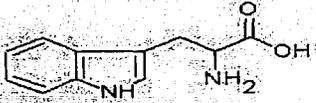
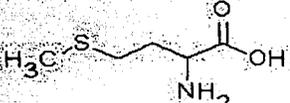
<i>enzimas</i>	Se especializan en catalizar reacciones de diversa índole, haciendo que la reacción se lleve a cabo en las condiciones intracelulares, y con una constante de reacción alta y controlada, ejemplo: Hexoquinasa, encargada de fosforilar a la glucosa.
<i>proteínas de reserva</i>	Son almacenadas como fuentes de aminoácidos, garantizan que no habrá falta de aminoácidos en la célula para la síntesis de las otras proteínas, ejemplo: Ovoalbúmina, que es la proteína de la clara de huevo.
<i>proteínas transportadoras</i>	Funcionan como transporte para alguna sustancia desde distintos lugares de la célula, o bien dentro de un organismo pluricelular; acarrean las sustancias desde un tejido hasta otro donde hagan falta, ejemplo: Hemoglobina que transporta el O ₂ en la sangre de los vertebrados a todo el cuerpo.
<i>proteínas protectoras</i>	Forman parte de los vertebrados, el sistema inmunológico está compuesto de anticuerpos, que son proteínas encargadas de las defensas del organismo contra factores externos, ejemplo: las inmunoglobulinas segregadas por un organismo como respuesta a una sustancia extraña al mismo.

<i>proteínas contráctiles</i>	Forman parte de los medios de locomoción de algunos seres unicelulares, ejemplo: Dieneína en cilios y flagelos.
<i>toxinas</i>	Son productos secundarios del metabolismo de algunos microorganismos que llevan como fin afectar el desarrollo de algunas otras células, favoreciendo el crecimiento de aquél que las segrega, o en seres superiores que las utilizan como mecanismos de defensa o bien para paralizar a sus presas, ejemplos de estos son el veneno de las serpientes.
<i>hormonas</i>	Se encargan de regular las rutas metabólicas para activarlas cuando sea necesario, o bien, desactivarlas cuando ya han cumplido con su fin, un ejemplo es la insulina que regula el metabolismo de la glucosa.
<i>proteínas estructurales</i>	Funcionan como recubrimientos, como las de algunos virus, o las Glucoproteínas que están en las paredes celulares, o la α -Queratina en la piel y uñas.

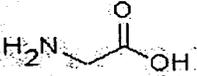
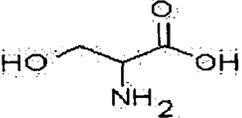
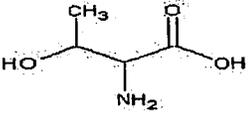
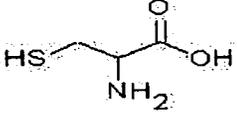
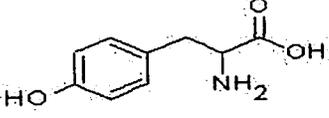
Las proteínas podrían definirse como polímeros de α -aminoácidos; estos α -aminoácidos son los bloques fundamentales en la constitución de las proteínas. Como su nombre lo indica su estructura cuenta con un grupo ácido ($-COOH$) y un grupo amino ($-NH_2$) en la posición alfa al carbonilo, además de una cadena hidrocarbonada ($-R$) de diversas características, que van desde las hidrofóbicas como la fenilalanina, hasta las polares con carga como la arginina. Existen veinte aminoácidos que se encuentran comúnmente en la composición de las proteínas de todos los seres vivos (ver tabla), la mayoría de los vertebrados, incluyendo a los humanos no son capaces de sintetizar algunos de estos veinte aminoácidos, por lo que necesitan consumirlos en su dieta, estos últimos reciben el nombre de aminoácidos esenciales.

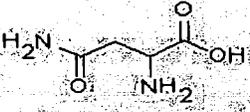
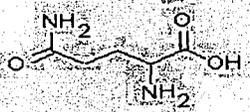
Tabla 1-2 Aminoácidos
Aminoácidos con grupos no polares

Alanina, Ala, A	
Valina, Val, V	
Leucina, Leu, L	
Isoleucina, Ile, I	
Prolina, Pro, P	
Fenilalanina, Phe, F	

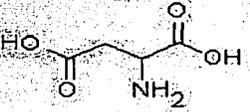
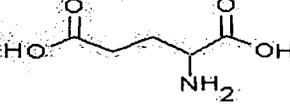
Triptófano, Trp, W	
Metionina, Met, M	

Aminoácidos con grupos polares

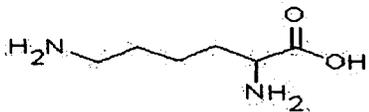
Glicina, Gly, G	
Serina, Ser, S	
Treonina, Thr, T	
Cisteína, Cys, C	
Tirosina, Tyr, Y	

Asparagina, Asn, N	
Glutamina, Gln, Q	

Aminoácidos con grupos polares cargados negativamente (aminoácidos ácidos)

Ácido aspártico, Asp, D	
Ácido glutámico, Glu, E	

Aminoácidos con grupos polares cargados positivamente (aminoácidos básicos)

Lisina, Lys, K	
----------------	---

Arginina, Arg, R	<chem>NC(=[NH2+])NCCCNC(=O)O</chem>
Histidina, His, H	<chem>NC(=O)CNC1=CN=CN=C1</chem>

Las proteínas tienen básicamente tres niveles estructurales, y algunas proteínas llegan incluso a tener una cuarta estructura. La estructura primaria es su secuencia de aminoácidos, es decir, qué aminoácidos componen a la proteína y cuál es el orden en que están unidos.

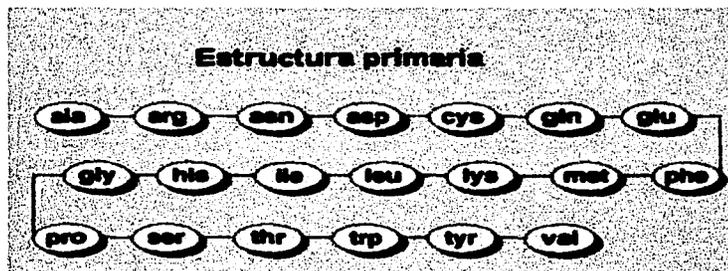


Fig. 1-1 Estructura primaria de las proteínas.

Su estructura secundaria es el plegamiento de esta cadena de aminoácidos sobre sí misma. Recordemos que los grupos $-R$ de los distintos aminoácidos tienen características diferentes, por lo que se pueden atraer o repeler entre ellos, de manera que se crea una serie de pliegues, dependiendo de las características de estos grupos. Existen dos formas de plegamientos, el plegamiento en alfa hélices, que consiste en que la cadena de aminoácidos se "enrolla" en sí misma, debido a las interacciones iónicas entre los grupo carbonilo y los grupos amino. También existe el plegamiento beta laminar, donde la cadena de aminoácidos se pliega formado

placas.

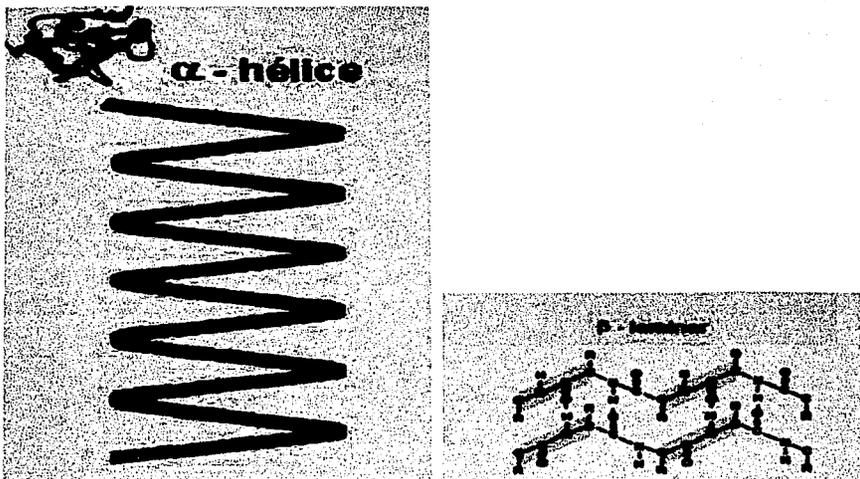


Fig. 1-2 Estructura secundaria de proteínas. Alfa hélice y beta laminar.

La estructura terciaria es lo que se llama super-enrollamiento, y esto se debe a la formación de puentes disulfuro entre aminoácidos capaces de formar dicho puente como la cisteína, y por interacciones como las interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno (ver figura 1-3).

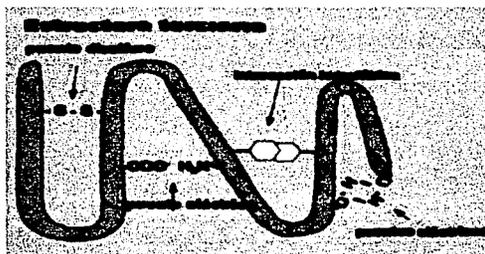


Fig. 1-3 Estructura terciaria de las proteínas.

La estructura cuaternaria, que es presentada sólo por algunas proteínas es la interacción entre varias sub-unidades de la proteína (cadenas independientes con estructura terciaria), que interactúan también por puentes disulfuro e interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno.



Fig. 1-4 Estructura cuaternaria de las proteínas.

1.3. Enzimas y transporte de electrones

Como vimos en la sección anterior las proteínas denominadas enzimas son las que se encargan de catalizar las distintas reacciones que llevan a cabo los organismos vivos. Dentro de la diversidad de reacciones que catalizan, están las reacciones de reacomodo estructural, de transporte de electrones y varias más pero nos centraremos en las de intercambio electrónico que es el problema que nos interesa en este trabajo.

El modelo más simple que define cómo actúan las enzimas es el de la llave en la cerradura.

En este modelo el sustrato (reactivo) es una llave que encaja dentro de la cerradura (sitio reactivo dentro de la proteína). Cuando hay un intercambio de electrones entre dos sustratos distintos, estos encajan dentro de dos sitios reactivos diferentes dentro de la proteína. Estos sitios reactivos están separados por una distancia bastante grande, alrededor de 20Å. Esta es una distancia gigantesca si pensamos que típicamente un enlace químico está entre 1 y 3Å, por lo que se han propuesto varios modelos para tratar de entender cómo se lleva a cabo dicho transporte electrónico.

Las reacciones de intercambio electrónico son esenciales para el metabolismo ya que a partir de una molécula compleja con átomos reducidos, se genera energía y moléculas más simples con un mayor estado de oxidación; las reacciones metabólicas no son las únicas reacciones de intercambio electrónico, pero son las más estudiadas dentro del ámbito de la bioquímica.

Un modelo propuesto para describir el transporte electrónico es pensar en que los aminoácidos que se encuentran entre los dos sitios activos van sufriendo reacciones de óxido-reducción, de tal manera que la última reacción correspondería al intercambio electrónico entre el sustrato final y uno de los aminoácidos del sitio activo. Este modelo tiene al menos dos problemas: primero no explica de dónde se obtiene la energía para llevar a cabo dichas reacciones, y atribuye al ambiente inmediato del aminoácido la reducción de la energía de reacción en cantidad suficiente para que se lleve a cabo la reacción con la energía que tiene el electrón en ese instante de manera espontánea; y segundo, el tiempo que necesitaría para llevarse a cabo la reacción sería bastante más grande que el tiempo observado para estas reacciones que es de milésimas de segundo. Este modelo pudiera parecer suficiente, pero en 1960 Chance y Nishimura descubrieron que la transferencia electrónica entre un citocromo C y una bacterioclorofila activada con luz de la bacteria *Chromatium vinosum* ocurría aún a 80K²; tiempo después DeVault y Chance reportaron que la transferencia electrónica era independiente de la temperatura desde 120K hasta 4K, y que la reacción ocurre a través de una distancia de 30Å.³

El modelo de las óxido-reducciones de los aminoácidos que están entre los dos sitios re-

²Chance y Nishimura, M. Proc. Natn. Acad. Sci. USA, 46, 19-24 (1960).

³D. DeVault y B. Chance, Biophys. J. 6, 825-847 (1960).

activos no puede justificar los siguientes hechos: primero que la reacción se lleve a cabo a bajas temperaturas, pues la diferencia de energía entre la energía térmica disponible para el intercambio electrónico y la barrera de potencial a vencer crecería, y segundo se descubre que la reacción es independiente de la temperatura en el intervalo de 4-120K, mientras que el modelo predeciría una mayor dificultad para que se lleve a cabo la reacción entre menor fuera la temperatura. Entonces para explicarnos los resultados obtenidos en los experimentos, se sugirió que el mecanismo con que se lleva a cabo la reacción es el tunelaje cuántico.

Sabemos entonces que las reacciones de transferencia electrónica a grandes distancias son muy comunes en la naturaleza, y los resultados obtenidos han sugerido que éstas se llevan a cabo mediante tunelaje cuántico.

En la misma época Mitchell desarrolla la teoría quimiosmótica, que propone que los pasos clave de las reacciones de transferencia electrónica de la respiración y la fotosíntesis son llevados a cabo a través de una membrana dieléctrica de longitud aproximada a los 35Å^4 .

Desde entonces varios modelos han sido propuestos para describir el proceso de tunelaje cuántico. Su descripción será tema del capítulo 2.

⁴P. Mitchell, *Nature* 191, 144-148 (1960).

Capítulo 2

Tunelaje cuántico

Desde los años 60, con el descubrimiento hecho por Chance y Nishimura¹, y con la posterior comprobación por DeVault y Chance², se han llevado a cabo gran cantidad de experimentos, y se han dado a conocer numerosos modelos teóricos para la descripción de la transferencia electrónica a gran distancia en sistemas biológicos. Todos estos modelos giran alrededor de una idea central: el efecto túnel.

Éste es un efecto meramente cuántico. Consiste en que una partícula con una cierta energía, puede acceder o incluso atravesar regiones clásicamente prohibidas, esto se explicará con detalle a continuación.

2.1. Caja de potencial con barreras infinitas

Pensemos en un potencial descrito de la siguiente manera: infinito si $x < -\frac{L}{2}$, cero para $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$, y de nueva cuenta infinito para $x > \frac{L}{2}$. Este potencial tiene simetría par, esto lo que quiere decir es que se cumple lo siguiente $V(x) = V(-x)$.

Si ponemos una partícula dentro de esta caja de potencial con una velocidad cualquiera, v_0 , esta partícula se estará moviendo dentro de la caja en la dirección de la velocidad, y con una energía cinética dada por $E = \frac{1}{2}mv_0^2$. La energía total de la partícula es la energía cinéti-

¹Chance y Nishimura, M. Proc. Natn. Acad. Sci. USA, 46, 19-24 (1960).

²D. DeVault y B. Chance, Biophys. J. 6, 825-847 (1960).



Fig. 2-1 Caja de potencial.

ca, debido a que la energía potencial dentro de la caja es cero. Cuando la partícula llega a la pared, como no tienen energía suficiente para "romper" la barrera de potencial, y la energía se tiene que conservar, la partícula cambiará de dirección, y su velocidad ahora sería $-v_0$. Su

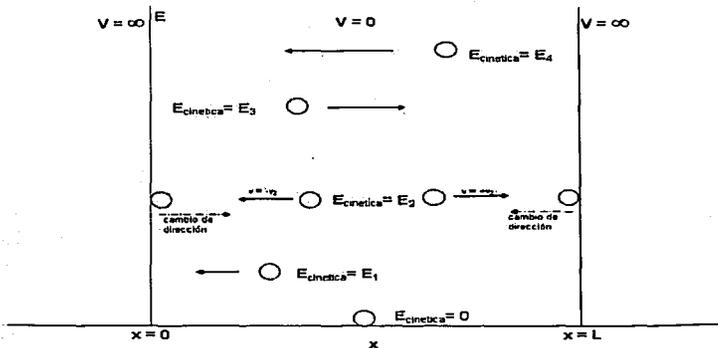


Fig. 2-2 La partícula encerrada dentro de la caja puede tomar cualquier valor de energía, la partícula se ve forzada a rebotar en las paredes.

energía seguiría siendo la misma, ya que la energía cinética, que es la energía total de la partícula depende del cuadrado de la velocidad.

La partícula anterior estaría rebotando eternamente dentro de la caja de potencial, ya que no puede perder energía. En principio esta partícula puede tener cualquier energía, ya que no hay ninguna restricción para esto, y puede tener cualquier velocidad, como se muestra en la figura 2-2.

Cuando el sistema se vuelve microscópico, la mecánica clásica no funciona, así que tenemos que usar la mecánica cuántica. Tomemos de nuevo el ejemplo de la caja de potencial, y pongamos una partícula dentro de ésta. Esta partícula está regida por la mecánica cuántica, y tiene que cumplir la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Hagamos un pequeño paréntesis antes de continuar. Al igual que en la mecánica clásica se resuelven las ecuaciones de Newton para describir el sistema, en la mecánica cuántica se debe de verificar la ecuación de Schrödinger. La función ψ que andamos buscando, es una función que depende de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y la llamamos *función de onda*. La ecuación 2.1 es de un tipo especial que se denomina ecuación de eigenvalores. Las ecuaciones de eigenvalores son aquellas donde si nosotros aplicamos un operador a una función, el operador nos devuelve a la misma función multiplicada por un número, es decir, que el efecto total del operador es multiplicar por un número a la función. La ecuación de Schrödinger es una ecuación de eigenvalores que, en general, no es fácil de resolver, de hecho en la mayoría de los casos no se puede resolver. Sin embargo existen muchos métodos para aproximar las soluciones. Fin del paréntesis.

Ahora trataremos de encontrar una solución a la ecuación de Schrödinger para el problema de la caja de potencial con barreras infinitas. Para esto necesitamos construir el hamiltoniano, \hat{H} ; éste se construye haciendo la suma de los operadores de energía cinética y energía potencial; por lo que se le conoce como el operador de energía total.

Empecemos pues a construirlo, sabemos que el operador de energía cinética es:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (2.2)$$

mientras que el de energía potencial sería:

$$\hat{V} = \begin{cases} \infty & \text{para } x < -\frac{L}{2} \\ 0 & \text{para } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \\ \infty & \text{para } x > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.3)$$

el operador de energía potencial está dividido en tres regiones en las cuales toma valores distintos, la energía cinética es la misma para todos los valores de x , así que no cambia en ninguna de las tres regiones en que está dividido el potencial; por lo que el hamiltoniano será:

$$\hat{H} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty & \text{para } x < -\frac{L}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 & \text{para } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}; \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty & \text{para } x > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.4)$$

ya tenemos el hamiltoniano, que por cierto también tiene simetría par.

Ahora tenemos que encontrar a la función que satisfaga la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano que acabamos de construir. Para esto tenemos que sustituir el operador, 2.4, en la ecuación 2.1; es fácil ver que vamos a dividir la ecuación 2.1 en tres partes, de acuerdo a la forma del hamiltoniano. Las ecuaciones de la región I y III son iguales, pues el hamiltoniano es el mismo.

Resolvamos primero la ecuación que queda para la región I (equivalente a resolver el de la región III). Primero escribimos la ecuación:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \right) \psi = E\psi \quad (2.5)$$

realizamos las operaciones necesarias

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \infty\psi = E\psi \quad (2.6)$$

ésta es una ecuación diferencial de segundo orden que es de relativamente fácil solución, primero pasamos el segundo término del lado izquierdo al lado derecho, seguido de multiplicar toda la ecuación por $-\frac{2m}{\hbar^2}$ y finalmente pasamos el término del lado derecho hacia el lado izquierdo para que queda igualado a cero

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \infty)\psi = 0. \quad (2.7)$$

El segundo término de la ecuación 2.7 es la función de onda multiplicada por un infinito, así que proponemos que la solución es $\psi = 0$, que es lo único que podría hacer que ese infinito desaparezca. La función es una constante, que al ser derivada dos veces es cero, y se cumple totalmente la igualdad.

Ya dijimos antes que la ecuación en la región I y III es la misma, por lo que la solución para una y otra región es exactamente la misma. Ahora falta encontrar la forma de la función de onda en la región II, esperamos que sea diferente la solución, ya que las condiciones son distintas. Empezamos de nuevo planteando la ecuación

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0\right) \psi = E\psi \quad (2.8)$$

de nueva cuenta realizamos las operaciones indicadas, vemos que el término de la energía potencial desaparece, por lo que sólo hay energía cinética

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (2.9)$$

multiplicamos la ecuación por $-\frac{2m}{\hbar^2}$, para que quede sola la segunda derivada

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (2.10)$$

esta ecuación diferencial de segundo orden nos dice que la solución es cualquier función que al ser derivada dos veces nos devuelve la misma función multiplicada por un número negativo. También sabemos que una ecuación diferencial de segundo orden tiene dos soluciones que son linealmente independientes, así que esperamos tener dos soluciones.

Un ejemplo de funciones que cumplen esto, ser linealmente independientes y que derivadas dos veces son la misma función multiplicada por un negativo, son las funciones seno y coseno, entonces, de acuerdo con el principio de superposición, una combinación lineal de estas dos soluciones también debe ser solución, así que proponemos que la función de onda tiene la forma

$$\psi = A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x) \quad (2.11)$$

y esta ecuación es la que habremos de sustituir en la ecuación 2.10.

Calculemos primero las dos primeras derivadas de la función propuesta

$$\frac{d^2}{dx^2} (A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x)) = \alpha \frac{d}{dx} (A \operatorname{cos}(\alpha x) - B \operatorname{sen}(\alpha x)) =$$

$$= \alpha^2 (-A \operatorname{sen}(\alpha x) - B \operatorname{cos}(\alpha x)) = -\alpha^2 (A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x)) \quad (2.12)$$

una vez obtenida la segunda derivada, la sustituimos en la ecuación 2.10 y tenemos que la ecuación se ve así

$$-\alpha^2 (A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x)) = -\frac{2mE}{\hbar^2} (A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x))$$

eliminando la función, que la tenemos de ambos lados multiplicando, nos queda una ecuación para α :

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

o

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.13)$$

con esto podemos decir que la solución que propusimos es válida si y solo si 2.13 se cumple.

La función de onda que satisface la ecuación de Schödinger para la caja de potencial está dividida en tres partes, una por cada región

$$\psi = \begin{cases} 0 & \text{para } x < -\frac{L}{2} \\ A \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + B \operatorname{cos}\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) & \text{para } -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \\ 0 & \text{para } x > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.14)$$

Así luce la solución para el problema de la caja de potencial, pero ahora tenemos otro problema, que es determinar cuánto vale la energía. La ecuación de Schrödinger nos dice que al aplicar el operador de energía a la función de onda obtenemos la energía, pero resulta que la función que estamos proponiendo también es función de la energía, además de ser una función trascendental. Junto a esto tenemos también que determinar cuáles son los valores de los coeficientes A y B . En resumen tenemos la solución más general del problema, pero tiene tres incógnitas, así que debemos encontrar alguna forma de encontrar estos valores.

Para tal fin necesitamos ver cuáles son las condiciones a la frontera que tiene que verificar la solución. La primera condición que le vamos a pedir es que la función tiene que ser continua. Para asegurarnos de eso evaluamos la función en $-\frac{L}{2}$. Como antes de $x = -\frac{L}{2}$ la función es cero, le debemos pedir a la función en la región dos que sea cero también en $x = -\frac{L}{2}$, así que

se tiene que cumplir que

$$A \operatorname{sen} \left(-\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) + B \operatorname{cos} \left(-\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0$$

como la función seno es una función impar, se cumple que: $\operatorname{sen}(-\theta) = -\operatorname{sen}(\theta)$; mientras que la función coseno es par, se cumple que: $\operatorname{cos}(-\theta) = \operatorname{cos}(\theta)$. Entonces podemos reescribir la ecuación anterior como

$$-A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) + B \operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.15)$$

con esta ecuación podemos encontrar la relación entre los coeficientes A y B

$$B = A \frac{\operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right)}{\operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right)} = A \tan \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right). \quad (2.16)$$

En la ecuación 2.16 tenemos al coeficiente B como función del coeficiente A, así que lo podemos sustituir dentro de la ecuación 2.14, como la función de onda antes de $x = -\frac{L}{2}$ y después de $x = -\frac{L}{2}$ es cero, nos centraremos en lo que sucede en la región II. Al sustituir 2.16 en 2.14 queda:

$$\psi = A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) + A \tan \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) \operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) \quad (2.17)$$

vemos ahora que la función sólo tiene dos incógnitas, la energía y A.

El siguiente paso será evaluar la función en $x = \frac{L}{2}$, donde debe ser cero de nueva cuenta, recordemos que la solución en la región III es cero, así que tenemos:

$$A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) + A \tan \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) \operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.18)$$

como la tangente es el cociente entre el seno y el coseno, al simplificar el segundo término de la ecuación 2.18, tenemos la siguiente ecuación:

$$A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) + A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.19)$$

esta ecuación se puede reagrupar, y si dividimos entre 2A, nos queda

$$\operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.20)$$

esto es cierto siempre y cuando se cumpla que

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} = n\pi.$$

En la ecuación anterior sólo la energía puede variar, ya que todo lo demás es constante, así que despejando la energía, tenemos la siguiente ecuación:

$$E = \frac{4n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \quad (2.21)$$

Después de sustituir el valor $x = \frac{L}{2}$, habíamos llegado a la ecuación 2.15, despejamos B como función de A , y llegamos a una solución para la energía dada en la ecuación 2.21, ¿esperamos que suceda lo mismo si despejamos A como función de B ?

Utilizando de nueva cuenta la ecuación 2.15, despejamos ahora A como función de B

$$A = B \cot \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) \quad (2.22)$$

al igual que antes sustituimos esta relación en la región dos de la función 2.14, lo cual nos deja

$$\psi = B \cot \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) + B \cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right) \quad (2.23)$$

de nuevo evaluamos esta función en el punto $x = \frac{L}{2}$, donde la función de onda debe valer cero, pues la función en toda la región III vale cero; y utilizando que la cotangente es la razón entre coseno y seno, tenemos que

$$B \cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) + B \cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.24)$$

al igual que antes hacemos la suma, y dividimos entre $2B$

$$\cos \left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} \right) = 0 \quad (2.25)$$

en esta ocasión para que se cumpla la igualdad debemos hacer que el argumento valga

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \frac{L}{2} = \frac{(2n+1)}{2} \pi$$

De nueva cuenta tenemos una ecuación para determinar el valor de la energía, esta relación es distinta a la anterior

$$E = \frac{(2n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (2.26)$$

Hasta este momento hemos encontrado el valor de la energía, pero tenemos una sorpresa, y es que la energía tiene dos valores distintos, así que necesitamos ver qué es lo que sucede cuando sustituimos estos valores de energía (ecuaciones 2.21 y 2.26) dentro de la función de la cual la obtuvimos (2.17 y 2.23 respectivamente).

Empezamos por sustituir la ecuación de la energía 2.21 en 2.17

$$\begin{aligned} \psi &= A \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2m \ 4n^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} x \right) + A \tan \left(\sqrt{\frac{2m \ 4n^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} \frac{L}{2} \right) \cos \left(\sqrt{\frac{2m \ 4n^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} x \right) \\ \psi &= A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) + A \tan \left(\frac{2n\pi}{L} \frac{L}{2} \right) \cos \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \\ \psi &= A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) + A \tan (\pi) \cos \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

después de realizar todas las simplificaciones de los argumentos, nos damos cuenta que la tangente está evaluada en $n\pi$, donde toma el valor cero por lo que la ecuación queda

$$\psi = A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right). \quad (2.28)$$

Ahora sustituimos el valor de la energía 2.26 en la ecuación 2.23, como lo hicimos antes

$$\begin{aligned} \psi &= B \cot \left(\sqrt{\frac{2m \ (2n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} \frac{L}{2} \right) \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2m \ (2n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} x \right) + B \cos \left(\sqrt{\frac{2m \ (2n+1)^2 \pi^2 \hbar^2}{\hbar^2 \ 2mL^2}} x \right) \\ \psi &= B \cot \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \frac{L}{2} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right) + B \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right) \\ \psi &= B \cot \left(\frac{(2n+1)}{2} \pi \right) \operatorname{sen} \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right) + B \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

vemos que ahora la cotangente está evaluada en $\frac{(2n+1)}{2}\pi$ y vale cero en este punto, por lo que la función queda

$$\psi = B \cos \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x \right) \quad (2.30)$$

Las ecuaciones 2.28 y 2.30 son distintas, mientras que la ecuación 2.28 es una función impar, la ecuación 2.30 es par. Las energías correspondientes a estas dos soluciones son distintas, ver tabla 2-1. Hay varios resultados curiosos que salen al analizar estas soluciones, el primer detalle a notar es que las soluciones se alternan, a una par le sigue una impar, y viceversa, a una impar le sigue una par. A la solución par corresponde la solución de más baja energía, y conforme aumenta el número de nodos, la energía aumenta. Vemos también que la energía más baja (que denominamos basal), guarda una relación estrecha con las energías más grandes, y es que todas corresponden a un múltiplo entero de ésta, pero la relación no queda ahí, sino que vemos que este entero es n^2 .

Tabla 2-1 Energías correspondientes a las soluciones obtenidas para la caja de potencial.

par	n=0	$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \epsilon_0$
impar	n=1	$\frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 4\epsilon_0$
par	n=1	$\frac{9\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 9\epsilon_0$
impar	n=2	$\frac{16\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 16\epsilon_0$
par	n=2	$\frac{25\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 25\epsilon_0$
impar	n=3	$\frac{36\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 36\epsilon_0$

Finalmente necesitamos saber cuáles son los valores que corresponden a los coeficientes A y B. Para determinar estos valores necesitaremos recurrir a un postulado de la mecánica cuántica. Este postulado nos dice que la función de onda contiene toda la información sobre el sistema que estamos estudiando, pero no tiene ningún sentido físico; sin embargo, el cuadrado de la función de onda representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en una región del espacio. Esto se puede expresar de la siguiente manera, la diferencial de probabilidad para encontrar a la partícula en la región del espacio comprendida entre $x + dx$, $y + dy$, \dots , es $|\psi(x, y, \dots)|^2 d\tau$, donde $d\tau$ representa una diferencial de volumen $dx dy \dots$. Como la probabilidad no puede ser mayor a uno, la suma de la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio debe ser precisamente uno

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, \dots)|^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (2.31)$$

como la función de onda puede ser compleja, se pone entre barras de valor absoluto, y esto se

calcula haciendo el producto entre la función y su complejo conjugado. Cuando el cuadrado de la función de onda integra a uno, se dice que la función de onda está normalizada.

El postulado anterior obliga a que el cuadrado de la función de onda sea integrable, y también a que integre al valor de uno. Entonces tomamos la función 2.28 y aplicamos esto, la función antes de $x = -\frac{L}{2}$ es cero, por lo que ahí la probabilidad es cero. Lo mismo podemos argumentar para $x > \frac{L}{2}$, por lo que la única parte distinta de cero es la que está en la región $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$.

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left(A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right)^* \left(A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right) dx = 1 \quad (2.32)$$

como es una función real, el complejo conjugado es igual a la misma función

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \left(A \operatorname{sen} \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) \right)^2 dx &= 1 \\ \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} A^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{2n\pi}{L} x \right) dx &= 1 \end{aligned} \quad (2.33)$$

la integral del seno cuadrado entre límites finitos la consultamos en tablas y vemos que

$$\int \operatorname{sen}^2(bx) dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b} \operatorname{sen}(2bx) \quad (2.34)$$

donde $b = \frac{2n\pi}{L}$, por lo que la integral tiene el valor:

$$\begin{aligned} A^2 \left(\frac{x}{2} - \frac{L}{8n\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{4n\pi}{L} x \right) \right) \Big|_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} &= 1 \\ A^2 \left(\frac{\frac{L}{2} - \left(-\frac{L}{2}\right)}{2} - \frac{L}{8n\pi} (\operatorname{sen}(2n\pi) - \operatorname{sen}(-2n\pi)) \right) &= 1 \end{aligned} \quad (2.35)$$

la función seno evaluada en cualquier múltiplo entero de π es cero, por lo que lo único termino que sobrevive es

$$A^2 \frac{\frac{L}{2} - \left(-\frac{L}{2}\right)}{2} = A^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (2.36)$$

despejamos A

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.37)$$

lo último que faltaba para encontrar cuál era la función solución a la ecuación de Schrödinger era este factor de normalización.

Con la otra función de onda se sigue un procedimiento similar y se encuentra que el factor de normalización es idéntico al que acabamos de calcular

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (2.38)$$

con esto ya tenemos ambas soluciones. Haremos un breve análisis de estas soluciones.

Vamos a tomar como ejemplo una caja de potencial con $L=4$. Por comodidad vamos a hacer que $\hbar = 1$, y $m = 1$; para facilitar el manejo de las soluciones. Aprovecharemos y en la misma gráfica de las soluciones que encontramos, haremos que las funciones de onda esten a la altura de la energía que les correspondiente.

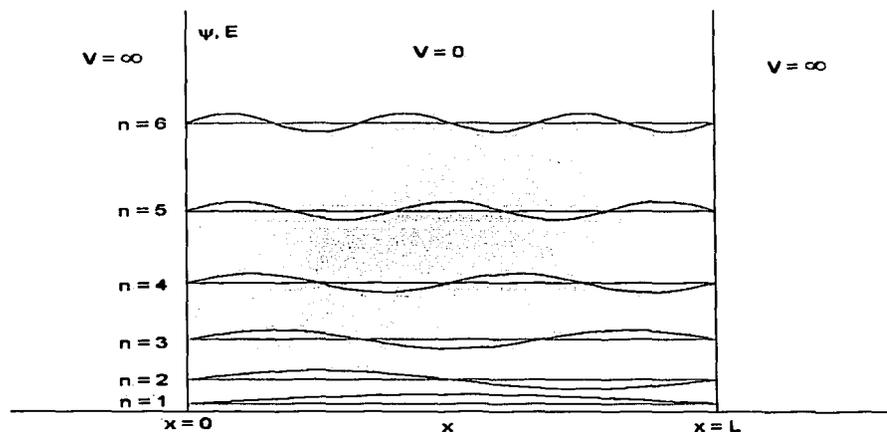


Fig. 2-3 Soluciones para la caja unidimensional de potencial infinito. Se grafican en el mismo eje la función de onda y la energía. Las soluciones se grafican a la altura de la energía correspondiente.

En la figura 2-3, tenemos las seis primeras soluciones para la caja de potencial. Observemos que a mayor energía, mayor cantidad de nodos. Los nodos son los puntos donde la función se hace cero. También se observa la alternancia entre las soluciones pares e impares. Pero la gráfica más importante es la que corresponde al cuadrado de la función de onda, figura 2-4,

ya que es ésta la que nos dice la probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier región del espacio.

El cuadrado de la función de onda, como dijimos, nos dice cuál es la densidad de probabilidad de encontrar a una partícula en el espacio. Vemos en esta gráfica del cuadrado de la función que, por la simetría de las soluciones, la función de onda al cuadrado siempre tiene simetría par, lo cual corresponde con la realidad, pues el sistema debe ser independiente del sistema de referencia que utilicemos. En la gráfica de la función de onda no sucede esto, pues no es lo mismo si cambiamos de "dirección" el eje x, pues las funciones impares cambian de signo. Todo esto se debe a que una función par por una función par es par, esto es las soluciones pares no cambian su simetría. Por otro lado una función impar por una función impar es una función par, por lo que decimos que cambia su simetría.

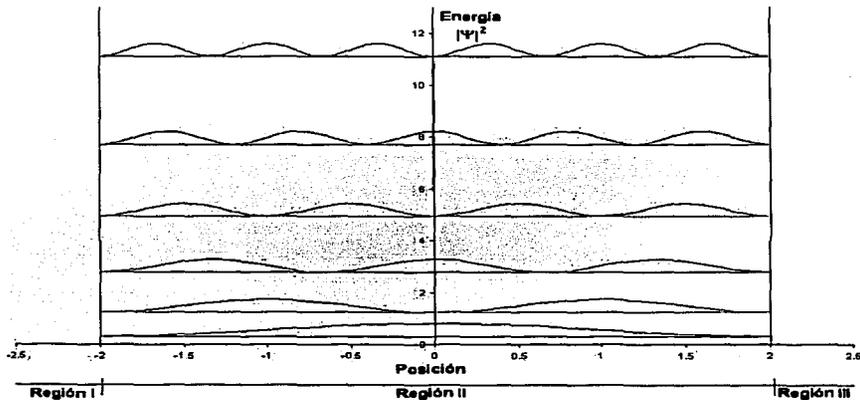


Fig. 2-4 Cuadrado de las soluciones para la caja unidimensional de potencial infinito. Se grafican en el mismo eje el cuadrado de la función de onda y la energía. Los cuadrados se grafican a la altura de la energía correspondiente.

Este problema es simple e ilustra la manera de resolver la ecuación de Schrödinger. Este

modelo es una aproximación muy burda a los sistemas abiertos con enlaces dobles conjugadas, acomodando en cada nivel energético un par electrónico del sistema conjugado. Relacionamos el ancho de la caja con la longitud de la cadena conjugada, sin embargo no es una buena aproximación, ya que la energía predicha por el modelo no es muy cercana a la energía real, pero sí da una idea *grosso modo* de que intervalo de energía corresponde a tales electrones.

2.2. Caja de potencial con una barrera finita

El problema anterior nos sirve sólo como punto de referencia para lo que haremos a continuación. Aún no se ha visto el efecto túnel que es a donde queremos llegar. Para eso vamos a modelar un potencial un poco más complicado, y veremos cómo empiezan a aparecer sorpresas.

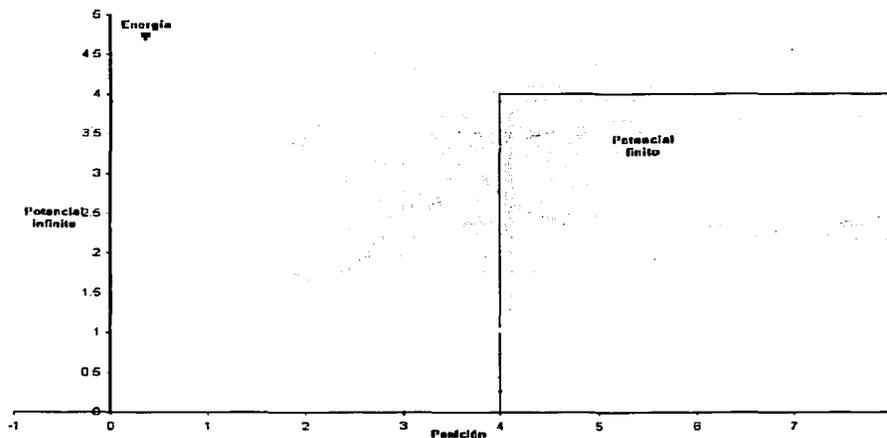


Fig. 2-5 Gráfica de la caja de potencial con una barrera finita.

Ahora replanteemos el problema anterior con una ligera variación; haremos que una de las paredes de la caja sea finita, con una altura de potencial $V = V_0$. De nueva cuenta podemos

describir el problema en tres regiones, una con potencial infinito que llamaremos región I, y será para $x < 0$; la región II estaría sujeta a un potencial $V = 0$, y estaría delimitada por $0 < x < L$, y finalmente la región tres para $x > L$, con potencial $V = V_0$ (ver figura 2-5). Ahora el potencial no es simétrico, por lo que no podremos centrarlo en el origen.

De nueva cuenta lo que hay que resolver es la ecuación de Schrödinger, 2.1. En esta ocasión el hamiltoniano tendrá una forma diferente

$$\mathbf{H} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty & \text{para } x < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 & \text{para } 0 < x < L \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 & \text{para } x > L \end{cases} \quad (2.39)$$

De nuevo, el potencial en la primera región es infinito, y sabemos, del problema anterior que la solución en este caso es hacer que la función de onda tome el valor de cero. La segunda región también es muy parecida a la anterior, en la que encontramos que la solución es una combinación lineal de senos y cosenos. Sólo falta encontrar la solución correspondiente a la región III, si tomamos el hamiltoniano de esta región y lo aplicamos a la función de onda, tenemos

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \psi &= E\psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi &= E\psi \end{aligned} \quad (2.40)$$

despejando tenemos que la función queda

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \psi. \quad (2.41)$$

La solución va a depender de cuál sea el valor de la energía, E , ya que V_0 es una constante del sistema, por lo que ahora podemos distinguir dos casos: $E > V_0$ y $E < V_0$.

2.2.1. Partícula con energía mayor que el potencial: $E > V_0$

Cuando $E > V_0$, la diferencia entre la energía y la energía potencial es negativa, en esta situación vemos que la ecuación es

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m|V_0 - E|}{\hbar^2} \psi. \quad (2.42)$$

donde, de nuevo, lo que tenemos es que la función de onda derivada dos veces, es igual a un número negativo multiplicando a la función; sabemos que esto se cumple con una combinación lineal de senos y cosenos, con un argumento dado por la raíz cuadrada del valor absoluto del número que multiplica a la función

$$\psi = C \operatorname{sen} \left(\sqrt{\frac{2m|V_0 - E|}{\hbar^2}} x \right) + D \operatorname{cos} \left(\sqrt{\frac{2m|V_0 - E|}{\hbar^2}} x \right); \quad (2.43)$$

esta solución corresponde a una partícula libre, que trataremos con más detalle en el capítulo 4. Además, para la partícula libre se prefiere la solución en forma de exponenciales imaginarias.

2.2.2. Partícula con energía menor que el potencial: $E < V_0$

Cuando $E < V_0$, la diferencia entre la energía y la energía potencial es positiva, de manera que el número que multiplica a la función es positivo por definición. Así que lo que nos dice ahora la ecuación diferencial es que si queremos encontrar una función solución, ésta tiene que cumplir que al derivarla dos veces, sea ella misma multiplicada por un número positivo. Esta ecuación se cumple para funciones exponenciales, tanto con exponente positivo, como con exponente negativo. Recurriendo de nuevo al principio de superposición, hacemos una combinación lineal de las exponenciales y tenemos una solución

$$\psi = Ce^{-\beta x} + De^{\beta x} \quad (2.44)$$

al derivar dos veces esta función tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{d^2(Ce^{-\beta x} + De^{\beta x})}{dx^2} &= \frac{d}{dx}(-\beta Ce^{-\beta x} + \beta De^{\beta x}) = \beta^2 Ce^{-\beta x} + \beta^2 De^{\beta x} \\ &= \beta^2(Ce^{-\beta x} + De^{\beta x}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

al sustituir esto dentro de la ecuación 2.39 nos queda

$$\beta^2(Ce^{-\beta x} + De^{\beta x}) = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}(Ce^{-\beta x} + De^{\beta x}) \quad (2.46)$$

al despejar encontramos que esto se cumple si y sólo si

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (2.47)$$

Recordando que la función de onda tiene que ser cuadrado integrable, podemos entonces decir que el coeficiente $D = 0$, para evitar que la función de onda crezca, pues una función exponencial con exponente positivo crece indefinidamente conforme aumenta el valor de x . La exponencial que decae es la única que sobrevive, pues cuando $x \rightarrow \infty$, la función $\psi \rightarrow 0$.

La otra condición a la frontera que podemos revisar de manera rápida es que la función de onda en $x = 0$, tiene que ser cero, esta condición viene del hecho de que el potencial es infinito para $x < 0$, y la función de onda en esa región es cero. Entonces tenemos que hacer que la función de onda de la región II parta de cero

$$\psi(0) = A \operatorname{sen}(\alpha(0)) + B \cos(\alpha(0)) = 0$$

como el seno evaluado en cero es cero, mientras que el coseno evaluado en cero es uno

$$A(0) + B(1) = 0 \tag{2.48}$$

tenemos que $B = 0$. Con esto ya hemos reducido las incógnitas a sólo tres, a saber, A , C y la energía.

Para determinar la energía vamos a exigirle algo más a la función, y lo que le vamos a exigir es que su derivada sea continua, esto lo hacemos para asegurarnos que existe una segunda derivada en todos los puntos de la función y no exista ninguna discontinuidad en la energía; recuerde que la energía cinética depende de la segunda derivada de la función con respecto de la posición.

La solución hasta el momento luce de la siguiente forma

$$\psi = \begin{cases} 0 & \text{para } x < 0 \\ A \operatorname{sen}(\alpha x) & \text{para } 0 < x < L \\ C e^{-\beta x} & \text{para } x > L \end{cases} \tag{2.49}$$

donde

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

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

Como acabamos de decir la derivada de la región II evaluada en $x = L$, debe ser igual a la derivada de la función en la región III también evaluada en $x = L$.

$$\alpha A \cos(\alpha L) = -\beta C e^{-\beta L} \quad (2.50)$$

La función de onda también debe ser continua en $x = L$

$$A \sin(\alpha L) = C e^{-\beta L} \quad (2.51)$$

si dividimos 2.51 entre 2.50, la ecuación que queda

$$\begin{aligned} \frac{A \sin(\alpha L)}{\alpha A \cos(\alpha L)} &= \frac{C e^{-\beta L}}{-\beta C e^{-\beta L}} \\ \frac{\tan(\alpha L)}{\alpha} &= -\frac{1}{\beta} \\ \tan(\alpha L) &= -\frac{\alpha}{\beta} \end{aligned} \quad (2.52)$$

sustituyendo los valores para α y β en la ecuación anterior tenemos que:

$$\tan\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L\right) = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}. \quad (2.53)$$

Esta es una ecuación para la energía, pero no se puede despejar ya que la energía aparece como argumento de una tangente. La forma de resolver este tipo de ecuaciones es con métodos numéricos o gráficos. Nosotros haremos una aproximación gráfica, para llevar a cabo un rápido análisis de las soluciones que encontremos.

Cuando tenemos una gráfica como la que se muestra en la figura 2-6, lo que buscamos son los puntos en los que la ecuación 2-53 se cumple, esto sucede cuando las dos gráficas se interceptan. En nuestro ejemplo, para una caja con $L = 4$, y $V_0 = 4$, las soluciones se marcan en la gráfica. Además tomaremos como valores de las constantes $\hbar = 1$, y la masa de la partícula también igual a uno. Esto con la finalidad de trabajar con números de magnitud alrededor de 10^0 .

Vemos que de nuevo aparece la cuantización. Ahora con la diferencia de que los niveles energéticos se van separando, pero no de la misma forma que en la caja de potencial con barreras infinitas. En la caja de potencial con barreras infinitas, la separación entre niveles

energéticos es $(2n + 1)E_0$ entre el nivel n y el nivel $n + 1$; mientras que en este caso, con una barrera finita, la relación no es directa. Comparemos los resultados obtenidos con la gráfica, y los correspondientes a la caja de potencial con longitud $L = 4$.

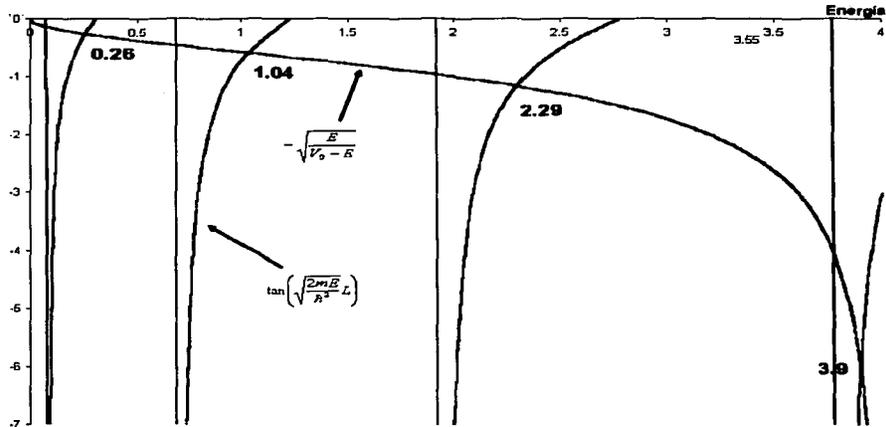


Fig. 2-6 Gráfica de las dos funciones para la energía, donde se cruzan las gráficas es donde existe solución para la caja con una barrera finita.

En la sección anterior vimos que los niveles de energía de la caja de potencial están dados por las ecuaciones 2.21 y 2.26. Además dijimos al tabular las energías que éstas podrían verse como una energía basal por el cuadrado de un número entero, n . También vemos en las dos ecuaciones de energía que ésta depende de manera inversa con el cuadrado del confinamiento de la partícula, L .

Encontramos que las energías que son válidas para el problema de la caja de potencial con una barrera finita están por debajo de las correspondientes a la caja de potencial de barreras infinitas. Además la separación entre las soluciones aumenta conforme aumenta la energía de la partícula. Lo que tenemos es que el comportamiento es muy similar para energías

bajas, mientras que conforme aumenta la energía se va acentuando la separación entre las dos soluciones.

Tabla 2-2 Comparación de la energía de la caja de potencial finito y la caja de potencial infinito.

Caja de potencial	barrera finita
0.308	0.26
1.233	1.04
2.775	2.29
4.934	3.90

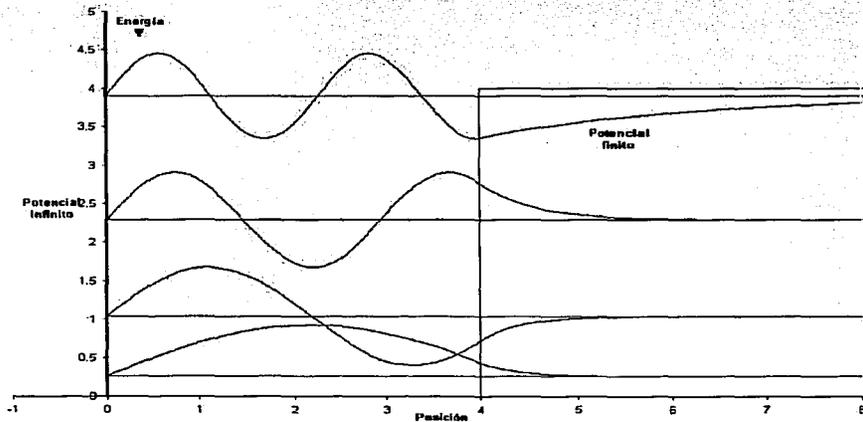


Fig. 2-7 Gráfica de la función de onda de la caja de potencial con una barrera finita; se grafican las soluciones a la altura de energía que les corresponden.

Veamos qué sucede con la función de onda que es solución para la caja con una barrera de potencial finito, figura 2-7, para ver si existe alguna razón para este comportamiento aparentemente anómalo.

Al observar la gráfica de las soluciones encontradas para la partícula en la caja de potencial de barrera finita, nos encontramos con una sorpresa, la función de onda es distinta de cero para $x > L$. Lo primero que podemos alegrar es que, como la función de onda no tiene ninguna interpretación física, este resultado no nos dice nada. Recordando lo dicho en la sección anterior, de que si bien la función de onda no tiene interpretación física alguna, a su cuadrado sí le podemos encontrar sentido físico; decimos que el cuadrado de la función de onda es la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en una región del espacio. Entonces revisemos la gráfica del cuadrado de la función de onda.

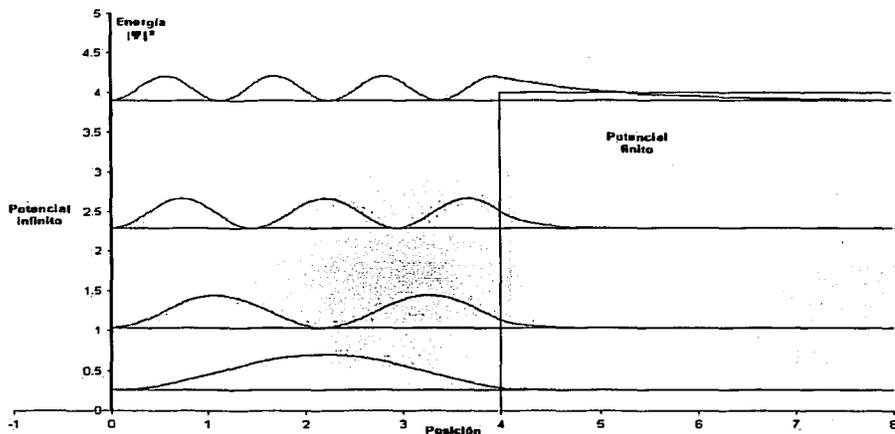


Fig. 2-8 Gráfica del cuadrado de la función de onda de la caja de potencial con una barrera finita; se grafican las soluciones a la altura de energía que les corresponden.

Estas soluciones son interesantes desde el punto de vista de que las partículas logran penetrar a la región prohibida clásicamente. En los sistemas clásicos, una partícula en la región $0 < x < L$, con energía $E < V_0$, se quedaría encerrada dentro de esa región, pues no tendría la energía necesaria para romper la barrera de potencial. Pero este resultado que estamos observando nos dice que la probabilidad de encontrar a la partícula en la región

prohibida clásicamente es distinta de cero. Además otra cosa que podemos observar es que entre mayor sea el nivel de energía de la partícula, es más grande la probabilidad de encontrar a la partícula después de $x = L$.

Llamaremos *penetración* al hecho de que la partícula pueda entrar a la región clásicamente prohibida. Una partícula con baja energía no logra penetrar mucho y decae rápidamente, al grado que podemos decir que su función de onda es prácticamente cero muy cerca de la barrera. En la partícula con energía cercana al valor de V_0 la penetración es mucho mayor, pues decae de manera más lenta la función de onda. En nuestro ejemplo, vemos que para el nivel más bajo de energía la penetración no llega a ser mayor de media unidad, mientras que para el de mayor energía, la penetración en la región prohibida es alrededor de cuatro unidades. La mayor diferencia de energía para la caja de barreras infinitas y la caja con una barrera finita se puede explicar ahora más fácilmente. Recordemos que la energía depende del confinamiento, L , y como en la caja con la barrera finita, la partícula está “menos confinada”, conforme tenga mayor energía, es fácil ver que el hecho de que tenga menor energía que la correspondiente a una caja de potencial de barreras infinitas es algo lógico.

La penetración todavía no es el efecto túnel, aunque ya nos muestra una idea de lo que será este efecto. En la penetración, la partícula entra en la región prohibida y regresa a la región donde la energía potencial es menor que la total.

2.3. Caja de potencial con una barrera interna

El último modelo que analizaremos es el siguiente: una caja de potencial con barreras infinitas, al que ahora le insertaremos en el centro un “tope”. Es decir el potencial estará dado de la siguiente manera: infinito para $x < -L$; el potencial es cero en la región $-L < x < -a$; V_0 para la región $-a < x < a$; de nuevo es cero en la región $a < x < L$; para ser infinito de nueva cuenta cuando $x > L$. Ver figura 2-9.

Observamos que este potencial es simétrico con respecto al origen como en el primer ejemplo. Las soluciones que encontraremos en el caso de la caja con tope esperamos que sean similares a las de la caja de potencial de barreras infinitas. Las soluciones del primer ejemplo

presentaban simetría, así que creemos que es muy probable que en este último ejemplo también se presente la simetría, ya que el sistema es muy parecido.

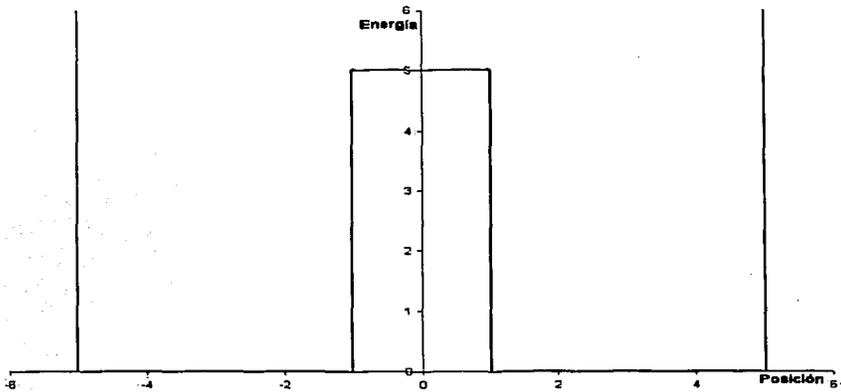


Fig. 2-9 Potencial con tope al centro.

De nueva cuenta lo que tenemos que resolver es la ecuación de Schrödinger. En esta ocasión el hamiltoniano tendrá la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty & \text{para } x < -L \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 & \text{para } -L < x < -a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 & \text{para } -a < x < a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 & \text{para } a < x < L \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty & \text{para } x > L \end{cases} \quad (2.54)$$

Con esto podemos construir la ecuación de Schrödinger para cada una de las regiones en que está dividido el potencial. En las regiones I y V el potencial es infinito, y desde el primer ejemplo conocemos la solución:

$$\psi = 0 \quad (2.55)$$

esto nos dice que la partícula estará en todo momento dentro de la caja de potencial.

En las regiones II y IV el potencial es cero; esta solución también la conocemos desde el primer ejemplo, habíamos encontrado que la solución para este caso es una combinación lineal de senos y cosenos:

$$\psi = A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x) \quad (2.56)$$

donde el coeficiente α está definido como:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (2.57)$$

Por último en la región III el potencial es distinto de cero, así que como en el segundo ejemplo, la caja de potencial con una barrera finita, tenemos dos casos: el primero cuando la energía de la partícula es menor que el potencial, en cuyo caso la solución es una combinación lineal de exponenciales:

$$\psi = C e^{-\beta x} + D e^{\beta x} \quad (2.58)$$

donde el coeficiente β está definido como:

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2.59)$$

y el segundo caso, y menos interesante, cuando la energía de la partícula es mayor que el potencial, y que la solución de nueva cuenta son senos y cosenos:

$$\psi = A \operatorname{sen}(\gamma x) + B \operatorname{cos}(\gamma x) \quad (2.60)$$

donde el coeficiente γ está definido como:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}. \quad (2.61)$$

Encontrar las soluciones para este ejemplo ha sido algo sencillo debido a que todas las situaciones las conocemos de los ejemplos anteriores. Sólo falta encontrar los valores de las constantes en cada una de las distintas regiones. Para hacer esto tomaremos de nueva cuenta las ideas utilizadas en la anterior sección.

Primero debemos asegurarnos que la función de onda es continua en todo el espacio. Lo haremos primero para el lado izquierdo del potencial. La función de onda evaluada en $-L$ debe ser cero, esto es:

$$\begin{aligned}\psi(-L) &= 0 \\ A \operatorname{sen}(-\alpha L) + B \operatorname{cos}(-\alpha L) &= 0 \\ -A \operatorname{sen}(\alpha L) + B \operatorname{cos}(\alpha L) &= 0\end{aligned}\tag{2.62}$$

de esta condición obtenemos la relación que existe entre A y B:

$$B = A \frac{\operatorname{sen}(\alpha L)}{\operatorname{cos}(\alpha L)} = A \tan(\alpha L).\tag{2.63}$$

La otra condición que habíamos pedido era que la primera derivada fuera continua, pues así nos aseguramos que exista la segunda derivada que es la que relacionamos con la energía cinética de la partícula. Como la función antes de $-L$ es constante, la derivada es cero, entonces al igualar las derivadas en $-L$ tenemos:

$$\alpha (A \operatorname{cos}(\alpha L) + B \operatorname{sen}(\alpha L)) = 0\tag{2.64}$$

Las mismas condiciones se deben cumplir en el punto $x = -a$. Así que tenemos que la función de onda al evaluarla en $-a$ nos da lo siguiente:

$$\begin{aligned}A \operatorname{sen}(-\alpha a) + B \operatorname{cos}(-\alpha a) &= C e^{-(-\beta a)} + D e^{-\beta a} \\ -A \operatorname{sen}(\alpha a) + B \operatorname{cos}(\alpha a) &= C e^{\beta a} + D e^{-\beta a}\end{aligned}\tag{2.65}$$

de igual manera se debe cumplir que la derivada también debe ser continua, por lo que tenemos que:

$$\alpha (A \operatorname{cos}(\alpha a) + B \operatorname{sen}(\alpha a)) = \beta (-C e^{\beta a} + D e^{-\beta a}).\tag{2.66}$$

Debido a la simetría del problema con estos datos es suficiente para encontrar los valores de las constantes. Estos valores dependerán de la simetría de la solución, y sabemos que hay dos tipos de soluciones: las pares y las impares.

2.3.1. Soluciones pares

En el caso de las soluciones pares sabemos que se debe cumplir lo siguiente:

$$f(-x) = f(x)$$

por lo que la función de onda evaluada en el intervalo de $-L < x < -a$ debe ser igual a la función evaluada en el intervalo $a < x < L$. Con base en esto podemos establecer lo siguiente, la función evaluada en $-a$ es igual a la función evaluada en a :

$$\begin{aligned} A \operatorname{sen}(-\alpha a) + B \cos(-\alpha a) &= E \operatorname{sen}(\alpha a) + F \cos(\alpha a) \\ -A \operatorname{sen}(\alpha a) + B \cos(\alpha a) &= E \operatorname{sen}(\alpha a) + F \cos(\alpha a) \end{aligned} \quad (2.67)$$

con la igualdad anterior podemos establecer que se cumple lo siguiente:

$$E = -A \quad (2.68)$$

y

$$F = B \quad (2.69)$$

mientras que en el centro la función de onda evaluada en el intervalo $-a < x < 0$ tiene que ser igual a la función de onda evaluada en el intervalo $0 < x < a$, lo cual nos dice que:

$$C e^{\beta a} + D e^{-\beta a} = C e^{-\beta a} + D e^{\beta a}$$

lo anterior se cumple siempre y cuando:

$$C = D \quad (2.70)$$

con estas igualdades sabemos que lo que encontremos para el lado izquierdo, es igual a lo que hay al lado derecho.

Continuemos pues sustituyendo 2.63 y 2.70 dentro de 2.65, la igualdad queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} -A \operatorname{sen}(\alpha a) + A \tan(\alpha L) \cos(\alpha a) &= C e^{\beta a} + C e^{-\beta a} \\ A(-\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a)) &= C(e^{\beta a} + e^{-\beta a}) \end{aligned} \quad (2.71)$$

mientras que al sustituir 2.63 y 2.70 dentro de 2.66

$$\alpha (A \cos(\alpha a) + A \tan(\alpha L) \sin(\alpha a)) = \beta (-C e^{\beta a} + C e^{-\beta a}).$$

$$A \alpha (\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \sin(\alpha a)) = C \beta (-e^{\beta a} + e^{-\beta a}). \quad (2.72)$$

ahora dividimos 2.71 entre 2.72, para deshacernos de las constantes tenemos que:

$$\frac{A (-\sin(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{A \alpha (\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \sin(\alpha a))} = \frac{C (e^{\beta a} + e^{-\beta a})}{C \beta (-e^{\beta a} + e^{-\beta a})}$$

$$\frac{\beta (-\sin(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{\alpha (\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \sin(\alpha a))} = \frac{(e^{\beta a} + e^{-\beta a})}{(-e^{\beta a} + e^{-\beta a})}$$

$$\frac{\beta (-\sin(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{\alpha (\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \sin(\alpha a))} = \frac{2 \cosh(\beta a)}{-2 \sinh(\beta a)}$$

$$\frac{\beta (-\sin(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{\alpha (\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \sin(\alpha a))} = -\coth(\beta a) \quad (2.73)$$

recordemos que tanto α , como β dependen de la energía; por lo que esta última ecuación es la que nos permitirá encontrar los valores de energía que son solución para nuestro sistema. De nueva cuenta la solución no es analítica, ya que no podemos despejar la energía, por lo que hay que encontrar la solución de manera gráfica. Esto lo haremos más adelante, por el momento buscaremos qué sucede con las soluciones impares.

2.3.2. Soluciones impares

En el caso de las soluciones impares sabemos que se debe cumplir lo siguiente:

$$f(x) = -f(-x)$$

Con base en esto podemos asegurar que la función de onda evaluada en el intervalo $-L < x < -a$ debe ser igual en magnitud pero de signo contrario a la función evaluada en el intervalo $a < x < L$, lo cual nos deja lo siguiente si igualamos en a y $-a$:

$$-A \sin(\alpha a) + B \cos(\alpha a) = -(E \sin(\alpha a) + F \cos(\alpha a)) \quad (2.74)$$

de esto se desprenden las igualdades:

$$E = A \quad (2.75)$$

y

$$F = -B \quad (2.76)$$

en el centro la función de onda evaluada en el intervalo $-a < x < 0$ tiene que ser igual a la función de onda evaluada en el intervalo $0 < x < a$, con el signo contrario; lo cual establece:

$$Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = -(Ce^{-\beta a} + De^{\beta a})$$

que se cumple cuando

$$C = -D \quad (2.77)$$

con estas igualdades sabemos que lo que encontremos para el lado izquierdo, es de igual magnitud a lo que hay al lado derecho, pero invirtiendo el signo.

Siguiendo el mismo procedimiento que con las soluciones pares, sustituimos 2.63 y 2.77 dentro de 2.65, la igualdad queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} -A \operatorname{sen}(\alpha a) + A \tan(\alpha L) \cos(\alpha a) &= Ce^{\beta a} - Ce^{-\beta a} \\ A(-\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a)) &= C(e^{\beta a} - e^{-\beta a}) \end{aligned} \quad (2.78)$$

hacemos las mismas sustituciones, 2.63 y 2.77, pero en esta ocasión dentro de 2.66

$$\begin{aligned} \alpha(A \cos(\alpha a) + A \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a)) &= \beta(-Ce^{\beta a} - Ce^{-\beta a}) \\ A\alpha(\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a)) &= -C\beta(e^{\beta a} + e^{-\beta a}). \end{aligned} \quad (2.79)$$

en esta ocasión dividimos 2.78 entre 2.79, para deshacernos de las constantes:

$$\begin{aligned} \frac{A(-\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{A\alpha(\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a))} &= \frac{C(e^{\beta a} - e^{-\beta a})}{-C\beta(e^{\beta a} + e^{-\beta a})} \\ \frac{\beta(-\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{\alpha(\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a))} &= \frac{(e^{\beta a} - e^{-\beta a})}{(e^{\beta a} + e^{-\beta a})} \\ \frac{\beta(-\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))}{\alpha(\cos(\alpha a) + \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a))} &= -\frac{2 \operatorname{senh}(\beta a)}{2 \operatorname{cosh}(\beta a)} \\ \frac{\alpha(\cos(\alpha a) - \tan(\alpha L) \operatorname{sen}(\alpha a))}{\beta(\operatorname{sen}(\alpha a) + \tan(\alpha L) \cos(\alpha a))} &= -\tanh(\beta a) \end{aligned} \quad (2.80)$$

de nueva cuenta tenemos una ecuación para encontrar las energías para las soluciones de nuestro sistema, no hay solución analítica tampoco, sólo solución gráfica o numérica.

Ya tenemos las soluciones correspondientes a los dos casos, el par y el impar; en ambos obtuvimos ecuaciones para la energía. La parte izquierda de las dos ecuaciones de energía, 2.73 y 2.80, es la misma, así que podemos poner en la misma gráfica las dos ecuaciones y encontrar los valores de energía que corresponderían a las soluciones del problema.

Tomaremos como ejemplo una caja con los valores: $L = 5$, $a = 1$ y $V_0 = 5$. Al hacer las gráficas de las ecuaciones 2.73 y 2.80, para obtener las energías correspondientes a cada uno de los sistemas tenemos:

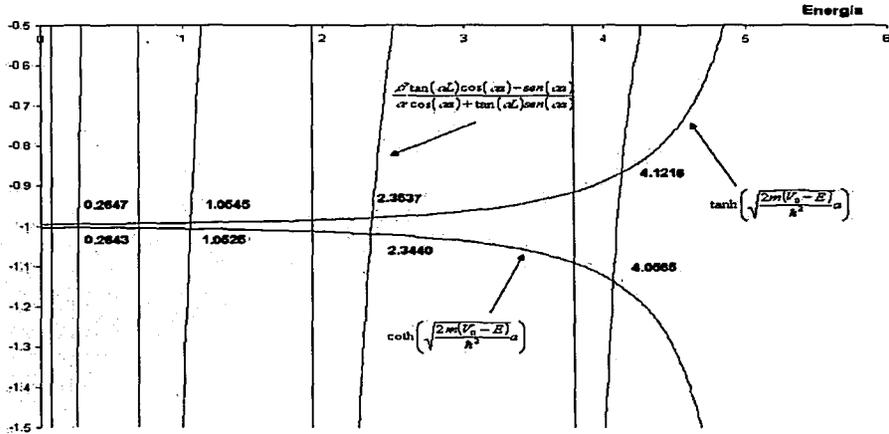


Fig. 2-10 Gráfica para obtener la energía para las soluciones pares (cotangente hiperbólica) y las impares (tangente hiperbólica).

En la gráfica se especifica cuál es la solución par, y cuál es la solución impar, así como los valores de la solución para cada caso. Es notable que las soluciones pares e impares tienen valores muy parecidos de energía entre más baja sea la solución, pero que éstas se van separando conforme aumenta la energía de la solución.

Bien, ya sabemos cuáles son los valores de energía para las distintas soluciones, pero todavía no sabemos cuáles son los valores de los coeficientes de las funciones. Para determinar estos coeficientes vamos a necesitar la condición de normalización de la función de onda, ecuación 2.31. Debido a que el hamiltoniano está segmentado en 5 partes, podemos dividir esta condición en cinco integrales dependiendo de la región en la que nos encontremos, siendo estas integrales:

$$\int_{-\infty}^{-L} 0 dx \quad (2.81)$$

$$\int_{-L}^{-a} (A \operatorname{sen}(\alpha x) + B \operatorname{cos}(\alpha x)) dx \quad (2.82)$$

$$\int_{-a}^a (C e^{\beta x} + D e^{-\beta x}) dx \quad (2.83)$$

$$\int_a^L (E \operatorname{sen}(\alpha x) + F \operatorname{cos}(\alpha x)) dx \quad (2.84)$$

$$\int_L^{\infty} 0 dx \quad (2.85)$$

Podemos poner todo en función de A , aprovechando las relaciones que se han obtenido anteriormente. Estas relaciones las damos a continuación:

$$B = A \tan(\alpha L)$$

otras relaciones que dependen de la paridad son:

$$C = A \frac{\tan(\alpha L) \operatorname{cos}(\alpha a) - \operatorname{sen}(\alpha a)}{e^{\beta a} \pm e^{-\beta a}}$$

$$E = \pm A$$

$$F = \pm A \tan(\alpha L)$$

haciendo estas sustituciones en las integrales 2.81-2.85, obtendríamos un valor para A , y utilizando de nueva cuenta las relaciones anteriores sabríamos los coeficientes. Estas integrales se pueden hacer de forma analítica, pero también se pueden obtener por medio de métodos numéricos y, de hecho, para este ejemplo llevamos a cabo esta integración vía métodos numéricos para ejemplificar³.

³Ver el anexo III para el programa de integración.

Tabla 2-3 Energías de la caja de potencial con un tope al centro.

Caja de potencial	barrera finita
par	0.2643
impar	0.2647
par	1.0525
impar	1.0545
par	2.3440
impar	2.3537
par	4.0585
impar	4.1216

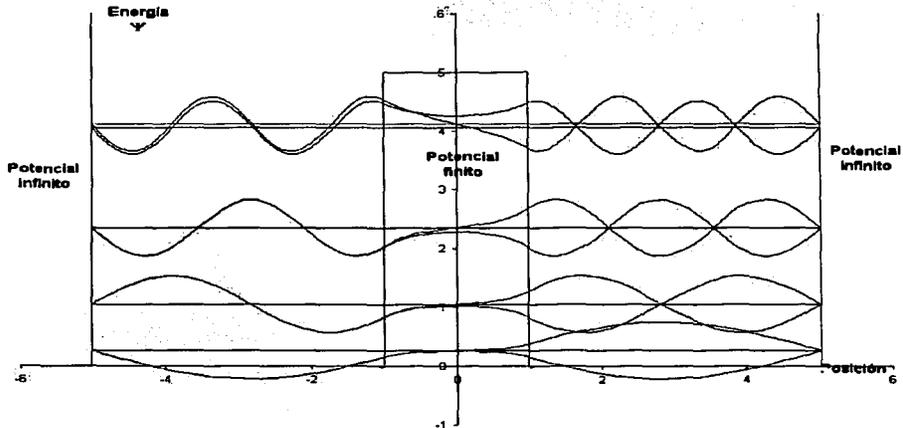


Fig 2-11 Gráfica de las soluciones para la caja de potencial con tope. Se observa que al lado izquierdo de la caja las soluciones de baja energía prácticamente no se distinguen, mientras que del lado derecho cambian de signo. También se observa que en la solución de más alta energía la diferencia entre la solución par y la impar sí se puede distinguir levemente del lado izquierdo.

Ahora ya tenemos todos los datos necesarios para escribir las funciones de onda que son solución de nuestro sistema, todas las soluciones aparecen expresadas en la tabla 2-3, y están graficadas en la figura 2-11. De nueva cuenta la gráfica que nos da mayor información es la correspondiente al cuadrado de la función de onda:

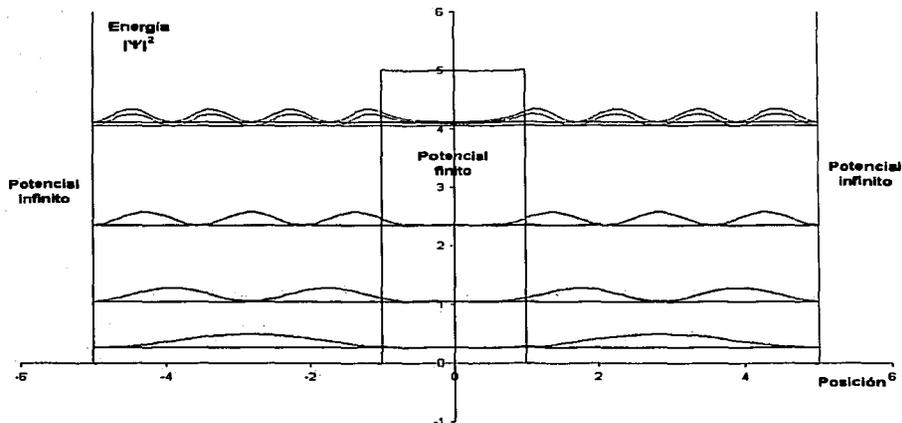


Fig 2-12 Gráfica del cuadrado de la función de onda para la caja de potencial con tope; de nueva cuenta la diferencia entre las soluciones sólo es distinguible para la de mayor energía.

Observemos que todas las soluciones logran atravesar de lado a lado el “tope” de potencial. A esto es a lo que llamaremos efecto túnel. Las partículas con las energías obtenidas anteriormente, y encerradas dentro de la caja podrán cruzar de un lado al otro de la caja, aunque no tengan la energía suficiente para “romper” la barrera central de potencial.

Observemos que las soluciones de menor energía, tanto la par como la impar, son prácticamente indistinguibles del lado izquierdo de la caja, mientras que al lado derecho son prácticamente la misma función con signos inversos. Si nos fijamos en las soluciones más energéticas, la separación entre las soluciones pares e impares se hace más notoria, pero siempre conservando lo que habíamos encontrado desde el principio, hay alternancia entre la simetría de las

funciones de onda, con la función par como la de menor energía.

Es curioso que en este problema, todas las soluciones pares no tienen nodo en la región III, mientras que todas las soluciones impares presentan un nodo en esta región.

Finalmente hemos encontrado el efecto túnel, ese efecto meramente cuántico que consiste en que una partícula puede atravesar una barrera de potencial, aunque no tenga la energía necesaria para hacerlo. Este efecto es muy importante y es consecuencia directa del principio de incertidumbre.

Capítulo 3

Diversos modelos para la descripción del transporte de electrones en proteínas

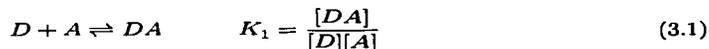
En el presente capítulo describiremos la teoría general del transporte de electrones, y describiremos sólo algunos modelos utilizados, dándolos en orden de complejidad; de manera tal que podamos ver cómo han ido avanzando las ideas en la descripción de este problema biológico.

Es importante hacer notar que en los primeros modelos propuestos, la estructura de la proteína jugaba un papel secundario, es decir, se consideraba a la proteína casi como una caja negra, y lo único en lo que se basaban estos modelos era en un acoplamiento a gran distancia entre el donador y el aceptor de electrones. Al ir evolucionando los modelos se empieza a dar mayor importancia a la proteína, para llegar a los modelos donde ya es importante ver cuáles aminoácidos son los que intervienen en la transferencia electrónica y finalmente establecer específicamente cuáles átomos de estos aminoácidos son los que están íntimamente ligados con esta transferencia.

3.1. Teoría de Marcus para reacciones de transferencia electrónica

Antes de iniciar la descripción de algunos modelos propuestos, haremos una pequeña descripción del problema químico. Como dijimos en el capítulo 1, fue alrededor de los años 60, cuando se propone que las reacciones de transferencia electrónica se lleva a cabo mediante tunelaje cuántico. Aun así, sigue siendo una reacción química y como tal es descrita mediante las ideas de cinética química.

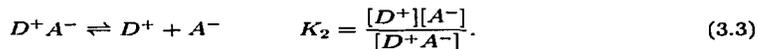
Para la descripción de la transferencia electrónica, se parte de la idea de que se forma un complejo entre el donador D, y el aceptor A



en nuestro caso, podemos considerar que la proteína funciona como un catalizador que “fija” las posiciones de los núcleos D y A. El siguiente paso es propiamente la transferencia electrónica



aquí es donde se lleva a cabo la reacción redox. Finalmente, la separación de esta especie en las correspondientes especies cargadas, que equivaldría, en el caso de las proteínas, a cuando salen los productos finales de ésta, lo escribimos como



En las ecuaciones 3.1 y 3.3, hemos puesto al lado derecho la constante de equilibrio correspondiente; mientras que en la ecuación 3.2, lo que especificamos es la ecuación para la velocidad de reacción. La manera en que lo escribimos es suponiendo que la reacción es de primer orden, es decir, que la velocidad de esta reacción es directamente proporcional a la concentración del complejo, y con una constante de proporcionalidad k_{te} , que llamaremos constante de transferencia electrónica.

La reacción de transferencia electrónica se lleva a cabo durante el segundo paso, es ahí donde se propone que el proceso ocurre vía tunelaje cuántico. Utilizamos la teoría del

complejo activado para describir este proceso, por lo que proponemos que la constante de transferencia electrónica se puede escribir

$$k_{te} = \kappa\nu e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (3.4)$$

donde κ es el coeficiente de transferencia, ν es la frecuencia de vibración con la que el complejo activado se aproxima al estado de transición, y $\Delta^\ddagger G$ es la energía libre de Gibbs de activación.

Las teorías del proceso de transferencia electrónica se centran en dos aspectos:

- Los electrones son transferidos por tunelaje a través de una barrera de potencial y la magnitud de $\kappa\nu$ está influenciada por el proceso de tunelaje.
- El complejo DA y las moléculas del solvente (en nuestro caso la proteína), llevan a cabo un reacomodo previo a la transferencia de electrones. La energía asociada con este reacomodo y la energía estándar de Gibbs de reacción determinan el valor de $\Delta^\ddagger G$.

con base en esto podemos ya suponer que todos los modelos alrededor de las transferencias electrónicas van enfocados a tratar de encontrar expresiones que puedan describir estos factores, como veremos a continuación.

3.2. Acoplamiento de donadores y aceptores a gran distancia. Regla de oro de Fermi.

Este sencillo modelo es descrito en detalle por Christopher Moser et. al.¹, y antes por Devault². Consiste en una descripción no-adiabática dada por la regla de oro de Fermi³. Esta regla de oro es parte de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, y con ésta se puede calcular el número de transiciones por unidad de tiempo, entre dos estados distintos 1

¹Christopher C. Moser, Jonathan M. Keske, Kurt Warncke, Ramy S. Farid y P. Leslie Dutton, *Nature*, 355, 796-802, 1992.

²D. Devault, *Q. Rev. Biophys.* 13, 387-564 1980.

³Para mayores detalles sobre la regla de oro ver: J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, capítulo 5 y E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, capítulo 19.

y 2 (sin importar si estos estados tienen o no la misma energía), con la condición de que el potencial sea independiente del tiempo.

En el modelo descrito por Moser, los dos núcleos representan a los estados 1 y 2, mientras que la proteína juega el papel del potencial independiente del tiempo, la constante de transferencia calculada con la regla de oro sería la siguiente:

$$k_{te} = \frac{2\pi}{\hbar} V_R^2 f_{FC} \quad (3.5)$$

el ambiente que rodea a los núcleos de las moléculas que van a reaccionar (sitios reactivos), así como su posición, juegan un papel primordial en este modelo, y están incluidos dentro del segundo término de la ecuación.

El segundo término en la regla de oro de Fermi para la proteína (f_{FC} de la ecuación 3.5) describe la densidad de estados. Este término es difícil de calcular, pero puede ser considerablemente simplificado si asumimos que el núcleo del donador, el del aceptor, y el ambiente intermediario actúan como osciladores armónicos.

La regla de oro de Fermi establece que la razón de transferencia electrónica es proporcional al cuadrado del acoplamiento del estado electrónico de reactivos y productos, V_R^2 , que a su vez es proporcional a la sobreposición de las funciones de onda del donador y del aceptor a través del espacio de separación de las moléculas donadora y receptora. La sobreposición decae de manera exponencial con la distancia de lado a lado de los átomos (R), y por un factor (β), el cual describe la contribución del medio en que se propaga la función de onda.

El factor V_R^2 , acoplamiento electrónico, puede ser calculado simplemente como una exponencial de decaimiento de funciones de onda electrónicas con la distancia según la siguiente ecuación:

$$V_R^2 = V_0^2 e^{-\beta R} \quad (3.6)$$

donde V_0^2 es el máximo acoplamiento electrónico, R es la distancia entre el borde del átomo donador, hasta el borde del átomo aceptor, y β es el coeficiente de decaimiento del acoplamiento con la distancia R .

El factor de Franck-Condon, f_{FC} , pondera la densidad de estados; este factor está basado en el principio de Franck-Condon, que dice que los electrones se mueven tan rápidamente

que, durante un intercambio electrónico, las posiciones relativas de los núcleos no cambia apreciablemente⁴. En el artículo de Moser se describen tres formas para calcular este factor, sin dar muchos detalles de cómo se obtuvieron.

Una forma clásica debida a Marcus para el traslape de las funciones de onda de los osciladores armónicos con frecuencias idénticas:

$$f_{FC} = (4\pi\lambda kT)^{-1/2} e^{-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda kT} \quad (3.7)$$

esta forma de calcular el factor de Franck-Condon involucra a la constante de Boltzmann, k , la temperatura, T , la energía libre de Gibbs estándar de la reacción, ΔG^0 , y λ que es la energía que se requiere para distorsionar la configuración nuclear del estado de los productos en la geometría del estado de los reactivos sin transferencia electrónica, esto genera un incremento de la polaridad del ambiente de los centros redox.

Una segunda forma de establecer el factor de Franck-Condon, es haciendo una corrección cuántica al de Marcus:

$$f_{FC} = (\hbar\omega)^{-1} e^{-S(2n+1)} \left(\frac{n+1}{n}\right) \frac{P}{2} I_p \left(2S\sqrt{n(n+1)}\right) \quad (3.8)$$

esta expresión es dada por Dogonadze⁵ y Jortner⁶.

La frecuencia característica de vibración, $\hbar\omega$, toma en cuenta al solvente, el medio proteico y cofactores redox desde $10meV$ hasta $200meV$; es una medida ponderada de la reorganización de la energía promedio de las frecuencias de los osciladores armónicos acoplados en la transferencia electrónica. S es la frecuencia característica normalizada con λ , la energía de distorsión,

$$S = \frac{\lambda}{\hbar\omega}$$

P es la frecuencia característica normalizada para la energía libre

$$P = -\frac{\Delta G^0}{\hbar\omega}$$

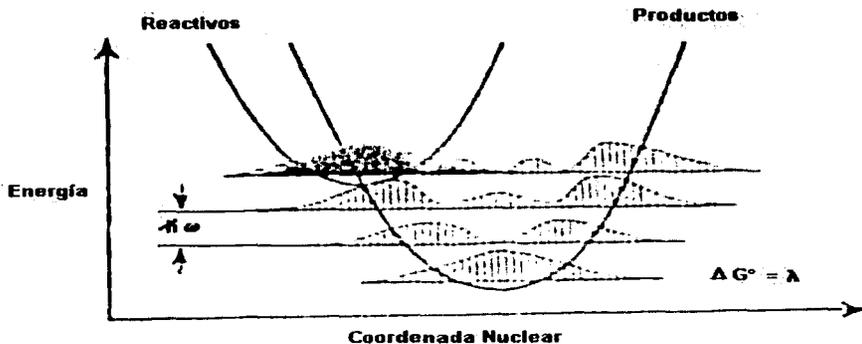
n es el nivel de población de la vibración promedio del oscilador armónico a temperatura T , y está calculado como

$$n = \left(e^{(\hbar\omega/kT)} - 1\right)^{-1}$$

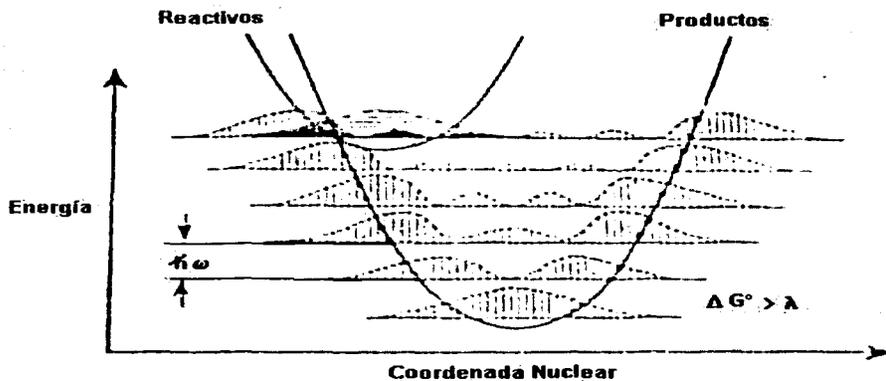
⁴Se habla del principio de Franck-Condon en casi cualquier libro de fisicoquímica.

⁵V. G. Levich & R. R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nauk, USSR 124, 123-126 (1959).

⁶J. Jortner, J. Chem. Phys., 64, 4860-4867 (1976).



b)



c)

Fig 3-1. La intersección de las superficies parabólicas de energía potencial es utilizada para representar a reactivos y productos como osciladores armónicos en una transferencia de electrones con diferentes energías libres. Las funciones de onda de osciladores armónicos cuánticos son representadas en las parábolas. El factor de Franck-Condon es proporcional al traslape de las funciones de onda de reactivos y productos. El traslape es máximo cuando la energía libre de la reacción es igual a la energía de reorganización.

Las gráficas nos muestran que el mayor acoplamiento entre los dos estados se da sólo cuando $\lambda = \Delta G^0$. Independientemente de cuál forma para el factor de Franck-Condon utilizemos. También es importante resaltar que de acuerdo a las características del sistema utilizaremos el factor f_{FC} que nos convenga.

Como se vio, en este modelo, la proteína es una caja negra, no sabemos cómo actúa, pero podemos ver el resultado global. Suponiendo a los donadores y aceptores como osciladores armónicos acoplados a través del espacio a gran distancia, y utilizando un resultado de teoría de perturbaciones dependiente del tiempo llamado la regla de oro de Fermi, que nos dice cómo calcular la tasa de transferencia entre un estado y otro.

Todo lo necesario para estudiar la regla de oro de Fermi se encuentra en libros de mecánica cuántica, en los capítulos relacionados con teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, y está fuera de los objetivos de este trabajo.

3.3. Acoplamiento electrónico entre átomos. Método de Hückel extendido

En un artículo publicado en 1990, Siddarath y Marcus⁷, utilizan el método de Hückel extendido⁸ para calcular la tasa de transferencia electrónica en cuatro series distintas de compuestos. En este artículo dan a conocer el método que utilizarán para llevar a cabo sus cálculos, y describen los parámetros a utilizar para hacer el cálculo de transferencia electrónica. Ellos mismos en el mismo año prueban su modelo en proteínas⁹.

Siddarath y Marcus hacen uso de la regla de oro de Fermi, pero de manera diferente al modelo descrito en la sección anterior. La forma en que ellos utilizan la regla de oro para calcular la constante de transferencia electrónica los lleva a determinar incluso cuáles átomos están involucrados en la transferencia electrónica.

La forma de la regla de oro que ellos utilizan para el cálculo de la constante de transferencia

⁷P. Siddarath and R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 1990, 94, 2985-2989.

⁸Para mayores detalles del método de Hückel extendido (EH) ver: Levine, Química Cuántica, 5a. edición, capítulo 16.

⁹P. Siddarath and R. A. Marcus, J. Phys. Chem. 1990, 94, 8430-8434.



electrónica es la siguiente:

$$k_{ie} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}|^2 f_{FC} \quad (3.10)$$

donde H_{DA} es el elemento de matriz para la transferencia electrónica, y f_{FC} es el factor de Franck-Condon. La forma que ellos utilizan para f_{FC} es puramente clásica

$$f_{FC} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T} \quad (3.11)$$

que es el mismo factor clásico que utilizan Moser et al., donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs de la reacción para el par donador-aceptor, DA, para una reacción de transferencia electrónica a una distancia R fija, y λ es el término de reorganización que tiene contribuciones incluso del medio en que esta disuelta la proteína.

Si se trata al par donador-aceptor como esferas embebidas en un medio dieléctrico con constante dieléctrica D_S , la contribución del solvente a λ , llamada λ_0 , está dada por

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_S} \right)$$

donde Δe es la carga transferida desde el donador hasta el aceptor, a_1 y a_2 son los radios de los reactivos donador y aceptor, R es la separación centro a centro de los átomos, y D_{op} es la constante dieléctrica óptica (el cuadrado del índice de refracción) del solvente.

La parte novedosa de este modelo radica en la forma de calcular el acoplamiento electrónico entre reactivos y productos, que en el caso de Siddarath y Marcus es el elemento de matriz H_{DA} . En el primero de estos artículos ellos desarrollan detalladamente la forma en que calculan H_{DA} para cuatro series distintas de compuestos. En el segundo artículo, extienden este método a proteínas.

Consideran proteínas en las que se conoce la estructura cristalina, para buscar los aminoácidos o átomos de aminoácidos que son más importantes en la transferencia electrónica, para esto es necesario hacer una medida de los elementos de matriz de acoplamiento electrónico V_{AB} entre átomos. Para eso utilizan la expresión

$$V_{AB} = K \sum_a^A \sum_b^B S_{ab} \left(\frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{2} \right) \quad (3.12)$$

donde a denota un orbital atómico en el átomo A, b denota un orbital atómico en el átomo B, S_{ab} es la integral de traslape entre a y b , ϵ_a y ϵ_b son las energías de los orbitales, y K es una

constante. Esta fórmula sin las sumas, es mejor conocida como la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz¹⁰ para integrales de resonancia entre dos orbitales atómicos. Los parámetros de esta ecuación son bien conocidos, K usualmente toma el valor 1.75. Como se ve el valor de V_{AB} depende directamente del traslape entre orbitales. Este cálculo se realiza entre el "primer" átomo de la cadena y todos sus vecinos cercanos, incluyendo aquellos que no están "enlazados".

En la figura 3-2 se puede ver de manera esquemática el proceso de búsqueda del camino del electrón a través de la proteína. Este procedimiento se lleva a cabo para los diversos caminos que puede tomar el electrón. Para todos estos se calcula el acoplamiento total

$$\text{acoplamiento total} = \prod_{i=1}^n V_{i,i+1} \quad (3.13)$$

donde $V_{i,i+1}$ es V_{AB} , para los átomos sucesivos a través del camino. De todos los caminos posibles sólo se utilizan aquellos para los cuales el acoplamiento total es máximo.

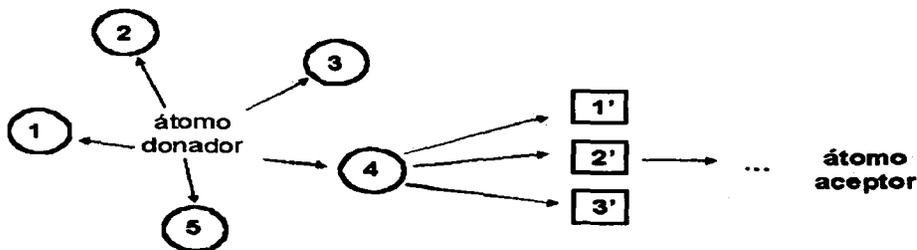


Fig 3-2. Esquema de la búsqueda de caminos posibles

Una vez hecho el cálculo del camino o caminos de máximo acoplamiento, se procede a hacer los cálculos de las propiedades. Esto lo hacen como explican en el primero de los dos

¹⁰M. Wolfsberg, L. Helmholtz, J. Chem. Phys. 1952, 20 837.

artículos. Los elementos de matriz H_{DA} se calculan de la manera siguiente

$$H_{DA} = \eta_D \eta_A \sum_{\nu} \frac{C_{D\nu} C_{A\nu}}{b_{\nu} - a} \quad (3.14)$$

donde a es la energía de orbital molecular localizado en el donador, igual a la energía del aceptor en el estado de transición para la transferencia electrónica, b_{ν} es la energía del ν -ésimo orbital molecular del puente, $C_{D\nu}$ es el coeficiente del orbital puente al punto de contacto del puente con el donador, $C_{A\nu}$ es el equivalente para el aceptor, η_D es el elemento de matriz para la interacción entre el donador y el orbital atómico adyacente del puente, y η_A es la cantidad correspondiente para el aceptor.

Cuando el donador y el aceptor están ligados por más de un orbital atómico del puente, la ecuación 3.10 es sustituida por

$$H_{DA} = \sum_{\nu} \frac{(\sum_j \lambda_j C_{j\nu}) (\sum_k \mu_k C_{k\nu})}{b_{\nu} - a} \quad (3.15)$$

donde λ_j (μ_k) es el elemento de matriz para la interacción del orbital del donador (aceptor) con el j -ésimo (k -ésimo) orbital atómico adyacente del puente.

Cuando el donador y el aceptor tienen un número de orbitales atómicos propios ligados con varios orbitales puente, la ecuación 3.11 es remplazada por

$$H_{DA} = \frac{\sum_{\nu} (\sum_j \sum_l C_{l\nu}^D \lambda_{jl} C_{j\nu}) (\sum_k \sum_m C_{m\nu}^A \mu_{km} C_{k\nu})}{b_{\nu} - a} \quad (3.16)$$

donde χ y ρ denotan los orbitales moleculares sobre el donador y el aceptor que están involucrados en la transferencia electrónica, l y m denotan los orbitales atómicos del donador y el aceptor, j y k denotan los orbitales atómicos en el puente que conectan desde el donador hasta el aceptor. C^D y C^A son los coeficientes de los orbitales moleculares del donador y el aceptor, las λ_{jl} son los elementos de matriz de interacción del donador y los orbitales puente, μ_{km} son el equivalente para el aceptor.

Otros modelos descritos en la literatura aumentan el grado de complejidad tomando en cuenta, por ejemplo si la cadena esta beta plegada o alfa plegada, y si existen ineteracciones puente de hidrógeno o Van der Waals¹¹.

¹¹Para mayores referencias consultar la Bibliografía, y las referencias ahí citadas.

Capítulo 4

Desarrollo de nuestro modelo

Los modelos descritos en el capítulo anterior, así como otros que están dentro de la literatura requieren de una capacidad de cálculo considerable. Por lo que sería conveniente tener un modelo que no requiriera tal capacidad, en este sentido nosotros propondremos a continuación un modelo más simple, basándonos en las ideas que describimos antes, en el capítulo 2, sobre el efecto túnel.

4.1. Modelo propuesto

En el capítulo 2 de este trabajo hemos descrito con detalle el efecto túnel. Observamos que este efecto se lleva a cabo cuando tenemos una partícula con una cierta energía, que choca contra una barrera de potencial de mayor energía, es ese momento la partícula puede atravesar la barrera de energía.

Partiendo de esta idea es como nosotros modelaremos el “camino” que seguirá el electrón dentro de la proteína. Este “camino” estará conformado por los átomos de la proteína que están interviniendo en el transporte del electrón. Ahora pensemos en esos átomos como topes de potencial que el electrón tendrá que atravesar con el fin de ir del átomo donador, al átomo aceptor.

Ahora tenemos que dar una forma al potencial que está representado por cada uno de esos átomos, podemos, en principio, darle cualquier forma. Lo primero que se nos ocurre es

pensar que como hay cargas eléctricas el potencial debe tener forma Coulómbica, así que luciría aproximadamente así:

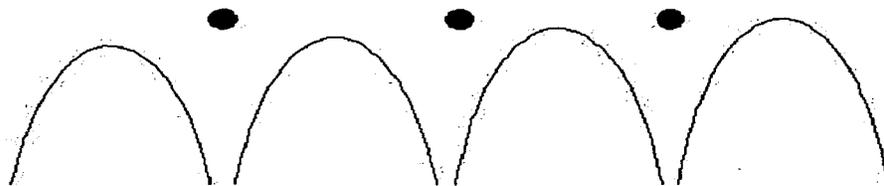


Fig 4-1 Potencial Coulómbico centrado en cada uno de los átomos.

observamos que para cada átomo cuando crece la distancia, el potencial tiende a menos infinito. Podemos combinar todos estos potenciales, para obtener un nuevo potencial general para todo el "camino". Esta combinación nos daría un potencial con mínimos centrados en los cruces de las barreras y máximos centrados en cada uno de los átomos.

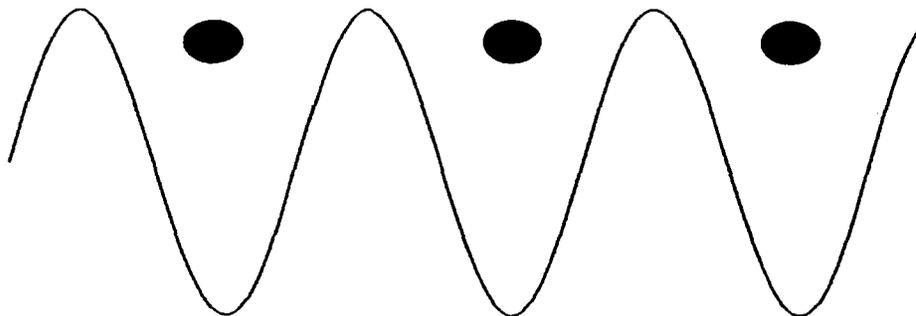


Fig 4-2 Combinación de los potenciales de la figura anterior.

El potencial que tenemos al combinar los potenciales Coulómbicos tiene forma sinusoidal, sin llegar a serlo. Como no lo podemos representar como una combinación sencilla de senos y cosenos (quizá lo podríamos hacer si los máximos y mínimos fueran iguales, pero no estamos seguros de que así sea, o haciendo una serie de Fourier, pero esto último es mucho más complicado). Recurrimos a aproximar el potencial como una serie de barreras cuadradas, donde el alto y el ancho de cada una de las barreras se debe aproximar de acuerdo con el ambiente y al átomo en cuestión.

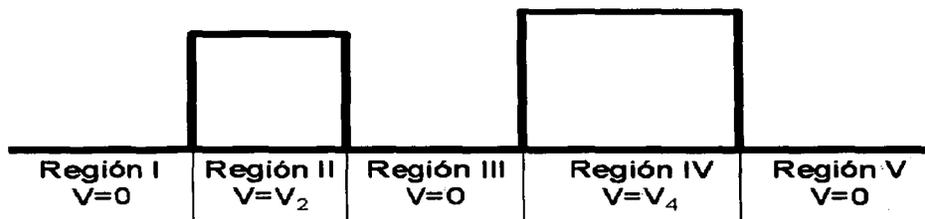


Fig 4-3 Potencial cuadrado centrado en cada uno de los átomos.

Esta es la forma en que describimos el “camino” que tomará el electrón. Ahora describiremos al electrón. Este lo podemos pensar como una partícula libre, ya que no puede ser una partícula ligada, pues tomando en cuenta que estamos dentro de una proteína, si el electrón fuera una partícula ligada, diríamos que el electrón “pertenece” a tal o cual átomo, y entonces no viajaría.

También es importante hacer notar que a diferencia de lo que hicimos en el capítulo 2, ahora sí nos interesa la dependencia del tiempo en nuestro sistema, es decir, el sistema que estamos describiendo no es un sistema estacionario, como era el caso del capítulo 2, sino que es un sistema dinámico. Esta dependencia del tiempo hace que el problema sea un poco más complicado.

4.1.1. Descripción del “camino” del electrón

Hemos descrito el modelo que utilizaremos de manera burda, más adelante describiremos con más detalle el modelo que estamos tratando de proponer. Por el momento nos proponemos describir cuáles son las características del “camino”.

Centraremos las barreras de potencial en cada uno de los átomos que componen el camino. La distancia entre los centros de dos barreras corresponden a la distancia de enlace de los átomos correspondientes, si no estuvieran enlazados, a la distancia de separación entre ellos. Luego, dividimos esta distancia entre cuatro y a partir del primer átomo medimos la cuarta parte, en esta zona, el potencial es el de dicho átomo; después de esta primera zona, sigue una zona del doble del tamaño de la anterior (la mitad de la distancia de enlace), que corresponde a la zona de potencial cero, y finalmente en la última zona correspondiente al enlace (la última cuarta parte), asignaremos el potencial correspondiente al segundo átomo. Todo esto es sólo para determinar dónde empieza y dónde termina cada barrera de potencial y cuáles son las zonas de potencial cero.

En segundo lugar hay que asignar la altura de cada una de las barreras de potencial, para nuestro modelo en particular, haremos estas alturas iguales a las energías del último electrón ocupado de cada uno de los átomos, como si estuvieran separados y con la carga correspondiente a su estado de oxidación en la proteína.

4.1.2. ¿Qué es lo que nos interesa calcular?

En el capítulo 2, vimos qué es el efecto túnel e hicimos cálculos que nos permitieron describir a la partícula dentro del sistema, y nuestro sistema era cerrado. ¿Qué sucede cuando el sistema es abierto?, en la descripción del modelo no hemos puesto barreras que contengan a la partícula, así pues está libre.

Otra consecuencia de que el sistema sea abierto es precisamente que el electrón se comporte como una partícula libre y pueda tener en principio cualquier energía, recordemos lo que habíamos dicho en el capítulo 2, que la cuantización era consecuencia del confinamiento.

Cuando el sistema es abierto, podemos pensar que las partículas, que inciden del lado

derecho de la barrera no necesariamente todas logran atravesar la barrera, recordemos que en mecánica cuántica todo se rige por probabilidades. En el problema visto en el capítulo 2 las que no lograban atravesar a la primera, tenían una segunda oportunidad, pues al chocar con la barrera infinita, regresaban de nuevo a la barrera interna, así que tarde o temprano, toda la onda atravesaba la barrera.

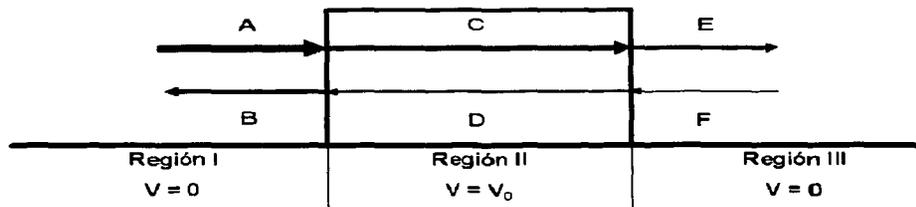


Fig 4-4 Barrera de potencial con altura V_0 entre los puntos x_0 y x_1 , el haz incidente A (flecha gruesa en la región I) se divide en dos fracciones, una que logra penetrar a la región II, C, y otra que se regresa en la región I, B, el haz que logra pasar a la región dos se divide a su vez en dos haces distintos uno que logra llegar a la región III, E, y otro que se regresa hacia la región I, D.

Cuando no existe esta barrera infinita, las partículas que no logran atravesar la primer barrera no tienen una segunda oportunidad, por lo que la cantidad de partículas que inciden en una segunda barrera es menor que las que lo hacen en la primera y así sucesivamente, esto lo ilustramos en la figura 4-4. También observamos en la figura 4-4, que si no existe una barrera infinita después del último tope de potencial, la cantidad de partículas que se verían forzadas a regresar es cero.

La relación que existe entre lo que logró finalmente atravesar la(s) barrera(s) de potencial y lo que incidió originalmente al extremo derecho de la(s) barrera(s), es lo que nos dará el coeficiente de transferencia. Este coeficiente nos dice qué fracción es la que logra recorrer el "camino". El coeficiente de transferencia que calculamos aquí es el que nos interesa, pues en principio corresponde a la κ que aparece en la ecuación 3.4 para el cálculo de la constante de transferencia electrónica.

4.2. La partícula libre

Dedicaremos una sección completa a la descripción de la partícula libre, ya que es parte importante del tratamiento completo para calcular el coeficiente de transferencia, que se detallará más adelante. También debido a que las propiedades de ésta nos interesan pues son las propiedades de nuestro electrón viajero.

El análogo cuántico a la situación descrita por la primera ley de Newton —la cual se puede expresar de la siguiente manera: “una partícula continúa en movimiento o en reposo, mientras no actúe una fuerza externa que la saque de su estado de equilibrio”—, es la partícula libre, esto es, una partícula que no está bajo la influencia de ninguna fuerza externa, y se encuentra en movimiento.

Esta partícula, viaja con una velocidad, v , y por tanto tiene un momento $p = mv$; igual que en mecánica clásica; la energía potencial que actúa sobre esta partícula es $V = 0$. Este caso particular está bien estudiado, y la forma de encontrar una solución a este problema es partiendo de las condiciones antes mencionadas y de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \quad (4.1)$$

Como la energía potencial en este caso en particular es cero, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo queda:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Lo que necesitamos para hallar una solución a la partícula libre está dado en la ecuación 4.2, ahora sólo falta encontrar una función de onda, $\psi_p(x, t)$, tal que cumpla con esta ecuación. Para esto utilizaremos las ideas clásicas sobre ondas, así que proponemos que la solución de la ecuación de Schrödinger es una onda plana como se muestra a continuación:

$$\psi_p(x, t) = e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}{\hbar}} \quad (4.3)$$

Ahora comprobaremos que nuestra solución es correcta, para esto utilizaremos la fuerza bruta, es decir, sustituiremos directamente la función de onda que proponemos, ecuación 4.3, dentro de la ecuación de Schrödinger a resolver, ecuación 4.2.

Empezaremos por el lado derecho de la ecuación de Schödinger, calculando la primera derivada parcial de la función de onda con respecto del tiempo:

$$\frac{\partial \psi_p}{\partial t} = \frac{\partial e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}}{\partial t} = \left(-\frac{ip^2}{2m\hbar} \right) e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}} = -\frac{ip^2}{2m\hbar} \psi_p \quad (4.4)$$

seguimos con el lado izquierdo de la ecuación 4.2, calculamos la segunda derivada de la función de onda propuesta con respecto de x :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \psi_p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{ip}{\hbar} e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}} \right) = \left(\frac{ip}{\hbar} \right) \left(\frac{ip}{\hbar} \right) e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}} \\ &= \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial x^2} = \left(-\frac{p^2}{\hbar^2} \right) e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi_p \end{aligned} \quad (4.5)$$

Ahora sustituimos estas derivadas, 4.4 y 4.5, dentro de la ecuación de Schrödinger, 4.2. Lo que esperamos es que lo que hay del lado izquierdo de la ecuación sea igual a lo que hay del lado derecho, si esto se cumple la solución propuesta es en efecto solución de la ecuación de Schrödinger para la partícula libre. Así

$$i\hbar \left(-\frac{ip^2}{2m\hbar} \right) \psi_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{p^2}{\hbar^2} \right) \psi_p \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{p^2}{2m} \right) \psi_p = \left(\frac{p^2}{2m} \right) \psi_p \quad (4.7)$$

la igualdad se cumple por lo que la función ψ_p que propusimos nos sirve para describir una partícula libre, y a partir de esta función también podemos obtener las características de ésta.

La ecuación de Schödinger, como dijimos en el capítulo 2, es una ecuación para la energía total del sistema que estamos tratando. Así, lo que obtenemos de usar la solución que propusimos dentro de la ecuación 4.2, es la energía del sistema, multiplicada por la función de onda. Si observamos el número que está multiplicando a la función de onda en ambos lados de la ecuación 4.7, vemos que se trata de la expresión clásica para la energía cinética de una partícula sin fricción, y ésta es la energía total del sistema, lo cual concuerda con lo que dijimos al principio de esta sección, que la energía potencial del sistema es cero.

La onda propuesta como solución al problema de la partícula libre tiene varias características especiales, primero, no puede ser normalizada en el sentido habitual — en la sección 2.1

vimos que una función de onda bien comportada es cuadrado integrable, y la expresión con la que estamos trabajando no es cuadrado integrable. Al tomar el cuadrado de la función de onda:

$$|\psi_p(x, t)|^2 = e^{\frac{i(px - p^2 t/2m)}{\hbar}} e^{-\frac{i(px - p^2 t/2m)}{\hbar}} = 1 \quad (4.8)$$

integrando esto sobre todo el espacio, en este caso en particular desde menos infinito hasta más infinito, ya que el movimiento es en una sola dimensión, tenemos que la integral diverge

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx = x \Big|_{-\infty}^{\infty} = \infty - (-\infty) = \infty \quad (4.9)$$

esto tiene sentido desde el punto de vista físico, ya que no existe alguna razón que justifique que la probabilidad de encontrar a la partícula libre tienda a cero conforme x tiende a $\pm\infty$, o que la partícula esté en algún lugar del espacio de manera preferente.

Otra característica más interesante que encontramos, y que también nos ayuda a justificar el hecho de que la partícula se encuentra con la misma probabilidad en cualquier parte del eje x , es el hecho de que conocemos con precisión absoluta el valor del momento de ésta, es decir que sabemos perfectamente cual es el valor de la velocidad de la partícula en todo momento, y por lo tanto la incertidumbre al llevar a cabo una medición de esta propiedad, sería cero, $\Delta p = 0$. Esto viola el principio de incertidumbre de Heisenberg, por esa razón proponemos que en vez de una sola onda, tenemos un paquete de ondas que se mueven en el espacio.

4.3. Principio de incertidumbre y paquete de ondas

En 1927 Werner Heisenberg, encontró que un efecto de que las partículas se comporten también como ondas, es una incertidumbre asociada a mediciones de algunas propiedades del sistema, y que un aumento en la precisión de la determinación en alguna de estas propiedades, lleva a una mayor imprecisión en la medición de la otra, es decir, que existen algunas propiedades que no se pueden determinar de manera simultánea. Entre estas propiedades están la posición y el momento, además encontró una relación para la incertidumbre de estas mediciones, esta relación nos dice que el producto de las incertidumbres en la posición y el

momento es siempre mayor o igual que la mitad de \hbar

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.10)$$

Con esto podemos ahora justificar el resultado que obtuvimos en la sección anterior, ya que ahora sabemos que el momento de la partícula está bien definido, es decir que su incertidumbre es cero, y también sabemos que en x , la probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier lugar es la misma, es decir, que la partícula se encuentra deslocalizada en todo el espacio, y por tanto su incertidumbre en la medición de la posición es infinita, y esto es matemáticamente coherente con el principio de incertidumbre ya que el producto de algo infinito con cero es un número indeterminado, y se cumple el principio de incertidumbre.

El resultado obtenido en la sección anterior no es del todo malo, pues nunca podremos encontrar una partícula con esas características. Para acercarnos al resultado a algo un poco más real, empezaremos por tomar un paquete de partículas que tienen distintos momentos, y diremos que tienen una incertidumbre sobre el valor de un momento p_0 , y que están distribuidos de alguna forma alrededor de ese valor, y la función lucirá de la siguiente manera¹

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \psi_p(x, t) dp \quad (4.11)$$

donde $\phi(p)$ es la distribución de momento de las distintas ondas, ψ_p , que componen el paquete. Como ahora tendremos una incertidumbre en el momento, la incertidumbre en x se vuelve finita, de tal suerte que ahora podemos encontrar al paquete de ondas en alguna región del espacio con cierta probabilidad.

Por simplicidad haremos que esta distribución sea gaussiana, ya que con este tipo de distribución se puede obtener una solución analítica, que es más fácil de trabajar, mientras que para la mayoría de las otras distribuciones posibles la integral de la ecuación del paquete de ondas es numérica.

Entonces la distribución tendrá la forma de una campana de Gauss, que se expresa como

$$\phi(p) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2(p-p_0)^2/2} \quad (4.12)$$

¹Para mayores referencias ver Merzbacher 2a. edición capítulo 6.

con esta distribución seleccionamos las componentes positivas del momento con valores centrados alrededor de p_0 . Estos pueden corresponder a partículas con velocidad $v_0 = p_0/m$, pero ahora existe una dispersión en las componentes del momento de magnitud aproximada a $\Delta p \approx 1/\alpha$. Es decir que los valores más probables de momento son aquellos que están en el intervalo entre $p_0 - \Delta p$ y $p_0 + \Delta p$, entonces α es un parámetro que nos indicará qué tan disperso es el paquete de onda, a mayores valores de α , el paquete está mejor definido, y a menor valor de α el paquete está más disperso.

Ahora podemos ya trabajar la ecuación del paquete, sustituyendo la distribución gaussiana, 4.12, dentro de la ecuación del paquete de onda, 4.11

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(p-p_0)^2/2} e^{i(p x - p^2 t/2m)} dp \quad (4.13)$$

Para integrar esta ecuación la pasaremos a una forma más amigable, esto lo logramos haciendo un cambio de variable con la siguiente expresión: $p - p_0 = q$ y $dq = dp$; reorganizando la expresión tendremos lo siguiente

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2 q^2}{2}} e^{i((q+p_0)x - (q+p_0)^2 t/2m)} dq \quad (4.14)$$

de nuevo podemos arreglar esta ecuación desarrollando las expresiones que están en los exponentes, de tal manera que podamos separar las que corresponde a p_0 , ya que son constantes, y con esto tendremos una integral que tiene solución analítica

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2 q^2}{2}} e^{i(qx + p_0 x - (q^2 + 2qp_0 + p_0^2)t/2m)} dq = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha^2 q^2}{2}} e^{i\frac{q^2 t}{2m\hbar}} e^{i\frac{qx}{\hbar}} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} e^{\frac{p_0 q t}{m\hbar}} e^{i\frac{p_0^2 t}{2m\hbar}} dq \end{aligned} \quad (4.15)$$

podemos ahora sacar de la integral todo lo que no esté en función de q , ya que es constante y entonces tenemos una integral que luce así

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar\sqrt{\pi}}} e^{i(p_0 x - p_0^2 t/2m)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2 \left(\frac{\alpha^2}{2} + \frac{it}{2m\hbar} \right)} e^{iq \left(\frac{x - p_0 t/m}{\hbar} \right)} dq \quad (4.16)$$

esta integral es de la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2 - bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (4.17)$$

donde

$$a \equiv \frac{\alpha^2}{2} + \frac{it}{2m\hbar} \quad (4.18)$$

$$b \equiv \frac{-i(x - \frac{p_0 t}{m})}{\hbar} \quad (4.19)$$

Ahora ya podemos sustituir dentro del resultado de la integral 4.17, los valores que tenemos para a y b , 4.18 y 4.19 respectivamente, y ver cómo es la función de onda con la que estaremos trabajando

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar}\sqrt{\pi}} e^{\frac{i(p_0 x - p_0^2 t/2m)}{\hbar}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\alpha^2}{2} + \frac{it}{2m\hbar}}} e^{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\hbar^2(2\alpha^2 + \frac{2it}{m\hbar})}} \quad (4.20)$$

definiendo los siguientes términos

$$F = 1 + \frac{it}{t_0} \quad (4.21)$$

$$t_0 = m\hbar\alpha^2 \quad (4.22)$$

podemos reescribir la función de onda 4.20 como:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha\hbar F}\sqrt{\pi}} e^{i\frac{(p_0 x - p_0^2 t/2m)}{\hbar}} e^{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{2\alpha^2\hbar^2 F}} \quad (4.23)$$

Este paquete de ondas se comporta de manera diferente a como se comportaría sólo una de ellas, esto se debe a que está compuesto de varias ondas en distintas proporciones, que se mueven a velocidades diferentes; como resultado, nuestro paquete de ondas se ensancha cuando pasa el tiempo, y también se ensancha al ir viajando, pero esto será más fácil verlo cuando analicemos la densidad de probabilidad, $|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t)\Psi(x, y)$, con esto nos haremos una idea de cómo se mueve el paquete de ondas, y qué le sucede en el espacio-tiempo.

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi^*(x, t)\Psi(x, y) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha\hbar}} \frac{1}{\sqrt{(1 + it/t_0)(1 - it/t_0)}} e^{-(x - p_0 t/m)^2/2\alpha^2\hbar^2} \left(\frac{1}{1 - it/t_0}\right) \left(\frac{1}{1 + it/t_0}\right) \\ &= \frac{1}{\alpha\hbar\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{t_0^2}}} e^{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\alpha^2\hbar^2 \left(1 + \frac{t^2}{t_0^2}\right)}} \\ |\psi(x, t)|^2 &= \frac{1}{\beta_t\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{\beta_t^2}} \quad (4.24) \end{aligned}$$

donde

$$\beta_t = \alpha \hbar \sqrt{1 + \frac{t^2}{t_0^2}} \quad (4.25)$$

De este resultado, ecuación 4.24, se desprenden varias consecuencias interesantes para nuestro modelo, el primero es que el valor central del paquete de onda está localizado en $x - p_0 t/m = 0$, y entonces este pico se mueve a velocidad constante p_0/m , que es consistente con una partícula con momento p_0 y masa m . El pico cambiará de posición de acuerdo con $x = x_0 + p_0 t/m$, el cual es equivalente a la partícula libre.

El ancho del paquete de onda estará dado por β_t , ecuación 4.25, que se incrementa con el tiempo, debido a la variación en la velocidad de las ondas planas que lo componen. La escala de tiempo para la dispersión está dado por el “tiempo de dispersión”, definido como $t_0 = m\hbar\alpha^2$. Que para tiempos grandes ($t > t_0$), nos dice que la dispersión en la posición esta dada por

$$\Delta x_t \sim \beta_t \longrightarrow \alpha \hbar \left(\frac{t}{t_0} \right) = \frac{1}{m\alpha} t \quad (4.26)$$

usando $m\Delta v = \Delta p \approx \frac{1}{\alpha}$ como la dispersión en las componentes de velocidad en el paquete de ondas, podemos ver que

$$\Delta x_t \longrightarrow \Delta v t \quad (4.27)$$

lo cual nos provee una explicación intuitiva para la conducta dispersiva.

La dispersión inicial de la posición del paquete de ondas está dada por

$$\Delta x_0 \approx \beta_0 = \alpha \hbar \quad (4.28)$$

entonces el tiempo de dispersión puede ser estimado como

$$t_0 = m\hbar\alpha^2 \approx \frac{m\hbar}{(\Delta p)^2} \approx \frac{m(\Delta x_0)^2}{\hbar} \quad (4.29)$$

Además encontramos que la dispersión inicial en la posición, Δx_0 , cuando $t \longrightarrow \infty$ debido a que $\hbar \longrightarrow 0$, se vuelven inobservables, y esto es consistente con el hecho de que es un efecto puramente cuántico.

La dispersión (o incertidumbre) en x y en p satisface

$$\Delta x \Delta p \approx \left(\alpha \hbar \sqrt{1 + \frac{t^2}{t_0^2}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right) \geq \hbar \quad (4.30)$$

que cumple con el principio de incertidumbre como esperábamos.

4.4. Paquete de ondas en presencia de un potencial de barreras cuadradas

Como podemos ver en la figura 4-3, en el punto x_0 y en el punto x_1 el haz de electrones se divide en los que logran atravesar y los que no, para hacer el análisis cuántico de esto, empezamos por caracterizar el haz de electrones, el cual podemos describir como un paquete de ondas gaussiano, que llega y se impacta con la barrera en el punto x_0 , se divide en dos fracciones: la que pasa (C), y la que no logra pasar (B). Ahora, la fracción que pasa al llegar al punto x_1 vuelve a impactarse y se vuelve a dividir en dos fracciones: la que logra atravesar la barrera (E) y la que no logra pasar la barrera (D). Por el momento definiremos una fracción (F), que sería lo que se regrese hacia la barrera de la posición x_1 . De esta manera necesitamos describir al haz de electrones en tres regiones diferentes, antes de x_0 (región I), entre x_0 y x_1 (región II), y después de x_1 (región III).

Antes de seguir avanzando en la descripción del problema, hay que hacer unos cambios un poco curiosos, puesto que la fracción de onda que es rechazada en la primer barrera se mueve en dirección contraria. Recordamos que la descripción de una onda viajera es con una función del tipo

$$\xi = f(x - vt)$$

para las ondas que se desplazan hacia la derecha, mientras que para una onda que se desplaza hacia la izquierda, tenemos que

$$\xi = f(x + vt)$$

por lo que la onda individual, $\psi_p(x, t)$, tiene la forma:

$$\psi_p(x, t) = e^{\frac{i(px + p^2 t/2m)}{\hbar}} \quad (4.31)$$

cuando hacemos el cálculo para el paquete de onda correspondiente, con la distribución gaussiana, la forma final del paquete de ondas con distribución gaussiana que se regresa es:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha \hbar F^*} \sqrt{\pi}} e^{\frac{i(p_0 x + p_0^2 t/2m)}{\hbar}} e^{-\frac{(x + p_0 t/m)^2}{2\alpha^2 \hbar^2 F^*}} \quad (4.32)$$

donde ahora tenemos que

$$F^* = 1 - \frac{t}{t_0}$$

que es la función que tendremos que usar para cuando la onda se mueva hacia la izquierda.

La función de onda en la región I está descrita por

$${}^I\Psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\alpha\hbar F\sqrt{\pi}}} e^{i(p_1x - \frac{p_1^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x - \frac{p_1 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F} + \frac{B}{\sqrt{\alpha\hbar F^* \sqrt{\pi}}} e^{i(p_1x + \frac{p_1^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x + \frac{p_1 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F^*} \quad (4.33)$$

$${}^I\Psi(x, t) = A^I \phi_{avanza} + B^I \phi_{retrocede} \quad (4.34)$$

donde el primer sumando de la ecuación 4.33 se refiere al paquete de ondas que incide, y el segundo al paquete de ondas que se regresa; obsérvese que en el exponente de la parte correspondiente a la onda que regresa, hay un cambio que notamos desde antes, F^* es el complejo conjugado de F . Por analogía las funciones de onda de las regiones II y III son:

$${}^{II}\Psi(x, t) = \frac{C}{\sqrt{\alpha\hbar F\sqrt{\pi}}} e^{i(ip_2x - \frac{(ip_2)^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x - \frac{ip_2 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F} + \frac{D}{\sqrt{\alpha\hbar F^* \sqrt{\pi}}} e^{i(ip_2x + \frac{(ip_2)^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x + \frac{ip_2 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F^*} \quad (4.35)$$

$${}^{II}\Psi(x, t) = C^{II} \phi_{avanza} + D^{II} \phi_{retrocede} \quad (4.36)$$

$${}^{III}\Psi(x, t) = \frac{E}{\sqrt{\alpha\hbar F\sqrt{\pi}}} e^{i(p_3x - \frac{p_3^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x - \frac{p_3 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F} + \frac{F}{\sqrt{\alpha\hbar F^* \sqrt{\pi}}} e^{i(p_3x + \frac{p_3^2 t}{2m})/\hbar} e^{-(x + \frac{p_3 t}{m})^2 / 2\alpha^2 \hbar^2 F^*} \quad (4.37)$$

$${}^{III}\Psi(x, t) = E^{III} \phi_{avanza} + F^{III} \phi_{retrocede} \quad (4.38)$$

donde ip_2 es el momento de las partículas en la región II, en esta región el potencial es mayor a la energía del paquete de onda, por lo que su diferencia es negativa, dando como resultado que el momento sea imaginario. Para facilitar el tratamiento matemático, se puso explícitamente el número i , y se maneja a p_2 como un número real.

De nueva cuenta, como en los problemas resueltos en el capítulo 2, lo que tenemos que exigir a la función de onda es continuidad en los lugares donde el potencial cambia drásticamente, para cualquier tiempo. También le vamos a exigir que su primera derivada en estos puntos sea continua, porque, si recordamos de nueva cuenta lo expuesto en el capítulo 2, la energía de la partícula depende de la segunda derivada, y ésta solo existe si no hay discontinuidad en la primera derivada.

Aprovechando que en las regiones I y III el potencial es el mismo, la derivada de la función de onda en las regiones I y III es:

$${}^{I,III}\Psi' = \left(\frac{ip_{1,3}}{\hbar} - \frac{(x - p_{1,3}t/m)}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) A^{I,III} \phi_{avanza} + \left(\frac{ip_{1,3}}{\hbar} - \frac{(x + p_{1,3}t/m)}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) B^{I,III} \phi_{retrocede} \quad (4.39)$$

Mientras que la derivada en la región II (recordemos que en la región II el momento es imaginario), la derivada es

$${}^{II}\Psi' = - \left(\frac{p_2}{\hbar} + \frac{x - ip_2 t}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) C^{II} \phi_{avanza} - \left(\frac{p_2}{\hbar} + \frac{x + ip_2 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) B^{II} \phi_{retrocede} \quad (4.40)$$

recordando de nuevo que p_2 es un número real y corresponde a la magnitud del momento en la región II que es un número imaginario.

Por lo tanto para el punto x_0 tenemos que:

$${}^I\Psi(x_0, t) = {}^{II}\Psi(x_0, t) \quad (4.41)$$

$${}^I\Psi'(x_0, t) = {}^{II}\Psi'(x_0, t) \quad (4.42)$$

Escribiendo todo con las funciones ϕ , para poner explícitamente la función de onda de manera que veamos la componente que avanza y la que retrocede, tendremos:

$$A^I \phi_{avanza} + B^I \phi_{retrocede} = C^{II} \phi_{avanza} + D^{II} \phi_{retrocede} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{ip_1}{\hbar} - \frac{(x_0 - p_1 t/m)}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) A^I \phi_{avanza} + \left(\frac{ip_1}{\hbar} - \frac{(x_0 + p_1 t/m)}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) B^I \phi_{retrocede} = \\ & = - \left(\frac{p_2}{\hbar} + \frac{x_0 - ip_2 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) C^{II} \phi_{avanza} - \left(\frac{p_2}{\hbar} + \frac{x_0 + ip_2 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) B^{II} \phi_{retrocede} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Éste es un sistema de dos ecuaciones y cuatro incógnitas, así que despejaremos el sistema para A y B como funciones de C y D

$$A = \frac{\left(\frac{ip_1 - p_2}{\hbar} - \frac{x + p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} - \frac{x - ip_2 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^{II}\phi_{avanza}}{\left(\frac{x + p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} - \frac{x - p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^I\phi_{avanza}} C + \frac{\left(\frac{ip_1 - p_2}{\hbar} - \frac{2x + (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) {}^{II}\phi_{retrocede}}{\left(\frac{x + p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} - \frac{x - p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^I\phi_{avanza}} D \quad (4.45)$$

para B

$$B = \frac{\left(\frac{ip_1 - p_2}{\hbar} - \frac{2x - (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^{II}\phi_{avanza}}{\left(-\frac{x + p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} + \frac{x - p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^I\phi_{retrocede}} C + \frac{\left(\frac{ip_1 - p_2}{\hbar} - \frac{x - p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} - \frac{x + ip_2 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} \right) {}^{II}\phi_{retrocede}}{\left(\frac{x + p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F^*} - \frac{x - p_1 t/m}{\alpha^2 \hbar^2 F} \right) {}^I\phi_{retrocede}} D \quad (4.46)$$

Ahora podemos agrupar estos sistemas de ecuaciones, 4.45 y 4.46, en un arreglo matricial de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{avanza}}{I \phi_{avanza}} & \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{2\pi + (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 h^2 F^*}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{retrocede}}{I \phi_{avanza}} \\ \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{2\pi - (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} + \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{avanza}}{I \phi_{retrocede}} & \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{\pi - p_1 t/m - \pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{retrocede}}{I \phi_{retrocede}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

aplicando el mismo razonamiento al otro lado de la barrera, x_1 , y haciendo las mismas manipulaciones algebraicas, podemos finalmente llegar a un sistema matricial para C y D en función de E y F

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{\pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{avanza}}{II \phi_{avanza}} & \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{(ip_2 - p_1)t/m}{\alpha^2 h^2 F^*}}{\left(\frac{\pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{retrocede}}{II \phi_{avanza}} \\ \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{(ip_2 + p_1)t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} + \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{avanza}}{II \phi_{retrocede}} & \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{\pi - ip_2 t/m - \pi + p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{retrocede}}{II \phi_{retrocede}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

Ahora podemos expresar A y B como funciones de E y F; esto lo logramos sustituyendo en la primera ecuación matricial, 4.47, la parte que corresponde a C y D, ecuación 4.48, con la igualdad encontrada para E y F

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{avanza}}{I \phi_{avanza}} & \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{2\pi + (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 h^2 F^*}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{retrocede}}{I \phi_{avanza}} \\ \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{2\pi - (p_1 + ip_2)t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} + \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{avanza}}{I \phi_{retrocede}} & \left(\frac{ip_1 - p_2 - \frac{\pi - p_1 t/m - \pi + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{\pi + ip_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{\pi - p_1 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{II \phi_{retrocede}}{I \phi_{retrocede}} \end{pmatrix}$$

$$\left(\begin{array}{cc} \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{avanza}}{II \phi_{avanza}} & \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{(ip_2 - p_3)t/m}{\alpha^2 h^2 F^*}}{\left(\frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} - \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{retrocede}}{II \phi_{avanza}} \\ \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{(ip_2 + p_3)t/m}{\alpha^2 h^2 F}}{\left(\frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} + \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{avanza}}{II \phi_{retrocede}} & \left(\frac{p_2 + ip_3 + \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} - \frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*}}{\left(-\frac{s + ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F^*} + \frac{s - ip_2 t/m}{\alpha^2 h^2 F} \right)} \right) \frac{III \phi_{retrocede}}{II \phi_{retrocede}} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} E \\ F \end{array} \right) \quad (4.49)$$

esta expresión nos permite hacer una análisis más profundo, ya que podemos establecer que si tomamos de ejemplo sólo una barrera de potencial, el coeficiente F es cero, ya que no existe manera de que la porción que logra atravesar la barrera de potencial de alguna manera cambie de dirección. Esto será de gran utilidad, primero permitámonos expresar el producto de las matrices cuadradas como M_{ij} , de tal manera que la expresión anterior la podemos escribir de manera más compacta

$$\left(\begin{array}{c} A \\ B \end{array} \right) = \left(\begin{array}{cc} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} E \\ F \end{array} \right) \quad (4.50)$$

Ahora si $F = 0$, podemos escribir una ecuación de A como función de E , esto es

$$A = M_{11} E \quad (4.51)$$

Ahora, si recordamos que A es la "cantidad" de onda que incide originalmente a un lado de la barrera, mientras que E es la "cantidad" de onda que logra atravesar la barrera, si despejamos en la ecuación 3.49 de tal manera que tengamos la relación de lo que pasó contra lo que llegó originalmente

$$\frac{E}{A} = \frac{1}{M_{11}} \quad (4.52)$$

al cuadrado de la magnitud de este cociente se le llama el coeficiente de transferencia, y nos dice qué fracción de la onda original logró atravesar la barrera

$$T = \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (4.53)$$

Ahora pensemos que tenemos varias barreras de potencial, y vamos a hacer incidir un paquete de onda en el lado izquierdo, y queremos saber cuál es el coeficiente de transferencia,

tomemos por ejemplo un sistema donde existen dos barreras de potencial, como se muestra en la figura

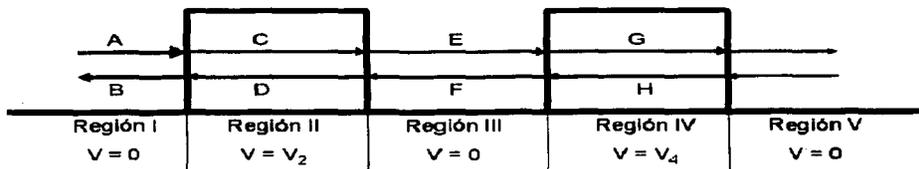


Fig 4-5 Sistema con dos barreras de potencial y un haz de electrones incidente A.

ahora lo que nos interesa es el coeficiente de transferencia entre lo que incide al lado derecho y lo que logra atravesar las dos barreras de potencial, para esto hacemos un tratamiento similar al que se plantea para una barrera de potencial, igualando la función de onda en el punto donde hay un cambio de potencial, e igualando también la derivada en este punto, para asegurarnos de que la descripción de la onda es continua, repetimos el proceso para los demás puntos donde hay cambios de potencial,

$$A^I \phi_{avanza}(x_0, t) + B^I \phi_{retrocede}(x_0, t) = C^{II} \phi_{avanza}(x_0, t) + D^{II} \phi_{retrocede}(x_0, t) \quad (4.54)$$

$$A^I \phi'_{avanza}(x_0, t) + B^I \phi'_{retrocede}(x_0, t) = C^{II} \phi'_{avanza}(x_0, t) + D^{II} \phi'_{retrocede}(x_0, t) \quad (4.55)$$

$$C^{II} \phi_{avanza}(x_1, t) + D^{II} \phi_{retrocede}(x_1, t) = E^{III} \phi_{avanza}(x_1, t) + F^{III} \phi_{retrocede}(x_1, t) \quad (4.56)$$

$$C^{II} \phi'_{avanza}(x_1, t) + D^{II} \phi'_{retrocede}(x_1, t) = E^{III} \phi'_{avanza}(x_1, t) + F^{III} \phi'_{retrocede}(x_1, t) \quad (4.57)$$

⋮

$$G^{IV} \phi_{avanza}(x_3, t) + H^{IV} \phi_{retrocede}(x_3, t) = I^V \phi_{avanza}(x_3, t) + J^V \phi_{retrocede}(x_3, t) \quad (4.58)$$

$$G^{IV} \phi'_{avanza}(x_3, t) + H^{IV} \phi'_{retrocede}(x_3, t) = I^V \phi'_{avanza}(x_3, t) + J^V \phi'_{retrocede}(x_3, t) \quad (4.59)$$

de tal manera que podamos encontrar las matrices que nos describen la función de onda en estos puntos, y podamos hacer un producto entre estas matrices a fin de que podamos definir al final una matriz que nos describa a los coeficientes A y B, en función de los coeficientes I y J. De nueva cuenta, hacemos que J sea cero por el razonamiento de que no existe nada que

haga que I retorne, y por lo tanto podemos encontrar de nueva cuenta una ecuación para A como función de I , $A(I)$, despejando de nuevo para encontrar la razón de A con I , $\frac{I}{A}$, que de igual forma que en el caso de una barrera de potencial, su cuadrado será el valor del coeficiente de transferencia.

Capítulo 5

Transferencia electrónica entre $\text{Cu}^{+2+}/\text{Ru}^{3+2+}$ en la proteína modificada azurina de la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*. Discusión y análisis de resultados

5.1. Un problema particular

Vamos a utilizar nuestro modelo, descrito en el capítulo anterior, para comparar los resultados obtenidos con él, contra los resultados obtenidos por John Gehlen et al.¹.

En el artículo de Gehlen, mencionan 4 posibles caminos para la Transferencia electrónica entre $\text{Cu}^{+2+}/\text{Ru}^{3+2+}$ en la proteína modificada azurina de la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*. La proteína nativa solo tiene el catión del cobre, la modificación que ellos hacen es introducir el ion rutenio de manera artificial en la azurina. A continuación se presenta la imagen de la azurina

¹John Gehlen et al. Inorgánica Chimica Acta 243 (1996) 271-282.



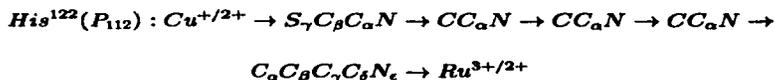
Fig. 5-1 Estructura de la azurina, en esta imagen se ve que la distancia lineal entre los iones cobre(I) y rutenio(III) es 16.597Å.

En el mismo artículo se enlistan los átomos correspondientes a cada uno de los caminos, que listamos a continuación:

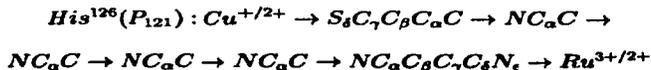
Camino 1:



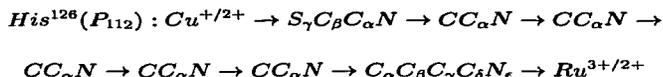
Camino 2:



Camino 3:



Camino 4:



Inicialmente hacen una "precorrida", descrita en un artículo anterior de Stuchebrukhov y Marcus², con esto ellos reducen del conjunto total de aminoácidos de la proteína, a sólo los aminoácidos más importantes en la transferencia electrónica.

Después, utilizando el método de Hückel extendido descrito en el capítulo 3, hacen los cálculos correspondientes para obtener la matriz de acoplamiento total del donador y el aceptor, H_{DA}^{total} ; y la matriz de acoplamiento efectiva del donador y el aceptor, $|H_{DA}|$. El cociente entre estas dos matrices $\frac{H_{DA}}{H_{DA}^{\text{total}}}$, lo comparan con resultados experimentales, a una energía de 10.0eV (0.367Ha); también hacen cálculos para una energía de 11.0eV (0.4eV), aunque de estos últimos no se mencionan resultados experimentales.

Con estos resultados ellos obtienen cuál de los cuatro caminos principales está más favorecido; el orden obtenido por ellos es el siguiente:

para 10 eV:

$$2 > 1 > 4 > 3$$

y para 11 eV:

$$3 > 2 > 1 > 4$$

5.2. Aplicando nuestro modelo

Los resultados del artículo anterior nos servirán sólo como referencia para ver si los que nosotros obtenemos de aplicar el modelo propuesto, que es bastante más sencillo que los cálculos anteriores, están de acuerdo.

²Stuchebrukhov and Marcus, J. Phys. Chem. 1995, 99, 7581-7590.



5.2.1. Parámetros

Empecemos pues a describir cuáles son los parámetros que utilizamos para definir nuestro modelo, anteriormente habíamos dicho que la distancia interatómica era la que nos dictaría cual era el ancho de la barrera, ver sección 4.1.1. Como no contamos con las coordenadas exactas, pues en el artículo sólo se hace referencia a que éstas fueron proporcionadas por un colaborador, tenemos que aproximarlas de alguna manera, tomando en cuenta que la mayoría de los átomos de carbono de los aminoácidos que intervienen están en un estado intermedio entre sp^2 y sp^3 , esperamos que la distancia se parezca a la de los átomos de carbono dentro del benceno, aproximadamente 1.43 Å, mientras que la del nitrógeno-carbono se parecerá a la distancia de enlace dentro de la piridina, aproximadamente 1.47 Å; la distancia entre azufre y carbono estará dada por la distancia promedio de los enlaces estilo tiol, así que la fijamos en 1.81 Å. Las distancias utilizadas son una aproximación burda, pero tomando en cuenta la simplicidad del modelo, el error debido a estas aproximaciones es pequeño.

Para las energías de las barreras de potencial también hemos dicho que utilizaríamos las correspondientes a los átomos aislados con la carga correspondiente dentro de la proteína. Estos cálculos los realizamos en el programa de cálculos cuánticos GAMESS, obteniendo los siguientes resultados: para el carbono 0.3280 Ha (8.93eV); mientras que la energía calculada para el átomo de azufre fue de 0.3571 Ha (10.09eV); y finalmente para el nitrógeno, la energía calculada es de 0.4764Ha (12.96eV). Cabe aclarar que no se utilizó un método de cálculo muy fino, pensando en que como el modelo es burdo, el efecto de los errores es pequeño.

Además, se calcularon las distancias de enlace entre el azufre y el cobre, y entre el nitrógeno y el rutenio, ambos utilizando datos del Cotton³.

Otras variables que se utilizaron en los cálculos son la dispersión del paquete de onda, $\alpha = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$; así como la energía promedio del paquete, $E = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ Ha.

³Para mayores referencias ver Albert Cotton, Química Inorgánica Básica

5.2.2. Método de cálculo

Para llevar a cabo los cálculos se utilizó el lenguaje de programación C, y la librería GSL (GNU Scientific Library), los algoritmos están dados en los anexo I y II. Todos estos cálculos se llevaron a cabo en una máquina Intel Pentium III, bajo el ambiente Linux.

La librería GSL, está disponible en internet, en la página de la versión Debian de Linux. Este programa es de fácil obtención e instalación, y está probado que funciona adecuadamente para los métodos numéricos que contiene, y para cálculos con números complejos, como es el caso en este estudio.

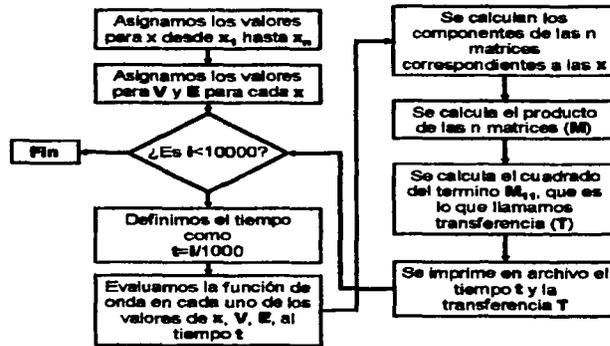


Fig. 5-2 Diagrama de flujo para el código dado en el anexo II.

Se realizaron 120 cálculos correspondientes a la combinación de cuatro posibles caminos, cinco distintas energías, y seis distintos valores de dispersión. No se mostrarán todas las gráficas de éstas, sólo las más representativas, pero sí incluiremos la compilación de resultados de manera que sea más sencillo hacer el análisis.

5.3. Resultados

Para presentar los resultados los organizaremos de varias formas; en primer lugar, veremos cuáles son los resultados de forma general, presentando las gráficas de transferencia contra

energía y dispersión, estas gráficas nos darán una idea de qué camino es el más favorable de acuerdo a las condiciones a las que esté sujeto el electrón. Enseguida haremos un análisis más detallado de algunos de estos casos, y veremos cuál es el tiempo en que se lleva a cabo la transferencia; este análisis nos llevará a una situación muy interesante.

5.3.1. La transferencia como función de la energía y la dispersión del paquete

A continuación presentaremos las gráficas de transferencia de los distintos caminos como función de la energía del electrón y la dispersión. Ver las figuras 5-3 a 5-6. Vemos en la figura 5-3 que el pico sobresaliente para el camino 1 corresponde a una energía de 0.3 Ha, y $\alpha = 2,0$ y corresponde a una transferencia de 0.68; mientras que en la figura 5-4, la correspondiente al camino 2, vemos que el pico sobresaliente está en energía 0.3 Ha, y $\alpha = 1,0$, con una transferencia notablemente menor 0.034.

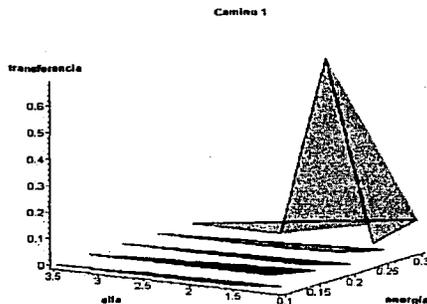


Fig. 5-3 Gráficas del camino 1 como función de la dispersión del paquete y la energía.

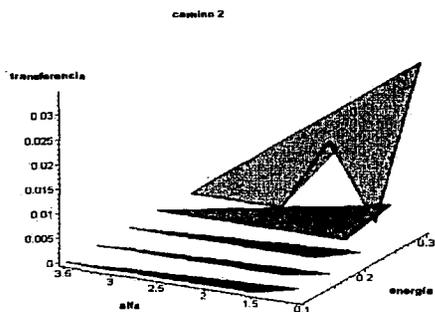


Fig. 5-4 Gráficas del camino 2 como función de la dispersión del paquete y la energía.

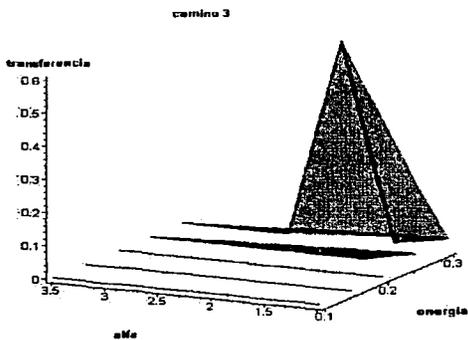


Fig. 5-5 Gráfica del camino 3 como función de la dispersión del paquete y la energía.

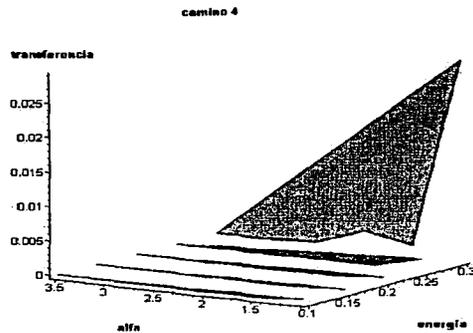


Fig. 5-6 Gráfica del camino 4 como función de la dispersión del paquete y la energía.

En la figura 5-5 vemos que el punto dominante de la transferencia en el camino 3 corresponde a las coordenadas 0.3 Ha de energía, y $\alpha = 2,0$, y una transferencia de 0.6; mientras que en la figura 5-6 correspondiente al camino 4 el punto dominante es el que corresponde a $\alpha = 1,0$ y energía 0.3 Ha; y de nueva cuenta la transferencia es notablemente menor, correspondiendo a tan sólo 0.029.

Tabla 5-1 Tabla de transferencia para el camino 1, y energía 0.3Ha.

Dispersión	Transferencia
1.0	0.11
1.5	3.6×10^{-14}
2.0	0.68
2.5	1.3×10^{-4}
3.0	5×10^{-8}
3.5	3.5×10^{-10}

Tabla 5-2 Tabla de transferencia para el camino 2, y energía 0.3Ha.

Dispersión	Transferencia
1.0	0.034
1.5	3.5×10^{-5}
2.0	0.015
2.5	1.3×10^{-4}
3.0	1.4×10^{-9}
3.5	7×10^{-13}

Tabla 5-3 Tabla de transferencia para el camino 3, y energía 0.3Ha.

Dispersión	Transferencia
1.0	0.035
1.5	0.0065
2.0	0.6
2.5	8.1×10^{-4}
3.0	7.2×10^{-8}
3.5	1.2×10^{-13}

Tabla 5-4 Tabla de transferencia para el camino 4, y energía 0.3Ha.

Dispersión	Transferencia
1.0	0.029
1.5	1.3×10^{-3}
2.0	2.6×10^{-3}
2.5	2×10^{-4}
3.0	2.6×10^{-8}
3.5	4×10^{-14}

De los puntos graficados anteriormente, se presentan en las tablas 5-1 a 5-4 los correspondientes a las energías 0.3 Ha, ya que son los únicos que tienen una transferencia notable.

Lo que nos dicen estos resultados es que la transferencia se ve apoyada entre mayor sea la energía del electrón del que estamos hablando. Este resultado no es sorprendente, pues si

TEJIS CON
FALLA DE ORIGEN

recordamos lo que sucede con la penetración y el efecto túnel estudiados en el capítulo 2, a mayor energía la penetración aumenta, así como aumenta la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida, así en el caso del tunelaje a través de la proteína era lo que esperábamos.

El que podría ser el resultado sorpresa es lo que corresponde a la dispersión, pues encontramos el máximo de penetración cuando la dispersión es relativamente grande; y también vemos que al aumentar de nueva cuenta la dispersión vuelve a decaer de forma drástica la transferencia. Esto puede interpretarse como la "dureza" del electrón: si el electrón es demasiado "duro", con dispersión baja, rebota con más fuerza; mientras que si es demasiado "blando", entonces no tiene la fuerza suficiente para atravesar la barrera.

5.3.2. La transferencia como función del tiempo

Como vimos en la sección anterior, la parte más interesante de las transferencias electrónicas se encuentra a energías altas, así pues, dediquemos nuestro esfuerzo a ver cuál es el tiempo en que se llevan a cabo estas reacciones; encontraremos sorpresas bastante curiosas: en primer lugar las unidades de tiempo que estamos utilizando son atómicas, esto es, la unidad de tiempo equivale a $2,4189 \times 10^{-17}$ s y la denominamos τ_0 , que es el tiempo en que tarda un electrón, en un átomo de hidrógeno, en completar una órbita de Bohr, lo que sea que esto signifique.

A continuación veremos las gráficas de transferencia total, T, como función del tiempo, t, para que podamos ver en qué momento se lleva a cabo la transferencia. En el eje horizontal hemos puesto el tiempo, como dijimos antes, las unidades de tiempo que estamos utilizando son atómicas y corresponde a

$$\tau_0 = \frac{a_0 \hbar}{e^2}$$

mientras que en el eje vertical graficamos la transferencia.



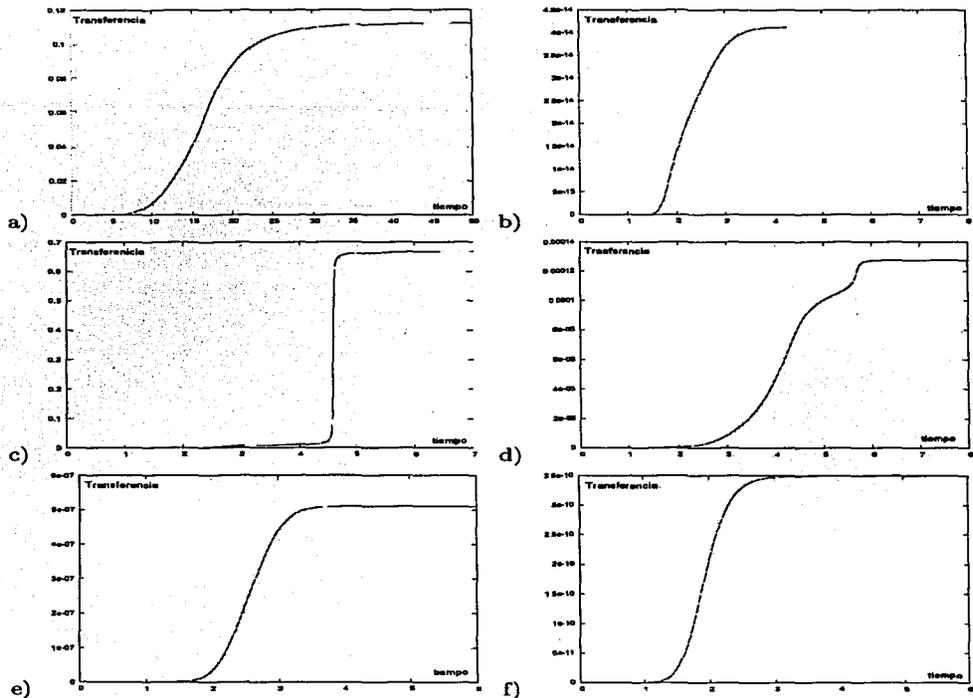


Fig 5-7 Gráficas de transferencia contra tiempo para el camino 1, 0.3 de energía,
a) alfa 1.0, b) alfa 1.5, c) alfa 2.0, d) alfa 2.5, e) alfa 3.0, f) alfa 3.5.

en este caso, nos fijamos en la gráfica que tiene $\alpha = 2,0$, ya que sabemos que es ésta la que presenta una mayor transferencia, y vemos que la transferencia electrónica se lleva a cabo muy despacio al principio, entre 2 y $4.5 \tau_0$, pero súbitamente se realiza la transferencia, en el instante $t = 4.5 \tau_0$. Si agregamos la idea de que las unidades de tiempo son del orden de magnitud de 10^{-17} , por mucho que la transferencia se lleve a cabo hasta $t = 4.5 \tau_0$, el tiempo

es exageradamente pequeño.

Continuemos viendo los resultados para el camino 2,

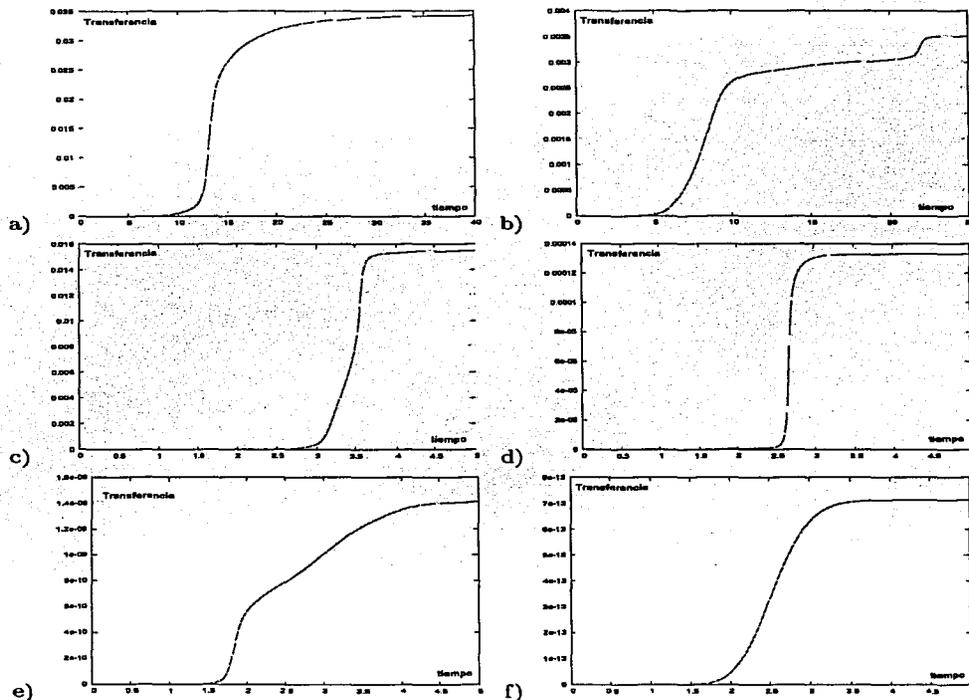


Fig 5-8 Gráficas de transferencia contra tiempo para el camino 2, 0.3 de energía, a) alfa 1.0, b) alfa 1.5, c) alfa 2.0, d) alfa 2.5, e) alfa 3.0, f) alfa 3.5.

en esta ocasión la transferencia se lleva a cabo de manera más paulatina, entre 10 y 20 τ_0 , pero de nueva cuenta, es un tiempo exageradamente pequeño, luego entonces, nos preguntamos qué sucede, pero antes de responder a esto veamos los resultado de los demás caminos.

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN

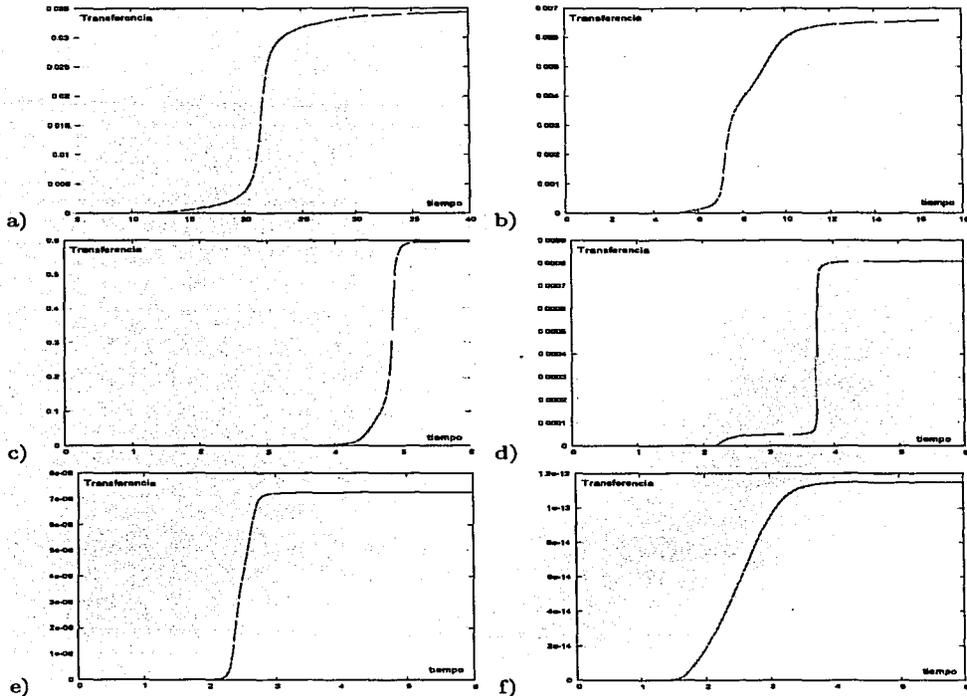


Fig 5-9 Gráficas de transferencia contra tiempo para el camino 3, 0.3 de energía, a)alfa 1.0, b)alfa 1.5, c)alfa 2.0, d)alfa 2.5, e)alfa 3.0, f)alfa 3.5.

la gráfica para $\alpha = 2,0$ es increíblemente parecida a la del camino 1, la transferencia es bastante brusca, y en un tiempo muy similar, en este caso es poco antes de $5 \tau_0$, y la transferencia es ligeramente menor.

Finalmente para el cuarto camino tenemos

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

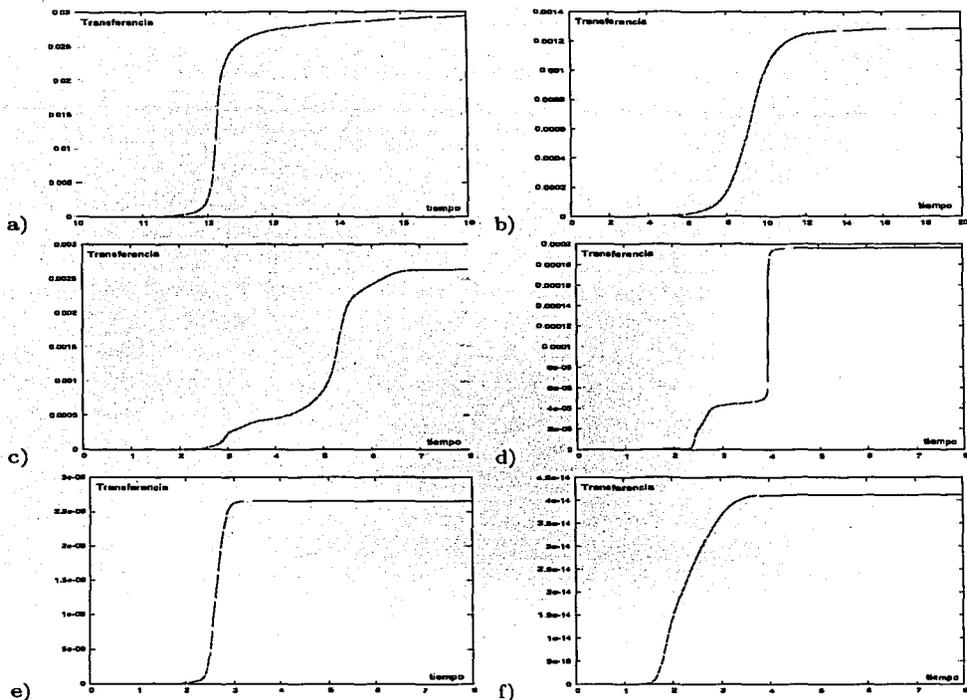


Fig 5-10 Gráficas de transferencia contra tiempo para el camino 4, 0.3 de energía, a)alfa 1.0, b)alfa 1.5, c)alfa 2.0, d)alfa 2.5, e)alfa 3.0, f)alfa 3.5.

en este caso, esta gráfica sí es diferente a su "anóloga"; nos dice que la transferencia se lleva a cabo entre 3 y $7 \tau_0$.

Invariablemente, las gráficas obtenidas nos revelan que según el modelo, las transferencias electrónicas en proteínas son extremadamente rápidas; mientras que la cinética dice que este tipo de reacciones se llevan a cabo en cuestión de milisegundos. La diferencia que el modelo tiene en cuanto a la predicción del tiempo es muy grande, ¿debe sorprendernos esto?

Si pensamos que la unidad de tiempo es el tiempo en que un electrón con 0.5 Ha de energía cinética (correspondiente a la energía de un electrón 1s en un átomo de hidrógeno), "da la vuelta" a una órbita de Bohr, $2\pi r = 2\pi(0.5)\text{Å}$, que anda alrededor de los 3Å, y los electrones del modelo son electrones libres con energías ligeramente menores que un electrón en un átomo de hidrógeno, que tienen que recorrer distancias de entre 20 y 40Å; es fácil ver que los tiempos que el modelo predice son lógicos.

La diferencia tan grande que existe entre el tiempo real y el obtenido en los modelos existentes, y el tiempo que obtenemos con base en nuestro modelo tiene una razón, y es que nosotros estamos modelando sólo la transferencia electrónica, no estamos tomando en cuenta los movimientos nucleares. En las mediciones cinéticas, sólo se puede medir cuánto tiempo pasa desde antes de que entraran los reactivos, hasta que ya salieron; mientras que los modelos anteriores, si bien no estudian este proceso a detalle lo ponderan en lo que llaman el factor de Franck-Condon. En el caso del modelo que estamos proponiendo, no tomamos en cuenta este factor, sino que centramos los cálculos en el proceso central, que es la transferencia electrónica.

5.4. Discusión y conclusiones

Después de todo este análisis sobre los resultados obtenidos, podemos finalmente discutir si nuestro modelo es o no bueno para la descripción de la transferencia electrónica en proteínas.

De acuerdo a los resultados obtenidos y analizados, hemos visto que el modelo puede darnos una gran idea de qué caminos puede tomar el electrón y qué caminos no, sin importar su tamaño. Obsérvese que el camino 3 es más largo que el camino 2, luego, concluimos que el largo del camino no afecta el tamaño de la transferencia, que es lo que esperábamos.

Si el electrón está muy disperso o está muy localizado, la transferencia se ve afectada, luego, necesitamos que el haz de electrones que se va a transmitir esté en un punto intermedio.

La capacidad de predicción del método utilizado para el tiempo es incompleta, debido a que sólo tratamos el problema electrónico, y nos olvidamos del tiempo que se tardan los átomos donadores y aceptores en tomar sus posiciones dentro de la proteína. El acoplamiento de los núcleos está ponderado dentro de la ecuación 3.4, en la frecuencia de vibración ν , que

es una parte importante en la determinación de la constante de transferencia electrónica k_{te} . El otro factor que nosotros no calculamos en este modelo es el referente a la energía libre de Gibbs de activación $\Delta^{\ddagger}G$.

Estos dos factores que no calculamos, bien pueden ser medidos, y utilizando el valor calculado para el tiempo en nuestro modelo, podríamos ver si corresponde al valor de k_{te} . Por lo que podemos decir que nuestro modelo bien podría ser un complemento para poder hacer el cálculo de cuál es la velocidad de reacción en una transferencia electrónica, ya que si sabemos cuál es la frecuencia de vibración de los núcleos y sabemos cual es la energía de Gibbs de activación, con la aproximación propuesta aquí, podríamos tener entonces el valor de la constante de transferencia electrónica.

Por otro lado, de acuerdo a nuestro modelo los caminos preferidos por el electrón son el 1 y el 3 en ese orden mientras que los caminos 2 y 4 se ven menos favorecidos. Los resultados presentados por Gehlen, favorecen a los caminos 2 y 1 a 10 eV, y 3 y 2 para 11 eV. Nuestros cálculos son a menor energía; pero aun así notamos que al menos uno de los caminos que nosotros hemos señalado como predominantes, también lo es según lo presentado por Gehlen a mayor energía, y lo afortunado del caso es que necesitamos una capacidad de cómputo mucho más reducida.

Por todo lo anterior concluimos que el método presentado en este trabajo es bueno si se quiere algo cualitativo, pues no necesita mucha capacidad de cálculo, pero si se requiere algo más cuantitativo, es mejor recurrir a otros métodos descritos en la literatura. También podemos decir que nuestro modelo es capaz de predecir lo que ocurre en la parte de transferencia electrónica, de manera independiente a lo que sucede con los átomos donador y aceptor, antes y después de la transferencia. En espera de que se pueda medir en algún momento la velocidad de transferencia electrónica entre los átomos donador y aceptor, la comprobación de las predicciones del tiempo estimado de transferencia en nuestro modelo, quedan ahí.

Bibliografía

- [1] Sven Larsson, **Electron Transfer in Chemical and Biological Systems. Orbital Rules for Nonadiabatic Transfer.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4034-4040.
- [2] Atsuo Kuki and Peter G. Wolynes, **Electron Tunneling Paths in Proteins.** *Science*, 1987, 236, 1647-1652.
- [3] Prabha Siddarth and R. A. Marcus, **Comparison of Experimental and Theoretical Electronic Matrix Elements for Long-Range Electron Transfer.** *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 2985-2989.
- [4] Prabha Siddarth and R. A. Marcus, **Electron-Transfer Reactions in Proteins: A Calculation of Electronic Coupling.** *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8430-8434.
- [5] Christopher C. Moser, Jonathan M. Keske, Kurt Warncke, Ramy S. Farid and P. Leslie Dutton, **Nature of Biological Electron Transfer.** *Nature*, 1992, 355, 796-802.
- [6] Jeffrey W. Evenson, and Martin Karplus, **Effective Coupling in Bridged Electron Transfer Molecules: Computational Formulation and Examples.** *J. Chem. Phys.*, 1992, 96(7), 5272-5278.
- [7] Jonathan N. Betts, David N. Beratan, Jose N. Onuchic, **Mapping Electron Tunneling Pathways: An Algorithm that Finds the "Minimum Length" Maximum Coupling Pathway between Electron Donors and Acceptors in Proteins.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4043-4046.



- [8] Jeffrey W. Evenson, and Martin Karplus, **Effective Coupling in Biological Electron Transfer: Exponential or Complex Distance Dependence?** *Science*, 1993, 262 1247-1249.
- [9] Steven M. Risser and David N. Beratan, **Electron Transfer in DNA: Predictions of Exponential Growth and Decay of Coupling with Donor-Acceptor Distance.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2508-2510.
- [10] Prabha Siddarth and R. A. Marcus, **Electron-Transfer Reactions in Proteins: An Artificial Intelligence Approach to Electronic Coupling.** *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 2400-2405.
- [11] James M. Gruschus and Atsuo Kuki, **The Hamiltonian Model for Long-Range Electronic Superexchange in Complex Molecular Structures.** *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5581-5593.
- [12] Prabha Siddarth and R. A. Marcus, **Correlation between Theory and Experiment in Electron-Transfer Reactions in Proteins: Electronic Coupling in Modified Cytochrome C and Myoglobin Derivatives.** *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 13078-13082.
- [13] Danilo R. Casimiro, John H. Richards, Jay R. Winkel and Harry Gray, **Electron Transfer in Ruthenium-Modified Cytochromes c. σ -Tunneling Pathways through aromatic Residues.** *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 13073-13077.
- [14] Spiros S. Skourtis, Jeffrey J. Regan, Jose N. Onuchic, **Electron Transfer in Proteins: A Novel Approach for the Description of Donor-Acceptor Coupling.** *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 3379-3388.
- [15] A. A. Stuchebrukhov, **Dispersion Relations for Electron and Hole Transfer in Donor-Bridge-Acceptor Systems.** *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 225, 55-61.
- [16] Akira Okada, Toshiaki Kakitani, and Junichiro Inoue, **Nonperturbative Calculation of Electronic Coupling for Electron Transfer Reaction in Proteins.** *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 2946-2948.



- [17] A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus, **Theoretical Study of Electron Transfer in Ferrocyanochromes.** *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 7581-7590.
- [18] Ralf Langen, I-Jy Chang, Juris P. Germanas, John H. Richards, Jay R. Winkler, and Harry B. Gray, **Electron Tunnelings in Proteins: Coupling Through a β -Strand.** *Science*, 1995, 268, 1733-1735.
- [19] Jonh Gehlen, A. A. Stuchebrukhov and R. A. Marcus, **Tunneling Matrix Element in Ru-Modified Blue Copper Proteins: Pruning the Protein in Search of Electron Transfer Pathways,** *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 243, 271-282.
- [20] A. A. Stuchebrukhov, **Tunneling Currents in Electron Transfer Reactions in Proteins.** *J. Chem. Phys.*, 1996, 104(21), 8424-8432.
- [21] A. A. Stuchebrukhov, **Tunneling Currents in Electron Transfer Reaction in Proteins. II. Calculation of Electronic Superexchange Matrix Element and Tunneling Currents Using Nonorthogonal Basis Sets.** *J. Chem. Phys.*, 1996, 105(24), 10819-10829.
- [22] A. A. Stuchebrukhov, **On the Nonorthogonal Basis Set Calculations of the Bridge-Mediated Electronic Matrix Elements.** *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 265, 643-648.
- [23] A. A. Stuchebrukhov, **Tunnelings Currents in Proteins: Nonorthogonal Atomic Basis Sets and Mulliken Population Analysis.** *J. Chem. Phys.*, 1997, 107(16), 6495-6498.
- [24] A. A. Stuchebrukhov, **Tunnelings Currents in Long-Distance Electron Transfer Reactions. III. Many-Electron Formulation.** *J. Chem. Phys.*, 1998, 108(20), 8499-8509.
- [25] A. A. Stuchebrukhov, **Tunnelings Currents in Long-Distance Electron Transfer Reactions. IV. Many-Electron Formulation. Nonorthogonal Atomic Basis Sets and Mulliken Population Analysis.** *J. Chem. Phys.*, 1998, 108(20), 8510-8520.



- [26] A. I. Kotelnikov, E. S. Medvedev, E. M. Medvedev, and A. A. Stuchebrukhov, **Kinetic Treatment of Coupled Electron and Proton Transfer in Flash-Photolysis Experiments on Carbon Monoxide-Inhibited Mixed-Valence Cytochrome C Oxidase**. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 5789-5796.
- [27] Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 2er. ed., Wiley, 1970.
- [28] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 2a. ed., Academic Press, 1993.
- [29] Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Básica*, LIMUSA, 1996.
- [30] Richard W. Robinett, *Quantum Mechanics*, Oxford university press, 1997.
- [31] Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, 2a. ed. Addison Wesley, 1998.
- [32] Eugen Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3er. ed., Wiley, 1998.
- [33] Ira N. Levine, *Química Cuántica*, 5a. ed., Pentice Hall, 2001.
- [34] P. W. Atkins and Julio de Paula, *Atkins'Physical Chemistry*, 7a. ed., Oxford university press, 2001.



Anexo I

Archivo exco.h. En este archivo están definidos todos los exponentes, y coeficientes de las matrices para el programa que calcula la transferencia, en la parte superior del programa están los parámetros utilizados.

```
#define V      0.0          /*Energia en joules*/
#define K      0.3          /*Energia en joules*/
#define VC     0.3280      /* potencial del carbono */
#define VN     0.4764      /* potencial del nitrógeno*/
#define VS     0.3571      /* potencial del azufre */
#define M      1.0          /* masa del electron */
#define AL     3.5          /* ancho de la onda */
#define HB     1.0          /* h barra */
#define TO     AL*AL
```

```
/* exponentes reales para la ida y vuelta de la onda*/
/* ONda REal IDa*/
```

```
gsl_complex onreid(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    float im=(x*p-((p*p*t)/(2)));
    return(gsl_complex_rect(0,im));
}
```



```

/* ONda REal VUelta */
gsl_complex onrevu(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    float im=(p*x+((p*p*t)/(2)));
    return(gsl_complex_rect(0,im));
}

/* exponentes reales de la distribucion */

gsl_complex gaussreid(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    gsl_complex re=gsl_complex_rect(-(x-p*t)*(x-p*t)/(2*AL*AL),0);
    gsl_complex im=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    return(gsl_complex_div(re,im));
}

gsl_complex gaussrevu(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    gsl_complex re=gsl_complex_rect(-(x+p*t)*(x+p*t)/(2*AL*AL),0);
    gsl_complex im=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    return(gsl_complex_div(re,im));
}

/* exponentes imaginarios para la onda */

```

DEJES CON
 FALLA DE ORIGEN

```

gsl_complex onimid(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    gsl_complex expo=gsl_complex_rect(-p*x,p*p*t/2);
    return(expo);
}

gsl_complex onimvu(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    gsl_complex expo=gsl_complex_rect(-p*x,-p*p*t/2);
    return(expo);
}

/* exponente de distribucion imaginario */

gsl_complex gaussimid(p, x, t)
    float p, x, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex ex=gsl_complex_rect(x,-p*t);
    gsl_complex exp=gsl_complex_mul(ex,ex);
    gsl_complex expo=gsl_complex_rect(-1/(2*AL*AL),0);
    gsl_complex expon=gsl_complex_mul(exp, expo);
    return(gsl_complex_div(expon,F));
}

gsl_complex gaussimvu(p, x, t)
    float p, x, t;

```



```

{
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex ex=gsl_complex_rect(x,p*t);
    gsl_complex exp=gsl_complex_mul(ex,ex);
    gsl_complex expo=gsl_complex_rect(-1/(2*AL*AL),0);
    gsl_complex expon=gsl_complex_mul(exp, expo);
    return(gsl_complex_div(expon,FC));
}

```

```

gsl_complex coefid(t)

```

```

    float t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex co=gsl_complex_inverse(gsl_complex_sqrt(gsl_complex_mul
(gsl_complex_rect(AL*sqrt(3.14159),0),F)));
    return(co);
}

```

```

gsl_complex coefvu(t)

```

```

    float t;
{
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex co=gsl_complex_inverse(gsl_complex_sqrt(gsl_complex_mul
(gsl_complex_rect(AL*sqrt(3.14159),0),FC)));
    return(co);
}

```

```

/* CDeficientes REales de las derivadas de las ondas */

```

TTBIS CON
FALLA DE ORIGEN

```

gsl_complex core1(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(-p1,p2);
    gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x+p2*t)
/(AL*AL),0),FC);
    gsl_complex sn3=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL),
p1*t/(AL*AL)),F);
    gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect((x+p2*t)/
(AL*AL),0),FC);
    gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x-p2*t)/
(AL*AL),0),F);
    gsl_complex num=gsl_complex_add(gsl_complex_add(sn1,sn2),sn3);
    gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
    return(gsl_complex_div(num,den));
}

```

```

gsl_complex core12(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(-p1,p2);
    gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(2*x+p2*t)/(AL*AL),
(p1*t)/(AL*AL)), FC);
    gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect((x+p2*t)/(AL*AL),0),
FC);

```



```

    gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x-p2*t)/(AL*AL),0),
F);
    gsl_complex num=gsl_complex_add(sn1,sn2);
    gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
    return(gsl_complex_div(num,den));
}

gsl_complex core21(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(-p1,p2);
    gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(2*x-p2*t)/(AL*AL),
(-p1*t)/(AL*AL)),F);
    gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x+p2*t)/(AL*AL),0),FC);
    gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect((x-p2*t)/(AL*AL),0),F);
    gsl_complex num=gsl_complex_add(sn1,sn2);
    gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
    return(gsl_complex_div(num,den));
}

gsl_complex core22(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(-p1,p2);
    gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x-p2*t)/(AL*AL),0),F);

```

```

gsl_complex sn3=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL),p1*t/(AL*AL)),FC);
gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x+p2*t)/(AL*AL),0),FC);
gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect((x-p2*t)/(AL*AL),0),F);
gsl_complex num=gsl_complex_add(gsl_complex_add(sn1,sn2),sn3);
gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
return(gsl_complex_div(num,den));
}

```

/* CDeficientes IMainario de las derivadas de las ondas */

```

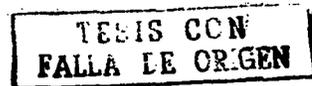
gsl_complex coim11(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
    gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
    gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(p1,p2);
    gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL),p1*t/(AL*AL)),FC);
    gsl_complex sn3=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x-p2*t)/(AL*AL),0),F);
    gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL), p1*t/(AL*AL)),FC);
    gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL), p1*t/(AL*AL)),F);
    gsl_complex num=gsl_complex_add(gsl_complex_add(sn1,sn2),sn3);
    gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
    return(gsl_complex_div(num,den));
}

```

```

gsl_complex coim12(x, t, p1, p2)
    float x, p1, p2, t;
{
    gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);

```



```

gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(p1,p2);
gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-p2*t/(AL*AL), p1*t/(AL*AL)),
FC);
gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL),p1*t/(AL*AL)),FC);
gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL),p1*t/(AL*AL)),F);
gsl_complex num=gsl_complex_add(sn1,sn2);
gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
return(gsl_complex_div(num,den));

```

}

```

gsl_complex coim21(x, t, p1, p2)

```

```

    float x, p1, p2, t;

```

{

```

gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(p1,p2);
gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(p2*t/(AL*AL), p1*t/(AL*AL)),
F);
gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL),-p1*t/(AL*AL)),FC);
gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL),-p1*t/(AL*AL)),F);
gsl_complex num=gsl_complex_add(sn1,sn2);
gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
return(gsl_complex_div(num,den));

```

}

```

gsl_complex coim22(x, t, p1, p2)

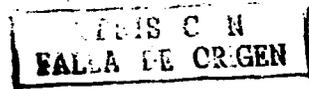
```

```

    float x, p1, p2, t;

```

{



```
gsl_complex F=gsl_complex_rect(1,t/T0);
gsl_complex FC=gsl_complex_rect(1,-t/T0);
gsl_complex sn1=gsl_complex_rect(p1,p2);
gsl_complex sn2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL),-p1*t/(AL*AL)),F);
gsl_complex sn3=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-(x+p2*t)/(AL*AL),0),FC);
gsl_complex sd1=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(-x/(AL*AL),-p1*t/(AL*AL)),FC);
gsl_complex sd2=gsl_complex_div(gsl_complex_rect(x/(AL*AL),-p1*t/(AL*AL)),F);
gsl_complex num=gsl_complex_add(gsl_complex_add(sn1,sn2),sn3);
gsl_complex den=gsl_complex_add(sd1,sd2);
return(gsl_complex_div(num,den));
```

}

TEESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo II

El programa `tunel.c`, es donde se llevan a cabo todas las operaciones para el cálculo de la transferencia electrónica. Enseguida se transcribe

```
#include <gsl/gsl_complex.h>
#include <gsl/gsl_complex_math.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include "exco.h"

main(void)
{
    int i, j, k;
    float a=0, integral=0, T, t, p[4], x[30];
    gsl_complex fireid[30], firevu[30], fiimid[30], fiimvu[30],
        matriz[30][2][2], temporal1[2][2], temporal2[2][2];

    FILE *fp;
    fp=fopen("salida.out", "w");

    /* como solo existen 4 posibilidades para el momento, la region
    interatomico, la region del carbono, la region del azufre o la
    region del nitrogeno,
```

los definimos asi:

0 region interatomica

1 region del carbono

2 region del azufre

3 region del nitrogeno*/

p[0]=sqrt(2*K);

p[1]=sqrt(2*(VC-K));

p[2]=sqrt(2*(VS-K));

p[3]=sqrt(2*(VN-K));

/*en esta parte estan los lugares donde se lleva a cabo el
cambio de potencial debido a los atomos*/

x[1]=0.785/0.53;

x[2]=2.355/0.53;

x[3]=3.5925/0.53;

x[4]=4.4975/0.53;

x[5]=5.3075/0.53;

x[6]=6.0225/0.53;

x[7]=6.7375/0.53;

x[8]=7.4525/0.53;

x[9]=8.1675/0.53;

x[10]=8.8825/0.53;

x[11]=9.6075/0.53;

x[12]=10.3425/0.53;

x[13]=11.0775/0.53;

x[14]=11.8125/0.53;

x[15]=12.5375/0.53;

x[16]=13.2525/0.53;

x[17]=13.9675/0.53;

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

```

x[18]=14.6825/0.53;
x[19]=15.3975/0.53;
x[20]=16.1125/0.53;
x[21]=16.8375/0.53;
x[22]=17.5725/0.53;
x[23]=18.6475/0.53;
x[24]=20.0625/0.53;

for(i=1; i<6001; i++){

    /* definimos en esta parte el tiempo */

    t=(double)i/1000.0;

    /*en esta parte se definen todas las funciones de onda
    evaluadas en su respectivo valor de x, y como
    funcion del tiempo */

    fireid[2]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(
gsl_complex_add(onreid(p[0], x[2], t),gaussreid(p[0], x[2], t))));
    firevu[2]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[2], t),gaussrevu(p[0], x[2], t))));
    fiimid[2]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[2], x[2], t),gaussimid(p[2], x[2], t))));
    fiimvu[2]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[2], x[2], t),gaussimvu(p[2], x[2], t))));

    fireid[3]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[3], t),gaussreid(p[0], x[3], t))));

```

```
firevu[3]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[3], t),gaussrevu(p[0], x[3], t))));
```

```
fiimid[3]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[2], x[3], t),gaussimid(p[2], x[3], t))));
```

```
fiimvu[3]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[2], x[3], t),gaussimvu(p[2], x[3], t))));
```

```
fireid[4]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[4], t),gaussreid(p[0], x[4], t))));
```

```
firevu[4]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[4], t),gaussrevu(p[0], x[4], t))));
```

```
fiimid[4]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[4], t),gaussimid(p[1], x[4], t))));
```

```
fiimvu[4]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[4], t),gaussimvu(p[1], x[4], t))));
```

```
fireid[5]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[5], t),gaussreid(p[0], x[5], t))));
```

```
firevu[5]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[5], t),gaussrevu(p[0], x[5], t))));
```

```
fiimid[5]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[5], t),gaussimid(p[1], x[5], t))));
```

```
fiimvu[5]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[5], t),gaussimvu(p[1], x[5], t))));
```

```
fireid[6]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[6], t),gaussreid(p[0], x[6], t))));
```

```
firevu[6]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[6], t),gaussrevu(p[0], x[6], t))));
```

```
fiimid[6]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[6], t),gaussimid(p[1], x[6], t))));
```

```
fiimvu[6]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[6], t),gaussimvu(p[1], x[6], t))));
```

```
firoid[7]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[7], t),gaussreid(p[0], x[7], t))));
```

```
firevu[7]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[7], t),gaussrevu(p[0], x[7], t))));
```

```
fiimid[7]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[7], t),gaussimid(p[1], x[7], t))));
```

```
fiimvu[7]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[7], t),gaussimvu(p[1], x[7], t))));
```

```
fireid[8]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[8], t),gaussreid(p[0], x[8], t))));
```

```
firevu[8]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[8], t),gaussrevu(p[0], x[8], t))));
```

```
fiimid[8]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[8], t),gaussimid(p[1], x[8], t))));
```

```
fiimvu[8]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[8], t),gaussimvu(p[1], x[8], t))));
```

```
fireid[9]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[9], t),gaussreid(p[0], x[9], t))));
```

```
firevu[9]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[9], t),gaussrevu(p[0], x[9], t))));
```

```
fiimid[9]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[9], t),gaussimid(p[1], x[9], t))));
```

```
fiimvu[9]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[9], t),gaussimvu(p[1], x[9], t))));
```

```
fireid[10]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[10], t),gaussreid(p[0], x[10], t))));
```

```
firevu[10]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[10], t),gaussrevu(p[0], x[10], t))));
```

```
fiimid[10]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[10], t),gaussimid(p[1], x[10], t))));
```

```
fiimvu[10]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[10], t),gaussimvu(p[1], x[10], t))));
```

```
fireid[11]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[11], t),gaussreid(p[0], x[11], t))));
```

```
firevu[11]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[11], t),gaussrevu(p[0], x[11], t))));
```

```
fiimid[11]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[11], t),gaussimid(p[1], x[11], t))));
```

```
fiimvu[11]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[11], t),gaussimvu(p[1], x[11], t))));
```

```
fireid[12]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[12], t),gaussreid(p[0], x[12], t))));
```

```
firevu[12]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[12], t),gaussrevu(p[0], x[12], t))));
```

```
fiimid[12]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[3], x[12], t),gaussimid(p[3], x[12], t))));
```

```
fiimvu[12]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[3], x[12], t),gaussimvu(p[3], x[12], t))));
```



```
fireid[13]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[13], t),gaussreid(p[0], x[13], t))));
```

```
firevu[13]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[13], t),gaussrevu(p[0], x[13], t))));
```

```
fiimid[13]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[3], x[13], t),gaussimid(p[3], x[13], t))));
```

```
fiimvu[13]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[3], x[13], t),gaussimvu(p[3], x[13], t))));
```

```
fireid[14]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[14], t),gaussreid(p[0], x[14], t))));
```

```
firevu[14]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[14], t),gaussrevu(p[0], x[14], t))));
```

```
fiimid[14]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[14], t),gaussimid(p[1], x[14], t))));
```

```
fiimvu[14]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[14], t),gaussimvu(p[1], x[14], t))));
```

```
fireid[15]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[15], t),gaussreid(p[0], x[15], t))));
```

```
firevu[15]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[15], t),gaussrevu(p[0], x[15], t))));
```

```
fiimid[15]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[15], t),gaussimid(p[1], x[15], t))));
```

```
fiimvu[15]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[15], t),gaussimvu(p[1], x[15], t))));
```

```
fireid[16]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
```

```

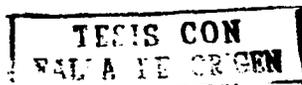
onreid(p[0], x[16], t),gaussreid(p[0], x[16], t))));
    firevu[16]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[16], t),gaussrevu(p[0], x[16], t))));
    fiimid[16]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[16], t),gaussimid(p[1], x[16], t))));
    fiimvu[16]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[16], t),gaussimvu(p[1], x[16], t))));

    fireid[17]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[17], t),gaussreid(p[0], x[17], t))));
    firevu[17]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[17], t),gaussrevu(p[0], x[17], t))));
    fiimid[17]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[17], t),gaussimid(p[1], x[17], t))));
    fiimvu[17]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[17], t),gaussimvu(p[1], x[17], t))));

    fireid[18]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[18], t),gaussreid(p[0], x[18], t))));
    firevu[18]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[18], t),gaussrevu(p[0], x[18], t))));
    fiimid[18]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[18], t),gaussimid(p[1], x[18], t))));
    fiimvu[18]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[18], t),gaussimvu(p[1], x[18], t))));

    fireid[19]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[19], t),gaussreid(p[0], x[19], t))));
    firevu[19]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(

```



```

onrevu(p[0], x[19], t),gaussrevu(p[0], x[19], t))));
    fiimid[19]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[19], t),gaussimid(p[1], x[19], t))));
    fiimvu[19]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[19], t),gaussimvu(p[1], x[19], t))));

    fireid[20]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[20], t),gaussreid(p[0], x[20], t))));
    firevu[20]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[20], t),gaussrevu(p[0], x[20], t))));
    fiimid[20]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[20], t),gaussimid(p[1], x[20], t))));
    fiimvu[20]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[20], t),gaussimvu(p[1], x[20], t))));

    fireid[21]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[21], t),gaussreid(p[0], x[21], t))));
    firevu[21]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[21], t),gaussrevu(p[0], x[21], t))));
    fiimid[21]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[1], x[21], t),gaussimid(p[1], x[21], t))));
    fiimvu[21]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[1], x[21], t),gaussimvu(p[1], x[21], t))));

    fireid[22]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[22], t),gaussreid(p[0], x[22], t))));
    firevu[22]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[22], t),gaussrevu(p[0], x[22], t))));
    fiimid[22]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(

```



```

onimid(p[3], x[22], t),gaussimid(p[3], x[22], t)))));
    fiimvu[22]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[3], x[22], t),gaussimvu(p[3], x[22], t)))));

    fireid[23]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onreid(p[0], x[23], t),gaussreid(p[0], x[23], t)))));
    firevu[23]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onrevu(p[0], x[23], t),gaussrevu(p[0], x[23], t)))));
    fiimid[23]=gsl_complex_mul(coefid(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimid(p[3], x[23], t),gaussimid(p[3], x[23], t)))));
    fiimvu[23]=gsl_complex_mul(coefvu(t),gsl_complex_exp(gsl_complex_add(
onimvu(p[3], x[23], t),gaussimvu(p[3], x[23], t)))));

/*    matrices    */

    matriz[2][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[2], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[2],fireid[2]));
    matriz[2][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[2], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[2],fireid[2]));
    matriz[2][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[2], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[2],firevu[2]));
    matriz[2][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[2], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[2],firevu[2]));

    matriz[3][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[3], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[3],fiimid[3]));
    matriz[3][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[3], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[3],fiimid[3]));
    matriz[3][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[3], t, p[2], p[0]),

```

```

gsl_complex_div(fireid[3],fiimvu[3]));
    matriz[3][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[3], t, p[2], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[3],fiimvu[3]));

    matriz[4][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[4], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[4],fireid[4]));
    matriz[4][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[4], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[4],fireid[4]));
    matriz[4][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[4], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[4],firevu[4]));
    matriz[4][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[4], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[4],firevu[4]));

    matriz[5][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[5], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[5],fiimid[5]));
    matriz[5][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[5], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[5],fiimid[5]));
    matriz[5][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[5], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[5],fiimvu[5]));
    matriz[5][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[5], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[5],fiimvu[5]));

    matriz[6][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[6], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[6],fireid[6]));
    matriz[6][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[6], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[6],fireid[6]));
    matriz[6][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[6], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[6],firevu[6]));
    matriz[6][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[6], t, p[1], p[0]),

```

```

gsl_complex_div(fiimvu[6],firevu[6]));

    matriz[7][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[7], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[7],fiimid[7]));
    matriz[7][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[7], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[7],fiimid[7]));
    matriz[7][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[7], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[7],fiimvu[7]));
    matriz[7][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[7], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[7],fiimvu[7]));

    matriz[8][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[8], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[8],fireid[8]));
    matriz[8][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[8], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[8],fireid[8]));
    matriz[8][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[8], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[8],firevu[8]));
    matriz[8][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[8], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[8],firevu[8]));

    matriz[9][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[9], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[9],fiimid[9]));
    matriz[9][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[9], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[9],fiimid[9]));
    matriz[9][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[9], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[9],fiimvu[9]));
    matriz[9][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[9], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[9],fiimvu[9]));

```

```
matriz[10][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[10], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[10],fireid[10]));
matriz[10][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[10], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[10],fireid[10]));
matriz[10][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[10], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[10],firevu[10]));
matriz[10][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[10], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[10],firevu[10]));
```

```
matriz[11][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[11], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[11],fiimid[11]));
matriz[11][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[11], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[11],fiimid[11]));
matriz[11][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[11], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[11],fiimvu[11]));
matriz[11][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[11], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[11],fiimvu[11]));
```

```
matriz[12][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[12], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[12],fireid[12]));
matriz[12][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[12], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[12],fireid[12]));
matriz[12][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[12], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[12],firevu[12]));
matriz[12][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[12], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[12],firevu[12]));
```

```
matriz[13][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[13], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[13],fiimid[13]));
```

```
matriz[13][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[13], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[13], fiimid[13]));
matriz[13][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[13], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[13], fiimvu[13]));
matriz[13][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[13], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[13], fiimvu[13]));
```

```
matriz[14][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[14], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[14], fireid[14]));
matriz[14][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[14], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[14], fireid[14]));
matriz[14][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[14], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[14], firevu[14]));
matriz[14][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[14], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[14], firevu[14]));
```

```
matriz[15][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[15], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[15], fiimid[15]));
matriz[15][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[15], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[15], fiimid[15]));
matriz[15][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[15], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[15], fiimvu[15]));
matriz[15][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[15], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[15], fiimvu[15]));
```

```
matriz[16][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[16], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[16], fireid[16]));
matriz[16][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[16], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[16], fireid[16]));
```

```
matriz[16][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[16], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[16],firevu[16]));
```

```
matriz[16][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[16], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[16],firevu[16]));
```

```
matriz[17][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[17], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[17],fiimid[17]));
```

```
matriz[17][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[17], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[17],fiimid[17]));
```

```
matriz[17][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[17], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[17],fiimvu[17]));
```

```
matriz[17][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[17], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[17],fiimvu[17]));
```

```
matriz[18][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[18], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[18],fireid[18]));
```

```
matriz[18][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[18], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[18],fireid[18]));
```

```
matriz[18][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[18], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[18],firevu[18]));
```

```
matriz[18][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[18], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[18],firevu[18]));
```

```
matriz[19][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[19], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[19],fiimid[19]));
```

```
matriz[19][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[19], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[19],fiimid[19]));
```

```
matriz[19][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[19], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[19],fiimvu[19]));
```

```
matriz[19][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[19], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[19], fiimvu[19]));
```

```
matriz[20][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[20], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[20], fireid[20]));
```

```
matriz[20][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[20], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[20], fireid[20]));
```

```
matriz[20][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[20], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[20], firevu[20]));
```

```
matriz[20][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[20], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[20], firevu[20]));
```

```
matriz[21][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[21], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[21], fiimid[21]));
```

```
matriz[21][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[21], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[21], fiimid[21]));
```

```
matriz[21][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[21], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[21], fiimvu[21]));
```

```
matriz[21][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[21], t, p[1], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[21], fiimvu[21]));
```

```
matriz[22][1][1]=gsl_complex_mul(core11(x[22], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[22], fireid[22]));
```

```
matriz[22][1][2]=gsl_complex_mul(core12(x[22], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[22], fireid[22]));
```

```
matriz[22][2][1]=gsl_complex_mul(core21(x[22], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimid[22], firevu[22]));
```

```
matriz[22][2][2]=gsl_complex_mul(core22(x[22], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fiimvu[22], firevu[22]));
```

```

    matriz[23][1][1]=gsl_complex_mul(coim11(x[23], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[23],fiimid[23]));
    matriz[23][1][2]=gsl_complex_mul(coim12(x[23], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[23],fiimid[23]));
    matriz[23][2][1]=gsl_complex_mul(coim21(x[23], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(fireid[23],fiimvu[23]));
    matriz[23][2][2]=gsl_complex_mul(coim22(x[23], t, p[3], p[0]),
gsl_complex_div(firevu[23],fiimvu[23]));

/* productos de las matrices para el calculo de T */

    temporal1[1][1]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(matriz[2][1][1],
matriz[3][1][1]),gsl_complex_mul(matriz[2][1][2],matriz[3][2][1]));

    temporal1[1][2]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(matriz[2][1][1],
matriz[3][1][2]),gsl_complex_mul(matriz[2][1][2],matriz[3][2][2]));

    temporal1[2][1]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(matriz[2][2][1],
matriz[3][1][1]),gsl_complex_mul(matriz[2][2][2],matriz[3][2][1]));

    temporal1[2][2]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(matriz[2][2][1],
matriz[3][1][2]),gsl_complex_mul(matriz[2][2][2],matriz[3][2][2]));

    for(k=4; k<24; k++){
        temporal2[1][1]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(temporal1[1][1],
matriz[k][1][1]),gsl_complex_mul(temporal1[1][2],matriz[k][2][1]));

        temporal2[1][2]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(temporal1[1][1],

```

```

matriz[k][1][2],gsl_complex_mul(temporal1[1][2],matriz[k][2][2]));

    temporal2[2][1]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(temporal1[2][1],
matriz[k][1][1]),gsl_complex_mul(temporal1[2][2],matriz[k][2][1]));

    temporal2[2][2]=gsl_complex_add(gsl_complex_mul(temporal1[2][1],
matriz[k][1][2]),gsl_complex_mul(temporal1[2][2],matriz[k][2][2]));

    temporal1[1][1]=temporal2[1][1];

    temporal1[1][2]=temporal2[1][2];

    temporal1[2][1]=temporal2[2][1];

    temporal1[2][2]=temporal2[2][2];

}

T=1/(gsl_complex_abs2(temporal2[1][1]));
a=T*0.001;
integral=integral+a;
fprintf(fp, "%1.6g \t %1.6g \n", t, integral);
}
}

```

Anexo III

Programa utilizado para la integración de las funciones de onda de la caja de potencial con un tope

```
#include<math.h>
#include<stdio.h>

float psi1(x, E, L)
    float x, E, L;
{
    float al, be;
    al=sqrt(2*E);
    be=sqrt(2*(5-E));
    return (sin(al*x)+tan(al*L)*cos(al*x));
}

float psi2(x, E, L, a)
    float x, E, L, a;
{
    float r, p, q, s, al, be;
    al=sqrt(2*E);
    be=sqrt(2*(5-E));
    r=tan(al*L)*cos(al*a)-sin(al*a);
    p=exp(be*a)-exp(-be*a);
```

```

    q=exp(-be*x)-exp(be*x);
    s=r/p;
    return(s*q);
}

```

```

float psi3(x, E, L)
    float x, E, L;
{
    float a1, be;
    a1=sqrt(2*E);
    be=sqrt(2*(5-E));
    return (sin(a1*x)-tan(a1*L)*cos(a1*x));
}

```

```

main()
{
    float f, A, B, C, x, E=4.1216, a=1, L=5, int1=0, int2=0,
    int3=0, inte=0;
    int i=0, j=0, k=0;

    FILE *fp, *fp2;
    fp=fopen("icon4.out", "w");
    fp2=fopen("psi4im.out", "w");
    for(i=0; i<400000; i++){
        x=-5+(.00001*(float)i);
        int1+=pow(psi1(x, E, L),2)*.00001;
    }

    for(j=0; j<200000; j++){

```

```

    x=-1+(.00001*(float)j);
    int2+=pow(psi2(x, E, L, a),2)*.00001;
}

for(k=0; k<400000; k++){
    x=1+(.00001*(float)k);
    int3+=pow(psi3(x, E, L),2)*.00001;
}

inte=int1+int2+int3;

A=1/sqrt(inte);
B=A*tan(sqrt(2*E)*L);
C=((tan(sqrt(2*E)*L)*cos(sqrt(2*E)*a)-sin(sqrt(2*E)*a))/
(exp(sqrt(5-E)*a)+exp(-sqrt(5-E)*a)))*A;

fprintf(fp, "integral= %g\n A= %g\n B= %g\n C= %g\n E=
%g\n a= %g\n L= %g\n", inte, A, B, C, E, a, L);
for(i=0; i<400; i++){
    x=-5+(.01*(float)i);
    f=-A*psi1(x, E, L)+4.1216;
    fprintf(fp2, "%g\t %g\n", x, f);
}

for(j=0; j<200; j++){
    x=-1+(.01*(float)j);
    f=-A*psi2(x, E, L, a)+4.1216;
    fprintf(fp2, "%g\t %g\n", x, f);
}

```

```
for(k=0; k<400; k++){  
    x=1+(.01*(float)k);  
    f=-A*psi3(x, E, L)+4.1216;  
    fprintf(fp2, "%g\t %g\n", x, f);  
}  
  
fclose (fp);  
fclose(fp2);  
}
```